

24.54



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“CÁLCULO DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR
PARA SISTEMAS MULTICOMPONENTES UTILIZANDO
ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS”**

**TESIS MANCOMUNADA
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO
PRESENTAN**

**FELIPE MOLINA ORTIZ MONASTERIO
ALEJANDRO ANTONIO ROMERO MARTINEZ DEL SOBRAL**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

LISTA DE SIMBOLOS	iii
INTRODUCCION	1
I. ECUACIONES FUNDAMENTALES EN EL CALCULO DE EQUILIBRIO DE FASES	5
A. Potenciales quimicos y fugacidades	5
B. Cálculo de fugacidades en mezclas gaseosas	8
C. Cálculo de fugacidades en mezclas liquidas	9
D. Constantes de equilibrio	10
1. Equilibrio liquido-vapor	10
2. Equilibrio liquido-liquido	10
E. Formulaci3n de las ecuaciones de trabajo	11
II. DESARROLLO DE ALGORITMOS Y METODOS DE CALCULO	19
A. Estrategia general de c3lculo	20
1. M3todo de Wegstein	22
2. M3todo de Newton-Raphson	25
B. Estrategia general de inicializaci3n	26
C. Descripci3n de los algoritmos de c3lculo de equilibrio de fases	30
1. Separaci3n isot3rmica L-V o L-L	31
2. Temperatura de saturaci3n L-V o L-L	40
3. Presiones de saturaci3n L-V	47
4. Separaci3n isot3rmica L-L-V	51
5. Temperaturas de saturaci3n L-L-V	58
6. Presiones de saturaci3n L-L-V	63
III. APLICACIONES Y RESULTADOS	68
A. Sistema etano(1)-heptano(2) (ELV)	69
B. Sistema $C_1(1)-C_2(2)-C_3(3)-nC_4(4)-nC_5(5)-nC_6(6)-nC_7(7)-N_2(8)$ (ELV)	74
C. Sistema $C_1(1)-C_2(2)-C_3(3)-nC_4(4)-nC_5(5)-nC_6(6)-N_2(7)$ (ELV)	75
D. Sistema isobutano(1)-bi3xido de carbono(2) (ELV)	79
E. Sistema agua(1)-acetoniitrilo(2)-acriloniitrilo(3) (ELL)	82
F. Sistema acetoniitrilo(1)-tolueno(2)-ciclohexano(3) (ELL)	86

INDICE

LISTA DE SIMBOLOS	iii
INTRODUCCION	1
I. ECUACIONES FUNDAMENTALES EN EL CALCULO DE EQUILIBRIO DE FASES	5
A. Potenciales quimicos y fugacidades	5
B. Cálculo de fugacidades en mezclas gaseosas	8
C. Cálculo de fugacidades en mezclas liquidas	9
D. Constantes de equilibrio	10
1. Equilibrio liquido-vapor	10
2. Equilibrio liquido-liquido	10
E. Formulaci3n de las ecuaciones de trabajo	11
II. DESARROLLO DE ALGORITMOS Y METODOS DE CALCULO	19
A. Estrategia general de c3lculo	20
1. M3todo de Wegstein	22
2. M3todo de Newton-Raphson	25
B. Estrategia general de inicializaci3n	26
C. Descripci3n de los algoritmos de c3lculo de equilibrio de fases	30
1. Separaci3n isot3rmica L-V o L-L	31
2. Temperatura de saturaci3n L-V o L-L	40
3. Presiones de saturaci3n L-V	47
4. Separaci3n isot3rmica L-L-V	51
5. Temperaturas de saturaci3n L-L-V	58
6. Presiones de saturaci3n L-L-V	63
III. APLICACIONES Y RESULTADOS	68
A. Sistema etano(1)-heptano(2) (ELV)	69
B. Sistema $C_1(1)-C_2(2)-C_3(3)-nC_4(4)-nC_5(5)-nC_6(6)-nC_7(7)-N_2(8)$ (ELV)	74
C. Sistema $C_1(1)-C_2(2)-C_3(3)-nC_4(4)-nC_5(5)-nC_6(6)-N_2(7)$ (ELV)	75
D. Sistema isobutano(1)-bi3xido de carbono(2) (ELV)	79
E. Sistema agua(1)-acetoniitrilo(2)-acriloniitrilo(3) (ELL)	82
F. Sistema acetoniitrilo(1)-tolueno(2)-ciclohexano(3) (ELL)	86

G. Sistema ciclohexano(1)-benceno(2)-nitrometano(3) (ELL)	90
H. Sistema $C_3(1)-nC_4(2)-nC_5(3)-nC_6(4)-nC_7(5)-H_2O(6)$ (ELLV)	94
I. Sistema $C_1(1)-C_2(2)-C_3(3)-CO_2(4)-H_2S(5)$ (ELLV)	101
J. Sistema $C_1(1)-CO_2(2)-H_2S(3)$ (ELLV)	108
CONCLUSIONES	114
APENDICES	118
A. Cálculo de propiedades termodinámicas mediante ecuaciones de estado cúbicas	118
1. Obtención de propiedades termodinámicas	118
2. Ecuaciones de estado empleadas	121
3. Cálculo de propiedades con las ecuaciones de estado	126
B. Método para evitar la solución trivial de la ecuación de estado	128
1. Problema de la solución trivial	128
2. Alternativas propuestas para evitar la solución trivial	133
3. Algoritmo de Boston, Mathias y Watanasiri	135
4. Método propuesto	141
C. Descripción y listado de los programas de cómputo	148
BIBLIOGRAFIA	245

LISTA DE SIMBOLOS

Mayúsculas

A	Parámetro de atracción de la ecuación de estado (adimensional)
A'	Parámetro para el cálculo de propiedades definido con la ec. (A.45)
B	Parámetro de repulsión de la ecuación de estado (adimensional)
B _d	Derivada de B respecto a d a 1/0 y z constantes
C _a a C _n	Constantes de las ecuaciones (B.2) y (B.3)
D	Discriminante de la ecuación (A.36)
F	Número de moles totales o de alimentación
F _{obj}	Función objetivo definida con las ecs. (III.2) a (III.4)
G	Energía de Gibbs
G	Energía de Gibbs molar
H	Entalpía
K _L	Constante de equilibrio L-L para el componente i, ec. (II.13)
K _L V	Constante de equilibrio L-V para el componente i, ec. (II.13)
L	Número de moles en la fase líquida. En el apéndice A representa un parámetro para cálculo de propiedades definido con la ec. (A.48) o (A.49)
L ₁	Número de moles en la fase líquida uno
L ₂	Número de moles en la fase líquida dos
M, N	Constantes de la ecuación (B.15)
N	Número de moles
N _T	Número total de moles
P	Presión (atm)
P _c	Presión crítica del componente i (atm)
P _d	Derivada de P respecto a d a T y z constantes
P _i	Presión de vapor del componente i
R	Constante universal de los gases (1.987 cal/gmol*°K)
S	Entropía
T	Temperatura (°K)
T _c	Temperatura crítica del componente i (°K)
U, W	Parámetros de la ecuación de estado (ver tabla A.1)

- V Número de moles en la fase vapor. En el apéndice A indica volumen
- X, Y Variables independientes de las funciones f , y f_2
- Z Factor de compresibilidad

Minúsculas

- a Parámetro de atracción de la ecuación de estado
- b Parámetro de repulsión de la ecuación de estado
- c_1 a c_3 Constantes de la ec. (A.25) (ver tabla A.I)
- d Densidad reducida, definida en la ec. (A.34) (adimensional)
- e_i Constante de la ec. (A.27) para el componente i
- f(2) Función del factor de compresibilidad, ec. (A.36)
- f_i Fugacidad del componente i
- f Función de variable X
- f_1, f_2 Funciones de variables X,Y
- g Función de variables $1/T, P$ o $1/P$
- h_i Entalpía molar del componente i
- $k_{i,j}$ Parámetro de interacción binaria para el par i-j
- m_i Función del factor acéntrico para el componente i, ec. (A.25)
- n Número de componentes
- o_i Constante de la ec. (A.27) para el componente i
- p_i Parámetro de polaridad de Mathias para el componente i (ver tabla A.II)
- q, r Constantes de la ecuación (B.7)
- s_i Entropía molar del componente i
- v Volumen específico
- w_i Factor acéntrico de Pitzer para el componente i
- x Fracción mol de la fase líquida
- y Fracción mol de la fase vapor
- z Composición en fracción mol

Letras griegas y otros símbolos

- α Número de moles en la fase vapor entre el número de moles totales, V/F
- α_i Parámetro definido para la dependencia del término de atracción de la ecuación de estado con la temperatura, ec. (A.24)
- β Número de moles de la fase líquida uno entre el número total de moles, L_1/F
- Γ Función de α y/o β definida con las ecs. (II.31), (II.32), (II.34) o (II.35)
- Γ_i Coeficiente de actividad del componente i
- δ Densidad
- ϵ Tolerancia para convergencia
- θ Inverso de temperatura reducida, ec. (A.33) (adimensional)
- H_i Potencial químico del componente i
- h Parámetro para el cálculo de propiedades definido con las ecs. (A.46) y (A.47)
- σ, σ_i, τ Coeficientes de la ec. (A.36) definidos en las ecs. (B.4) a (B.6)
- θ Ángulo, en grados, calculado con la ec. (B.10)
- ϕ_i Coeficiente de fugacidad del componente i
- Ω_a, Ω_b Constantes de la ecuación de estado (ver tabla A.I)
- ζ Factor de aceleración o amortiguamiento para el método de Wegstein

Superíndices

- F Fase de tipo no especificado
- NP Número total de fases
- J Indicador del número de iteración
- L Propiedad de la fase líquida
- L_1 Propiedad de la fase líquida uno
- L_2 Propiedad de la fase líquida dos
- N Número de componentes
- V Propiedad de la fase vapor
- $1, 2, 3$ Indicador de la fase I, II y III
- \circ Propiedad calculada como gas ideal
- \bullet Propiedad en el estado de referencia

- Valor de la propiedad en la frontera de la región permitida por el criterio de la derivada (P_0 o B_0)
- Indica derivada de una función o nuevo valor de una variable de composición

Subíndices

Calc	Propiedad calculada
d	Derivada de la propiedad respecto a d , $(\partial / \partial d)_{T,P}$
δ	Derivada de la propiedad respecto a δ , $(\partial / \partial \delta)_{T,P}$
esp	Propiedad especificada
ext	Propiedad extrapolada
F	Contador del número de fase
INIC	Valor inicial de la variable
1, 2	Indices de los componentes clave uno y dos respectivamente
i	Indice para un componente dado
j	Indice para un componente, diferente de i
J	Indicador del número de iteración
L	Indica constante de equilibrio líquido-líquido
LIM	Valor límite de la relación de fase α o β
LIM	Valor de la propiedad en la frontera de la región permitida
MAX	Valor máximo
MIN	Valor mínimo
MC	Valor de la propiedad en el punto mecánico crítico
NVA	Nuevo valor de la variable calculada con un método iterativo
V	Indica constante de equilibrio líquido-vapor
1	Indica la fase líquida uno
2	Indica la fase líquida dos

INTRODUCCION

El diseño, simulación y análisis de los procesos que se llevan a cabo en la industria química y petroquímica requieren de información confiable de propiedades termodinámicas (como entalpías y entropías) de componentes puros y mezclas multicomponentes, así como de datos de equilibrio de fases. Para poder predecir estas propiedades y el equilibrio físico a partir de un mínimo de información experimental, se han desarrollado numerosos modelos y correlaciones aplicables a cierto tipo de sustancias y mezclas de éstas en determinadas condiciones de temperatura, presión o composición, pero hasta este momento no existe algún método satisfactorio para todos los casos.

Los métodos que más se utilizan en la predicción de equilibrio de fases líquido-vapor (L-V), líquido-líquido (L-L) y líquido-líquido-vapor (L-L-V) son: los que emplean algún modelo de coeficientes de actividad para la fase líquida y una correlación o ecuación de estado para la fase vapor y aquellos en que se usa una ecuación de estado para ambas fases fluidas.

Los modelos de coeficientes de actividad se aplican para una amplia gama de compuestos (incluyendo polares), pero sólo hasta presiones moderadas debido a que no toman en cuenta la dependencia del coeficiente de actividad con la presión. Además, tienen la desventaja de que se requiere de un estado de referencia para el cálculo de fugacidades en la fase líquida y en caso de que algún componente no exista como líquido a la temperatura del sistema ($T_c < T < T_{\text{punto crítico}}$), el estado de referencia será hipotético.

De acuerdo con Bazúa [1], las ventajas que tienen las ecuaciones de estado en el cálculo de propiedades termodinámicas sobre otros métodos son las siguientes: a) se usa un solo procedimiento para el cálculo de propiedades de las fases líquido y vapor, ya sea para componentes puros o mezclas; b) no se necesita un estado de referencia para calcular fugacidades en fase líquida o vapor; c) para calcular entalpías y entropías solamente se requiere conocer las capacidades caloríficas a presión constante de los componentes puros como gases ideales

(C_p^*); d) la ecuación de estado contiene implícitamente (con ayuda del C_p^*) la información del C_p de gases reales o líquidos y calores de mezclado; e) para incluir los casos de cálculos en reactores químicos, basta añadir la información de entalpías y entropías de formación estándar.

En particular, las ecuaciones de estado cúbicas en volumen se han utilizado extensamente y con gran éxito para determinar propiedades termodinámicas y constantes de equilibrio L-V en sistemas de hidrocarburos y componentes no polares, especialmente en condiciones extremas de presión y temperatura [2]. Debido a su simplicidad y a las ventajas que presentan, en los últimos años se han buscado nuevas ecuaciones o modificado las reglas de mezclado para las ya existentes, con el fin de poder incluir componentes polares. Aunque aún no se ha encontrado una ecuación suficientemente general, se han obtenido resultados bastante alentadores para ciertos sistemas (ver referencias [3] a [12], por citar sólo algunas). Esto ha permitido representar cualitativamente mezclas altamente no ideales en las que es común encontrar inmiscibilidad de fases líquidas y por tanto, recientemente se ha extendido el uso de estas ecuaciones a cálculos de equilibrio L-L y L-L-V. También se han utilizado para mezclas que comúnmente se encuentran en el procesamiento criogénico de gas natural (e.g. metano-propano-octano, metano- CO_2 -octano) en las que puede presentarse equilibrio L-L y L-L-V [13].

El propósito de este trabajo es desarrollar métodos de cálculo de equilibrio L-V, L-L y L-L-V para sistemas multicomponentes utilizando ecuaciones de estado cúbicas, que permitan obtener resultados en condiciones extremas de temperatura, presión y composición (T-P-z), aún en la cercanía de puntos críticos. Se busca que los algoritmos sean confiables (que siempre se obtenga una solución correcta) y eficientes (que no involucren un esfuerzo computacional excesivo). Los métodos aquí presentados son generales y pueden utilizarse con cualquier ecuación de estado cúbica (o aún con algún modelo de coeficientes de actividad o una ecuación de estado no cúbica) con un mínimo de modificaciones en el paquete de cálculo de constantes de

equilibrio.

Las ecuaciones empleadas son las de Soave [14] y Peng-Robinson [15] (ver el apéndice A). Estas ecuaciones, y en general las ecuaciones de estado cúbicas con las reglas de mezclado clásicas, no representan en forma totalmente satisfactoria a sistemas altamente no ideales pues aún están lejos de brindar resultados cuantitativamente correctos. No obstante, modificando los parámetros de interacción binaria de una cierta mezcla, es posible "generar" zonas de equilibrio L-L y L-L-V con lo cual pueden probarse los procedimientos aquí presentados, aunque no representen una situación real. Así pues, no se pretende mostrar que las ecuaciones de estado usadas son superiores a alguna otra, sino más bien desarrollar métodos de cálculo de equilibrio de fases que sean confiables y versátiles para uso general.

Existen varios tipos de cálculos de equilibrio que pueden realizarse; aquí sólo se tratan los que se consideran de mayor utilidad en equilibrio L-V, L-L y L-L-V. Estos son:

- a) Separación isotérmica L-V
- b) Temperaturas de rocío y burbuja L-V
- c) Presiones de rocío y burbuja L-V
- d) Separación isotérmica L-L
- e) Temperatura de solubilidad incipiente L-L
- f) Separación isotérmica L-L-V
- g) Temperaturas de rocío y burbuja L-L-V
- h) Presiones de rocío y burbuja L-L-V

Todos estos cálculos son iterativos, es decir, hay que suponer los valores de las incógnitas y con éstos generar nuevos valores para continuar el cálculo. El procedimiento se repite hasta encontrar la solución con un determinado margen de error. En muchos casos, es difícil estimar valores adecuados de las variables no conocidas para comenzar el cálculo, por lo que se ha puesto especial interés en desarrollar métodos para determinar valores iniciales de las incógnitas para todos los tipos de equilibrio estudiados.

En los siguientes capítulos se presentan todos los detalles

de los métodos propuestos. Se incluye además, un apéndice para el cálculo de propiedades termodinámicas y coeficientes de fugacidad con ecuaciones de estado; otro que trata el problema de la solución trivial en ecuaciones de estado cúbicas y finalmente un apéndice con los listados de los programas de computadora en lenguaje BASIC (Extended HP BASIC para microcomputadora Hewlett-Packard modelo HP-71B) de todas las subrutinas.

Capítulo I

ECUACIONES FUNDAMENTALES EN EL CALCULO DE EQUILIBRIO DE FASES

A. Potenciales Químicos y Fugacidades.

Desde el punto de vista termodinámico, el estado de equilibrio de un sistema se alcanza cuando no hay cambio en sus propiedades macroscópicas con respecto al tiempo. Este estado de equilibrio implica un balance de todos los potenciales que puedan causar cambio en dichas propiedades. Si el sistema considerado es homogéneo (una sola fase), basta que los potenciales térmico y mecánico sean nulos, es decir, que la temperatura y la presión sean constantes en todo el sistema de modo que no haya transferencia de calor ni desplazamiento de las fronteras del sistema, para que éste se considere en equilibrio. Cuando el sistema es heterogéneo (más de una fase), además de los anteriores, debe establecerse un criterio de equilibrio adicional que considere la transferencia de masa de cualquier componente del sistema a través de una interfase. Este criterio fue introducido por Gibbs a través del llamado potencial químico.

A partir de la primera y la segunda ley de la termodinámica, puede establecerse el criterio general de equilibrio para sistemas cerrados a temperatura y presión constante, el cual indica que el equilibrio se alcanza cuando la energía de Gibbs total del sistema ($G=U+PV-TS$) llega a un mínimo, es decir, si

$$dG = \sum_F \sum_i [(\partial G / \partial N_i)_{T,P,N_j}] dN_i = 0 \quad (I.1)$$

cuando se trata de sistemas multicomponentes, donde a la derivada parcial se le conoce como potencial químico de la especie i en la fase F :

$$\mu_i^F = (\partial G / \partial N_i)_{T,P,N_j} \quad (I.2)$$

en que N_i son las moles del componente i ; el subíndice N_j indica

que todas las moles de los componentes, excepto las de i , permanecen constantes y el superíndice F indica cada una de las fases consideradas como sistemas abiertos, capaces de transferir materia entre ellas.

Si el sistema es cerrado y sin reacción química, de un balance de materia se cumple que:

$$dN_i^I = - \sum_{F=II}^{nF} dN_i^F \quad (I.3)$$

de modo que sustituyendo las ecuaciones (I.2) y (I.3) en la (I.1) se llega a

$$dG = \sum_{F=II}^{nF} \sum_1^n (\mu_i^F - \mu_i^I) dN_i^F = 0 \quad (I.4)$$

Como las cantidades dN_i^F varían independientemente unas de otras, la única forma en que puede satisfacerse esta ecuación es que cada término por separado sea igual a cero, lo cual implica que

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^{nF} \quad (I.5)$$

Esta ecuación es un criterio general de equilibrio de fases y establece que para un sistema multifase a la misma temperatura y presión, la condición de equilibrio se satisface cuando el potencial químico de cada especie en el sistema es el mismo para todas las fases.

Cuando un sistema no está en equilibrio, entonces dG es menor que cero, lo que indica que G debe disminuir para llegar al estado de equilibrio en que G es mínimo. Si el componente i se transfiere de la fase I a la fase F , entonces dN_i^F de la ecuación (I.4) es mayor que cero y para que dG sea negativo debe cumplirse que $(\mu_i^F - \mu_i^I)$ sea menor que cero, es decir, que $\mu_i^I > \mu_i^F$. Esto significa que la transferencia de masa de un componente dado se da de la fase de mayor potencial químico a la fase de menor potencial químico [1].

Con el fin de expresar el criterio de equilibrio del mínimo

de G con una propiedad intensiva más común y accesible que el potencial químico, Lewis definió una propiedad llamada fugacidad, cuyas unidades son las de presión de tal forma que a temperatura constante

$$\mu_i^F(T,P) = \mu_i^\circ + RT \cdot \ln(f_i^F/f_i^\circ) \quad (1.6)$$

donde μ_i^F y f_i^F son, respectivamente, el potencial químico y la fugacidad de i en la fase F, μ_i° el potencial químico de esa especie calculado como gas ideal y f_i° es la fugacidad de i en el estado de referencia, que puede tomarse como la presión en ese estado base (generalmente 1 atm).

Analizando la ecuación (1.6) puede concluirse que, como menciona Bazúa [1], "la fugacidad tiene las mismas características de utilidad como criterio de equilibrio que el potencial químico, pero tiene un sentido práctico más importante puesto que es una cantidad absoluta que no depende de valores de referencia arbitrarios". Entonces, en forma análoga a la ecuación (1.5), se cumple que a T y P constantes en el equilibrio

$$f_1^I = f_1^{II} = \dots = f_1^F \quad (1.7)$$

puesto que considerando las fases por pares se cumple la relación

$$\mu_1^I(T,P) - \mu_1^F(T,P) = RT \cdot \ln(f_1^I/f_1^F) \quad (1.8)$$

de modo que la igualdad de fugacidades de cada componente en las fases en que está presente constituye un criterio práctico de equilibrio de fases. También se cumple que si $\mu_1^I > \mu_1^F$, entonces $f_1^I > f_1^F$ y habrá transferencia de masa de la fase de mayor a la de menor fugacidad. Así, la fugacidad de un componente puede interpretarse como "la tendencia al escape de sus moléculas de la fase en que se encuentran" [1].

El cálculo de μ_i° , así como el de f_i^F para las fases líquida y vapor mediante ecuaciones de estado cúbicas, se trata en el

apéndice A. En seguida se describirán someramente algunas formas de calcular fugacidades para diferentes casos [1].

B. Cálculo de Fugacidades en Mezclas Gaseosas

La fugacidad de un componente i en una mezcla en fase vapor se obtiene con la relación

$$f_i^v = P \cdot y_i \cdot \phi_i^v \quad (I.9)$$

donde y_i es la fracción mol de i en la mezcla gaseosa y ϕ_i^v el coeficiente de fugacidad para dicho componente. A su vez, el coeficiente de fugacidad, que es función de la temperatura, presión y composición de la fase en cuestión, puede obtenerse según las condiciones que prevalezcan, de la siguiente forma:

- a) A presiones bajas, en que puede considerarse que los gases se comportan idealmente, se toma $\phi_i^v = 1$.
- b) A presiones moderadas, para mezclas de componentes químicamente similares, puede considerarse ϕ_i^v como el coeficiente de fugacidad para el componente puro a T y P calculado mediante el teorema de estados correspondientes.
- c) A presiones moderadas para mezclas incluyendo componentes polares, ϕ_i^v se obtiene a partir de la ecuación de estado virial.
- d) A presiones altas, para mezclas de componentes no polares o ligeramente polares, ϕ_i^v se calcula con una ecuación de estado cúbica. Para mezclas que incluyan componentes polares puede usarse este tipo de ecuaciones, pero los resultados serán aproximados y su exactitud depende de la disponibilidad de parámetros de interacción binaria, de parámetros polares y sobre todo de la regla de mezclado utilizada (ver apéndice A). En la presente tesis se recurre a este método, que es válido en todo intervalo de presiones.

C. Cálculo de Fugacidades en Mezclas Líquidas

El método directo de obtención de fugacidades en mezclas líquidas empleado en este trabajo es mediante la ecuación (I.9), que aplicada a líquidos se expresa como

$$f_i^L = P \cdot x_i \cdot \phi_i^L \quad (I.10)$$

donde x_i es la fracción mol de i en la fase líquida y ϕ_i^L el coeficiente de fugacidad de i en la mezcla, que se evalúa con una ecuación de estado cúbica, con las mismas restricciones que se dieron para el vapor y siendo el método válido en todo el intervalo de presiones (los métodos a), b) y c) del punto anterior no son aplicables al caso de líquidos).

Un método alternativo para evaluar f_i^L , válido para componentes polares en que no se usa una ecuación de estado, es a través de la teoría de soluciones mediante la ecuación

$$f_i^L = f_i^{*L} \cdot x_i \cdot \tau_i \quad (I.11)$$

donde f_i^{*L} es una fugacidad de referencia que depende de la temperatura y presión del sistema; τ_i es el coeficiente de actividad que depende de T , P y x_i , siendo una medida de la no idealidad de la solución. Este método se aplica a presiones bajas y moderadas pero no altas, ya que no se incluye la dependencia de τ_i con la presión.

En resumen, puede decirse que no existe actualmente una ecuación de estado o regla de mezclado que dé resultados cuantitativamente correctos en la predicción del equilibrio de fases para sistemas que contienen componentes polares, sin embargo, en años recientes se ha estado trabajando en el desarrollo de nuevas ecuaciones de estado y reglas de mezclado que permitan resolver este tipo de problemas. Algunas referencias a este respecto son de la [3] a la [12].

D. Constantes de Equilibrio

1. Equilibrio liquido-vapor

En caso de que se describa el equilibrio liquido-vapor mediante las ecuaciones (I.9) y (I.10), al cumplirse la ecuación (I.7) se tendrá que $f_i^V = f_i^L$, tal que

$$y_i \cdot \beta_i^V = x_i \cdot \beta_i^L \quad (I.12)$$

y rearreglando esta ecuación puede definirse la relación o constante de equilibrio de fases para el componente i como

$$K_{iL}^V = y_i/x_i = \beta_i^L/\beta_i^V \quad (I.13)$$

donde el subíndice V indica equilibrio L-V. Esta constante es por tanto función de la temperatura, presión y composición de ambas fases.

2. Equilibrio liquido-liquido

Cuando las fases líquidas uno y dos coexisten en equilibrio, se cumple la ecuación (I.7) de modo que al usar una ecuación de estado para obtener las fugacidades con la ecuación (I.10) para ambas fases se tendrá que

$$x_{i1} \cdot \beta_i^{L1} = x_{i2} \cdot \beta_i^{L2} \quad (I.14)$$

de tal forma que la constante de equilibrio liquido-liquido, denotada con el subíndice L, queda definida como

$$K_{iL} = x_{i1}/x_{i2} = \beta_i^{L2}/\beta_i^{L1} \quad (I.15)$$

que también es función de T, P y la composición de las fases líquidas.

Los problemas de equilibrio de fases tratados se resolverán utilizando las relaciones de equilibrio L-V y L-L definidas de esta forma, en que los coeficientes de fugacidad se calculan

mediante la ecuación de Soave o la de Peng-Robinson.

E. Formulación de las Ecuaciones de Trabajo

Además de las condiciones termodinámicas requeridas en el equilibrio, es necesario que se cumplan otras restricciones impuestas por el balance de materia. La combinación de las ecuaciones de equilibrio y del balance de materia da como resultado las ecuaciones de trabajo que se utilizan para resolver los problemas de equilibrio de fases. Los casos de equilibrio L-V, L-L y L-L-V que abarca esta tesis son los siguientes:

- a) Vaporización isotérmica L-V: se conoce la composición global del sistema, la temperatura y la presión, y hay que determinar la composición del líquido y del vapor en equilibrio, así como la cantidad (molar) de cada fase o alguna cantidad equivalente.
- b) Temperaturas de rocío y burbuja L-V: con la presión y la composición del vapor en el caso de rocío o del líquido para burbuja, se determina la temperatura y la composición de la fase incipiente (el líquido en puntos de rocío o el vapor en puntos de burbuja).
- c) Presiones de rocío y burbuja L-V: similar al caso anterior, con la diferencia de que ahora la temperatura es dato. Debe calcularse la presión a la cual aparece la fase incipiente y su composición.
- d) Separación isotérmica L-L: la composición global, la temperatura y la presión son conocidas. Se calculan las composiciones de las dos fases líquidas y las cantidades de cada una de ellas o su relación.
- e) Temperatura de solubilidad incipiente L-L: este cálculo es equivalente al de temperatura de burbuja L-V. Se conocen la presión y la composición de una fase líquida y se determina la composición de una segunda fase líquida incipiente así como la temperatura a la que esta aparece.
- f) Separación isotérmica L-L-V: la presión, la temperatura y la composición global o de alimentación son datos. Las variables por

conocer son las composiciones de los dos líquidos, del vapor y el número de moles de las tres fases. En caso de que sólo existan dos fases deberá reducirse a una separación L-L o L-V.

g) Temperaturas de rocío o burbuja L-L-V: a partir de la composición global de la mezcla y la presión, se calculan la temperatura a la cual se tienen dos fases en equilibrio con una tercera que es incipiente, la composición de todas las fases y la cantidad de las fases mayoritarias. En puntos de rocío se tiene un líquido en equilibrio con un vapor y aparece una nueva fase líquida; en los puntos de burbuja hay dos líquidos en equilibrio y el vapor es la fase incipiente.

h) Presiones de rocío y burbuja L-L-V: este caso es similar al anterior, excepto que la temperatura es conocida. Hay que determinar la presión a la cual aparece la fase incipiente que corresponda al tipo de cálculo, la composición de las tres fases y la cantidad de las fases no incipientes.

Las ecuaciones que aquí se presentan han sido arregladas con el fin de hacerlas más lineales para facilitar su solución y aunque se han obtenido buenos resultados, existen muchas otras alternativas para presentarlas.

El balance total de materia para un sistema con un vapor y dos líquidos en equilibrio puede expresarse como

$$F = L_1 + L_2 + V \quad (I.16)$$

y el balance de materia para el componente i queda de la forma

$$F \cdot z_i = L_1 \cdot x_{i1} + L_2 \cdot x_{i2} + V \cdot y_i \quad (I.17)$$

donde F , L_1 , L_2 y V son las cantidades molares de alimentación, líquido uno, líquido dos y vapor respectivamente.

Si se divide la ecuación (I.16) entre F y definiendo las relaciones de fases α y β como

$$\alpha = V/F \quad (I.18)$$

$$\beta = L_1/F \quad (I.19)$$

se llega a

$$L_m/F = 1 - \alpha - \beta \quad (I.20)$$

y sustituyendo (I.18) a (I.20) en (I.17) se tiene la expresión

$$z_1 = \beta \cdot x_{11} + (1-\alpha-\beta)x_{m1} + \alpha \cdot y_1 \quad (I.21)$$

Reescribiendo la ecuación (I.13) como

$$K_{10} = y_1/x_{m1} = \beta_{10}^{L_m} / \beta_{10}^V \quad (I.22)$$

y usando la ecuación (I.15), el lado derecho de la ecuación (I.21) puede expresarse en términos de y_1 , x_{11} y x_{m1} respectivamente como

$$z_1 = y_1 [\beta \cdot K_{1L}/K_{10} + (1-\alpha-\beta)/K_{10} + \alpha] \quad (I.23)$$

$$z_1 = x_{11} [\beta + (1-\alpha-\beta)/K_{1L} + \alpha \cdot K_{10}/K_{1L}] \quad (I.24)$$

$$z_1 = x_{m1} [\beta \cdot K_{1L} + 1 - \alpha - \beta + \alpha \cdot K_{10}] \quad (I.25)$$

En el equilibrio se debe cumplir además que las fracciones mol de todas las fases sumen la unidad, es decir,

$$\sum_1^n y_1 = 1 \quad (I.26)$$

$$\sum_1^n x_{11} = 1 \quad (I.27)$$

$$\sum_1^n x_{m1} = 1 \quad (I.28)$$

Esta condición se puede escribir en forma equivalente como

$$\sum_1^n x_{m1} - \sum_1^n y_1 = 0 \quad (I.29)$$

$$\sum_1^N x_{21} - \sum_1^N x_{11} = 0 \quad (1.30)$$

Despejando y_1 , x_{11} y x_{21} de las ecuaciones (1.23) a (1.25) y sustituyendo en (1.29) y (1.30) se obtienen respectivamente

$$\Gamma_V(\alpha, \beta) = \sum_1^N \frac{z_1(1-K_{1V})}{1+\alpha(K_{1V}-1)+\beta(K_{1L}-1)} = 0 \quad (1.31)$$

$$\Gamma_L(\alpha, \beta) = \sum_1^N \frac{z_1(1-K_{1L})}{1+\alpha(K_{1V}-1)+\beta(K_{1L}-1)} = 0 \quad (1.32)$$

Las ecuaciones (1.15) y (1.22) a (1.25) junto con (1.31) y (1.32) constituyen las ecuaciones de trabajo para la resolución del problema de separación isotérmica L-L-V. Con ellas se pueden obtener las ecuaciones particulares para todos los otros cálculos de equilibrio.

Hanley y Rossen [16] definen β como $L_1/(L_1+L_2)$ y obtienen un sistema de ecuaciones muy similar al aquí presentado. Sin embargo, se encontró que con las ecuaciones propuestas por ellos, para cálculos de equilibrio en tres fases en que el valor de α se hace cercano a uno, la solución del sistema de ecuaciones es inestable. Esto se manifiesta en una variación brusca de β hacia valores mayores que uno, lo que hace que el cálculo llegue a una solución incorrecta. Este problema se evita usando la definición de β dada por la ecuación (1.19).

Por otra parte, la ecuación (1.29) podría haberse escrito como

$$\sum_1^N x_{11} - \sum_1^N y_1 = 0 \quad (1.33)$$

pero en caso de que sólo exista una fase líquida, en que la ecuación (1.30) ya no es aplicable, se presenta el problema de definir cuál de las ecuaciones, la (1.29) o la (1.33), debe utilizarse. Esto se resuelve designando arbitrariamente la única fase líquida como fase líquida dos, de tal manera que la ecuación

usada es la (I.29). Esto facilita la reducción del problema de separación en tres fases al caso particular de una separación en dos fases. Este criterio se aplica a todos los cálculos, de tal manera que cuando se tenga únicamente una fase líquida esta será designada como el líquido dos.

Las relaciones de fase α y β definidas con las ecuaciones (I.18) y (I.19) pueden tomarse como "indicadores de fase", en forma análoga a como lo hace Mauri [17]. Todas las posibles situaciones de equilibrio pueden describirse en función de α y β de acuerdo con la tabla I.1.

TABLA I.1		Valores de α y β como indicadores de fase
α	β	significado
0	0	sol. saturada de L_1 en L_2 en su pto. de burbuja
0	(0,1)	equilibrio L_1 - L_2 en su pto. de burbuja
0	<0	sólo L_2 en su pto. de burbuja
1	0	vapor en su pto. de rocío, apareciendo una sol. saturada de L_1 en L_2
1	<0	sólo vapor en su pto. de rocío
(0,1)	0	sol. saturada de L_1 en L_2 en equilibrio L_2 -V
(0,1)	(0,1)	equilibrio L_1 - L_2 -V
(0,1)	<0	equilibrio L_2 -V
<0	0	sol. saturada subenfriada de L_1 en L_2
<0	(0,1)	equilibrio L_1 - L_2
<0	<0	sólo L_2 subenfriado
>1	---	vapor sobrecalentado

La ecuación (I.32) no se aplica para una separación L-V debido a que sólo hay una fase líquida. También se tiene que $K_{1L}=1$ y $\beta=0$, con lo que la ecuación (I.31) se reduce a

$$\Gamma_V(\alpha) = \sum_i \frac{z_i(1-K_{1V})}{1+\alpha(K_{1V}-1)} = 0 \quad (I.34)$$

que es la fórmula que comunmente se utiliza para resolver el

problema de vaporización L-V, originalmente planteada por Rachford-Rice [18]. En la separación L-L, la ecuación (I.31) no se aplica y $\alpha=0$ por lo que (I.32) se reduce a

$$r_L(\beta) = \sum_i \frac{z_i(1-K_{i,L})}{1+\beta(K_{i,L}-1)} = 0 \quad (I.35)$$

Como se puede ver, las ecuaciones (I.34) y (I.35) son muy similares. Esto hace posible desarrollar un método común para resolver los problemas de separación de dos fases, ya sea L-V o L-L, en el cual la diferencia está en la manera de calcular las constantes de equilibrio.

En los cálculos de puntos de saturación, en los cuales una de las fases está presente en cantidad muy pequeña (fase incipiente), se requiere además de las planteadas, una ecuación para determinar la presión o la temperatura según sea el caso. Para puntos de burbuja L-L-V en que el vapor es la fase incipiente, se utiliza la ecuación (I.35) para calcular β y con la función

$$g(1/T) = \ln \frac{\sum_i x_{i,L} \cdot \sum_i x_{i,V}}{\sum_i y_i} = 0 \quad (I.36)$$

o bien

$$g(1/P) = \ln \frac{\sum_i x_{i,L} \cdot \sum_i x_{i,V}}{\sum_i y_i} = 0 \quad (I.37)$$

se calcula la temperatura o la presión. Se pueden proponer muchas otras formas para estas ecuaciones, pero se encontró después de probar diferentes funciones, que las ecuaciones anteriores daban los mejores resultados al ser las funciones más lineales de las que se consideraron. En forma similar, en puntos de rocío L-L-V se tiene que la fase líquida uno es incipiente por lo que con $\beta=0$ se puede usar la ecuación (I.34) para determinar α y la (I.36) o (I.37) para calcular la temperatura o presión.

Para puntos de burbuja L-V, la ecuación (I.29) se reduce a la ecuación (I.26), que expresada en función de las relaciones de equilibrio queda de la forma

$$\sum_1^N K_{1V} \cdot x_1 = 1 \quad (I.38)$$

En esta ecuación no se hace distinción entre las fases líquidas pues por ser un cálculo L-V sólo existe un líquido. Para temperaturas de burbuja la ecuación anterior se modifica como lo indican Prausnitz et al. [19] dando la expresión

$$g(1/T) = \ln \sum_1^N K_{1V} \cdot x_1 = 0 \quad (I.39)$$

que tiene un comportamiento más lineal que la ecuación (I.38). En caso de presiones de burbuja, la ecuación (I.38) se transforma en

$$g(1/P) = \sum_1^N K_{1V} \cdot x_1 - 1 = 0 \quad (I.40)$$

Para puntos de rocío L-V se usa la ecuación (I.28) o en forma equivalente la expresión

$$\sum_1^N \frac{y_1}{K_{1V}} = 1 \quad (I.41)$$

En forma similar que para puntos de burbuja, las expresiones para cálculos de temperatura o presión de rocío son, respectivamente

$$g(1/T) = \ln \sum_1^N \frac{y_1}{K_{1V}} = 0 \quad (I.42)$$

$$g(P) = \sum_1^N \frac{y_1}{K_{1V}} - 1 = 0 \quad (I.43)$$

Finalmente, para cálculos de temperatura de solubilidad incipiente, la temperatura se calcula con la función

$$g(1/T) = \ln \sum_i K_{iL} \cdot x_{iL} = 0 \quad (1.44)$$

considerando que la fase líquida uno es la fase incipiente.

Para los distintos casos de equilibrio de fases, la solución de las ecuaciones aquí presentadas se trata en el capítulo siguiente.

Capítulo II

DESARROLLO DE ALGORITMOS Y METODOS DE CALCULO

Los problemas que con más frecuencia se presentan en cálculos de equilibrio físico son:

- a) El número de fases en equilibrio no se conoce de antemano [20].
- b) Si no se estiman adecuadamente las composiciones de la fase o las fases buscadas, es posible obtener composiciones iguales para las fases en equilibrio [5]. Este problema ocurre por lo general en la cercanía del punto crítico.
- c) Cuando se utiliza el mismo modelo para las dos fases fluidas, es posible efectuar cálculos en condiciones tales que puede no existir una solución única en el cálculo de puntos de saturación. Cuando esto ocurre se dice que existe comportamiento retrógrado. Por ejemplo, en el cálculo de temperatura de rocío L-V, en que el número de soluciones depende de la presión especificada: una solución cuando $P_{\text{esp}} < P_c$, dos soluciones cuando $P_c < P_{\text{esp}} < P_{\text{max}}$ y ninguna solución cuando $P_{\text{esp}} > P_{\text{max}}$, donde P_{max} es la cricondenbara o máxima presión a la cual pueden encontrarse dos fases en equilibrio para una composición dada [21].
- d) En los casos en que las constantes de equilibrio dependen en gran medida de las composiciones de las fases (i.e. equilibrio L-V a alta presión y equilibrio L-L), la convergencia a la solución puede ser muy lenta.

Existen dos enfoques principales que se aplican en la resolución de cálculos de equilibrio. El primero consiste en formular el problema como uno de minimización de energía de Gibbs (v. gr. ver [22]). En la práctica este método es algo complicado y se utiliza, por lo general, para resolver problemas en los que se presenta equilibrio físico y químico simultáneamente. El segundo enfoque consiste en resolver las ecuaciones de balance de materia y equilibrio (constantes de equilibrio), para obtener las variables buscadas. Dentro de este enfoque hay dos alternativas [23]; una en que se recurre a un método global de Newton-Raphson

donde se resuelve el sistema de ecuaciones en forma simultánea. Tiene el inconveniente de que se requieren evaluar derivadas parciales de las constantes de equilibrio respecto a las composiciones de las fases presentes, lo cual consume un tiempo de computadora considerable. Además, son necesarias buenas estimaciones iniciales de las variables para obtener una solución correcta. La ventaja que presenta es que la solución se alcanza en pocas iteraciones, aunque esto no necesariamente compensa el tiempo requerido para calcular las derivadas parciales y resolver el sistema de ecuaciones.

En la segunda alternativa se emplea un método de desacoplamiento en el cual las ecuaciones del balance de materia y las relaciones de equilibrio se resuelven en un orden determinado, una ecuación o un grupo de ecuaciones a la vez, para obtener el conjunto de variables correspondientes mientras que el resto permanecen constantes. En esta alternativa las variables de composición son dependientes en vez de independientes y comúnmente se resuelven con el método de sustituciones sucesivas. Cuando las constantes de equilibrio son fuertemente dependientes de la composición, la convergencia es muy lenta y a raíz de esto se han propuesto métodos de aceleración para obtener una convergencia más rápida en el método de sustituciones sucesivas.

A. Estrategia General de Cálculo

En los cálculos de equilibrio de fases en los que se aplican métodos termodinámicos más o menos rigurosos, el cálculo de coeficientes de fugacidad ocupa la mayor parte del tiempo de cómputo. Por este motivo se optó por un método de desacoplamiento de ecuaciones que requiriera un mínimo de cálculos de constantes de equilibrio. Además, este método tiene la ventaja de que no requiere valores iniciales (de las incógnitas) muy cercanos a la solución.

Prausnitz et al. [19] presentan algoritmos de cálculo de puntos de saturación L-V, de separaciones L-V y L-L en que se usa el modelo de UNIQUAC para la fase líquida y el de Hayden-

O'Connell para el vapor. Utilizan el método de desacoplamiento y en particular, para la separación L-L, aceleran composiciones con el método de Wegstein (ver por ejemplo, [24]) basándose en la observación de que las fracciones mol de los solventes de ambas fases son las variables de más lenta convergencia. Encuentran también que las composiciones siguen una relación aproximadamente lineal con ciertas medidas de desviación del equilibrio; como son las diferencias de fugacidades de ambas fases líquidas. En base a esto aceleran linealmente, en iteraciones alternadas a partir de la tercera, las composiciones de las dos fases con la función

$$\sum_A |T_{1A} \cdot X_{1A} - T_{2A} \cdot X_{2A}| \quad (II.1)$$

Con esta idea se desarrolló un método de sustituciones sucesivas en que, a diferencia del de Prausnitz el al. [19], el uso del método de aceleración de Wegstein es opcional y además se extiende su aplicación a todos los tipos de cálculos de equilibrio a tratar (excepto puntos de burbuja y rocío L-L-V, como se verá más adelante). Debido a que en este trabajo se emplea el modelo de ecuación de estado para las fases vapor y líquida, la ecuación anterior debe expresarse en términos de coeficientes de fugacidad, como se muestra a continuación con las ecuaciones (II.2) a (II.4).

Con el fin de que los algoritmos sean más versátiles, se proponen otras modificaciones en la aplicación del método de Wegstein respecto al planteamiento hecho por los autores mencionados. Se deja como opción al usuario escoger la frecuencia con que se aceleran las composiciones (la frecuencia mínima es cada dos iteraciones) y la posibilidad de "amortiguar" composiciones en aquellos casos en que se detecte que pueda haber divergencia en el cálculo.

Se considera que se ha encontrado la solución de un determinado cálculo cuando se cumple que la función objetivo, definida como la suma del valor absoluto de la diferencia de fugacidades de todos los componentes en todas las fases presentes, es menor que un valor predeterminado ϵ , es decir,

cuando

- Para equilibrio L-V

$$F_{ob,j} = \sum_1^n | \phi_1^V y_1 - \phi_1^L x_{1j} | < \epsilon \quad (II.2)$$

- Para equilibrio L-L

$$F_{ob,j} = \sum_1^n | \phi_1^{L1} x_{1j} - \phi_1^{L2} x_{2j} | < \epsilon \quad (II.3)$$

- Para equilibrio L-L-V

$$F_{ob,j} = \sum_1^n | \phi_1^V y_1 - \phi_1^{L1} x_{1j} | + \sum_1^n | \phi_1^{L1} x_{1j} - \phi_1^{L2} x_{2j} | < \epsilon \quad (II.4)$$

Por lo general, el criterio de convergencia que se considera en muchos de los métodos encontrados en la bibliografía se basa en que la suma de fracciones mol de los componentes en todas las fases no conocidas sea igual a la unidad o que estas composiciones no varien significativamente entre una iteración y otra. Se eligió el criterio de convergencia basado en la diferencia de fugacidades debido a que da directamente una medida de la proximidad al estado de equilibrio, puesto que la igualdad de fugacidades es condición necesaria y suficiente para que se alcance este estado.

En los cálculos en que la temperatura o la presión son variables, se usa el método de Newton-Raphson por diferencias finitas [25] para generar nuevos valores de estas variables en cada iteración. A su vez, en los cálculos en que hay que determinar los indicadores de fase α o β , se emplea este mismo método pero calculando analíticamente las derivadas de las funciones correspondientes.

1. Método de Wegstein

Cuando las constantes de equilibrio son fuertemente dependientes de la composición de las fases, los cálculos de

equilibrio pueden ser extremadamente lentos. Por este motivo es conveniente acelerar las composiciones por ser las variables de más lenta convergencia.

El método de Wegstein, aplicado a estas variables, consiste en extrapolar linealmente la composición de cada componente en las fases no conocidas a partir de los dos valores más recientes que se tengan. La extrapolación se hace de modo que la función objetivo se haga cero para obtener el nuevo valor de composición, es decir,

$$Z_{LNVA}^J = z_i^J + \varphi(z_i^J - z_i^{J-1}) \quad (II.5)$$

donde z_i es la composición del componente i en la fase no conocida, J indica el número de la iteración correspondiente y φ es el factor de aceleración o amortiguamiento, dependiendo de su valor, de tal forma que indica

- $\varphi > 0$ aceleración
- $\varphi = 0$ sustitución directa
- $-1 < \varphi < 0$ amortiguamiento
- $\varphi \leq -1$ deceleración

En el método propuesto por Prausnitz et al. [19], φ se calcula como

$$\varphi = \frac{F_{obj}^{J-1}}{F_{obj}^{J-2} - F_{obj}^{J-1}} \quad (II.6)$$

siempre y cuando $F_{obj}^{J-2} > F_{obj}^{J-1}$ de tal forma que φ siempre es mayor que cero y sólo hay la posibilidad de acelerar; de lo contrario, si $F_{obj}^{J-2} \leq F_{obj}^{J-1}$, aplican el método de sustitución directa.

Haciendo cálculos de equilibrio L-L se encontró que, en algunos casos para puntos cercanos al punto de solubilidad crítica, la función objetivo aumentaba en lugar de disminuir al acelerar las composiciones con φ calculado con la ecuación (II.6)

y no se conseguía convergencia. Por sustituciones sucesivas sin aceleración si convergían estos puntos, pero en muchas iteraciones (más de 50). Se probó entonces el cálculo de estos mismos puntos con valores de q menores a cero y se encontró que el número de iteraciones se reducía considerablemente para valores de q entre cero y -0.6 . En base a estas observaciones se planteó una manera para detectar este tipo de casos de difícil convergencia, pudiéndose acelerar o amortiguar, según se requiriera. Esta estrategia se probó para distintos tipos de cálculos con resultados satisfactorios por lo que se implantó como parte del método de Wegstein.

Dado que este método utiliza composiciones calculadas en iteraciones diferentes del cálculo de equilibrio, es importante que la estructura de los programas de cómputo sea tal que cuando se aplica no ocurra un defasamiento de las variables (temperatura o presión y composición). La secuencia general de cálculo de equilibrio de fases más adecuada a la que se llegó, para poder incluir el método de Wegstein y evitar este problema, consiste en

- a) Cálculo de las nuevas composiciones en la iteración J y de las relaciones molares de fase (α y/o β) en caso de que se requiera.
- b) Cuando se cumplan las condiciones para aplicar el método de Wegstein, se calculan nuevas composiciones con la ecuación (II.5) donde q se obtiene de (II.6).
- c) Cálculo de coeficientes de fugacidad y constantes de equilibrio con las composiciones calculadas en a) o en b).
- d) Cálculo de la función objetivo según el tipo de problema a resolver y prueba de convergencia.
- e) Si $F_{m,j}^J > F_{m,j}^{J-1}$, se calcula q como

$$q = \frac{F_{m,j}^{J-1} - F_{m,j}^J}{F_{m,j}^J} \quad (II.7)$$

cuyo valor es negativo. Si q es menor a -0.6 , se limita en este valor para evitar que el cálculo sea muy lento. Si es mayor a -0.2 , se considera que el aumento en la función objetivo no es

suficientemente grande como para que se requiera amortiguar. Por último, si ζ está entre estos dos límites, se calculan nuevas composiciones con el valor obtenido usando la ecuación (II.5) y se calcula nuevamente la función objetivo en la iteración J.

Una vez que se ha amortiguado en alguna iteración, se seguirá amortiguando con la frecuencia especificada para aplicar el método de Wegstein hasta que la función objetivo sea menor que un valor determinado para evitar divergencia en el cálculo. Después de esto se continúa aplicando la aceleración de composiciones en forma normal.

f) Si se trata de algún cálculo de puntos de saturación, se calcula la nueva temperatura o presión según sea el caso.

g) Comienzo de una nueva iteración en el inciso a).

2. Método de Newton-Raphson

En el capítulo anterior se presentaron las ecuaciones aplicables en cálculos de equilibrio de fases, como son las funciones para determinar las relaciones de fase y la temperatura o presión. Estas funciones son no lineales, por lo que su solución requiere utilizar algún método numérico.

El método de Newton-Raphson es un método general para resolver ecuaciones o sistemas de ecuaciones no lineales; usualmente converge en pocas iteraciones y resulta adecuado para las ecuaciones que hay que resolver en los cálculos de equilibrio. Cuando se tiene una sola ecuación $f(X)$ de variable X para la cual se quiere encontrar una raíz, el método consiste en expresar la función como

$$f(X) = 0 \quad (II.8)$$

y con un valor supuesto de la raíz X_n , se usa la derivada de la función respecto a X , $f'(X)$, para determinar una nueva aproximación de la raíz aplicando la siguiente expresión:

$$X_{n+1} = X_n - \frac{f(X_n)}{f'(X_n)} \quad (II.9)$$

hasta que se cumpla que $|f(X_j)| < \epsilon$, donde ϵ es un número suficientemente pequeño, en cuyo caso la raíz se toma como x .

En ocasiones no es posible calcular analíticamente la derivada de la función que se quiere resolver. En estos casos, se calcula un valor aproximado para la derivada aplicando el método de diferencias finitas, que consiste en evaluar la función en un punto, dar un pequeño incremento a la variable independiente y evaluar nuevamente la función. La derivada será aproximadamente igual a la pendiente de la recta que une a los dos puntos y a medida que el incremento sea más pequeño el valor de la derivada así obtenida será más exacto. Esto puede expresarse como

$$f'(X_j) \approx \frac{f(X_j + \Delta X) - f(X_j)}{\Delta X} \quad (11.10)$$

Cuando se tiene un sistema de ecuaciones no lineales, el método se describe a continuación [26]. Sean las funciones $f_1(X, Y) = 0$ y $f_2(X, Y) = 0$ que quieren resolverse simultáneamente. A partir de un punto inicial (X_0, Y_0) , se resuelve sucesivamente el sistema de ecuaciones lineales

$$\Delta X_j \frac{\partial f_1}{\partial X} + \Delta Y_j \frac{\partial f_1}{\partial Y} = -f_1(X_j, Y_j) \quad (11.11)$$

$$\Delta X_j \frac{\partial f_2}{\partial X} + \Delta Y_j \frac{\partial f_2}{\partial Y} = -f_2(X_j, Y_j) \quad (11.12)$$

para obtener ΔX_j y ΔY_j . Entonces la aproximación $J+1$ está dada por $X_{j+1} = X_j + \Delta X_j$ y $Y_{j+1} = Y_j + \Delta Y_j$. El cálculo se repite hasta que se cumpla que $|f_1(X_j, Y_j)| + |f_2(X_j, Y_j)| < \epsilon$.

B. Estrategia General de Inicialización

Aunque es reconocido que el método de desacoplamiento de ecuaciones en el cálculo de equilibrio de fases es menos sensible a la estimación inicial de las incógnitas que el método global de Newton-Raphson [23], es claro que la evolución de estos cálculos hacia un resultado correcto depende en cierta medida de una

"inicialización" adecuada, es decir, de una buena estimación de las variables no conocidas.

En los algoritmos presentados se tiene la flexibilidad de dar valores iniciales externamente, a criterio del usuario, o bien de generar valores iniciales para las incógnitas mediante métodos desarrollados para este fin. Puesto que estos métodos de inicialización se basan en mayor o menor grado en suponer un comportamiento ideal para las fases buscadas, una estimación adecuada de las variables se hace más crítica a medida que el comportamiento del sistema se aleja de la idealidad.

Respecto a este punto, es necesario reconocer que existe un compromiso entre la simplicidad de considerar un comportamiento ideal, dejando al algoritmo de cálculo la tarea de progresar siempre hacia la solución correcta independientemente de tener o no una buena inicialización y la complejidad de cuantificar las desviaciones respecto a la idealidad en el método de inicialización para generar mejores valores iniciales y eximir, al menos parcialmente, al algoritmo principal de esta tarea. El criterio seguido para los métodos propuestos consistió en conciliar estas dos posiciones, dependiendo del tipo de cálculo.

Para equilibrio L-V, la estimación inicial de composición, así como de temperatura o presión en cálculos de fase incipiente, se hace considerando que la fase vapor es un gas ideal y que la fase líquida es una solución ideal, es decir, que se cumple la ley de Raoult tal que

$$K_{i0} = y_i/x_i = P_i^s/P \quad (II.13)$$

en que P_i^s es la presión de vapor del componente i , calculada con la expresión

$$P_i^s = P_{c,i} \cdot \exp[5.3727(1+w_i)(1-T_{c,i}/T)] \quad (II.14)$$

que se obtiene al considerar que el logaritmo de la presión de vapor reducida, $\log(P_i^s/P_{c,i})$, es una función lineal del inverso de la temperatura reducida, $T_{c,i}/T$, y tomando como puntos para trazar una recta la definición del factor acéntrico de Pitzer

[27] y el punto crítico, es decir, los puntos

$$\begin{array}{cc} T_{c1}/T & \log(P_1^*/P_{c1}) \\ 1/0.7 & -1-w_1 \\ 1 & 0 \end{array}$$

para despejar de la ecuación obtenida P_1^* . Con las constantes de equilibrio definidas idealmente a partir de la ecuación (II.13), la composición inicial del líquido para puntos de rocío y separación L-V se calcula como

$$x_{1,INIC} = \frac{y_1/K_{1V}^*}{\sum_1 (y_1/K_{1V}^*)} \quad (II.15)$$

y la del vapor para puntos de burbuja y separación L-V de la forma

$$y_{1,INIC} = \frac{x_1 \cdot K_{1V}^*}{\sum_1 (x_1 \cdot K_{1V}^*)} \quad (II.16)$$

que son composiciones normalizadas, esto es, que su suma da la unidad.

Para estimar el valor inicial de presión de saturación (de burbuja o rocío) se aplica también la ley de Raoult

$$P_1 = y_1 \cdot P = x_1 \cdot P_1^* \quad (II.17)$$

donde P_1 es la presión parcial de i , de modo que la presión total es la suma de las presiones parciales de todos los componentes.

La temperatura de saturación inicial se obtiene considerando que se sigue el mismo comportamiento ideal descrito, pero su cálculo es iterativo. Se parte de un valor inicial de temperatura, calculándose luego presiones parciales y la suma de composiciones (sin normalizar) de la fase incipiente. Si esta

suma no es suficientemente cercana a uno, se calcula un nuevo valor de temperatura mediante el método de Newton-Raphson y el proceso continúa hasta que se cumpla la tolerancia especificada.

En equilibrio L-L, el único cálculo de fase incipiente considerado es el de temperatura de solubilidad incipiente. Puesto que cuando se presenta inmiscibilidad L-L las soluciones son altamente no ideales, no es posible hacer una estimación adecuada para la temperatura basada en suponer comportamiento ideal. La obtención de composición inicial para la fase incipiente se hace con el criterio de "componente clave" [17], [19], que consiste en conocer el componente más abundante o solvente en la nueva fase, el cual puede encontrarse a partir de los valores de las constantes de equilibrio calculadas rigurosamente considerando por pares todos los componentes.

Cuando se trata de una separación isotérmica, puesto que se desconocen las composiciones de las dos fases líquidas, se requiere contar con un componente clave para cada fase para poder iniciar el cálculo. En caso de que no se conozca uno o ambos de estos componentes, pueden determinarse de la forma antes mencionada.

Por último, para equilibrio L-L-V se encontró que los valores iniciales de las incógnitas pueden determinarse haciendo uso de los algoritmos desarrollados para dos fases. Por tanto, las inicializaciones propuestas requieren de algunos de los métodos planteados para equilibrio L-V y L-L, con lo que se obtienen métodos sencillos y semirrigurosos que dan valores iniciales más o menos satisfactorios evitándose así la necesidad de tener métodos más sofisticados. La estimación de temperatura o presión para puntos de saturación se hace considerando comportamiento ideal. La inicialización de composiciones se hace idealmente para la fase vapor en todos los casos y también para la fase líquida que no es incipiente en puntos de rocío. En los demás casos, la estimación de las composiciones de la fases líquidas se hace con el criterio de componentes clave.

C. Descripción de los algoritmos de cálculo de equilibrio de fases

Todos los métodos que se presentan en seguida son rigurosos y generales, lo que permite utilizarlos dentro de un simulador de procesos o en un programa para construcción de diagramas de fases. Se incluye también un programa guía que permite seleccionar diferentes modalidades de uso al efectuar un determinado tipo de cálculo de equilibrio, además de que a través de este programa se dan todos los datos necesarios para realizar el cálculo. Estos son: propiedades críticas (temperatura y presión) y factor acéntrico de todos los componentes; tolerancia de convergencia y número máximo de iteraciones; si se utiliza el método de Wegstein, con qué frecuencia y si se aplica o no amortiguamiento. Las modalidades de uso que incluye son:

a) El usuario tiene opción de generar las estimaciones iniciales de las incógnitas con las rutinas de inicialización (autoinicialización) o de dar a su criterio estos valores en forma externa. Con esta última alternativa se pueden hacer cálculos para mezclas altamente no ideales para las que la autoinicialización puede no ser adecuada. También, por ejemplo, en cálculos de puntos de saturación en la zona de comportamiento retrógrado en que existen dos soluciones posibles, la inicialización automática siempre dará el punto de condiciones menos extremas (más cercano del comportamiento ideal). Para obtener la otra solución es necesario dar valores iniciales diferentes, más próximos a esa solución.

b) La alternativa de usar los valores obtenidos en un cálculo previo como valores iniciales para otro. Por ejemplo, si se quiere obtener toda la curva de burbuja L-V para una cierta mezcla calculando presiones de burbuja, se puede empezar a una temperatura baja y determinar la presión de burbuja correspondiente; las composiciones y la presión calculadas se usan como valores iniciales para obtener la presión de burbuja a una temperatura mayor que la anterior. Esto, además de ser muy eficiente, en algunos casos es la única manera de obtener

resultados correctos en condiciones muy cercanas al punto crítico. Esta opción se ha denominado "inicialización secuencial".

1. Separación isotérmica L-V o L-L

En una separación instantánea de este tipo, una corriente de alimentación que contiene n componentes se separará, dentro de un tanque a una determinada temperatura y presión, en dos corrientes en equilibrio. Estas dos corrientes pueden ser un líquido y un vapor o dos fases líquidas y estarán a la misma temperatura que el tanque. El problema consiste en determinar las cantidades y composición de las fases resultantes. El diagrama esquemático del proceso se muestra en la figura II.1.

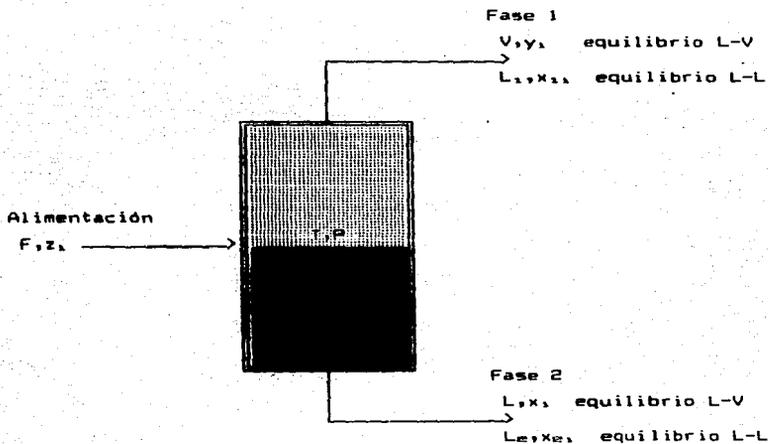


Fig. II.1 - Diagrama esquemático de un separador de dos fases, L-V o L-L.

Los datos, incógnitas y ecuaciones necesarias para resolver el problema de una separación instantánea para equilibrio L-V (ELV) o equilibrio L-L (ELL) son:

Datos: T, P, z_1

Incógnitas:

$$\alpha = V/F, y_1, x_1 \quad (\text{ELV})$$

$$\beta = L_1/F, x_{11}, x_{m1} \quad (\text{ELL})$$

Número de incógnitas: $2n+1$

Ecuaciones:

a) Balances de materia

$$y_1 \cdot \alpha + x_1(1 - \alpha) = z_1 \quad (\text{ELV})$$

$$x_{11} \cdot \beta + x_{m1}(1 - \beta) = z_1 \quad (\text{ELL})$$

b) Relaciones de equilibrio

$$f_1^L = f_1^V \quad (\text{ELV})$$

$$f_1^{Lm} = f_1^{L1} \quad (\text{ELL})$$

c) Relaciones adicionales

$$\sum_1^n x_1 - \sum_1^n y_1 = 0 \quad (\text{ELV})$$

$$\sum_1^n x_{m1} - \sum_1^n x_{11} = 0 \quad (\text{ELL})$$

Número de ecuaciones: $2n+1$

Puesto que el número de incógnitas es igual al número de ecuaciones, el planteamiento del problema está completo. El método desarrollado tiene la ventaja de que no requiere calcular temperaturas de rocío y burbuja a la presión especificada, en el caso de equilibrio L-V, para determinar si a las condiciones dadas se tendrá efectivamente una separación en dos fases. Con esto se ahorra un esfuerzo computacional comparable al cálculo de

la separación.

La secuencia de cálculo se describe a continuación para el caso de equilibrio L-L. Para equilibrio L-V el procedimiento es el mismo y sólo se requieren hacer los siguientes cambios de variables: α por β , y_i por x_{1i} , x_i por x_{2i} , y K_{iV} por K_{iL} . Al inicio del cálculo es necesario tener los valores de las constantes de equilibrio obtenidas a partir de las composiciones estimadas. Cuando se inicializa en forma automática, estas constantes se calculan en la rutina de inicialización. En caso contrario, deberán calcularse en el algoritmo de la separación.

a) Inicio del ciclo iterativo. Calcular β resolviendo la ecuación (I.35) por el método de Newton-Raphson (ciclo iterativo interno) donde la derivada de $\Gamma_L(\beta)$ es:

$$\Gamma_L'(\beta) = - \sum_i \frac{z_i (K_{iL}-1)^2}{[\beta(K_{iL}-1)+1]^2} \quad (II.18)$$

Si después de quince iteraciones en el ciclo interno el valor de β no converge a la solución, el cálculo continúa en el siguiente paso con el valor generado en la última iteración.

b) Si el valor calculado de β es menor que cero o mayor que uno, éste se limita para evitar que se calculen composiciones negativas (ver el siguiente inciso). La forma de limitar β se da más adelante. Si ocurre que el valor de β calculado es menor que cero o mayor que uno en cinco iteraciones globales consecutivas, el cálculo termina indicando que a las condiciones especificadas sólo existe una fase ($\beta=0$ o $\beta=1$).

c) Calcular nuevas composiciones de las dos fases como

$$x'_{2i} = \frac{z_i}{\beta(K_{iL}-1)+1} \quad (II.19)$$

$$x'_{1i} = x'_{2i} \cdot K_{iL} \quad (II.20)$$

d) Normalizar composiciones

$$x_{m1} = \frac{x'_{m1}}{\sum_1 x'_{m1}} \quad (II.21)$$

$$x_{11} = \frac{x'_{11}}{\sum_1 x'_{11}} \quad (II.22)$$

e) En caso de que sea aplicable, acelerar composiciones de las dos fases con el método de Wegstein.

f) Calcular coeficientes de fugacidad y constantes de equilibrio con las nuevas composiciones, como se indica en la ecuación (I.15).

g) Calcular la función objetivo definida con la ecuación (II.3) para ELL y con la (II.2) para ELV. Si $F_{obj} < \epsilon$, el cálculo termina siempre y cuando no se hayan acelerado composiciones en esta iteración.

h) En caso aplicable, calcular el factor de amortiguamiento para usarlo en el método de Wegstein.

i) Regresar al inciso a) y repetir la secuencia. El cálculo termina si el número de iteraciones excede al límite máximo.

Limitación de las relaciones de fase

Durante el cálculo de la separación L-L o L-V, puede ocurrir que los valores de los indicadores de fase (β o α respectivamente) calculados en el ciclo interno (método de Newton-Raphson) sean mayores que uno o menores que cero. Si se observa el denominador de la ecuación (II.19), dependiendo de los valores de K_{11} y β (o de K_{1V} y α para L-V) es posible que algunas de las composiciones calculadas sean negativas, lo cual no tiene

sentido. Una manera de resolver este problema es simplemente hacer cero aquellas composiciones que resulten negativas, pero esto puede provocar divergencia en el cálculo. El método propuesto consiste en igualar el denominador de la ecuación (II.19) a cero, detectar para cuáles componentes los valores de β son máximos o mínimos y en función de éstos limitar β de tal forma que todas las composiciones calculadas sean positivas.

Este procedimiento sólo se aplica en aquellos casos en que la relación de fase esté fuera del intervalo $[0,1]$. La secuencia de cálculo para equilibrio L-L se da a continuación.

a) Si $\beta < 0$, seleccionar el valor de K_{iL} mayor y calcular

$$\beta_{MIN} = 1/(1-K_{iLMAX}) \quad (II.23)$$

Este valor es el mínimo para β , siempre y cuando sea negativo. En caso contrario, en que todas las K_{iL} sean menores de uno, entonces no existe límite inferior para β , pero de todos modos se acota para que no tome valores menores a $-1/(1-K_{iLMAX})$.

Si β fuera menor que β_{MIN} se obtendrían fracciones mol negativas (por lo menos para un componente), por lo que debe tomarse $\beta_{MIN}/2$ como el valor de β .

b) Si $\beta > 1$, seleccionar el valor de K_{iL} menor y calcular

$$\beta_{MAX} = 1/(1-K_{iLMIN}) \quad (II.24)$$

Este valor es el máximo para β siempre y cuando sea positivo. Si todas las K_{iL} son mayores a uno, entonces no existe límite superior de β , debiéndose acotar en $1-1/(1-K_{iLMIN})$.

Si β fuera mayor que β_{MAX} también se tendrían composiciones negativas, por lo que el valor de β se fija en $(1+\beta_{MAX})/2$.

El valor de β así obtenido se utiliza para calcular nuevas composiciones. El procedimiento para la separación L-V es idéntico, solamente hay que substituir α en lugar de β y K_{iV} en vez de K_{iL} .

Inicialización para el cálculo de la separación isotérmica L-V

Las composiciones de la fase líquida y de la fase vapor se estiman, a la temperatura y presión del sistema, mediante las ecuaciones (II.15) y (II.16) en que se toma respectivamente $y_1 = z_1$ y $x_1 = z_1$, es decir, como

$$x_{1,INIC} = \frac{z_1 / K_{1,V}^*}{\sum_1^n (z_i / K_{i,V}^*)} \quad (II.25)$$

$$y_{1,INIC} = \frac{z_1 \cdot K_{1,V}^*}{\sum_1^n (z_i \cdot K_{i,V}^*)} \quad (II.26)$$

A partir de estas composiciones se determinan las constantes de equilibrio con la ecuación de estado, para estimar la fracción de vapor α con la ecuación (I.34). Esto se hace empleando la inicialización propuesta por Ohanomah y Thompson [18] interpolando inicialmente con $f_V(0)$ y $f_V(0.5)$ tal que $f_V(\alpha)$ sea cero. Si el valor obtenido de α es menor a 0.5, se toma como bueno y constituye un valor adecuado para inicializar. Sin embargo, si el valor de α obtenido es mayor de 0.5, (que en realidad es un valor extrapolado), puede hacerse una mejor estimación haciendo una segunda interpolación considerando $f_V(0.5)$ y $f_V(1)$ empleando la misma ecuación (I.34) en vez de otra función definida como $\sum_1^n x_i - 1$ por los autores mencionados.

Esta modificación se hizo porque, en ocasiones, esta última función daba valores de α alejados de la solución, mientras que con la ecuación (I.34) se obtienen valores iniciales de α satisfactorios. En caso de que el valor calculado de α sea mayor de 0.95 se limita en este valor y en 0.05 cuando es menor a esta cantidad.

Inicialización para el cálculo de la separación isotérmica L-L

En esta inicialización, la estimación de las composiciones de cada fase y su relación β se hace de una manera que podría considerarse semirrigurosa, puesto que no puede suponerse que los líquidos son soluciones ideales por existir inmiscibilidad entre ellos.

La inicialización de composiciones se hace a partir de un criterio de componentes "clave", como sugiere Mauri [17], de la forma en que lo tratan Prausnitz et al. [19]. El algoritmo presentado en este trabajo se basa fundamentalmente en el método desarrollado por estos autores, pero se le han hecho algunas modificaciones con el fin de hacerlo más eficiente y al mismo tiempo más flexible.

El algoritmo consiste en conocer dos componentes diferentes llamados "clave", que son los que actuarán como solventes en cada fase. Al componente clave de la fase líquida uno se le asigna una composición (en fracción mol) de 0.98 en esta fase y de 0.02 en la fase dos, y análogamente al componente clave de la fase dos, es decir,

$$x_{111} = 0.98 \quad (II.27)$$

$$x_{112} = 0.02 \quad (II.28)$$

para la fase uno y

$$x_{212} = 0.98 \quad (II.29)$$

$$x_{221} = 0.02 \quad (II.30)$$

para la fase dos, donde I_1 e I_2 son las variables que identifican el número del componente clave en la fase uno y dos respectivamente.

Cuando se conocen de antemano los dos componentes clave sólo resta asignar las composiciones respectivas. Si únicamente se conoce un componente clave para una de las fases (que

arbitrariamente se considera como el de la fase líquida dos por la convención establecida de que cuando hay dos fases líquidas la fase conocida o que está presente es la dos), el algoritmo busca el componente clave para la otra fase (líquido uno) y asigna composiciones. Cuando ambos componentes clave son desconocidos, hay que determinarlos para poder dar la estimación inicial de composición.

La forma de determinar los componentes clave, para cuando únicamente hay que determinar el de una fase, consiste en asignar composiciones del componente clave conocido a las dos fases (ecuaciones (II.28) y (II.29)) y suponer, uno a la vez, al resto de los compuestos con composición de alimentación mayor a 0.1 como posibles componentes clave. Cada vez que uno de estos compuestos es considerado como clave, se calculan constantes de equilibrio con las composiciones correspondientes (ecuaciones (II.27) y (II.30)) a la temperatura y presión del sistema. Cuando hay que determinar los componentes clave de ambas fases se aplica un criterio similar, pero ahora se calculan las constantes de equilibrio considerando todos los pares binarios de compuestos diferentes con composición de alimentación mayor a 0.1. Se toman como posibles componentes clave las combinaciones (ordenaciones sin importar el orden) de dos en dos, de los compuestos que cumplen con la condición anterior y asignando sus composiciones correspondientes con las ecuaciones (II.27) a (II.30).

Respecto a este punto se hizo una modificación al algoritmo propuesto por Prausnitz et al. [19] que reduce considerablemente el número de veces que hay que calcular constantes de equilibrio. Estos autores consideran las permutaciones (ordenaciones en que importa el orden) por pares de los posibles componentes clave, es decir que por ejemplo, la ordenación $I_1=1, I_2=2$ es distinta de la ordenación $I_1=2, I_2=1$ sin tomar en cuenta que la constante de equilibrio del primer par es el recíproco de la constante para el segundo par, puesto que la única diferencia en su cálculo es que las composiciones se han alternado. Esto da como resultado un cálculo adicional de $n-1$ constantes de equilibrio que se evita con la modificación propuesta.

El componente clave seleccionado para una fase dada será aquel que tenga el valor mayor de constante de equilibrio o su inverso, calculada en la forma descrita. Esto significa que tiene los coeficientes de fugacidad más contrastantes y por tanto una gran tendencia a pasar de la fase que tiene mayor fugacidad a aquella que tiene menor fugacidad y actuar así como solvente en esta última.

Otra de las modificaciones propuestas al algoritmo original de Prausnitz et al. es que cuando no se conoce ningún componente clave, puede escogerse el componente clave de la fase dos con lo que se ha llamado "criterio de composición". Consiste en asignar como componente clave de esa fase a aquel que en la alimentación es más abundante y que por tanto muy probablemente va a servir como solvente. Cuando existen dos o más componentes en la alimentación de igual composición y mayor a la de todos los demás o cuando se tienen mezclas equimolares, el criterio de composición no es aplicable por lo que deben calcularse ambos componentes clave. La ventaja que tiene este criterio es que en cierta forma, la selección de los componentes clave se hace dependiente de la composición de alimentación, lo que permite representar sistemas con más de un par binario inmiscible o parcialmente miscible. Además, debido a que la determinación de componentes clave requiere del cálculo riguroso de constantes de equilibrio, hay un gran ahorro en tiempo de cómputo cuando sólo hay que seleccionar un componente clave en vez de dos, sobre todo cuando el número de componentes del sistema aumenta.

Así mismo, a diferencia del método presentado por los autores mencionados, que no contempla el caso en que haya solamente un componente con composición de alimentación mayor a 0.1, en el algoritmo planteado éste se toma como componente clave y el otro se determina entre el resto a partir de los valores de constantes de equilibrio, pero sin considerar la restricción de composición de alimentación.

La estimación del valor inicial de β se hace a partir del balance de materia como sugieren Ohanomah y Thompson [28], considerando que la fase uno contiene $z_{12} \cdot K_{12}$ moles del componente clave dos y que la fase dos contiene z_{11} / K_{11} moles

del componente clave uno, de tal forma que si se toma β inicial como el número de moles del componente clave uno y dos en la fase uno entre el número total de moles de alimentación de los componentes clave, esto es, como

$$\beta_{INIC} = \frac{x_{111} + x_{112}}{x_{111} + x_{211} + x_{112} + x_{212}} \quad (II.31)$$

puede llegarse a la expresión

$$\beta_{INIC} = \frac{z_{11}(1-1/K_{11L}) + z_{12} \cdot K_{12L}}{z_{11} + z_{12}} \quad (II.32)$$

donde se ha considerado que $x_{111} = z_{11} - x_{211}$, $x_{212} = z_{12} - x_{112}$ y además que $x_{211} = x_{111} / K_{11L} \approx z_{11} / K_{11L}$, $x_{112} = x_{212} \cdot K_{12L} \approx z_{12} \cdot K_{12L}$.

2. Temperaturas de saturación L-V o L-L

El cálculo de temperaturas de saturación consiste en determinar la temperatura y la composición de una fase incipiente a una presión definida, para una composición conocida de la fase no incipiente.

En equilibrio L-V existen dos posibilidades: la primera en la cual la composición del líquido es conocida y se calcula la composición de la fase vapor incipiente (temperatura de burbuja, TB) y otra donde la composición del vapor es un dato y se determina la composición del líquido incipiente (temperatura de rocío, TR).

Para equilibrio L-L se conoce la presión y la composición de una fase líquida y se calcula la temperatura a la cual aparece una segunda fase líquida incipiente y su composición (temperatura de solubilidad incipiente, TSI). En este caso es indistinto cual de las fases (uno o dos) se considere incipiente. Se optó por que fuera la fase uno, de tal manera que el cálculo se hace como un punto de burbuja pero con la definición de las constantes de equilibrio L-L.

Los datos, incógnitas y ecuaciones que se manejan para calcular temperaturas de saturación son:

Datos: P y composición de la fase conocida

$$x_1 \text{ (TB)}$$

$$y_1 \text{ (TR)}$$

$$x_{n+1} \text{ (TSI)}$$

Incógnitas: T y composición de la fase incipiente

$$y_1 \text{ (TB)}$$

$$x_1 \text{ (TR)}$$

$$x_{n+1} \text{ (TSI)}$$

Número de incógnitas: n+1

Ecuaciones:

a) Relaciones de equilibrio

$$f_1^L = f_1^V \text{ (ELV)}$$

$$f_1^{L,1} = f_1^{L,1} \text{ (ELL)}$$

b) Relación adicional

$$\sum_1^n y_1 = 1 \text{ (TB)}$$

$$\sum_1^n x_1 = 1 \text{ (TR)}$$

$$\sum_1^n x_{n+1} = 1 \text{ (TSI)}$$

Número de ecuaciones: n+1

De lo anterior se observa que el planteamiento del problema está completo. Las relaciones adicionales de balance de materia pueden expresarse en función de la composición de la fase conocida y de las constantes de equilibrio, es decir, mediante las ecuaciones (1.39), (1.42) y (1.44) para temperaturas de burbuja, de rocío y de solubilidad incipiente, respectivamente. Para ello se ha

considerado que estas relaciones sólo dependen de la temperatura y que las composiciones son variables dependientes. Estas ecuaciones se utilizan para calcular la temperatura en cada caso.

Para los sistemas probados, se encontró que resulta más adecuado obtener un nuevo valor de temperatura sin modificar las composiciones al inicio del cálculo. Con esto el número de iteraciones requeridas para encontrar la solución se reduce significativamente en algunos casos, en particular a presiones altas. El procedimiento es el siguiente:

a) Con los valores estimados de las incógnitas y los datos del problema, calcular las constantes de equilibrio, K_{LV} o K_{LL} para L-V o L-L, respectivamente.

b) Antes de iniciar el ciclo iterativo, calcular un nuevo valor de temperatura como se indica en los incisos g) al l).

c) Inicio del ciclo iterativo. Calcular la nueva composición de la fase incipiente para el caso de temperatura de burbuja, de rocío o de solubilidad incipiente en forma respectiva como:

$$y_1 = \frac{K_{LV} \cdot x_1}{\sum_1 (K_{LV} \cdot x_1)} \quad (11.33)$$

$$x_1 = \frac{y_1 / K_{LV}}{\sum_1 (y_1 / K_{LV})} \quad (11.34)$$

$$x_{11} = \frac{K_{LL} \cdot x_{11}}{\sum_1 (K_{LL} \cdot x_{11})} \quad (11.35)$$

d) En caso aplicable, acelerar la convergencia con el método de Wegstein.

e) Calcular coeficientes de fugacidad y constantes de equilibrio con las nuevas composiciones, mediante las ecuaciones (1.13) o (1.15), dependiendo del tipo de cálculo.

f) Calcular la función objetivo (ecuaciones (II.2) o (II.3)). Si $F_{obj} \leq \epsilon$ el cálculo termina.

g) Calcular $g(1/T)$ con las ecuaciones (I.39), (I.42) o (I.44) según corresponda.

h) En caso aplicable, calcular el factor de amortiguamiento ρ para usarlo en el método de Wegstein.

i) Calcular otros valores de las constantes de equilibrio con la misma composición que en el inciso e) pero con una temperatura igual a $T+\Delta T$, para obtener un valor aproximado de la derivada de $g(1/T)$ respecto a T . ΔT se toma igual a 1 °K.

j) Evaluar $g(1/(T+\Delta T))$ con las ecuaciones (I.39), (I.42) o (I.44) según el caso, utilizando las constantes de equilibrio obtenidas en el inciso anterior.

k) Calcular la nueva temperatura para la iteración $J+1$ por el método de Newton-Raphson por diferencias finitas:

$$\frac{1}{T_{J+1}} = \frac{1}{T_J} - \frac{g(1/T)}{g'(1/T)} \quad (\text{II.36})$$

donde

$$g'(1/T) \approx \frac{g(1/(T+\Delta T)) - g(1/T)}{1/(T+\Delta T) - 1/T} \quad (\text{II.37})$$

siendo J el número de la iteración actual.

l) Limitar el valor de la temperatura obtenida de acuerdo con lo siguiente: si $g(1/T)$ disminuye respecto al valor de esta función en la iteración anterior, la temperatura calculada no se modifica. Si ocurre lo contrario, el incremento o decremento en la temperatura (diferencia entre T_{J+1} y T_J) se limita con un factor de 0.7 veces del valor calculado por el método de Newton-Raphson. Este factor se multiplicará nuevamente por 0.7 mientras

siga ocurriendo que $g(1/T)$ no disminuya en iteraciones sucesivas. Si el factor que limita la variación de temperatura llegara a ser menor de 0.2 (después de haberlo multiplicado por 0.7 varias veces), se fija en este valor para evitar que el cálculo se haga muy lento. En el momento de que la función disminuya otra vez, este factor se fija en uno y la variación de temperatura entre una iteración y otra será la que se obtiene al aplicar el método de convergencia.

Además, sin importar si se limitó o no con el método anterior, el incremento de temperatura entre una iteración y otra se restringe a 30 °K como máximo. Esto se debe a que en las primeras iteraciones de un cálculo pueden ocurrir cambios muy grandes en la temperatura y provocar divergencia en el cálculo.

Por último, la temperatura deberá estar entre un mínimo y un máximo para evitar problemas numéricos en el cálculo de factores de compresibilidad con la ecuación de estado. En caso de que en alguna iteración se rebase alguno de estos límites, la temperatura se fijará igual al límite que se haya rebasado. La temperatura máxima es 800 °K y la mínima 50 °K.

m) Regresar al inciso c) y repetir la secuencia hasta obtener convergencia. El cálculo termina si el número de iteraciones es mayor al máximo permitido.

Inicialización para el cálculo de temperaturas de saturación líquido-vapor

Para este tipo de cálculo la estimación de composiciones se hace idealmente, de modo que para puntos de rocío los valores iniciales de composición para la fase líquida se calculan con la ecuación (II.15) y para puntos de burbuja la composición del vapor incipiente se estima con la ecuación (II.16).

En cuanto al valor inicial de temperatura, como se explicó en la estrategia general de inicialización, su cálculo se hace también suponiendo comportamiento ideal y es iterativo. Para ello se considera que el inverso de la temperatura es una función más o menos lineal del logaritmo de la suma de composiciones de la

fase incipiente. De esta forma, a partir de un valor inicial de temperatura (que se fija como 400 °K, pero cuyo valor no es determinante) se obtiene la composición de la fase incipiente con la ecuación (II.15) o (II.16) según sea el caso. Si la suma de fracciones mol sin normalizar para esta fase no es suficientemente cercana a uno, se calcula un nuevo valor de temperatura con el método de Newton-Raphson en que la función objetivo es, para puntos de burbuja o rocío respectivamente:

$$g(1/T) = \ln \sum_1^n (x_i \cdot K_{i,v}^*) \quad (II.38)$$

$$g(1/T) = \ln \sum_1^n (y_i / K_{i,v}^*) \quad (II.39)$$

Posteriormente se normalizan composiciones para repetir el ciclo hasta que haya convergencia.

Inicialización para el cálculo de temperatura de solubilidad incipiente líquido-líquido

En cuanto a la temperatura, no se encontró alguna manera satisfactoria para inicializar a diferencia del caso de temperatura de rocío y burbuja L-V en que se tiene el comportamiento ideal como referencia. Para equilibrio L-L las dos fases son altamente no ideales, de ahí que sean inmiscibles, y por tanto no puede emplearse un método análogo al de equilibrio L-V. Si se tiene alguna información sobre el equilibrio L-L del sistema, deberá darse un valor inicial a la temperatura en base a los datos disponibles. En caso de no tener alguna información, se recomienda dar un valor de temperatura inicial cercano a 300 °K, que es un valor en el cual puede existir este tipo de equilibrio para un gran número de sistemas que presentan inmiscibilidad total o parcial.

No obstante, a pesar de no tener una manera de inicializar la temperatura, se encontró que su valor no es determinante en el cálculo pues alcanza un valor cercano al de la solución en las

primeras iteraciones en forma relativamente independiente del valor con que se empiece. Esto no se cumple para temperaturas altas tales que no exista equilibrio L-L, (lo cual se detecta cuando se obtiene un valor extrapolado del factor de compresibilidad de una o ambas fases, ver el apéndice B), en que no habrá convergencia.

Por el contrario, se requiere una buena inicialización de la composición de la fase incipiente para llegar a una solución correcta del problema. De ahí la necesidad de un método confiable para obtener composiciones iniciales. La inicialización propuesta consiste en encontrar un componente clave o componente de mayor proporción en la fase no conocida y asignarle una composición inicial de 0.98 en fracción mol. El resto de composición (0.02) se distribuye equitativamente entre los demás componentes.

En un principio se pensó en seleccionar al componente clave en forma similar a como se hace para la separación isotérmica L-L. Esto es, calculando constantes de equilibrio con la composición de la fase conocida y asignando al primer componente como clave en la otra fase, repitiendo el cálculo de las constantes pero ahora considerando al siguiente componente como clave y así sucesivamente. Hecho esto, se seleccionaba como componente clave a aquel que tuviera la mayor constante de equilibrio o su inverso mayor.

Sin embargo, se vió que este método no era adecuado en muchos casos y que era necesario introducir algún otro criterio adicional. También se encontró que se tenía que dar una composición inicial contrastante con la composición de la fase conocida para evitar obtener una solución en que las composiciones de las dos fases se hicieran iguales con valores unitarios para las constantes de equilibrio.

Tomando en cuenta estos dos criterios, se desarrolló un método que consiste en calcular las constantes de equilibrio L-L considerando como clave un componente (con composición de alimentación mayor a 0.1) a la vez. Estas constantes se obtienen dividiendo los coeficientes de fugacidad de la fase de composición conocida (que sólo se calculan una vez) entre los coeficientes de fugacidad de la nueva fase cuya composición es

0.98 para el componente tomado como clave y $0.02/(n-1)$ para los demás. Con las constantes obtenidas, se calculan nuevas composiciones normalizadas para la fase incipiente mediante la ecuación (II.35), para luego obtener la suma de las diferencias al cuadrado de las composiciones de alimentación y las nuevas composiciones obtenidas, es decir,

$$\sum_{i=1}^n (x_{i1} - x_{i2})^2 \quad (II.40)$$

Esta suma da una medida de qué tan alejada está la composición supuesta de la fase incipiente respecto a la de la fase conocida, que en parte es lo que se busca para asegurar una separación de las fases. Finalmente se multiplica esta suma por la nueva composición obtenida con la ecuación (II.35) para el componente en turno asignado como clave. Esta cantidad obtenida sirve de criterio para asignar el componente clave definitivo, de modo que éste será el componente para el cual su valor sea mayor una vez que se han probado como clave a todos los componentes.

3. Presiones de saturación L-V

El cálculo de presiones de saturación es muy similar al de temperaturas de saturación, con la diferencia de que la temperatura es conocida y la presión es la variable a determinar. Nuevamente se presentan dos casos, presiones de burbuja (PB) en que la composición de la fase líquida es conocida y se calcula la composición del vapor incipiente, y presiones de rocío (PR) en que el líquido es incipiente conociéndose la composición del vapor. Debido a que para equilibrio L-L las propiedades no dependen significativamente de la presión (siempre y cuando sea moderada), no tiene mucha utilidad el cálculo de presiones de saturación y no se incluye en este trabajo.

Los datos, incógnitas y ecuaciones que se manejan para calcular presiones de saturación son:

Datos: T y composición de la fase conocida.

x_i (PB)

y_i (PR)

Incógnitas: P y composición de la fase incipiente

y_i (PB)

x_i (PR)

Número de incógnitas: n+1

Ecuaciones:

a) Relaciones de equilibrio

$$f_i^L = f_i^V$$

b) Relación adicional

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1 \quad (\text{PB})$$

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad (\text{PR})$$

Número de ecuaciones: n+1

Las relaciones adicionales pueden expresarse en función de la composición de la fase conocida y las relaciones de equilibrio, dando lugar a las ecuaciones (I.40) y (I.43) para presiones de burbuja y de rocío respectivamente, donde se considera que las composiciones son variables dependientes y la presión la variable independiente. Estas ecuaciones se utilizan para calcular una mejor aproximación de la presión en cada iteración del cálculo.

El procedimiento a seguir es muy similar al que se aplica para calcular temperaturas de saturación y se describe en seguida.

a) Con los valores estimados de las incógnitas y los datos del problema, calcular las constantes de equilibrio iniciales.

b) Antes de iniciar el ciclo iterativo, calcular un nuevo valor de

presión como se indica en los incisos g) a l).

c) Inicio del ciclo iterativo. Calcular una nueva composición para la fase incipiente con la ecuación (II.33) para puntos de burbuja y (II.34) para puntos de rocío.

d) En caso de que sea aplicable, acelerar convergencia con el método de Wegstein.

e) Obtener coeficientes de fugacidad y constantes de equilibrio con las nuevas composiciones.

f) Evaluar la función objetivo con la ecuación (II.3). Si $F_{obj} < \epsilon$, el cálculo termina.

g) Calcular $g(1/P)$ o $g(P)$ (ecuaciones (I.40) o (I.43)) cuando se trata de puntos de burbuja o rocío.

h) En caso de que aplique, calcular el factor de amortiguamiento ϕ para usarlo en el método de Wegstein.

i) Calcular otros valores de constantes de equilibrio dando un pequeño incremento a la presión, para obtener la derivada de $g(1/P)$ o de $g(P)$ respecto a P por diferencias finitas. El incremento de presión es de 0.1 atm cuando P sea mayor a 1 atm y $P/10$ cuando sea menor o igual a 1 atm.

j) Evaluar $g(1/(P+\Delta P))$ o $g(P+\Delta P)$ con las ecuaciones (I.40) o (I.43) según corresponda, utilizando las constantes de equilibrio calculadas en el inciso anterior.

k) Calcular la nueva presión por el método de Newton-Raphson por diferencias finitas, en que para presiones de burbuja se usa la ecuación

$$\frac{1}{P_{i+1}} = \frac{1}{P_i} - \frac{g(1/P)}{g'(1/P)} \quad (\text{II.41})$$

donde

$$g'(1/P) = \frac{g(1/(P+\Delta P)) - g(1/P)}{1/(P+\Delta P) - 1/P} \quad (II.42)$$

y para presiones de rocío la ecuación

$$P_{J+1} = P_J - \frac{g(P)}{g'(P)} \quad (II.43)$$

siendo

$$g'(P) = \frac{g(P+\Delta P) - g(P)}{\Delta P} \quad (II.44)$$

en que J indica el número de la iteración global del cálculo.

l) Limitar el valor de la presión calculada en forma análoga al caso de temperaturas de saturación en dos fases. Es decir, se limita la variación de la presión ($P_{J+1} - P_J$) calculada por el método de Newton-Raphson cuando el valor de la función $g(1/P)$ o $g(P)$ obtenida en el inciso g) no disminuya en iteraciones sucesivas. El criterio aplicado es el mismo que para temperaturas de saturación L-V o L-L. En este caso, la variación máxima de presión permitida entre una iteración y otra es 25 atm. Los límites mínimo y máximo de presión son 0.01 atm y 1000 atm respectivamente.

m) Regresar al inciso c) y repetir la secuencia hasta obtener convergencia. El cálculo termina si el número de iteraciones es mayor al máximo permitido.

Inicialización para el cálculo de presiones de saturación L-V

La estimación inicial de composiciones para el cálculo de presiones de rocío y burbuja L-V se hace en el primer caso con la ecuación (II.15) para la fase líquida y en el segundo con la ecuación (II.16) para el vapor. Para inicializar presión, a la temperatura del sistema se calculan presiones de vapor con la

ecuación (II.14); el valor inicial de presión de burbuja se calcula como

$$P = \sum_1^n (x_1 \cdot P_1^0) \quad (\text{II.45})$$

en tanto que para presión de rocío se usa la expresión

$$P = \sum_1^n (P_1^0 / \gamma_1) \quad (\text{II.46})$$

ecuaciones que se derivan de la ley de Raoult expresada en la forma de la ecuación (II.17).

4. Separación isotérmica L-L-V

En un separador L-L-V se tiene una corriente de alimentación F de composición z_1 que fluye a un tanque a presión y temperatura constantes. Se considera que las corrientes de salida están en equilibrio entre sí y a la misma temperatura y presión del tanque.

Dependiendo de la naturaleza de los componentes y la composición de la mezcla, así como de la temperatura y presión, pueden existir tres fases (dos líquidos y un vapor), dos fases (dos líquidos o un líquido y un vapor) o solamente una fase (un líquido o un vapor).

El problema consiste en encontrar la cantidad y composición de cada fase en equilibrio. El diagrama esquemático de este proceso se muestra en la figura II.2.

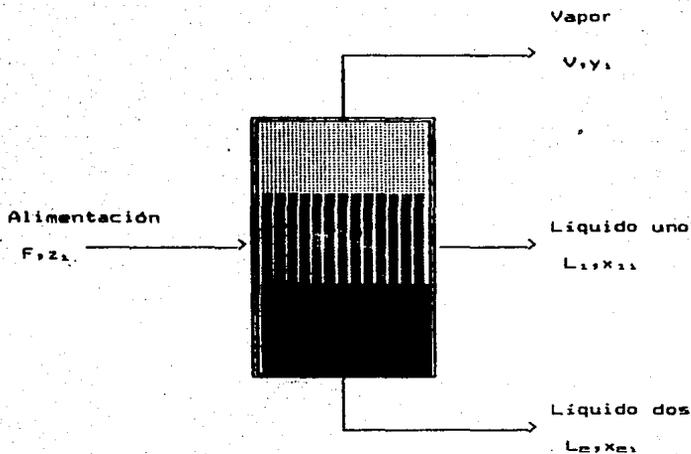


Fig. 11.2 - Diagrama esquemático de un separador de tres fases L-L-V.

Los datos, incógnitas y ecuaciones del problema son:

Datos: T, P, z_1

Incógnitas:

$$\alpha = V/F, \beta = L_1/F, y_{11}, x_{11}, x_{21}$$

Número de incógnitas: $3n+2$

Ecuaciones:

a) Balances de materia

$$y_{11} \cdot \alpha + x_{11} \cdot \beta + x_{21} (1 - \alpha - \beta) = z_1$$

b) Relaciones de equilibrio

$$f_1^L = f_1^V$$

$$f_1^L = f_1^{L1}$$

c) Relaciones adicionales

$$\sum_1^n x_{m1} - \sum_1^n y_{11} = 0$$

$$\sum_1^n x_{m1} - \sum_1^n x_{11} = 0$$

Número de ecuaciones: $3n+2$

Expresando las relaciones adicionales de balance de materia en función de la composición de alimentación, de las constantes de equilibrio y de las relaciones de fase, se obtienen las ecuaciones de trabajo (I.31) y (I.32) presentadas en el capítulo anterior:

El método propuesto es general, por lo que puede utilizarse aún en los casos en que existen menos de tres fases en equilibrio. El algoritmo está diseñado para "eliminar" durante el cálculo alguna fase que no pueda existir a las condiciones especificadas y una vez que se ha eliminado el cálculo continúa sin la posibilidad de "adicionar" esa u otra fase. Por este motivo las composiciones estimadas para los dos líquidos deberán ser contrastantes entre sí para evitar la eliminación prematura de alguna fase.

La secuencia de cálculo es la siguiente:

a) Con los valores estimados de las composiciones de las tres fases calcular valores iniciales de las constantes de equilibrio K_{1V} y K_{1L} .

b) Inicio del cálculo iterativo. Probar si todas las constantes de equilibrio L-L (K_{1L}) son muy cercanas a la unidad. Si esto ocurre implica que las composiciones de los dos líquidos son muy parecidas y el cálculo se reduce a una separación L-V. Esto se

Hácese para evitar problemas de convergencia al calcular α y β en el siguiente inciso.

c) Calcular α y β resolviendo simultáneamente las ecuaciones (I.31) y (I.32) por el método de Newton (ciclo interno) para dos ecuaciones no lineales descrito en la sección A, punto 2 de este capítulo. Las derivadas parciales que se requieren para resolver el sistema de ecuaciones lineales (II.11) y (II.12) son

$$\frac{\partial G_V}{\partial \alpha} = \sum_i \frac{z_i(1-K_{iV})^2}{[1 + \alpha(K_{iV}-1) + \beta(K_{iL}-1)]^2} \quad (II.47)$$

$$\frac{\partial G_V}{\partial \beta} = \sum_i \frac{z_i(1-K_{iV})(1-K_{iL})}{[1 + \alpha(K_{iV}-1) + \beta(K_{iL}-1)]^2} \quad (II.48)$$

$$\frac{\partial G_L}{\partial \alpha} = \sum_i \frac{z_i(1-K_{iV})(1-K_{iL})}{[1 + \alpha(K_{iV}-1) + \beta(K_{iL}-1)]^2} \quad (II.49)$$

$$\frac{\partial G_L}{\partial \beta} = \sum_i \frac{z_i(1-K_{iL})^2}{[1 + \alpha(K_{iV}-1) + \beta(K_{iL}-1)]^2} \quad (II.50)$$

Si en alguna iteración ocurre que el determinante del sistema de ecuaciones lineales es muy pequeño, el cálculo continúa fuera del ciclo interno con los últimos valores de α y β obtenidos en el método de Newton. Esto ocurre con frecuencia cuando los valores iniciales de las composiciones están muy alejados de la solución. Además, si los valores de α y β no convergen en quince iteraciones en el ciclo interno, el cálculo continúa en el inciso siguiente.

d) Si a partir de la tercera iteración global se cumple que $\alpha > 1$ y $\beta < 0$ y $1 - \alpha - \beta < 0$ (lo cual indica que al menos una de las fases líquidas no existe, pero no es posible decidir cual únicamente con los valores de las relaciones de fase), se determina cual es la fase líquida que tiende a desaparecer con mayor facilidad. Esta fase será aquella para la cual la suma de fugacidades de

todos los componentes sea más grande.

e) Si alguna de las relaciones de fase es negativa o mayor que uno, se limita su valor para evitar calcular composiciones negativas. Si se ha eliminado una fase, la relación de fase correspondiente se limita como se explicó para el problema de separación dos fases.

En el caso de tres fases, limitar α como si se tratara de una separación L-V. Con α calcular el valor límite de β y con esta cantidad obtener finalmente β tal que todas las fracciones mol que se calculen sean mayores que cero. Los detalles al respecto se dan más adelante.

f) Probar si se elimina alguna de las fases. Esto ocurre cuando una de las relaciones de fase (α , β o $1-\alpha-\beta$) es menor que cero durante cinco iteraciones consecutivas, eliminándose la fase correspondiente. Por otra parte, si alguna relación de fases es mayor que uno durante cinco iteraciones seguidas, el cálculo termina indicando que sólo existe una fase. Siempre que se elimina una de las fases líquidas, a la otra se le denomina como fase líquida dos.

g) Calcular nuevas composiciones

$$x'_{m1} = \frac{z_1}{1 + \alpha(K_{1V} - 1) + \beta(K_{1L} - 1)} \quad (\text{II.51})$$

$$x'_{11} = x'_{m1} \cdot K_{1L} \quad (\text{II.52})$$

$$y'_{11} = x'_{m1} \cdot K_{1V} \quad (\text{II.53})$$

Si alguna de las fases se ha eliminado, se omite el cálculo de su composición.

h) Normalizar las composiciones calculadas:

$$x_{n+1} = \frac{x'_{n+1}}{\sum_1^n x'_{n+1}} \quad (II.54)$$

$$x_{1+1} = \frac{x'_{1+1}}{\sum_1^n x'_{1+1}} \quad (II.55)$$

$$y_1 = \frac{y_1}{\sum_1^n y_1} \quad (II.56)$$

i) En caso de que sea aplicable, acelerar composiciones de las tres fases con el método de Wegstein.

j) Obtener los coeficientes de fugacidad de todos los componentes en las fases presentes y las constantes de equilibrio (ecuaciones (I.22) y (I.15)).

k) Calcular la función objetivo que corresponda con las ecuaciones (II.2) a (II.4). Si $F_{obj} < \epsilon$, el cálculo termina siempre y cuando no se hayan acelerado composiciones en la iteración actual.

l) De aplicarse, calcular el factor de amortiguamiento para usarlo en el método de Wegstein.

m) Regresar al inciso b) y repetir la secuencia hasta obtener convergencia. En caso de que el número de iteraciones rebase el máximo permitido, el cálculo termina.

Limitación de las relaciones de fase

En el caso de tres fases, limitar α como si se tratara de una separación L-V. Con α calcular el valor límite de β y con esta cantidad obtener finalmente β tal que todas las fracciones mol que se calculen sean mayores que cero, de acuerdo con lo siguiente:

a) Calcular el valor límite de β para todos los componentes con la ecuación

$$\beta_{LIM} = \frac{-\alpha(K_{LV}-1)-1}{K_{LV}-1} \quad (II.57)$$

b) Si $\beta > 0$ (β calculada en el método de Newton), seleccionar el valor menor de β_{LIM} que a su vez sea mayor que β .

c) Si $\beta < 0$, se escoge el valor de β_{LIM} negativo mayor que a su vez sea menor que β .

d) Finalmente, calcular el nuevo valor de β que se usará para obtener nuevas composiciones como se indica en seguida.

e) Si $\beta > 0$ y $1/\beta_{LIM} < \beta$ entonces $\beta = 1 + (\beta_{LIM}-1)/2$

f) Si $\beta > 0$ y $\beta > \beta_{LIM} < 1$ obtener $\beta = \beta_{LIM} - 0.005$

g) Si $\beta < 0$ y $\beta < \beta_{LIM}$ calcular $\beta = \beta_{LIM}/2$

Inicialización para el cálculo de la separación isotérmica L-L-V

En el método propuesto, las composiciones iniciales de las dos fases líquidas se obtienen con el criterio de componentes clave ya visto. Si no se conocen uno o ambos componentes clave, se usa la inicialización planteada para la separación L-L. La composición del vapor se estima considerándolo como un gas ideal y por tanto se aplica la ecuación (II.26), en que se considera una composición global del líquido, que a su vez se toma como la composición de alimentación.

En cuanto a las relaciones de fase α y β , se encontró conveniente fijar β_{INIC} en 0.5 y a partir de este valor calcular α considerando el balance de materia para el componente clave uno (indistintamente podría haberse considerado para el componente

clave dos), esto es,

$$\alpha_{INIC} = \frac{Z_{11} - \beta_{INIC} \cdot X_{111} - X_{211}(1 - \beta_{INIC})}{Y_{11} - \beta_{INIC} \cdot X_{111} - X_{211}(1 - \beta_{INIC})} \quad (II.58)$$

para hacer luego una mejor estimación de β como

$$\beta_{INIC} = 0.5(1 - \alpha_{INIC}) \quad (II.59)$$

5. Temperaturas de saturación L-L-V

En puntos de saturación con tres fases en equilibrio, se considera que dos de ellas están presentes cuando aparece la tercera fase incipiente. Igual que para equilibrio L-V, hay dos posibilidades: puntos de burbuja donde la fase vapor incipiente está en equilibrio con dos fases líquidas y puntos de rocío en los cuales se tiene un líquido y un vapor en equilibrio con otra fase líquida que aparece. En puntos de rocío se puede considerar un caso adicional en que las dos fases líquidas son incipientes y están en equilibrio con el vapor, pero resulta ser una solución particular.

El cálculo de temperaturas de saturación consiste en obtener, para una presión y composición global, la temperatura, la composición de las tres fases en equilibrio y α para puntos de rocío o β para puntos de burbuja.

Los datos, incógnitas y ecuaciones que aparecen en el planteamiento de este tipo de cálculo son:

Datos: P, z_1

Incógnitas:

T, Y_1, X_{111}, X_{211} y la relación de fases correspondiente

β (TB)

α (TR)

Número de incógnitas: $3n+2$

Ecuaciones:

a) Balances de materia

$$x_{11} \cdot \beta + x_{21} (1 - \beta) = z_1 \quad (\text{TB})$$

$$y_1 \cdot \alpha + x_{21} (1 - \alpha) = z_1 \quad (\text{TR})$$

b) Relaciones de equilibrio

$$f_1^{\text{L}} = f_1^{\text{V}}$$

$$f_1^{\text{L}} = f_1^{\text{L}}$$

c) Relaciones adicionales

$$\sum_1 x_{21} - \sum_1 x_{11} = 0 \quad (\text{TB})$$

$$\sum_1 x_{21} - \sum_1 y_1 = 0 \quad (\text{TR})$$

$$g(1/T) = \ln \frac{\sum_1 x_{11} \cdot \sum_1 x_{21}}{\sum_1 y_1}$$

Número de ecuaciones: $3n+2$

Las expresiones de balance de materia para cada caso se obtienen de sustituir $\alpha=0$ o $\beta=0$ en la ecuación (I.21) para puntos de burbuja o rocío, respectivamente. La función $g(1/T)$ se utiliza para calcular la temperatura por el método de Newton-Raphson por diferencias finitas, mientras que las relaciones adicionales de sumas de composición se emplean para obtener la relación de fase correspondiente.

Originalmente se desarrolló un algoritmo con una estructura similar a la de los otros cálculos que se han tratado, en la cual se aceleran las composiciones de las tres fases. Sin embargo, se encontró que la aplicación del método de Wegstein no ayudaba a acelerar la convergencia, llegándose a la solución en más o menos el mismo número de iteraciones. También se probó la aceleración

de composiciones de solamente dos fases (L₁ y L₂, L₁ y V, L₂ y V) o sólo una fase, con resultados similares. Finalmente se modificó la estructura del programa y se eliminó por completo el método de Wegstein obteniéndose mejores resultados para los sistemas probados.

La secuencia de cálculo es la siguiente:

a) Inicio del ciclo iterativo. Con los datos del problema y los valores estimados de composición, calcular las constantes de equilibrio L-V y L-L.

b) Ciclo interno. Calcular α o β según corresponda, resolviendo la ecuación (I.34) o (I.35) por el método de Newton-Raphson. Si en quince iteraciones el valor de α o β no converge, el cálculo continúa en el siguiente inciso.

c) Para evitar que alguna de las fracciones mol calculadas sea negativa, limitar el valor de α o β obtenido en el inciso anterior cuando sea menor que cero o mayor que uno. El procedimiento es el mismo que se emplea para la separación de dos fases. Para puntos de burbuja β se limita utilizando K_{L1} y para puntos de rocío se limita α con K_{LV} .

d) Si ocurre que durante cinco iteraciones consecutivas α o β están fuera del intervalo $[0,1]$, el cálculo termina. Esto puede significar dos cosas: que no existen tres fases a las condiciones especificadas o que se tienen dos fases incipientes en lugar de una.

e) Calcular nuevas composiciones de las tres fases. Para puntos de burbuja obtener

$$x'_{e1} = \frac{z_1}{\beta(K_{L1}-1)} \quad (II.60)$$

y para puntos de rocío

$$x'_{a1} = \frac{z_a}{\alpha(K_{LV}-1)} \quad (\text{II.61})$$

Las composiciones x'_{a1} y y'_a se obtienen a partir de las ecuaciones (II.52) y (II.53) ya vistas.

f) Calcular la función objetivo con la ecuación (II.4). Si $F_{\text{obj}} < \epsilon$, el cálculo termina.

g) Calcular $g(1/T)$ con la ecuación (I.36).

h) Obtener otros valores de las constantes de equilibrio con la misma composición que en el inciso a) pero con una temperatura $T + \Delta T$ para calcular la derivada de $g(1/T)$ por diferencias finitas. ΔT se toma como 1 °K.

i) Si el valor de α o β es menor que cero o mayor que uno, se limita nuevamente igual que en el inciso c) para evitar argumentos negativos al evaluar $g(1/(T+\Delta T))$.

j) Con las constantes de equilibrio obtenidas en el inciso h) y aplicando las mismas ecuaciones usadas en el inciso e) para calcular composiciones, evaluar $g(1/(T+\Delta T))$ con la ecuación (I.36).

k) Calcular la nueva temperatura aplicando el método de Newton-Raphson calculando la derivada por diferencias finitas (ver el inciso k) del procedimiento de cálculo de temperaturas de saturación L-V y L-L).

l) Fin del ciclo iterativo. Limitar el valor de la temperatura calculada de la misma manera como se hace para temperaturas de saturación L-V y L-L.

m) Normalizar las composiciones calculadas en el inciso e)

n) Regresar al inciso a) para evaluar constantes de equilibrio

con los resultados obtenidos en la iteración actual y continuar el cálculo hasta obtener convergencia. Si el número de iteraciones excede al máximo permitido, el cálculo termina.

Inicialización para el cálculo de temperaturas de saturación L-L-V

Después de hacer distintas pruebas para los sistemas estudiados en que se presenta equilibrio líquido-líquido-vapor, se encontró que la mejor forma de estimar idealmente temperaturas de rocío y burbuja en tres fases es empleando siempre una inicialización de temperatura de burbuja L-V. Esto se hace independientemente del tipo de cálculo de saturación, tomándose una composición global de líquido igual a la alimentación.

Esto se hizo porque en ocasiones, para cálculos de temperatura de rocío en tres fases, el valor de temperatura generado idealmente considerando la inicialización de temperatura de rocío L-V resultaba demasiado alto con respecto a la solución. Como consecuencia, con los valores iniciales de composición obtenidos se estaba en condiciones en que existe únicamente la fase vapor y el algoritmo de cálculo de temperatura de saturación daba una solución errónea en que se indicaba solamente la presencia de esta fase, es decir, $\alpha > 1$. Al considerar como valor inicial la temperatura de burbuja L-V, que es siempre menor que la de rocío a una presión dada, es más factible tener condiciones iniciales en que existen por lo menos un líquido y un vapor. Con esto es más probable que el algoritmo de cálculo de temperatura de saturación L-L-V evolucione correctamente hacia la solución.

Para puntos de burbuja, la composición inicial del vapor se estima con la ecuación (II.26) (a través del programa ITLV). La inicialización de composiciones para las dos fases líquidas se hace con el criterio de componentes clave (mediante el programa IFLL si no se tienen los componentes clave). El valor de β se fija en 0.5 y no es relevante, puesto que se obtiene a partir de la temperatura y la composición al inicio del algoritmo de cálculo de temperaturas de saturación tres fases.

Cuando se trata de puntos de rocío, las composiciones del vapor y del líquido dos, así como el valor de α , se obtienen idealmente con el programa de inicialización para el cálculo de la separación isotérmica L-V (programa IFLV). Para la fase líquida incipiente (líquido uno), la composición se estima con el criterio de componente clave, de modo que si éste no se conoce se calcula (con el programa ITLL) usando la composición inicial obtenida para el líquido dos.

6. Presiones de saturación L-L-V

El cálculo de presiones de saturación en tres fases es análogo al de temperaturas de saturación L-L-V, sólo que en este caso la temperatura y la composición global son conocidas y las variables a determinar son la presión, la composición de las tres fases en equilibrio y la proporción molar de las fases no incipientes, es decir, α para puntos de rocío o β para puntos de burbuja.

Los datos, incógnitas y ecuaciones necesarios para resolver este cálculo son:

Datos: T, z_1

Incógnitas:

P, y_1, x_{11}, x_{21} y la relación de fases correspondiente

β (PB)

α (PR)

Número de incógnitas: $3n+2$

Ecuaciones:

a) Balances de materia

$$x_{11} \cdot \beta + x_{21}(1 - \beta) = z_1 \quad (\text{PB})$$

$$y_1 \cdot \alpha + x_{21}(1 - \alpha) = z_1 \quad (\text{PR})$$

b) Relaciones de equilibrio

$$f_1^{L-V} = f_1^V$$

$$f_1^{L-L} = f_1^{L-L}$$

c) Relaciones adicionales

$$\sum_k x_{k1} - \sum_k x_{k2} = 0 \quad (PB)$$

$$\sum_k x_{k1} - \sum_k y_k = 0 \quad (PR)$$

$$g(1/P) = \ln \frac{\sum_k x_{k1} \cdot \sum_k x_{k2}}{\sum_k y_k}$$

Número de ecuaciones: $3n+2$

La función $g(1/P)$ se utiliza para calcular la nueva presión en cada iteración con el método de Newton-Raphson por diferencias finitas. Las relaciones adicionales de sumas de composición se aplican para calcular la relación de fase correspondiente.

El procedimiento propuesto para cálculo de presiones de burbuja y rocío L-L-V es esencialmente el mismo que se usa para calcular temperaturas de saturación L-L-V y las consideraciones hechas en este caso son también válidas para el caso de presiones.

La secuencia de cálculo se describe a continuación:

a) Inicio del ciclo iterativo. Calcular las constantes de equilibrio L-V y L-L.

b) Ciclo interno. Calcular α o β según el tipo de cálculo, resolviendo las ecuaciones (I.34) o (I.35) por el método de Newton-Raphson. Si en quince iteraciones el valor de la relación de fase correspondiente no converge, continuar en el siguiente inciso.

c) Para evitar que alguna de las composiciones a calcular en el

inciso e) sea negativa, limitar el valor de α o β obtenido en el inciso anterior cuando sea menor que cero o mayor que uno. El procedimiento es el mismo que se emplea en la separación de dos fases. Para presiones de burbuja β se limita utilizando los valores de K_{iL} y para presiones de rocío α se limita con K_{iV} .

d) Si ocurre que durante cinco iteraciones consecutivas α o β están fuera del intervalo $[0,1]$, el cálculo termina. Esto indica que no existen tres fases a las condiciones especificadas o que hay dos fases incipientes en vez de una.

e) Calcular nuevas composiciones de las tres fases usando la ecuación (II.60) para puntos de burbuja, la (II.61) para puntos de rocío y además las ecuaciones (II.52) y (II.53).

f) Obtener el valor de la función objetivo mediante la ecuación (II.4). Si $F_{obj} < \epsilon$, el cálculo termina.

g) Calcular $g(1/P)$ mediante la ecuación (I.37).

h) Calcular nuevos valores de las constantes de equilibrio L-V y L-L con la misma composición usada en el inciso a), pero a una presión igual a $P+\Delta P$, donde ΔP es 0.1 atm si P es mayor de 1 atm y $P/10$ si es menor.

i) Si el valor de α o β es menor que cero o mayor que uno, se limita de la misma forma que en el inciso c) para evitar argumentos negativos al evaluar $g(1/(P+\Delta P))$.

j) Con las constantes de equilibrio calculadas en el inciso h) y usando las ecuaciones empleadas en el inciso e) para calcular composiciones, evaluar $g(1/(P+\Delta P))$ con la ecuación (I.37).

k) Calcular la nueva presión aplicando el método de Newton-Raphson. La derivada se calcula numéricamente por diferencias finitas (ver el inciso b) del procedimiento de cálculo de presiones de saturación L-V y L-L).

l) Fin del ciclo iterativo. Limitar el valor de la presión calculada aplicando los mismos criterios usados en el cálculo de presión de saturación dos fases.

m) Normalizar las composiciones calculadas en el inciso e)

n) Regresar al inciso a) para evaluar constantes de equilibrio con los resultados obtenidos en la iteración actual y continuar el procedimiento hasta obtener convergencia. El cálculo termina si el número de iteraciones excede al máximo fijado.

Inicialización para el cálculo de presiones de saturación L-L-V

El método propuesto en este caso es muy similar al de inicialización de temperatura de saturación L-L-V. También se vio que la manera más adecuada de estimar presiones de burbuja y rocío es calculando la presión como presión de burbuja L-V en forma ideal (con el programa IPLV), tomando un solo líquido con composición global igual a la de alimentación. La razón por la que se optó por esta forma de inicializar presión es la misma que la explicada para inicializar temperaturas de saturación en tres fases. Puesto que a una temperatura dada la presión de burbuja L-V es mayor que la de rocío, al tomar la primera como valor inicial de presión de saturación en tres fases se generan valores de las incógnitas en condiciones en que es más probable que exista más de una fase. Con esto se asegura la obtención de una solución correcta.

En puntos de burbuja, la composición del vapor se obtiene idealmente (con el programa IPLV) y las composiciones de los dos líquidos por componentes clave (con el programa IFLL si no se conocen ambos). El valor de β se inicializa en 0.5 y como se dijo para el caso de temperatura, este valor no es muy importante puesto que se obtiene al inicio del cálculo.

Para puntos de rocío, las composiciones del vapor, del líquido dos y la α se estiman usando la inicialización de la separación L-V (programa IFLV) y la composición del líquido

incipiente mediante un componente clave (usando el programa ITLL cuando no se conoce).

Capítulo III

APLICACIONES Y RESULTADOS

El principal problema que se encontró al seleccionar los sistemas para probar los algoritmos propuestos, fue que la información disponible en la literatura consultada sobre parámetros de interacción binaria para calcular las propiedades con las ecuaciones de Soave-Redlich-Kwong y Peng-Robinson es limitada, en especial para sistemas en que se presenta equilibrio L-L y L-L-V.

Los sistemas para los cuales se reportan parámetros $k_{1,2}$ fueron estudiados empleando los valores encontrados. Para aquellos sistemas en que se usan otros modelos para describir el equilibrio de fases (como coeficientes de actividad) o en que se usan las ecuaciones de SRK o PR sin reportar valores de $k_{1,2}$, se optó por dar valores adecuados a estas variables para "generar" zonas de inmiscibilidad líquido-líquido, parcial o total, o regiones de tres fases, dando lugar a sistemas hipotéticos que son útiles para probar los algoritmos, aunque no representen una situación real.

Para equilibrio L-V, existen fuentes de datos para estos parámetros [3] a [6], [27], [29]. Sin embargo, como mencionan Cha y Prausnitz [30], la información de parámetros de interacción binaria para ELV no es suficiente para predecir satisfactoriamente ELL (y por tanto tampoco ELLV). Para obtener coeficientes de interacción binaria para ELL hay que ajustarlos a partir de datos experimentales y estos parámetros introducen algo de error cuando se utilizan para calcular ELV.

Por tanto, de los ejemplos que se presentan, algunos son sistemas hipotéticos; otros son sistemas que utilizan otros autores para hacer cálculos de equilibrio con ecuaciones de estado y constituyen sistemas reales. En total se incluyen resultados para diez sistemas diferentes que son los más representativos para ejemplificar los algoritmos desarrollados. Aunque se probaron además otros sistemas similares a los presentados, no se incluyen puesto que dan resultados análogos.

Los programas de cálculo de equilibrio y de inicialización se presentan en el apéndice C y en este capítulo frecuentemente se hace mención a ellos. Estos se probaron en forma exhaustiva para el tipo de equilibrio característico de cada sistema y por razones de espacio no se presentan todos los resultados, sino sólo los más importantes. Estos resultados se dan para cada sistema por separado, y se pretende mostrar algunos de los aspectos más importantes de cada cálculo con el fin de dar una idea clara de las posibilidades y limitaciones de los algoritmos propuestos.

Todas las propiedades de componentes puros como propiedades críticas, factor acéntrico y constantes de la ecuación de Cp se tomaron del apéndice A del libro de Reid et al. [27]. Las unidades de temperatura y presión empleadas en todos los cálculos son °K y atm, respectivamente. La energía de Gibbs está expresada en calorías/gmol, de modo que el Cp debe darse en cal/gmol°K. Para cada sistema se dan los parámetros de interacción binaria utilizados y cuando alguno es igual a cero, no se incluye.

A. Sistema etano(1)-heptano(2) (ELV)

Se tomó éste como primer sistema para hacer cálculos de ELV utilizando la ecuación de SRK. La composición global con la que se trabajó es:

componente	fracción mol
1 etano	0.77
2 heptano	0.23

En la tabla III.1 se presentan los resultados obtenidos en el cálculo de temperaturas de saturación L-V y en la tabla III.2 para el cálculo de presiones. En ambos casos se utilizó el método de Wegstein cada dos iteraciones con amortiguamiento y una convergencia de 0.0005, inicializando en forma automática. El punto crítico experimental para esta composición es 85.92 atm y 410 °K de acuerdo con la figura 8-8 de Smith y van Ness [31]. En la gráfica 1 se muestra el diagrama P-T obtenido.

TABLA III.1 Sist. etano-heptano: Temps. de saturación L-V Wegstein cada 2 iteraciones con amortiguamiento

P	T	x_1	y_1	it
	T de burbuja			
1	189.81	0.77	0.99999	1
5	228.48	0.77	0.99996	1
10	251.18	0.77	0.99983	1
20	279.64	0.77	0.99908	1
30	300.29	0.77	0.99687	2
40	318.63	0.77	0.99063	2
50	334.83	0.77	0.98171	2
60	350.76	0.77	0.96598	3
70	367.71	0.77	0.94176	4
80	388.37	0.77	0.89542	6
82	420.88 ^a	0.77	0.80914	13
84	400.34	0.77	0.85345	20
86	407.45	0.77	0.76868	4
	T de rocío			
1	322.34	0.01849	0.77	2
5	366.82	0.05675	0.77	2
10	392.61	0.09493	0.77	3
20	417.70	0.16441	0.77	3
30	431.74	0.23219	0.77	3
40	440.27	0.30157	0.77	5
50	445.03	0.37382	0.77	4
60	446.60	0.45141	0.77	5
70	444.71	0.53862	0.77	9
80	437.39	0.64925	0.77	4
82	434.31	0.67147	0.77	6
84	429.76	0.69883	0.77	7
86	423.24	0.73976	0.77	13

^a Solución incorrecta correspondiente a un punto dentro de la región de dos fases

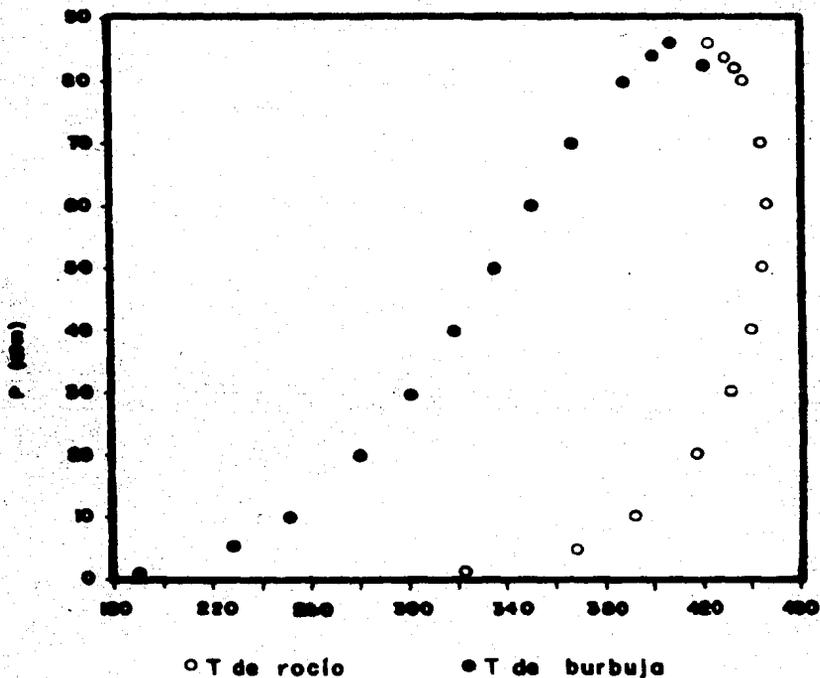
A presiones bajas y moderadas, todos los cálculos convergen en pocas iteraciones, puesto que el sistema se comporta en forma prácticamente ideal. Sin embargo, a medida que las condiciones se acercan al punto crítico, los cálculos requieren cada vez más iteraciones y en ocasiones se obtienen resultados erróneos, como es el caso del cálculo de la temperatura de burbuja a 82 atm (tabla III.1), en que se obtiene como resultado un punto dentro de la región de dos fases. Esto se debe a que la inicialización se hace suponiendo comportamiento ideal, lo cual deja de ser

aplicable en la cercanía del punto crítico. Si se inicializa el cálculo con los resultados de un punto anterior (más alejado del punto crítico), empleando inicialización secuencial, se obtiene una solución correcta.

TABLA III.2 Sist. etano-heptano: Presiones de saturación L-V Wegstein cada dos iteraciones con amortiguamiento

T	P	x_1	y_1	it
P de burbuja				
200	1.64	0.77	0.99999	1
220	3.71	0.77	0.99998	1
240	7.24	0.77	0.99991	1
260	12.63	0.77	0.99967	1
280	20.15	0.77	0.99897	2
300	29.85	0.77	0.99691	2
320	40.82	0.77	0.99015	2
340	53.27	0.77	0.97727	4
360	65.58	0.77	0.95369	4
380	76.34	0.77	0.91524	7
400	83.92	0.77	0.85287	12
405	84.16	0.77	0.79726	4
410	85.26	0.77	0.78635	5
P de rocío				
340	1.94	0.02911	0.77	2
360	3.80	0.04662	0.77	3
380	6.98	0.07245	0.77	3
400	12.28	0.11125	0.77	4
420	21.32	0.17340	0.77	5
440	39.58	0.29870	0.77	6
442	42.89	0.32210	0.77	7
444	47.89	0.35247	0.77	7
446	53.73	0.40211	0.77	8

En la tabla III.3 se comparan los resultados de cálculos de temperatura de saturación obtenidos aplicando el método de Wegstein y sin emplearlo. Se observa que a altas presiones se reduce considerablemente el número de iteraciones cuando se usa este método, y en algunos casos ayuda a obtener una solución correcta.



GRAFICA I.

DIAGRAMA P-T (ELV)
 SISTEMA ETANO-HEPTANO
 ECUACION SRK

TABLA III.3		Sist. etano-heptano: Temps. de saturación L-V Comparación de cálculos con y sin Wegstein			
		Wegstein cada 2 it con amortiguamiento		Sin Wegstein	
P	T	it	T	it	
	T de burbuja				
60	350.76	3	350.76	3	
70	367.70	4	367.70	5	
80	388.37	8	388.36	11	
82	420.88 ^a	13	425.67 ^a	46	
84	400.34	20	400.29	15	
86	407.45	4	416.36 ^a	15	
	T de rocío				
60	446.60	5	446.60	5	
70	444.15	9	444.70	13	
80	437.40	4	434.62 ^a	3	
82	434.31	6	434.32	18	
84	429.76	7	411.47 ^a	50	
86	423.24	13	419.79 ^a	16	

^a Solución incorrecta correspondiente a un punto dentro de la región de dos fases

Se hicieron también cálculos de separación instantánea L-V en distintas zonas del diagrama usando autoinicialización. En este caso se observa la misma tendencia que en el cálculo de puntos de saturación: en condiciones alejadas del punto crítico los cálculos convergen en pocas iteraciones (de 4 a 8) y en puntos cercanos al crítico tardan entre 10 y 15. También se dan casos en condiciones muy cercanas al punto crítico para los cuales el programa FLASH2F indica que existe sólo una fase cuando debería marcar dos fases. Con una mejor inicialización es posible obtener el resultado correcto.

B. Sistema $C_1(1)-C_2(2)-C_3(3)-nC_4(4)-nC_5(5)-nC_6(6)-nC_7(7)-N_2(8)$
(ELV)

Gundersen [32], emplea este sistema para probar un método de cálculo para la separación L-V aplicando la ecuación de SRK. Con el fin de comparar su algoritmo con el que aquí se propone (usando también la ecuación de SRK), se efectuaron algunos cálculos con la siguiente composición global:

componente	fracción mol
1 metano	0.7280
2 etano	0.0546
3 propano	0.0302
4 n-butano	0.0307
5 n-pentano	0.0688
6 n-hexano	0.0438
7 n-heptano	0.0375
8 nitrógeno	0.0054

Todos los parámetros de interacción se tomaron iguales a cero. En la tabla III.4 se presentan los resultados obtenidos con el programa FLAM2F usando autoinicialización, con una convergencia de 0.0005 y se comparan con los resultados reportados por Gundersen. Las diferencias en los valores de α son pequeñas y los cálculos hechos con el algoritmo propuesto convergen en casi todos los casos en menos iteraciones. En el artículo mencionado no se da el número exacto de iteraciones para cada punto, sino un intervalo de iteraciones dependiendo del nivel de presión.

Para este sistema no se presenta el diagrama P-T debido a que tiene una forma similar al del sistema etano-heptano mostrado.

TABLA III.4

Sistema C₁-C₂-C₃-nC₄-nC₅-nC₆-nC₇-N₂
Vaporización isotérmica L-V

P	T	Algoritmo propuesto		Datos reportados por Gundersen	
		α	it	α	it
1	100	0.0000	3	0.0000	2-4
1	100	0.7741	2	0.7725	2-4
1	260	0.9018	2	0.8864	2-4
1	340	1.0000	5	1.0000	2-4
8	140	0.0000	5	0.0000	2-4
8	220	0.7573	2	0.7566	2-4
8	300	0.8800	2	0.8693	2-4
8	380	1.0000	4	1.0000	2-4
32	100	0.0000	6	0.0000	2-4
32	260	0.7258	4	0.7251	2-4
32	340	0.8706	4	0.8618	2-4
32	400	1.0000	4	1.0000	2-4
120	250	0.0000	8	0.0000	8-12
120	320	0.6321	6	0.6178	8-12
120	400	1.0000	8	1.0000	8-12
160	200	0.0000	10	0.0000	12-30
160	320	0.5068	8	0.4806	12-30
160	360	0.8062	8	0.7739	12-30
160	370	0.9110	10	0.8934	12-30
172	300	0.0000	10	0.0000	12-30
172	320	0.3980	8	0.3500	12-30
172	340	0.6206	8	0.5722	12-30
172	360	0.9757	8	1.0000	12-30

C. Sistema C₁(1)-C₂(2)-C₃(3)-nC₄(4)-nC₅(5)-nC₆(6)-N₂(7) (ELV)

Este sistema lo presenta Michelsen [20] en un artículo donde discute algunos problemas de la separación isotérmica L-V cuando se utilizan ecuaciones de estado cúbicas. Sin embargo, no reporta valores de los parámetros de interacción binaria.

Para los cálculos efectuados se usaron los parámetros que dan Reid et al. [27] para la ecuación de SRK. La composición y los parámetros de interacción son:

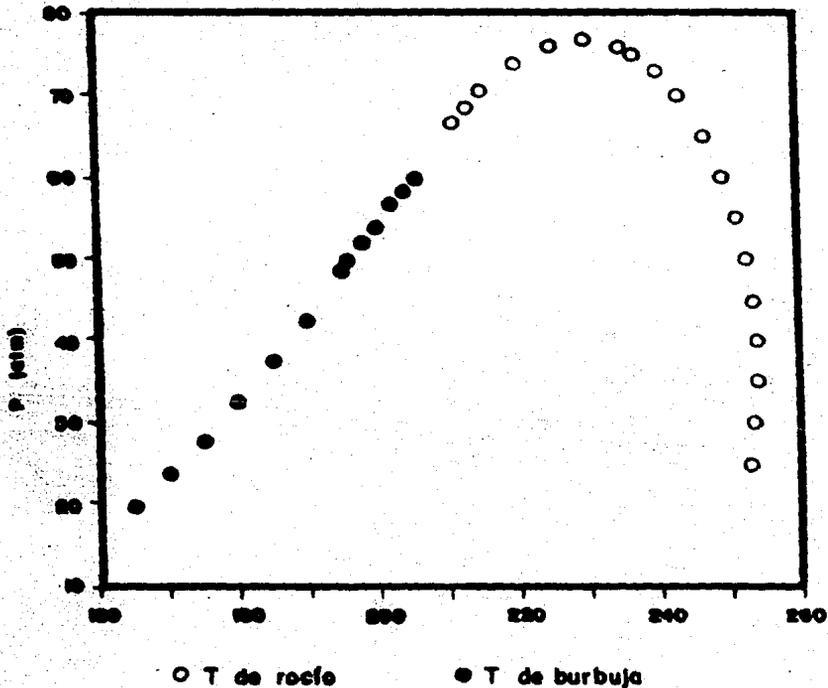
componente	fracción mol	k ₁
1 metano	0.9430	0.02
2 etano	0.0270	0.06
3 propano	0.0074	0.08
4 n-butano	0.0049	0.08
5 n-pentano	0.0027	0.08
6 n-hexano	0.0010	0.08
7 nitrógeno	0.0140	0.00

En la gráfica 2 está trazado el diagrama P-T para este sistema. Se observa que las líneas de rocío y burbuja no alcanzan a unirse. Esto se debe a que los cálculos de saturación L-V dan resultados erróneos obteniéndose puntos "metidos" dentro de la región de dos fases o a que se obtienen valores extrapolados del factor de compresibilidad para el líquido. Esto indica que existe un punto crítico en esa zona, lo que concuerda aproximadamente con el punto crítico reportado por Michelsen (203.125 °K, 58.108 atm) calculado para el modelo de SRK. El diagrama mostrado por este autor, aunque es similar al obtenido, no coincide exactamente debido a la diferencia en los valores de k₁.

Por la posición del punto crítico, se presenta una región amplia de comportamiento retrógrado en la cual a una presión existen dos temperaturas de rocío. Para obtener toda la curva de rocío es necesario usar inicialización secuencial más o menos a partir de 235 °K y calcular presiones de saturación a temperaturas cada vez menores.

En la tabla III.5 se comparan las iteraciones efectuadas en cálculos de temperaturas de saturación con y sin método de Wegstein para una convergencia de 0.001. En este caso, no se observa ninguna diferencia significativa excepto para el punto de 55 atm para el cual, cuando no se aplica el método de Wegstein, se obtiene una solución incorrecta, lo que se evita usando este método aunque se requieran algunas iteraciones más.

Finalmente, en la tabla III.6 se muestran los resultados obtenidos en cálculos de la separación isotérmica L-V para distintos puntos del diagrama de fases utilizando el método de Wegstein y sin él, con una convergencia de 0.001 e inicializando



GRAFICA 2.

DIAGRAMA P-T (ELV)

SISTEMA $C_1-C_2-C_3-nC_4-nC_5-nC_6-nC_7-N_2$

ECUACION SRK

con el programa IFLV.

TABLA III.5 Sistema C ₁ -C ₂ -C ₃ -nC ₄ -nC ₅ -nC ₆ -N ₂ : Temperaturas de saturación L-V Comparación de cálculos con y sin método de Wegstein				
P	Wegstein cada 2 it con amortiguamiento		Sin Wegstein	
	T	it	T	it
	T de burbuja			
30	177.62	2	177.62	2
40	187.52	2	187.52	2
50	196.41	3	196.41	3
55	200.98	11	204.40 ^a	4
	T de rocío			
30	253.41	4	253.41	4
45	253.52	5	253.52	5
60	249.38	7	249.38	7
70	243.12	7	243.12	9

^a Solución incorrecta correspondiente a un punto dentro de la región de dos fases.

Para este caso, el método de Wegstein ayuda considerablemente a acelerar la convergencia y en algunos casos se reduce casi a la mitad el número de iteraciones respecto a los cálculos hechos sin aplicar este método. La solución incorrecta que se obtiene en dos de los puntos se debe a una mala inicialización. El primero (P=80 atm, T=170 °K) se encuentra arriba del punto crítico, por lo que el resultado correcto es $\alpha=1$. La inicialización automática calcula composiciones tales que el algoritmo indica sólo la presencia de un líquido desde las primeras iteraciones y no llega a la solución correcta. Para el segundo punto (P=57.5 atm, T=205 °K) el programa calcula $\alpha=1$, cuando en el diagrama se ve que corresponde a un punto dentro de la región de dos fases, debido a la cercanía del punto crítico.

TABLA III.6 Sistema C ₁ -C ₂ -C ₃ -nC ₄ -nC ₅ -nC ₆ -N ₂ Separación isotérmica L-V						
Wegstein cada 2 it con amortiguamiento				Sin Wegstein		
T	P	α	it	α	it	
160	40	0.0000	6	0.0000	6	
170	80	0.0000 ^a	5	0.0000 ^a	5	
177	30	0.0000	7	0.0000	7	
178	30	0.0021	8	0.0066	8	
179	30	0.3167	4	0.3319	7	
180	25	0.8675	6	0.8674	9	
200	45	0.9015	6	0.9016	10	
205	57.5	1.0000 ^b	5	1.0000 ^b	5	
206.5	57.5	0.9093	8	0.9088	16	
208	60	0.9235	10	0.9286	17	
210	57.5	0.9468	8	0.9469	13	
222.5	72.5	0.9929	6	0.9930	11	
225	40	0.9870	6	0.9870	6	
225	65	0.9863	6	0.9863	9	
230	75	0.9978	6	0.9978	9	
240	20	0.9973	4	0.9973	3	
245	45	0.9970	4	0.9970	5	
250	55	0.9995	4	0.9995	5	
265	25	1.0000	3	1.0000	3	
270	75	1.0000	5	1.0000	5	

^a Solución incorrecta que indica $\alpha=0$ debiendo ser $\alpha=1$

^b Solución incorrecta que indica un punto fuera de la región de dos fases

D. Sistema isobutano(1)-dióxido de carbono(2) (ELV)

Este sistema se estudió utilizando también la ecuación de SRK. Joulia et al. [23] prueban un método para el cálculo de la separación isotérmica (al que llaman método híbrido) para este sistema a 377.6 °K variando la composición global y la presión. El parámetro de interacción que reportan es $k_{12}=0.168$.

En la tabla III.7 se presentan los resultados obtenidos con el programa FLASH2F aplicando el método de Wegstein cada dos iteraciones con amortiguamiento y convergencia de 0.0005. Se comparan los valores de α y el número de iteraciones requeridas

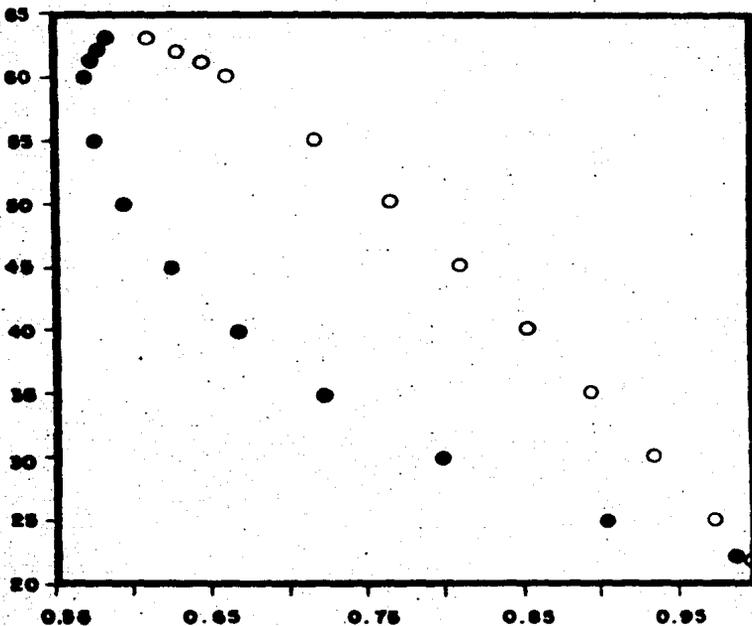
para ambos métodos.

TABLA III.7 Sistema isobutano-bióxido de carbono Separación isotérmica L-V T=377.6 °K.							
P	z ₁	Algoritmo propuesto, Wegstein cada 2 it con amortiguamiento				Método híbrido	
		α	it	x ₁	y ₁	α	it
25	0.95	0.3398	4	0.9736	0.9042	0.3359	4
25	0.60	1.0000	4	---	0.6000	1.0000	5
30	0.90	0.2532	4	0.9342	0.7991	0.2488	6
35	0.90	0.0000	6	0.9000	---	0.0000	8
35	0.80	0.5517	6	0.8942	0.7235	0.5466	9
40	0.80	0.2868	6	0.8533	0.6675	0.2798	10
45	0.70	0.6002	6	0.8110	0.6260	0.5929	14
50	0.70	0.3894	6	0.7665	0.5957	0.3802	11
50	0.60	0.9744	6	0.7665	0.5956	0.9719	12
55	0.70	0.1299	8	0.7183	0.5774	0.1087	13
60	0.60	0.6818	8	0.6611	0.5715	0.6774	19
60	0.65	0.1247	8	0.6612	0.5716	0.0791	16
61	0.62	0.3730	10	0.6463	0.5757	0.3281	18
62	0.60	0.5987	10	0.6296	0.5802	0.5844	22
63	0.60	0.4254	10	0.6109	0.5853	0.0000	27
63	0.59	0.8197	10	0.6108	0.5854	1.0000	24
70	0.60	0.0000	8	---	0.6000	0.0000	10

- Solución incorrecta

El algoritmo propuesto da resultados similares al de Jouliá et al. pero en un número menor de iteraciones. Sólo para los puntos calculados a 63 atm se obtienen resultados distintos. El de z₁=0.6 converge con los factores de compresibilidad del líquido y del vapor muy parecidos entre sí, y las constantes de ELV cercanas a uno. Si el punto de z₁=0.59 se resuelve con una convergencia de 0.00001 da un resultado correcto con α=1 y con menor energía de Gibbs que para el resultado de la tabla.

En la gráfica 3 se muestra el diagrama P-composición trazado con los datos de la tabla III.7.



Fraccion mol de isobutano (X_1 o Y_1)

○ X_1

● Y_1

GRAFICA 3.

DIAGRAMA P-Z (ELV)

SIST. ISOBUTANO - CO₂

ECUACION SRK

T = 377.6 K

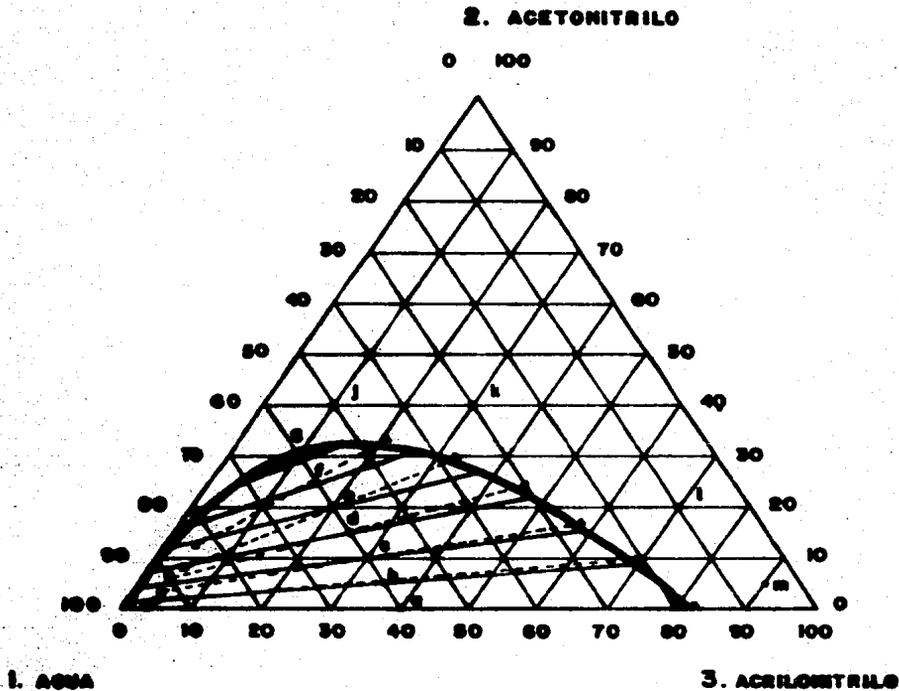
E. Sistema agua(1)-acetonitrilo(2)-acrilonitrilo(3) (ELL)

Este sistema se utiliza comunmente para ejemplificar los métodos de cálculo de ELL encontrados en la literatura. Sin embargo, todos usan algún modelo de coeficientes de actividad para calcular constantes de equilibrio. Para poder usar alguna de las ecuaciones de estado mencionadas, se ajustaron los parámetros de interacción binaria a partir de dos de los puntos que calculan Prausnitz et al. [19] usando el modelo de NRTL de coeficientes de actividad. Se logró obtener un diagrama muy parecido pero no se pudo ajustar en forma exacta debido a la limitación de la regla de mezclado clásica cuando se aplica a este tipo de sistemas. La forma del diagrama obtenido se compara con los datos que reportan estos autores en la gráfica III.4. Los cálculos se efectuaron a una atmósfera y 333 °K con los siguientes parámetros de interacción binaria para la ecuación de SRK: $k_{12} = -0.32$, $k_{13} = -0.079$, $k_{23} = -0.162$.

Los resultados para cálculos de la separación isotérmica L-L para distintas composiciones de alimentación están dados en la tabla III.8. Estos cálculos se hicieron aplicando el método de Wegstein cada dos iteraciones con amortiguamiento y convergencia igual a 0.0005, usando componentes clave 3 y 1 para la fase uno y dos respectivamente. Estas composiciones están trazadas en la gráfica 4 donde se observa que este sistema presenta un punto de solubilidad crítica. Conforme la composición especificada se acerca más a este punto, el número de iteraciones requerido para alcanzar convergencia aumenta considerablemente.

Al comparar los resultados obtenidos al usar distintas frecuencias en el método de Wegstein con y sin amortiguamiento y sin Wegstein (tabla III.9), se observa lo siguiente: a) el método de Wegstein ayuda sensiblemente a obtener la solución, en especial en puntos cercanos al punto de solubilidad crítica; b) si se aplica el método de Wegstein, es mejor usarlo con amortiguamiento; c) en términos generales, es mejor usar una frecuencia de aplicación de dos que de tres.

En la selección se componentes clave, el programa IFLL calcula 1 y 3 cuando no se usa el criterio de composición. Si se



▲ Puntos calculados por Prausnitz et. al.

GRAFICA 4. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO L-L
 SIST. AGUA - ACETONITRILLO - ACRILONITRILLO
 ECUACION SRK
 T = 333° K P = 1 atm

aplica el criterio de composición, el programa selecciona 3 como segundo componente clave cuando el de mayor composición es el 1 y selecciona 1 cuando el de mayor composición es 3. Puesto que en la zona de dos fases el componente de mayor composición es 1 ó 3, el criterio de mayor composición siempre resulta adecuado.

TABLA III.8		Sistema agua-acetonitrilo-acrilonitrilo: Separación isotérmica L-L T=333 °K, P=1 atm Wegstein cada 2 it con amortiguamiento						
Pt	Z ₁	Z ₂	X ₁₁	X ₁₂	X ₂₁	X ₂₂	β	it
a	0.6	0.0	0.1843	0.0000	0.9998	0.0000	0.490	4
b	0.6	0.05	0.2176	0.0856	0.9845	0.0153	0.501	7
c	0.6	0.1	0.2562	0.1580	0.9602	0.0392	0.512	8
d	0.6	0.15	0.3012	0.2212	0.9263	0.0723	0.522	10
e	0.6	0.2	0.3557	0.2738	0.8812	0.1150	0.535	12
f	0.6	0.25	0.4279	0.3127	0.8195	0.1700	0.561	16
g	0.6	0.3	0.5486	0.3216	0.7036	0.2564	0.668	50
h	0.7	0.25	0.5248	0.3233	0.7374	0.2343	0.176	23
i	0.8	0.2	---	---	0.8000	0.2000	0.000	5
j	0.5	0.4	---	---	0.5000	0.4000	0.000	14
k	0.3	0.4	---	---	0.3000	0.4000	0.000	6
l	0.1	0.2	---	---	0.1000	0.2000	0.000	5
m	0.05	0.05	---	---	0.0500	0.0500	0.000	5

Se hicieron también cálculos de temperatura de solubilidad incipiente usando como dato la composición calculada para una de las fases con el programa FLASH2F. Los resultados obtenidos deben dar la composición de la otra fase y una temperatura de 333 °K. En la tabla III.10 se muestran estos resultados. La columna de componente clave (CC) se refiere al componente que calcula el programa ITLL. Si no se indica otra cosa, este corresponde a la primera opción calculada. Nuevamente se ve que para puntos cercanos al punto de solubilidad crítica se requiere un mayor número de iteraciones, y además la primera opción de componente clave calculada puede no ser adecuada y es necesario tomar la segunda opción para tener un resultado correcto.

**TABLA III.9 Sistema agua-acetonitrilo-acrilonitrilo:
Separación isotérmica L-L T=333 °K P=1 atm
Comparación de cálculos con y sin método de Wegstein**

z ₁	z _m	Número de iteraciones			
		Weg c/2 it con amort.	Weg c/3 it con amort.	Weg c/2 it sin amort.	Sin Weg
0.9	0.08	19	27	29	100 ^a
0.8	0.1	12	9	24	7
0.7	0.25	23	100 ^a	100 ^a	100 ^a
0.6	0.3	50	36	100 ^a	100 ^a
0.6	0.25	16	19	31	70
0.6	0.2	12	11	100 ^a	16
0.6	0.15	10	10	8	8
0.6	0.1	8	10	8	7
0.6	0.05	7	6	7	6
0.5	0.25	16	13	22	17
0.45	0.3	17	16	100 ^a	26
0.4	0.255	12	13	100 ^a	8
0.4	0.19	11	11	6	8

^a No hay convergencia (número máximo de iteraciones=100)

**TABLA III.10 Sistema agua-acetonitrilo-acrilonitrilo:
Temperatura de solubilidad incipiente
Wegstein cada 2 it con amortiguamiento**

z ₁	z _m	CC	x ₁₁	x _{1m}	T	it
0.184265	0.000000	1	0.9998	0.0000	332.96	4
0.999835	0.000000	3	0.1843	0.0000	332.98	5
0.256151	0.158023	1	0.9601	0.0393	333.01	6
0.960188	0.039220	3	0.2562	0.1582	333.01	9
0.427882	0.312687	1	0.8192	0.1702	333.08	9
0.819525	0.170047	3	0.4272	0.3125	333.00	19
0.819525	0.170047	2 ^a	0.4248	0.3135	332.98	18
0.548578	0.321629	3	0.4693	0.3449	318.39 ^b	13
0.548578	0.321629	1 ^a	0.7203	0.2469	332.71	11
0.703566	0.256438	3	0.5335	0.3262	333.29	23
0.703566	0.256438	2 ^a	0.5342	0.3260	333.31	9
0.524751	0.323314	3	0.4406	0.3433	312.04 ^b	8
0.524751	0.323314	1 ^a	0.7371	0.2344	333.44	9
0.737421	0.234345	3	0.5175	0.3249	332.71	16

^a Segunda opción de componente clave

^b Resultado incorrecto

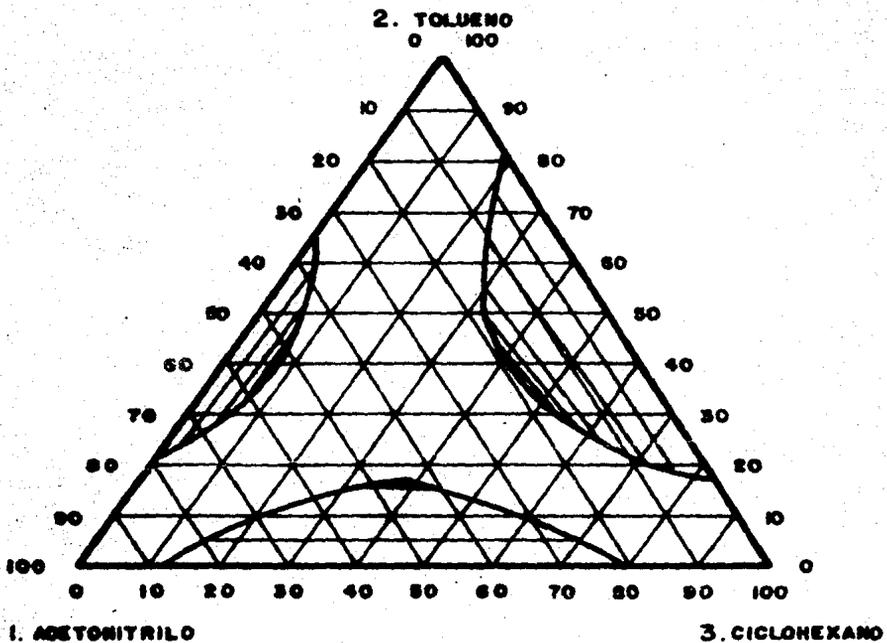
F. Sistema acetonitrilo(1)-tolueno(2)-ciclohexano(3) (ELL)

Para esta mezcla se usaron parámetros de interacción binaria ajustados para obtener inmiscibilidad al menos para un par binario. Los valores de k_{1j} utilizados son: $k_{12}=0.13$, $k_{13}=0.156$ y $k_{23}=0.15$. Después de varios cálculos de separación L-L se encontró que presenta tres zonas de inmiscibilidad a 318.15 °K y 1 atm. Este comportamiento es hipotético y no necesariamente representa el comportamiento real del sistema.

El diagrama triangular obtenido a estas condiciones se muestra en la gráfica 5. Las composiciones trazadas en este diagrama se obtuvieron con el programa FLASH2F aplicando el método de Wegstein cada 2 iteraciones con amortiguamiento y convergencia igual a 0.001 con distintos componentes clave dependiendo de la región de inmiscibilidad.

Los resultados completos de estas corridas se presentan en la tabla III.11, en la que, además de las composiciones de las fases en equilibrio, β y el número de iteraciones, se incluyen dos columnas con los valores calculados de la energía de Gibbs dividida entre RT para los casos en que hay separación de dos fases (G^{2F}) y el valor calculado como si sólo existiera una fase (G^{1F}). Se observa que cuando la corriente de alimentación se separa en dos fases, el sistema tiene menor energía de Gibbs y por tanto es más estable. Además, puede verse que cuando la composición de alimentación se acerca al punto de solubilidad crítica, la diferencia en los dos valores de energía de Gibbs disminuye hasta que se hace prácticamente nula (tomando más cifras si se aprecia la diferencia).

Para poder obtener las tres zonas de inmiscibilidad es necesario seleccionar componentes clave distintos dependiendo de la composición de alimentación y del par binario inmiscible. Al calcular los dos componentes clave con el programa IFLL se seleccionan 1 y 3 independientemente de la composición de alimentación. Con estos componentes sólo es posible determinar una de las zonas de inmiscibilidad. Sin embargo, si se aplica el criterio de composición, pueden obtenerse los otros pares de componentes clave de acuerdo a lo siguiente:



GRAFICA 5.

DIAGRAMA DE EQUILIBRIO L-L
 SIST. ACETONITRILLO - TOLUENO - CICLOHEXANO
 ECUACION SRK

T = 316.15 P = 1 atm

componente clave obtenido
con el criterio de mayor
composición

1
2
3

segundo componente clave
calculado con el programa
IFLL

2
3
2

Con este criterio se obtienen los componentes clave correctos para las distintas zonas del diagrama de fases, excepto para una pequeña sección de la región de inmiscibilidad del par 1-3, en la cual el componente de mayor composición es el 3 y el segundo componente clave calculado es el 2.

Sistema acetonitrilo-tolueno-ciclohexano:
TABLA III.11 Separación isotérmica L-L T=318.15 °K P=1 atm
Wegstein cada 2 it con amortiguamiento

Z ₁	Z ₂	x ₁₁	x ₁₂	x ₂₁	x ₂₂	β	it	GER RT	G ^{1F} RT
Componente clave fase 1 = 3		Componente clave fase 2 = 2							
0.0	0.6	0.000	0.167	0.000	0.818	0.182	6	-2.158	-2.140
0.05	0.55	0.044	0.189	0.053	0.733	0.342	8	-2.218	-2.208
0.1	0.5	0.088	0.217	0.106	0.648	0.343	8	-2.214	-2.210
0.15	0.45	0.135	0.254	0.157	0.544	0.324	10	-2.191	-2.190
0.16	0.44	0.144	0.264	0.167	0.519	0.311	10	-2.185	-2.185
0.17	0.43	0.155	0.277	0.176	0.492	0.288	10	-2.178	-2.178
0.18	0.42	0.166	0.296	0.184	0.456	0.229	10	-2.172	-2.172
0.19	0.41	---	---	0.190	0.410	0.000	10	---	-2.165
Componente clave fase 1 = 3		Componente clave fase 2 = 1							
0.6	0.0	0.208	0.000	0.877	0.000	0.414	6	-1.547	-1.521
0.55	0.05	0.248	0.050	0.793	0.050	0.447	8	-1.698	-1.686
0.5	0.1	0.299	0.098	0.690	0.102	0.485	8	-1.792	-1.789
0.45	0.15	0.397	0.147	0.521	0.154	0.573	20	-1.872	-1.872
0.44	0.16	0.423	0.159	0.475	0.163	0.672	24	-1.887	-1.887
0.43	0.17	0.426	0.170	0.452	0.170	0.852	18	-1.902	-1.902
Componente clave fase 1 = 2		Componente clave fase 2 = 1							
0.5	0.5	0.357	0.643	0.783	0.217	0.664	8	-2.151	-2.148
0.5	0.48	0.387	0.592	0.741	0.241	0.682	8	-2.183	-2.182
0.5	0.45	0.449	0.500	0.664	0.290	0.762	8	-2.189	-2.189
0.5	0.44	0.480	0.459	0.628	0.316	0.866	10	-2.188	-2.188

Como se muestra en la tabla III.12, si no se inicializa con los componentes clave adecuados los resultados obtenidos con el programa FLASH2F pueden ser incorrectos, lo que se comprueba con los valores calculados de la energía de Gibbs.

TABLA III.12 Sistema acetonitrilo-tolueno-ciclohexano:
Separación isotérmica L-L T=318.15 °K P=1 atm
Comparación de resultados usando diferentes CC

Z ₁	Z ₂	CC ₁	CC ₂	Δ	G
0.1	0.5	3	2	0.3434	-1275.8803
0.1	0.5	1	2	0.0000	-1273.2589
0.1	0.4	2	3	0.4292	-1227.4162
0.1	0.4	3	1	0.0000	-1224.5920
0.05	0.65	3	2	0.1630	-1313.0888
0.05	0.65	1	2	0.0000	-1310.6385
0.475	0.5	1	2	0.2374	-1275.4751
0.475	0.5	3	2	0.0000	-1275.1556
0.53	0.4	2	1	0.8227	-1260.3725
0.53	0.4	3	2	0.0000	-1260.3857
0.6	0.0	3	1	0.4145	-978.0177
0.6	0.0	2	3	0.0000	-961.6500
0.5	0.1	3	1	0.4854	-1107.9471
0.5	0.1	1	2	0.0000	-1106.0065
0.45	0.15	3	1	0.5730	-1146.2069
0.45	0.15	1	2	0.0000	-1146.2178

Con este sistema se probó también el método de cálculo de temperaturas de solubilidad incipiente a partir de los resultados obtenidos para la separación L-L. Al igual que para el sistema anterior, se observa que el número de iteraciones aumenta para composiciones cercanas al punto de solubilidad crítica. Estos resultados se obtuvieron con el programa TERB2F aplicando el método de Wegstein cada 2 iteraciones con amortiguamiento y con convergencia de 0.001, y se muestran en la tabla III.13. En algunos casos, es necesario seleccionar la segunda opción de componente clave calculado por el programa ITLL para obtener resultados correctos. Puede notarse para ciertos puntos que la

temperatura y la composición calculada para la fase incipiente no coincide con el valor esperado ($T=318.15$ °K y composición de la fase calculada en la separación L-L). Esto probablemente se debe a la cercanía con el punto de solubilidad crítica.

TABLA III.13

Sistema acetonitrilo-tolueno-ciclohexano:
Temperatura de solubilidad incipiente
Wegstein cada 2 it con amortiguamiento

z_1	z_2	CC	x_{11}	x_{12}	T	it
0.793468	0.049820	3	0.2460	0.0499	318.12	7
0.621684	0.127642	3	0.3098	0.1172	317.29	13
0.396917	0.147267	2	0.1966	0.7178	256.66 ^a	3
0.396917	0.147267	1 ^b	0.5906	0.1447	316.58	20
0.396917	0.147267	3 ^c	0.2959	0.1270	309.04 ^a	10
0.000000	0.167283	2	0.0000	0.8179	318.02	7
0.000288	0.216803	2	0.1057	0.6497	318.02	7
0.132239	0.599175	1	0.9323	0.1322	246.73 ^a	6
0.132239	0.599175	3 ^b	0.1105	0.2301	317.81	7
0.184189	0.456732	1	0.9055	0.0522	257.42 ^a	6
0.184189	0.456732	3 ^b	0.1566	0.2586	317.50	13
0.356980	0.643020	1	0.7909	0.2091	317.80	6
0.741341	0.240830	2	0.3992	0.6099	317.40	9
0.448717	0.500021	3	0.2446	0.1533	214.18 ^a	3
0.448717	0.500021	1 ^b	0.7277	0.2301	315.08	15
0.627788	0.316078	3	0.0278	0.0260	240.41 ^a	6
0.627788	0.316078	2 ^b	0.4267	0.5129	316.29	15

- ^a Resultado incorrecto
- ^b Segunda opción de componente clave
- ^c Dando el CC como dato

G. Sistema ciclohexano(1)-benceno(2)-nitrometano(3) (ELL)

Este sistema es también hipotético cuando se calcula con la ecuación de SRK con los siguientes valores de los parámetros de interacción binaria: $k_{12}=0.06$, $k_{13}=0.2$, $k_{23}=0.1$. Estos parámetros se ajustaron buscando obtener un sistema con un diagrama triangular diferente a los ya presentados. La temperatura y

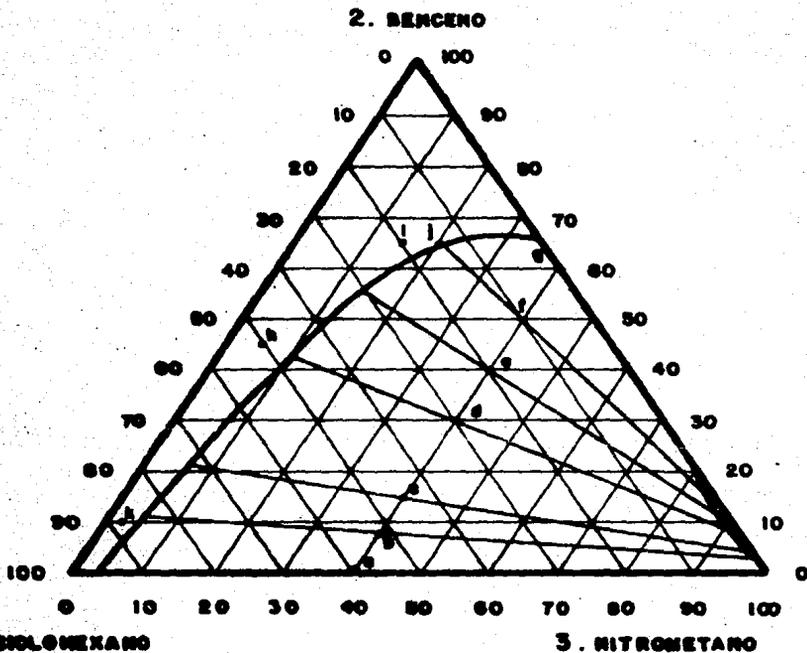
presión a las que se hicieron los cálculos son 298.15 °K y 1 atm. A estas condiciones la mezcla presenta un solo domo de inmiscibilidad con el par 1-2 totalmente miscible y los pares 1-3 y 2-3 parcialmente miscibles. El diagrama triangular obtenido se muestra en la gráfica 6.

Los cálculos para la separación L-L se obtuvieron aplicando el método de Wegstein cada 2 iteraciones con amortiguamiento y convergencia de 0.001. El componente clave usado para la fase uno es 1 y 3 para la fase dos, excepto para el punto g como se indica en la tabla III.14.

Sistema ciclohexano-benceno-nitrometano:								
TABLA III.14 Separación isotérmica L-L T=298.15 °K P=1 atm								
Wegstein cada 2 it con amortiguamiento								
Pt	z ₁	z ₂	x ₁₁	x ₁₂	x ₂₁	x ₂₂	β	it
a	0.6	0.0	0.9651	0.0000	0.0055	0.0000	0.620	4
b	0.52	0.08	0.8409	0.1141	0.0061	0.0254	0.616	4
c	0.45	0.15	0.7279	0.2152	0.0067	0.0459	0.615	6
d	0.3	0.3	0.4729	0.4287	0.0074	0.0822	0.371	6
e	0.2	0.4	0.3009	0.5549	0.0075	0.1045	0.656	8
f	0.1	0.5	0.1364	0.6429	0.0065	0.1323	0.720	10
g	0.0	0.6	0.0000	0.6553	0.0000	0.2043	0.877	8
h	0.5	0.45	---	---	0.5000	0.4500	0.000	5
i	0.2	0.65	---	---	0.2000	0.6500	0.000	8
j	0.15	0.65	---	---	0.1500	0.6500	0.000	10
k	0.88	0.1	---	---	0.8800	0.1000	0.000	3

= Con CC para la fase 1 = 2 y para la fase 2 = 3

Puesto que existen dos pares parcialmente miscibles, se tiene que para puntos cercanos a la base del par 2-3 se obtienen resultados más precisos (con menor energía de Gibbs) y en menos iteraciones cuando se seleccionan éstos como componentes clave, como puede verse en la tabla III.15. De igual forma, para los puntos cercanos a la base del par 1-3 es más conveniente seleccionar a estos componentes como clave. Debido a la forma del



GRAFICA 6. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO L-L
 SIST. CICLOHEXANO BENCENO NITROMETANO
 ECUACION SRK
 T = 298.15° K P = 1 atm

diagrama, los componentes clave calculados con el criterio de composición son los indicados, como ocurre con los puntos f, i, j y k de la tabla III.15 en que se requieren menos iteraciones para obtener convergencia cuando se usa este criterio.

TABLA III.15 Sistema ciclohexano-benceno-nitrometano: Separación isotérmica L-L T=398.15 °K P=1 atm Comparación de resultados usando diferentes CC					
Punto	CC ₁	CC ₂	β	it	G
e	1	3	0.6561	8	-1743.1150
e	2	3	0.6577	4	-1743.1145
f	1	3	0.7201	10	-1726.2094
f	2	3	0.7184	4	-1726.2111
i	1	3	0.0000	8	-1611.9654
i	2	3	0.0000	4	-1611.9654
j	1	3	0.0000	10	-1628.5411
j	2	3	0.0000	5	-1628.5411
k	1	3	0.0000	3	-1417.2179
k	2	3	0.0000	5	-1417.2179

TABLA III.16 Sistema ciclohexano-benceno-nitrometano: Temperatura de solubilidad incipiente Wegstein cada 2 it con amortiguamiento						
Z ₁	Z ₂	CC	X ₁₁	X ₁₂	T	it
0.965106	0.000000	3	0.0055	0.0000	298.14	5
0.006128	0.254737	1	0.8429	0.1129	298.17	6
0.727924	0.215246	3	0.0066	0.0459	298.15	7
0.007052	0.062987	1	0.6169	0.3108	298.13	6
0.472925	0.428732	3	0.0074	0.0827	298.36	10
0.007463	0.104477	1	0.2952	0.5564	298.14	5
0.136353	0.642909	3	0.0066	0.1335	298.54	7

Por último, en la tabla III.16 se dan los resultados del

cálculo de temperatura de solubilidad incipiente con una convergencia de 0.001 y aplicando el método de Wegstein cada dos iteraciones con amortiguamiento. Estos resultados coinciden satisfactoriamente con los valores obtenidos para la separación L-L.

H. Sistema $C_3(1)-nC_4(2)-nC_5(3)-nC_6(4)-nC_8(5)-H_2O(6)$ (ELLV)

Este sistema hipotético es usado por Peng y Robinson [33] para hacer cálculos de equilibrio L-L-V con la ecuación propuesta por ellos y discuten principalmente la capacidad del modelo para predecir datos reales. Los parámetros de interacción binaria y la composición global con que se hicieron los cálculos son:

componente	fracción mol	$k_{i,L}$
1 propano	0.16667	0.48
2 n-butano	0.16667	0.48
3 n-pentano	0.20000	0.48
4 n-hexano	0.06667	0.48
5 n-octano	0.13333	0.48
6 agua	0.26667	0.00

Estos mismos valores se utilizaron para probar los algoritmos desarrollados empleando la ecuación de PR y además se utilizó el parámetro de polaridad de Mathias [34] que se da en la tabla A.2 (ver apéndice A).

Al hacer cálculos de temperatura de saturación L-V se encontró que para puntos de rocío se pueden obtener dos soluciones para un mismo valor de presión, dependiendo de los valores iniciales que se den a las incógnitas. Por un lado, usando el programa ITLV se obtiene una solución en que la composición de la fase líquida incipiente es rica en hidrocarburos; por otro lado, inicializando externamente con una composición en donde predomina el agua se obtiene una temperatura de rocío diferente a la de la solución anterior y la fase incipiente es prácticamente agua pura (la composición mayor

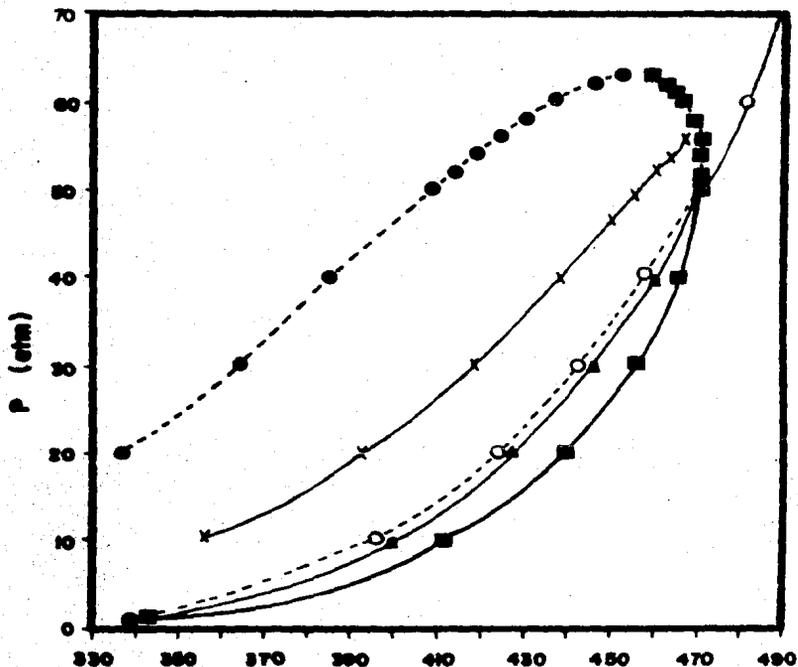
alcanzada por uno de los hidrocarburos en cálculos a distintas presiones es del orden de $2E-6$ en fracción mol). El valor correcto es el de mayor temperatura, ya que corresponde a la primera fase que condensa.

Además de las curvas de saturación L-V, se calcularon puntos de saturación para equilibrio L-L-V. El diagrama presión-temperatura obtenido se muestra en la gráfica 7. Se observa que este sistema presenta cuatro regiones: a) una de equilibrio L-L que se encuentra a la izquierda de la curva de burbuja L-L-V y de la curva de rocío L-V para la fase rica en agua; b) una zona de equilibrio L-L-V limitada por las curvas de rocío y burbuja de tres fases; c) una sección de equilibrio L-V en la cual el líquido presente es rico en hidrocarburos, que está entre la curva de rocío L-L-V y la de rocío L-V para la fase rica en hidrocarburos y d) una región donde sólo existe vapor, a la derecha de la curva de rocío L-V.

Las líneas punteadas en el diagrama indican que las curvas obtenidas con los cálculos de equilibrio correspondientes son inestables, es decir, es posible obtener otra solución con menor energía de Gibbs a la misma presión y temperatura. Las zonas estables descritas antes están por tanto delimitadas por las líneas continuas.

Las tres curvas de rocío convergen en un punto (aproximadamente en 50 atm y 470.5 °K), arriba del cual se observa lo siguiente: a) la curva de rocío L-V estable es aquella para la que condensa la fase rica en agua; b) la curva de rocío L-L-V "desaparece" (el cálculo de estos puntos indica $\alpha=1$); c) la temperatura de rocío L-V para la fase rica en hidrocarburos disminuye al aumentar la presión hasta llegar muy cerca de un punto crítico L-V y d) la curva de rocío L-V de la fase rica en agua tiende a presión infinita al aumentar la temperatura (para probar esto se hicieron cálculos hasta 8000 atm).

Respecto a la curva de burbuja L-L-V, se encontró que a presiones mayores de 50 atm la composición del vapor es muy similar a la del líquido rico en hidrocarburos (y por lo tanto los valores de K_i tienden a uno). Esto hace suponer que existe



- | | |
|--|-------------------------|
| ■ Ptos de rocío L-V
(condensación HC) | ● Ptos de burbuja L-V |
| ○ Ptos de rocío L-V
(condensación agua) | X Ptos de burbuja L-L-V |
| ▲ Ptos de rocío L-L-V | |

GRAFICA 7. DIAGRAMA P-T (ELLV)

SIST. C₃-nC₄-nC₅-nC₆-nC₈-H₂O

ECUACION PR.

un punto crítico L-L-V. El punto máximo calculado de la curva de burbuja corresponde a 468 °K y 56.5 atm.

En los cálculos para la separación isotérmica L-L-V, usando el programa F3F, casi todos los puntos convergen en pocas iteraciones y en la mayoría de los casos el programa detecta correctamente los casos fuera de la región de tres fases. En la tabla III.17 se presentan algunos resultados para distintos puntos del diagrama de fases aplicando el método de Wegstein cada dos iteraciones con amortiguamiento y convergencia de 0.001.

Sistema $C_{20}(1)-nC_{10}(2)-nC_{10}(3)-nC_{10}(4)-nC_{10}(5)-H_2O(6)$				
TABLA III.17 Separación isotérmica L-L-V				
Wegstein cada 2 it con amortiguamiento				
P	T	α	β	it
6.5	385	0.9225	0.0000	8
10	260	0.0000	0.2666	4
15	390	0.2819	0.2162	4
20	410	0.4051	0.1766	4
20	450	1.0000	0.0000	5
25	440	0.9090	0.0000	8
30	370	0.0000	0.2589	5
40	370	0.0000	0.2590	5
40	435	0.0000	0.2177	7
40	450	0.4929	0.1190	6
40	463	0.9611	0.0000	8
40	480	1.0000	0.0000	5
50	430	0.0000	0.2269	6
50	465	0.6536	0.7760	8
55	465	0.0627	0.1356	11
60	475	0.9217	0.0000	13
75	350	0.0000	0.2637	4
90	260	0.0000	0.2666	4
100	510	1.0000	0.0000	8

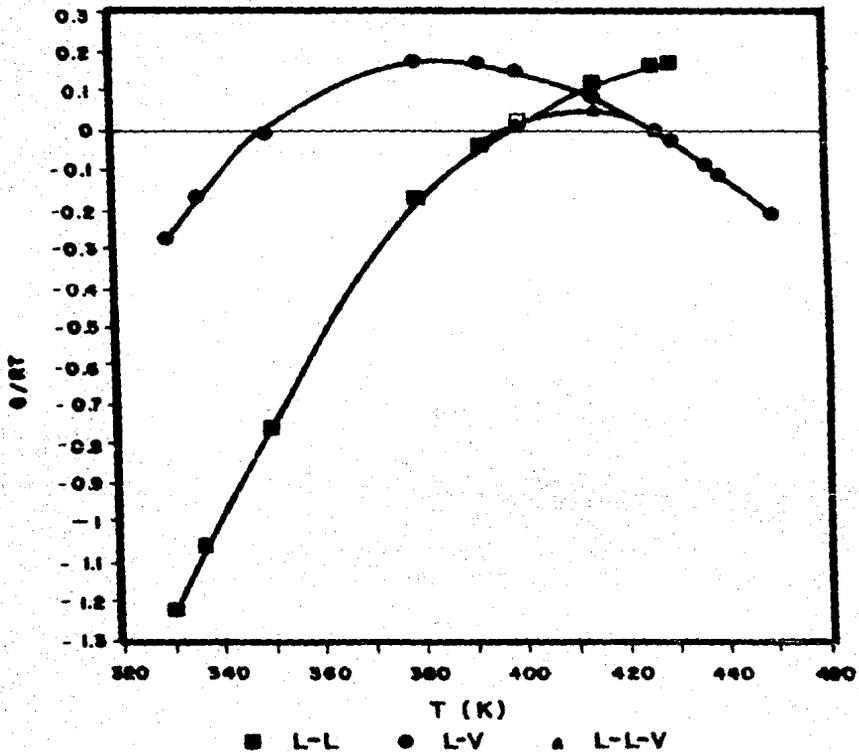
Los valores iniciales de las incógnitas se estimaron usando el programa IFLLV. Los componentes clave seleccionados son el 6 para el líquido uno (fase rica en agua) y el 5 para el líquido dos (fase rica en hidrocarburos).

En la gráfica 8 se muestra un diagrama de la energía de Gibbs (expresada en forma adimensional) contra temperatura a una presión de 20 atm. Se puede apreciar cuales son las fases más estables (de menor energía) para las distintas temperaturas. En la gráfica 9 están trazados los valores de las relaciones molares V/F, L_1/F y L_2/F a 20 atm contra temperatura.

En la tabla III.18 se muestran las composiciones de las tres fases y los valores de α y β para tres corridas obtenidas con el programa F3F.

Sistema $C_2(1)-nC_4(2)-nC_6(3)-nC_8(4)-nC_{10}(5)-H_2O(6)$			
TABLA III.18 Separación isotérmica L-L-V			
Wegstein cada 2 it con amortiguamiento			
T	410	450	465
P	20	40	50
α	0.4051	0.4929	0.6536
β	0.1766	0.4929	0.0776
Y_1	0.2829	0.2238	0.1933
Y_2	0.2268	0.1971	0.1832
Y_3	0.2061	0.2061	0.2082
Y_4	0.0489	0.0587	0.0654
Y_5	0.0454	0.0834	0.1149
Y_6	0.1898	0.2309	0.2350
X_{11}	0.0000	0.0000	0.0000
X_{12}	0.0000	0.0000	0.0000
X_{13}	0.0000	0.0000	0.0000
X_{14}	0.0000	0.0000	0.0000
X_{15}	0.0000	0.0000	0.0000
X_{16}	1.0000	1.0000	1.0000
X_{21}	0.1245	0.1452	0.1501
X_{22}	0.1788	0.1792	0.1745
X_{23}	0.2785	0.2535	0.2377
X_{24}	0.1120	0.0972	0.0891
X_{25}	0.2748	0.2377	0.2166
X_{26}	0.0314	0.0872	0.1320

En los cálculos separación de tres fases se encontraron algunos puntos en la región de equilibrio L-V, cercanos a la curva de rocío (de la fase rica en hidrocarburos), para los cuales se obtienen resultados incorrectos. Esto se debe a que se



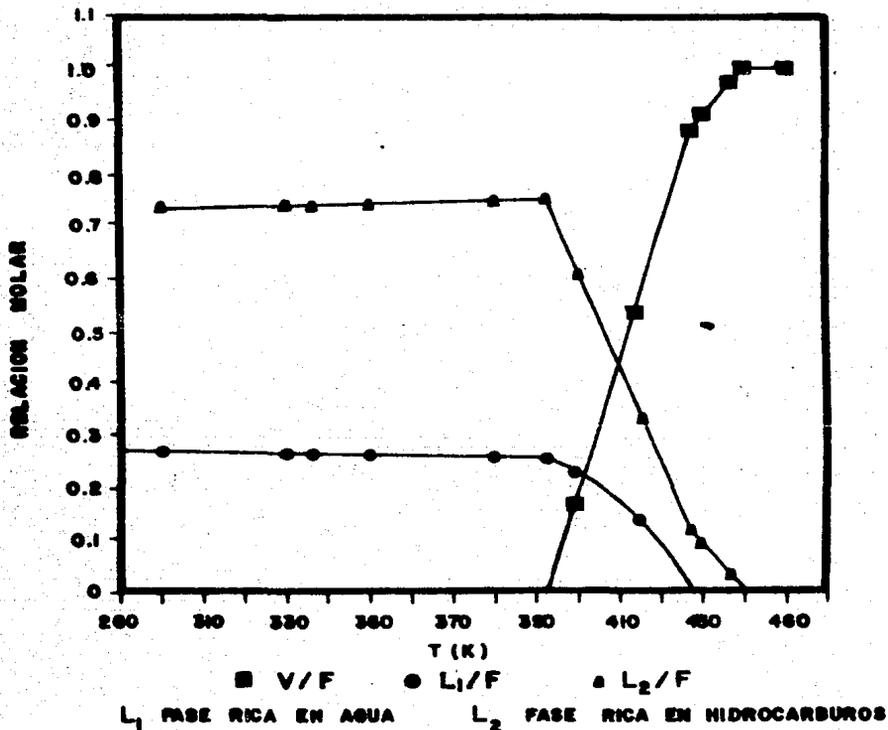
GRAFICA 8.

ENERGIA DE GIBBS vs T

SIST. $C_3 - nC_4 - nC_5 - nC_6 - nC_8 - H_2O$

ECUACION PR

P = 20 atm



GRAFICA 9.

RELACION MOLAR vs T

SIST. C₃-nC₄-nC₅-nC₆-nC₈-H₂O

ECUACION PR

P= 20 atm.

elimina la fase líquida rica en hidrocarburos en lugar de la fase acuosa, lo que hace que el programa indique que sólo existe vapor. No se encontró alguna manera sencilla para determinar cual es la fase que debe eliminarse. Estrictamente, debe efectuarse un análisis de estabilidad de las fases, que requiere un esfuerzo de cálculo considerable.

Cuando se usa el programa F3F para este sistema, se observa que el número de iteraciones requerido para alcanzar convergencia, en la mayoría de los casos, es el mismo aplicando o no el método de Wegstein. Sin embargo, cuando se utiliza, se obtienen valores menores de la función objetivo, lo que indica que la solución es más precisa.

En los cálculos de temperatura de saturación en tres fases, usando inicialización automática se obtienen buenos resultados en un número de iteraciones razonable, cuando se usa un valor de convergencia de 0.001. Para presiones entre 2 y 45 atm, se requieren entre 4 y 11 iteraciones para obtener la solución de puntos de rocío y burbuja. A presiones más altas se requiere un número mayor de iteraciones para que los cálculos converjan debido a la cercanía del punto crítico.

I. Sistema $C_1(1)-C_2(2)-C_3(3)-CO_2(4)-H_2S(5)$ (ELLV)

Para este sistema se hicieron cálculos usando la ecuación de SRK con los parámetros de interacción que reportan Reid et al. [27] para equilibrio L-V, por no disponer de otra información. La composición global y los parámetros usados son:

componente	fracción mol	$k_{1,1}$	$k_{1,2}$
1 metano	0.66	0.12	0.08
2 etano	0.03	0.15	0.07
3 propano	0.01	0.15	0.07
4 bióxido de carbono	0.04	0.00	0.12
5 ácido sulfhídrico	0.26	0.12	0.00

Michelsen [35] emplea este sistema y usa la ecuación de SRK,

pero no reporta valores de k_{11} .

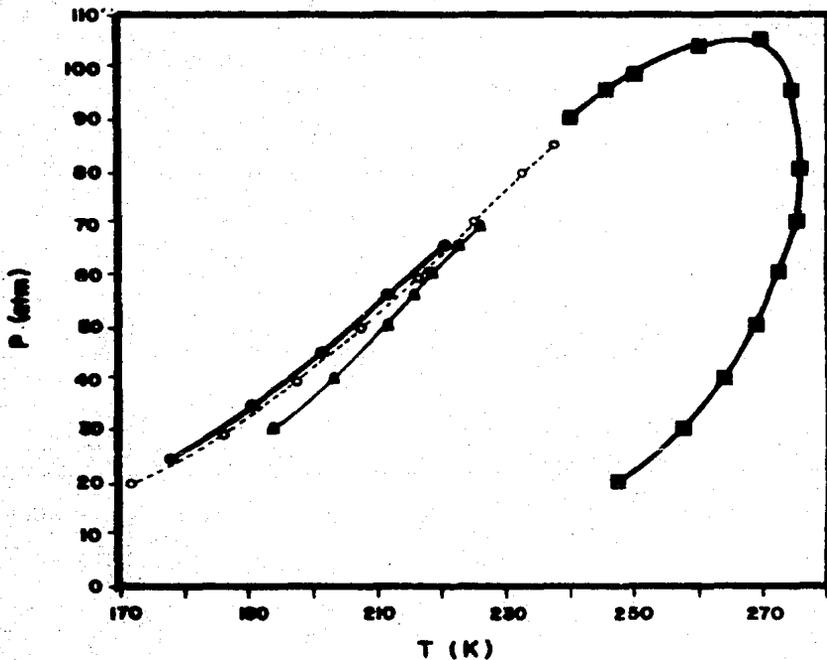
El diagrama de fases obtenido se muestra en la gráfica 10; las líneas punteadas indican curvas de saturación que corresponden a una solución inestable y las continuas limitan las distintas regiones de equilibrio de acuerdo con lo siguiente: a) una región de equilibrio L-L-V acotada por las curvas de rocío y burbuja en tres fases; b) una región de equilibrio L-L a la izquierda de la curva burbuja L-L-V; c) un líquido y un vapor en equilibrio en la zona limitada por las curvas de rocío de dos y tres fases y d) únicamente vapor a la derecha de la curva de rocío L-V.

Las curvas de saturación de tres fases tienden hacia un mismo punto; a medida que aumenta la presión, estas líneas se aproximan entre sí y en esta zona los algoritmos de puntos de saturación L-L-V convergen muy lentamente debido a que existe un punto crítico en tres fases. Se observa también que la curva de burbuja L-V, que es inestable, prácticamente coincide con la curva de burbuja para tres fases.

En cálculos de separación L-L-V el algoritmo funciona bien para la mayoría de los casos. Dentro de la región de tres fases, para puntos cercanos a la curva de rocío, en ocasiones se elimina una de las fases líquidas cuando se inicializa en forma automática. Estimando los valores iniciales de las incógnitas a partir de los resultados para un cálculo anterior se elimina este problema. Para especificaciones en la región de dos fases el programa F3F funciona satisfactoriamente y se reduce a una separación L-L o L-V.

En la gráfica 11 se presentan los valores calculados para las relaciones de fase a distintas temperaturas, para una presión de 30 atm, con el algoritmo de separación de tres fases. La gráfica 12 muestra los valores de energía de Gibbs en función de la temperatura para los distintos tipos de equilibrio a esa misma presión. Debido a que se obtienen valores muy cercanos en la zona de tres fases, en la gráfica 13 se amplía la escala para esta sección. En estas gráficas se puede apreciar cuales son las fases estables a una temperatura dada.

Los cálculos de temperaturas y presiones de saturación L-L-V

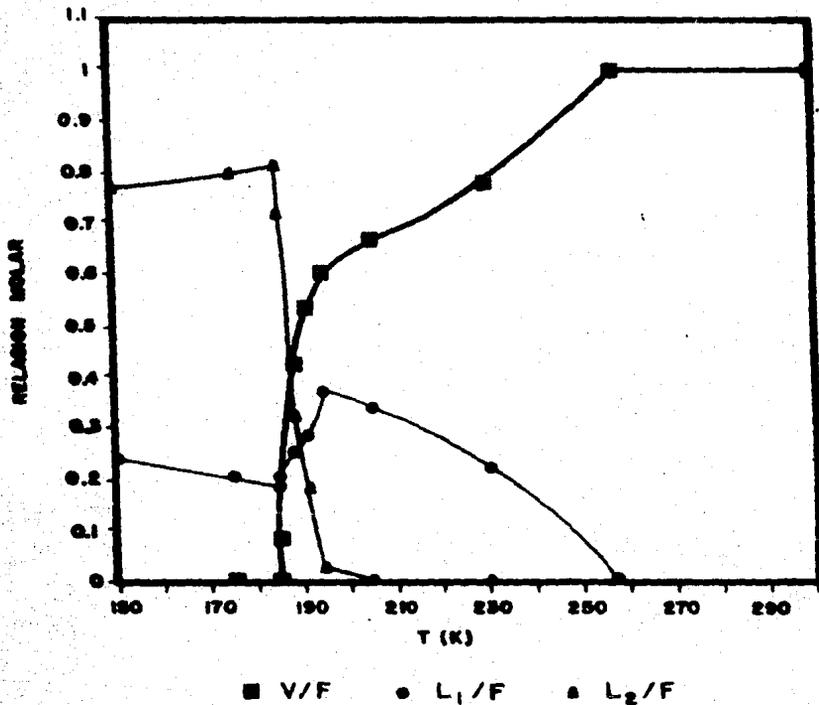


- Punto de burbuja L-V ▲ Punto de rocío L-L-V
- Puntos rocío L-V ● Puntos de burbuja L-L-V

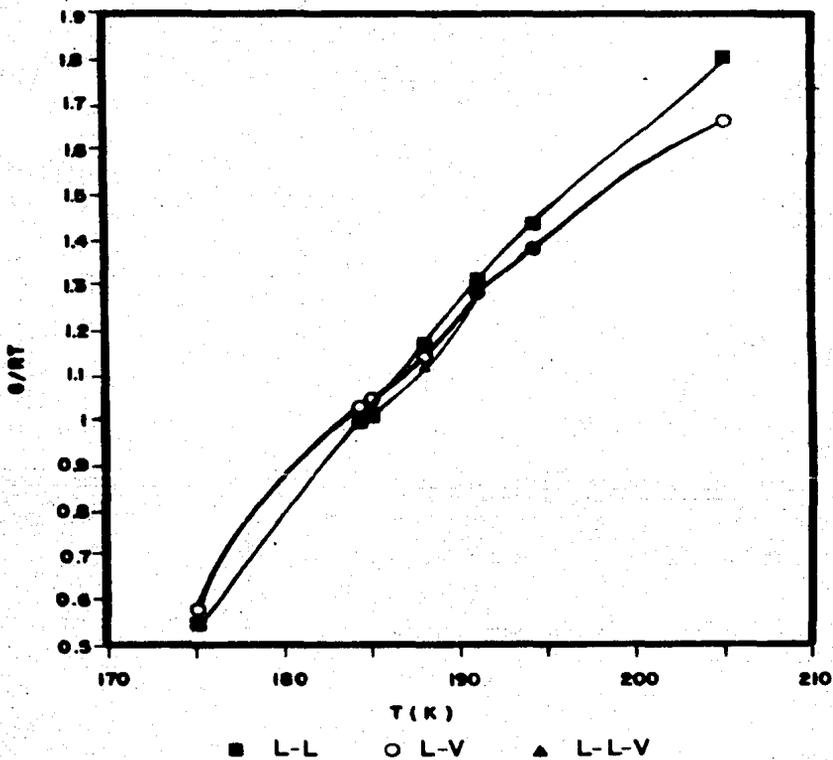
GRAFICA 10. DIAGRAMA P-T (ELLV)

SIST. C₁-C₂-C₃-CO₂-H₂S

ECUACION SRK



GRAFICA II. RELACION MOLAR vs T
 SIST. C₁-C₂-C₃-CO₂-H₂S
 ECUACION SRK
 P = 20 atm.

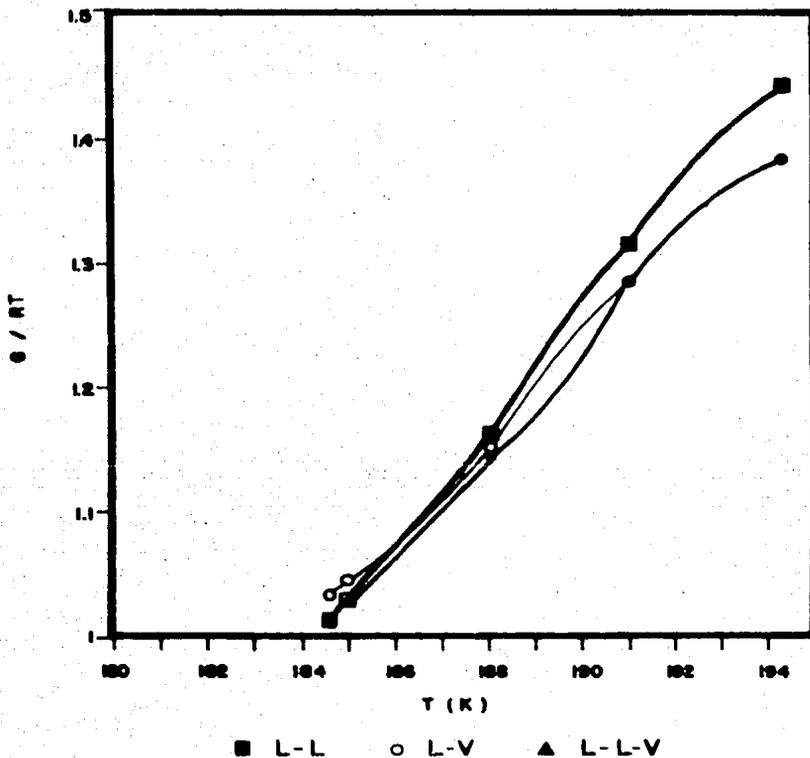


GRAFICA 12. ENERGIA DE GIBBS vs T

SIST. $C_1 - C_2 - C_3 - CO_2 - H_2S$

ECUACION SRK

P= 30 atm.



GRAFICA 13. ENERGIA DE GIBBS vs T (ESC. AMPLIADA)

SIST. $C_1-C_2-C_3-CO_2-H_2S$

ECUACION SRK

P = 30 atm.

requieren un número mayor de iteraciones comparados con los cálculos del sistema anterior. Conforme progresa el cálculo se observa que la función objetivo comienza a disminuir en forma apreciable, pero llega un momento en que varía muy lentamente.

En la tabla III.19 se presentan los resultados obtenidos para cálculos de temperaturas de saturación en tres fases usando autoinicialización y se compara el número de iteraciones cuando se usa inicialización secuencial. Puede verse que en algunos casos esto ayuda sensiblemente a reducir el número de iteraciones. La tolerancia de convergencia usada para estos cálculos es de 0.005; a pesar de que no es un valor estricto, la convergencia a la solución es muy lenta.

Las composiciones de las tres fases en equilibrio, las relaciones de fase correspondientes y la temperatura de saturación para cálculos de dos puntos de burbuja y dos de rocío se muestran en la tabla III.20.

TABLA III.19 Sistema C ₁ (1)-C ₂ (2)-C ₃ (3)-CO ₂ (4)-H ₂ S(5) Temperaturas de saturación L-L-V					
P	T	α	β	iteraciones	
				autoinic.	secc.
	T de burbuja				
20	171.11	0.0000	0.2140	7	---
30	184.63	0.0000	0.1958	9	8
40	196.38	0.0000	0.1608	11	11
50	206.14	0.0000	0.1376	>40	16
	T de rocío				
20	184.71	0.6383	0.0000	24	---
30	193.69	0.6000	0.0000	22	14
40	202.94	0.5733	0.0000	22	8
50	211.41	0.5499	0.0000	28	14

TABLA III.20

Sistema $C_1(1)-CO_2(2)-C_2(3)-CO_2(4)-H_2S(5)$
 Temperaturas de saturación L-L-V

P	burbuja		rocío	
	30	50	30	50
T	184.63	206.14	193.69	211.41
α	0.0000	0.0000	0.6000	0.5499
β	0.1958	0.1374	0.0000	0.0000
Y_1	0.9725	0.9283	0.9437	0.9096
Y_2	0.0041	0.0094	0.0133	0.0161
Y_3	0.0002	0.0011	0.0010	0.0019
Y_4	0.0111	0.0195	0.0212	0.0255
Y_5	0.0121	0.0418	0.0208	0.0469
X_{11}	0.1203	0.2265	0.4850	0.5550
X_{12}	0.0106	0.0187	0.0909	0.0571
X_{13}	0.0032	0.0067	0.0419	0.0231
X_{14}	0.0423	0.0424	0.0689	0.0556
X_{15}	0.8224	0.7057	0.3132	0.3091
X_{21}	0.7926	0.7292	0.2351	0.3546
X_{22}	0.0348	0.0318	0.0550	0.0471
X_{23}	0.0117	0.0105	0.0234	0.0199
X_{24}	0.0394	0.0396	0.0681	0.0577
X_{25}	0.1215	0.1809	0.6183	0.5208

J. Sistema $C_1(1)-CO_2(2)-H_2S(3)$ (ELLV)

Michelsen [20] efectúa cálculos con una mezcla de estos componentes usando la ecuación de SRK pero no menciona los valores de k_{ij} usados. Los cálculos para este sistema se hicieron con la misma composición que reporta este autor, con los coeficientes de interacción binaria para equilibrio L-V para la ecuación de SRK listados por Reid et al. [27] y que se usaron también para el sistema anterior. La composición de la mezcla estudiada es:

componente	fracción mol
1 metano	0.5
2 dióxido de carbono	0.1
3 ácido sulfhídrico	0.4

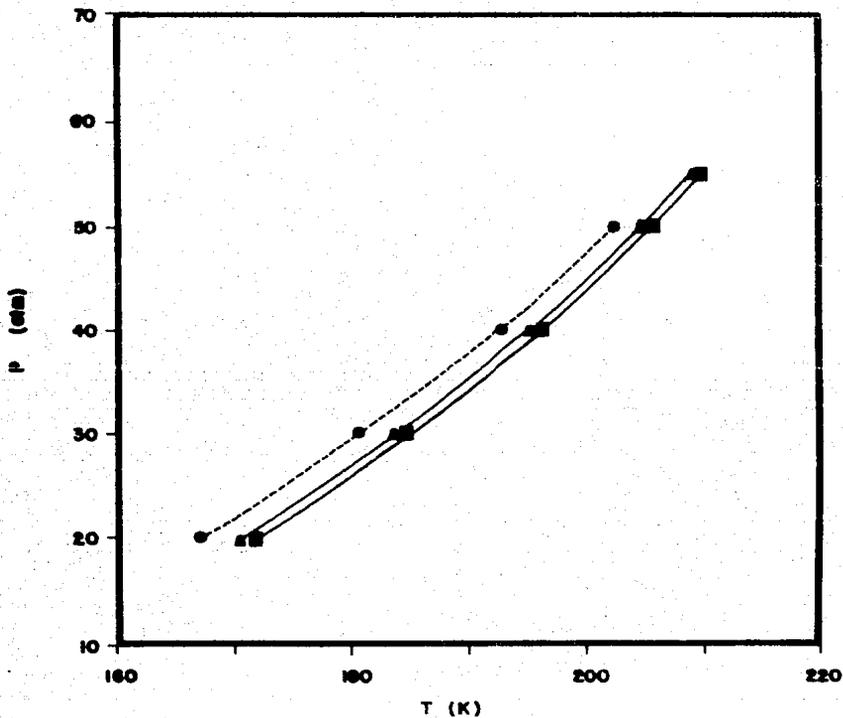
Para este caso se presenta una región de tres fases muy reducida, como puede verse en la gráfica 14 y en la 15 en que se amplía la escala para la región de tres fases. Las curvas de burbuja y rocío L-L-V coinciden aproximadamente a 60 atm, presión a la cual las composiciones de uno de los líquidos y del vapor son muy parecidas; a presiones ligeramente mayores se obtienen factores de compresibilidad extrapolados para el líquido rico en metano. Esto revela la presencia de un punto crítico L-L-V.

Para obtener la curva de rocío L-V fue necesario hacer cálculos con inicialización secuencial para la zona de comportamiento retrógrado; sin embargo, no fue posible continuar la curva más allá del punto a 262 °K y 115.19 atm, ya que al disminuir ligeramente la temperatura se obtiene el punto de saturación de baja presión. En el caso de la curva de burbuja L-V los cálculos no convergen a presiones mayores de 50 atm.

Al igual que para el sistema anterior, se presentan cuatro zonas de equilibrio delimitadas por las curvas de saturación trazadas con línea continua. El análisis de la energía de Gibbs para distintos puntos en el diagrama confirma estos resultados.

A pesar de que la región de tres fases es muy estrecha, el programa de cálculo de separación predice correctamente el equilibrio en esta zona y en el resto del diagrama. En la tabla III.21 se presentan algunos resultados obtenidos con el programa F3F aplicando el método de Wegstein cada 2 iteraciones con amortiguamiento, con una convergencia de 0.001 para una presión de 20 atm. Los valores iniciales de las incógnitas se calcularon con el programa IFLLV; se compara además el número de iteraciones efectuadas sin usar el método de Wegstein. Con excepción de algunos puntos fuera de la región de tres fases, el método de Wegstein ayuda considerablemente a reducir el número de iteraciones para obtener convergencia.

En el cálculo de puntos de saturación en tres fases, para este sistema los algoritmos convergen en muchas iteraciones al igual que para la mezcla anterior, que es de naturaleza parecida. En el cálculo de presiones de saturación ocurre que casi no hay diferencia en el número de iteraciones cuando se utiliza



● Puntos de burbuja L-V ■ Puntos de rocío L-L-V
 a Puntos de burbuja L-L-V

GRAFICA 15. DIAGRAMA P-T (ELLV)

SIST. C₁-CO₂-H₂S

ECUACION SRK

autoinicialización (usando el programa IPLLV) e inicialización secuencial, como puede verse en la tabla III.22. La tolerancia de convergencia fijada en estos cálculos es de 0.005.

TABLA III.21 Sistema C ₁ (1)-CO ₂ (2)-H ₂ S(3) Separación isotérmica L-L-V P=20 atm				
T	α	β	iteraciones	
			Weg c/2 it con amort.	Sin Weg
160	0.0000	0.5527	19	25
170.39	0.0000	0.5515	16	16
170.60	0.1406	0.3831	10	17
171.05	0.4144	0.0335	8	22
200	0.5201	0.0000	18	11

TABLA III.22 Sistema C ₁ (1)-CO ₂ (2)-H ₂ S(3) Presiones de saturación L-L-V					
T	P	α	β	iteraciones	
				autoinic.	secc.
P de burbuja					
150	9.22	0.0000	0.5503	8	---
170	19.74	0.0000	0.5514	9	7
190	35.55	0.0000	0.5279	8	10
210	55.81	0.0000	0.4825	17	18
P de rocío					
150	9.08	0.4628	0.0000	9	---
170	19.29	0.4407	0.0000	10	8
190	34.75	0.4136	0.0000	13	12
210	55.04	0.3726	0.0000	25	17

Finalmente, en la tabla III.23 se presentan los valores de presión, composición de las tres fases y las relaciones de fase para cuatro cálculos de presión de saturación obtenidos con el programa P3F.

TABLA III.23

Sistema $C_1(1)-CO_2(4)-H_2S(5)$
Presiones de saturación L-L-V

T	burbuja		rocío	
	150	210	150	210
P	9.22	55.81	9.08	55.04
α	0.0000	0.0000	0.4628	0.3726
β	0.5503	0.4825	0.0000	0.0000
Y_1	0.9919	0.8964	0.9909	0.8953
Y_2	0.0069	0.0508	0.0079	0.0545
Y_3	0.0012	0.0525	0.0011	0.0502
x_{11}	0.8576	0.7682	0.8157	0.7095
x_{12}	0.0874	0.0869	0.1206	0.1075
x_{13}	0.0550	0.1449	0.0637	0.1830
x_{21}	0.0621	0.2507	0.0770	0.2641
x_{22}	0.1154	0.1122	0.1793	0.1272
x_{23}	0.8225	0.6371	0.7437	0.6087

CONCLUSIONES

- a) La capacidad de predecir cuantitativamente los datos de equilibrio físico para sistemas multicomponentes depende del modelo termodinámico que se use para obtener las propiedades. El cálculo eficiente de los resultados, para un tipo particular de equilibrio, le corresponde al algoritmo de equilibrio de fases.
- b) Con las ecuaciones de estado del tipo de las de Soave-Redlich-Kwong y Peng-Robinson, es posible calcular datos de equilibrio L-V congruentes con resultados experimentales para mezclas que contienen hidrocarburos y compuestos no polares.
- c) Para poder predecir adecuadamente equilibrio L-V para sistemas altamente no ideales, equilibrio L-L y equilibrio L-L-V con modelos de ecuaciones de estado cúbicas se requiere mejorar las reglas de mezclado existentes. Los métodos de cálculo propuestos pueden usarse para probar nuevas reglas de mezclado (con modificaciones mínimas en el subprograma de obtención de constantes de equilibrio y coeficientes de fugacidad) y obtener parámetros de interacción binaria a partir de datos experimentales.
- d) En general, con los métodos desarrollados se obtienen resultados similares a los calculados con otros algoritmos reportados en la literatura, pero en forma más eficiente. Además, los algoritmos están estructurados de tal manera que pueden incorporarse fácilmente a simuladores de procesos o rutinas de cálculo de diagramas de fase.
- e) Los algoritmos propuestos tienen algunas deficiencias para cálculos en condiciones muy cercanas a puntos críticos, tales como: lenta convergencia, obtención de resultados incorrectos o falta de convergencia. Para obtener resultados adecuados en esta zona se requiere de métodos más sofisticados que implican un mayor esfuerzo de cómputo.

f) Para todos los tipos de cálculo se consideró un solo criterio de convergencia (suma de los valores absolutos de las diferencias de fugacidad para todos los componentes en todas las fases) que da una medida directa de la proximidad al equilibrio; además, se utiliza como parámetro para aplicar el método de Wegstein. El valor para la tolerancia de convergencia debe seleccionarse de tal manera que los valores de las incógnitas no varíen significativamente en iteraciones consecutivas. Si el valor es muy estricto, implica un esfuerzo computacional innecesario; si es muy grande, los resultados serán poco precisos. De acuerdo con los resultados obtenidos para los diferentes sistemas estudiados, se recomienda que la tolerancia de convergencia esté entre 0.005 y 0.0005.

g) Para cálculos de equilibrio L-V, L-L y separación isotérmica L-L-V se encontró que, en términos generales, el método de aceleración de Wegstein ayuda a obtener resultados correctos en menos iteraciones que cuando no se aplica, especialmente en condiciones más severas de temperatura, presión y/o composición. El método es particularmente útil cuando se usa con amortiguamiento y una frecuencia de uso de 2 iteraciones. En los casos en que no hay diferencia en el número de iteraciones efectuadas cuando se hace un mismo cálculo con y sin Wegstein, se observa que el método ayuda a obtener resultados más precisos que se manifiestan en un valor menor de la función objetivo.

h) Para cálculos de puntos de saturación L-L-V se encontró que el método de aceleración de composiciones no ayuda a mejorar la rapidez de convergencia, sino que por el contrario, la hace más lenta. Esto se debe probablemente a que son muchas las variables que se modifican en una misma iteración. Por esta razón, se optó por eliminar el método de Wegstein y se modificó la estructura propuesta originalmente de modo que en el algoritmo propuesto se aplica solamente el método de sustituciones sucesivas. Aún así, los cálculos convergen lentamente. Para mejorar la rapidez de convergencia para este tipo de cálculos, probablemente sea conveniente desarrollar un método alternativo usando una

estrategia diferente a la propuesta en esta tesis.

i) Los algoritmos presentados pueden usarse para hacer cálculos en las zonas de condensación retrógrada, aunque es necesario dar valores iniciales adecuados para obtener los dos puntos de saturación en esta región. Conociendo los puntos críticos sería posible plantear estrategias de inicialización para buscar más de un punto de saturación.

j) El programa de cálculo de separación instantánea en dos fases obtiene resultados correctos prácticamente en todos los casos probados y en general requiere pocas iteraciones para encontrar la solución. Además, detecta en forma precisa y rápida el límite entre regiones de una y dos fases.

k) Para cálculos de separación flash en tres fases el algoritmo desarrollado funciona bien considerando la complejidad del cálculo. Sin embargo, en algunos casos, se presenta el problema de que para especificaciones en la región de L-V se elimina la fase líquida incorrecta.

l) Los métodos de inicialización propuestos para todos los tipos de cálculo son sencillos y funcionan satisfactoriamente en la mayoría de los casos probados.

m) Para cálculos de separación L-L, la rutina de estimación inicial de variables se mejoró respecto a la propuesta por Prausnitz et al. [19]. El método propuesto resulta más flexible y eficiente al incluir el criterio de composición para selección de uno de los componentes clave. Además, permite seleccionar adecuadamente los componentes clave en algunos casos en que el algoritmo original de estos autores falla.

n) El algoritmo para evitar la solución trivial de la ecuación de estado y de extrapolación de densidades (apéndice B) utilizado en la rutina de cálculo de propiedades ayuda considerablemente a obtener soluciones correctas cerca de la región crítica, lo cual

no sería posible sin él.

APENDICES

A. Cálculo de Propiedades Termodinámicas Mediante Ecuaciones de Estado Cúbicas

1. Obtención de Propiedades Termodinámicas

En la resolución de la mayoría de los problemas de ingeniería química, en particular en aquellos en que aparecen equilibrio de fases y/o reacciones químicas, las propiedades termodinámicas que hay que determinar con más frecuencia son entalpías, entropías y fugacidades (o en forma equivalente, potenciales químicos). Cuando no se cuenta con datos experimentales o derivados de ellos, es necesario desarrollar métodos para evaluar propiedades que permitan ahorrar tiempo y trabajo experimental. Uno de los métodos más en boga actualmente para calcular propiedades de fases fluidas, especialmente a altas presiones, es a través de ecuaciones de estado del tipo

$$P = P(T, V, z_1) \quad (A.1)$$

La ecuación de estado sirve para calcular la desviación de las propiedades termodinámicas con respecto a los valores obtenidos para el gas ideal. Estas desviaciones se calculan considerando la temperatura y el volumen (T y V) como variables independientes y evaluando las derivadas de las propiedades con respecto a T a V constante y viceversa. Aplicando las relaciones termodinámicas necesarias y efectuando algunos rearrreglos algebraicos, puede llegarse a las siguientes expresiones:

$$H(T, P) - H^{\circ}(T, P) = \int_{\infty}^V [P - T(\partial P / \partial T)_{T, N, z_1}] dV + PV - NRT \quad (A.2)$$

$$S(T, P) - S^{\circ}(T, P) = \int_{\infty}^V [NR/V - (\partial P / \partial T)_{T, N, z_1}] dV + NR \ln(PV/NRT) \quad (A.3)$$

$$\ln \phi_1 = \int_{\infty}^V [1/RT (\partial P / \partial N_1)_{T, V, N_2} - 1/V] dV - \ln(PV/NRT) \quad (A.4)$$

Estas ecuaciones son válidas tanto para la fase vapor como para la fase líquida, y son de gran utilidad cuando se emplea la ecuación de estado adecuada a los requerimientos que se tengan (i.e., intervalo de presión, tipo de componentes, complejidad de la ecuación de estado a usar, etc.). Las ecuaciones (A.2) y (A.3) pueden emplearse para mezclas y componentes puros, en tanto que la ecuación (A.4) se refiere solamente a mezclas. Un análisis detallado de la obtención de estas ecuaciones puede consultarse en los libros de Reid et al. [27] y Balzhiser et al. [36].

La entalpía y la entropía para gases ideales que se indican con el superíndice "°" en las ecuaciones (A.2) y (A.3) respectivamente, pueden calcularse cuando no hay reacción química, que es el caso que concierne al presente trabajo, como

$$h_1^\circ(T,P) = \int_T^T C_{p1}^\circ dT \quad (A.5)$$

$$s_1^\circ(T,P) = \int_T^T C_{p1}^\circ/T dT - R \ln(P/P^\circ) \quad (A.6)$$

para componentes puros. Para mezclas, las ecuaciones correspondientes son:

$$H^\circ(T,P) = \sum_1^n N_1 \cdot h_1^\circ \quad (A.7)$$

$$S^\circ(T,P) = \sum_1^n N_1 \cdot s_1^\circ - R \sum_1^n N_1 \cdot \ln z_1 \quad (A.8)$$

donde n es el número de componentes e i un componente dado.

El estado de referencia requerido para poder considerar propiedades "absolutas" es arbitrario y puede escogerse de modo que a la T y P base (T° y P°), la entalpía y entropía como gas ideal sean iguales a cero para todos los componentes, es decir, $h_1(T^\circ, P^\circ) = 0$ y $s_1(T^\circ, P^\circ) = 0$. En el caso de que ocurran reacciones químicas en que no se conserva el número de moles de los compuestos que intervienen en la reacción pero si los átomos presentes, se pueden escoger como cero los valores de las propiedades termodinámicas de los elementos en el estado base, de

modo que las propiedades de los compuestos serán las de formación en ese estado de referencia. Esto significa que a las ecuaciones (A.5) y (A.6) habría que añadir, respectivamente, las entalpías y entropías de formación de los componentes puros.

Otra propiedad importante empleada en cálculos de equilibrio de fases es la energía de Gibbs, que puede tomarse como criterio de estabilidad para sistemas a T y P constante. Cuando para un sistema se encuentran dos o más estados de equilibrio a la misma temperatura y presión, el estado más estable será aquel en el cual la energía de Gibbs para el sistema sea mínima. Por ejemplo, cuando para una mezcla multicomponente se encuentra que hay solución al resolver tanto una separación L-V como una separación L-L-V a la misma T y P, el estado más estable es aquel que tiene la menor energía de Gibbs y es el que esperaríamos encontrar en la práctica para la mezcla al someterla a una separación de este tipo.

En forma general, para un sistema de una o más fases, la energía de Gibbs puede calcularse con la expresión

$$G(T,P) = \sum_{F=1}^{nF} \sum_{i=1}^n (M_i \cdot N_i) \quad (A.9)$$

donde nF es el número de fases y F la fase en cuestión. Así, para el caso de tres fases, la energía de Gibbs está dada por

$$G(T,P) = \sum_{i=1}^n (M_i \cdot N_i)^I + \sum_{i=1}^n (M_i \cdot N_i)^{II} + \sum_{i=1}^n (M_i \cdot N_i)^{III} \quad (A.10)$$

donde

$$M_i^F(T,P) = M_i^\circ + RT \cdot \ln(f_i^F/f_i^\circ) \quad (A.11)$$

$$M_i^\circ(T,P) = h_i^\circ - T \cdot s_i^\circ \quad (A.12)$$

en que f_i^F es la fugacidad del componente i en el estado de referencia, que puede tomarse igual a P° . En forma molar, la ecuación (A.10) puede expresarse de la siguiente manera:

$$G(T,P) = N/N_T \sum_i (H_i, z_i) + N/N_T \sum_i (H_i, z_i) + N/N_T \sum_i (H_i, z_i) \quad (A.13)$$

2. Ecuaciones de Estado Empleadas

Una de las ventajas de usar ecuaciones de estado cúbicas en el cálculo de propiedades termodinámicas de componentes puros y mezclas de éstos, es que son capaces de predecir continuidad de estados para fases fluidas, es decir, pueden representar condiciones P-V-T-z tanto para la fase vapor como para la fase líquida. La primera de estas ecuaciones cúbicas en volumen fue planteada por van der Waals en 1873, como una modificación a la ecuación del gas ideal para poder representar gases reales y debe su éxito precisamente a la posibilidad de describir, al menos cualitativamente, el comportamiento P-V-T-z para los estados líquido y vapor. Esta ecuación es de la forma

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (A.14)$$

donde el parámetro "b" cuantifica el volumen molecular y contribuye al aumento de presión debido a las fuerzas de repulsión entre las moléculas y el parámetro "a" cuantifica la disminución de la presión debido a fuerzas de atracción intermoleculares.

Con el fin de mejorar la capacidad de representar propiedades de sustancias puras y mezclas, la ecuación (A.14) ha sufrido diversas modificaciones, entre las que destaca la propuesta por Redlich y Kwong en 1949 [37], la cual dió lugar, entre otras, a dos de las ecuaciones cúbicas que actualmente gozan de mayor aceptación debido a que, a pesar de su simplicidad, son capaces de predecir cuantitativamente datos P-V-T-z, propiedades termodinámicas y equilibrio de fases para componentes no polares (especialmente hidrocarburos, CO₂, CO, H₂ y N₂) y algunos polares (v. gr. alcoholes, cetonas, H₂O, H₂S).

Estas ecuaciones son, la de Soave-Redlich-Kwong (SRK) propuesta en 1972 por Soave [14]:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (A.15)$$

y la de Peng-Robinson (PR) que surge en 1976 [15]:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (A.16)$$

donde el parámetro "a" es función de la temperatura. Ambas ecuaciones pueden representarse, de acuerdo con Schmidt y Wenzel [38], de la forma

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2+Ubv+Wb^2} \quad (A.17)$$

que en función de densidad molar puede escribirse como

$$P = \frac{\delta \cdot RT}{1-\delta b} - \frac{a(T) \cdot \delta^2}{1+U\delta b+W\delta^2 b^2} \quad (A.18)$$

donde para mezclas los parámetros "a" y "b" se calculan mediante las siguientes reglas de mezclado:

$$a(T) = a_m(T) = \sum_1^n \sum_3^n z_1 z_3 a_{13} \quad (A.19)$$

$$b = b_m = \sum_1^n z_1 b_1 \quad (A.20)$$

siendo originalmente

$$a_{13} = (a_1 a_3)^{1/2} (1-k_{13}) \quad (A.21)$$

$$a_1 = \Omega_a (RTc_1)^2 = \alpha_1 / PC_1 \quad (A.22)$$

$$b_1 = \Omega_b (RTc_1) / PC_1 \quad (A.23)$$

$$\alpha_1 = [1+m_1 (1-(T/Tc_1)^{1/2})]^2 \quad (A.24)$$

$$m_1 = C_1 + C_2 W_1 + C_3 W_1^2 \quad (A.25)$$

Con las ecuaciones (A.19) y (A.21) el parámetro "a" de la

mezcla se calcula como una función cuadrática (y por lo tanto simétrica) en las fracciones mol de la media geométrica de los parámetros de los componentes puros. En la ecuación (A.21), llamada regla de combinación, $k_{1,j}$ es el parámetro de interacción binaria entre los componentes $i-j$, usado como un factor de corrección empírico que se obtiene a partir de datos experimentales ($k_{1,j}=0$ cuando $i=j$). En la mayoría de los casos, este parámetro es considerado como independiente de la temperatura, presión y composición del sistema. El parámetro "b" se calcula con la ecuación (A.20) como una función lineal de las fracciones mol, aunque algunos autores [12] sugieren calcularlo con una regla de mezclado análoga a la de la ecuación (A.19), pero empleando una regla de combinación diferente. Las constantes que aparecen en las ecuaciones (A.17) a (A.25) se dan en la siguiente tabla:

TABLA A.1 Constantes para las ecuaciones de SRK y PR		
Constante	Soave-Redlich-Kwong	Peng-Robinson
U	1	2
W	0	-1
Ω_a	0.42747	0.45724
Ω_b	0.08664	0.07778
c_1	0.480	0.37464
c_2	1.5740	1.5422
c_3	-0.1760	-0.26992

Grabowski y Daubert [3] proponen valores ligeramente distintos para las constantes c_1 , c_2 y c_3 cuando se emplea la ecuación de SRK, así como una expresión diferente para α_1 cuando el componente en cuestión es hidrógeno [4]. Para el caso de compuestos polares, Mathias [34] modifica la ecuación (A.24) de modo que:

$$\alpha_1 = [1 + m_1(1 - (T/T_{c1})^{1/2}) - p_1(1 - T/T_{c1})(0.7 - T/T_{c1})]^2 \quad (A.26)$$

para temperaturas abajo de la temperatura critica de i . Para temperaturas arriba de la temperatura critica, la expresi3n para α_i es:

$$\alpha_i = \left(\exp \left[\omega_i \left(1 - \left(T/T_{c,i} \right)^{2.1} \right) \right] \right)^{-1} \quad (\text{A.27})$$

siendo

$$e_i = 1 + m_i/2 + 0.3p_i \quad (\text{A.28})$$

$$\alpha_i = (e_i - 1)/e_i \quad (\text{A.29})$$

donde p_i es un par3metro que toma en cuenta la polaridad de la mol3cula, introducido por Mathias para extender la ecuaci3n de Soave a sistemas que contienen este tipo de compuestos. Valores de este par3metro para algunas sustancias se muestran en la tabla A.2.

Muchas otras modificaciones a las ecuaciones originales de SRK y PR han sido propuestas con el fin de adecuarlas a diferentes tipos de compuestos. Algunas de estas se citan en la bibliograf3a, aunque no han sido implantadas en el presente trabajo por carecer de importancia para el tema central de la tesis.

TABLA A.2 Valores del par3metro polar de Mathias para algunas sustancias

Compuesto	Par3metro p
agua	0.1277
acetona	0.0715
metanol	0.2359
etanol	0.1006
1-pentanol	-0.2615
1-octanol	-0.2109

Empleando variables adimensionales, definidas como

$$Z = Pv/(RT) \quad (A.30)$$

$$A = aP/(RT)^2 \quad (A.31)$$

$$B = bP/(RT) \quad (A.32)$$

$$\theta = a/(bRT) = A/B \quad (A.33)$$

$$d = b/v = B/Z \quad (A.34)$$

la ecuación (A.18) puede escribirse de la siguiente forma:

$$B = \frac{d}{1-d} - \frac{\theta \cdot d^2}{1+Ud+Wd^2} \quad (A.35)$$

que a su vez puede rearrreglarse en función del factor de compresibilidad (sustituyendo (A.34) en (A.35)) dando la más conocida ecuación cúbica en Z

$$f(Z) = Z^3 - Z^2(1+B-UB) + Z(A+WB^2-UB^2-UB) - WB^2 - WB - AB = 0 \quad (A.36)$$

Así, las ecuaciones (A.19) a (A.23) pueden reescribirse como

$$A = \sum_1^N \sum_2^N z_1 z_2 A_{12} \quad (A.37)$$

$$B = \sum_1^N z_1 B_1 \quad (A.38)$$

$$A_{12} = (A_1 A_2)^{1/2} (1 - k_{12}) \quad (A.39)$$

$$A_1 = \Omega_a (P/Pc_1) (Tc_1/T)^{\alpha_1} \quad (A.40)$$

$$B_1 = \Omega_b (P/Pc_1) (Tc_1/T) \quad (A.41)$$

que tienen la ventaja de estar en forma adimensional.

3. Cálculo de Propiedades con las Ecuaciones de Estado

Las integrales que aparecen en las ecuaciones (A.2) a (A.4), relaciones que nos permiten conocer las desviaciones de las propiedades respecto al comportamiento ideal, pueden ser evaluadas empleando la ecuación de estado de la forma (A.17). Cuando esto se hace y usando las variables adimensionales definidas, las ecuaciones de cálculo de entalpía, entropía y fugacidad, para el caso de mezclas, quedan de la siguiente forma:

$$H(T,P) - H^*(T,P) = NRT[Z - 1 - (A/B + A'/B)L] \quad (A.42)$$

$$S(T,P) - S^*(T,P) = NR[\ln(Z-B) - (A'/B)L] \quad (A.43)$$

$$\ln \phi_1 = \frac{B_1}{B} (Z-1) - \ln(Z-B) + \frac{A}{B} \left[\frac{B_1}{B} - \frac{2 \sum_j z_j (A_1 A_j)^{1/2} (1 - k_{1j})}{A} \right] \cdot L$$

(A.44)

donde

$$A' = \sum_1 \sum_2 z_1 z_2 (A_1 A_2)^{1/2} (1 - k_{12}) - [1/\alpha_1 \phi_1 + 1/\alpha_2 \phi_2] \quad (A.45)$$

$$\phi_1 = \psi_{m_1} (T/T_{c_1})^{1.7} - p_1 \cdot T/T_{c_1} (1.7 - 2T/T_{c_1}) \quad (A.46)$$

$$\phi_2 = \psi_{m_2} (T/T_{c_2})^{1.7} - p_2 \cdot T/T_{c_2} (1.7 - 2T/T_{c_2}) \quad (A.47)$$

siendo para la ecuación de SRK

$$L = \ln \frac{Z+B}{Z} \quad (A.48)$$

y para la de PR

$$L = \frac{1}{2J^2} \ln \frac{Z+B(1+J^2)}{Z+B(1-J^2)} \quad (A.49)$$

En las ecuaciones anteriores, el factor de compresibilidad se calcula resolviendo la ecuación (A.36) ya sea analíticamente o por un método numérico. La solución de esta ecuación se trata en forma detallada en el apéndice B.

Un esquema sencillo del cálculo de propiedades de mezclas puede plantearse de la siguiente manera:

A partir de:	$T_{C1}, PC_1, w_1, k_1, p_1, Cp_1$	de cada componente
	Para la fase líquida	Para la fase vapor
	x_1	y_1
Obtener:	$A^L(T, P, x)$ $B^L(T, P, x)$	$A^V(T, P, y)$ $B^V(T, P, y)$
	ecs. (A.37) a (A.41) y (A.25) a (A.29)	
Encontrar:	$Z^L(A^L, B^L)$	$Z^V(A^V, B^V)$
	a partir de la ecuación (A.36)	
Y determinar:	$H^L(T, P, x)$	$H^V(T, P, y)$
	con la ec. (A.42) y relacionadas	
	$S^L(T, P, x)$	$S^V(T, P, y)$
	con la ec. (A.43) y relacionadas	
	$\mu_1^L(T, P, x)$	$\mu_1^V(T, P, y)$
	con la ec. (A.44) y relacionadas	

Es claro que el cálculo de propiedades termodinámicas con este tipo de ecuaciones de estado requiere del uso de una computadora debido a la gran cantidad de operaciones que es necesario efectuar, sin embargo, como se vió en la introducción de este trabajo, las ventajas que representa su uso son enormes.

B. Método para Evitar la Solución Trivial de la Ecuación de Estado

1. Problema de la Solución Trivial

En el apéndice A se mencionó que las ecuaciones de estado consideradas pueden emplearse para calcular propiedades termodinámicas de mezclas multicomponentes tanto en la fase líquida como en la fase vapor. Dado que estas ecuaciones son explícitas en presión y cúbicas en densidad, hay regiones del espacio temperatura-presión-composición (T - P - z) en que se tienen tres raíces reales y otras regiones en que sólo existe una raíz real; esto implica que la selección de la densidad para la fase en cuestión deba hacerse adecuadamente. Coward et al. [39] han estudiado estas regiones para la ecuación de Redlich-Kwong, siendo su análisis aplicable también para la modificación hecha por Soave a esta ecuación.

Al considerar dos o tres fases en equilibrio, es condición necesaria que se tenga la misma temperatura en todas ellas (equilibrio térmico) y la misma presión (equilibrio mecánico), pero la composición en cada fase será distinta (excepto para mezclas azeotrópicas), lo cual exige resolver la ecuación de estado para cada fase. Para el caso del vapor, si se tienen tres raíces de densidad, la menor es la solución buscada; las otras dos se desechan puesto que la mayor corresponde a un líquido de la misma composición que el vapor pero no en equilibrio con él, como establece Gundersen [32], (a menos de que se trate de un azeótropo) y la intermedia no tiene significado físico. En cuanto a la fase líquida, de encontrarse tres raíces, la mayor corresponde a la solución correcta, descartándose las otras por razones análogas a las vistas para el vapor.

En el caso de que para una fase se encuentre una sola raíz, ésta puede o no corresponder a la densidad de la fase considerada. Surge entonces el problema de determinar si la raíz encontrada es válida a las condiciones de T - P - z dadas. Si esa fase existe físicamente en las condiciones establecidas, entonces la raíz es válida; de lo contrario, se habrá encontrado una raíz correspondiente a una fase que no es la buscada. Por tanto, esta

solución carece de significado y es por ello que se le ha denominado solución trivial de la ecuación de estado, que se presenta cuando se emplea la ecuación de estado para generar propiedades de una fase en condiciones en que ésta no existe. Los criterios a seguir para establecer la validez de una raíz única se darán más adelante.

Cuando la ecuación cúbica se representa como un polinomio del factor de compresibilidad Z (ecuación (A.36)), se puede hacer un análisis similar al descrito anteriormente, de modo que cuando se tengan tres raíces de densidad se tendrán también tres valores para el factor de compresibilidad. En este caso, si se trata de un vapor, se escoge como solución el valor de Z mayor y si se trata de un líquido, el de Z menor, en base a los argumentos ya establecidos. De tenerse únicamente una raíz de densidad, se tendrá solamente una raíz de Z , de modo que cabe igualmente la posibilidad de que se trate de una solución trivial.

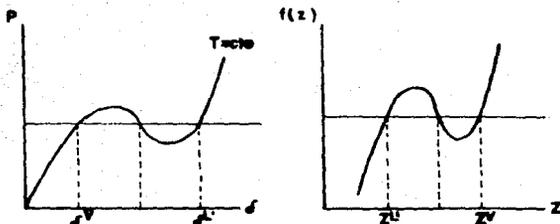
Estas situaciones pueden ilustrarse esquemáticamente en las gráficas 16 a 18 para la fase vapor y 19 a 21 para la fase líquida, que representan cualitativamente curvas que se obtendrían con las ecuaciones (A.18) y (A.36) en diagramas P - δ y $f(Z)$ - Z , respectivamente.

El problema de la solución trivial puede darse durante el cálculo de puntos de rocío y burbuja o de separación instantánea, de acuerdo con diversos autores ([32], Khoury [40], Poling et al. [41], Sandler [41,p.91], Jovanovic y Paunovic [43] y otros), debido a:

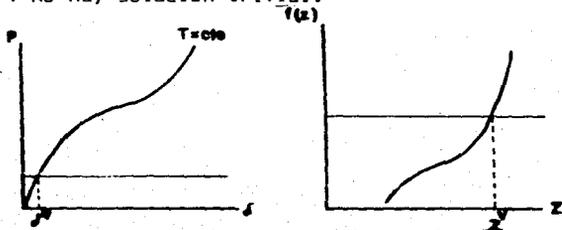
- a) Una mala inicialización de la composición de la o las fases buscadas.
- b) Estimación de presión o temperatura alejada de la solución en cálculos de presiones o temperaturas de rocío y burbuja.
- c) Mala estimación inicial de la relación de fases (α y/o β) en una separación isotérmica.
- d) Cálculos de equilibrio en la cercanía del punto crítico.

Por tanto, la solución trivial no es resultado de que la ecuación de estado sea incapaz de predecir las densidades correctas, sino que, congruente con lo que ocurre físicamente, nos está indicando que solamente se tiene una fase [40],[44].

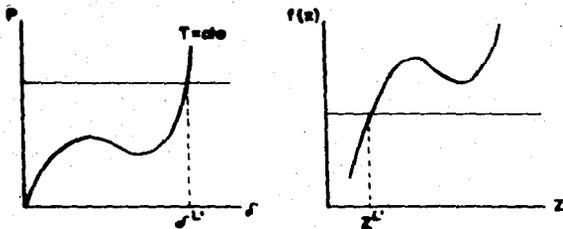
Diagramas P vs. δ y $f(Z)$ vs. Z para la fase vapor que ilustran el problema de la solución trivial



Gráfica 16 - Hay tres raíces reales a las condiciones de T-P-y especificadas. La raíz buscada es δ^v o bien Z^v , que corresponden a un vapor. No hay solución trivial.

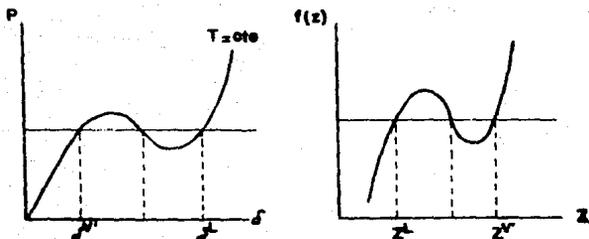


Gráfica 17 - Se tiene únicamente una raíz real, correspondiente al vapor. Como ésta es la fase que se busca, la raíz δ^v o Z^v es la adecuada y tampoco hay solución trivial. No existe fase líquida con la misma composición del vapor a la T y P dadas, pero puede existir un líquido de diferente composición en equilibrio con él.

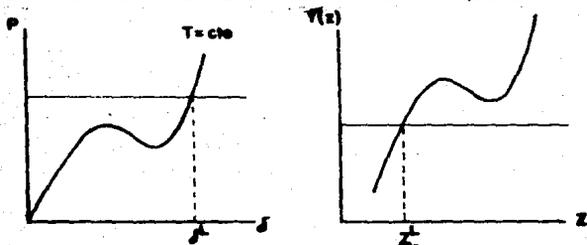


Gráfica 18 - Sólo existe una solución a la ecuación de estado. La raíz obtenida corresponde a un líquido, siendo la fase propuesta un vapor. Esto significa que a esa T y P no existe un vapor de esa composición. Se ha encontrado una solución trivial.

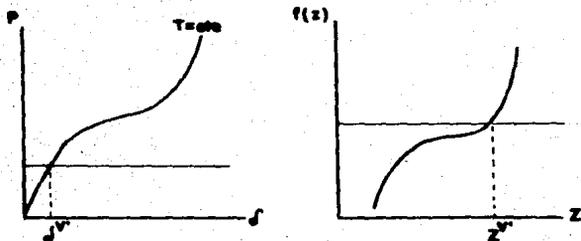
Diagramas P vs. δ y $f(z)$ vs. z para la fase líquida que muestran el problema de la solución trivial



Gráfica 19 - Existen tres raíces reales y no hay solución trivial. δ^L o z^L son las raíces de la fase líquida.



Gráfica 20 - Caso en que se tiene una solución única, δ^L o z^L , correspondiente a la fase líquida que es la especificada. No existe vapor a esa T-P-x. Por tanto la solución es válida.



Gráfica 21 - La fase buscada es líquida y la única raíz encontrada corresponde a un vapor. No existe un líquido a las condiciones establecidas y la raíz encontrada no tiene significado, por lo que es una solución trivial.

Si durante el cálculo iterativo del equilibrio se encuentra que antes de llegar a la convergencia una de las fases no existe a la temperatura y presión del sistema, entonces la composición de ésta representa una "pseudofase" [40] y por tanto la ecuación de estado no predice su densidad. Para poder proseguir hacia el equilibrio, es necesario generar una "pseudodensidad" que permita obtener valores de $T-P-z$ en que esa fase esté presente. De no tomarse esta medida, se calcularán densidades que serán muy parecidas para la "pseudofase" y la o las otras fases presentes, densidades que sólo diferirán entre sí en la medida en que las composiciones de dichas fases sean diferentes. Esto dará lugar a que los coeficientes de fugacidad tiendan a igualarse y en consecuencia, durante la iteración siguiente, las composiciones también. Al continuar el algoritmo, eventualmente se llegarán a tener las mismas composiciones y los mismos coeficientes de fugacidad para todos los componentes en estas fases. Si esto sucede, se caerá en lo que algunos autores, entre ellos Sandler [42,p.99], han llamado solución trivial en el cálculo de las constantes de equilibrio, en la cual los valores de estas constantes se hacen prácticamente iguales a la unidad para todos los componentes. En consecuencia, no se encontrará el número real de fases, sino un número menor (y por tanto una solución falsa) o bien no habrá convergencia. Desde luego, hay muchos casos donde la solución que indica la desaparición de una fase (todos los valores de K tendientes a uno) es la correcta. Por ejemplo, en el punto crítico, a temperaturas mayores a la cricondenterna, a presiones mayores a la cricondenbara y en cualquier punto fuera de la envolvente donde coexisten en equilibrio las fases propuestas.

Tomando en cuenta que la solución trivial en el cálculo de las constantes de equilibrio es consecuencia de la solución trivial de la ecuación de estado, nos referiremos en lo posterior como solución trivial a esta última, a menos que se indique lo contrario.

2. Alternativas Propuestas para Evitar la Solución Trivial

De acuerdo con Jovanovic y Pahunovic [43], dentro de los métodos propuestos por diferentes autores hay dos enfoques para resolver el problema de la solución trivial. El primero se basa en asegurar buenas estimaciones iniciales de las variables desconocidas mediante extrapolaciones lineales o cúbicas a partir de soluciones obtenidas previamente (Asselineau et al. [45] y Michelsen [20], [35]). Esto permite generar el domo de equilibrio líquido-vapor y resolver la separación isotérmica hasta el punto crítico. Sin embargo, tiene el inconveniente de que se tendría que hacer este procedimiento para cada composición global de mezcla (puesto que para diferente composición cambia el domo de equilibrio y el punto crítico), lo que para cálculos de destilación, en que plato a plato varía la composición, resulta excesivamente tardado como para ser incorporado a un simulador de procesos.

El segundo enfoque consiste en generar valores satisfactorios para la raíz de densidad o el factor de compresibilidad cuando la raíz apropiada no existe. Dentro de este hay tres criterios que consisten en:

a) Alterar las condiciones de T-P-z del sistema con el fin de hacer que aparezca la fase que no existe, obteniéndose propiedades termodinámicas en estas condiciones artificiales, pero conservando los valores originales de T-P-z para ser usados en el cálculo de equilibrio de fases. Khoury [40] sugiere, para el caso del vapor, aumentar la temperatura del sistema cuando se tiene sólo una raíz de densidad hasta encontrar tres y asignar la menor a esta fase. De no encontrarse tres raíces después de hacer esto un número predeterminado de veces, se asigna la única raíz encontrada a la temperatura del sistema a la fase buscada. Para el caso del líquido, se hace un procedimiento análogo, pero ahora disminuyendo la temperatura. Este método es poco satisfactorio puesto que alteraciones en la temperatura tienen una fuerte influencia en las propiedades a calcular, como densidad y coeficientes de fugacidad. Poling et al. [41] optan por reducir la presión cuando es necesario generar propiedades para la fase

vapor y ajustar composiciones para generar la fase líquida, incrementando la composición del componente más pesado a expensas de los ligeros. Esta estrategia tiene la desventaja de que no se ha considerado el efecto de la reducción de presión en la posible desaparición de la fase líquida y sus propiedades, además de que no dan recomendaciones para la magnitud de las modificaciones propuestas.

b) Forzar a la ecuación de estado a obtener valores artificiales del factor de compresibilidad para la fase buscada. Gundersen [32] determina el número de raíces del polinomio de Z en función de sus coeficientes y de encontrar únicamente una raíz hace el siguiente análisis: si la función $f(Z)$ tiene máximo y mínimo y la raíz no es válida, toma para el vapor el valor de Z para el cual $f(Z)$ es mínimo y para el líquido el valor de Z correspondiente al máximo. Si la función es creciente monótonamente (i.e., no hay máximo ni mínimo), considera que la única solución existente es válida, sin tomar en cuenta que puede tratarse de una raíz falsa. Esto significa que con este algoritmo el problema de la solución trivial se resuelve sólo parcialmente. Mathias et al. [46] desarrollan una estrategia dentro de este criterio que se ha considerado en el presente trabajo como la más adecuada; por tal razón se ha implantado a las ecuaciones de estado cúbicas empleadas. Los detalles de este algoritmo se darán en el siguiente punto.

c) Combinar algunos conceptos de los dos criterios anteriores. La idea de tomar valores artificiales de densidad en el máximo o el mínimo de la función $f(Z)$ fue propuesta independientemente por Jovanovic et al. en 1982, como él cita [43]. Además de esta medida, se sugiere disminuir la presión para separar las raíces del líquido y del vapor cuando son cercanas; producir valores artificiales para la densidad del vapor corrigiendo también la presión y guardar el valor de densidad de la fase líquida cuando se reduce esta variable (presión). Como se verá a continuación, este método presenta algunas deficiencias.

3. Algoritmo de Mathias, Boston y Watanasiri

Estos autores [46] establecen que cuando se llevan a cabo cálculos de separación instantánea en una etapa, destilación en multietapas y otros, que pertenecen a algoritmos de alto nivel en simulación de procesos y que son iterativos, pueden darse combinaciones de T-P-z que no son factibles de acuerdo con la ecuación de estado utilizada, es decir, puede llegarse a la solución trivial ya descrita. En estas circunstancias el problema puede resolverse en el algoritmo de alto nivel (criterio del primer inciso visto en el punto 2.) o en el paquete que evalúa la raíz de la ecuación de estado (criterio del inciso b).

Consideran inapropiado que el algoritmo de alto nivel se encargue del problema de la solución trivial, entre otras razones, porque las modificaciones requeridas "tenden a resultar innecesariamente complejas y bien pueden interrumpir el progreso ordenado hacia la solución". Por tanto, han desarrollado un método en el cual "el modelo de la ecuación de estado maneja las especificaciones no factibles retornando pseudopropiedades determinadas adecuadamente y que son continuas a través de la frontera de la región factible.". De este modo, a diferencia de los métodos presentados anteriormente, en el algoritmo de alto nivel no se presentan discontinuidades que puedan desestabilizarlo y por tanto puede asegurarse su convergencia a pesar de haber incursionado en regiones no permitidas.

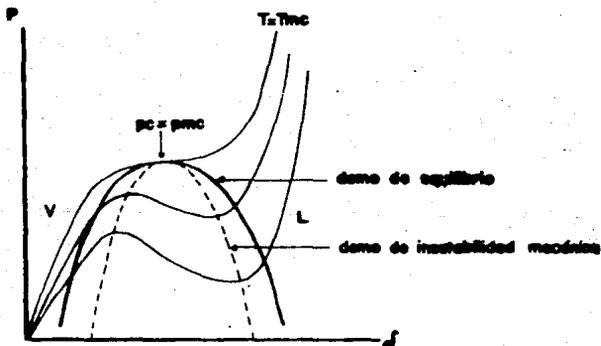
Su estrategia se basa en analizar la estabilidad del sistema multicomponente, tomando en cuenta que en regiones dentro del domo "espinodal" [47] la mezcla es intrínsecamente inestable, en forma análoga a como para un componente puro el límite de estabilidad está dado por el domo de inestabilidad mecánica incipiente, formado por la unión de puntos en que $(\partial P/\partial \delta)_{T, z} = 0$. Para el caso de mezclas, la región de inestabilidad es más amplia que para componentes puros, de modo que el domo "espinodal" se encuentra siempre por fuera del domo de inestabilidad mecánica y dentro del domo de equilibrio, encontrándose tangencialmente con éste en el punto crítico (pc). Entre el domo de equilibrio y el domo "espinodal" se encuentra una región en que la mezcla es metaestable, lo cual sucede para un componente puro entre el domo

de equilibrio y el de inestabilidad mecánica. En la parte superior del domo de inestabilidad mecánica se encuentra el punto mecánico crítico (pmc), en el cual se cumple que $(\partial^2 P / \partial \delta^2)_{T, z} = 0$, que corresponde al punto crítico para componentes puros, pero no para una mezcla. Esto se muestra en las gráficas 22 y 23.

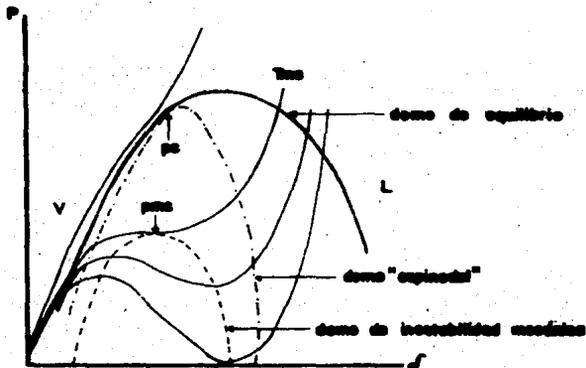
Debido a que puntos dentro del domo "espinodal" no corresponden a condiciones de equilibrio, es necesario que cuando se entra en esta región no permitida se calculen "pseudopropiedades" que aseguren la continuidad de las variables derivadas de la ecuación de estado. Desafortunadamente, el límite de la región inestable no puede determinarse en forma explícita y de acuerdo con los autores mencionados, su cálculo resulta demasiado costoso (computacionalmente) para ser realizado rutinariamente, pues "requiere encontrar el cero del determinante de una matriz cuyo orden es igual al número de componentes y cuyos elementos son funciones complejas.". Por tanto, hay que establecer algún criterio eficiente para detectar especificaciones no factibles. Ellos emplean un criterio heurístico basado en la variación de la presión respecto a la densidad molar a temperatura y composición constante, $P_s = (\partial P / \partial \delta)_{T, z}$. Proponen que se calculen "pseudopropiedades" cuando se está dentro de una región en forma de domo cuyo límite se localiza donde P_s tiene un mínimo, que empíricamente establecen como un décimo del producto de la constante universal de los gases por la temperatura, es decir, donde $P_s = 0.1 \cdot RT$, en que "" indica el valor de la propiedad en la frontera de la región permitida. En consecuencia, este domo queda por fuera del domo de inestabilidad mecánica.

Otra región no permitida en la que puede ocurrir la solución trivial y que no es detectada por el criterio anterior puede darse en el cálculo de propiedades para la fase líquida a temperaturas arriba de la temperatura mecánica crítica y bajas presiones. Basados en la observación de que para muchos sistemas distintas ecuaciones de estado predicen que la densidad crítica es apenas mayor que la densidad mecánica crítica (δ_{mc}), sugieren que para esta fase se calculen "pseudopropiedades" cuando su densidad es menor que δ_{mc} .

Diagramas P vs. δ para un componente puro y para una mezcla que muestran los límites de estabilidad y puntos críticos



Gráfica 22 - Para un componente puro coincide el punto crítico y el punto mecánico crítico. En la zona entre el domo de equilibrio y el domo de inestabilidad mecánica crítica se tiene equilibrio metaestable, marcando este último domo el límite de estabilidad.



Gráfica 23 - Para mezclas multicomponentes el punto crítico se encuentra donde el domo de equilibrio y el domo "espinodal" son tangentes y no coincide con el punto mecánico crítico. Puntos dentro del domo "espinodal" son inestables y entre éste y el domo de equilibrio son metaestables.

En resumen, los criterios que consideran para establecer que se tienen especificaciones dentro de la región permitida en donde la raíz de densidad es válida son:

$$P_s > P_s^* \text{ para el líquido y el vapor}$$

$$\delta > \delta_{mc} \text{ sólo para el líquido}$$

Para especificaciones fuera de la región permitida, el objetivo del método es obtener "pseudopropiedades" que sean continuas y que varíen en forma apropiada para la fase especificada. Estas propiedades se calculan a partir de "pseudodensidades" extrapoladas al valor de la presión especificada en el algoritmo de alto nivel. En el caso de obtener coeficientes de fugacidad para la fase líquida, encuentran que es necesario corregirlos debido a la diferencia entre la presión especificada y la presión calculada al valor de densidad extrapolada:

$$f_i^L = f_{i,calc}^L \cdot P_{calc} / P_{esp} \quad (B.1)$$

La extrapolación propuesta para el líquido es de tipo logarítmica y tiene la forma siguiente:

$$P = C_0 + C_1 \cdot \ln(\delta - 0.7\delta_{mc}) \quad (B.2)$$

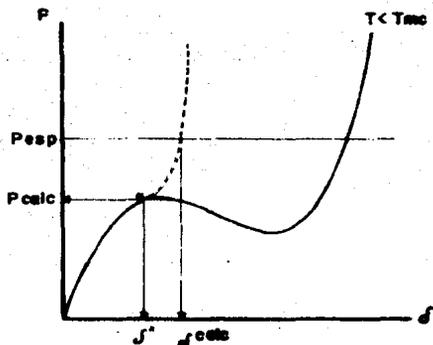
donde las constantes C_0 y C_1 se determinan obteniendo P y P_s en el límite de la región permitida.

Para la fase vapor la extrapolación propuesta es:

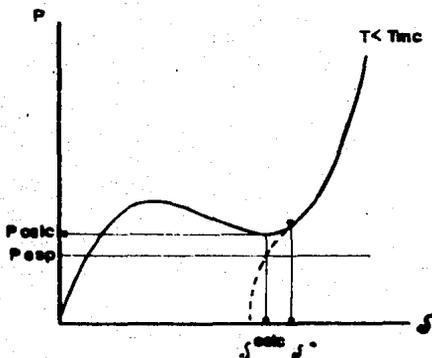
$$1/P = C_2 + C_3 \cdot \delta + C_4 \cdot \delta^2 \quad (B.3)$$

imponiéndose la condición de que $1/P=0$ cuando $\delta=(\delta^*+\delta_{mc})/2$ donde δ^* es el valor de densidad al cual $P_s=P_s^*$. Las constantes C_2, C_3 y C_4 se evalúan en la frontera de la región permitida y aplicando la condición anterior. La forma de estas extrapolaciones se presenta en las gráficas 24 a 26.

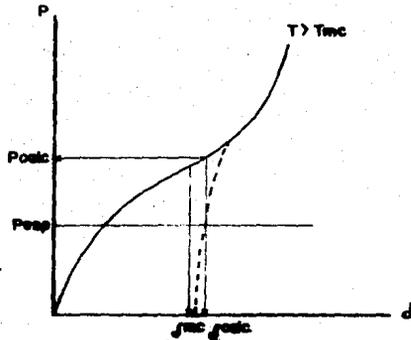
Extrapolaciones de densidad molar para las fases vapor y líquida cuando se está dentro de la región no permitida



Gráfica 24 - La forma de la extrapolación para el vapor se muestra con la línea punteada. La curva continua muestra la isoterma predicha mediante la ecuación de estado. Se observa que a la temperatura dada, para presiones mayores a la presión en que $P_c = 0.1RT$ (punto *), se tienen condiciones de inestabilidad para el vapor por lo que es necesario calcular un valor de densidad extrapolado.



Gráfica 25 - La línea punteada representa la forma de la extrapolación propuesta para la fase líquida, que se requiere a presiones menores a aquella en que $P_c = 0.1RT$ (punto *) a las cuales esta fase no existe en equilibrio con un vapor.



Gráfica 26 - La extrapolación para la fase líquida está dada por la línea punteada. En este caso, en que la temperatura es supercrítica, no se ha violado el criterio de la derivada pero sí el criterio de densidad mecánica crítica, por lo que es necesario calcular una densidad extrapolada.

Para encontrar la raíz de densidad diseñan un proceso iterativo aplicable a todas las ecuaciones de estado, incluyendo aquellas en que la solución puede determinarse analíticamente, que consiste en ir calculando la raíz de la ecuación y evaluando el límite de la región no permitida en forma simultánea. Cuando se trata de la fase líquida, el algoritmo primero encuentra una densidad a la cual $P_{calc} > P_{sup}$ y $P_s > P_s^-$. Después, se encuentra un segundo punto al cual $P_s > P_s^-$. Si en este punto $P_{calc} < P_{sup}$, empleando un método de Newton se garantiza la convergencia hacia la solución en la región permitida. Si en este segundo punto $P_{calc} > P_{sup}$ se sigue empleando el método de Newton para encontrar la raíz de densidad; los valores de P_s de los dos puntos anteriores se usan para hacer una estimación de δ a la cual $P_s = P_s^-$, que se emplea como un límite inferior de δ . Al continuar el método iterativo este límite cambia, de modo que después de cierto número de iteraciones se converge hacia la solución o al límite de la región no permitida. Dado que la isoterma $P-\delta$ es

convexa hacia abajo en la región permitida, no ocurre divergencia para temperaturas menores a la temperatura mecánica crítica. Para temperaturas arriba de la mecánica crítica, proponen un método de la secante donde la región permitida es aquella en que $\delta > \delta_{lim}$. Para el vapor el algoritmo es análogo, de modo que cuando se detecta que se está en la región no permitida el valor de densidad se calcula extrapolando.

4. Método propuesto

El método propuesto en este trabajo está basado en las ecuaciones planteadas en el algoritmo de Mathias et al., que es un algoritmo general aplicable a todas las ecuaciones de estado explícitas en presión. Según estos autores, aún para el caso de ecuaciones cúbicas, es más eficiente calcular la raíz de densidad y encontrar el límite de la región no permitida en forma simultánea y de manera iterativa, que resolver analíticamente la ecuación y después determinar la validez de la solución encontrada. Sin embargo, en forma contraria a lo que ellos establecen, se encontró que cuando se utilizan ecuaciones de estado cúbicas este último procedimiento resulta mucho más eficiente. De esta manera, el límite de la región no permitida se calcula únicamente cuando es necesario extrapolar, evitándose cálculos adicionales cuando la raíz es válida. Por tanto, el método propuesto consiste en obtener analíticamente la solución de la ecuación de estado, determinar su validez y en caso de que no sea válida, encontrar el límite de la región no permitida para obtener un valor de densidad extrapolado.

a) Solución de la ecuación de estado. La ecuación de estado empleada, escrita en la forma de la ecuación (A.36), que es una función cúbica en Z , puede resolverse en forma analítica o mediante un método numérico. La solución analítica tiene la ventaja de que al calcular el discriminante, directamente puede saberse si existen una o tres raíces reales; en este último caso puede encontrarse fácilmente la raíz buscada asegurando su validez. El inconveniente que presenta, según algunos autores, es que implica evaluar una función \cos^{-1} que hace que el cálculo

resulte más lento que cuando se emplea un método numérico. Sin embargo, se encontró que la diferencia en tiempo de cómputo respecto al método de Newton-Raphson es insignificante, si es que la hay.

Empleando un método numérico puede encontrarse la raíz para la fase buscada dando el valor inicial adecuado, generalmente $Z=B$ si se busca la raíz del líquido y $Z=1$ si se busca la del vapor. El método más socorrido es el de Newton-Raphson, aunque Buthod et al. [44] han probado otros métodos dado que a bajas presiones o lejos de la zona de dos fases, encuentran que "el método de Newton algunas veces falla". Aunque esto último no se constató, se decidió emplear la solución analítica por ser, en forma global, más eficiente.

Retomando la ecuación (A.36), que es de la forma

$$Z^3 - Z^2(1+B-UB) + Z(A+WB^2-UB^2-UB) - WB^2 - WB^2 - AB = 0 \quad (\text{A.36})$$

donde los parámetros A y B son conocidos para la fase cuyo factor de compresibilidad quiera determinarse, puede plantearse su solución analítica de la siguiente manera:

Definiendo

$$\sigma = -(1+B-UB) \quad (\text{B.4})$$

$$\alpha = A+WB^2-UB^2-UB \quad (\text{B.5})$$

$$\tau = -WB^2 - WB^2 - AB \quad (\text{B.6})$$

el discriminante de la ecuación cúbica en Z se calcula como:

$$D = q^2 + r^2 \quad (\text{B.7})$$

en que

$$q = \sigma^2 + (27\tau - 9\sigma\alpha) / 2 \quad (\text{B.8})$$

$$r = 3\alpha - \sigma^2 \quad (\text{B.9})$$

Si $D < 0$ existen tres raíces reales. En este caso se calcula

$$\Phi = \cos^{-1} [-r/(-q)^{1/2}] \quad (\text{B.10})$$

con lo que se puede obtener la raíz para la fase deseada:

- Para el líquido

$$Z^L = [-\sigma + 2(-r)^{1/2} \cos(\Phi/3 + 120^\circ)]/3 \quad (\text{B.11})$$

- Para el vapor

$$Z^V = [-\sigma + 2(-r)^{1/2} \cos(\Phi/3)]/3 \quad (\text{B.12})$$

En caso de que $Z^L < B$, entonces se toma Z^V como Z^L .

Si $D \geq 0$ sólo existe una raíz real; entonces hay que evaluar

$$M = (-q + D^{1/2})^{1/3} \quad (\text{B.13})$$

$$N = (-q - D^{1/2})^{1/3} \quad (\text{B.14})$$

para obtener la única raíz como

$$Z = (M + N - \sigma)/3 \quad (\text{B.15})$$

b) Límite de validez de la raíz encontrada. En el método propuesto, la raíz de la ecuación (A.36) es válida cuando se cumplen los siguientes criterios, expresados en términos adimensionales:

- Para el líquido

$$\text{Si } d^L > d_{mc} \text{ (} Z^L < Z_{mc} \text{) y } B_d \geq 0.1$$

- Para el vapor

$$\text{Si } \theta < \theta_{mc} \text{ o bien si } \theta \geq \theta_{mc} \text{ y } d^V < d_{mc} \text{ (} Z^V > Z_{mc} \text{) y } B_d \geq 0.1$$

donde B_d se obtiene a partir de la ecuación (A.35) y es

$$B_{ca} = (\partial B / \partial d)_{1/\rho, z} = 1/(1+d)^2 - \theta(2d+Ud^2)/(1+Ud+Wd^2)^2 \quad (B.16)$$

siendo

$$\theta = A/B \quad (A.33)$$

$$d = B/Z \quad (A.34)$$

El límite de validez para una raíz establecido con el criterio de la derivada de P respecto a δ por Mathias et al. visto en el punto 3., puede expresarse en términos adimensionales como:

$$B_{ca}^* = 0.1 \quad (B.17)$$

La densidad mecánica crítica es empleada por los autores mencionados como criterio de validez sólo para la fase líquida, sin embargo, se encontró que para el método propuesto es necesario considerar también este criterio para la fase vapor a temperaturas abajo de la temperatura mecánica crítica.

En el punto mecánico crítico se cumple que

$$(\partial B / \partial d)_{1/\rho, z} = (\partial^2 B / \partial d^2)_{1/\rho, z} = 0 \quad (B.18)$$

de modo que igualando la ecuación (B.16) y su derivada a cero se llega a la siguiente ecuación:

$$y_{mc}^3 - 3y_{mc}^2 - 3y_{mc}(U+W) - U(U+W) + W = 0 \quad (B.19)$$

donde

$$y_{mc} = 1/d_{mc} \quad (B.20)$$

$$z_{mc} = B/d_{mc} = B \cdot y_{mc} \quad (B.21)$$

La ecuación (B.19) se resuelve con el método de Newton-Raphson con

$$y_{mc} \text{ inicial} = 3 + 0.85U + 0.75W \quad (B.22)$$

y a su vez, con y_{mc} puede obtenerse θ_{mc} de

$$\theta_{mc} = (y_{mc}^m + Uy_{mc} + W)^{1/m} / [(y_{mc} - 1)^m + (2y_{mc} + U)] \quad (B.23)$$

Para las ecuaciones de SRK y PR los valores de y_{mc} y θ_{mc} , que son constantes han sido obtenidos con las ecuaciones (B.19) y (B.23) siendo

	y_{mc}	θ_{mc}
SRK	3.8473221019	4.933962452
PR	3.9513730356	5.877359948

En esta forma, los límites de validez de la Z encontrada pueden obtenerse fácilmente; Z_{mc} de la ecuación (B.21) en que B es conocida y B_0 de la ecuación (B.16).

c) Extrapolación de densidad cuando la raíz no es válida. Cuando se viola alguno de los criterios vistos en el inciso b), es necesario generar un valor de densidad extrapolado a partir de las ecuaciones (B.2) y (B.3) que en términos adimensionales pueden escribirse, respectivamente, de la siguiente forma:

$$B = C_0 + C_1 \cdot \ln(d - 0.7d_{mc}) \quad (B.24)$$

$$1/B = C_2 + C_3 \cdot d + C_4 \cdot d^2 \quad (B.25)$$

Debido a que las constantes de estas ecuaciones deben evaluarse en el límite de la región permitida, hay que encontrar el valor de densidad en ese límite, d_{lim} , que es igual a d^* cuando se ha violado el criterio de la derivada ($B_d < 0.1$) o a d_{mc} cuando se viola el criterio de densidad mecánica crítica.

En el caso de que la isoterma sea tal que B_d siempre sea mayor de 0.1 para cualquier valor de d , que se cumple cuando se tiene una temperatura algo mayor a la temperatura mecánica crítica, entonces d_{lim} será igual a d_{mc} . El valor de θ (variable reducida de $1/T$) a partir del cual siempre $B_d > 0.1$ puede obtenerse de igual forma como se obtuvo el valor de θ_{mc} a partir de la ecuación (B.16) pero restando a ésta el valor de 0.1 e igualando

a cero. Este valor es

	θ_d^*
SRK	4.66044830388
PR	5.54485105556

de modo que para $\theta < \theta_d^*$ se cumple que $B_d > 0.1$ para cualquier d y por tanto $d_{11m} = d_{mc}$.

Si $\theta \geq \theta_d^*$ puede encontrarse el valor de d^* que hace que B_d sea igual a 0.1, de modo que $d_{11m} = d^*$. Para ello puede emplearse un método de Newton-Raphson en que la función objetivo es la ecuación (B.16) menos 0.1, es decir,

$$f(d^*) = 1/(1-d^*)^2 - \theta(2d^* + Ud^{*2})/(1+Ud^* + Wd^{*2}) - 0.1 \quad (B.26)$$

Para la fase líquida se encontró que un valor adecuado para d^*_{11m} es 0.8 y para la fase vapor es 0.1. De esta forma el valor de d^* se toma como d_{11m} . Si después de cierto número de iteraciones no hay convergencia o d^* converge fuera del intervalo [0,1], se toma como d_{11m} el valor de d_{mc} .

Una vez que se tiene el valor de densidad en el límite de la región permitida, pueden calcularse las constantes de las ecuaciones (B.24) y (B.25) para obtener así un valor de densidad extrapolado y calcular la Z extrapolada con lo que se evita la solución trivial.

- Para el líquido, $Z^L_{d_{11m}}$ se calcula de la siguiente forma:
Si $d_{11m} = d_{mc}$, calcular $B_{d_{11m}}$ con d_{11m} mediante la ecuación (B.16); de lo contrario, $d_{11m} = d^*$ y entonces $B_{d_{11m}} = B_d = 0.1$.
Obtener B_{11m} de la ecuación (A.35) con $d = d_{11m}$ para calcular

$$C_1 = B_{d_{11m}}(d_{11m} - 0.7d_{mc}) \quad (B.27)$$

$$C_0 = B_{11m} - C_1 \ln(d_{11m} - 0.7d_{mc}) \quad (B.28)$$

$$d_{ext} = \exp[(B - C_0)/C_1] + 0.7d_{mc} \quad (B.29)$$

$$Z^L_{d_{11m}} = B/d_{ext} \quad (B.30)$$

- Para el vapor, ZV_{vapor} se calcula de la siguiente manera:
 Determinar $B_{d_{11m}}$ y B_{11m} de la misma forma que para el líquido y calcular

$$d_m = (d_{11m} + d_{m1})/2 \quad (B.31)$$

$$C_u = (-B_{d_{11m}}(d_m - d_{11m}) + B_{11m}) / [2B_{11m}^E d_{11m}(d_m - d_{11m}) + B_{11m}^E (d_{11m}^E - d_m^E)] \quad (B.32)$$

$$C_D = -[B_{d_{11m}} + C_u(2B_{11m}^E d_{11m})] / B_{11m}^E \quad (B.33)$$

$$C_D = 1/B_{11m} - C_D \cdot d_{11m} - C_u \cdot d_{11m}^E \quad (B.34)$$

$$d_{\text{vapor}} = (-C_D - \sqrt{(C_D^2 - 4C_u(C_D - 1/B))}) / (2C_u) \quad (B.35)$$

$$ZV_{\text{vapor}} = B/d_{\text{vapor}} \quad (B.36)$$

Según establecen Mathias et al., cuando se extrapola para la fase líquida es necesario corregir el coeficiente de fugacidad como se indica con la ecuación (B.1), de modo que es necesario calcular B_{vapor} usando la ecuación (A.35) donde se sustituye d_{vapor} por d . Haciendo esto, para el líquido $B_{\text{calc}} = B_{\text{vapor}}$ y para el vapor, en que no hay que corregir el coeficiente de fugacidad, $B_{\text{calc}} = B$ de modo que la ecuación (A.44) se modifica y queda de la siguiente manera:

$$f_1 = \exp\left(\frac{B_1}{B} (Z-1) - \ln(Z-B) + \frac{A}{B} \left[\frac{B_1}{B} - \frac{\sum_{j=1}^n Z_j (A_j A_j)^{1/2} (1-k_{1j})}{A} \right] L\right) \frac{B_{\text{calc}}}{B} \quad (B.37)$$

C. Descripción y listados de los programas de cómputo

A continuación se anexan los programas con los cuales se probaron los algoritmos propuestos y se generaron los resultados presentados. El lenguaje empleado en estos programas es una versión de BASIC llamada EXTENDED HP BASIC que es el que maneja la computadora utilizada (Hewlett-Packard 71-B). Al final de estos listados se presenta una guía que explica brevemente las funciones propias de este lenguaje.

Se desarrollaron un total de veintiún programas de los cuales uno es el programa principal o guía; seis constituyen los programas de cálculo de equilibrio L-V, L-L y L-L-V; dos forman parte del método de Wegstein para acelerar composiciones; ocho son las inicializaciones para los diferentes tipos de cálculos; uno calcula coeficientes de fugacidad y constantes de equilibrio; otro obtiene la energía de Gibbs después de algún cálculo de equilibrio y los dos restantes se usan para la impresión de resultados. Estos programas son:

Programa principal o guía:

EQFASES (Equilibrio de FASES)

Programas de cálculo de equilibrio:

FLASH2F (FLASH isotérmico 2 Fases)

TERB2F (TEMPeraturas de Rocío y Burbuja 2 Fases)

PRERB2F (PRESiones de Rocío y Burbuja 2 Fases)

F3F (Flash isotérmico 3 Fases)

T3F (TEMPeraturas de rocío y burbuja 3 Fases)

P3F (PRESiones de rocío y burbuja 3 Fases)

Programas para acelerar composición por el método de Wegstein:

WEG (Aceleración de composiciones con el método de WEGstein)

AMTO (AMortiguamiento en el método de Wegstein)

Programas para estimación inicial de variables:

IFLV (Inicialización del Flash isotérmico L-V)
IFLL (Inicialización del Flash isotérmico L-L)
ITLV (Inicialización de Temperaturas de rocío y burbuja L-V)
ITLL (Inicialización de Temperatura de solubilidad
incipiente L-L)
IPLV (Inicialización de Presiones de rocío y burbuja L-V)
IFLLV (Inicialización del Flash isotérmico L-L-V)
ITLLV (Inicialización de Temperaturas de rocío y burbuja
L-L-V)
IPLLV (Inicialización de Presiones de rocío y burbuja
L-L-V)

Programas de cálculo de propiedades:

K (Coeficientes de fugacidad y constantes de equilibrio K)
G (Energía de Gibbs para una, dos o tres fases)

Programas de impresión de resultados:

PRINTE (Impresión del Encabezado para un tipo particular de
cálculo)
PRINTR (Impresión de Resultados para ese cálculo)

La estructura de estos programas está hecha de modo que puedan manejarse en forma de "bloques", es decir, de programas relativamente independientes que puedan modificarse o cambiarse por otros sin que esto afecte al resto. Esto permite tener mayor flexibilidad para probar nuevos algoritmos, nuevas ecuaciones de estado o reglas de mezclado y así avanzar hacia métodos de cálculo de equilibrio más confiables y eficientes.

Programa EQFASES

Este es el programa guía para el cálculo de equilibrio de fases L-V, L-L y L-L-V. A través de él se ingresa toda la información requerida para hacer cálculos para un determinado sistema; se controla la ejecución de los programas de equilibrio de fases, de inicialización de variables cuando así se requiere, de obtención de energía de Gibbs y de impresión de resultados. Una breve descripción de este programa se da en seguida.

Inicialmente se da la opción de imprimir los resultados obtenidos o de presentarlos únicamente en pantalla. En caso de usarse una impresora, puede escogerse la modalidad de "impresión automática", en la cual se hace una serie de cálculos variando ya sea la temperatura o la presión desde un valor inicial hasta un valor final, con un determinado incremento, para una composición global constante. Esta modalidad es particularmente útil en la construcción de curvas de rocío y burbuja en que para cálculo de presiones de saturación se va variando la temperatura y para temperaturas de saturación la presión. Así mismo, puede usarse en cálculos de separación de fases para diferentes temperaturas a una presión fija o viceversa.

A continuación se pide la ecuación de estado a usar, Soave-Redlich-Kwong (SRK) o Peng-Robinson (PR), el número de componentes de la mezcla (de dos a quince, donde el límite superior está restringido únicamente por la capacidad de memoria de la computadora) y algunas propiedades de componentes puros: temperatura crítica ($^{\circ}\text{K}$), presión crítica (atm), factor acéntrico de Pitzer y constantes a, b, c y d para el C_p de gas ideal como una función cúbica de la temperatura (de la forma $C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$). Luego debe darse el valor límite para convergencia de la función objetivo (ϵ) y el número máximo de iteraciones permitido. Se da después la opción de usar el método de Wegstein para acelerar composiciones. En caso de que se elija emplear este método, se pregunta la frecuencia de aceleración (el mínimo es cada dos iteraciones) y si se quiere emplear la opción de amortiguamiento para este método.

Se pregunta después el tipo de equilibrio a estudiar, ya sea

L-V, L-L o L-L-V y el tipo de cálculo a efectuar: temperatura de burbuja (TB), presión de burbuja (PB), temperatura de rocío (TR), presión de rocío (PR) o separación ("flash") isotérmica (FI) para el caso de equilibrio L-V o L-L-V o bien: temperatura de solubilidad incipiente (TSI) o separación ("flash") isotérmica (FI) para equilibrio L-L. En seguida se pide si quieren emplearse los programas de estimación de variables no conocidas (programas de "autoinicialización"); en caso de que no, el usuario debe dar valores iniciales a éstas. Además, se tiene la posibilidad de emplear la llamada "inicialización secuencial", en que a partir de un determinado cálculo, pueden emplearse los resultados obtenidos como valores iniciales para el siguiente. Esta modalidad es muy útil en la construcción de diagramas de fase, especialmente en la cercanía de puntos críticos.

En caso de emplearse parámetros de interacción binaria k_{ij} , éstos se piden para los distintos pares de componentes. Si no se usa una impresora o si se optó por no tener impresión automática, se pide la presión o la temperatura para cálculos de puntos de saturación (según el caso) o ambas cuando se trata de una separación isotérmica. Posteriormente se pide la composición global de la mezcla y en caso de que ya se haya dado, se pregunta si quiere o no cambiarse.

Cuando se opta por tener autoinicialización y ya se hizo un cálculo de equilibrio L-L o L-L-V, se pregunta si se desea cambiar de componentes clave. En caso afirmativo o de que no se haya hecho previamente un cálculo de este tipo, para obtención de temperaturas de solubilidad incipiente o de puntos de rocío en tres fases se pide el componente clave para la fase líquida uno. Si éste no se conoce, debe darse el valor de cero y en ese caso se pide si se quiere la primera o la segunda opción de componente clave. Para separaciones L-L, L-L-V o puntos de burbuja en tres fases se piden componentes clave para las dos fases líquidas. De no conocerse ambos, lo que se indica dando valores de cero, se puede calcular uno de ellos con el denominado "criterio de composición" (ver las inicializaciones correspondientes, capítulo II).

Cuando se emplea impresión automática, para la separación de

fases se pregunta si se quieren cálculos a presión o temperatura constante y se pide el valor de la variable escogida. Para cálculos de la separación isotérmica a una presión constante y diferentes temperaturas o para presiones de saturación, se pide la temperatura inicial, final y el incremento en esta variable; en caso de separación instantánea a temperatura fija y distintas presiones o para temperaturas de saturación, hay que dar la presión inicial, final y su incremento.

Para cálculos de temperatura de solubilidad incipiente, aún cuando se opta por autoinicialización, se pide un valor estimado de temperatura inicial. Esto se debe a que, como se explica en la inicialización para este tipo de cálculo (capítulo II), no se encontró una forma adecuada para estimar esta variable.

Posteriormente, si se emplea autoinicialización, se llama al programa correspondiente al tipo de cálculo a efectuar. De lo contrario se piden valores iniciales para las variables no conocidas dependiendo del problema a resolver. Hecho esto se llama al programa de cálculo de equilibrio en cuestión y al terminar su ejecución, se calcula la energía de Gibbs para el sistema con los resultados obtenidos.

Finalmente, si no se usa impresora se presentan en pantalla los resultados obtenidos para el cálculo efectuado y se pregunta luego si se quiere hacer otro cálculo; de no ser así termina la ejecución del programa. Si quiere efectuarse otro cálculo se tienen seis opciones, dependiendo de los cambios que se quieran hacer respecto al anterior. Estas opciones son cambio de: condiciones de convergencia (1), tipo de cálculo (2), parámetros de interacción binaria k_{ij} (3), temperatura y/o presión (4), composición global de alimentación z (5) o componentes clave (6). Cuando se usa impresora los resultados obtenidos no aparecen en pantalla pero se imprimen en papel. Al terminar la impresión de los cálculos efectuados se da también la opción de hacer un nuevo cálculo haciendo algún cambio respecto al anterior, como ya se explicó.

Subprogramas relacionados

Llama a:	ITLL	TERB2F	PRINTE
	IFLL	PRERB2F	PRINTR
	ITLV	FLASH2F	
	IPLV	T3F	
	IFLV	P3F	
	ITLLV	F3F	
	IPLLV	G	
	IFLLV		

Variables principales

- A Relación molar de fase α =vapor/alimentación
- B Relación molar de fase β =líquido uno/alimentación
- C() Vector de tres elementos con los factores de compresibilidad para cálculos de tres fases; el primer valor corresponde al vapor, el segundo al líquido uno y el tercero al líquido dos
- E Indicador del tipo de cálculo: 1=burbuja, 2= rocío, 3=flash
- E2 Indicador del programa de inicialización a usar: 1=ITLL, 2=IFLL, 3=ITLV, 4=IPLV, 5=IFLV, 6=ITLLV, 7=IPLLV, 8=IFLLV
- E3 Indicador del tipo de cálculo: 1=temperatura, 2=presión, 3=flash
- E4 Indicador del tipo de flash cuando se usa impresión automática: 1=cálculos a distintas presiones con T fija, 2=cálculos a diferentes temperaturas con P constante
- F1() Vector de coeficientes de fugacidad para el vapor (ELV o ELL) o para el líquido uno (ELL)
- F2() Vector de coeficientes de fugacidad para el único líquido (ELV), para el líquido uno (ELLV) o para el líquido dos (ELL)
- F3() Vector de coeficientes de fugacidad para el líquido dos (ELLV)
- G Energía de Gibbs
- I0 Para el programa ITLL indica la opción de componente clave: 1=primera opción, 2=segunda opción
Para el programa IFLL es la variable de control para aplicar el criterio de mayor composición en la selección de un componente clave: 0=no se aplica el criterio de composición, 1=se aplica el criterio de composición
- I1 Componente clave para la fase líquida uno; si es cero, se calcula

I2 Componente clave para la fase liquida dos; si es cero, se calcula
 K() Vector de constantes de equilibrio L-V o L-L
 K0(,) Matriz de parámetros de interacción binaria
 L Número de iteraciones
 M Número máximo de iteraciones permitido
 N Número de componentes
 O Indicador del tipo de cálculo: 1=L-V, 2=L-L, 3=L-L-V
 P Presión (atm)
 P0() Vector de presiones criticas (atm)
 R Tolerancia para la convergencia
 R1(,) Matriz de constantes de Cp de gas ideal para todos los componentes
 T Temperatura (°K)
 T0() Vector de temperaturas criticas (°K)
 V() Vector de parámetros de polaridad de Mathias
 W Frecuencia de aplicación del método de Wegstein
 W0() Vector de factores acéntricos de Pitzer
 X() Vector de fracciones mol para el único liquido (ELV) o el liquido dos (ELL)
 X1() Vector de fracciones mol para el liquido uno (ELLV)
 X2() Vector de fracciones mol para el liquido dos (ELLV)
 Y() Vector de fracciones mol para el vapor (ELV y ELLV) o del liquido uno (ELL)
 Z() Vector de fracciones mol de alimentación
 Z1() Factor de compresibilidad calculado para el vapor (ELV) o para el liquido uno (ELL)
 Z2() Factor de compresibilidad calculado para el único liquido (ELV) o para el liquido dos (ELL)

Además de las variables de control mencionadas, se emplean variables lógicas o "banderas" que son elementos de control propios de la versión del lenguaje utilizado. Estas banderas se identifican por número; cuando están prendidas su valor es uno (verdadero) y cuando están apagadas es cero (falso). Las banderas usadas y la función de control que desempeñan se dan en la tabla D.1.

TABLA D.1 Banderas de control y función que desempeñan

Bandera #	Prendida	Indica	Apagada
0	Uso de la ec. de PR	Uso de la ec. de SRK	
1	Extrapolación de Z para el vapor (ELV o ELLV) o para el liq. uno (ELL)		---
2	Extrap. de Z para el liq. (ELV); para el liq. uno (ELLV) o para el liq. dos (ELL)		---
3	Extrap. de Z para el liq. dos (ELLV)		---
4	Yá se ejecutó el subprog. PAB dentro del prog. K	No se ha ejecutado el subprog. PAB	
5	Uso de impresora	No se emplea impresora	
6	Impresión automática	No se usa imp. aut.	
7	Aceleración de comps. con el método de Wegstein	Cálculo de comps. con sust. sucesivas	
8	Amortiguamiento en el método de Wegstein	No se amortigua en el método de Wegstein	
9	Uso de autoinicialización en la estimación de las variables no conocidas	Inicialización externa por parte del usuario	
10	Inic. secuencial de las variables a partir de un cálculo previo	No se usa inicialización secuencial	
11	Se tienen valores de la composición de la mezcla	No se tiene la composición de la mezcla	
12	Ya se hizo un cálculo de equilibrio	No se ha hecho un cálculo de equilibrio	
13	Cálculo de equilibrio para tres fases	Cálculo de equilibrio para dos fases	
14	Inicialización para equilibrio en tres fases	Inicialización para equilibrio en dos fases	
15	Yá se imprimió el encabezado en la impresión de resultados	No se ha impreso el encabezado	
16	Control de extrap. de Z para el liq. dos (ELLV)		---

EFABED 801C 5013 BYTES

```
10 | PROGRAMA GUIA PARA REALIZAR CALCULOS DE EQUILIBRIO
20 | L-V, L-L Y L-L-V CON ECUACIONES DE ESTADO CUBICAS
30 CFLAG ALL @ DESTROY ALL
40 OPTION BASE 1 @ STD
50 | SELECCION DEL TIPO DE IMPRESION
60 INPUT "Impresora (B/N)? " ;A0
70 IF A0="B" THEN BFLAG 5 ELSE CFLAG 5 @ GOTO 110
80 INPUT "Imp. autom. (B/N)? " ;A0
90 IF A0="B" THEN BFLAG 6 ELSE CFLAG 6
100 | SELECCION DE LA ECUACION DE ESTADO A USAR
110 INPUT "WRK(1) PR(2) " ;E1
120 IF E1=1 THEN CFLAG 0 ELSE BFLAG 0
130 INTEGER N,N1
140 INPUT "N de componentes? " ;N
150 IF N<15 OR N>2 THEN BEEP @ DELAY 2 @ DISP "Entrada ilegal" @ GOTO 140
160 DELAY 0,0 @ WIDTH 80
170 DIM TO(0),PO(0),MO(0),V(N),X0(N,N),F1(N),F2(N),F3(N),K(N),C(3)
180 DIM Z(N),X(N),N1(N),K2(N),Y(N),R1(4,N)
190 | ENTRADA DE PROPIEDADES DE COMPONENTES PUNTO
200 FOR I=1 TO N
210 DISP "Comp. 0";I;
220 INPUT "Tc,Pc,w,p? " ;T(I),P(I),M(I),V(I)
230 INPUT "Co,a,b,c,d? " ;R1(I),I1,R1(2),I1,R1(3),I1,R1(4),I1
240 NEXT I
250 | ENTRADA DE CONDICIONES DE COMERCENCIA
260 INPUT "Convergencia? " ;R
270 INPUT "N max. iteraciones? " ;N
280 INPUT "Mantain (B/N)? " ;A0
290 IF A0="B" THEN BFLAG 7 ELSE CFLAG 7 @ GOTO 350
300 INPUT "Cada cuanto ita.? " ;N
310 IF N<2 THEN B=2
320 INPUT "Antiguas. (B/N)? " ;A0
330 IF A0="B" THEN BFLAG 8 ELSE CFLAG 8
340 | SELECCION DEL TIPO DE BRUILLIZO Y CALCULO
350 INPUT "LV(1) LL(2) LLV(3) " ;D
360 CFLAG 12
370 IF D=2 THEN INPUT "T0,F1? " ;A0 @ GOTO 390
380 INPUT "T0,P0,TR,PR,F1? " ;A0
390 IF A0="T0" OR A0="F1" OR A0="T0" OR A0="P0" OR A0="TR" OR A0="PR" THEN 420 ELSE 400
400 BEEP @ DELAY 2 @ DISP "Entrada incorrecta" @ GOTO 370
410 | ENTRADA DEL TIPO DE INICIALIZACION
420 INPUT "Autoinc. (B/N)? " ;B0
430 IF B0="B" THEN BFLAG 9 ELSE CFLAG 9
440 INPUT "Inic. sucesiv. (B/N)? " ;B0
450 IF B0="B" THEN BFLAG 10 ELSE CFLAG 10
460 IF A01,11="T" THEN E3=1
470 IF A01,11="P" THEN E3=2
480 IF A01,11="F" THEN E3=3 @ E3=3 @ E2=2
490 IF D=2 AND A01,11="T" THEN E=1 @ E2=0
500 IF D=2 AND A01,11="F" THEN E2=-1
510 IF A012,21="B" THEN E=1 @ E2=2
```

```

520 IF A0(12,2)="R" THEN E=2 @ E2=2
530 IF 0=3 THEN E2=E2+3
540 E2=E2+E3
550 IF 0=3 AND E83 THEN CFLAG 7,8
560 ! ENTRADA DE PARAMETROS DE INTERACCION BINARIA
570 INPUT "Uso de Kij's(S/N)? ";B8
580 IF B8="S" THEN 600
590 STD
600 FOR I=1 TO M
610 FOR J=1 TO M
620 IF I>=J THEN 650
630 DISP "K(';I;',";J;')";
640 INPUT "? ";KB(I,J) @ KB(J,I)+KB(I,J)
650 NEXT J
660 NEXT I
670 ! ENTRADA DE PRESION Y/O TEMPERATURA
680 IF FLAG(6) THEN 730
690 IF E3=1 THEN INPUT "P? ";P
700 IF E3=2 THEN INPUT "T? ";T
710 IF E3=3 AND FLAG(6)=0 THEN INPUT "T,P? ";T,P
720 ! ENTRADA DE COMPOSICION GLOBAL
730 IF FLAG(11) THEN INPUT "Misma comp.(S/N)? ";C8
740 S=0 @ FOR I=1 TO M
750 IF C8="S" THEN 780
760 DISP "Comp.0";I;
770 INPUT "Z? ";Z(I)
780 IF E=1 THEN X(I)=Z(I)
790 IF E=2 THEN Y(I)=Z(I)
800 S=S+Z(I)
810 NEXT I
820 IF A0(15-1) > .01 THEN BEEP @ DELAY 2 @ DISP "Suma de Z's 01" @ GOTO 740
830 SFLAG 11
840 ! ENTRADA DE COMPONENTES CLAVE PARA EQUILIBRIO L-L O L-L-V
850 IF FLAG(9)=0 OR 0=1 THEN 940
860 IF FLAG(12) THEN INPUT "Cambio CC(S/N)? ";B8 ELSE 880
870 IF B8="S" THEN 940
880 INPUT "CC01? ";I1
890 IF I1=0 AND (E2=1 OR E=2) THEN INPUT "Opcion CC(1 o 2)? ";I0 ELSE I0=0
900 IF E2=1 OR E=2 THEN 940 ELSE INPUT "CC02? ";I2
910 IF I1=0 AND I2=0 THEN INPUT "Calc crit comp(S/N)? ";B8 ELSE I0=0 @ GOTO 940
920 IF B8="S" THEN I0=1 ELSE I0=0
930 ! ENTRADA DE DATOS PARA IMPRESION AUTOMATICA
940 IF FLAG(6)=0 THEN 1020
950 IF E3=3 THEN INPUT "FI a T(1) o P(2) cta? ";E4 ELSE E4=0 @ GOTO 970
960 IF E4=1 THEN INPUT "T? ";T ELSE INPUT "P? ";P
970 IF E3=1 OR E4=1 THEN INPUT "Pi,Pf,dP? ";Q1,Q2,Q3
980 IF E3=2 OR E4=2 THEN INPUT "Ti,Tf,dT? ";Q1,Q2,Q3
990 FOR 0=Q1 TO Q2 STEP Q3
1000 IF E3=1 OR E4=1 THEN P=Q
1010 IF E3=2 OR E4=2 THEN T=Q
1020 IF FLAG(9)=0 OR FLAG(10) AND FLAG(12) THEN 1170
1030 IF E3=1 AND 0=2 THEN INPUT "Tin ? ";T
1040 DELAY 0,0 @ STD

```

```

1050 ! CALCULO DE LOS VALORES INICIALES DE LAS INCOGNITAS
1060 ! USANDO LOS SUBPROGRAMAS DE INICIALIZACION
1070 ON E2 GOTO 1080,1090,1100,1110,1120,1130,1140,1150
1080 CALL ITLL(I0,I1,P,T,N,X,Y,T0,P0,MO,V,K0) @ GOTO 1330
1090 CALL IFLL(I0,I1,I2,B,P,T,N,X,Y,Z,T0,P0,MO,V,K0,K) @ GOTO 1330
1100 CALL ITLVE(P,T,N,X,Y,T0,P0,MO) @ GOTO 1330
1110 CALL IPLVE(P,T,N,X,Y,T0,P0,MO) @ GOTO 1330
1120 CALL IFLV(B,P,T,N,X,Y,Z,T0,P0,MO,V,K0,K) @ GOTO 1330
1130 CALL ITLLV(I0,I1,I2,B,E,P,T,N,Y,X1,X2,Z,T0,P0,MO,V,K0) @ GOTO 1330
1140 CALL IPLLV(I0,I1,I2,B,E,P,T,N,Y,X1,X2,Z,T0,P0,MO,V,K0) @ GOTO 1330
1150 CALL IFLLV(I0,I1,I2,B,A,P,T,N,Y,X1,X2,Z,T0,P0,MO,V,K0) @ GOTO 1330
1160 ! ENTRADA DE LOS VALORES INICIALES DE LA INCOGNITAS CUANDO SE USA INICIALIZACION EXTERNA
1170 IF FLAG(I0) AND FLAG(I2) THEN 1330
1180 IF E3=1 THEN INPUT "Ti? ";T
1190 IF E3=2 THEN INPUT "Pi? ";P
1200 IF O=1 AND E=3 OR O=3 AND E=2 THEN INPUT "V/F? ";B
1210 IF O=2 AND E=3 OR O=3 AND E=1 THEN INPUT "L1/F? ";B
1220 IF O=3 AND E=3 THEN INPUT "V/F, L1/F? ";A,B
1230 DELAY .15,0
1240 FOR I=1 TO N
1250 DISP "Comp. Y";I
1260 ON E2 GOTO 1270,1280,1290,1290,1300,1310,1310,1310
1270 INPUT "X1i? ";Y(I) @ GOTO 1320
1280 INPUT "X1i,X2i? ";Y(I),X(I) @ GOTO 1320
1290 IF E=1 THEN INPUT "Yi? ";Y(I) @ GOTO 1320 ELSE INPUT "Xi? ";X(I) @ GOTO 1320
1300 INPUT "Yi,X1i? ";Y(I),X(I) @ GOTO 1320
1310 INPUT "Yi,X1i,X2i? ";Y(I),X1(I),X2(I)
1320 NEXT I
1330 IF (O=3 AND E=2 OR O=1 AND E=3) AND FLAG(I2) THEN B=A
1340 DELAY 0,0 @ SFLAG I2
1350 ! CALCULO DE LAS INCOGNITAS UTILIZANDO LOS
1360 ! SUBPROGRAMAS DE CALCULO DE EQUILIBRIO
1370 ON E2 GOTO 1380,1400,1380,1390,1400,1410,1420,1430
1380 CALL TERMZFO(E,R,N,L,M,S3,N,P,T,X,Y,T0,P0,MO,V,K0,F1,F2,Z1,Z2,K) @ GOTO 1450
1390 CALL PRERZFO(E,R,N,L,M,S3,N,P,T,X,Y,T0,P0,MO,V,K0,F1,F2,Z1,Z2,K) @ GOTO 1450
1400 CALL FLRZFO(E,R,N,L,M,S3,N,P,T,B,X,Y,Z,T0,P0,MO,V,K0,F1,F2,Z1,Z2,K) @ GOTO 1450
1410 CALL T3F(E,R,N,L,S3,N,P,T,B,Y,X1,X2,Z,T0,P0,MO,V,K0,C,F1,F2,F3) @ GOTO 1450
1420 CALL P3F(E,R,N,L,S3,N,P,T,B,Y,X1,X2,Z,T0,P0,MO,V,K0,C,F1,F2,F3) @ GOTO 1450
1430 CALL F3F(E,R,N,L,M,S3,N,P,T,A,B,Y,X1,X2,Z,T0,P0,MO,V,K0,C,F1,F2,F3)
1440 ! CALCULO DE LA ENERGIA DE GIBBS DEL SISTEMA
1450 CALL G(O,E,N,P,T,A,B,Y,X,X1,X2,Z,T0,P0,MO,V,K0,F1,F2,F3,R1,6)
1460 STD
1470 IF FLAG(5) THEN 1750 ELSE DELAY 8,0
1480 ! MUESTRA RESULTADOS EN PANTALLA
1490 BEEP 2500,.5
1500 IF L=M THEN DISP "En";M;"it. no converge" @ GOTO 1530
1510 DISP L;"iteraciones"
1520 FIX 4
1530 IF E3=1 THEN DISP A0;"=";T
1540 IF E3=2 THEN DISP A6;"=";P
1550 IF E2=2 THEN DISP "L1/F=";B
1560 IF E2=5 THEN DISP "V/F=";A
1570 IF E2=6 THEN DISP "V/F=";A;"L1/F=";R

```

```

1580 IF D=1 THEN M0="V=" @ M0="X=" ELSE M0="X1=" @ M0="X2="
1590 FOR I=1 TO N
1600 STD @ DISP "Comp.8":1
1610 FIX 6 @ IF D=3 THEN 1640
1620 IF D=1 THEN DISP M0;V(I) @ DISP M0;X2(I) @ GOTO 1650
1630 IF D=2 THEN DISP M0;X1(I) @ DISP M0;X2(I) @ GOTO 1650
1640 DISP "V=";V(I) @ DISP M0;X1(I) @ DISP M0;X2(I)
1650 NEXT I
1660 FIX 2 @ DISP "Q=";Q;"cal/mol"
1670 ! ENTRADA DE OPCION PARA EFECTUAR OTRO CALCULO
1680 STD @ INPUT "Otro calculo(B/M)? "ID
1690 IF D=0 THEN 1010
1700 RELAY 1..2
1710 DISP "Cambio de: Conds. conv.(1),Tipo de calc.(2),Kj's(3),T-P(4),Z's(5),CC(6)"
1720 INPUT "Numero? "JES
1730 ON ES GOTO 260,300,500,600,730,850
1740 ! IMPRESION DE RESULTADOS EN IMPRESORA
1750 IF FLAG(15) THEN 1770
1760 CALL PRINTF(GB,R,M,N,M,E,E3,O)
1770 CALL PRINTF(I1,I2,I0,O,E,P,T,M,B,A,L,G3,Z,V,X1,X2,C,Z1,Z2,F1,F2,F3,G)
1780 IF FLAG(16)=0 THEN 1680
1790 NEXT Q
1800 GOTO 1680
1810 END ALL

```

Subprograma FLASH2F (O,R,M,L,W,S3,N,P,T,B,X2,X1,Z,T0,P0,W0,V,K0,
F1,F2,Z1,Z2,K)

Este programa calcula las composiciones de las fases en equilibrio y la proporción molar de éstas que resultan al separar instantáneamente una mezcla de N componentes, con composición global Z(), a una presión y temperatura dadas. El cálculo puede ser para equilibrio L-V o L-L.

Argumentos

Entrada

O Indica el tipo de equilibrio: 1=L-V, 2=L-L
R Tolerancia de convergencia
M Número máximo de iteraciones permitido
W Frecuencia de aplicación del método de Wegstein
N Número de componentes
P Presión especificada
T Temperatura especificada
B Relación molar de fases inicial, V/F (ELV) o L₁/F (ELL)
X2() Vector de fracciones mol estimadas del único líquido (ELV) o del líquido dos (ELL)
X1() Vector de fracciones mol estimadas del vapor (ELV) o del líquido uno (ELL)
Z() Vector de fracciones mol de alimentación
T0() Vector de temperaturas críticas
P0() Vector de presiones críticas
W0() Vector de factores acéntricos
V() Vector de parámetros de polaridad de Mathias
K0(,) Matriz de parámetros de interacción binaria

Salida

L Número de iteraciones
S3 Valor de la función objetivo: suma de los valores absolutos de las desviaciones de fugacidad de los componentes
B Valor calculado de la relación de fases V/F o L₁/F
X1() Vector de fracciones mol calculadas del vapor (ELV) o del líquido uno (ELL)

FLASHZF BASIC 2594 BYTES

```
10 ! SUBPROGRAMA DE CALCULO DEL FLASH ISOTERMICO DOS FASES L-V o L-L
20 SUB FLASHZF(O,R,M,L,M,S3,N,P,T,B,X2(I),X1(I),Z1,TB(I),PB(I),MB(I),V(I),KB(I),F1(I),F2(I),Z1,Z2,K(I))
30 L=0 @ CFLAG 4,13
40 DIR X3(N),X4(N),X1(N),X4(N),A4(N),B4(N)
50 ! CALCULO DE VALORES INICIALES DE K CUANDO NO SE TIENEN
60 IF FLAG(S) AND FLAG(10)=0 THEN 90
70 CALL K(X2,X1,TB,PB,MB,V,P,T,M,O,E,A4,B4,F1,F2,Z1,Z2,KB,K)
80 ! INICIO DEL CICLO ITERATIVO
90 L=L+1 @ L2=0
100 IF L=M THEN 920
110 DISP TAB(5);"Iteracion " ;L
120 B2=0 @ B1=0 @ B0=0
130 ! CALCULO DE B CON K FIJAS CON EL METODO DE NEWTON RAPHSON
140 FOR J=1 TO 15
150 F=0 @ F0=0
160 FOR I=1 TO N
170 K4=B*(K(I)-1)+1
180 F=F+Z(I)*K(I)-1)/K4
190 F0=F-Z(I)*(K(I)-1)/K4)^2
200 NEXT I
210 IF ABS(F)<.00001 THEN 260
220 B0=B-F/F0
230 B=B0
240 NEXT J
250 ! CALCULO DEL VALOR LIMITE DE B CUANDO NO ESTA EN EL INTERVALO (0,1)
260 IF B>0 AND B<1 THEN 390
270 K5=K(1)
280 FOR I=2 TO N
290 IF B<0 THEN 320
300 IF K(I)>K5 THEN K5=K(I)
310 GOTO 330
320 IF K(I)<K5 THEN K5=K(I)
330 NEXT I
340 B0=1/(1-K5)
350 IF B<0 AND B>0 THEN B=-B3 @ GOTO 390
360 IF B0 AND B<0 THEN B=1-B3 @ GOTO 390
370 IF B<0 AND B<0 THEN B=B3/2
380 IF B0 AND B>0 THEN B=(1+B3)/2
390 IF B<0 OR B>1 THEN J3=J3+1 ELSE J3=0
400 ! SI EL VALOR DE B HA ESTADO FUERA DEL INTERVALO (0,1) POR CINCO ITERACIONES
410 ! CONSECUTIVAS TERMINA EL CALCULO INDICANDO QUE EXISTE UNA SOLA FASE
420 IF J3=5 THEN 930
430 ! CALCULO DE NUEVAS COMPOSICIONES EN LAS DOS FASES
440 S1=0 @ S2=0
450 FOR I=1 TO N
460 X2(I)=Z(I)/(B*(K(I)-1)+1) @ IF X2(I)<0 THEN X2(I)=0
470 X1(I)=K(I)*X2(I)
480 S1=S1+X1(I) @ S2=S2+X2(I)
490 NEXT I
500 FOR I=1 TO N
510 X2(I)=X2(I)/S2 @ X1(I)=X1(I)/S1
```

```

520 NEXT I
530 ! A PARTIR DE LA 3a ITERACION APLICA EL METODO DE MERSTEIN (OPCIONAL)
540 IF FLAG(7)=0 THEN 640
550 IF L<3 THEN 640
560 IF L<5 AND (B<0 OR D>1) THEN 640
570 IF L<C1+M THEN 640
580 IF M<--2 THEN 610
590 IF S3>S4 THEN 640
600 IF S3>.2 THEN 640
610 CALL MER(L,C1,M1,S3,S4,M,K1,X3)
620 CALL MER(L,C1,M1,S3,S4,M,X2,X4)
630 ! CALCULO DE NUEVOS VALORES DE K
640 CALL K(X2,X1,T8,P8,M8,V,P,T,N,O,3,M4,B4,F1,F2,Z1,Z2,K8,K)
650 ! CALCULO DE LA FUNCION OBJETIVO
660 S4=S3 @ S3=0
670 FOR I=1 TO M
680 S3=S3+M8*(F1(I)*X1(I)-F2(I)*Z2(I))
690 NEXT I
700 ! PRUEBA DE CONVERGENCIA
710 IF S3<R THEN 900
720 ! CALCULO DE FACTOR DE AMORTIGUAMIENTO PARA EL METODO DE MERSTEIN (OPCIONAL)
730 IF FLAG(7)=0 OR FLAG(8)=0 THEN 840
740 IF L<3 THEN 840
750 IF L2=1 THEN 840
760 CALL AUTO(L3,S4,L2,M1,C2,C3,C4,C5)
770 IF C5=0 THEN 840
780 C5=0 @ C1=C1-M
790 FOR I=1 TO M
800 K(I)=K1(I)
810 NEXT I
820 GOTO 440
830 ! ALIMENTAMIENTO DE ULTIMAS COMPOSICIONES PARA USARLAS EN EL METODO DE MERSTEIN
840 FOR I=1 TO M
850 K1(I)=K(I)
860 X2(I)=X1(I) @ X4(I)=X2(I)
870 NEXT I
880 GOTO 50
890 ! NO PERMITE CONVERGENCIA SI SE APLICÓ EL METODO DE MERSTEIN
900 IF C1=L THEN 840
910 ! CONVERGENCIA:PRUEBA SI EXISTEN DOS FASES
920 IF A<0 OR D>1 THEN 500
930 GOTO 1010
940 ! ALIMENTACION FUERA DE LA REGION DE DOS FASES
950 FOR I=1 TO M
960 X1(I)=Z(I) @ X2(I)=Z(I)
970 NEXT I
980 CFLAG=12
990 IF B<0 THEN B=0
1000 IF D>1 THEN D=1
1010 END SUB

```

Subprograma TERB2F (O,E,R,M,L,W,S3,N,P,T,X,Y,T0,P0,W0,V,K0,
F1,F2,Z1,Z2,K)

Este programa calcula temperaturas de rocío y burbuja para equilibrio L-V o temperaturas de solubilidad incipiente para equilibrio L-L para una mezcla de N componentes a una presión y composición de vapor o líquido especificadas. Calcula también la composición de la fase incipiente.

Argumentos

Entrada

O Indica el tipo de equilibrio: 1=L-V, 2=L-L
E Indica el tipo de cálculo: 1=punto de burbuja o de solubilidad incipiente, 2=punto de rocío
R Tolerancia de convergencia
M Número máximo de iteraciones permitido
W Frecuencia de aplicación del método de Wegstein
N Número de componentes
P Presión especificada
T Temperatura de saturación estimada
X() Vector de fracciones mol del líquido o del líquido dos para temperaturas de burbuja o de solubilidad incipiente, respectivamente. Para temperaturas de rocío es la composición estimada del líquido incipiente
Y() Vector de fracciones mol del vapor para temperaturas de rocío. Composición estimada del vapor incipiente para puntos de burbuja o del líquido uno para temperatura de solubilidad incipiente
T0() Vector de temperaturas críticas
P0() Vector de presiones críticas
W0() Vector de factores acéntricos
V() Vector de parámetros de polaridad de Mathias
K0(,) Matriz de parámetros de interacción binaria

Salida

L Número de iteraciones
S3 Valor de la función objetivo: suma de los valores absolutos de las desviaciones de fugacidad de los componentes
T Temperatura de burbuja, de solubilidad incipiente o de rocío calculada

- X() Vector de fracciones mol calculadas para el líquido en equilibrio con el vapor en temperaturas de rocío
- Y() Vector de fracciones mol calculadas del vapor en equilibrio con el líquido en temperaturas de burbuja o del líquido uno en equilibrio con el líquido dos en temperaturas de solubilidad incipiente
- F1() Vector de coeficientes de fugacidad para el vapor (ELV) o para el líquido uno (ELL)
- F2() Vector de coeficientes de fugacidad para el líquido (ELV) o para el líquido dos (ELL)
- Z1 Factor de compresibilidad para el vapor (ELV) o para el líquido uno (ELL)
- Z2 Factor de compresibilidad para el líquido (ELV) o para el líquido dos (ELL)
- K() Vector de constantes de equilibrio calculadas

Subprogramas relacionados

Llama a: K Llamado por: EQFASES
 WEG
 AMTO

Variables principales

- C() Vector de composición calculada de la fase incipiente (sin normalizar)
- D Variación de temperatura entre dos iteraciones al aplicar el método de Newton-Raphson
- F0 Valor de la función $g(1/T)$ (ec. (1.39), (1.42) o (1.44)) según el tipo de cálculo, evaluada a T
- F3 Valor de la función $g(1/T)$ a $T+\Delta T$
- F4 Valor de F0 obtenido en la iteración anterior
- K1() Vector de constantes de equilibrio calculadas a $T+\Delta T$
- K2() Vector de constantes de equilibrio calculadas en la iteración anterior
- S Suma de fracciones mol calculadas a T para la fase incipiente
- S4 Valor en la iteración anterior de la función objetivo S3
- T1 Valor de temperatura en la iteración anterior
- T3 Variación máxima de temperatura permitida entre dos iteraciones

- Y1() Vector de composiciones de la fase incipiente calculadas en la iteración anterior
- Y2() Vector de composiciones calculadas de la fase incipiente (normalizadas)

TER2ZF, BASIC 2145 BYTES

```
10 ! SUBPROGRAMA DE CALCULO DE TEMPERATURAS DE SATURACION L-V Y L-L
20 SUB TER2ZF(O,E,R,M,L,M,S3,M,P,T,X(),Y(),T0(),P0(),M0(),V(),K0(),F1(),F2(),Z1,Z2,K0)
30 IF T<50 THEN T=50
40 IF T>600 THEN T=600
50 L=0 @ S3=0 @ C6=1 @ T3=30
60 CFLAG 13
70 DIM Y1(N),Y2(N),C(N),M(N),B4(N),K1(N),K2(N)
80 ! CALCULO DE LOS VALORES INICIALES DE K
90 GOTO 330
100 ! INICIO DE CICLO ITERATIVO
110 L=L+1 @ L2=0
120 IF L>N THEN 920
130 DISP TAB(5);"Iteracion N":L
140 ! CALCULO DE LA COMPOSICION DE LA FASE INCIPIENTE
150 S=0
160 FOR I=1 TO N
170 IF E=2 THEN 190
180 C(I)=X(I)*K(I) @ GOTO 200
190 C(I)=Y(I)/K(I)
200 S=S+C(I)
210 NEXT I
220 FOR I=1 TO N
230 Y2(I)=C(I)/S
240 NEXT I
250 ! A PARTIR DE LA 3a ITERACION APLICA EL METODO DE MURSTEIN (OPCIONAL)
260 IF FLAG(7)=0 THEN 340
270 IF L<3 THEN 340
280 IF L<C1+0 THEN 340
290 IF M1<-.2 THEN 320
300 IF S3>B4 THEN 340
310 IF S3>.2 THEN 340
320 CALL MUR(L,C1,M1,S3,S4,M,Y2,Y1)
330 ! CALCULO DE NUEVOS VALORES DE K
340 FOR I=1 TO N
350 IF E=2 THEN 370
360 Y(I)=Y2(I) @ GOTO 380
370 X(I)=Y2(I)
380 NEXT I
390 CALL KOL(Y,T0,P0,M0,V,P,T,M,O,E,M,B4,F1,F2,Z1,Z2,K0,K)
400 ! CALCULO DE LA FUNCION OBJETIVO
410 S4=S3 @ S3=0 @ S=0
420 FOR I=1 TO N
430 IF E=2 THEN 450
440 S=S+X(I)*K(I) @ GOTO 460
450 S=S+Y(I)/K(I)
460 S3=S3+ABS(X(I)*F2(I)-Y(I)*F1(I))
470 NEXT I
480 F4=FB @ FB=LOG(S)
490 IF L=0 THEN 640
500 ! PRUEBA DE CONVERGENCIA
510 IF S3<R THEN 920
```

```

520 ! CALCULO DEL FACTOR DE AMORTIGUAMIENTO PARA EL METODO DE NEUSTEIN (OPCIONAL)
530 IF FLAG(7)=0 OR FLAG(8)=0 THEN 640
540 IF L<3 THEN 640
550 IF L2=1 THEN 640
560 CALL AWT0(83,84,L2,W1,C2,C3,C4,C5)
570 IF C5=0 THEN 640
580 C5=0 @ C1-C1-M
590 FOR I=1 TO M
600 K(I)=K2(I)
610 NEXT I
620 GOTO 130
630 ! CALCULO DE K A T+1 PARA OBTENER LA DERIVADA POR DIFERENCIAS FINITAS
640 CALL K(M,Y,T0,P0,M0,V,P,T+1,W,O,E,M,B4,F1,F2,Z1,Z2,K0,K1)
650 G1=0
660 FOR I=1 TO M
670 IF E=2 THEN 690
680 G1=G1+K1(I)*X(I) @ GOTO 700
690 G1=G1+Y(I)/K1(I)
700 NEXT I
710 F3=LOG(G1)
720 ! CALCULO DE LA NUEVA TEMPERATURA CON EL METODO DE NEWTON-RAPHSON
730 T1=T
740 T=(F3-F0)/(F3-T*F0/(T+1))
750 ! LIMITACION DEL VALOR DE LA NUEVA TEMPERATURA
760 D=T-T1
770 IF L=0 THEN 810
780 IF ABS(D)/ABS(F4) THEN C6=C6*.7 ELSE C6=1
790 IF C6<.2 THEN C6=.2
800 D=D*C6 @ T=T1+D
810 IF ABS(D)>T3 THEN T=T1+SIGN(D)*T3
820 IF T>800 THEN T=800
830 IF T<300 THEN T=300
840 ! ALMACENAMIENTO DE LAS ULTIMAS COMPOSICIONES PARA USARLAS EN EL METODO DE NEUSTEIN
850 FOR I=1 TO M
860 K2(I)=K(I)
870 IF E=2 THEN 890
880 Y1(I)=Y(I) @ GOTO 900
890 Y1(I)=X(I)
900 NEXT I
910 GOTO 140
920 END

```

Subprograma PRERB2F (O,E,R,M,L,W,S3,N,P,T,X,Y,T0,P0,W0,V,K0,
F1,F2,Z1,Z2,K)

Este programa calcula presiones de rocío o burbuja para una mezcla de N componentes para una temperatura y composición del vapor o del líquido especificadas. Calcula además la composición del líquido o del vapor incipiente.

Argumentos

Entrada

O Indica el tipo de equilibrio; en este caso sólo se tiene equilibrio L-V (O=1)
E Indica el tipo de cálculo: 1=punto de burbuja, 2=punto de rocío
R Tolerancia de convergencia
M Número máximo de iteraciones permitido
W Frecuencia de aplicación del método de Wegstein
N Número de componentes
P Presión de saturación estimada
T Temperatura especificada
X() Vector de fracciones mol del líquido para presiones de burbuja. Para presiones de rocío es la composición estimada del líquido incipiente
Y() Vector de fracciones mol del vapor para presiones de rocío. En cálculos de presión de burbuja es la composición estimada del vapor
T0() Vector de temperaturas críticas
P0() Vector de presiones críticas
W0() Vector de factores acéntricos
V() Vector de parámetros de polaridad de Mathias
K0(,) Matriz de parámetros de interacción binaria

Salida

L Número de iteraciones
S3 Valor de la función objetivo: suma de los valores absolutos de las desviaciones de fugacidad de los componentes
P Presión de burbuja o de rocío calculada
X() Vector de fracciones mol calculadas para el líquido en equilibrio con el vapor para presiones de rocío

PRERBZF BASIC 2243 BYTES

```
10 ! SUBPROGRAMA DE CALCULO DE PRESIONES DE SATURACION L-V
20 SUB PRERBZF(O,E,R,N,L,M,S3,N,P,T,X(),Y(),T0(),P0(),M0(),V(),K0(),F1(),F2,W,Z1,Z2,K())
30 IF P<.01 THEN P=.01
40 IF P>1000 THEN P=1000
50 L=0 @ S3=0 @ C6=1 @ P3=25
60 CFLAG 13
70 DIM Y1(N),Y2(N),C(N),M(N),M4(N),K1(N),K2(N)
80 ! CALCULO DE LOS VALORES INICIALES DE K
90 GOTO 390
100 ! INICIO DE CICLO ITERATIVO
110 L=L+1 @ L2=0
120 IF L=N THEN 970
130 DISP TAB(5);"Iteracion #":L
140 ! CALCULO DE LA COMPOSICION DE LA FASE INCIPIENTE
150 S=0
160 FOR I=1 TO N
170 IF E=2 THEN 190
180 C(I)=X(I)*K(I) @ GOTO 200
190 C(I)=Y(I)/K(I)
200 S=S+C(I)
210 NEXT I
220 FOR I=1 TO N
230 Y2(I)=C(I)/S
240 NEXT I
250 ! A PARTIR DE LA 3a ITERACION APLICA EL METODO DE HEGSTEIN (OPCIONAL)
260 IF CFLAG(7)=0 THEN 340
270 IF L<3 THEN 340
280 IF L<C1+N THEN 340
290 IF M1<-.2 THEN 320
300 IF S3=0.4 THEN 340
310 IF S3>.2 THEN 340
320 CALL HEG(L,C1,M1,S3,S4,N,Y2,Y1)
330 ! CALCULO DE NUEVOS VALORES DE K
340 FOR I=1 TO N
350 IF E=2 THEN 370
360 Y1(I)=Y2(I) @ GOTO 380
370 X(I)=Y2(I)
380 NEXT I
390 CALL KOL(Y,T0,P0,M0,V,P,T,N,O,E,M4,B4,F1,F2,Z1,Z2,K0,K)
400 ! CALCULO DE LA FUNCION OBJETIVO
410 S4=S3 @ S3=0 @ S=0
420 FOR I=1 TO N
430 IF E=2 THEN 450
440 S=S+X(I)*K(I) @ GOTO 460
450 S=S+Y(I)/K(I)
460 S3=S3+ABS(X(I)*F2(I)-Y(I)*F1(I))
470 NEXT I
480 F4=F3 @ F3=S-1
490 IF L=0 THEN 640
500 ! PRUEBA DE CONVERGENCIA
510 IF S3<R THEN 970
```

```

520 ! CALCULO DEL FACTOR DE AMORTIGUAMIENTO PARA EL METODO DE HERSTEIN (OPCIONAL)
530 IF FLAG(7)=0 OR FLAG(8)=0 THEN 640
540 IF L<3 THEN 640
550 IF L2=1 THEN 640
560 CALL AMTO(S3,S4,L2,M1,C2,C3,C4,C5)
570 IF C5=0 THEN 640
580 C5=0 & C1=C1-N
590 FOR I=1 TO N
600 K(I)=C2(I)
610 NEXT I
620 GOTO 150
630 ! CALCULO DE K A P/D0 PARA OBTENER LA DERIVADA POR DIFERENCIAS FINITAS
640 IF P<1 THEN D0=P/10 ELSE D0=.1
650 CALL K(X,Y,T0,P0,M0,V,P+D0,T,N,D,E,A4,B4,F1,F2,Z1,Z2,K0,K1)
660 S1=0
670 FOR I=1 TO N
680 IF E=2 THEN 700
690 S1=S1+K1(I)*X(I) & GOTO 710
700 S1=S1+Y(I)/K1(I)
710 NEXT I
720 F3=S1-1
730 ! CALCULO DE LA NUEVA PRESION CON EL METODO DE NEWTON-RAPHSON
740 P1=P
750 IF E=2 THEN 700
760 P=P*(F3-F0)/(F3-F0P/(P+D0))
770 GOTO 800
780 P=P-D0*F0/(F3-F0)
790 ! LIMITACION DEL VALOR DE LA NUEVA PRESION
800 D=P-P1
810 IF L=0 THEN 830
820 IF ABS(F0)/ABS(D)<4 THEN C6=C6*.7 ELSE C6=1
830 IF C6<.2 THEN C6=.2
840 D=D*C6 & P=P1+D
850 IF ABS(D)>P3 THEN P=P1+SIGN(D)*P3
860 IF P>1000 THEN P=1000
870 IF P<.01 THEN P=.01
880 IF ABS(D)<.001 AND P>.1 THEN T5=1
890 ! ALMACENAMIENTO DE LAS ULTIMAS COMPOSICIONES PARA USARLAS EN EL METODO DE HERSTEIN
900 FOR I=1 TO N
910 K2(I)=K(I)
920 IF E=2 THEN 940
930 Y1(I)=Y(I) & GOTO 950
940 Y1(I)=X(I)
950 NEXT I
960 GOTO 110
970 END SUB

```

Subprograma F3F (R,M,L,W,S3,N,P,T,A,B,X1,X2,X3,Z,T0,P0,W0,V,K0,
C,F1,F2,F3)

Este programa calcula las composiciones de las fases en equilibrio y la proporción molar de éstas que resultan al separar instantáneamente una mezcla de N componentes, con composición global Z(), a una presión y temperatura dadas. Se considera que existen un máximo de dos fases líquidas y un vapor (equilibrio L-L-V), pero el cálculo puede reducirse a un caso de equilibrio L-V o L-L.

Argumentos

Entrada

R Tolerancia de convergencia
M Número máximo de iteraciones permitido
W Frecuencia de aplicación del método de Wegstein
N Número de componentes
P Presión especificada
T Temperatura especificada
A Estimación inicial de la relación molar V/F
B Estimación inicial de la relación molar L₁/F
X1() Vector de fracciones mol estimadas para el vapor
X2() Vector de fracciones mol estimadas para el líquido uno
X3() Vector de fracciones mol estimadas para el líquido dos
Z() Vector de fracciones mol de la alimentación
T0() Vector de temperaturas críticas
P0() Vector de presiones críticas
W0() Vector de factores acéntricos
V() Vector de parámetros de polaridad de Mathias
K0(,) Matriz de parámetros de interacción binaria

Salida

L Número de iteraciones
S3 Valor de la función objetivo: suma de los valores absolutos de las desviaciones de fugacidad de los componentes
A Valor calculado de la relación V/F
B Valor calculado de la relación L₁/F

- X1() Vector de fracciones mol calculadas para el vapor
- X2() Vector de fracciones mol calculadas para el liquido uno
- X3() Vector de fracciones mol calculadas para el liquido dos
- C() Vector de 3 elementos con los factores de compresibilidad calculados: el primero corresponde al vapor, el segundo al liquido uno y el tercero al liquido dos
- F1() Vector de coeficientes de fugacidad para el vapor
- F2() Vector de coeficientes de fugacidad para el liquido uno
- F3() Vector de coeficientes de fugacidad para el liquido dos

Subprogramas relacionados

Llama a: K Llamado por: EQFASES
 WEG
 AMTO

Variables principales

- A0 Nuevo valor temporal de la relación molar V/F
- A1 Valor de V/F calculado en la iteración anterior
- A2 Valor de V/F calculado dos iteraciones antes
- B0 Nuevo valor temporal de la relación molar L_1/F
- B1 Valor de L_1/F calculado en la iteración anterior
- B2 Valor de L_1/F calculado dos iteraciones antes
- D Determinante del sistema de ecuaciones del método de Newton
- E1 Derivada parcial de la ec. (I.31) respecto a $\alpha=V/F$
- E2 Derivada parcial de la ec. (I.31) respecto a $\beta=L_1/F$
- E3 Derivada parcial de la ec. (I.32) respecto a α
- E4 Derivada parcial de la ec. (I.32) respecto a β
- G1 Valor de la ecuación (I.31)
- G2 Valor de la ecuación (I.32)
- I1 Componente clave para el liquido uno
- I2 Componente clave para el liquido dos
- J3 Contador de iteraciones sucesivas en que $\alpha < 0$ ó $\alpha > 1$
- J4 Contador de iteraciones sucesivas en que $\beta < 0$ ó $\beta > 1$
- J5 Contador de iteraciones sucesivas en que $1-\alpha-\beta < 0$ ó $1-\alpha-\beta > 1$
- K1() Vector de relaciones de equilibrio $L_2=V$
- K2() Vector de relaciones de equilibrio $L_2=L_1$

K3() Vector de relaciones de eq. L_n-V de la iteración anterior
K4() Vector de relaciones de eq. L_n-L_1 de la iteración anterior
0 Indicador del tipo de flash: 1=L-V, 2=L-L, 3=L-L-V
S4 Valor anterior de la función objetivo (S3)
S5 Valor de la función objetivo, ec. (II.2)
S6 Valor de la función objetivo, ec. (II.3)

```

10 ! SUBPROGRAMA DE CALCULO PARA EL FLASH ISOTERMICO L-L-V
20 SUB F3F(R,M,L,M,S3,M,P,T,A,B,K1(I),K2(I),K3(I),Z1,TB(I),PB(I),NB(I),VO,KD(I),C1),F1@,F2(I),P3(I))
30 L=0 @ D=3
40 SFLAG 13 @ CFLAG 4
50 DIM X@ (1),X4@ (N),X5@ (N),X6@ (N),K1 (N),K1 (N),K2 (N),K3@ (N),K4@ (N),M@ (N),B4@ (N),F4 (1)
60 ! OBTENCION DE COMPONENTES CLAVE EN LOS DOS LIQUIDOS A PARTIR DE SU COMPOSICION INICIAL
70 I1=1 @ I2=1 @ H1=K2(I) @ H2=K3(I)
80 FOR I=2 TO N
90 IF K3(I)>K2 THEN I2=I @ H2=K3(I)
100 IF K2(I)>H1 THEN I1=I @ H1=K2(I)
110 NEXT I
120 ! CALCULO DE LOS VALORES INICIALES DE K L-V Y L-L
130 GOTO 1600
140 ! INICIO DEL CICLO ITERATIVO
150 L=L+1 @ L2=0
160 IF L=N THEN 2100
170 DISP TAB(5);"Iteracion @ "L
180 S=0
190 ! ALMACENAMIENTO DE LAS ULTIMAS COMPOSICIONES PARA USARLAS EN EL METODO DE NEWSTEIN
200 FOR I=1 TO N
210 K3(I)=K1(I) @ K4(I)=K2(I)
220 X4(I)=X3(I) @ X5(I)=X2(I) @ X6(I)=X3(I)
230 S=S+ABS(K2(I)-I)
240 NEXT I
250 ! SI LAS RELACIONES DE EQUILIBRIO L-L SON CERCANAS A LA UNIDAD ELIJER UNO DE LOS LIQUIDOS
260 IF S<.001 AND D=3 THEN D=0 @ D=1 @ J3=0 @ J4=0 @ J5=0 @ CFLAG 13
270 A2=A1 @ A1=A @ AB=A
280 B2=B1 @ B1=B @ B0=0
290 ! CALCULO DE V/F Y/O L1/F CON K L-V Y L-L FLAG USANDO EL METODO DE NEWTON-RAPHSON
300 FOR J=1 TO 15
310 BENTROY @1,@2,E1,E2,E3,E4
320 IF D=1 THEN E4=1 @ E3=0
330 IF D=2 THEN E1=1 @ E2=0
340 IF J6=1 THEN D=1-A
350 FOR I=1 TO N
360 E5=(B*K2(I)+I-B-A)*K1(I)^2
370 IF E5=0 THEN 400
380 IF D=2 THEN 430
390 @1=@1+2(I)*(1-K1(I))/SOR(E5)
400 E1=E1+2(I)*(1-K1(I))^2/E5
410 IF D=3 THEN 430
420 E2=E2+2(I)*(1-K1(I))*(1-K2(I))/E5
430 IF D=1 THEN 400
440 @2=@2+2(I)*(1-K2(I))/SOR(E5)
450 E4=E4+2(I)*(1-K2(I))^2/E5
460 IF D=3 THEN 400
470 E3=E2
480 NEXT I
490 IF ABS(@1)+ABS(@2)<.0000001 THEN 610
500 D=E1+E4-E2+E3
510 IF ABS(D)=0 THEN J=15 @ GOTO 500

```

```

520 IF ABS(D)<.00000001 THEN J=15
530 IF D=2 THEN 560
540 A0=A+(G2*E2-G1*E4)/D
550 IF D=1 THEN 570
560 B0=B+(G1*E3-G2*E1)/D
570 A=A0 @ B=B0
580 NEXT J
590 ! SI MAS DE UN INDICADOR DE FASE ESTA FUERA DEL INTERVALO (0,1)
600 ! CALCULA CUAL DE LAS FASES TIENDE A DESAPARECER
610 IF O=3 THEN 730
620 IF A=0 AND (B=0 OR D=1) THEN J4=J4-1 @ J3=J3+1
630 IF A=0 AND (1-A-B=0 OR 1-A-D=1) THEN J5=J5-1 @ J3=J3+1
640 IF A<=1 OR B=0 OR 1-A-B=0 THEN 730
650 S7=0 @ S0=0
660 FOR I=1 TO N
670 S7=S7+X2(I)*F2(I)
680 S0=S0+X3(I)*F3(I)
690 NEXT I
700 IF S7>0 THEN J5=J5-1 ELSE J4=J4-1
710 ! LIMITACION DE LOS VALORES CALCULADOS DE V/F Y/O L1/F CUANDO ESTEN
720 ! FUERA DEL INTERVALO (0,1) PARA EVITAR CALCULAR COMPOSICIONES NEGATIVAS
730 IF O=3 THEN 860
740 IF A=1 OR A=0 THEN CALL LINDO(N,K1,A)
750 S5=0
760 FOR I=1 TO N
770 S5=(A*(1-K1(I))-1)/(K2(I)-1)
780 IF B=0 AND S2=0 AND S3=0 AND (S3<S5 OR S5=0) THEN S5=0
790 IF B=0 AND S3=0 AND D=0 AND (S3<S5 OR S5=0) THEN S5=S3
800 NEXT I
810 IF S5=0 THEN 930
820 IF D=0 AND S3<S5 AND S5>=1 THEN D=1+(S5-1)/2
830 IF D=0 AND S3<S5 AND S5<1 THEN D=S5-.005
840 IF B=0 AND D<S5 THEN D=S5/2
850 GOTO 900
860 IF D=2 THEN 890
870 IF A=0 AND A<1 THEN J3=0 @ GOTO 890 ELSE J3=J3+1
880 CALL LINDO(N,K1,A)
890 IF D=1 THEN 1000
900 IF D=0 AND B<1 THEN J4=0 @ GOTO 920 ELSE J4=J4+1
910 CALL LINDO(N,K2,B)
920 IF D=1 THEN 1000
930 IF 1-A-B=0 OR 1-A-D=1 THEN J5=J5+1 ELSE J5=0
940 GOTO 1000
950 IF A<=0 OR A=1 THEN J3=J3+1 ELSE J3=0
960 IF B<=0 OR B=1 THEN J4=J4+1 ELSE J4=0
970 IF 1-A-B=0 OR 1-A-D=1 THEN J5=J5+1 ELSE J5=0
980 ! SI EL VALOR DE V/F, L1/F O L2/F HA ESTADO FUERA DEL INTERVALO (0,1) POR CINCO
990 ! ITERACIONES CONSECUTIVAS ELIMINA LA FASE CORRESPONDIENTE
1000 IF A<=0 AND J3>5 AND D=1 THEN 1020
1010 IF NOT (A<=0 AND J3>5 AND O=1) THEN 1140
1020 ! ELIMINACION DEL VAPOR
1030 A=0 @ J3=0 @ J4=0 @ J5=0 @ D=2 @ L2=1 @ CFLAG 13
1040 C1=L-1 @ L2=1 @ M1=0

```

```

1050 IF B>0 AND B<1 THEN 1310
1060 FOR I=1 TO N
1070 X3(I)=0 @ X2(I)=0
1080 NEXT I
1090 X2(I1)=.90 @ X2(I2)=.02
1100 X3(I2)=.90 @ X3(I1)=.02
1110 B=.5
1120 GOTO 1600
1130 ! ELIMINACION DEL LIQUIDO 1
1140 IF J4>5 AND B<0 THEN B=0 @ O=1 @ J3=0 @ J4=0 @ J5=0 @ CFLAG 13 @ GOTO 1250
1150 ! ELIMINACION DEL LIQUIDO 2
1160 IF J5>5 AND 1-A-B<0 THEN J6=1 @ B=1-A @ O=1 @ J3=0 @ J4=0 @ J5=0 @ CFLAG 13 @ GOTO 1220
1170 ! ALIMENTACION EN LA REGION DE UNA SOLA FASE. TERMINA EL CALCULO
1180 IF J3>5 AND A=1 THEN A=1 @ GOTO 2050
1190 IF J4>5 AND B=1 THEN B=1 @ GOTO 2050
1200 IF J5>5 AND 1-A-B>1 THEN 2050
1210 GOTO 1310
1220 FOR I=1 TO N
1230 X3(I)=X2(I) @ K1(I)=X1(I)/K2(I) @ X3(I)=X3(I)/K4(I) @ X6(I)=X5(I)
1240 NEXT I
1250 C1=L-1 @ L2=1 @ M1=0
1260 IF A>1 THEN A=.90
1270 FOR I=1 TO N
1280 X2(I)=1
1290 NEXT I
1300 ! CALCULO DE NUEVAS COMPOSICIONES EN LAS TRES FASES
1310 G0=0 @ G1=0 @ G2=0
1320 FOR I=1 TO N
1330 X3(I)=Z(I)/(B*X2(I)+1-B-A+A*K1(I)) @ IF X3(I)<0 THEN X3(I)=0
1340 G2=G2+X3(I)
1350 IF O=1 THEN 1360
1360 X2(I)=X3(I)*K2(I)
1370 G1=G1+X2(I)
1380 IF O=2 THEN 1410
1390 X1(I)=X3(I)*K1(I)
1400 G0=G0+X1(I)
1410 NEXT I
1420 FOR I=1 TO N
1430 X3(I)=X3(I)/G2
1440 IF O=1 THEN 1460
1450 X2(I)=X2(I)/G1
1460 IF O=2 THEN 1480
1470 X1(I)=X1(I)/G0
1480 NEXT I
1490 ! A PARTIR DE LA 3a ITERACION APLICA EL METODO DE NEBSTEIN (OPCIONAL)
1500 IF FLAG(7)=0 THEN 1600
1510 IF L<3 THEN 1600
1520 IF B<0 OR B>1 OR (A<0 OR A>1) OR (1-A-B<0 OR 1-A-B>1) THEN 1600
1530 IF L<C1+0 THEN 1600
1540 IF M1<-.2 THEN 1570
1550 IF S3<54 THEN 1600
1560 IF S3>.8 THEN 1600
1570 CALL NEB(L,C1,M1,S3,S4,N,X3,X6)

```

```

1508 IF D01 THEN CALL NEG(L,C1,N1,S3,S4,N,X2,X5)
1598 IF D02 THEN CALL NEG(L,C1,N1,S3,S4,N,X1,X4)
1600 IF D03 THEN 1730
1610 ! CALCULO DE NUEVOS VALORES DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO
1620 CFLAG 1,2,3,16
1630 CALL K(M,K1,T0,P0,NB,V,P,T,M,1,3,M4,M,F1,F4,Z1,Z0,K0,K)
1640 CALL K(M,K2,T0,P0,NB,V,P,T,M,2,3,M4,M,F2,F4,Z2,Z0,K0,K)
1650 IF FLAG(2,0) THEN SFLAG 16
1660 CALL K(M,K3,T0,P0,NB,V,P,T,M,2,3,M4,M,F3,F4,Z3,Z0,K0,K)
1670 IF FLAG(2,0) THEN SFLAG 3
1680 IF FLAG(16) THEN SFLAG 2
1690 FOR I=1 TO N
1700 K1(I)=F3(I)/F1(I) @ K2(I)=F3(I)/F2(I)
1710 NEXT I
1720 GOTO 1760
1730 IF D=2 THEN 1760
1740 CALL K(K3,K1,T0,P0,NB,V,P,T,M,0,3,M4,M,F1,F3,Z1,Z0,K0,K1)
1750 GOTO 1760
1760 IF D=1 THEN 1760
1770 CALL K(K3,K2,T0,P0,NB,V,P,T,M,0,3,M4,M,F2,F3,Z2,Z0,K0,K2)
1780 IF L=0 THEN 150
1790 ! CALCULO DE LA FUNCION OBJETIVO
1800 S4=S3 @ S3=0 @ S5=0 @ S6=0
1810 FOR I=1 TO N
1820 IF D=2 THEN 1850
1830 S5=S5+ABS(F1(I)*K1(I)-F3(I)*K3(I))
1840 IF D=1 THEN 1860
1850 S6=S6+ABS(F2(I)*K2(I)-F3(I)*K3(I))
1860 NEXT I
1870 S3=S5+S6
1880 ! PRUEBA DE CONVERGENCIA
1890 IF S3=0 THEN 2020
1900 ! CALCULO DEL FACTOR DE AMPLIFICACION PARA EL METODO DE NEWSTEIN (OPCIONAL)
1910 IF FLAG(7)=0 OR FLAG(10)=0 THEN 150
1920 IF L<3 THEN 150
1930 IF B(0 OR D)1 OR (AK<0 OR A)1) OR (1-A-D<0 OR 1-A-D)1) THEN 150
1940 IF L2=1 THEN 150
1950 CALL AUTO(S3,S4,L2,N),C2,C3,C4,C5)
1960 IF C3=0 THEN 150
1970 C3=0 @ C1=C1-M
1980 FOR I=1 TO N
1990 K1(I)=C3(I) @ IF D01 THEN K2(I)=K4(I)
2000 NEXT I
2010 GOTO 1310
2020 IF D=3 AND (B<0 OR 1-B-A<0) THEN 150
2030 ! NO PERMITE CONVERGENCIA SI SE APLICA EL METODO DE NEWSTEIN
2040 IF C1=4 THEN 150
2050 C(1)=Z1 @ C(2)=Z2 @ C(3)=Z3
2060 ! CONVERGENCIA : PRUEBA SI EXISTEN TRES FASES
2070 IF A=1 THEN A=1 @ B=0
2080 IF A<0 THEN A=0
2090 IF B=1 THEN B=1 @ A=0
2100 IF B<0 THEN B=0

```

```

2110 IF 1-A-B<=0 THEN B=1-A
2120 IF A<=0 OR A>=1 OR B<=0 OR B>=1 OR 1-A-B<=0 OR 1-A-B>=1 THEN CFLAG 12
2130 FOR I=1 TO N
2140 IF A=1 THEN X1(I)=Z(I) @ X2(I)=0 @ X3(I)=0
2150 IF B=1 OR 1-A-B=1 THEN X3(I)=Z(I) @ X2(I)=0 @ X1(I)=0
2160 IF A=0 THEN X1(I)=0
2170 IF B=0 OR 1-A-B=0 THEN X2(I)=0
2180 NEXT I
2190 CFLAG 13
2200 END SUB
2210 ! SUBROUTINA PARA LIMITACION DE V/F O L1/F COMO SI FUERA UN CALCULO EN DOS FASES
2220 SUB LINDRON(K3(I),C)
2230 K7=K3(I)
2240 FOR I=2 TO N
2250 IF C<0 THEN 2280
2260 IF K3(I)>K7 THEN K7=K3(I)
2270 GOTO 2290
2280 IF K3(I)>K7 THEN K7=K3(I)
2290 NEXT I
2300 C3=1/(1-K7)
2310 IF C<0 AND C<0 THEN C=-C3 @ GOTO 2350
2320 IF C<0 AND C<0 THEN C=1-C3 @ GOTO 2350
2330 IF C<0 AND C<0 THEN C=C3/2
2340 IF C>1 AND C<0 THEN C=(1+C3)/2
2350 END SUB

```

Subprograma T3F (E,R,M,L,S3,N,P,T,B,X1,X2,X3,Z,T0,P0,W0,V,K0
C,F1,F2,F3)

Este programa calcula temperaturas de rocío o burbuja L-L-V para una mezcla de N componentes para una presión y composición global especificadas. Calcula también la composición de las tres fases en equilibrio y la relación molar de las fases no incipientes.

Argumentos

Entrada

E Tipo de cálculo: 1=punto de burbuja, 2=punto de rocío
R Tolerancia de convergencia
M Número máximo de iteraciones permitido
N Número de componentes
P Presión especificada
T Temperatura de saturación estimada
B Estimación inicial de la relación molar, L₁/F para temperaturas de burbuja o V/F para temperaturas de rocío
X1() Vector de fracciones mol estimadas para el vapor
X2() Vector de fracciones mol estimadas para el líquido uno
X3() Vector de fracciones mol estimadas para el líquido dos
Z() Vector de composición global
T0() Vector de temperaturas críticas
P0() Vector de presiones críticas
W0() Vector de factores acéntricos
V() Vector de parámetros de polaridad de Mathias
K0(,) Matriz de parámetros de interacción binaria

Salida

L Número de iteraciones
S3 Valor de la función objetivo: suma de los valores absolutos de las desviaciones de fugacidad de los componentes
T Temperatura de saturación calculada
B Relación molar de fases calculada, L₁/F para temperaturas de burbuja o V/F para temperaturas de rocío
X1() Vector de fracciones mol calculadas para el vapor

- X2() Vector de fracciones mol calculadas para el líquido uno
- X3() Vector de fracciones mol calculadas para el líquido dos
- C() Vector de 3 elementos con los factores de compresibilidad calculados: el primero corresponde al vapor, el segundo al líquido uno y el tercero al líquido dos
- F1() Vector de coeficientes de fugacidad para el vapor
- F2() Vector de coeficientes de fugacidad para el líquido uno
- F3() Vector de coeficientes de fugacidad para el líquido dos

Subprogramas relacionados

Llama a: K

Llamado por: EQFASES

Variables principales

- A0 Nuevo valor temporal de la relación molar V/F
- A1 Valor de V/F calculado en la iteración anterior
- A2 Valor de V/F calculado dos iteraciones antes
- B0 Nuevo valor temporal de la relación molar L_1/F
- B1 Valor de L_1/F calculado en la iteración anterior
- B2 Valor de L_1/F calculado dos iteraciones antes
- D Variación de la temperatura entre dos iteraciones al aplicar el método de Newton
- E2 Derivada de la ec. (I.34) respecto a $\alpha=V/F$ en puntos de rocío o de la ec. (I.35) respecto a $\beta=L_1/F$ en puntos de burbuja
- F0 Valor de la ecuación (I.36) evaluada a T
- F5 Valor de la ecuación (I.36) en la iteración anterior
- F6 Valor de la ecuación (I.36) evaluada a $T+\Delta T$
- G2 Función objetivo de Rachford-Rice para separaciones L-V o L-L (ecuaciones (I.34) o (I.35))
- J3 Contador de iteraciones sucesivas en que $\alpha < 0$ ó $\alpha > 1$ ó $\beta < 0$ ó $\beta > 1$
- K1() Vector de relaciones de equilibrio L_2-V calculadas a T
- K2() Vector de relaciones de equilibrio L_2-L_1 calculadas a T
- K3() Vector de relaciones de eq. L_2-V calculadas a $T+\Delta T$
- K4() Vector de relaciones de eq. L_2-L_1 calculadas a $T+\Delta T$
- S0 Suma de fracciones mol calculadas del vapor
- S1 Suma de fracciones mol calculadas del líquido uno

S2 Suma de fracciones no calculadas del líquido dos
S4 Valor anterior de la función objetivo (S3)
S5 Valor de la función objetivo, ec. (II.2)
S6 Valor de la función objetivo, ec. (II.3)

T3F BASIC 4193 BYTES

```
10 ! SUBPROGRAMA DE CALCULO DE TEMPERATURAS DE SATURACION L-L-V
20 SUB T3F(E,R,N,L,S3,M,P,T,B,X1(),X2(),X3(),Z(),T0(),P0(),V(),K0(),CO,F1(),F2(),F3())
30 IF E=2 THEN A=0 @ B=0
40 L=0 @ C=1 @ T3=30
50 SFLAG 13
60 DIM K(10),X5(N),X6(N),K1(N),K2(N),K3(N),K4(N),M(4),B4(N),N0(1),K(1),F4(1)
70 ! INICIO DEL CICLO ITERATIVO
80 L=L+1
90 IF L=N THEN 1170
100 DISP TAB(5);"Iteracion 8";L
110 ! CALCULO DE NUEVOS VALORES DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO
120 CFLAG 1,2,3,16
130 CALL K(10),K1,T0,P0,N0,V,P,T,N,1,E,M,B4,F1,F4,Z1,Z0,K0,K1
140 CALL K(10),X2,T0,P0,N0,V,P,T,N,2,3,M,F2,F4,Z2,Z0,K0,K1
150 IF FLAG(2,0) THEN SFLAG 16
160 CALL K(10),X3,T0,P0,N0,V,P,T,N,2,3,M,B4,F3,F4,Z3,Z0,K0,K1
170 IF FLAG(2,0) THEN SFLAG 3
180 IF FLAG(16) THEN SFLAG 2
190 FOR I=1 TO N
200 K1(I)=F3(I)/F1(I) @ K2(I)=F3(I)/F2(I)
210 NEXT I
220 ! CALCULO DE LI/F (PUNTOS DE BURBUJA) O V/F (PUNTOS DE ROCIO)
230 ! CON K L-L O L-V FLAG USANDO EL METODO DE NEWTON-RAPHSON
240 IF E=2 THEN 270
250 CALL ALBE(0,0,0,01,02,N,Z,K2,02,E2)
260 IF B=0 AND B<1 THEN J3=0 @ GOTO 360 ELSE J3=J3+1 @ GOTO 310
270 CALL ALBE(A,0,0,01,02,N,Z,K1,02,E2)
280 IF A=0 AND A<1 THEN J3=0 @ GOTO 360 ELSE J3=J3+1
290 ! LIMITACION DEL VALOR CALCULADO DE V/F O LI/F CUANDO ESTE
300 ! FUERA DEL INTERVALO (0,1) PARA EVITAR CALCULAR COMPOSICIONES NEGATIVAS
310 IF E=2 THEN CALL LINDON(K1,A) ELSE CALL LINDON(N,K2,B)
320 ! SI EL VALOR DE V/F O LI/F HA ESTADO FUERA DEL INTERVALO (0,1)
330 ! POR CADA ITERACION CONSECUTIVAS TERMINA EL CALCULO
340 IF J3>5 THEN 1000
350 ! CALCULO DE NUEVAS COMPOSICIONES EN LAS TRES FASES (SDM NORMALIZAN)
360 00=0 @ 01=0 @ 02=0
370 FOR I=1 TO N
380 IF E=2 THEN 410
390 X6(I)=Z(I)/(0*Y2(I)+1-B) @ IF X6(I)<0 THEN X6(I)=0
400 GOTO 430
410 X6(I)=Z(I)/(A*K1(I)+1-A) @ IF X6(I)<0 THEN X6(I)=0
420 02=02+X6(I)
430 X5(I)=X6(I)*C2(I)
440 01=01+X5(I)
450 X4(I)=X6(I)*K1(I)
460 00=00+X4(I)
470 NEXT I
480 ! CALCULO DE LA FUNCION OBJETIVO
490 04=03 @ 03=0 @ 05=0 @ 06=0
500 FOR I=1 TO N
510 05=05+000*F1(I)*K1(I)-F3(I)*X3(I)
```

```

520 S6=S6+NB6(F2(I)*K2(I)-F3(I)*K3(I))
530 NEXT I
540 S3=S3+96
550 IF L=1 THEN 590
560 ! PRUEBA DE CONVERGENCIA
570 IF S3<0 THEN 1170
580 ! CALCULO DE K A T+1 PARA OBTENER LA DERIVADA POR DIFERENCIAS FINITAS
590 CFLAG 1,2,3,16
600 CALL K(NB,X1,T0,P0,NB,V,P,T+1,N,1,E,M,B4,F1,F4,Z1,Z0,NB,K)
610 CALL K(NB,X2,T0,P0,NB,V,P,T+1,N,2,3,M,B4,F2,F4,Z2,Z0,NB,K)
620 IF FLAG(2,0) THEN SFLAG 16
630 CALL K(NB,X3,T0,P0,NB,V,P,T+1,N,2,3,M,B4,F3,F4,Z3,Z0,NB,K)
640 IF FLAG(2,0) THEN SFLAG 3
650 IF FLAG(16) THEN SFLAG 2
660 FOR I=1 TO N
670 K3(I)=F3(I)/F1(I) @ K4(I)=F3(I)/F2(I)
680 NEXT I
690 IF E=2 AND (A>1 OR A<0) THEN CALL LIMNO(A,K3,A)
700 GOTO 730
710 IF E=1 AND (B>1 OR B<0) THEN CALL LIMNO(A,K4,B)
720 ! CALCULO DE LA FUNCION g(I)/T) EVALUADA A T Y A T+1 PARA CALCULAR UNA NUEVA TEMPERATURA
730 F5=F5 @ V3=0 @ V2=0 @ V1=0 @ X3=0 @ X2=0 @ D1=0
740 FOR I=1 TO N
750 IF E=2 THEN 770
760 E3=K3(I)*I-0 @ E4=K4(I)*I-0 @ GOTO 780
770 E3=K4(I)*I-0 @ E4=K3(I)*I-0
780 V3=V3+Z(I)/E3
790 V2=V2+Z(I)*K2(I)/E3
800 V1=V1+Z(I)*K1(I)/E3
810 D3=D3+Z(I)/E3
820 D2=D2+Z(I)*K4(I)/E3
830 D1=D1+Z(I)*K3(I)/E3
840 NEXT I
850 F6=LOG(V3*V2/V1) @ F6=LOG(D3*92/D1)
860 ! CALCULO DE LA NUEVA TEMPERATURA CON EL METODO DE NEWTON-RAPHSON
870 T1=T
880 T=(F6-F5)/(F6-T*F5/(T+1))
890 ! LIMITACION DEL VALOR DE LA TEMPERATURA CALCULADA
900 D=T-T1
910 IF L=1 THEN 930
920 IF ABS(D)>ABS(F5) THEN C6=C6*.7 ELSE C6=1
930 IF C6<.2 THEN C6=.2
940 D=D*C6 @ T=T1+D
950 IF ABS(D)>T3 THEN T=T1+900(D)*T3
960 IF T>800 THEN T=800
970 IF T<30 THEN T=30
980 ! NORMALIZACION DE LAS COMPOSICIONES CALCULADAS DE LAS TRES FASES
990 FOR I=1 TO N
1000 X1(I)=X1(I)/S0 @ X2(I)=X5(I)/S1 @ X3(I)=X6(I)/S2
1010 NEXT I
1020 GOTO 80
1030 CFLAG 12
1040 ! CALCULO EN CONDICIONES FUERA DE LA REGION DE TRES FASES.

```

```

1000 IF E=2 THEN 1000
1050 IF B<=0 THEN B=0
1070 IF B=1 THEN B=1
1080 GOTO 1110
1090 IF A=1 THEN A=1
1100 IF A<=0 THEN A=0
1110 FOR I=1 TO N
1120 IF A=1 AND E=2 THEN X1(I)=Z(I) @ X2(I)=0 @ X3(I)=0
1130 IF A=0 AND E=2 THEN X1(I)=0 @ X2(I)=0 @ X3(I)=Z(I)
1140 IF (B=1 OR B=0) AND E=1 THEN X1(I)=0 @ X2(I)=0 @ X3(I)=Z(I)
1150 NEXT I
1160 ! CONVERGENCIA
1170 IF E=2 THEN B=0
1180 IF B<0 THEN B=0
1190 IF B>1 THEN B=1
1200 C(1)=Z1 @ C(2)=Z2 @ C(3)=Z3
1210 END SUB
1220 ! SUBROUTINA PARA CALCULO DE V/F O LI/F CON EL METODO DE NEWTON-RAPHSON
1230 SUB ALNE(C, B0, B1, B2, N, Z(1), X3(1), E2, E3)
1240 B2=B1 @ B1=0 @ B0=0
1250 FOR J=1 TO 15
1260 E2=0 @ E3=0
1270 FOR I=1 TO N
1280 E3=B*(C(I))+1-B
1290 E2=E2+Z(I)*((1-X3(I))/E3)
1300 E3=E3+Z(I)*((1-X3(I))^2/E3^2)
1310 NEXT I
1320 IF ABS(E2)<.00001 THEN 1360
1330 B0=B-E2/E3
1340 B=00
1350 NEXT J
1360 END SUB
1370 ! SUBROUTINA PARA LINEACION DE V/F O LI/F CUANDO ESTEN FUERA DEL INTERVALO [0, 1]
1380 SUB LINEAR, X3(1), C)
1390 X3=X3(1)
1400 FOR I=2 TO N
1410 IF C(I) THEN 1440
1420 IF X3(I)>00 THEN X3=X3(1)
1430 GOTO 1450
1440 IF X3(I)<00 THEN X3=X3(1)
1450 NEXT I
1460 C=1/(1-00)
1470 IF C(I) AND C(I)=0 THEN C=C-C @ GOTO 1510
1480 IF C(I) AND C(I)=0 THEN C=1-C @ GOTO 1510
1490 IF C(I) AND C(I)=0 THEN C=C/2
1500 IF C(I) AND C(I)=0 THEN C=(1+C3)/2
1510 END SUB

```

```

1050 IF E=2 THEN 1060
1060 IF D<=0 THEN D=0
1070 IF D>1 THEN D=1
1080 GOTO 1110
1090 IF A<=1 THEN A=1
1100 IF A<=0 THEN A=0
1110 FOR I=1 TO N
1120 IF A=1 AND E=2 THEN X1(I)=Z(I) @ X2(I)=0 @ X3(I)=0
1130 IF A=0 AND E=2 THEN X1(I)=0 @ X2(I)=0 @ X3(I)=Z(I)
1140 IF (D=1 OR D=0) AND E=1 THEN X1(I)=0 @ X2(I)=0 @ X3(I)=Z(I)
1150 NEXT I
1160 ! CONVERGENCIA
1170 IF E=2 THEN D=0
1180 IF D<=0 THEN D=0
1190 IF D>1 THEN D=1
1200 C(1)=Z1 @ C(2)=Z2 @ C(3)=Z3
1210 END SUB
1220 ! SUBROUTINA PARA CALCULO DE W/F O LI/F CON EL METODO DE NEWTON-RAPHSON
1230 SUB ALBE(D, M0, D1, E2, N, Z(1), K3(1), G2, E2)
1240 B2=0 @ B1=0 @ B0=0
1250 FOR J=1 TO 15
1260 G2=0 @ E2=0
1270 FOR I=1 TO N
1280 C3=B*K3(I)+1-B
1290 G2=G2+Z(I)*(1-K3(I))/E3
1300 E2=E2+Z(I)*(1-K3(I))^2/E3^2
1310 NEXT I
1320 IF ABS(G2)<.00001 THEN 1360
1330 B0=B-G2/E2
1340 B=B0
1350 NEXT J
1360 END SUB
1370 ! SUBROUTINA PARA LIMITACION DE W/F O LI/F CUANDO ESTEN FUERA DEL INTERVALO [0,1]
1380 SUB LLIM(B, K3(1), C)
1390 K3=K3(1)
1400 FOR I=2 TO N
1410 IF C<0 THEN 1440
1420 IF K3(I)<0 THEN K3=K3(I)
1430 GOTO 1450
1440 IF K3(I)>K3 THEN K3=K3(I)
1450 NEXT I
1460 C3=1/(1-K3)
1470 IF C<0 AND C3<0 THEN C=C3 @ GOTO 1510
1480 IF C>0 AND C3<0 THEN C=1-C3 @ GOTO 1510
1490 IF C<0 AND C3<0 THEN C=C3/2
1500 IF C>1 AND C3<0 THEN C=(1+C3)/2
1510 END SUB

```

Subprograma P3F (E,R,M,L,S3,N,P,T,B,X1,X2,X3,Z,T0,P0,W0,V,K0
C,F1,F2,F3)

Este programa calcula presiones de rocío o burbuja L-L-V para una mezcla de N componentes para una temperatura y composición global específicas. Calcula también la composición de las tres fases en equilibrio y la relación molar de las fases no incipientes.

Argumentos

Entrada

E Indica el tipo de cálculo: 1=punto de burbuja, 2=punto de rocío
R Tolerancia de convergencia
M Número máximo de iteraciones permitido
N Número de componentes
P Presión de saturación estimada
T Temperatura especificada
B Estimación inicial de la relación molar, L_1/F para presiones de burbuja o V/F para presiones de rocío
X1() Vector de fracciones mol estimadas para el vapor
X2() Vector de fracciones mol estimadas para el líquido uno
X3() Vector de fracciones mol estimadas para el líquido dos
Z() Vector de composición global
T0() Vector de temperaturas críticas
P0() Vector de presiones críticas
W0() Vector de factores acéntricos
V() Vector de parámetros de polaridad de Mathias
K0(,) Matriz de parámetros de interacción binaria

Salida

L Número de iteraciones
S3 Valor de la función objetivo: suma de los valores absolutos de las desviaciones de fugacidad de los componentes
P Presión de saturación calculada
B Relación molar de fases calculada, L_1/F para presiones de burbuja o V/F para presiones de rocío
X1() Vector de fracciones mol calculadas para el vapor

- X2() Vector de fracciones mol calculadas para el liquido uno
- X3() Vector de fracciones mol calculadas para el liquido dos
- C() Vector de 3 elementos con los factores de compresibilidad calculados; el primero corresponde al vapor, el segundo al liquido uno y el tercero al liquido dos
- F1() Vector de coeficientes de fugacidad para el vapor
- F2() Vector de coeficientes de fugacidad para el liquido uno
- F3() Vector de coeficientes de fugacidad para el liquido dos

Subprogramas relacionados

Llama a: K

Llamado por: EQFASES

Variables principales

- A0 Nuevo valor temporal de la relación molar V/F
- A1 Valor de V/F calculado en la iteración anterior
- A2 Valor de V/F calculado dos iteraciones antes
- B0 Nuevo valor temporal de la relación molar L_1/F
- B1 Valor de L_1/F calculado en la iteración anterior
- B2 Valor de L_1/F calculado dos iteraciones antes
- D Variación de la presión entre dos iteraciones al aplicar el método de Newton
- E2 Derivada de la ec. (I.34) respecto a $\alpha=V/F$ en puntos de rocío o de la ec. (I.35) respecto a $\beta=L_1/F$ en puntos de burbuja
- F0 Valor de la ecuación (I.36) evaluada a P
- F5 Valor de la ecuación (I.36) en la iteración anterior
- F6 Valor de la ecuación (I.36) evaluada a $P+\Delta P$
- G2 Función objetivo de Rachford-Rice para separaciones L-V o L-L (ecuaciones (I.34) o (I.35))
- J3 Contador de iteraciones sucesivas en que $\alpha < 0$ ó $\alpha > 1$ ó $\beta < 0$ ó $\beta > 1$
- K1() Vector de relaciones de equilibrio L_2-V calculadas a P
- K2() Vector de relaciones de equilibrio L_2-L_1 calculadas a P
- K3() Vector de relaciones de eq. L_2-V calculadas a $P+\Delta P$
- K4() Vector de relaciones de eq. L_2-L_1 calculadas a $P+\Delta P$
- S0 Suma de fracciones mol calculadas del vapor
- S1 Suma de fracciones mol calculadas del liquido uno

- S2 Suma de fracciones mol calculadas del líquido dos
- S4 Valor anterior de la función objetivo (S3)
- S5 Valor de la función objetivo, ec. (II.2)
- S6 Valor de la función objetivo, ec. (II.3)

POF BASIC 4224 BYTES

```
10 ! SUBPROGRAMA DE CALCULO DE PRESIONES DE SATURACION L-L-V
20 SUB POF(E,N,M,L,S2,N,P,T,B,X1(),X2(),X3(),Z(),T0(),P0(),M0(),V(),X0(),),C(),F1(),F2(),F3())
30 IF E=2 THEN A=0 @ B=0
40 L=0 @ S2=0 @ C6=1 @ P>=25
50 SFLAG 13
60 DIM X4(N),X5(N),X6(N),K1(N),K2(N),X3(N),K4(N),M4(N),B4(N),X0(1),K(1),F4(1)
70 ! INICIO DEL CICLO ITERATIVO
80 L=L+1
90 IF L=N THEN 1100
100 GOSUB TAB(5):"Iteracion 8"IL
110 ! CALCULO DE NUEVOS VALORES DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO
120 SFLAG 1,2,3,16
130 CALL K0(B,K1,T0,P0,M0,V,P,T,N,1,E,M4,B4,F1,F4,Z1,Z0,K0,K)
140 CALL K1(M,K2,T0,P0,M0,V,P,T,N,2,3,M4,B4,F2,F4,Z2,Z0,K0,K)
150 IF SFLAG(2,8) THEN SFLAG 16
160 CALL K1(M,K3,T0,P0,M0,V,P,T,N,2,3,M4,B4,F3,F4,Z3,Z0,K0,K)
170 IF SFLAG(2,8) THEN SFLAG 3
180 IF SFLAG(16) THEN SFLAG 2
190 FOR I=1 TO N
200 K1(I)=F3(I)/F1(I) @ K2(I)=F3(I)/F2(I)
210 NEXT I
220 ! CALCULO DE L1/F (PLANTOS DE NUBARUN) O V/F (PLANTOS DE ROCIO)
230 ! CON K L-L O L-V FIJAS USANDO EL METODO DE NEWTON-RAPHSON
240 IF E=2 THEN 270
250 CALL ALBE(B,M0,M1,M2,M,Z,K2,G2,E2)
260 IF B=0 AND M<=1 THEN J3=0 @ GOTO 360 ELSE J3=J3+1 @ GOTO 310
270 CALL ALBE(A,M0,M1,M2,M,Z,K1,G2,E2)
280 IF A=0 AND M<=1 THEN J3=0 @ GOTO 360 ELSE J3=J3+1
290 ! LIMITACION DEL VALOR CALCULADO DE V/F O L1/F CUANDO ESTE
300 ! FUERA DEL INTERVALO 10,11 PARA EVITAR CALCULAR COMPOSICIONES NEGATIVAS
310 IF E=2 THEN CALL LIM1(M,K1,A) ELSE CALL LIM2(M,K2,B)
320 ! SI EL VALOR DE V/F O L1/F HA ESTADO FUERA DEL INTERVALO 10,11
330 ! POR CINCO ITERACIONES CONSECUTIVAS TERMINA EL CALCULO
340 IF J3>=5 THEN 1800
350 ! CALCULO DE NUEVAS COMPOSICIONES EN LAS TRES FASES (SIN NORMALIZAR)
360 B0=0 @ B1=0 @ B2=0
370 FOR I=1 TO N
380 IF E=2 THEN 410
390 X6(I)=Z(I)/(B+K2(I)+1-B) @ IF X6(I)<0 THEN X6(I)=0
400 GOTO 430
410 X6(I)=Z(I)/(A+K1(I)+1-A) @ IF X6(I)<0 THEN X6(I)=0
420 B2=B2+X6(I)
430 X5(I)=X6(I)*K2(I)
440 B1=B1+X5(I)
450 X4(I)=X6(I)*K1(I)
460 B0=B0+X4(I)
470 NEXT I
480 ! CALCULO DE LA FUNCION OBJETIVO
490 S4=S3 @ S2=0 @ S5=0 @ S6=0
500 FOR I=1 TO N
510 S5=S5+X6(I)*K1(I)-F3(I)*K3(I)
```

```

520 S6=S6+ABS(F2(I)*K2(I)-F3(I)*K3(I))
530 NEXT I
540 S0=S0+S6
550 IF L=1 THEN 590
560 ! PRUEBA DE CONVERGENCIA
570 IF S0<R THEN 1100
580 ! CALCULO DE K A P=00 PARA OBTENER LA DERIVADA POR DIFERENCIAS FINITAS
590 IF P<1 THEN D0=P/10 ELSE D0=.1
600 CFLAG 1,2,3,16
610 CALL K(00,K1,T0,P0,N0,V,P+D0,T,N,1,E,A4,B4,F1,F4,Z1,Z0,K0,K)
620 CALL K(00,K2,T0,P0,N0,V,P+D0,T,N,2,3,A4,B4,F2,F4,Z2,Z0,K0,K)
630 IF FLAG(2,0) THEN SFLAG 16
640 CALL K(00,K3,T0,P0,N0,V,P+D0,T,N,2,3,A4,B4,F3,F4,Z3,Z0,K0,K)
650 IF FLAG(2,0) THEN SFLAG 3
660 IF FLAG(16) THEN SFLAG 2
670 FOR I=1 TO N
680 K3(I)=F3(I)/F1(I) @ K4(I)=F3(I)/F2(I)
690 NEXT I
700 IF E=2 AND (A>1 OR A<0) THEN CALL LIMBO(N,K3,A)
710 GOTO 740
720 IF E=1 AND (B>1 OR B<0) THEN CALL LIMBO(N,K4,B)
730 ! CALCULO DE LA FUNCION g(I/P) EVALUADA A P Y A P+D0 PARA CALCULAR UNA NUEVA PRESTION
740 F5=F0 @ V2=0 @ V2=0 @ V1=0 @ S0=0 @ D2=0 @ D1=0
750 FOR I=1 TO N
760 IF E=2 THEN 780
770 E5=B*K2(I)+1-B @ E6=B*K4(I)+1-B @ GOTO 790
780 E5=A*K1(I)+1-A @ E6=A*K3(I)+1-A
790 V2=V2+2(I)/E5
800 V2=V2+2(I)*K2(I)/E5
810 V1=V1+2(I)*K1(I)/E5
820 D2=D2+2(I)/E6
830 D2=D2+2(I)*K4(I)/E6
840 D1=D1+2(I)*K3(I)/E6
850 NEXT I
860 F6=LOG(V2/V1) @ F6=LOG(D2/D1)
870 ! CALCULO DE LA NUEVA PRESTION CON EL METODO DE NEWTON-RAPHSON
880 P1=P
890 P=(F6-F0)*P/(F6-P*F0/(P+000))
900 ! LIMITACION DEL VALOR DE LA PRESTION CALCULADA
910 D=P-P1
920 IF L=1 THEN 960
930 IF ABS(F0)>ABS(F5) THEN C6=C6*.7 ELSE C6=1
940 IF C6<.2 THEN C6=.2
950 D=D+C6 @ P=P1+D
960 IF ABS(D)>P3 THEN P=P1+SIGN(D)*P3
970 IF P>1000 THEN P=1000
980 IF P<.001 THEN P=.001
990 ! NORMALIZACION DE LAS COMPOSICIONES CALCULADAS DE LAS TRES FASES
1000 FOR I=1 TO N
1010 X1(I)=M4(I)/S0 @ X2(I)=M5(I)/S1 @ X3(I)=M6(I)/S2
1020 NEXT I
1030 GOTO 80
1040 ! CALCULO EN CONDICIONES FUERA DE LA REGION DE TRES FASES

```

```

1050 CFLAG 12
1060 IF E=2 THEN 1100
1070 IF B<=0 THEN B=0
1080 IF B>1 THEN B=1
1090 GOTO 1120
1100 IF A=1 THEN A=1
1110 IF A<=0 THEN A=0
1120 FOR I=1 TO N
1130 IF A=1 AND E=2 THEN X1(I)=Z(I) @ X2(I)=0 @ X3(I)=0
1140 IF A=0 AND E=2 THEN X1(I)=0 @ X2(I)=0 @ X3(I)=Z(I)
1150 IF (B=1 OR B=0) AND E=1 THEN X1(I)=0 @ X2(I)=0 @ X3(I)=Z(I)
1160 NEXT I
1170 ! COMERCENCIA
1180 IF E=2 THEN B=0
1190 IF B<0 THEN B=0
1200 IF B>1 THEN B=1
1210 C(1)=Z1 @ C(2)=Z2 @ C(3)=Z3
1220 END SUB
1230 ! SUBROUTINA PARA CALCULO DE V/F O L1/F CON EL METODO DE NEWTON-RAPHSON
1240 SUB ALBE(B, B0, B1, B2, N, Z1, X3(1), G2, E2)
1250 B2=B1 @ B1=0 @ B0=0
1260 FOR J=1 TO 15
1270 B2=0 @ E2=0
1280 FOR I=1 TO N
1290 E3=PM3(I)+1-B
1300 B2=B2+Z1(I)*(1-K3(I))/E3
1310 E2=E2+Z1(I)*(1-K3(I))^2/E3^2
1320 NEXT I
1330 IF ABS(B2)<.00001 THEN 1370
1340 B0=B-B2/E2
1350 B=B0
1360 NEXT J
1370 END SUB
1380 ! SUBROUTINA PARA LIMITACION DE V/F O L1/F CUANDO ESTEN FUERA DEL INTERVALO (0,1)
1390 SUB LIMON(X3(I), C, J)
1400 KB=X3(I)
1410 FOR I=2 TO N
1420 IF C<0 THEN 1460
1430 IF X3(I)>0 THEN KB=X3(I)
1440 GOTO 1460
1450 IF X3(I)>KB THEN KB=X3(I)
1460 NEXT I
1470 C=1/(1-KB)
1480 IF C<0 AND C3=0 THEN C=-C3 @ GOTO 1520
1490 IF C>0 AND C3=0 THEN C=1-C3 @ GOTO 1520
1500 IF C<0 AND C3<0 THEN C=C3/2
1510 IF C>1 AND C3<0 THEN C=(1+C3)/2
1520 END SUB

```

Subprograma WEG (L,C1,W1,S3,S4,N,X1,X2)

Este programa extrapola linealmente las composiciones de una fase a partir de los dos valores más recientes obtenidos en los programas de cálculo de equilibrio de fases, aplicando el método de Wegstein para así acelerar la convergencia.

Argumentos

Entrada

- L Número de iteración en el programa de equilibrio de fases
- W1 Factor de amortiguamiento o de aceleración calculado con la ecuación (II.6) o (II.7)
- S3 Valor más reciente de la función objetivo: suma de los valores absolutos de las desviaciones de fugacidad de los componentes
- S4 Valor de la función objetivo anterior al más reciente
- N Número de componentes
- X1() Vector de fracciones mol más recientes para una fase
- X2() Vector de fracciones mol anterior al más reciente para una fase

Salida

- C1 Valor de la última iteración en la que se aplicó el método de Wegstein
- W1 Nuevo valor calculado del factor de aceleración ($W1 > 0$). Si el valor de entrada es para amortiguar ($-0.6 \leq W1 \leq -0.2$), no se modifica
- X1() Vector de fracciones mol calculadas con el método de Wegstein

Subprogramas relacionados

Llamado por: TERB2F
PRERB2F
FLASH2F
F3F

MEG BASIC 374 BYTES

```
10 ! SUBPROGRAMA DE CALCULO DE NUEVA COMPOSICION DE UNA FASE CON EL METODO DE MEGSTEIN
20 SUB MEB(L,C1,W1,S3,S4,N,X1(),X2())
30 C1=L
40 IF W1=0 THEN W1=S3/(S4-S3)
50 ! CALCULO DE LA NUEVA COMPOSICION
60 S=0
70 FOR I=1 TO N
80 X1(I)=X1(I)+W1*(X1(I)-X2(I))
90 IF X1(I)<0 THEN X1(I)=0
100 S=S+X1(I)
110 NEXT I
120 ! NORMALIZACION DE LAS FRACCIONES MOL CALCULADAS
130 FOR I=1 TO N
140 X1(I)=X1(I)/S
150 NEXT I
160 END SUB
```

Subprograma AMTO (S3,S4,L2,W1,C2,C3,C4,C5)

Este programa calcula el factor de amortiguamiento cuando aumenta el valor de la función objetivo de una iteración a otra. Además, tiene el control de cuándo se puede acelerar nuevamente una vez que se ha empezado a amortiguar.

Argumentos

Entrada

- S3 Valor más reciente de la función objetivo
- S4 Valor anterior al más reciente de la función objetivo
- C2 Factor entero variable. El producto $0.001 \cdot C2$ indica cuándo hay que dejar de amortiguar y empezar a acelerar (cuando corresponda hacerlo). Si $S3 < 0.001 \cdot C2$ el programa, en vez de amortiguar, empieza a acelerar en la siguiente iteración. Su valor cambia cada vez que se requiere amortiguar después de haber acelerado
- C3 Variable que modifica el valor de C2 si se requiere
- C4 Variable de control: 0=hay que calcular o recalcular C2, 1=no se modifica C2. Se fija en cero cada vez que la función objetivo aumenta en forma significativa respecto a la iteración anterior, lo que indica que se requiere amortiguar

Salida

- L2 Variable de control: 0=no se amortiguó en la iteración actual; 1=se amortigua en la iteración actual
- W1 Valor calculado del factor de amortiguamiento (ec. (II.7)) cuando la función objetivo aumentó en forma significativa respecto a la iteración anterior ($-0.6 \leq W1 \leq 0.2$)

Subprogramas relacionados

Llamado por: TERB2F
PRERB2F
FLASH2F
F3F

ANTO BASIC 344 BYTES

```
10 ! SUBPROGRAMA DE CALCULO DEL FACTOR DE AMORTIGUAMIENTO PARA EL METODO DE MERSTEIN
20 SUB ANTO(S3,S4,L2,M1,C2,C3,C4,C5)
30 M2=(S4-S3)/S3
40 IF M2<-.6 THEN M2=-.6
50 IF M2<=-.2 THEN M1=M2
60 IF M2<=-.2 AND C4=0 THEN C4=1 ELSE 00
70 C2=7-C3 @ C3=C3*2 @ IF C2<1 THEN C2=1
80 IF M2<-.2 AND S3<C2*.001 THEN 100
90 IF M1<-.2 AND S3<C2*.001 THEN L2=L2+1 @ C5=1 ELSE M1=0 @ C4=0
100 END SUB
```

Subprograma IFLV (A,P,T,N,X,Y,Z,T0,P0,W0,V,K0,K)

Este programa calcula, considerando comportamiento ideal, valores iniciales de las composiciones del liquido y el vapor, asi como de la relación V/F para usarse en cálculos de flash isotérmico liquido-vapor.

Argumentos

Entrada

P Presión especificada
T Temperatura especificada
N Número de componentes
Z() Vector de fracciones mol de alimentación
T0() Vector de temperaturas criticas
P0() Vector de presiones criticas
W0() Vector de factores acéntricos
V() Vector de parámetros de polaridad de Mathias
K0(,) Matriz de parámetros de interacción binaria

Salida

A Valor estimado de la relación V/F
X() Vector de fracciones mol estimadas para el liquido
Y() Vector de fracciones mol estimadas para el vapor
K() Vector de constantes de equilibrio iniciales

Subprogramas relacionados

Llama a: K

Llamado por: EQFASES

ITLLV

IPLLV

Variables principales

C1() Vector de composiciones sin normalizar del vapor
C2() Vector de composiciones sin normalizar del liquido

- P2 Cociente de la presión de vapor (ec. (11.14)) entre la presión total
- S1 Suma de composiciones calculadas para el vapor
- S2 Suma de composiciones calculadas para el líquido

IFLV BASIC 947 BYTES

```
10 ! SUBPROGRAMA DE INICIALIZACION DEL CALCULO DEL FLASH ISOTERMICO L-V
20 SUB IFLV(A,P,T,M,K1,Y1,Z1,TB1,PB1,MB1,V1,KB1),K1)
30 CFLAG 4,13
40 DIM C1(N),C2(N),F1(N),F2(N),A4(N),B4(N)
50 ! CALCULO DE COMPOSICIONES DEL LIQUIDO Y EL VAPOR APLICANDO LA LEY DE RAULT
60 S1=0 @ S2=0
70 FOR I=1 TO N
80 P2=PB1*TEMP(5.3727*(1+MB1))*((1-TB1)/T)/P
90 C1(I)=Z1(I)*P2
100 C2(I)=Z1(I)*P2
110 S1=S1+C1(I)
120 S2=S2+C2(I)
130 NEXT I
140 ! NORMALIZACION DE LAS COMPOSICIONES CALCULADAS
150 FOR I=1 TO N
160 Y(I)=C1(I)/S1
170 X(I)=C2(I)/S2
180 NEXT I
190 ! CALCULO DE VALORES INICIALES DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO L-V
200 CALL K(X,Y,TB,PB,MB,V,P,T,M,1,3,M4,F1,F2,Z1,Z2,KB,K)
210 ! CALCULO DEL VALOR ESTIMADO DE ALFA
220 S1=0 @ S2=0
230 FOR I=1 TO N
240 S1=S1+K(I)*Z1(I)
250 S2=S2+(1-K(I))*Z1(I)/(1+K(I))
260 NEXT I
270 S1=1-S1 @ S2=2*P2
280 F=(S2/(S2-S1))
290 IF F=0 THEN A=.5*(1-F) @ GOTO 370
300 S3=0
310 FOR I=1 TO N
320 S3=S3+Z1(I)/K(I)
330 NEXT I
340 S3=S3-1
350 A=(S2-.5*S3)/(S2-S3)
360 ! LIMITACION DEL VALOR DE ALFA
370 IF A<.65 THEN A=.65
380 IF A>.95 THEN A=.95
390 END SUB
```

Subprograma IFLL (I0,I1,I2,B,P,T,N,X2,X1,Z,T0,P0,W0,V,K0,K)

Este programa selecciona componentes clave para inicializar composiciones de las dos fases líquidas y calcula la relación L/F para cálculos de flash isotérmico L-L.

Argumentos

Entrada

I0 Variable de control para aplicar el criterio de mayor composición en la selección de uno de los componentes clave; 0=no aplica criterio de composición, 1=aplica criterio de composición

I1 Componente clave de la fase líquida uno; si es cero el programa lo calcula

I2 Componente clave para la fase líquida dos; si es cero el programa lo calcula

P Presión especificada

T Temperatura especificada

N Número de componentes

Z() Vector de fracciones mol de alimentación

T0() Vector de temperaturas críticas

P0() Vector de presiones críticas

W0() Vector de factores acéntricos

V() Vector de parámetros de polaridad de Mathias

K0(,) Matriz de parámetros de interacción binaria

Salida

I1 Componente clave para el líquido uno

I2 Componente clave para el líquido dos

B Estimación inicial de la relación L/F

X2() Vector de fracciones mol estimadas para el líquido dos

X1() Vector de fracciones mol estimadas para el líquido uno

K() Vector de constantes de equilibrio L-L

Subprogramas relacionados

Llama a: K

Llamado por: EQFASES

ITLLV

IPLLV

IFLLV

Variables principales

I3 Valor temporal del componente clave de la fase uno

I4 Valor temporal del componente clave de la fase dos

K2(,) Matriz de las constantes de equilibrio de todos los pares binarios

U1 Valor temporal de la constante de equilibrio del posible componente clave de la fase uno

U2 Valor temporal de la constante de equilibrio del posible componente clave de la fase dos

IFLL BASIC 2357 BYTES

```
10 ! SUBPROGRAMA DE INICIALIZACION DEL CALCULO DEL FLASH L-1
20 ! Y SELECCION DE COMPONENTES CLAVE (CC) EN LOS DOS LIBRIZOS
30 DIM IFLL(10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20),X1(1),Z(1),T(1),P(1),M(1),V(1),E(1),K(1)
40 DIM F1(0),F2(0),A4(0),B4(0),K2(0),H
50 CLAS 4,13
60 IF 1100 AND 1200 THEN 800
70 ! PRIMERA SE HAY MAS DE UN COMPONENTE CON FRACCION REL. DE ALIMENTACION MAYOR QUE 0.1
80 C=0 @ B=0
90 FOR I=1 TO N
100 IF Z(I)>.1 THEN J=I @ C=C+1
110 NEXT I
120 IF C=1 THEN P2=1 @ I2=J @ GOTO 430
130 IF 1100 OR 1200 THEN 420
140 ! SELECCION DEL CC EN LA FASE 2 CON EL CRITERIO DE MENOR COMPOSICION
150 IF B=0 THEN 230
160 C=0 @ C2=Z(1) @ I2=1
170 FOR I=2 TO N
180 IF Z(I)<C2 THEN 210
190 IF C2<Z(I) THEN C=C+1 @ GOTO 210
200 C2=Z(I) @ I2=I @ C=0
210 NEXT I
220 IF C=0 THEN 230
230 GOTO 420
240 ! CALCULO DE LOS DOS CC
250 M=1 @ M2=1
260 GOTO 700
270 J=1
280 FOR J=2 TO N
290 J=J+1
300 IF Z(J)<=.1 THEN 300
310 FOR I=1 TO J1
320 IF Z(I)<=.1 THEN 370
330 IF K2(I,1)>M THEN M1=K2(I,1) @ I3=I
340 IF 1/K2(I,1)>M THEN M1=1/K2(I,1) @ I3=I
350 IF 1/K2(I,1)>M2 THEN M2=1/K2(I,1) @ I4=J
360 IF K2(I,1)>M2 THEN M2=K2(I,1) @ I4=J
370 NEXT I
380 GOTO J
390 IF M1>M2 THEN I1=I3 @ I2=I4 ELSE I1=I4 @ I2=I3
400 GOTO 800
410 ! CALCULO DE UN COMPONENTE CLAVE CONOCIENDO EL OTRO
420 P2=0
430 FOR I=1 TO N
440 X1(I)=0 @ X2(I)=0
450 NEXT I
460 IF 1200 THEN I4=12
470 IF 1100 THEN I4=11
480 M=1
490 X1(I4)=.02 @ X2(I4)=.98
500 FOR J=1 TO N
510 IF J=I4 THEN 660
```

```

520 X2(J)=.02 @ X1(J)=.50
530 IF J=14 THEN GOTO 640
540 IF J>1 THEN X2(J-1)=0 @ X1(J-1)=0
550 IF P2=1 THEN 570
560 IF Z1(J)<-.1 THEN 600
570 CALL K(K2,X1,T0,P0,M0,V,P,T,N,2,3,04,04,F1,F2,Z1,Z2,K0,K)
580 IF K(J)<U1 THEN 610
590 U1=K(J)
600 I3=J @ GOTO 640
610 IF 1/K(J)<U1 THEN 640
620 U1=1/K(J)
630 I3=J @ GOTO 640
640 IF J>2 THEN X2(J-2)=0 @ X1(J-2)=0
650 GOTO 560
660 NEXT J
670 I2=14 @ I1=13
680 GOTO 680
690 ! CALCULO DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO L-L DE TODOS LOS PARES BINARIOS
700 FOR I=1 TO N
710 X1(I)=0 @ X2(I)=0
720 NEXT I
730 J1=1
740 FOR J=2 TO N
750 X2(J1)=0 @ X1(J1)=0
760 J1=J-1
770 X2(J1)=.50 @ X1(J1)=.02
780 X2(J-1)=0 @ X1(J-1)=0
790 FOR I=1 TO J1
800 X1(I)=.50 @ X2(I)=.02
810 IF I>1 THEN X1(I-1)=0 @ X2(I-1)=0
820 CALL K(K2,X1,T0,P0,M0,V,P,T,N,2,3,04,04,F1,F2,Z1,Z2,M0,K)
830 X2(I,J)=K(J) @ X2(I,I)=K(I)
840 NEXT I
850 NEXT J
860 RETURN
870 ! ASIGNACION DE FRACCIONES MOL PARA LOS DOS LIQUIDOS SEGUN LOS CC CALCULADOS
880 FOR I=1 TO N
890 X1(I)=0 @ X2(I)=0
900 NEXT I
910 X1(1)=.50 @ X2(1)=.02
920 X1(2)=.02 @ X2(2)=.50
930 IF FLAS(14,0) THEN D=.5 @ GOTO 1000
940 ! CALCULO DE LOS VALORES INICIALES DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO L-L
950 CALL K(K2,X1,T0,P0,M0,V,P,T,N,2,3,04,04,F1,F2,Z1,Z2,K0,K)
960 ! CALCULO DEL VALOR INICIAL DE BETA
970 B=(Z(11)+1-1/K(11))*K(12)+2(12))/(Z(11)+2(12))
980 IF B=0 THEN B=.05
990 IF B>1 THEN B=.95
1000 END SUB

```

Subprograma ITLV (E,P,T,N,X,Y,T0,P0,W0)

Este programa calcula estimaciones iniciales de temperatura y composición de la fase incipiente para cálculos de saturación L-V suponiendo comportamiento ideal. Requiere como datos la composición de la fase no incipiente y la presión.

Argumentos

Entrada

E Indica el tipo de cálculo: 1=punto de burbuja,
2=punto de rocío
P Presión especificada
N Número de componentes
X() Vector de composición especificada del líquido en puntos de burbuja
Y() Vector de composición especificada del vapor en puntos de rocío
T0() Vector de temperaturas críticas
P0() Vector de presiones críticas
W0() Vector de factores acéntricos

Salida

T Temperatura de rocío o burbuja estimada idealmente
X() Vector de fracciones mol del líquido estimadas para puntos de rocío
Y() Vector de fracciones mol del vapor estimadas para puntos de burbuja

Subprogramas relacionados

Llamado por: EQFASES
ITLLV

Variables principales

- D Derivada de la función objetivo respecto a T al aplicar el método de Newton-Raphson en el cálculo de la temperatura inicial
- C() Vector de composiciones sin normalizar de la fase incipiente
- L Contador de iteraciones en el cálculo de temperatura de saturación ideal
- P2 Presión de vapor calculada con la ec. (II.14)
- S Suma de fracciones mol calculadas para la fase incipiente

ITLV DMSIC 860 BYTES

```
10 ! SUBPROGRAMA DE INICIALIZACION DEL CALCULO DE TEMPERATURAS DE SATURACION L-V
20 SUB ITLV(E,P,T,N,K(I),Y(I),TD(I),PB(I),ND(I))
30 DIM CN()
40 ! TEMPERATURA INICIAL IGUAL A 400 K
50 T=400 @ L=0
60 ! INICIO DEL CICLO ITERATIVO DE CALCULO DE TEMPERATURA APLICANDO LA LEY DE RAULT
70 S=0 @ D=0
80 FOR I=1 TO N
90 P2=PB(I)*EXP(5.3727*(1+ND(I))*(1-TD(I)/T))
100 IF E=2 THEN 120
110 C(I)=K(I)**2 @ GOTO 130
120 C(I)=Y(I)/P2
130 S=S+C(I) @ D=D+C(I)*TD(I)*(1+ND(I))
140 NEXT I
150 IF E=2 THEN 190
160 S=S/P @ D=D*5.3727/P
170 ! CALCULO DE LA NUEVA TEMPERATURA CON EL METODO DE NEWTON-RAPHSON
180 T=1/(1/T+D*LN(D(S)/P)) @ GOTO 220
190 S=S**P @ D=D*5.3727**P
200 T=1/(1/T-D*LN(D(S)/P))
210 ! PRUEBA DE CONVERGENCIA
220 IF ABS(D-1)<.000001 THEN 260
230 L=L+1 @ IF L>30 THEN REEP @ REEP @ DELAY 8 @ DISP "No converge la T!" @ GOTO 260
240 GOTO 70
250 ! CONVERGENCIA. CALCULO DE LA COMPOSICION DE LA FASE INCIPIENTE
260 FOR I=1 TO N
270 IF E=2 THEN 290
280 Y(I)=C(I)/S @ GOTO 300
290 X(I)=C(I)**S
300 NEXT I
310 END SUB
```

Subprograma ITLL (I0,I1,P,T,N,X2,X1,T0,P0,W0,V,K0)

Este programa selecciona el componente clave de la fase líquida incipiente para cálculos de temperatura de solubilidad incipiente L-L. El programa puede obtener dos componentes clave y selecciona la opción especificada por el usuario (a través del parámetro I0). En caso de que se especifique el componente clave (I1 distinto de cero), sólo se inicializa su composición.

Argumentos

Entrada

I0 Indica la opción de componente clave a seleccionar:
1=primera opción, 2=segunda opción

I1 Componente clave en la fase incipiente. Si su valor es cero, entonces se calcula

P Presión especificada

T Temperatura de solubilidad incipiente estimada

N Número de componentes

X2() Vector de fracciones mol especificadas para el líquido dos

T0() Vector de temperaturas críticas

P0() Vector de presiones críticas

W0() Vector de factores acéntricos

V() Vector de parámetros de polaridad de Mathias

K0(,) Matriz de parámetros de interacción binaria

Salida

I1 Componente clave seleccionado para la fase incipiente

X1() Vector de composición estimada para la fase incipiente

Subprogramas relacionados

Llama a: K

Llamado por: EQFASES

ITLLV

IPLLV

Variables principales

- C() Vector de fracciones mol sin normalizar calculados con la composición de la fase líquida conocida y las constantes de equilibrio obtenidas con el componente clave a prueba
- C1 Valor temporal de la primera opción de componente clave
- C2 Valor temporal de la segunda opción de componente clave
- F1() Vector de coeficientes de fugacidad para la fase líquida conocida
- F2() Vector de coeficientes de fugacidad para la fase líquida incipiente
- R0 Producto de la suma calculada con la ecuación (II.40) por la composición calculada del componente clave a prueba
- R1 Valor temporal de R0 para la primera opción de componente clave
- R2 Valor temporal de R0 para la segunda opción de componente clave
- Y0() Vector de fracciones mol normalizadas calculadas con la composición de la fase líquida conocida y las constantes de equilibrio obtenidas con el componente clave a prueba
- Y1() Vector de composición de la fase incipiente para la primera opción de componente clave
- Y2() Vector de composición de la fase incipiente para la segunda opción de componente clave

ITLL BASIC 1833 BYTES

```
10 ! SUBPROGRAMA DE INICIALIZACION DEL CALCULO DE TEMPERATURA DE SOLUBILIDAD INCIPIENTE L-L
20 ! Y SELECCION DEL COMPONENTE CLAVE (CC) DE LA FASE INCIPIENTE
30 SUB ITLL (I0,I1,P,T,N,X2(I),K1(I),T0(I),P0(I),M0(I),V(I),K0(I),)
40 DIM A4(N),B4(O0),C(N),Y0(N),Y1(O),Y2(N),K(N),K5(I),F1(O),F2(N),F5(I),M(I))
50 SFLAG 13
60 C0=0
70 FOR I=1 TO N
80 IF X2(I)>0 THEN C0=C0+1
90 NEXT I
100 ! SI SE CONoce EL CC SOLO SE ASIGNA LA COMPOSICION DE LA FASE 1 INCIPIENTE
110 IF I1=0 THEN M=I1 @ GOTO 210
120 ! CALCULO DE COEFICIENTES DE FUJICIDAD EN LA FASE DE COMPOSICION CONOCIDA (FASE 2)
130 CFLAG 2
140 CALL K00,X2,T0,P0,M0,V,P,T,N,2,1,A4,B4,F2,F5,ZZ,Z0,K0,K5)
150 IF FLAG(2,0) THEN SFLAG 3
160 M1=0
170 ! ASIGNACION DE LA COMPOSICION PARA LA FASE INCIPIENTE SERUN EL CC A PRIMERA
180 FOR M=1 TO N
190 IF X2(O)=0 THEN S30
200 M1=M+1
210 K1(O)=.90
220 FOR J=1 TO N
230 IF J=M OR X2(J)=0 THEN Z30
240 K1(J)=.02/(O0-1)
250 NEXT J
260 IF I1=0 AND M1=0 THEN Z20
270 ! CALCULO DE COEFICIENTES DE FUJICIDAD EN LA FASE INCIPIENTE
280 CFLAG 2
290 CALL K00,K1,T0,P0,M0,V,P,T,N,2,3,A4,B4,F1,F5,Z1,Z0,M0,K5)
300 O=0
310 FOR I=1 TO N
320 K(I)=F2(I)/F1(I)
330 C(I)=(K(I)*X2(I))
340 O=O+C(I)
350 NEXT I
360 R=0
370 ! CALCULO DEL PARAMETRO (R0) QUE SE UTILIZA COMO CRITERIO PARA SELECCIONAR EL CC
380 FOR I=1 TO N :
390 Y0(I)=C(I)/O
400 R=R+(Y0(I)-X2(I))^2
410 NEXT I
420 R0=Y0(I)*R
430 ! SELECCION DE LA 1a Y 2a OPCION DE CC A LOS COMPONENTES CON MAYOR VALOR DE R0
440 IF M1=1 THEN R1=R0 @ C1=M ELSE 460
450 FOR I=1 TO N
460 Y1(I)=K1(I)
470 NEXT I
480 IF M1=2 THEN G000 640 ELSE 500
490 IF R2>R1 THEN G000 660
500 IF M1<3 THEN S30
510 IF R0>R2 THEN G000 680
```

```

520 IF R2/R1 THEN GOSUB 660
530 NEXT H
540 ! ASIGNACION DE FRACCIONES MOL DE LA FASE INCIPIENTE SEGUN OPCION DE CC
550 FOR I=1 TO N
560 IF I=1 THEN X1(I)=Y1(I) @ I1=C1 ELSE X1(I)=Y2(I) @ I1=C2
570 NEXT I
580 GOTO 720
590 ! ASIGNACION DE LA SEGUNDA OPCION DE CC
600 C2=H @ R2=H
610 FOR I=1 TO N
620 Y2(I)=C1(I)
630 NEXT I
640 RETURN
650 ! INTERCAMBIO DE LOS COMPONENTES CLAVE
660 R3=R1 @ R1=R2 @ R2=R3
670 I3=C1 @ C1=C2 @ C2=I3
680 FOR I=1 TO N
690 Y3=Y1(I) @ V1(I)=Y2(I) @ Y2(I)=Y3
700 NEXT I
710 RETURN
720 CFLAG I3
730 END 900

```

Subprograma IPLV (E,P,T,N,X,Y,T0,P0,W0)

Este programa calcula estimaciones iniciales de presión y composición de la fase incipiente para usarse en cálculos de presión de saturación L-V, suponiendo comportamiento ideal. Requiere como datos la composición de la fase no incipiente y la temperatura.

Argumentos

Entrada

- E Indica el tipo de cálculo: 1=punto de burbuja, 2=punto de rocío
- T Temperatura especificada
- N Número de componentes
- X() Vector de composición especificada del líquido en puntos de burbuja
- Y() Vector de composición especificada del líquido en puntos de rocío
- T0() Vector de temperaturas críticas
- P0() Vector de presiones críticas
- W0() Vector de factores acéntricos

Salida

- P Presión de rocío o burbuja estimada idealmente
- X() Vector de fracciones mol del líquido estimadas para puntos de rocío
- Y() Vector de fracciones mol del vapor estimadas para puntos de burbuja

Subprogramas relacionados

Llamado por: EQFASES
IPLLV

Variables principales

- C() Vector de fracciones mol sin normalizar de la fase incipiente
- L Contador de iteraciones en el cálculo de temperatura de saturación ideal
- R2. Presión de vapor calculada con la ec. (II.14)
- S Suma de fracciones mol calculadas para la fase incipiente

IPLV BASIC 596 BYTES

```
10 ! SUBPROGRAMA DE INICIALIZACION DEL CALCULO DE PRESIONES DE SATURACION L-V
20 SUB IPLV(E,P,T,N,X(1),Y(1),Z(1),P0(1),M0(1))
30 DIM C(M)
40 ! CALCULO DE PRESIONES PARCIALES DE TODOS LOS COMPONENTES
50 ! Y LA COMPOSICION DE LA FASE INCIPIENTE
60 S=0
70 FOR I=1 TO M
80 P2=P0(1)*EXP(5.3727*(1+M0(I))*((1-T0(I))/T1))
90 IF E=1 THEN C(I)=X(I)*P2
100 IF E=2 THEN C(I)=Y(I)/P2
110 S=S+C(I)
120 NEXT I
130 ! NORMALIZACION DE LAS FRACCIONES MOL DE LA FASE INCIPIENTE
140 FOR I=1 TO M
150 IF E=2 THEN 170
160 V(I)=C(I)/S @ GOTO 180
170 X(I)=C(I)/S:
180 NEXT I
190 ! CALCULO DE LA PRESION INICIAL COMO LA SUMA DE LAS PRESIONES PARCIALES
200 IF E=1 THEN P=6
210 IF E=2 THEN P=1/S
220 END SUB
```

Subprograma IFLLV (I0,I1,I2,B,A,P,T,N,Y,X1,X2,Z,T0,P0,W0,V,K0)

Este programa estima composiciones iniciales del vapor y de los dos líquidos, además de las relaciones de fase V/F y L₁/F para usarlas en cálculos de separación instantánea L-L-V.

Argumentos

Entrada

I0 Variable de control para aplicar el criterio de mayor composición para seleccionar uno de los componentes clave: 0=no aplica criterio de composición, 1=aplica criterio de composición

I1 Componente clave de la fase líquida uno; si es cero se calcula

I2 Componente clave para la fase líquida dos; si es cero el programa lo calcula

P Presión especificada

T Temperatura especificada

N Número de componentes

Z() Vector de fracciones mol de alimentación

T0() Vector de temperaturas críticas

P0() Vector de presiones críticas

W0() Vector de factores acéntricos

V() Vector de parámetros de polaridad de Mathias

K0(,) Matriz de parámetros de interacción binaria

Salida

I1 Componente clave en el líquido uno

I2 Componente clave en el líquido dos

B Estimación inicial de la relación L₁/F

A Estimación inicial de la relación V/F

Y() Vector de fracciones mol estimadas del vapor

X1() Vector de fracciones mol estimadas del líquido uno

X2() Vector de fracciones mol estimadas del líquido dos

Subprogramas relacionados

Llama a: IFLL

Llamado por: EQFASES

Variables principales

S1 Suma de fracciones mol del vapor

P2 Cociente de la presión de vapor entre la presión total

IFLLV BASIC 940 BYTES

```
10 ! SUBPROGRAMA DE INICIALIZACION DEL CALCULO DEL FLASH L-L-V
20 DIM IFLLV(10,11,12,0,A,P,T,M,Y0),X1(1),X2(1),Z(1),T0(1),P0(1),M0(1),V(1),K0(1)
30 DIM C1(N),K(N)
40 IF I100 AND I200 THEN 110
50 SFLAG = 14
60 ! OBTENCION DE COMPONENTES CLAVE DE LOS DOS LIQUIDOS CUANDO NO SE CONDEN
70 CALL ZFLV(10,11,12,0,A,P,T,M,X2,X1,Z,T0,P0,M0,V,K0,K)
80 GOTO 160
90 ! ASIGNACION DE FRACCIONES MOL DE LOS DOS LIQUIDOS
100 ! CON EL CRITERIO DE COMPONENTES CLAVE
110 FOR I=1 TO N
120 X1(I)=0 @ X2(I)=0
130 NEXT I
140 X1(I1)=.90 @ X2(I1)=.02
150 X2(I2)=.90 @ X1(I2)=.02
160 B=.5
170 ! CALCULO DE LA COMPOSICION ESTIMADA PARA EL VAPOR
180 S1=0
190 FOR I=1 TO N
200 P2=P0(I)*EXP(15.3727*(1-M0(I))*11-T0(I)/T)/P
210 C1(I)=Z(I)*P2
220 S1=S1+C1(I)
230 NEXT I
240 FOR I=1 TO N
250 Y(I)=C1(I)/S1
260 NEXT I
270 ! CALCULO DE LOS VALORES INICIALES DE ALFA Y BETA
280 A=(Z(I1)-B*M0(I1))-X2(I1)*(1-B)/(Y(I1)-B*M0(I1)-X2(I1)*(1-B))
290 B=(P1-A)
300 ! LECTURA DE LOS VALORES ALFA Y BETA
310 IF A<.95 THEN A=.95
320 IF A>.95 THEN A=.95
330 IF B<.05 THEN B=.05
340 IF B>.05 THEN B=.05
350 END SUB
```

Subprograma ITLLV (I0,I1,I2,B,E,P,T,N,Y,X1,X2,Z,T0,P0,W0,V,K0)

Este programa obtiene estimaciones iniciales de temperatura, composición de las tres fases en equilibrio y la relación de fases correspondiente, para cálculos de temperatura de saturación L-L-V.

Argumentos

Entrada

- I0 En cálculos de burbuja indica si se aplica o no el criterio de composición para seleccionar uno de los componentes clave: 0=no aplica criterio de composición, 1=aplica criterio de composición. En puntos de rocío indica opción de componente clave a seleccionar: 1=primera opción, 2=segunda opción
- I1 Componente clave en la fase líquida uno; si es cero el programa lo calcula
- I2 Componente clave en la fase líquida dos; si es cero el programa lo calcula
- E Indica tipo de cálculo: 1=punto de burbuja, 2=punto de rocío
- P Presión especificada
- N Número de componentes
- Z() Vector de composición global
- T0() Vector de temperaturas críticas
- P0() Vector de presiones críticas
- W0() Vector de factores acéntricos
- V() Vector de parámetros de polaridad de Mathias
- K0(,) Matriz de parámetros de interacción binaria

Salida

- I1 Componente clave en la fase líquida uno
- I2 Componente clave en la fase líquida dos
- B Estimación inicial de la relación de fases: L/F para puntos de burbuja y V/F para puntos de rocío
- T Temperatura de saturación L-L-V estimada
- Y() Vector de composición inicial del vapor
- X1() Vector de composición inicial del líquido uno
- X2() Vector de composición inicial del líquido dos

Subprogramas relacionados

Llama a: ITLV

IFLV

IFLL

ITLL

Llamado por: EQFASES

ITLLV BASIC 1314 BYTES

```
10 ! SUBPROGRAMA DE INICIALIZACION DEL CALCULO DE TEMPERATURAS DE SATURACION L-L-V
20 SUB ITLLV(I0,I1,I2,B,E,P,T,N,Y1),X1(),X2(),Z(),T0(),P0(),M0(),V(),K0(),J)
30 DIM F1(N),F2(N),K(N)
40 ! ASIGNACION DE LA COMPOSICION DE ALIMENTACION AL LIQUIDO 1
50 FOR I=1 TO N
60 X1(I)=Z(I)
70 NEXT I
80 ! CALCULO DE LA TEMPERATURA INICIAL COMO TEMPERATURA DE BURBUJA L-V
90 ! PUNTO DE BURBUJA. ESTIMACION DE LA COMPOSICION DEL VAPOR
100 CALL ITLV(I,P,T,N,X1,Y,T0,P0,M0)
110 IF E=2 THEN 270
120 IF I100 AND I200 THEN 180
130 SFLAG=14
140 ! OBTENCION DE COMPONENTES CLAVE DE LOS DOS LIQUIDOS CUANDO NO SE CONDCEN
150 CALL IFLL(I0,I1,I2,B,P,T,N,X2,X1,Z,T0,P0,M0,V,K0,K1)
160 GOTO 240
170 ! ASIGNACION DE FRACCIONES MOL DE LOS DOS LIQUIDOS CON EL CRITERIO DE COMPONENTES CLAVE
180 FOR I=1 TO N
190 X1(I)=0 @ X2(I)=0
200 NEXT I
210 X1(I1)=-.90 @ X2(I1)=-.02
220 X1(I2)=-.02 @ X2(I2)=-.90
230 ! ESTIMACION INICIAL DE BETA
240 B=.5
250 GOTO 420
260 ! PUNTO DE ROCIO. CALCULO DE LA COMPOSICION DEL VAPOR, DEL LIQUIDO 2 Y ALFA
270 CALL IFLV(I0,P,T,N,X2,Y,Z,T0,P0,M0,V,K0,K1)
280 IF I100 THEN 320
290 ! SELECCION DEL COMPONENTE CLAVE PARA EL LIQUIDO 1 CUANDO NO SE CONDE
300 CALL ITLL(I0,I1,P,T,N,X2,X1,T0,P0,M0,V,K0)
310 GOTO 420
320 C1=0
330 FOR I=1 TO N
340 IF Z(I)>0 THEN C1=C1+1
350 NEXT I
360 ! ASIGNACION DE FRACCIONES MOL DEL LIQUIDO 1 CON EL CRITERIO DE COMPONENTE CLAVE
370 X1(I1)=-.90
380 FOR I=1 TO N
390 IF I=I1 THEN 410
400 X1(I)=-.02/(C1-I)
410 NEXT I
420 END SUB
```

Subprograma IPLLV (I0,I1,I2,B,E,P,T,N,Y,X1,X2,Z,T0,P0,W0,V,K0)

Este programa calcula estimaciones iniciales de presión, composición de las tres fases en equilibrio y la relación de fases correspondiente, para cálculos de presión de saturación L-L-V.

Argumentos

Entrada

- I0 En cálculos de burbuja indica si se aplica o no el criterio de composición para seleccionar uno de los componentes clave: 0=no aplica criterio de composición, 1=aplica criterio de composición. En puntos de rocío indica opción de componente clave a seleccionar: 1=primera opción, 2=segunda opción
- I1 Componente clave en la fase líquida uno; si es cero el programa lo calcula
- I2 Componente clave en la fase líquida dos; si es cero el programa lo calcula
- E Indica tipo de cálculo: 1=punto de burbuja, 2=punto de rocío
- T Temperatura especificada
- N Número de componentes
- Z() Vector de composición global
- T0() Vector de temperaturas críticas
- P0() Vector de presiones críticas
- W0() Vector de factores acéntricos
- V() Vector de parámetros de polaridad de Mathias
- K0(,) Matriz de parámetros de interacción binaria

Salida

- I1 Componente clave en la fase líquida uno
- I2 Componente clave en la fase líquida dos
- B Estimación inicial de la relación de fases; L1/F para puntos de burbuja y V/F para puntos de rocío
- P Presión de saturación L-L-V estimada
- Y() Vector de composición inicial del vapor
- X1() Vector de composición inicial del líquido uno
- X2() Vector de composición inicial del líquido dos

Subprogramas relacionados

Llama a: IPLV
IFLV
IFLL
ITLL

Llamado por: EQFASES

IPLLV BASIC 1383 BYTES

```
10 ! SUBPROGRAMA DE INICIALIZACION DEL CALCULO DE PRESIONES DE SATURACION L-L-V
20 SUB IPLL(10,11,12,B,E,P,T,N,Y(),X1(),X2(),Z(),T0(),P0(),N0(),V(),K0(),1)
30 DIM F1(N),F2(N),K(N)
40 ! ASIGNACION DE LA COMPOSICION DE ALIMENTACION AL LIQUIDO 1
50 FOR I=1 TO N
60 X1(I)=Z(I)
70 NEXT I
80 ! CALCULO DE LA PRESION INICIAL COMO PRESION DE BURBUJA L-V
90 ! PUNTO DE BURBUJA. ESTIMACION DE LA COMPOSICION DEL VAPOR
100 CALL IPLV(1,P,T,N,X1,Y,T0,P0,N0)
110 IF E=2 THEN 270
120 IF I100 AND I200 THEN 100
130 SFLAG 14
140 ! OBTENCION DE COMPONENTES CLAVE DE LOS DOS LIQUIDOS CUANDO NO SE CONDEN
150 CALL IPLL(10,11,12,B,P,T,N,X2,X1,Z,T0,P0,N0,V,K0,K)
160 GOTO 240
170 ! ASIGNACION DE FRACCIONES MOL DE LOS DOS LIQUIDOS CON EL CRITERIO DE COMPONENTES CLAVE
180 FOR I=1 TO N
190 X1(I)=0 @ X2(I)=0
200 NEXT I
210 X1(I1)=.90 @ X2(I1)=.02
220 X1(I2)=.02 @ X2(I2)=.90
230 ! ESTIMACION INICIAL DE BETA
240 B=.5
250 GOTO 420
260 ! PUNTO DE ROCIO. CALCULO DE LA COMPOSICION DEL VAPOR, DEL LIQUIDO 2 Y ALFA
270 CALL IPLV(0,P,T,N,X2,Y,Z,T0,P0,N0,V,K0,K)
280 IF I100 THEN 300
290 ! SELECCION DEL COMPONENTE CLAVE PARA EL LIQUIDO 1 CUANDO NO SE CONDICE
300 CALL IYLL(10,11,P,T,N,X2,X1,T0,P0,N0,V,K0)
310 GOTO 420
320 C1=0
330 FOR I=1 TO N
340 IF Z(I)>0 THEN C1=C1+1
350 NEXT I
360 ! ASIGNACION DE FRACCIONES MOL DEL LIQUIDO 1 CON EL CRITERIO DE COMPONENTE CLAVE
370 X1(I1)=.90
380 FOR I=1 TO N
390 IF I=11 THEN 410
400 X1(I)=.02/(C1-1)
410 NEXT I
420 END SUB
```

Subprograma K (X,Y,T0,P0,W0,V,P,T,N,T1,E,A4,B4,F1,F2,Z1,Z2,K0,K)

Este programa calcula, para equilibrio L-V o L-L, coeficientes de fugacidad de las dos fases y las constantes de equilibrio correspondientes. En los casos de equilibrio L-L-V, se calculan solamente coeficientes de fugacidad de una fase cada vez que se ejecuta este subprograma (por lo que es necesario ejecutarlo tres veces para obtener los coeficientes de fugacidad de las tres fases) y las constantes de equilibrio se obtienen en los subprogramas de cálculo de equilibrio L-L-V. El cálculo se hace con las ecuaciones de Soave-Redlich-Kwong o de Peng-Robinson.

A su vez, este subprograma llama a otros en que se calculan parámetros de componentes puros (PAB), parámetros de mezcla (AB), factores de compresibilidad (Z) y coeficientes de fugacidad (FUG). Todos estos subprogramas se listan en un solo bloque al final de esta descripción.

Argumentos

Entrada

- X() Vector de fracciones mol; para equilibrio L-V corresponde al líquido, para L-L al líquido dos y para equilibrio L-L-V no se toma en cuenta este parámetro
- Y() Vector de fracciones mol; para equilibrio L-V corresponde al vapor, para L-L al líquido uno y para equilibrio L-L-V puede corresponder a cualquiera de las fases, lo que se indica con el parámetro T1
- T0() Vector de temperaturas críticas
- P0() Vector de presiones críticas
- W0() Vector de factores acéntricos
- V() Vector de parámetros de polaridad de Mathias
- P Presión
- T Temperatura
- N Número de componentes
- T1 Tipo de fase: en equilibrio L-V, T1=1 e indica que la fase de composición Y() es vapor; en equilibrio L-L, T1=2 e indica que la fase de composición Y() es líquida; cuando se trata de equilibrio L-L-V (flag(13)=1), T1=1 indica que la fase de composición Y() es vapor y T1=2 que es líquida.

- E Variable de control que indica cálculo del flash, en que no varían la temperatura ni la presión respecto a la última vez que se ejecutó el subprograma, por lo que ya no se calculan los parámetros A y B de componentes puros (ecs. (A.40) y (A.41)) si es que ya se calcularon a la misma T y P (flag(4)=1)
- A4() Vector de parámetros A de componentes puros calculados a T y P
- B4() Vector de parámetros B de componentes puros calculados a T y P
- K0(,) Matriz de parámetros de interacción binaria k_{ij}

Salida

- A4() Vector de parámetros A de componentes puros calculados a T y P
- B4() Vector de parámetros B de componentes puros calculados a T y P
- F1() Vector de coeficientes de fugacidad calculados; para equilibrio L-V corresponden al vapor; para L-L al líquido, uno y para L-L-V corresponden a la fase especificada de composición Y()
- F2() Vector de coeficientes de fugacidad calculados; para equilibrio L-V corresponden al líquido; para L-L al líquido dos y para L-L-V no se toma en cuenta este parámetro
- K() Vector de constantes de equilibrio L-V o L-L calculadas

Subprogramas relacionados

Llama a: PAB
AB
Z
FUG

Llamado por: TERB2F
PRERB2F
FLASH2F
F3F
T3F
P3F
ITLL
IFLL
IFLV
G

Variables principales

- L1 Valor del parámetro L definido en la ecuación (A.48) o (A.49) para la fase de composición Y()
- L2 Valor del parámetro L definido con la ecuación (A.48) o (A.49) para la fase de composición X()
- U Parámetro de la ecuación de estado dado en la tabla A.1
- W Parámetro de la ecuación de estado dado en la tabla A.1

Subprograma PAB (P,T,N,T0,P0,W0,V,A4,A4)

Este programa calcula los parámetros A y B para componentes puros con la ecuación de estado empleada, definidos con las ecuaciones (A.40) y (A.41).

Argumentos

Entrada

- P Presión especificada
- T Temperatura especificada
- N Número de componentes
- T0() Vector de temperaturas críticas
- P0() Vector de presiones críticas
- W0() Vector de factores acéntricos
- V() Vector de parámetros de polaridad de Mathias

Salida

- A4() Vector de parámetros A de componentes puros (ec.(A.40))
- B4() Vector de parámetros B de componentes puros (ec.(A.41))

Subprogramas relacionados

Llamado por: K

Variables principales

- A Constante Ω_a dada en la tabla A.1
- B Constante Ω_b dada en la tabla A.1
- C Constante c_1 dada en la tabla A.1
- D Constante c_2 dada en la tabla A.1
- E Constante c_3 dada en la tabla A.1
- M() Vector de parámetros m para componentes puros (ec.(A.25))
- Q() Vector de parámetros α para componentes puros (ec.(A.26) o (A.27))
- D Parámetro e_1 definido en la ec.(A.28)

Subprograma AB (X,N,A4,B4,K0,A,B)

Este programa calcula los parámetros A y B de mezcla definidos con las ecuaciones (A.37) y (A.38), respectivamente.

Argumentos

Entrada

- X() Vector de composición especificada para una fase dada
- N Número de componentes
- A4() Vector de parámetros A de componentes puros (ec.(A.40))
- B4() Vector de parámetros B de componentes puros (ec.(A.41))
- K0(,) Matriz de parámetros de interacción binaria

Salida

- A Parámetro A de mezcla para la fase especificada (ec.(A.37))
- B Parámetro B de mezcla para la fase especificada (ec.(A.38))

Subprogramas relacionados

Llamado por: K

Subprograma Z (T1,U,W,A,B,B0,Z)

Este programa calcula factores de compresibilidad para las ecuaciones de Soave-Redlich-Kwong o Peng-Robinson

Argumentos

Entrada

T1 Indica el tipo de fase: 1=vapor, 2=líquido
U Parámetro de la ecuación de estado dado en la tabla A.1
W Parámetro de la ecuación de estado dado en la tabla A.1
A Parámetro A de mezcla para la fase especificada
B Parámetro B de mezcla para la fase especificada

Salida

B0 Valor calculado del parámetro B de mezcla para corregir los coeficientes de fugacidad del líquido cuando se obtiene un factor de compresibilidad extrapolado. Para el vapor o cuando no se extrapola el factor de compresibilidad para el líquido, B0 es igual a B especificado en la lista de parámetros
Z Factor de compresibilidad calculado para la fase correspondiente al valor de T1

Subprogramas relacionados

Llamado por: K

VARIABLES PRINCIPALES

A0 Valor de θ_{mc} para la ecuación de estado correspondiente
A1 Valor de θ especificado (ec.(A.33))
A2 Valor de θ_2 para la ecuación de estado correspondiente
B1 Coeficiente del término cuadrático del polinomio del factor de compresibilidad (ec.(A.36))
C1 Coeficiente del término a la primera potencia del polinomio del factor de compresibilidad
D Densidad reducida calculada (ec.(A.34))
D0 Densidad mecánica crítica reducida, d_{mc}

- D1 Término independiente del polinomio del factor de compresibilidad
- D2 Discriminante de la ecuación cúbica en Z (ec.(B.7))
- F Derivada parcial de la ecuación de estado menos 0.1 respecto a densidad, expresada en términos reducidos (ec.(B.26))
- H Angulo $\bar{\phi}$, definido en (B.10), expresado en grados
- K Contador de iteraciones en el cálculo de la condición límite (por el criterio de la derivada) para extrapolar la densidad reducida
- M Parámetro M definido en la ec.(B.13)
- N Parámetro \bar{n} definido en la ec.(B.14)
- P Parámetro r definido en la ec.(B.9)
- Q Parámetro q definido en la ec.(B.8)

Subprograma FUG (X,I,N,Z,A,B,B0,A4,B4,K0,L,F)

Este programa calcula el coeficiente de fugacidad del componente I en una fase de composición X() con factor de compresibilidad Z

Argumentos

Entrada

- X() Vector de fracciones mol de la fase especificada
- I Número del componente para el que se calcula el coeficiente de fugacidad
- N Número de componentes
- Z Factor de compresibilidad calculado para la fase especificada
- A Parámetro A de la mezcla para la fase especificada
- B Parámetro B de la mezcla para la fase especificada
- B0 Valor calculado del parámetro B de mezcla para corregir el coeficiente de fugacidad del líquido cuando se obtiene un factor de compresibilidad extrapolado
- A4() Vector de parámetros A de componentes puros
- B4() Vector de parámetros B de componentes puros
- K0(,) Matriz de parámetros de interacción binaria

L Parámetro L definido en la ecuación (A.48) o (A.49)

Salida

F Coeficiente de fugacidad calculado para el componente I en
la fase especificada

Subprogramas relacionados

Llamado por: K

K BASIC 3537 BYTES

```
10 ! SUBPROGRAMA DE CALCULO DE COEFICIENTES DE FUGACIDAD DE LIQUIDO O VAPOR
20 ! V/D CONSTANTES DE EQUILIBRIO L-V O L-L. EC. SORVE Y PENG-ROBINSON
30 SUB K(X(),Y(),T(),P(),M(),V(),P,T,M,TI,E,M(),B4(),F1(),F2(),Z1,Z2,K(),),K(I))
40 IF FLAG(0)=0 THEN U=1 @ M=0 ELSE U=2 @ M=-1
50 IF E=3 AND FLAG(4) THEN 70
60 CALL PAD(P,T,M,T(),P(),M(),V(),A4,B4)
70 IF FLAG(13)=0 THEN CFLAG 1,2,3 ELSE 150
80 CALL AB(X,M,A4,B4,K(),A2,B2)
90 CALL Z(2,U,M,A2,B2,B9,Z2)
100 IF FLAG(0)=0 THEN L2=LOG((Z2*B2)/Z2) @ GOTO 120
110 L2=LOG((Z2*B2*(1+SOR(Z2)))/(Z2*B2*(1-SOR(Z2))))/2/SOR(Z2)
120 FOR I=1 TO N
130 CALL FUG(X,I,N,Z2,A2,B2,B9,A4,B4,K(),L2,F2(I))
140 NEXT I
150 CALL AB(Y,M,A4,B4,K(),A1,B1)
160 IF FLAG(2) AND FLAG(13)=0 AND TI=2 THEN SFLAG 3 @ CFLAG 2
170 CALL Z(TI,U,M,A1,B1,B9,Z1)
180 IF FLAG(0)=0 THEN L1=LOG((Z1*B1)/Z1) @ GOTO 200
190 L1=LOG((Z1*B1*(1+SOR(Z1)))/(Z1*B1*(1-SOR(Z1))))/2/SOR(Z1)
200 FOR I=1 TO N
210 CALL FUG(Y,I,N,Z1,A1,B1,B9,A4,B4,K(),L1,F1(I))
220 NEXT I
230 IF FLAG(13) THEN 270
240 FOR I=1 TO N
250 K(I)=F2(I)/F1(I)
260 NEXT I
270 END SUB

280 ! SUBPROGRAMA DE CALCULO DE PARAMETROS DE COMPONENTES PUROS
290 SUB PAD(P,T,M,T(),P(),M(),V(),A4(),B4())
300 DIM N(0),B(0)
310 IF FLAG(0) THEN C=.37464 @ D=1.54226 @ E=-.26992 @ A=.45723553 @ B=.877736074
320 IF FLAG(0)=0 THEN C=.48 @ D=1.574 @ E=-.176 @ A=.42748823 @ B=.88564835
330 FOR I=1 TO N
340 M(I)=C+D*M(I)+E*M(I)^2
350 IF T>T(I) THEN 370
360 Q(I)=(1+M(I)*(1-SOR(T/T(I)))-V(I)*(1-T/T(I))*.7-T/T(I))^2 @ GOTO 390
370 D=1+M(I)/2*.3*M(I)
380 Q(I)=EXP((D-1)/D*(1-(T/T(I))^0))
390 A4(I)=A*P/P(I)*(T(I)/T)^2*Q(I)
400 B4(I)=B*P/P(I)*T(I)/T
410 NEXT I
420 SFLAG 4
430 END SUB

440 ! SUBPROGRAMA DE CALCULO DE PARAMETROS A Y B DE MEZCLA
450 ! CON MEZCLAS DE MEZCLAS CLASICAS
460 SUB MIX(I),N,A4(),B4(),K(),),A,B
470 A=0 @ B=0
480 FOR I=1 TO N
490 FOR J=1 TO N
500 A=A+K(I)*X(J)*SOR(A4(I)*A4(J))*(1-K(I,J))
510 NEXT J
```

```

520 B=B*(I)*B4(I)
530 NEXT I
540 END SUB
550 ! SUBPROGRAMA DE CALCULO DE FACTORES DE COMPRESIBILIDAD
560 ! SOLUCION ANALITICA DE LA ECUACION CUBICA
570 SUB Z(T1,U,W,A,B,D0,Z)
580 IF FLAG(0)=0 THEN W0=3.0473221019 @ A0=4.933962452 @ A2=4.6604483038 @ GOTO 600
590 W0=3.9513703356 @ A0=5.877359948 @ A2=5.54485105556
600 A1=A/B @ D0=1/W0
610 B1=W0*B-B-1 @ C1=A+W0*B*B-U*D0*W0 @ D1=-W0*B*B*B-W0*B*B-A*B
620 P=3*C1-B1*B1 @ Q=B1*B1*B1+(2*D0-D1-5*B1*C1)/2 @ D2=P*P*P+Q*Q
630 IF D2<0 THEN H=ACOS(-Q/SQR(-P**3)) @ GOTO 670
640 I=-Q+QSR(D2) @ M=SGN(I)*ABS(I)**(1/3)
650 J=-Q-QSR(D2) @ N=SGN(J)*ABS(J)**(1/3)
660 Z=(M+M-B1)/3
670 IF T1=1 THEN 640
680 ! CALCULO PARA EL LIQUIDO
690 IF D2>=0 THEN 730
700 Z=(1-B1+2*QSR(-P)*COS(H/3+120))/3
710 IF Z>B THEN 730
720 Z=(1-B1+2*QSR(-P)*COS(H/3))/3
730 D=B/Z @ F=1/(1-D)**2-A1*(2*D+H*D*D)/(1+H*D+H*D*D)**2
740 IF Z<B/D OR F<.1 THEN GOSUB 1010 ELSE 1120
750 ! EXTRAPOLACION PARA EL LIQUIDO
760 SFLAG 2
770 IF D=D0 THEN F=1/(1-D)**2-A1*(2*D+H*D*D)/(1+H*D+H*D*D)**2 ELSE F=F+.1
780 C2=F*(D-.7*Q0)
790 F6=D/(1-D)-A1*D*D/(1+H*D+H*D*D)
800 C0=F6-C2*LOG(D-.7*Q0)
810 D=C0*(1+(C0-C2)/C2)+.7*Q0
820 Z=B/D @ GOTO 1120
830 ! CALCULO PARA EL VAPOR
840 IF D2>=0 THEN 860
850 Z=(1-B1+2*QSR(-P)*COS(H/3))/3
860 IF A1<0 THEN 1120
870 D=B/Z @ F=1/(1-D)**2-A1*(2*D+H*D*D)/(1+H*D+H*D*D)**2
880 IF Z<B/D OR F<.1 THEN GOSUB 1010 ELSE 1120
890 ! EXTRAPOLACION PARA EL VAPOR
900 SFLAG 1
910 F6=D/(1-D)-A1*D*D/(1+H*D+H*D*D)
920 F5=F+.1
930 C2=(-F5*(1+D0)/2-D)+F6/(2*F6*F6*D*(1+D0)/2-D)+F6*F6*(D0-((D+D0)/2)**2)
940 C0=-F5+C2*2*F6*F6*D/F6/F6
950 D0=1/F6-C3*D-C2*Q0
960 D=(1-C3-QSR(C3*C3-4*C2*(D0-1/B)))/(2*C2)
970 Z=B/D
980 GOTO 1120
990 ! OBTENCION DEL VALOR DE DENSIDAD REDUCIDA
1000 ! EN EL LIMITE DE LA REGION VLIIDA
1010 IF A1<2 THEN D=D0 @ GOTO 1110
1020 IF T1=2 THEN D=.8 ELSE D=.1
1030 K=8
1040 K=K+1 @ IF K>25 THEN D=D0 @ GOTO 1110

```

```

1050 F=1/(1-D)^2-A*(2*D+U*D^2)/(1+U*D+H*D^2)^2-1
1060 F1=2/(1-D)^3-(A1*(1+U*D+H*D^2)^2+(2*Z*U*D)-2*A1*(2*D+U*D^2)*(U+2*H*D))/(1+U*D+H*D^2)^3
1070 D0=D-F/F1
1080 IF ABS((1-D)/D3)<.00001 THEN 1100
1090 D=D3 GOTO 1040
1100 IF D<0 OR D>1 THEN D=D0
1110 RETURN
1120 IF FLAG(2) AND T1=2 THEN B0=D/(1-D)-A1*D^2/(1+U*D+H*D^2) ELSE B0=B
1130 END SUB
1140 ! SUBPROGRAMA DE CALCULO DE COEFICIENTES DE FUGACIDAD
1150 SUB FUNC(X),I,N,Z,A,B,NO,MM(),B4(),KB(),L,F)
1160 S=0
1170 FOR J=1 TO N
1180 S=S+X(J)*SOR(MM(1+MM(J))*(1-KB(I,J))
1190 NEXT J
1200 F=EXP(B4(1)/B*(Z-1)-LOG(Z-B)+A/B*L*(B4(1)/B-2*S/A))*B0/B
1210 END SUB

```

Subprograma G (O,E,N,P,T,A,B,Y,X,X1,X2,Z,T0,P0,W0,V,K0
F1,F2,F3,R1,G)

Este programa calcula la energía de Gibbs de un sistema de N componentes con composición global Z a una presión y temperatura conocidas. El sistema puede estar formado por dos líquidos y un vapor en equilibrio, un líquido y un vapor, dos líquidos, sólo un vapor o sólo un líquido. Además, este programa asigna las variables obtenidas en todos los programas de cálculo de equilibrio para la impresión de resultados.

Argumentos

Entrada

- O Variable de control que indica el tipo de equilibrio:
1=L-V, 2=L-L, 3=L-L-V
- E Variable de control que indica el tipo de cálculo: 1=punto de burbuja, 2=punto de rocío, 3= flash isotérmico
- N Número de componentes
- P Presión
- T Temperatura
- A Relación molar V/F
- B Relación molar L₁/F
- Y() Vector de fracciones mol del vapor para equilibrio L-V o L-L-V y del líquido uno para L-L
- X() Vector de fracciones mol para el líquido para equilibrio L-V o para el líquido dos en equilibrio L-L
- X1() Vector de fracciones mol del líquido uno para equilibrio L-L-V
- X2() Vector de fracciones mol del líquido dos para equilibrio L-L-V
- Z() Vector de composición global
- T0() Vector de temperaturas críticas
- P0() Vector de presiones críticas
- W0() Vector de factores acéntricos
- V() Vector de parámetros de polaridad de Mathias
- K0(,) Matriz de parámetros de interacción binaria
- F1() Vector de coeficientes de fugacidad del vapor para equilibrio L-V o L-L-V y del líquido uno para L-L

- F2() Vector de coeficientes de fugacidad del liquido uno para equilibrio L-L-V, del liquido dos para L-L o del liquido para L-V
- F3() Vector de coeficientes de fugacidad del liquido dos para equilibrio L-L-V
- R1() Matriz de 4xN elementos que contiene las constantes de la ecuación cúbica de capacidad calorífica a presión constante para todos los componentes, como gases ideales

Salida

- Y() Vector de fracciones mol del vapor
- X1() Vector de fracciones mol del liquido uno
- X2() Vector de fracciones mol del liquido dos
- F1() Vector de coeficientes de fugacidad del vapor
- F2() Vector de coeficientes de fugacidad del liquido uno
- F3() Vector de coeficientes de fugacidad del liquido dos
- G Energia de Gibbs calculada (cal/gmol)

Subprogramas relacionados

Llama a: K

Llamado por: EQFASES

Variables principales

- H0() Vector de entalpias como gas ideal de todos los componentes
- S0() Vector de entropias como gas ideal de todos los componentes
- M0() Vector de potenciales quimicos de referencia de todos los componentes
- M1() Vector de potenciales quimicos de todos los componentes en el vapor
- M2() Vector de potenciales quimicos de todos los componentes en el liquido uno
- M3() Vector de potenciales quimicos de todos los componentes en el liquido dos
- T1 Temperatura de referencia (273.15 °K)
- P1 Presión de referencia (1 atm)
- R Constante universal de los gases (1.987 cal/gmol*K)
- S1 Energia de Gibbs del vapor (cal/gmol)
- S2 Energia de Gibbs del liquido uno (cal/gmol)
- S3 Energia de Gibbs del liquido dos (cal/gmol)

```

10 ! SUBPROGRAMA DE CALCULO DE ENERGIA DE GIBBS
20 SUB G(O,E,N,P,T,A,B,Y(),X(),X1(),X2(),Z(),T0(),P0(),M0(),V(),K0(),F1(),F2(),F3(),R1(),G)
30 DIM M0(N),S0(N),M0(N),N1(N),N2(N),N3(N),A4(N),B4(N),X0(1),F4(1),K(1)
40 ! ASIGNACION DE TEMPERATURA Y PRESION DE REFERENCIA
50 T1=273.15 @ P1=1 @ R=1.987
60 IF B=1 AND (O=2 OR O=3 AND E=1) THEN B=0
70 IF O=3 AND E=3 AND 1-A-B=0 AND B00 THEN B=0
80 IF O=1 OR O=3 AND E=2 THEN A=B @ B=0
90 IF (O=1 OR O=2) AND E=1 THEN A=0 @ B=0 @ GOTO 230
100 IF O=1 AND E=2 THEN A=1 @ B=0 @ GOTO 230
110 IF O=2 AND E=3 OR O=3 AND E=1 THEN A=0
120 ! CALCULO DE COEFICIENTES DE FUGACIDAD CUANDO SE TIENE UN SOLO LIQUIDO
130 SFLAG 13
140 IF NOT (A=0 AND (B=0 OR B=1)) THEN 190
150 CALL K(N0,Z,T0,P0,M0,V,P,T,M,2,1,A4,B4,F3,F4,Z3,Z0,K0,K)
160 FOR I=1 TO N @ Y(I)=0 @ X2(I)=Z(I) @ X1(I)=0 @ NEXT I
170 GOTO 290
180 ! CALCULO DE COEFICIENTES DE FUGACIDAD CUANDO SE TIENE SOLO VAPOR
190 IF A=1 AND B=0 THEN CALL K(N0,Z,T0,P0,M0,V,P,T,M,1,1,A4,B4,F1,F4,Z1,Z0,K0,K) ELSE 230
200 FOR I=1 TO N @ Y(I)=Z(I) @ X1(I)=0 @ X2(I)=0 @ F3(I)=F2(I) @ NEXT I
210 GOTO 290
220 ! ASIGNACION DE VARIABLES DE ACUERDO A FORMATO DE IMPRESION
230 FOR I=1 TO M
240 IF O=1 THEN X2(I)=X(I) @ F3(I)=F2(I) @ X1(I)=0 @ F2(I)=0
250 IF O=2 THEN X1(I)=Y(I) @ X2(I)=X(I) @ F3(I)=F2(I) @ F2(I)=F1(I) @ Y(I)=0 @ F1(I)=0
260 NEXT I
270 ! CALCULO DEL POTENCIAL QUIMICO DE REFERENCIA; DE LA ENTALPIA
280 ! Y LA ENTROPIA COMO GAS IDEAL DE TODOS LOS COMPONENTES
290 FOR I=1 TO M
300 M0(I)=R1(I,1)*(T-T1)+R1(2,1)*(T^2-T1^2)/2+R1(3,1)*(T^3-T1^3)/3+R1(4,1)*(T^4-T1^4)/4
310 S0(I)=R1(1,1)*LOG(T/T1)+R1(2,1)*(T-T1)+R1(3,1)*(T^2-T1^2)/2+R1(4,1)*(T^3-T1^3)/3
320 M0(I)=M0(I)-T*S0(I)
330 NEXT I
340 ! CALCULO DE LA ENERGIA DE GIBBS EN CADA FASE
350 S1=0 @ S2=0 @ S3=0
360 FOR I=1 TO M
370 IF Z(I)=0 THEN 440
380 IF 1-A-B00 THEN M0(I)=M0(I)+R*T*LOG(F3(I)*X2(I)^M/P1) ELSE 400
390 S3=S3+X2(I)*M0(I)
400 IF B00 THEN M2(I)=M0(I)+R*T*LOG(F2(I)*X1(I)^M/P1) ELSE 420
410 S2=S2+X1(I)*M2(I)
420 IF A00 THEN M1(I)=M0(I)+R*T*LOG(F1(I)*Y(I)^M/P1) ELSE 440
430 S1=S1+Y(I)*M1(I)
440 NEXT I
450 ! CALCULO DE LA ENERGIA DE GIBBS TOTAL DEL SISTEMA
460 @=S1+S2+S3+(1-A-B)*S3
470 CFLAG 13
480 END SUB

```

Subprograma PRINTE (K0,R,M,W,N,E,E3,O)

Este programa se utiliza para imprimir el encabezado de los resultados obtenidos en un cálculo cuando se emplea una impresora. El encabezado incluye toda la información del cálculo efectuado: componentes en la mezcla, parámetros de interacción binaria cuando son diferentes de cero, ecuación de estado empleada, tolerancia de convergencia y número máximo de iteraciones permitido. Indica si se utiliza el método de Wegstein o no, la frecuencia con que se aplica y si se usa la opción de amortiguamiento. Se indica además si se emplea inicialización automática o manual, si es una serie de cálculos con inicialización secuencial y finalmente el tipo de cálculo (temperatura de rocío L-L-V, flash isotérmico L-V, etc.)

Argumentos

Entrada

- K0() Matriz de parámetros de interacción binaria
- R Tolerancia de convergencia
- M Número máximo de iteraciones permitido
- N Número de componentes
- E Variable de control que indica el tipo de cálculo: 1=punto de burbuja o de solubilidad incipiente, 2=punto de rocío, 3=flash isotérmico
- E3 Variable de control que indica: 1=cálculo de temperatura de saturación, 2=presión de saturación, 3= flash isotérmico
- O Variable de control que indica el tipo de equilibrio: 1=liquido-vapor, 2=liquido-liquido, 3=liquido-liquido-vapor

Subprogramas relacionados

Llamado por: EQFASES

PRINT# BASIC 1378 BYTES

```
10 ! SUBPROGRAMA DE IMPRESION DE TIPO DE CALCULO Y DE EQUILIBRIO, PARAMETROS DE INTERACCION
20 ! BINARIA, TOLERANCIA DE CONVERGENCIA, FRECUENCIA DE APLICACION DEL METODO DE MEGSTEIN
30 ! Y TIPO DE INICIALIZACION PARA CALCULOS DE EQUILIBRIO DE FASES DEL PROGRAMA ECFAGES
40 ! PARA IMPRESORA CENTRONICS MODELO 737-1
50 SUB PRINT#(K0(,),R,M,N,M,E,E3,0)
60 RESTORE 10
70 PRINTER IS :1
80 DIM A$(90),B$(90)
90 WIDTH 125
100 ENMLINE CHR$(13)
110 BEEP 1500, .5
120 PRINT CHR$(27);CHR$(20)
130 STD
140 PRINT TAB(30);"Fecha : ";DATE$
150 LINPUT "SISTEMA : ";A$
160 PRINT TAB(30);"Sistema : ";A$
170 PRINT USING "8,30K"
180 FOR I=1 TO N
190 FOR J=1 TO N
200 IF I>J THEN 240
210 H=K0(I,J)
220 IF H=0 THEN 240
230 PRINT USING "8,K";"K",I,J,"=",H, " "
240 NEXT J
250 NEXT I
260 PRINT USING "/"
270 IF FLAG(0)=0 THEN B$="EC. SOME" ELSE B$="EC. PENS-ROBINSON"
280 PRINT TAB(30);B$
290 IF FLAG(7)=0 THEN B$="SIN MEGSTEIN" ELSE B$="MEGSTEIN CADA *ASTRO(N)/4* ITERACIONES"
300 IF FLAG(7)=0 THEN 320
310 IF FLAG(8)=1 THEN B$=B$&" CON AMORTIGUAMIENTO" ELSE B$=B$&" SIN AMORTIGUAMIENTO"
320 PRINT TAB(30);B$;TAB(80);"8 PARCIDA IT=";R
330 PRINT TAB(30);"CONVERGENCIA=";R
340 IF FLAG(10)=1 THEN A$="CALCULO SECUENCIAL" ELSE A$=""
350 IF FLAG(9)=1 THEN B$="INICIALIZACION AUTOMATICA" ELSE B$="INICIALIZACION MANUAL"
360 PRINT TAB(30);B$;TAB(80);A$
370 IF E3=1 THEN A$="TEMPERATURA DE "
380 IF E3=2 THEN A$="PRESION DE "
390 IF E3=3 THEN A$="FLASH ISOTERMICO "
400 IF E=1 THEN B$="BUBBLIA "
410 IF E=2 THEN B$="FOCIO "
420 IF E=3 THEN B$=""
430 IF E3=1 AND O=2 THEN B$="SOLUBILIDAD INCIPIENTE "
440 IF O=1 THEN C$=" (L-V)"
450 IF O=2 THEN C$=" (L-L)"
460 IF O=3 THEN C$=" (L-L-V)"
470 PRINT TAB(30);A$&B$&C$
480 PRINTER IS *
490 SFLAG 15
500 END SUB
```

Subprograma PRINTR (I1,I2,I0,Q,E,P,T,N,B,A,L,S3,Z,Y,X1,X2,C
Z1,ZP,F1,F2,F3,G)

Este programa se utiliza para imprimir en impresora los resultados que se obtienen al utilizar cualquiera de los subprogramas de cálculo de equilibrio de fases. Esta rutina imprime la temperatura y presión (calculadas o especificadas), el número de iteraciones efectuadas para obtener el resultado, el valor de la función objetivo al final del cálculo, los valores de las relaciones de fase calculadas o conocidas (como en el caso de puntos de saturación en que una fase es incipiente y el indicador de fase correspondiente es cero o en cálculos en que una o dos fases no existan) y la energía de Gibbs.

Además, imprime los valores calculados de los factores de compresibilidad de cada fase indicando si es un valor extrapolado o no y los valores de los componentes clave fijados o calculados para los dos líquidos en equilibrio L-L y L-L-V, indicando si se calcularon con criterio de composición o la opción de componente clave seleccionada para cálculos de temperatura de solubilidad incipiente. Por último, imprime las composiciones de todas las fases y las constantes de equilibrio L-V y L-L para todos los componentes.

Argumentos

Entrada

- I1 Componente clave de la fase líquida uno
- I2 Componente clave de la fase líquida dos
- I0 Variable de control que indica si se usó el criterio de composición para calcular los componentes clave con el subprograma IFLL (I0=1) o indica la opción de componente clave en la fase líquida incipiente calculado con el subprograma ITLL (I0=1 o I0=2)
- Q Indica el tipo de equilibrio: 1=L-V, 2=L-L, 3=L-L-V
- E Indica el tipo de cálculo: 1=punto de burbuja, 2=punto de rocío, 3=flash isotérmico
- P Presión especificada o calculada
- T Temperatura especificada o calculada
- B Relación molar de fase L,/F

- A Relación de fase V/F
- L Número de iteraciones
- S3 Valor de la función objetivo
- Z() Vector de composición de alimentación especificada
- Y() Vector de composiciones del vapor
- X1() Vector de composiciones del líquido uno
- X2() Vector de composiciones del líquido dos
- C() Vector de tres elementos con los factores de compresibilidad de las tres fases para equilibrio L-L-V. El primero corresponde al vapor, el segundo al líquido uno y el tercero al líquido dos
- Z1 Factor de compresibilidad calculado para el vapor en equilibrio L-V o para el líquido uno en equilibrio L-L
- Z2 Factor de compresibilidad calculado para el líquido en equilibrio L-V o para el líquido dos en equilibrio L-L
- F1() Vector de coeficientes de fugacidad calculados para el vapor
- F2() Vector de coeficientes de fugacidad calculados para el líquido uno
- F3() Vector de coeficientes de fugacidad calculados para el líquido dos
- G Energía de Gibbs calculada (cal/gmol)

Subprogramas relacionados

Llamado por: EDFASES

PRINTR BASIC 1742 BYTES

```
10 ! SUBPROGRAMA DE IMPRESION DE RESULTADOS PARA CALCULOS DE EQUILIBRIO DE FASES
20 ! PARA IMPRESORA CENTRONICS MODELO 737-1
30 SUB PRINTR(I,I,12,I,0,E,P,T,N,B,A,L,S3,Z1),Y(I),X1(I),X2(I),C(I),Z1,Z2,F1(I),F2(I),F3(I),G)
40 ! PREPARA A LA IMPRESORA PARA RECIBIR LOS DATOS
50 RESTORE IO
60 PRINTER IS :1
70 ENDLINE CHR$(13)
80 PRINT CHR$(27);CHR$(120)
90 DEFAULT ON @ SFLAG -1
100 DIM K1(N),K2(N)
110 IF O=2 THEN C(1)=0 @ C(2)=Z1 @ C(3)=Z2
120 IF O=1 THEN C(1)=Z1 @ C(2)=0 @ C(3)=Z2
130 FIX 4
140 ! IMPRESION DE P, T, INDICADORES DE FASE, ENERGIA DE GIBBS,
150 ! FACTORES DE COMPRESIBILIDAD Y COMPONENTES CLAVE
160 PRINT USING 510
170 PRINT USING 520;"T=",T," ",P=","P," ",IT=","L," ",Fobj=","S3," "
180 PRINT USING 520;"V/F=","A," ",L1/F=","B," ",L2/F=","1-A-B," ",G=","G
190 PRINT USING "/"
200 FOR I=1 TO N
210 IF O=2 THEN K1(I)=1 ELSE K1(I)=F3(I)/F1(I)
220 IF O=3 AND E=2 THEN K2(I)=F3(I)/F2(I) @ GOTO 240
230 IF B=0 AND E=1 THEN K2(I)=1 ELSE K2(I)=F3(I)/F2(I)
240 NEXT I
250 SCI 2
260 PRINT USING 510
270 FIX 6
280 Z1@="ZV=" @ Z2@="ZL1=" @ Z3@="ZL2="
290 ! SI SE OBTUVO CONVERGENCIA CON ALGUNO DE LOS FACTORES DE
300 ! COMPRESIBILIDAD EXTRAPOLAMOS LO INDICA EN LA IMPRESION
310 IF FLAG(3) OR O=1 AND FLAG(2) THEN Z3@=Z3(I),318"ext="
320 IF FLAG(2) AND O=1 THEN Z2@=Z2(I),318"ext="
330 IF FLAG(1) THEN Z1@=Z1(I),218"ext="
340 PRINT USING 520;Z1@,C(1)," ",Z2@,C(2)," ",Z3@,C(3)," "
350 STD
360 IF O=2 AND E=3 OR O=3 AND (E=3 OR E=1) THEN PRINT USING 520;"CC1=","I1," ",CC2=","I2," "
370 IF (O=2 AND E=3 OR O=3 AND (E=3 OR E=1)) AND IO=1 THEN PRINT USING 520;"ORIT COMP"
380 IF O=3 AND E=2 OR O=2 AND E=1 THEN PRINT USING 520;"CC1=","I1," "
390 IF O=3 AND E=2 OR O=2 AND E=1 THEN PRINT USING 520;"OP. CC=","IO
400 PRINT USING "/"
410 PRINT USING 510
420 PRINT USING 530;"I","Z","Y","X1","X2","K1-Y/X2","K2=X1/X2"
430 ! IMPRESION DE COMPOSICIONES Y CONSTANTES DE EQUILIBRIO
440 FOR I=1 TO N
450 PRINT USING 510
460 PRINT USING 540;I,Z(I),Y(I),X1(I),X2(I),K1(I),K2(I)
470 NEXT I
480 PRINTER IS 0
490 DEFAULT OFF @ CFLAG -1
500 GOTO 530
510 IMAGE #,10X
520 IMAGE #,K
530 IMAGE A10X,A13X,A13X,AA12X,AA24X,7A18X,8A
540 IMAGE DSX,4(D.6D6X1,18D.4DSX,18D.4D
550 END SUB
```

LISTA DE FUNCIONES PARA LA HP-71
L'ENGAJE EXTENDED HP BASIC

HP-71 FUNCTIONS LIST

PROGRAM ENTRY/EDITING

AUTO—Numbers lines automatically.

DELETE—Deletes program line(s) from current file.

EDIT—Assigns "current file" status to specified file.

FETCH—Displays any line of current program.

LIST—Displays listing of specified lines in a file.

NAME—Names the workfile.

PLIST—Prints listing of specified lines in a file.

PRIVATE—Limits access to file and restricts changes in its protection.

REM (!)—Enables entry of comments in program lines for program documentation

RENUMBER—Renumbers lines in current file.

SECURE—Protects file from being altered or purged.

TRANSFORM—Transforms BASIC file to TEXT file, or reverse.

UNSECURE—Clears file access restriction set by SECURE.

↵—Appends a statement in a multiple-statement line.

PROGRAM EXECUTION

CALL—Transfers program execution to subprogram

CHAIN—Purges current file, copies specified file into main RAM, and executes that file.

CONT—Continues execution of suspended program.

RUN—Executes a BASIC or binary program.

PROGRAM CONTROL

BYE—Turns computer off.

CALL—Transfers program execution to subprogram.

CHAIN—Purges current file, copies specified file into main RAM, and executes that file.

DEF FN—Indicates beginning of user-defined function definition

END—Terminates a subprogram, user-defined function, or program.

END DEF—Causes normal return from a multiple-statement user-defined function.

END SUB—Causes normal return from subprogram invoked by CALL statement.

FN—Transfers program execution to specified user-defined function

FOR . . . NEXT—Defines loop that is repeated until loop counter exceeds specified value.

GOSUB—Transfers program execution to subroutine.

GOTO—Transfers program execution to specified statement.

IF . . . THEN . . . ELSE—Provides conditional execution.

OFF—Turns computer off.

OFF ERROR—Disables any previous ON ERROR statement.

OFF TIMER—Deactivates corresponding ON TIMER # statement

ON ERROR GOSUB—Executes specified subroutine when an error occurs.

ON ERROR GOTO—Executes specified branch when an error occurs.

ON TIMER #—Interrupts program at specified time and causes specified branching to occur.

ON . . . GOSUB—Transfers program execution to selected subroutine.

ON . . . GOTO—Transfers program execution to selected statement or line.

ON . . . RESTORE—Selects which DATA statement will be used by next READ statement.

PAUSE—Suspends program execution.

POP—Cancels pending return of program execution from current subroutine.

RETURN—Returns program execution to statement following invoking GOSUB

STOP—Terminates a subprogram, user-defined function, or program

SUB—Identifies beginning of subprogram.

WAIT—Causes program execution to wait for specified number of seconds.

DEBUGGING

CONT—Continues execution of suspended program.

DEFAULT—Sets math exception traps to specific values.

ERRL—Returns line number of most recent error or warning.

ERRMS—Returns message text of most recent error or warning

ERRN—Returns error number of most recent error or warning.

ON ERROR GOSUB—Executes specified subroutine when an error occurs.

ON ERROR GOTO—Executes specified branch when an error occurs.

PAUSE—Suspends program execution.

TRACE—Traces program flow and variables in a running program.

STORAGE ALLOCATION

CLAIM PORT—Returns independent RAM to main RAM status.

DESTROY—Deletes variables and arrays from memory.

DIM—Allocates memory for string or REAL variables and arrays.

FREE PORT—Switches a portion of main RAM to independent RAM status.

INTEGER—Creates INTEGER variables and arrays.

MEM—Returns number of bytes available in memory

OPTION BASE—Specifies subscript's lower bound for arrays.

REAL—Creates REAL variables and arrays.

SHORT—Creates SHORT variables and arrays

SHOW PORT—Displays type and size of all plug-in memory devices and independent RAMs.

STAT—Selects or creates a statistical array.

NAN - Returns signaling NaN.
PI - Returns 12-digit value representing π .
STRINGS
&- Concatenation operator
CHR\$ - Converts numeric value into ASCII character.
LEN - Returns length of specified string.
NUM - Returns ASCII numeric code for first character of string.
POS - Returns position of given substring.
STR\$ - Returns string representation of value of argument.
UPRCS - Converts lowercase letters to uppercase.
VAL - Converts a numeric expression within a string expression to a numeric value.
VERS - Indicates versions of system ROMs and LEX files.
INPUT/OUTPUT
ASSIGN # - Associates symbolic channel number with specified file and opens that file.
BEEP - Causes specified tone to sound.
BEEP OFF - Disables beeper.
BEEP ON - Enables beeper.
CONTRAST - Adjusts display contrast.
COPY - Copies information from source file to destination file.
CREATE - Creates a data file.
DATA - Contains data that can be read by READ.
DELAY - Sets line and character scroll rates in display.
DISP - Displays numeric and string data.
DISP USING - Displays items according to specified format.
DISP\$ - Returns string containing all readable characters in display.
ENDLINE - Specifies end-of-line sequence used in PRINT and PLIST statements.
ENG - Selects engineering display format.
FIX - Selects fixed display format.
GDISP - Sets specified dot pattern in display.
GDISP\$ - Returns 132-character string reflecting dot pattern in display.
IMAGE - Controls format of displayed and printed output.
INPUT - Enables assigning values to program variables from keyboard.
KEYDOWN - Returns 0 or 1, depending on whether key is being pressed.
LC - Selects between uppercase and lowercase lock on keyboard.
LINPUT - Assigns display line to string variable.
LIST - Displays listing of specified lines in a file.
ON . . . RESTORE - Selects which DATA statement will be used by next READ statement.
PLIST - Prints on print device a listing of specified lines in a file.
PRINT - Causes print list to be sent to print device.
PRINT USING - Causes print list to be sent to print device according to specified format.
PRINT # - Writes data items to data file in memory.
PUT - Enters a specified key code into key buffer.
PWIDTH - Defines line length of PRINT and PLIST statements.

READ - Assigns values from DATA statements to variables.
READ # - Reads data items from data file.
RESTORE - Specifies which DATA statement will be used by next READ operator.
RESTORE # - Sets specified file pointer to indicated record number.
SCI - Selects scientific notation display format.
STD - Selects standard BASIC display format for numbers.
TAB - Moves DISP or PRINT position ahead to specified column. (Refer to the DISP or PRINT keyword entry.)
UPRCS - Converts lowercase letters to uppercase.
USER - Activates or deactivates user-defined key assignments.
WIDTH - Defines line length for DISP and LIST statements.
WINDOW - Sets display window size and location.
GRAPHICS
GDISP - Sets specified dot pattern in display.
GDISP\$ - Returns a 132-character string reflecting dot pattern in display.

FILE MANAGEMENT

ADDR\$ - Returns string representing hexadecimal address of specified file.
CAT - Gives catalog of file information.
CAT\$ - Returns catalog information for a specified file.
CLAIM PORT - Returns independent RAM to main RAM status.
COPY - Copies information from source file to destination file.
CREATE - Creates a data file.
EDIT - Assigns "current file" status to specified file.
FREE PORT - Switches a portion of main RAM to independent RAM status.
MEM - Returns number of bytes available in memory.
MERGE - Merges all or part of file into another file.
NAME - Names system workfile.
PRIVATE - Limits access to file and restricts changes in protection.
PROTECT - Write-protects one track of a magnetic card.
PURGE - Deletes file from RAM.
RENAME - Changes name of file.
SECURE - Protects file from being altered or purged.
SHOW PORT - Displays type and size of all plug-in memory devices and independent RAMs.
TRANSFORM - Transforms BASIC files into TEXT files, or the reverse.
UNPROTECT - Removes the write-protection from one track of a magnetic card.
UNSECURE - Clears file access restriction set by SECURE.
TIME AND DATE
ADJABS - Performs an absolute adjust on system clock.
ADJUST - Changes clock time and specifies clock speed correction.
AF - Returns current value of clock accuracy factor and gives option of setting new adjustment factor.
DATE - Returns current clock date as an integer (YYYY).

DATES—Returns current clock date in year/month/day format
EXACT—Calibrates system clock and tells HP-71 that time currently stored is the correct time.
RESET CLOCK—Nullifies effect of executing **EXACT**
SETDATE—Sets date on system clock.
SETTIME—Sets time on system clock.
TIME—Returns time of day in seconds since midnight.
TIMES—Returns time of day in HH:MM:SS format.

SYSTEM SETTINGS AND FLAGS
CFLAG—Clears specified user and/or system flags.
DEFAULT—Sets math exception traps to specific values.
DEGREES—Selects degrees as unit of measure for angles.
DELAY—Sets line and character scroll rates in display.
DVZ—Returns divide-by-zero flag number (-7).
FLAG—Returns current value (0 or 1) of specified flag, and optionally selects new flag setting.
INX—Returns inexact result flag number (-4).
IVL—Returns invalid operation flag number (-8).
OPTION ANGLE—Specifies unit of measure for expressing angles.
OPTION BASE—Specifies subscript's lower bound for arrays.
OPTION ROUND—Specifies round-off setting.
OVR—Returns overflow flag number (-6).
RADIANS—Selects radians as unit of measure for angles.
RESET—Resets user and system flags and traps to their system default settings.
SFLAG—Sets specified user and/or system flags.
TRAP—Returns trap for specified flag number and optionally selects new trap setting.
UNF—Returns underflow flag number (-5).

CUSTOMIZATION, KEYBOARD, AND DISPLAY CONTROL
ADDRS—Returns string representing hexadecimal address of specified file.
CHARSET—Specifies alternate character set in ASCII code range of 128 through 255.
CHARSETS—Returns string representing current alternate character set.
CONTRAST—Adjusts display contrast.
DEF KEY—Assigns character string to specified key.
DELAY—Sets line and character scroll rates in display.
DTHS—Converts decimal number to string representing its five-digit hexadecimal value.
FETCH KEY—Displays specified key assignment for editing.
FIX—Sets fixed display format and number of fractional digits to be displayed.
HTD—Converts string argument representing hexadecimal number to decimal number.
IMAGE—Controls format of displayed and printed output.
KEY—Assigns character string to specified key.
KEYS—Returns and deletes oldest key or keystroke combination from keyboard buffer.
KEYDEFS—Returns redefined value of a key.
KEYDOWN—Returns 0 or 1, depending on whether key is being pressed.
LC—Selects between uppercase and lowercase lock on keyboard.
LOCK—Sets password. Causes HP-71 to prompt for that password the next time computer is turned on.
PEEKs—Returns contents of specified section of memory.
POKE—Writes to memory at specified hexadecimal address.
PUT—Enters a specified code into key buffer.
STARTUP—Defines command string to be executed when HP-71 is turned on.
USER—Activates or deactivates user-defined key assignments.
WINDOW—Sets display window size and location.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Bazúa Rueda, E., APUNTES DE TERMODINAMICA, Facultad de Química, U.N.A.M. (1986)
- [2] J.J. Martin, "Cubic Equations of State - Wich?", Ind. Eng. Chem. Fundam., 18, 81 (1979)
- [3] M.S. Graboski y T.E. Daubert, "A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium Calculations. 1. Hydrocarbon Systems. 2. Systems Containing CO₂, H₂S, N₂ and CO", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17, 443 (1978)
- [4] M.S. Graboski y T.E. Daubert, "A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium Calculations. 3. Systems Containing Hydrogen", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 18, 300 (1979)
- [5] T. Chang, R.W. Rousseau y J.K. Ferrell, "Use of the Soave Modification of the Redlich-Kwong Equation of State for Phase Equilibrium Calculations. Systems Containing Methanol", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 22, 462 (1983)
- [6] V.N. Kabadl y R.P. Danner, "A Modified Soave-Redlich-Kwong Equation of State for Water-Hydrocarbon Phase Equilibria", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 24, 537 (1985)
- [7] D.B. Robinson, D.Y. Peng y S. Chung, "The Development of the Peng-Robinson Equation and Its Applications to Phase Equilibrium in a System Containing Methanol", J. Fluid Phase Equilib., 24, 25 (1985)
- [8] N.C. Patel y A.S. Teja, "A New Cubic Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures", Chem. Eng. Sci., 37, 463 (1982)
- [9] Bazúa Rueda, E., "Cubic Equations of State for Mixtures Containing Polar Compounds", de CHEMICAL ENGINEERING THERMODYNAMICS, Michigan: Ann Arbor Science Publ., 1982
- [10] G.Z.A. Wu y L.I. Stiel, "A Generalized Equation of State for the Thermodynamic Properties of Polar Fluids", AIChE J., 31, 1632 (1985)
- [11] D. Luedecke y J.M. Prausnitz, "Phase Equilibria for Strongly Nonideal Mixtures from an Equation of State with Density-Dependent Mixing Rules", J. Fluid Phase Equilib., 22, 1 (1985)
- [12] J. Vidal, "Mixing Rules and Excess Properties in Cubic Equations of State". Chem. Eng. Sci., 33, 787 (1978)

- [113] D.H.S. Wong y S.I. Sandler, "Calculation of Vapor-Liquid-Liquid Equilibrium with Cubic Equations of State and a Corresponding States Principle", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 23, 348 (1984)
- [114] G. Soave, "Equilibrium Calculations from a Modified Redlich-Kwong Equation of State", *Chem. Eng. Sci.* 27, 1197 (1972)
- [115] D.Y. Peng y D.B. Robinson, "A New Two-Constant Equation of State", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 59 (1976)
- [116] Henley, E.J. y E.M. Rosen, *MATERIAL AND ENERGY BALANCE COMPUTATIONS*, New York: Wiley, 1969
- [117] C. Mauri, "Unified Procedure for Solving Multiphase-Multicomponent Vapor-Liquid Equilibrium Calculation", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 19, 482 (1980)
- [118] M.O. Dhanomah y D.W. Thompson, "Computation of Multicomponent Phase Equilibria-Part I Vapour-Liquid Equilibria", *Comp. Chem. Eng.*, 8, 147 (1984)
- [119] Prausnitz, J.M. et al., *COMPUTER CALCULATIONS FOR MULTICOMPONENT VAPOR-LIQUID AND LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA*, New Jersey: Prentice Hall, 1980
- [120] M.L. Michelsen, "The Isothermal Flash Problem", *J. Fluid Phase Equilib.*, 9, 1 (1982)
- [121] M.L. Michelsen, "Saturation Point Calculations", *J. Fluid Phase Equilib.*, 23, 181 (1985)
- [122] R. Gautam y W.D. Seider, "Computation of Phase and Chemical Equilibrium", *AIChE J.*, 25, 991 (1979)
- [123] X. Joulia, P. Maggiori y B. Koehret, "Hybrid Method for Phase Equilibrium Flash Calculations", *J. Fluid Phase Equilib.*, 26, 15 (1986)
- [124] Franks, R.G.E., *MODELLING AND SIMULATION IN CHEMICAL ENGINEERING*, New York: Wiley, 1972
- [125] M. Gjumbir y Z. Olujic, "Effective Ways to Solve Single Nonlinear Equations", *Chem. Eng.*, 91, 15 51 (1984)
- [126] Perry, R.H. y C.H. Chilton (Ed), *CHEMICAL ENGINEER'S HANDBOOK*, 5th ed., New York: McGraw-Hill, 1973
- [127] Reid, R.C., J.M. Prausnitz y T.K. Sherwood, *THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS*, 3rd ed., New York: McGraw-Hill, 1977

- [28] M.O. Ohanomah y D.W. Thompson, "Computation of Multicomponent Phase Equilibria—Part II Liquid-Liquid and Solid-Liquid Equilibria", *Comp. Chem. Eng.*, **8**, 157 (1984)
- [29] C. Benjamin, Y. Lu, P. Yu y A.H. Sugie, "Predictions of Vapor-Liquid-Liquid Equilibria By Means of a Modified Regula-Falsi Method", *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 321 (1974)
- [30] T. Cha y J.M. Prausnitz, "Thermodynamic Method for Simultaneous Representation of Ternary Vapor-Liquid Equilibria", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Des.*, **24**, 551 (1985)
- [31] Smith, J.M. y H.C. van Ness, *INTRODUCCION A LA TERMODINAMICA EN INGENIERIA QUIMICA*, 3^a ed., Mexico: McGraw-Hill, 1981
- [32] T. Gundersen, "Numerical Aspects of the Implementation of Cubic Equations of State in Flash Calculation Routines", *Comp. & Chem. Eng.*, **6**, 245 (1982)
- [33] D.Y. Peng y D.B. Robinson, "Two and Three Phase Equilibrium Calculations for Systems Containing Water", *Can. J. Chem. Eng.*, **54**, 595 (1976)
- [34] P.M. Mathias, "A Versatile Phase Equilibrium Equation of State", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **22**, 385 (1983)
- [35] M.L. Michelsen, "Calculations of Phase Envelopes and Critical Points for Multicomponent Mixtures", *J. Fluid Phase Equilib.*, **4**, 1 (1980)
- [36] Balzhiser, R.E., M.R. Samuels y J.D. Eliassen, *CHEMICAL ENGINEERING THERMODYNAMICS*, New Jersey: Prentice-Hall, 1972
- [37] O. Redlich y J.N.S. Kwong, "On the Thermodynamics of Solutions", *Chem. Rev.*, **44**, 233 (1949)
- [38] G. Schmidt y H. Wenzel, "A Modified van der Waals Equation of State", *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 1503 (1980)
- [39] I. Coward, S.E. Gale y D.R. Webb, "Process Engineering Calculations with Equations of State", *Trans. I. Chem. E.*, **56**, 19 (1978)
- [40] F.M. Khoury, "Calculate the Right Density", *Hydroc. Proc.*, pp. 155-157 (Dec. 1978)
- [41] B.E. Poling, E.A. Grens II y J.M. Prausnitz, "Thermodynamic Properties From a Cubic EOS: Avoiding Trivial Roots and Spurious Derivatives", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **20**, 127 (1981)
- [42] S.I. Sandler, "Thermodynamic Models and Process Simulation", de *FOUNDATIONS OF COMPUTER-AIDED CHEMICAL PROCESS DESIGN* Vol. II, New York: Engineering Foundation, 1981. pp. 83-111

- [43] S. Jovanovic y R. Paunovic, "Generating Appropriate Density Values From a Cubic EOS to Avoid False Unit K Values. Application to Distillation Problems", *Ind. Eng. Process Des. Dev.*, **23**, 801 (1984)
- [44] P. Buthod, N. Perez y R. Thompson, "Program Constants Developed for SRK Equation", *Oil & Gas J.*, pp. 60-64 (Nov. 27, 1978)
- [45] L. Asselineau, G. Bogdanic y J. Vidal, "A Versatile Algorithm for Calculating Vapour-Liquid Equilibria", *J. Fluid Phase Equilib.*, **3**, 273 (1979)
- [46] P.M. Mathias, J.F. Boston y S. Watanasiri, "Effective Utilization of Cubic Equations of State for Thermodynamic Properties in Process Simulation", *AIChE J.*, **30**, 182 (1984)
- [47] L.B. Beegle, M. Modell y R.C. Reid, "Thermodynamic Stability Criterion for Pure Substances and Mixtures", *AIChE J.*, **20**, 1200 (1974)