

3

00579



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**EQUILIBRIO TRIFASICO ENTRE FASES FLUIDAS
DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES CON
ECUACIONES CUBICAS DE ESTADO**

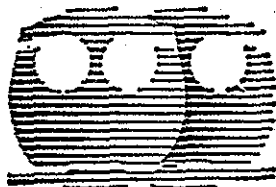
TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA (PROCESOS)

P R E S E N T A:

BERNARDO CARREON CALDERON



MEXICO, D. F.

SEPTIEMBRE 2002

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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 esta 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.

BIOL. FRANCISCO J. INCERA UGALDE.
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.
Presente.

Me es grato informarle que el alumno **BERNARDO CARREON CALDERON** presentará próximamente su examen para obtener el grado de Maestría en Ingeniería Química (Procesos) (Clave 479) ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Jesus Gracia Fadrique (FQ)
Vocal:	Dr. Fernando García Sánchez (IMP)
Secretario:	Dr. Lourí Valerievich Fairuzov (II)
Primer Suplente	Dr. Reynaldo Sandoval González (FQ)
Segundo Suplente	M. en C. Manuel Vázquez Islas (FQ)

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D.F., 3 de abril de 2002

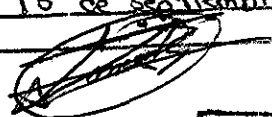
El Coordinador



DR. JESÚS RIVERA RODRÍGUEZ

C.c.p. Integrantes del Jurado
C.c.p. Departamento de Control Escolar de la Facultad de Química
C.c.p. interesado
*ggm

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso
el contenido de mi trabajo recepcionado

NOMBRE: Bernardo
Carreón Calderón
FECHA: 13 de septiembre de 2002
FIRMA: 

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

DEDICATORIAS

A mi madre Luz María Calderón González, por su apoyo incondicional y firme educación, piedras angulares en mi formación profesional y humana

A la memoria de mi padre Isaias Bernardo Carreón Espinoza, cuyo esfuerzo y sacrificio no han sido en vano

A mi esposa Rosalba Bolaños Gómez, por su gran amor y paciencia, baluartes importantes en mi vida presente y futura

A mis hijos Bernardo y Berenice, mi razón de ser y existir, esperanza de un mundo mejor

A mi hermano Narciso Carreón Calderón, compañero de infancia y amigo presente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

AGRADECIMIENTOS

A mis tíos por su apoyo moral, que me ha alentado a seguir luchando por alcanzar mis metas

A mis amigos por su camaradería y buenos momentos

A mis asesores: Dr. Sergio Trejo Martínez, Dr. Enrique R. Bazúa Rueda y M.I. Fernando Barragán Aroche, por brindarme la oportunidad de trabajar con ellos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y a la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP), por su confianza y apoyo económico, sin los cuales no hubiera sido posible la culminación de este trabajo

Para todos mi infinito aprecio y eterno agradecimiento

CONTENIDO

Indice de figuras	3
Indice de tablas	5
Resumen	6
Introducción	7
Capítulo 1. Relaciones fundamentales	8
1.1 Primera ley de la termodinámica	8
1.2 Segunda ley de la termodinámica	8
1.3 Ecuaciones fundamentales de la termodinámica	9
1.4 Condiciones de espontaneidad y equilibrio	12
1.5 Propiedades molares parciales	16
1.6 Ecuación de Gibbs - Duhem y reglas de aditividad	17
1.7 Cálculo de propiedades molares parciales	19
Capítulo 2. Clasificación y características de los problemas de equilibrio entre fases fluidas	21
2.1 Análisis de grados de libertad	21
2.2 Clasificación del equilibrio multifásico entre fases fluidas	23
2.3 Características generales del equilibrio monofásico	25
2.4 Características generales del equilibrio bifásico	26
2.5 Características generales del equilibrio trifásico	32
Capítulo 3. Método de cálculo	34
3.1 Características generales de los métodos de cálculo	34
3.2 Constantes de equilibrio	35
3.3 Desarrollo de ecuaciones flash para el equilibrio vapor - líquido - líquido (EVLL)	37
3.4 Determinación del número y tipo de fases presentes en el equilibrio	42
3.5 Solución trivial	55
3.6 Inicialización de incógnitas	57
3.7 Algoritmo de cálculo	60
Capítulo 4. Casos de estudio	63
4.1 Sistema 1. Tolueno, Acetona y Agua	63
4.2 Sistema 2. Hidrógeno, n- Hexadecano y Agua	68
4.3 Sistema 3. Tolueno, Hidrógeno y Agua	72
4.4 Sistema 4. Nitrometano, Etilenglicol y n – Dodecano!	73
4.5 Sistema 5. Metano, Etano, Propano, n-Butano, n-Pentano y Nitrógeno	75
4.6 Sistema 6. Dióxido de Carbono y Nitrógeno	78
Conclusiones	79

Apéndice A. Evaluación numérica de los sistemas de ecuaciones flash para equilibrio trifásico	80
Apéndice B. Cálculo de propiedades termodinámicas con ecuaciones de estado cúbicas	85
B.1 Ecuaciones para el cálculo de propiedades termodinámicas	85
B.2 Fugacidad y coeficiente de fugacidad	86
B.3 Ecuaciones de estado cúbicas	87
B.4 Solución de la ecuación de estado cúbica	90
Apéndice C. Positividad del determinante del Jacobiano de las ecuaciones flash para equilibrio trifásico	94
Apéndice D. Descripción de las rutinas de cálculo de los equilibrios trifásicos EVLL y ELLL	96
Nomenclatura	100
Bibliografía	103

INDICE DE FIGURAS

1. Figura 2.1. Energía libre de Gibbs como función de la composición para un sistema binario, con presencia de una fase estable	26
2. Figura 2.2. Energía libre de Gibbs como función de la composición para un sistema binario, con presencia de equilibrio bifásico	27
3. Figura 2.3. Diagrama temperatura - composición para un sistema binario en presencia de equilibrio líquido – líquido	28
4. Figura 2.4 Diagrama de triángulo equilátero para sistemas ternarios en presencia de equilibrio líquido – líquido	29
5. Figura 2.5. Diagrama presión - volumen en presencia de equilibrio líquido – vapor	30
6. Figura 2.6. Diagrama presión - temperatura de sistemas multicomponentes en presencia de equilibrio líquido – vapor	31
7. Figura 2.7. Energía libre de Gibbs como función de la composición para un sistema binario, con presencia de equilibrio trifásico	32
8. Figura 2.8. Diagrama de triángulo equilátero para sistemas ternarios en presencia de equilibrio trifásico, bifásico y de estabilidad monofásica	33
9. Figura 3.1. Tanque flash para tres fases en equilibrio	37
10. Figura 3.2 Estabilidad de una fase de composición z_1 para un sistema binario	45
11. Figura 3.3. Ecuación flash para equilibrio bifásico donde la raíz de la función es negativa	48
12. Figura 3.4. Inestabilidad de un sistema binario de composición z_1	49
13. Figura 3.5. Número y tipo de fases presentes en equilibrio para en el problema flash VLL	50
14. Figura 3.6. Extrapolación de fases	56
15. Figura 3.7. Zonas de influencia de los componentes clave en el equilibrio líquido – líquido	58
16. Figura 3.8. Inicialización de las fracciones de fase para las ecuaciones flash VLL	59
17. Figura 4.1. ELL del sistema tolueno – acetona – agua a 293.15 K y 1.01325 bar	64
18. Figura 4.2 EVLL del sistema tolueno – acetona – agua a 343.15 K y 1.01325 bar	65
19. Figura 4.3. Comportamiento de las fracciones de fase en función del número de iteraciones externas para el sistema 1 a 343.15 K y 1.01325 bar, con una composición mol de 5 % de tolueno, 5% de acetona y 90 % de agua	66
20. Figura 4.4. Comportamiento de las fracciones de fase en función del número de iteraciones externas para el sistema 1 a 343.15 K y 1.01325 bar, con una composición mol de 60 % de tolueno, 20% de acetona y 20 % de agua	67
21. Figura 4.5 EVLL del sistema hidrógeno – hexadecano – agua a 573.15 K y 300 bar	69

22	Figura 4.6 EVLL del sistema hidrógeno – hexadecano – agua a 573.15 K y 200 bar	69
23	Figura 4.7 EVLL del sistema hidrógeno – hexadecano – agua a 573.15 K y 100 bar	70
24	Figura 4.8 EVLL del sistema hidrógeno – hexadecano – agua a 473.15 K y 200 bar	70
25	Figura 4.9 EVL del sistema hidrógeno – hexadecano – agua a 623.15 K y 200 bar	71
26	Figura 4.10 EVLL del sistema tolueno - hidrógeno – agua a 473.15 K y 100 bar	73
27	Figura 4.11 ELLL del sistema nitrometano – etilenglicol – n dodecanol a 295 K y 1 bar	75

INDICE DE TABLAS

1. Tabla 1.1 Criterios de equilibrio y espontaneidad para sistemas cerrados	13
2. Tabla 2.1. Clasificación de los sistemas termodinámicos	22
3. Tabla 2.2. Tipos de equilibrio entre fases fluidas	24
4. Tabla 2.3. Clasificación de los problemas de equilibrio multifásico entre fases fluidas	25
5. Tabla 3.1. Criterios para establecer el tipo de fases presentes en el equilibrio en el problema flash	54
6. Tabla 4.1. Propiedades de los componentes puros del sistema de estudio 1	63
7. Tabla 4.2. Parámetros de interacción binaria para el sistema de estudio 1	63
8. Tabla 4.3. Propiedades de los componentes puros del sistema de estudio 2	68
9. Tabla 4.4. Parámetros de interacción binaria para el sistema de estudio 2	68
10. Tabla 4.5. Propiedades de los componentes puros del sistema de estudio 3	72
11. Tabla 4.6. Parámetros de interacción binaria para el sistema de estudio 3	72
12. Tabla 4.7. Propiedades de los componentes puros del sistema de estudio 4	74
13. Tabla 4.8. Parámetros de interacción binaria para el sistema de estudio 4	74
14. Tabla 4.9. Propiedades de los componentes puros del sistema de estudio 5	75
15. Tabla 4.10. Parámetros de interacción binaria para el sistema de estudio 5	76
16. Tabla 4.11. Tipo de flash y fracciones de fase calculadas para el sistema 5 con la estrategia de iniciación propuesta para la fase gaseosa	76
17. Tabla 4.12. Tipo de flash y fracciones de fase calculadas para el sistema 5 con la estrategia de iniciación $y_{i0} = z_i$ para la fase gaseosa	77
18. Tabla 4.13. Tipo de flash y fracciones de fase correctas para el sistema 5 de acuerdo con la energía libre de Gibbs	77
19. Tabla 4.14. Propiedades de los componentes puros del sistema de estudio 6	78
20. Tabla 4.15. Tipo de flash y fracciones de fase para el sistema 6	78
21. Tabla B.1. Parámetros de las ecuaciones de estado cúbicas	88
22. Tabla D.1. Descripción de variables de entrada a las rutinas de cálculo del equilibrio trifásico VLL y LLL	97
23. Tabla D.2. Descripción de variables de salida de las rutinas de cálculo del equilibrio trifásico VLL y LLL	98

RESUMEN

La estrategia del Flash Negativo, fue adoptada como base para el desarrollo de un algoritmo para resolver los problemas de equilibrio vapor – líquido – líquido (EVLL) y líquido – líquido – líquido (ELLL) a temperatura y presión constante, utilizando ecuaciones de estado cúbicas. La estrategia del Flash Negativo se adoptó, porque se demostró que las fracciones de fase negativas son consistentes con la prueba de estabilidad termodinámica, y no son sólo una consecuencia de la forma de las funciones flash. La estrategia propuesta evita resolver dos sistemas de ecuaciones no lineales: uno para determinar el número y tipo de fases en equilibrio y otro para determinar las composiciones y distribuciones de las fases. El algoritmo propuesto utiliza las fracciones de fase negativa para descartar del problema de equilibrio la presencia de alguna fase en particular. Además, las composiciones obtenidas en la convergencia del equilibrio trifásico se utilizan como estimados iniciales de subsecuente problema flash vapor – líquido (EVL) o líquido – líquido (ELL) a resolver, si este es el caso. El algoritmo propuesto se probó con seis diferentes sistemas a diferentes condiciones de temperatura, presión y composición, encontrándose resultados satisfactorios en la predicción de las fases presentes en equilibrio, aunque las composiciones calculadas en la convergencia del equilibrio trifásico no siempre resultaron buenos estimados iniciales del subsecuente problema flash bifásico a resolver.

INTRODUCCION

Los problemas de equilibrio de fases forman una clase de cálculos de importante aplicación industrial puesto que están involucrados en la caracterización o diseño de una gran cantidad de operaciones tales como destilación, extracción, absorción, cristalización, etc.; siendo necesario llevarlos a cabo un gran número de veces. Los problemas de equilibrio de fases que tradicionalmente han recibido mucha atención y de los cuales se han realizado una cantidad importante de publicaciones son aquellos que involucran como máximo dos fases^{4,14,25,46}, puesto que es la situación más común en las operaciones de las plantas industriales; sin embargo, en las últimas dos décadas el interés en los problemas de equilibrio multifásico ha recibido considerable atención, dada la necesidad de establecer las condiciones de operación a las cuales un sistema de una o dos fases puede evolucionar a un sistema multifásico y también por la aplicación de las operaciones industriales tradicionales a sistemas multifásicos⁴⁰. De aquí que métodos confiables y eficientes sean requeridos para estos cálculos.

Aunque existen programas comerciales de computo con la capacidad de resolver los problemas de equilibrio multifásico, su limitada disponibilidad en México hace necesario desarrollar rutinas de cálculo propias que permitan al Ingeniero resolver esta importante clase de problemas tanto en su labor profesional como académica. De aquí que el propósito del presente trabajo sea precisamente desarrollar rutinas de cálculo que permitan resolver los problemas de equilibrio multifásico vapor – líquido – líquido (EVLL) y líquido – líquido – líquido (ELLL) con ecuaciones de estado cúbicas, dada la importancia alcanzada por estas ecuaciones de estado en la predicción del equilibrio de fases⁴¹.

Dentro de los problemas de equilibrio de fases, existen dos asuntos que es necesario resolver: el primero de ellos es el modelo predictivo de las propiedades termodinámicas y el segundo es el algoritmo o técnica para resolver dichos modelos. Este trabajo está enfocado a resolver el segundo aspecto del problema global.

Diversos métodos o técnicas para resolver el problema del equilibrio multifásico se han publicado. Métodos que pueden ser divididos en dos grupos¹¹: los métodos de minimización directa de la energía libre de Gibbs^{7,20,21,26,28,29,37,43,47} y los métodos de igualdad de fugacidades^{5,10,12,14,15,16,30}. En los métodos de igualdad de fugacidades la principal desventaja radica en que es necesario conocer de antemano el número de fases presentes en el equilibrio^{10,11,15}, pero si se permite que las fracciones de vaporización o licuefacción tomen valores menores a cero y mayores a uno, esta desventaja se supera y es consistente con la estabilidad del sistema, como se demostrará en el presente trabajo.

CAPÍTULO 1

RELACIONES FUNDAMENTALES

Como una parte de la termodinámica clásica, el estudio del equilibrio físico entre fases parte de dos leyes fundamentales de la naturaleza conocidas como primera y segunda ley de la termodinámica. Estas leyes en un principio se establecieron como postulados, pero la experiencia y la experimentación hasta ahora las apoyan, por lo que han alcanzado la categoría de axiomas o leyes.

1.1 Primera ley de la termodinámica.

La primera ley de la termodinámica o más comúnmente conocida como ley de la conservación de la energía establece que:

La energía en cualquiera de sus formas no puede ser destruida ni creada, sino solamente transformada de una forma a otra.

La expresión matemática de la primera ley de la termodinámica depende de los tipos de energía que se consideren involucrados en la transformación o cambio de estado, así como del tipo de sistema que se quiera estudiar ⁶. Para el caso del equilibrio de fases, las contribuciones de la energía cinética y potencial se consideran despreciables o inexistentes, por lo que la primera ley de la termodinámica para sistemas cerrados es ⁶:

$$dU = dQ - dW \quad (1.1)$$

donde U es la energía interna del sistema, Q es el calor intercambiado con los alrededores y W el trabajo realizado sobre los alrededores.

1.2 Segunda ley de la termodinámica.

Durante un proceso, la primera ley de la termodinámica establece que la energía total del universo se conserva pero no establece ninguna restricción en cuanto a la dirección natural del proceso o de los intercambios energéticos asociados a éste. La segunda ley de la termodinámica precisamente proporciona los criterios para establecer la dirección natural en que ocurren los procesos.

Las observaciones que sirvieron para establecer la segunda ley de la termodinámica, se basaron en un principio en el estudio del comportamiento de las denominadas máquinas térmicas (que son máquinas que realizan la transformación de energía calorífica en trabajo en un proceso cíclico ⁶), pero en la actualidad los postulados y conclusiones obtenidos de la segunda ley de la termodinámica alcanzan a cualquier tipo de proceso o sistema. Las observaciones del funcionamiento de las máquinas térmicas en las que se basa la segunda ley de la termodinámica son:

• No es posible transformar todo el calor absorbido por el sistema en trabajo realizado por el sistema.

• Un sistema en un proceso cíclico para realizar trabajo sobre los alrededores necesita por lo menos dos reservas de calor.

Las observaciones anteriores conducen a la desigualdad de Clausius ⁶ o expresión matemática de la segunda ley de la termodinámica para sistemas cerrados.

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (1.2)$$

donde T es la temperatura absoluta y S es una propiedad de estado conocida como entropía. La ecuación (1.2) establece que para un sistema aislado ($dQ = 0$ y $dW = 0$) sometido a un proceso irreversible ($>$), el proceso ocurrirá en forma natural o espontánea si la entropía del sistema crece ($dS > 0$). En el caso de un proceso reversible ($=$) la ecuación (1.2) establece que la entropía del sistema es constante ($dS = 0$).

1.3 Ecuaciones fundamentales de la termodinámica.

Las ecuaciones fundamentales de la termodinámica son la combinación entre la primera y segunda ley de la termodinámica. La importancia de las ecuaciones fundamentales radica en que son la base del desarrollo matemático del cálculo de propiedades termodinámicas y consecuentemente de las relaciones para el estudio del equilibrio de fases.

La primera ecuación fundamental se obtiene al eliminar dQ de la ecuación (1.2) con la ecuación (1.1)

$$dU \leq TdS - dW \quad (1.3)$$

restringiendo el trabajo al de expansión - compresión

$$dW = PdV \quad (1.4)$$

donde P es la presión absoluta del sistema y V el volumen total del sistema. La ecuación (1.3) se transforma en

$$dU \leq TdS - PdV \quad (1.5)$$

que es una de las ecuaciones fundamentales de la termodinámica

En el estudio de la transformación de un tipo de energía a otro, existen combinaciones de variables que aparecen con tanta frecuencia que se les da un nombre y símbolo especial, como es el caso de la entalpía (H), que se define como:

$$H \equiv U + PV \quad (1.6)$$

o en forma diferencial

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (1.7)$$

La sustitución de la ecuación (1.7) en la ecuación fundamental (1.5) origina otra de las ecuaciones fundamentales de la termodinámica, pero en términos de la entalpía.

$$dH \leq TdS + VdP \quad (1.8)$$

Análogamente, se pueden obtener las restantes ecuaciones fundamentales en términos de la energía libre de Gibbs (G)

$$G \equiv H - TS \quad (1.9)$$

o en términos de la energía libre de Helmholtz (A)

$$A \equiv U - TS \quad (1.10)$$

obteniéndose:

$$dG \leq VdP - SdT \quad (1.11)$$

$$dA \leq -PdV - SdT \quad (1.12)$$

Las ecuaciones (1.5), (1.8), (1.11) y (1.12) forman el conjunto de ecuaciones fundamentales de la termodinámica para sistemas cerrados y procesos irreversibles (<) o reversibles (=).

En el estudio del equilibrio de fases interesa tanto la no - tendencia al cambio de estado desde el punto de vista energético como másico, por lo que es necesario establecer las ecuaciones fundamentales para sistemas abiertos ⁶. Lo anterior se logra tomando como base alguna de las ecuaciones fundamentales para sistemas cerrados. Por ejemplo, la ecuación (1.5) establece que la energía interna es función de la entropía y el volumen; dependencia que se debe conservar para sistemas abiertos. Además para sistemas abiertos, por definición, la energía interna también debe ser función de la cantidad de cada uno de los constituyentes presentes, matemáticamente, lo anterior se expresa como:

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_N) \quad (1.13)$$

donde n_i es el número de moles del compuesto i en el sistema. Sobre la base de la ecuación (1.13), la diferencial total de la energía interna es

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j, j \neq i} dn_i \quad (1.14)$$

Comparando la ecuación (1.14) con la ecuación (1.5), se obtiene una de las ecuaciones fundamentales para sistemas abiertos.

$$dU \leq TdS - PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (1.15)$$

donde

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} \quad (1.16) \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} \quad (1.17) \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j, j \neq i} \quad (1.18)$$

Análogamente, para las ecuaciones (1.8), (1.11) y (1.12) se tiene

$$dH \leq TdS + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (1.19)$$

$$dG \leq -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (1.20)$$

$$dA \leq -SdT - PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (1.21)$$

donde

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, n_i} \quad (1.22) \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, n_i} \quad (1.23) \quad \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j, j \neq i} \quad (1.24)$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} \quad (1.25) \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} \quad (1.26) \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, j \neq i} \quad (1.27)$$

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, n_i} \quad (1.28) \quad P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, n_i} \quad (1.29) \quad \mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j, j \neq i} \quad (1.30)$$

Las ecuaciones fundamentales se caracterizan por ser una combinación de propiedades de estado, por lo que su aplicabilidad depende de los estados del sistema y no de la trayectoria para alcanzar un estado del sistema en particular.

En el estudio de los procesos físicos y químicos, son de particular interés aquellas relaciones que involucran a la temperatura y presión como variables independientes dado que estas variables son mucho más fáciles de medir y controlar; de aquí que la ecuación fundamental (1.20) sea la base del desarrollo teórico del equilibrio de fases.

1.4 Condiciones de espontaneidad y equilibrio

En termodinámica, el equilibrio es la condición en la cual un sistema no presenta tendencia a sufrir un cambio de estado. Los criterios de equilibrio y espontaneidad son relaciones termodinámicas que establecen cuando un sistema puede experimentar una transformación espontáneamente, o alternativamente, si el sistema se encuentra en equilibrio.

Los criterios de espontaneidad y equilibrio se establecen sobre la base de la definición de los procesos irreversibles y los procesos reversibles, y aunque en principio, los procesos reversibles son una simplificación teórica de los procesos irreversibles (procesos naturales), físicamente guardan una relación. Los procesos irreversibles por definición significan la presencia de fuerzas impulsoras al cambio, el cual continúa hasta que las fuerzas impulsoras desaparecen. Sin embargo al desaparecer las fuerzas impulsoras, se está hablando de una condición o estado de equilibrio. En conclusión, cualquier proceso irreversible es precedido por una condición de equilibrio. Este mismo estado final de equilibrio puede alcanzarse teóricamente a través de un proceso reversible, donde el sistema se transforma, pero aún así, permanece en equilibrio durante la transformación. La diferencia entre el proceso reversible e irreversible desde el punto de vista práctico, radica en que los efectos de calor y trabajo asociados al proceso reversible son mínimos o máximos. Ahora bien, es importante aclarar que no todos los procesos irreversibles tienen su contraparte reversible, como es el caso del mezclado, que es por naturaleza un proceso de no-equilibrio, incluso desde el estado inicial de la transformación, por lo que no puede plantearse como reversible dado que estos requieren estar en equilibrio en todo momento.

El primer criterio de espontaneidad y equilibrio se estableció previamente como una consecuencia directa de la expresión matemática de la segunda ley (ecuación 1.2), pero este criterio sólo es válido cuando el sistema es aislado, condición que puede ser aproximadamente cierta para ciertos casos prácticos, pero una suposición más común en el análisis de los procesos químicos es suponer que la temperatura y la presión son constantes y uniformes en los equipos o en secciones de ellos. Así, para un sistema cerrado que es sometido a un proceso isotérmico e isobárico, se tiene de la ecuación fundamental (1.11)

$$dG \leq 0 \quad (1.31)$$

o en su forma integrada

$$G_2 \leq G_1 \quad (1.32)$$

Las ecuaciones (1.31) o (1.32) son un criterio opcional de equilibrio o espontaneidad. Estas ecuaciones establecen que para que un proceso ocurra espontáneamente o en forma natural (<), la energía libre de Gibbs debe disminuir con respecto al estado inicial del sistema. Disminución que continúa hasta que se alcanza un mínimo o condición de equilibrio (=) si la temperatura y la presión se mantienen constantes durante la transformación. Por lo tanto los criterios de equilibrio y espontaneidad dependen de las condiciones a las cuales se realicen las transformaciones propuestas. En la Tabla 1.1 se muestra un resumen de los criterios de espontaneidad y equilibrio obtenidos basándose en las ecuaciones fundamentales para sistemas cerrados, ecuaciones (1.2), (1.5), (1.8), (1.11), (1.12)

Tabla 1.1 Criterios de equilibrio y espontaneidad para sistemas cerrados.

Condiciones	Espontaneidad	Equilibrio
$dQ = 0$ y $dW = 0$	$dS > 0$ (aumenta S)	$dS = 0$ (S es máxima)
$dT = 0$ y $dP = 0$	$dG < 0$ (disminuye G)	$dG = 0$ (G es mínima)
$dT = 0$ y $dV = 0$	$dA < 0$ (disminuye A)	$dA = 0$ (A es mínima)
$dS = 0$ y $dV = 0$	$dU < 0$ (disminuye U)	$dU = 0$ (U es mínima)
$dS = 0$ y $dP = 0$	$dH < 0$ (disminuye H)	$dH = 0$ (H es mínima)

Quando se aplican los criterios de espontaneidad y equilibrio de la Tabla 1.1 a un sistema compuesto de un número π de subsistemas, se pueden encontrar criterios de espontaneidad y equilibrio equivalentes, y en la mayoría de las ocasiones más útiles desde el punto de vista práctico.

Si un sistema es sometido a un proceso isotérmico e isocórico, de la Tabla 1.1 se tiene que

$$dA \leq 0 \quad (1.33)$$

pero si los subsistemas j sólo conservan la isothermicidad, de la ecuación (1.12) se tiene

$$dA_j \leq -P_j dV_j \quad (1.34)$$

combinando las ecuaciones (1.33) con (1.34)

$$dA = \sum_{j=1}^{\pi} dA_j = -\sum_{j=1}^{\pi} P_j dV_j = -P_k dV_k - \sum_{j=1}^{\pi} (1 - \delta_{jk}) P_j dV_j \leq 0 \quad (1.35)$$

donde

$$\delta_{jk} = \begin{cases} 1, k = j \\ 0, k \neq j \end{cases} \quad (1.36)$$

Sí el subsistema k se expande y los restantes subsistemas j se comprimen, se cumple la siguiente relación

$$dV_k = -\sum_{j=1}^{\pi} (1 - \delta_{jk}) dV_j \quad (1.37)$$

Utilizando la ecuación (1.37), la ecuación (1.35) se transforma en

$$\sum_{j=1}^{\pi} (1 - \delta_{jk}) (P_k - P_j) dV_j \leq 0 \quad (1.38)$$

Puesto que los subsistemas j se comprimen ($dV_j < 0$), la única forma en que la desigualdad (1.38) se cumpla, es que

$$P_k - P_j \geq 0 \quad (1.39)$$

La ecuación (1.39) establece, que sí el subsistema k está en equilibrio mecánico con los subsistemas j, la presión del subsistema k debe de ser igual a las presiones de los subsistemas j. En caso de que no exista tal equilibrio la ecuación (1.39) establece, que para que se expanda el subsistema k y los subsistemas j se compriman, la presión del subsistema k debe de ser mayor a las de los subsistemas j, situación perceptiblemente natural.

Análogamente, sí el sistema es un sistema aislado y los subsistemas j permiten sólo la absorción de calor, por un proceso análogo al anterior se puede demostrar que

$$T_k - T_j \geq 0 \quad (1.40)$$

donde se establece que sí el subsistema k está en equilibrio térmico con los subsistemas j, la temperatura del subsistema k debe de ser igual a las temperaturas de los subsistemas j. En caso de que no exista tal equilibrio, la ecuación (1.40) establece que el subsistema k perderá calor y los subsistemas j ganarán calor sí la temperatura del subsistema k es mayor a las de los subsistemas j, situación nuevamente perceptiblemente natural.

Para establecer los criterios de espontaneidad y equilibrio para sistemas abiertos, la siguiente discusión se centrará en la suposición más común en el estudio de los procesos físicos y químicos, que es suponer la temperatura y la presión constantes y uniformes.

Igual que para las ecuaciones (1.39) y (1.40), se plantea un sistema compuesto de π subsistemas, donde el sistema como los subsistemas se someten a un proceso isotérmico y isobárico, pero el sistema es cerrado y los subsistemas abiertos; de aquí la ecuación (1.31) aplica al sistema y de la ecuación (1.20) para los subsistemas se tiene

$$dG_j \leq \sum_{i=1}^N \mu_{ij} dn_{ij} \quad (1.41)$$

combinando las ecuaciones (1.31) con (1.41)

$$dG = \sum_{j=1}^{\pi} dG_j = \sum_{j=1}^{\pi} \sum_{i=1}^N \mu_{ij} dn_{ij} = \sum_{i=1}^N \mu_{ik} dn_{ik} + \sum_{j=1}^{\pi} \sum_{i=1}^N (1 - \delta_{jk}) \mu_{ij} dn_{ij} \leq 0 \quad (1.42)$$

Si los componentes i se transfieren del subsistema k a los subsistemas j la conservación de masa de las especies i exige que

$$dn_{ik} = - \sum_{j=1}^{\pi} (1 - \delta_{jk}) dn_{ij} \quad (1.43)$$

Sustituyendo la ecuación (1.43) en la ecuación (1.42), se tiene

$$\sum_{j=1}^{\pi} \sum_{i=1}^N (1 - \delta_{jk}) (\mu_{ij} - \mu_{ik}) dn_{ij} \leq 0 \quad (1.44)$$

como $dn_{ij} > 0$, entonces para que la desigualdad (1.44) se cumpla también se debe de cumplir

$$\mu_{ij} - \mu_{ik} \leq 0 \quad (1.45)$$

Si el subsistema k y los subsistemas j no están en equilibrio ($<$), la ecuación (1.45) establece que

$$\mu_{ij} < \mu_{ik} \quad (1.46)$$

lo que significa que los componentes se transferirán de un subsistema de mayor μ_{ik} a uno de menor μ_{ij} ; de aquí que al término μ_i se le conozca con el nombre de potencial químico de i , cuya definición matemática esta dada por la ecuación (1.27).

Similarmente, si el subsistema k y los subsistemas j están en equilibrio (=) la ecuación (1.45) estable que

$$\mu_{ij} = \mu_{ik} \quad (1.47)$$

Por consiguiente el potencial químico de i debe de ser igual en todos los subsistemas que se encuentren en equilibrio. En resumen, si π subsistemas se encuentran en equilibrio térmico, mecánico y químico se deben de cumplir las siguientes condiciones

$$T_1 = T_2 = \dots = T_\pi \quad (1.48)$$

$$P_1 = P_2 = \dots = P_\pi \quad (1.49)$$

$$\mu_{i1} = \mu_{i2} = \dots = \mu_{i\pi} \quad (1.50)$$

donde:

$$i = 1, 2, \dots, N$$

Las ecuaciones (1.48), (1.49) y (1.50) son condiciones necesarias, pero no suficientes para determinar si un sistema se encuentra en equilibrio

1.5 Propiedades molares parciales

El potencial químico del componente i es una propiedad importante en el establecimiento de la condición de equilibrio (ecuaciones 1.50). Estos potenciales químicos están definidos matemáticamente por la ecuación (1.27), que establece que el potencial químico de i es la derivada parcial de la energía libre de Gibbs con respecto al número de moles de i , manteniendo la temperatura, presión y el número de moles de los componentes restantes constantes, pero en forma más general este tipo de derivada parcial es conocido como propiedad molar parcial, cuya definición es

$$\bar{M}_i \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, i \neq j} \quad (1.51)$$

donde M es cualquier propiedad total que dependa de la masa del sistema, como la energía interna, la entalpía, la entropía, el volumen, etc.

1.6 Ecuación de Gibbs - Duhem y reglas de aditividad

La ecuación (1.51) establece la forma de calcular las propiedades molares parciales a partir de las propiedades del sistema, pero desde el punto de vista práctico, el interés radica en calcular las propiedades del sistema a partir del conocimiento de las propiedades molares parciales. Para encontrar las expresiones que nos permitan lo anterior se parte de la siguiente relación para cualquier propiedad termodinámica total del sistema.

$$M = M(T, P, n_1, n_2, \dots, n_N) = mn \quad (1.52)$$

donde n es el número total de moles en el sistema y m es una la propiedad molar. La diferencial total de M es por la tanto

$$d(mn) = \left[\frac{\partial(mn)}{\partial T} \right]_{P, n_j} dT + \left[\frac{\partial(mn)}{\partial P} \right]_{T, n_j} dP + \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial(mn)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j, i \neq j} dn_i \quad (1.53)$$

sustituyendo la ecuación (1.51) en la (1.53) se obtiene

$$d(mn) = n \left[\frac{\partial m}{\partial T} \right]_{P, n_j} dT + n \left[\frac{\partial m}{\partial P} \right]_{T, n_j} dP + \sum_{i=1}^N \bar{M}_i dn_i \quad (1.54)$$

teniendo en cuenta que

$$dn_i = x_i dn + n dx_i \quad (1.55)$$

la ecuación (1.54) se transforma en

$$n \left[dm - \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_{P, n_j} dT - \left(\frac{\partial m}{\partial P} \right)_{T, n_j} dP - \sum_{i=1}^N \bar{M}_i dx_i \right] + \left[m - \sum_{i=1}^N \bar{M}_i x_i \right] dn = 0 \quad (1.56)$$

En la ecuación (1.56) el número total de moles del sistema no puede ser cero y por la ecuación (1.52) la diferencial del número total de moles tampoco puede ser cero, por lo que la única forma en que la ecuación (1.56) se cumpla es que las expresiones entre paréntesis sean iguales a cero; es decir:

$$m = \sum_{i=1}^N \bar{M}_i x_i \quad (1.57)$$

o en términos del número de moles del componente i

$$M = \sum_{i=1}^N \bar{M}_i n_i \quad (1.58)$$

Las ecuaciones (1.57) y (1.58) son conocidas como reglas de aditividad. Estas ecuaciones permiten el cálculo de las propiedades totales o molares de una sistema a partir del conocimiento de las propiedades molares parciales y de la composición. Sobre la base de las ecuaciones (1.57) y (1.58), las propiedades molares parciales físicamente podrían interpretarse como la propiedad molar de la especie i tal como existe en el sistema

Análogamente, de la primer expresión entre paréntesis de la ecuación (1.56) se tiene

$$dm = \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_{P, n_j} dT + \left(\frac{\partial m}{\partial P} \right)_{T, n_j} dP + \sum_{i=1}^N \bar{M}_i dx_i \quad (1.59)$$

y de la ecuación (1.57) que es una expresión general para m

$$dm = \sum_{i=1}^N \bar{M}_i dx_i + \sum_{i=1}^N x_i d\bar{M}_i \quad (1.60)$$

Igualando las ecuaciones (1.59) y (1.60) se obtiene la ecuación de Gibbs – Duhem

$$\left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_{P, n_j} dT + \left(\frac{\partial m}{\partial P} \right)_{T, n_j} dP - \sum_{i=1}^N x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (1.61)$$

que establece que las N+2 variables independientes no cambian independientemente, sino que lo hacen de una manera relacionada. Por ejemplo, si la temperatura y la presión del sistema son constantes la ecuación (1.61) se transforma en

$$\sum_{i=1}^N x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (1.62)$$

de la cual se puede obtener la diferencial de cualquier propiedad molar parcial de cualquier componente en función de los restantes

$$d\bar{M}_j = -\sum_{i=1}^N \frac{x_i}{x_j} (1 - \delta_{ij}) d\bar{M}_i \quad (1.63)$$

1.7 Cálculo de propiedades molares parciales

Las propiedades molares parciales son propiedades importantes en el cálculo de las propiedades del sistema, por lo que es necesario contar con expresiones que permitan su cálculo; para esto se parte de las definiciones (1.51) y (1.52):

$$\bar{M}_j \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_i, i \neq j} = \left[\frac{\partial(mn)}{\partial n_j} \right]_{T,P,n_i, i \neq j} = n \left(\frac{\partial m}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_i, i \neq j} + m \left(\frac{\partial n}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_i, i \neq j} \quad (1.64)$$

pero como

$$\left(\frac{\partial n}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_i, i \neq j} = 1 \quad (1.65)$$

entonces, la ecuación (1.64) se transforma en:

$$\bar{M}_j = n \left(\frac{\partial m}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_i, i \neq j} + m \quad (1.66)$$

Aunque la ecuación (1.66) permite el cálculo de \bar{M}_j en términos de n_j , resulta más conveniente expresarla en términos de fracciones mol, puesto que m es una propiedad intensiva; es decir:

$$m = m(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (1.67)$$

pero como existen $N-1$ fracciones mol independientes

$$x_k = 1 - \sum_{i=1}^N (1 - \delta_{ik}) x_i \quad (1.68)$$

se puede seleccionar arbitrariamente x_1 como dependiente, transformándose la ecuación (1.67) en:

$$m = m(x_2, \dots, x_N) \quad (1.69)$$

donde la derivación con respecto a n_j es

$$\left(\frac{\partial m}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_i,i \neq j} = \sum_{k=2}^N \left(\frac{\partial m}{\partial x_k}\right)_{T,P,x_i,i \neq k} \left(\frac{\partial x_k}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_i,i \neq j} \quad (1.70)$$

pero como

$$\left(\frac{\partial x_k}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_i,i \neq j} = \frac{\delta_{kj} - x_k}{n} \quad (1.71)$$

la ecuación (1.66) se transforma en

$$\bar{M}_j = m + \sum_{k=2}^N (\delta_{kj} - x_k) \left(\frac{\partial m}{\partial x_k}\right)_{T,P,x_i,i \neq k} \quad (1.72)$$

La ecuación (1.72) determina la propiedad molar parcial del componente j como una función de las derivadas de la propiedad molar del sistema con respecto a las fracciones mol de todos los componentes excepto uno arbitrariamente designado con el subíndice uno. Aunque la ecuación (1.72) es válida para cualquier número de componentes mayor o igual a dos, en la práctica no es común encontrar sistemas de más de dos componentes para los cuales se tengan tales derivadas parciales, por lo que expresiones más útiles se obtienen de la ecuación (1.72) para sistemas binarios.

$$\bar{M}_1 = m - x_2 \frac{dm}{dx_2} \quad (1.73)$$

$$\bar{M}_2 = m + (1 - x_2) \frac{dm}{dx_2} \quad (1.74)$$

CAPÍTULO 2

CLASIFICACIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LOS PROBLEMAS DE EQUILIBRIO ENTRE FASES FLUIDAS

2.1 Análisis de grados de libertad

En el capítulo 1 se desarrollaron relaciones entre sistemas y sus alrededores, no estableciendo ninguna restricción sobre la naturaleza interna del sistema, pero dado el interés del presente trabajo, los sistemas a los que se aplicarán las relaciones descritas en el capítulo 1 serán los sistemas denominados como fases, entendiéndose como una fase un sistema o subsistema de propiedades físicas uniformes. De aquí, que si el interés es determinar las condiciones a las cuales un conjunto de fases se encuentran en equilibrio, una alternativa es resolver el sistema de $\pi-1$ ecuaciones (1.48), $\pi-1$ ecuaciones (1.49) y $(\pi-1)N$ ecuaciones (1.50), junto con las π restricciones de fracciones mol para cada fase:

$$\sum_{i=1}^N x_{ij} = 1 \quad (2.1)$$

donde:

$$j = 1, 2, \dots, \pi$$

dando un número total de ecuaciones independientes igual a $2(\pi-1) + (\pi-1)N + \pi$, pero como el número total de variables es igual a $(N+2)\pi$ (T, P y N fracciones mol por cada fase), entonces el número de variables que es necesario especificar (grados de libertad o varianza) para que el número de incógnitas (variables de salida) sea exactamente igual al número de ecuaciones, es igual a la diferencia entre el número total de variables ($N\pi+2\pi$) y el número total de ecuaciones independientes ($3\pi+N\pi-N-2$).

$$F_G = N + 2 - \pi \quad (2.2)$$

La ecuación (2.2) es conocida como la regla de fases de Gibbs^{6.42.50} que establece el número de variables intensivas (F_G) que es necesario especificar para poder determinar inequívocamente las restantes, determinando así las condiciones de temperatura, presión y composición a las cuales las π fases se encuentran en equilibrio.

Otra característica importante de la ecuación (2.2) es que proporciona información sobre el número de fases que pueden estar en equilibrio para un número determinado de componentes. Por ejemplo; si se tiene un sólo componente ($N = 1$) se obtiene que $F_G = 3 - \pi$ y como F_G tiene que ser

mayor o igual a cero, el número de fases que pueden estar en equilibrio en un sistema de un componente son una, dos o máximo tres fases. Dependiendo del valor de F_G , los sistemas se conocen como invariantes, univariantes, bivariantes, etc. o de acuerdo al número de componentes como unitarios, binarios, ternarios, etc. o en general para sistemas de dos o más componentes como multicomponentes. En la Tabla 2.1 se resumen estas clasificaciones.

Tabla 2.1 Clasificación de los sistemas termodinámicos⁵⁰

Componentes (N)	Fases (π)	Grados de Libertad (F_G)	Orden	Tipo
1	1	2	Unitario	Bivariante
1	2	1	Unitario	Univariante
1	3	0	Unitario	Invariante
2	1	3	Binario	Trivariante
2	2	2	Binario	Bivariante
2	3	1	Binario	Univariante
2	4	0	Binario	Invariante
3	1	4	Ternario	Tetravariante
3	2	3	Ternario	Trivariante
3	3	2	Ternario	Bivariante
3	4	1	Ternario	Univariante
3	5	0	Ternario	Invariante

Otra alternativa para determinar las condiciones a las cuales un conjunto determinado de fases se encuentra en equilibrio, es resolver el sistema de ecuaciones descrito anteriormente en el desarrollo de la ecuación (2.2) junto con los balances de masa y energía a régimen estacionario y sin reacción química que se establecen para el equipo de separación conocido como tanque flash^{4,12,33,48}. En el tanque flash, una corriente de alimentación de propiedades físicas conocidas es sometida a una expansión o a un calentamiento de tal forma que en el tanque flash la corriente de alimentación se separe en dos o más fases en equilibrio.

Se puede demostrar que el número de ecuaciones de balance de masa y energía independientes que pueden plantearse para cualquier clase de equipo de proceso es igual a $N+1$ (N balances de masa y 1 balance de energía) siendo N el número de componentes³⁹, por lo que junto con la restricción de las fracciones mol de la corriente de alimentación.

$$\sum_{i=1}^N z_i = 1 \quad (2.3)$$

y las $3\pi+N\pi-N-2$ ecuaciones de la ecuación (2.2), se tiene que el nuevo número de ecuaciones independientes que hay que resolver es igual a $3\pi+N\pi$.

El número total de variables en el tanque flash es igual a $(N+2)\pi$ descritas en el desarrollo de la ecuación (2.2), más $\pi+1$ flujos másicos o molares, más $N+2$ variables de la corriente de la alimentación y más la cantidad de calor intercambiado por el tanque con los alrededores, dando como resultado $3\pi+N\pi+N+4$ variables totales.

De la misma forma que se obtuvo la regla de fases de Gibbs, los grados de libertad de un tanque flash son iguales a la diferencia entre el número total de variables y el número total de ecuaciones independientes.

$$F_T = N + 4 \quad (2.4)$$

De acuerdo con la ecuación (2.4), el número de variables que es necesario especificar o grados de libertad para un tanque flash (F_T) no dependen del número de fases en equilibrio que se establezcan en el tanque, solamente depende del número de componentes presentes en el sistema, lo que representa una ventaja con respecto al análisis puramente termodinámico representado por la regla de fases de Gibbs. Además, si se conocen las condiciones de la corriente de alimentación: temperatura, presión, flujo y $N-1$ fracciones mol, que es el caso más común, entonces se tienen $N+2$ variables adicionales especificadas, reduciendo aún más los grados de libertad del tanque flash a:

$$F_T = 2 \quad (2.5)$$

La ecuación (2.5) permite concluir que en un tanque flash donde se establecen dos o más fases en equilibrio y se conocen además las propiedades de la corriente de alimentación, sólo es necesario especificar dos variables adicionales para poder resolver el sistema de $3\pi+N\pi$ ecuaciones independientes

2.2 Clasificación del equilibrio multifásico entre fases fluidas

En primer instancia los equilibrios entre fases fluidas, pueden clasificarse de acuerdo al número de fases presentes como equilibrio monofásicos, bifásicos, trifásicos, etc., y a su vez éstos pueden clasificarse en función del tipo de fases fluidas presentes en equilibrio como: equilibrio líquido - vapor, equilibrio líquido - líquido, equilibrio líquido - líquido - vapor, equilibrio líquido - líquido - líquido, etc. En última instancia, los problemas de equilibrio entre fases fluidas pueden clasificarse basándose en el sistema de ecuaciones que es necesario resolver³. Esta forma de clasificación significa la división de los problemas de equilibrio de fases en dos grupos:

1. Puntos incipientes. Este grupo de problemas significa resolver el conjunto de ecuaciones (1.48), (1.49), (1.50) y (2.1), siendo los grados de libertad aquellos dados por la ecuación (2.2). En

este grupo de problemas de equilibrio de fases sólo intervienen variables de tipo intensivo, por lo que las cantidades totales de las fases presentes no son de interés.

Tabla 2.2. Tipos de equilibrio entre fases fluidas

Tipo de equilibrio	Datos	Incógnitas
Temperatura de burbuja	P, x_1, x_2, \dots, x_N	T, y_1, y_2, \dots, y_N
Presión de burbuja	T, x_1, x_2, \dots, x_N	P, y_1, y_2, \dots, y_N
Temperatura de rocío	P, y_1, y_2, \dots, y_N	T, x_1, x_2, \dots, x_N
Presión de rocío	T, y_1, y_2, \dots, y_N	P, x_1, x_2, \dots, x_N
Flash T - P	T y P	$L, V, x_1, x_2, \dots, x_N, y_1, y_2, \dots, y_N, Q$
Flash T - α	T y α	$L, P, x_1, x_2, \dots, x_N, y_1, y_2, \dots, y_N, Q$
Flash T - β	T y β	$V, P, x_1, x_2, \dots, x_N, y_1, y_2, \dots, y_N, Q$
Flash P - α	P y α	$L, T, x_1, x_2, \dots, x_N, y_1, y_2, \dots, y_N, Q$
Flash P - β	P y β	$V, T, x_1, x_2, \dots, x_N, y_1, y_2, \dots, y_N, Q$

$$\alpha = V/F, \beta = L/F$$

2. Problemas "Flash". En este grupo de problemas es necesario resolver el conjunto de ecuaciones (1.48), (1.49), (1.50), (2.1), (2.3) y los $N+1$ balances de masa y energía del tanque flash. Los grados de libertad para este grupo están dados por la ecuación (2.4) o (2.5). A diferencia del cálculo de puntos incipientes, en este grupo de problemas de equilibrio las cantidades de las fases presentes sí son de interés. Como se mostrará posteriormente, para dos o más fases en equilibrio, los cálculos de puntos incipientes son casos particulares de los problemas flash.

En ambos grupos de problemas, dependiendo del tipo de variables que se especifican, los problemas de equilibrio pueden recibir nombres particulares; algunos de estos nombres se muestran en la Tabla 2.2.

Las clasificaciones anteriores del equilibrio multifásico entre fases fluidas se resumen en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Clasificación de los problemas de equilibrio multifásico entre fases fluidas

Número de fases	Tipo de fases	Puntos incipientes	Problema Flash
Una fase, monofásico	Líquido o vapor	Ninguno	Ninguno
Dos fases, bifásico	Líquido – vapor	Temperatura de burbuja Presión de burbuja Temperatura de rocío Presión de rocío	Flash T - P Flash T - α Flash P - α
Dos fases, bifásico	Líquido -- líquido	Temperatura incipiente	Flash T - P Flash T - β Flash P - β
Tres fases, trifásico	Vapor – líquido -- líquido	Temperaturas de burbuja Presiones de burbuja Temperatura de rocío Presiones de rocío	Flash T - P Flash T - α Flash T - β Flash P - α Flash P - β
Tres fases, trifásico	Líquido -- líquido -- líquido	Temperaturas incipientes	Flash T - P Flash T - β Flash P - β

2.3 Características generales del equilibrio monofásico

Se dice que una fase está en equilibrio o es estable cuando la fase en cuestión no se divide en dos o más fases en equilibrio, por lo que si la temperatura y la presión son constantes durante una posible transformación, la energía libre de Gibbs es mínima. Se puede demostrar que cuando una función se encuentra en un valor mínimo se debe cumplir que la Matriz Hessiana tiene que ser positiva definitiva⁹, lo que para un sistema binario se traduce en:

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2.6)$$

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2.7)$$

Del cálculo elemental se sabe que las ecuaciones (2.6) o (2.7) son las condiciones necesarias y suficientes de convexidad de una función de una variable, por lo que para una fase estable, la Figura 2.1 representa el comportamiento de la energía libre de Gibbs como función de la composición en un sistema binario

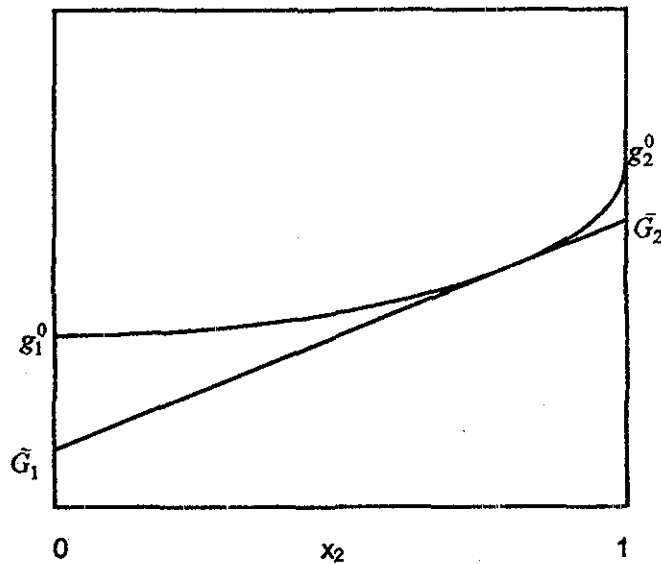


Figura 2.1. Energía libre de Gibbs como función de la composición para un sistema binario, con presencia de una fase estable.

La Figura 2.1 permite determinar los valores de las energías libres de Gibbs molares parciales a través de la recta tangente a la curva; recta que ésta dada por las ecuaciones (1.72) y (1.73).

De la regla de fases de Gibbs se tiene, que el número de variables intensivas que es necesario especificar es igual a $N+1$ para sistemas monofásicos, por lo que si se especifica $N-1$ variables, en los diagramas de fases donde las coordenadas sean alguno par de variables diferentes a las $N-1$ ya especificadas, el equilibrio monofásico gráficamente estará dado por regiones o áreas como se muestra en las Figuras 2.4, 2.5, 2.6 y 2.7.

2.4 Características generales del equilibrio bifásico

Los puntos B y E de la Figura 2.2 se caracterizan por compartir la misma recta tangente, recta dada por las ecuaciones (1.72) y (1.73), por lo que estos puntos, que representan dos fases diferentes, comparten los mismos valores de las energías libres de Gibbs molares parciales y de aquí los mismos potenciales químicos de sus componentes, por lo tanto las fases B y E son fases en equilibrio. Es decir, la Figura 2.2 muestra el comportamiento de la energía libre de Gibbs para un sistema binario en presencia de equilibrio bifásico

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

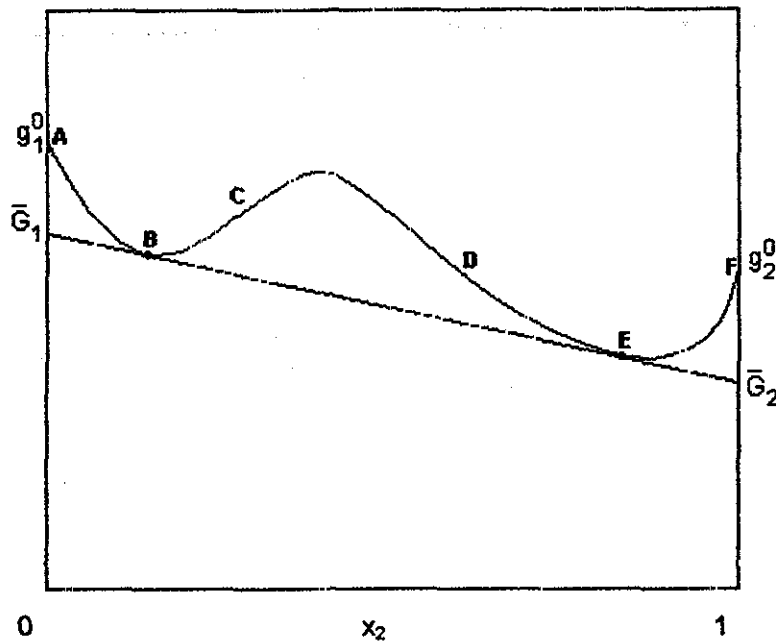


Figura 2.2. Energía libre de Gibbs como función de la composición para un sistema binario, con presencia de equilibrio bifásico.

El límite de la convexidad de una función de una variable está dado por un punto de inflexión, por lo tanto los puntos C y D de la Figura 2.2, son los límites de la región estable para una fase en equilibrio, entre los puntos C y D no es posible la existencia de algún equilibrio monofásico, por lo que cualquier fase de composición comprendida entre estos puntos se dividirá en dos fases en equilibrio con las correspondientes composiciones en los puntos B y E.

En la zona comprendida entre los puntos B - C, y D - E de la Figura 2.2, puede establecerse un equilibrio monofásico dada la convexidad de la curva, pero estos equilibrios se caracterizan por un comportamiento especial, dado que con cierta perturbación la fase se divide en las dos fases en equilibrio B y E. Estas zonas se conocen como regiones de metaestabilidad con respecto a las fases B y E, y los equilibrios monofásicos como estados metaestables. Los estados metaestables matemáticamente son mínimos locales de la energía libre de Gibbs.

Por último, en la Figura 2.2 las zonas A - B y E - F son las zonas correspondientes a una fase estable con todas las características correspondientes a estos equilibrios monofásicos; donde A es la energía libre de Gibbs molar del componente uno puro y F el valor correspondiente al componente 2 puro.

Si en la regla de fases de Gibbs se sustituye un número de fases igual a dos ($\pi = 2$) se tiene que el número de variables intensivas que es necesario especificar es igual a N, por lo que si se especifica N - 1 variables, el equilibrio bifásico gráficamente estará dado por curvas en los diagramas de fases, siendo una de las coordenadas una de las variables faltantes por especificar. Los puntos

sobre las curvas representan equilibrios incipientes y las zonas comprendidas entre las curvas representan también equilibrios bifásicos, pero con la cantidad de las fases presentes como variable adicional (problemas flash), tal y como se muestra en las Figuras 2.3, 2.4, 2.5 y 2.6.

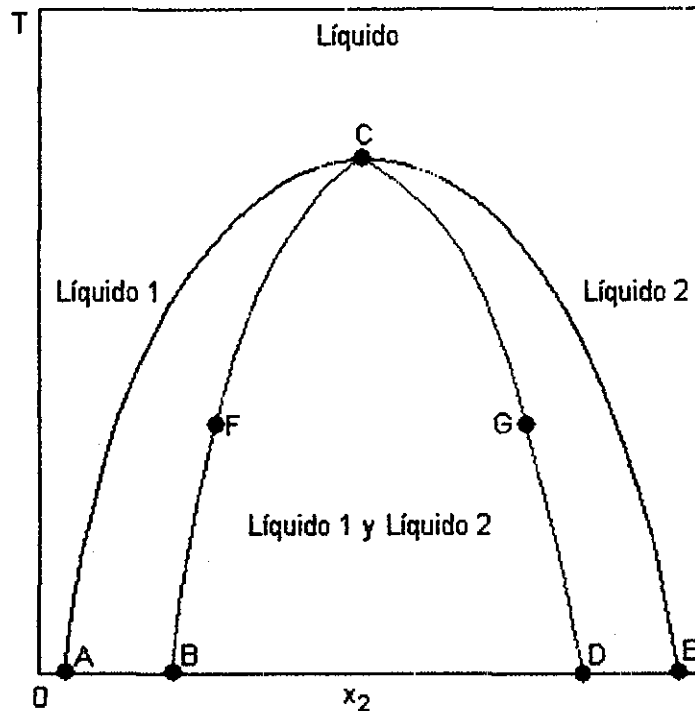


Figura 2.3. Diagrama temperatura -- composición a presión a constante para un sistema binario en presencia de equilibrio líquido - líquido.

En la Figura 2.3 se muestra un comportamiento típico de un equilibrio líquido - líquido en función de la composición y la temperatura. En este diagrama los puntos F y G representan un par de puntos de inflexión como los descritos en la Figura 2.2, y como se observa en la Figura 2.3, a medida que aumenta la temperatura, los puntos de inflexión convergen a un sólo punto C conocido como punto crítico de solución^{3,38,42,50} la temperatura correspondiente a este punto es la temperatura crítica (T_c) de la solución o temperatura consoluta³⁸ que representa la temperatura máxima a la cual pueden existir dos fases líquidas en equilibrio. Las curvas B - C y D - C que son las curvas de los puntos de inflexión se les conoce como curvas espinodales⁵⁰ que delimitan la zona definitivamente inestable para una fase líquida, las curvas A - C y C - E representan la trayectoria seguida por los puntos B y E de la Figura 2.2 al incrementar la temperatura, por lo que las curvas A - C y C - E representan los límites de la zona de equilibrio líquido - líquido, por consiguiente cualquier punto sobre la curva A - C representa una fase líquida en equilibrio con otra fase líquida dada por otro punto sobre la curva C - E, fuera de la zona delimitada por estas curvas sólo es posible la existencia de una fase líquida, y entre estas curvas y las curvas espinodales se encuentra la zona de

metaestabilidad. Las curvas A - C y C - E reciben el nombre de curvas binodales⁵⁰ y al igual que las curvas espinodales coinciden en el punto crítico. Las curvas binodales en la Figura 2.3 también reciben el nombre de curvas de temperaturas incipientes.

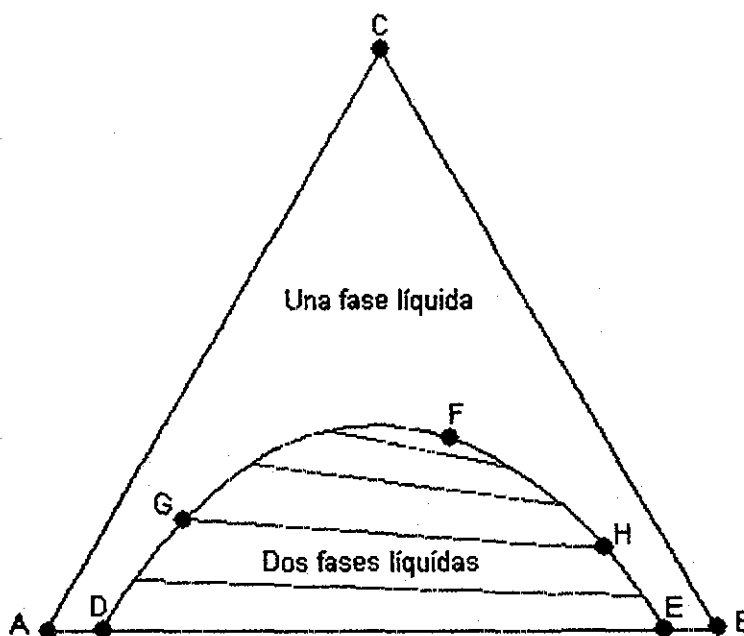


Figura 2.4 Diagrama de triángulo equilátero para sistemas ternarios en presencia de equilibrio líquido - líquido

Otro diagrama común en el estudio del equilibrio líquido - líquido, es el diagrama de triángulo equilátero para sistemas ternarios, como el que se muestra en la Figura 2.4, donde en cada punto se gráfica la composición a una temperatura y presión determinadas, siendo cada vértice del triángulo la representación de un sistema de un componente puro (puntos A, B y C). Al igual que en la Figura 2.3, en la Figura 2.4 se muestran el punto crítico de la solución, punto F; las curvas binodales, curvas D - G - F y E - H - F; y las consecuentes zonas de una fase líquida estable y de equilibrio líquido - líquido; pero además, se muestran dentro de la zona de dos fases líquidas una serie de rectas que reciben el nombre de líneas de enlace o líneas de reparto^{3,6} (línea G - H). Estas líneas determinan cuales son las dos fases líquidas que se encuentran en equilibrio, por ejemplo: cualquier fase cuya composición se encuentra sobre la línea G - H se dividirá en dos fases líquidas en equilibrio de composiciones dadas por aquellas correspondientes a los puntos G y H.

Otra característica importante del diagrama de la Figura 2.4 es que sólo sobre la línea que representan sistemas binarios A - B se presenta el equilibrio líquido - líquido. Estos componentes que son responsables de tal equilibrio se les conoce como componentes clave¹.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

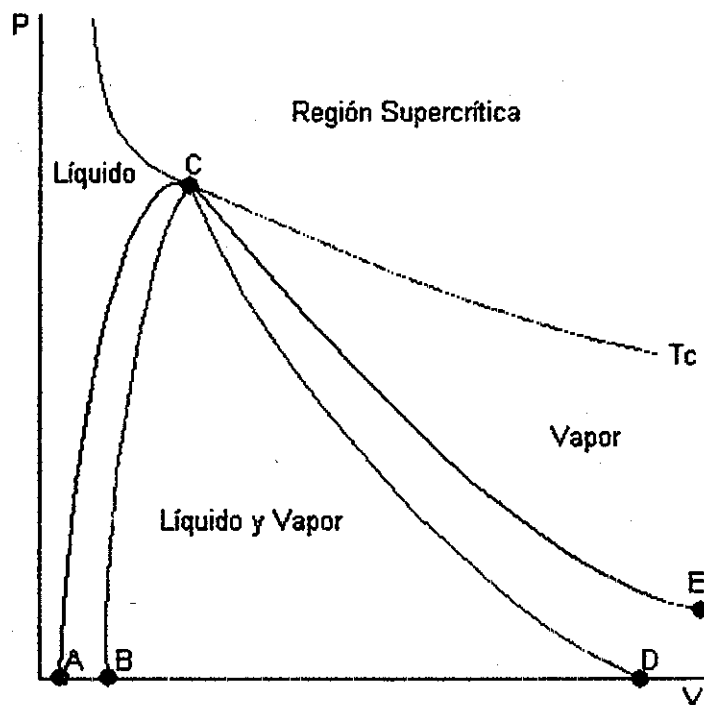


Figura 2.5. Diagrama presión - volumen en presencia de equilibrio líquido - vapor.

Similarmente a los diagramas con presencia de equilibrio líquido - líquido, los diagramas de fases en presencia de equilibrio líquido - vapor muestran en general, las mismas características cualitativas, como se observa en la Figura 2.5, donde se tiene un punto crítico (punto C) con su respectiva temperatura crítica (T_c), las curvas binodales A - C y C - E, las curvas espinodales B - C y D - C, y las consecuentes zonas metaestables; las zonas de equilibrio líquido - vapor y de estabilidad monofásica.

Una diferencia importante entre los sistemas con presencia de equilibrio líquido - líquido y aquellos con presencia de equilibrio líquido - vapor, radica en la naturaleza de la fase en la zona ubicada por encima de la de la temperatura crítica; que en el caso del equilibrio líquido - líquido, la fase es claramente una fase líquida, pero en el caso del equilibrio líquido - vapor la fase no se puede identificar como un líquido o un vapor sino simplemente como fase fluida⁴². En el caso del equilibrio líquido - vapor, esta zona se conoce como región supercrítica², zona gaseosa⁵⁰ o zona fluida⁴², tal y como se muestra en la Figura 2.5.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

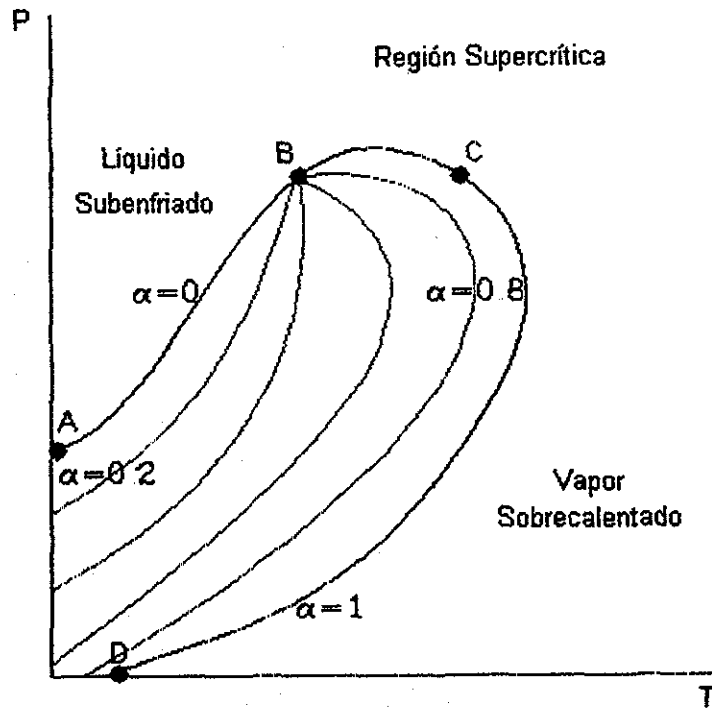


Figura 2.6. Diagrama presión - temperatura de sistemas multicomponentes en presencia de equilibrio líquido - vapor.

En la Figura 2.6 las curvas binodales se muestran nuevamente, así como las zonas de equilibrio líquido - vapor y de equilibrio monofásico, pero también se muestra la relación que guardan éstas con la fracción de vaporización introducida en los problemas Flash. Como se observa, la curva A - B corresponde a una $\alpha = 0$, que físicamente significa que la cantidad de vapor presente en este equilibrio bifásico es infinitamente pequeña, o inversamente, que la cantidad de líquido presente es prácticamente igual a la del sistema. Esta curva recibe el nombre de curva de puntos de burbuja o de líquido saturado, puesto que representa el punto de aparición del vapor en un equilibrio líquido - vapor. Análogamente, la curva B - D correspondiente a una $\alpha = 1$, indica una cantidad de líquido presente infinitamente pequeña en el equilibrio líquido - vapor, con la consecuente cantidad de vapor presente prácticamente igual a la del sistema. Asimismo, esta curva se conoce como curva de puntos de rocío o de vapor saturado, puesto que representa el punto de aparición del líquido. En base a las definiciones anteriores, los estados líquidos situados a presiones mayores y temperaturas menores a las correspondientes a la curva de líquido saturado recibe el nombre de líquidos subenfriados, y los estados gaseosos situados a presiones menores y temperaturas mayores a las correspondientes a la curva de vapor saturado reciben el nombre de vapor sobrecalentado. De la Figura 2.6 se observa también que en la zona de equilibrio líquido - vapor se cumple $0 < \alpha < 1$; tradicionalmente ésta es la zona de aplicabilidad de los problemas flash.

2.5 Características generales del equilibrio trifásico

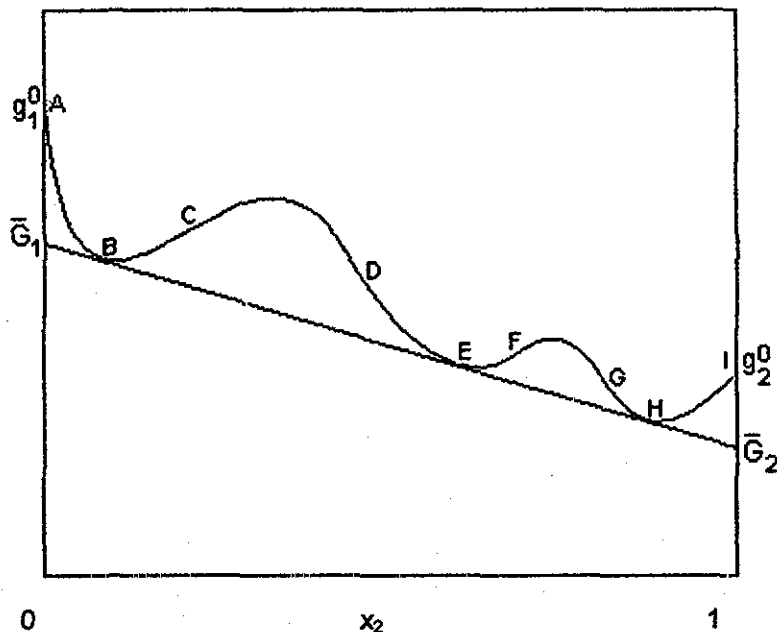


Figura 2.7. Energía libre de Gibbs como función de la composición para un sistema binario, con presencia de equilibrio trifásico.

La discusión sobre el equilibrio trifásico, en general es la misma que se dio para el caso del equilibrio bifásico; la única diferencia radica en el número de puntos de tangencia. En el caso del equilibrio trifásico, se tienen tres puntos de tangencia. Por consiguiente los puntos B, E y H de la Figura 2.7 son las tres fases en equilibrio; las zonas comprendidas entre los puntos A - B y H - I son zonas de estabilidad monofásica, las zonas de metaestabilidad están dadas por las zonas entre los puntos B - C, D - E, E - F y G - H y, por último, cualquier fase cuya composición este comprendida entre C - D y F - G se dividirá en tres fases en equilibrio cuyas composiciones estarán dadas por las correspondientes a las puntos B, E y H.

En forma análoga al equilibrio bifásico, si se sustituye un número de fases igual a tres ($\pi=3$) en la regla de fases de Gibbs, se tiene que el número de variables intensivas que es necesario especificar es igual a $N-1$, por lo que si se especifica $N-1$ variables, el sistema estará completamente determinado, por lo que en diagramas de fases de dos coordenadas, el equilibrio trifásico gráficamente está dado por un único punto.

Debido a que la representación cartesiana del equilibrio trifásico es un único punto, en algunos casos se recurre a otro tipo de representación gráfica para su estudio, como el que se muestra en la Figura 2.8, donde se muestra un diagrama de triángulo equilátero con las mismas características de la Figura 2.4, pero con la presencia de varios tipos de equilibrios y no sólo de

equilibrio líquido - líquido y fase líquida estable. Como lo muestra el diagrama de la Figura 2.8 existen tres zonas de estabilidad monofásica; tres zonas de equilibrio bifásico y una central de equilibrio trifásico. El tipo de fases presentes en estos diagramas pueden ser líquidos y / o gases; siendo la única restricción la presencia de al menos una fase líquida en el caso de equilibrios bifásicos y al menos dos fases líquidas para el caso del equilibrio trifásico. En la zona central de equilibrio trifásico, las composiciones de las fases están dadas por los vértices del triángulo central y en las zonas de equilibrio bifásico, las composiciones están dadas por las curvas limítrofes opuestas de cada zona.

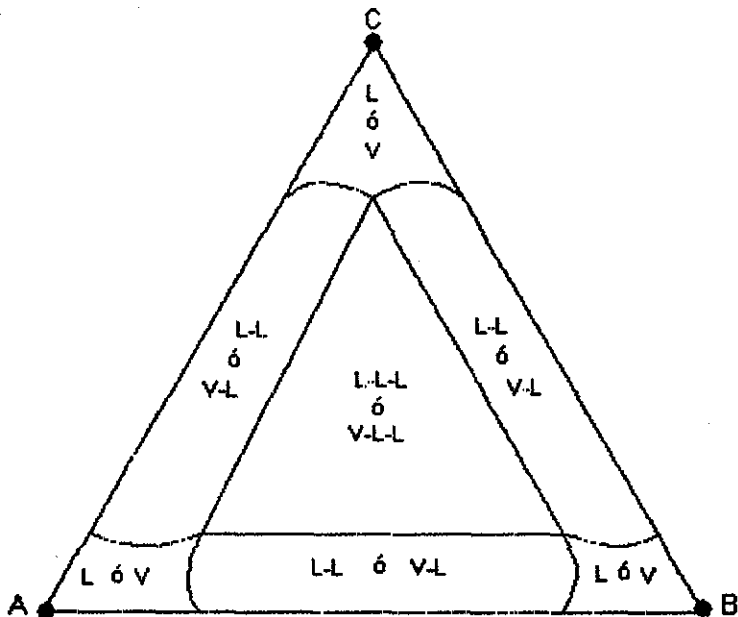


Figura 2.8. Diagrama de triángulo equilátero para sistemas ternarios en presencia de equilibrio trifásico, bifásico y de estabilidad monofásica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPÍTULO 3

MÉTODO DE CÁLCULO

3.1 Características generales de los métodos de cálculo

Diversos métodos o técnicas para resolver el problema del equilibrio multifásico se han publicado. Métodos que pueden ser divididos en dos grupos^{11,36}: los métodos de minimización directa de la energía libre de Gibbs^{7,20,21,26,28,29,37,43,47} y los métodos de igualdad de fugacidades^{5,10,12,14,15,16,30}

Los métodos de minimización consisten en minimizar directamente la energía libre de Gibbs (G) con respecto al número de moles de cada componente en cada fase. La función objetivo a minimizar en estos métodos es la regla de aditividad (1.58) en términos de G, los potenciales químicos y un número π de fases:

$$G = \sum_{j=1}^{\pi} \sum_{i=1}^N \mu_{ij} n_{ij} \quad (3.1)$$

sujeta a la siguiente restricción de balance de masa sin reacciones químicas

$$n_i = \sum_{j=1}^{\pi} n_{ij} \quad (3.2)$$

y de no negatividad del número de moles de cada componente

$$n_{ij} \geq 0 \quad (3.3)$$

En el equilibrio, G debe de ser un mínimo global con n_{ij} satisfaciendo las ecuaciones (3.2) y (3.3). El número de moles en el mínimo global proporciona la distribución real de los componentes y fases en el equilibrio a una temperatura y presión dadas. Una de las principales dificultades asociadas con los métodos de minimización de la energía libre de Gibbs radica en que normalmente no es conocido *a priori* el número de fases presentes en el equilibrio, por lo que si el número de fases consideradas es muy pequeño, se corre el riesgo de obtener una solución correspondiente a un mínimo local^{7,10,11,43}; en caso contrario si el número de fases es demasiado grande normalmente se tiene problemas de tipo numérico o de convergencia a una solución trivial^{7,10,11,43}. Aún en el caso donde no existen problemas numéricos o de convergencia, y el número de fases es adecuadamente seleccionado, no se puede garantizar matemáticamente la convergencia al mínimo global en la mayoría de los métodos^{7,10,11,43}.

Los métodos de igualdad de fugacidades engloban a las dos clases de problemas descritos cualitativamente en el capítulo 2 bajo el nombre de Puntos Incipientes y Problemas Flash. En principio estos métodos adolecen de las mismas desventajas mencionadas en el párrafo anterior para los métodos de minimización, excepto que los problemas de minimización generan un sistema de ecuaciones análogo pero más complejo a aquel que se genera con los métodos de fugacidad, al grado que aunque se pueda garantizar matemáticamente el mínimo global^{20,21,26,28}, para problemas con un gran número de componentes y fases, el esfuerzo computacional llega a ser prohibitivo^{23,29}, es decir, la relativa simplicidad del sistema de ecuaciones generado en los métodos de igualdad de fugacidades es su principal ventaja con respecto a los métodos de minimización de la energía libre de Gibbs. Ohanomah y Thompson^{34,35} compararon una serie de algoritmos tanto de métodos de minimización como de fugacidad, encontrando a los métodos de fugacidad más competitivos que los métodos de minimización, en términos de confiabilidad y tiempo de cómputo para los casos de equilibrio líquido - vapor y líquido - líquido; en el caso de equilibrios multifásicos Ohanomah y Thompson³⁶ no llegaron a una conclusión, pues ambos tipos de métodos presentaron problemas de convergencia.

Sobre la base de la discusión anterior, para resolver el problema del equilibrio multifásico entre fases fluidas a una temperatura y presión dadas, se propone en el presente trabajo un algoritmo englobado en el grupo de métodos de fugacidad correspondiente a la clase de problemas flash, que como se mostrará, sólo conserva las desventajas de no garantizar matemáticamente el mínimo global y del conocimiento previo del número máximo de fases posiblemente presentes en el equilibrio.

3.2 Constantes de equilibrio

En los métodos de igualdad de fugacidades, las ecuaciones básicas que hay que resolver son las condiciones de equilibrio (1.50), que tienen la desventaja de estar en términos de los potenciales químicos, que son propiedades que no están directamente relacionadas con las propiedades medibles, por lo que resulta conveniente establecer estas condiciones de equilibrio en términos de la fugacidad a través de la siguiente expresión (apéndice B).

$$\mu_{ij} = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_{ij}}{f_i^0} \right) \quad (3.4)$$

donde \hat{f}_{ij} es la fugacidad del compuesto i en la fase j , f_i^0 es la fugacidad de i puro a las condiciones de referencia y μ_i^0 es el potencial químico de i puro a las mismas condiciones de referencia.

La sustitución de la ecuación (3.4) en las ecuaciones (1.50) origina un conjunto de condiciones de equilibrio equivalente en términos de fugacidades

$$\hat{f}_{i1} = \hat{f}_{i2} = \dots = \hat{f}_{i\pi} \quad (3.5)$$

esta expresión es la que le da el nombre al grupo de métodos de igualdad de fugacidades. Las fugacidades de la ecuación (3.5) se pueden calcular en términos de coeficientes de actividad o en términos de coeficientes de fugacidad^{3,42}; sin embargo, el empleo de coeficientes de actividad tiene la desventaja de que los modelos empleados en su cálculo no son adecuados a altas presiones, lo que no sucede con las ecuaciones de estado cúbicas⁴²; por esta razón, la determinación de las fugacidades de la ecuación (3.5) se lleva a cabo en términos de coeficientes de fugacidad con la siguiente ecuación (apéndice B).

$$\hat{f}_{ij} = x_{ij} P \hat{\phi}_{ij} \quad (3.6)$$

donde $\hat{\phi}_{ij}$ es el coeficiente de fugacidad del compuesto i en la fase j. La combinación de la ecuación (3.5) y (3.6) resulta en otro conjunto de criterios de equilibrio equivalentes pero en términos de variables medibles.

$$x_{i1} \hat{\phi}_{i1} = x_{i2} \hat{\phi}_{i2} = \dots = x_{i\pi} \hat{\phi}_{i\pi} \quad (3.7)$$

donde:

$$i = 1, 2, \dots, N$$

En principio, las ecuaciones (3.7) son los criterios de equilibrio utilizados directamente en los cálculos, pero es una práctica común expresar estas ecuaciones como cocientes de composiciones y fugacidades.

$$\frac{x_{i1}}{x_{i2}} = \frac{\hat{\phi}_{i2}}{\hat{\phi}_{i1}} = K_i^{12} \quad (3.8)$$

donde K_i^{12} es la razón o constante de equilibrio del compuesto i para las fases 1 y 2. De acuerdo con las ecuaciones (3.7) y (3.8) existen $N(\pi-1)$ constantes de equilibrio independientes, siendo estas constantes de equilibrio las expresiones directamente utilizadas en los cálculos de equilibrio de fases.

3.3 Desarrollo de ecuaciones flash para el equilibrio vapor - líquido - líquido (EVLL).

En un tanque flash una corriente de alimentación de propiedades físicas conocidas es sometida a una expansión o a un calentamiento, de tal forma que en el tanque flash la corriente de alimentación se separe en dos o más fases en equilibrio. Resolver el problema de equilibrio multifásico a una T y P conocidas, como un problema flash requiere, además de los criterios de equilibrio de las ecuaciones (3.7) o (3.8), los balances de materia para tal equipo; balances que dependen precisamente del número de fases supuestas en el equilibrio. Puesto que el objetivo principal del presente trabajo es resolver el problema del equilibrio trifásico, la siguiente discusión se centra en un tanque flash para tres fases en equilibrio, como el que se muestra en la Figura 3.1, donde una alimentación de composición conocida z , se divide en una fase vapor y dos fases líquidas en equilibrio, a una temperatura (T) y presión (P) específicas.

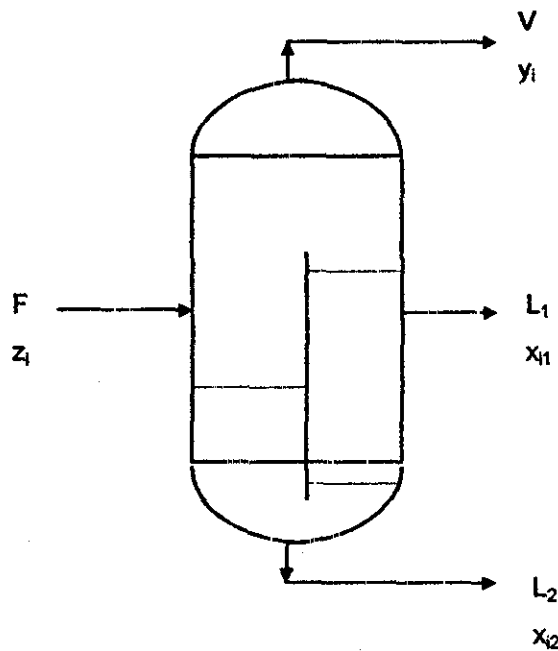


Figura 3.1. Tanque flash para tres fases en equilibrio.

El balance de materia global para el tanque flash de la Figura 3.1

$$F = V + L_1 + L_2 \quad (3.9)$$

los balances de materia por componente para el mismo tanque

$$Fz_i = Vy_i + L_1x_{i1} + L_2x_{i2} \quad (3.10)$$

donde

$i=1, 2, \dots, N-1$

además de las relaciones de equilibrio (3.8) escritas en términos de la figura 3.1

$$y_i = K_i^{V/L_1} x_{i1} \quad (3.11)$$

$$y_i = K_i^{V/L_2} x_{i2} \quad (3.12)$$

$$x_{i1} = K_i^{L_1/L_2} x_{i2} \quad (3.13)$$

donde

$i=1, 2, \dots, N$

y junto con las restricciones de las fracciones mol para cada corriente

$$\sum_{i=1}^N y_i = 1 \quad (3.14)$$

$$\sum_{i=1}^N x_{i1} = 1 \quad (3.15)$$

$$\sum_{i=1}^N x_{i2} = 1 \quad (3.16)$$

se tiene el sistema de ecuaciones no lineales que es necesario resolver de acuerdo con el enfoque de un problema flash para determinar las composiciones y los flujos de las tres fases en equilibrio. En principio, el sistema de ecuaciones anterior puede resolverse simultáneamente tal cual esta escrito con alguna técnica numérica que permita resolver sistemas de ecuaciones no lineales (Newton, Broyden, etc.)²² Sin embargo, resulta conveniente manipular algebraicamente las ecuaciones anteriores con el fin de obtener un sistema de ecuaciones equivalente, pero de mejores características numéricas. Dependiendo de las manipulaciones algebraicas realizadas, se pueden obtener diferentes sistemas de ecuaciones de características similares; tres de los más utilizados se muestran a continuación.

Sistema de ecuaciones I²⁵ Este sistema de ecuaciones se obtienen proponiendo las siguientes fracciones de fase:

$$\alpha = \frac{V}{F} \quad (3.17)$$

$$\gamma = \frac{L_1}{L_1 + L_2} \quad (3.18)$$

además de sustituir las ecuaciones (3.9), (3.11) y (3.12) en las ecuaciones (3.10), restar la ecuación (3.14) de la (3.15) y la (3.16) de la (3.15) para obtener:

$$x_{i1} = \frac{z_i}{\gamma(1-\alpha) + \frac{(1-\alpha)(1-\gamma)K_i^{VL_1}}{K_i^{VL_2}} + \alpha K_i^{VL_1}} \quad (3.19)$$

$$x_{i2} = \frac{z_i}{\frac{\gamma(1-\alpha)K_i^{VL_2}}{K_i^{VL_1}} + (1-\alpha)(1-\beta) + \alpha K_i^{VL_2}} \quad (3.20)$$

$$y_i = \frac{z_i}{\frac{\gamma(1-\alpha)}{K_i^{VL_1}} + \frac{(1-\alpha)(1-\beta)}{K_i^{VL_2}} + \alpha} \quad (3.21)$$

$$F_1(\alpha, \gamma) = \sum_{i=1}^N x_{i1} - \sum_{i=1}^N y_i = \sum_{i=1}^N \frac{z_i(1-K_i^{VL_1})}{\gamma(1-\alpha) + \frac{(1-\alpha)(1-\gamma)K_i^{VL_1}}{K_i^{VL_2}} + \alpha K_i^{VL_1}} = 0 \quad (3.22)$$

$$F_2(\alpha, \gamma) = \sum_{i=1}^N x_{i2} - \sum_{i=1}^N x_{i1} = \sum_{i=1}^N \frac{z_i \left(1 - \frac{K_i^{VL_1}}{K_i^{VL_2}}\right)}{\gamma(1-\alpha) + \frac{(1-\alpha)(1-\gamma)K_i^{VL_1}}{K_i^{VL_2}} + \alpha K_i^{VL_1}} = 0 \quad (3.23)$$

Similarmente, un sistema de ecuaciones Π^{33} puede ser:

$$\beta_1 = \frac{L_1}{F} \quad (3.24) \quad \beta_2 = \frac{L_2}{F} \quad (3.25)$$

$$y_i = \frac{z_i K_i^{VL_1} K_i^{VL_2}}{\alpha K_i^{VL_1} K_i^{VL_2} + \beta_1 K_i^{VL_2} + \beta_2 K_i^{VL_1}} \quad (3.26)$$

$$x_{i1} = \frac{z_i K_i^{VL_2}}{\alpha K_i^{VL_1} K_i^{VL_2} + \beta_1 K_i^{VL_2} + \beta_2 K_i^{VL_1}} \quad (3.27)$$

$$x_{i2} = \frac{z_i K_i^{VL_1}}{\alpha K_i^{VL_1} K_i^{VL_2} + \beta_1 K_i^{VL_2} + \beta_2 K_i^{VL_1}} \quad (3.28)$$

$$F_1(\beta_1, \beta_2) = \sum_{i=1}^N x_{i1} - \sum_{i=1}^N y_i = \sum_{i=1}^N \frac{z_i K_i^{VL_2} (1 - K_i^{VL_1})}{K_i^{VL_1} K_i^{VL_2} + \beta_1 K_i^{VL_2} (1 - K_i^{VL_1}) + \beta_2 K_i^{VL_1} (1 - K_i^{VL_2})} = 0 \quad (3.29)$$

$$F_2(\beta_1, \beta_2) = \sum_{i=1}^N x_{i2} - \sum_{i=1}^N y_i = \sum_{i=1}^N \frac{z_i K_i^{VL_1} (1 - K_i^{VL_2})}{K_i^{VL_1} K_i^{VL_2} + \beta_1 K_i^{VL_2} (1 - K_i^{VL_1}) + \beta_2 K_i^{VL_1} (1 - K_i^{VL_2})} = 0 \quad (3.30)$$

Finalmente, un sistema de ecuaciones III³² se obtiene de forma análoga

$$y_i = \frac{z_i K_i^{VL_2}}{1 + \alpha (K_i^{VL_2} - 1) + \beta_1 (K_i^{L_1 L_2} - 1)} \quad (3.31)$$

$$x_{i1} = \frac{z_i K_i^{L_1 L_2}}{1 + \alpha (K_i^{VL_2} - 1) + \beta_1 (K_i^{L_1 L_2} - 1)} \quad (3.32)$$

$$x_{i2} = \frac{z_i}{1 + \alpha (K_i^{VL_2} - 1) + \beta_1 (K_i^{L_1 L_2} - 1)} \quad (3.33)$$

$$F_1(\alpha, \beta_1) = \sum_{i=1}^N y_i - \sum_{i=1}^N x_{i2} = \sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i^{VL_2} - 1)}{1 + \alpha (K_i^{VL_2} - 1) + \beta_1 (K_i^{L_1 L_2} - 1)} = 0 \quad (3.34)$$

$$F_2(\alpha, \beta_1) = \sum_{i=1}^N x_{i1} - \sum_{i=1}^N x_{i2} = \sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i^{L_1 L_2} - 1)}{1 + \alpha (K_i^{VL_2} - 1) + \beta_1 (K_i^{L_1 L_2} - 1)} = 0 \quad (3.35)$$

Los sistemas de ecuaciones I, II y III se caracterizan por desacoplar el sistema original de ecuaciones (3.9) - (3.16) en dos grupos, uno de los cuales permite calcular en forma explícita la composición de las fases y el otro las fracciones de fase sólo resolviendo dos ecuaciones no lineales sin importar el número de componentes presentes, lo que no sucede con el sistema original donde hay que resolver simultáneamente $3N+3$ ecuaciones no lineales. Ahora bien, de entre los tres sistemas anteriores, el sistema III es el más eficiente numéricamente dada su relativa simplicidad, que se refleja generalmente, en un número menor de iteraciones requeridas para alcanzar la convergencia, que aquellas necesarias para los sistemas I y II (ver apéndice A). Además, el sistema I presenta generalmente indeterminaciones matemáticas en ausencia de fases líquidas dada la fracción fase definida en la ecuación (3.18). Por consiguiente, las ecuaciones de trabajo utilizadas para resolver el EVLL son las del sistema de ecuaciones III.

Otra ventaja importante del sistema de ecuaciones III, radica en que las dos ecuaciones que hay que resolver numéricamente (ecuaciones 3.34 y 3.35), tienen derivadas parciales de características especialmente adecuadas para implementar el método de Newton - Raphson como técnica de iteración para buscar la solución. Las derivadas parciales de las ecuaciones (3.34) y (3.35) se muestran a continuación.

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial \alpha}\right)_{\beta_1} = -\sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i^{V_2} - 1)^2}{D_i^2} \quad (3.36)$$

$$\left(\frac{\partial F_2}{\partial \beta_1}\right)_{\alpha} = -\sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i^{L_1 L_2} - 1)^2}{D_i^2} \quad (3.37)$$

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial \beta_1}\right)_{\alpha} = \left(\frac{\partial F_2}{\partial \alpha}\right)_{\beta_1} = -\sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i^{V_2} - 1)(K_i^{L_1 L_2} - 1)}{D_i^2} \quad (3.38)$$

$$D_i = 1 + \alpha(K_i^{V_2} - 1) + \beta_1(K_i^{L_1 L_2} - 1) \quad (3.39)$$

Los puntos críticos de una función (máximos, mínimos y puntos silla) se presentan donde las primeras derivadas parciales de la función con respecto a todas las variables independientes son iguales a cero. En el caso del sistema de ecuaciones III, las ecuaciones (3.36) y (3.37) muestran que no es posible para ningún valor de las fracciones de fase que estas derivadas sean iguales a cero, por lo que las funciones son monótonas, siendo ésta la característica lo que hace del método de Newton - Raphson adecuado para resolver el sistema de ecuaciones (3.34) y (3.35).

Basándose en la discusión anterior, resolver el problema del EVLL utilizando el sistema de ecuaciones III comienza proponiendo composiciones para las tres fases, composiciones que se utilizan para calcular los coeficientes de fugacidad con alguna ecuación de estado cúbica (apéndice B) y con éstos se determina las constantes de equilibrio con la ecuación (3.8). Una vez hecho esto, se procede a resolver las ecuaciones (3.34) y (3.35) simultáneamente con el método de Newton - Raphson para determinar las fracciones de fase y finalmente se recalculan las composiciones de las fases utilizando las ecuaciones (3.31) - (3.33), continuado este procedimiento iterativamente hasta alcanzar la convergencia. El primer problema que se presenta con el algoritmo anterior radica en que se está suponiendo de antemano la existencia de tres fases sin ningún fundamento, lo que puede originar simplemente que no se encuentre una solución, se encuentre una solución trivial o se encuentre una solución numérica sin "significado físico", como sería calcular fracciones de fase negativas. Para resolver este problema se han propuesto una serie de alternativas, como la propuesta por Michelsen³¹ donde se realiza un análisis de estabilidad a la alimentación del tanque flash para establecer precisamente si es estable. Si el resultado es positivo, el problema del equilibrio queda resuelto teniendo como respuesta una sola fase con propiedades físicas iguales a las de la alimentación; en caso contrario el análisis de estabilidad indica si la energía libre de Gibbs puede disminuir separando la alimentación en dos o más fases. La desventaja que tiene ésta alternativa es que en sí mismo el análisis de estabilidad representa un problema numérico importante, pues es necesario igualmente resolver un sistema de ecuaciones altamente no lineales, al grado de que es necesario utilizar múltiples estimados iniciales tal y como fue señalado por Michelsen mismo.

Además, aún en el caso donde es posible resolver el problema de estabilidad con certeza ^{17,18,19,27,47} no hay garantía de que encontrar la solución físicamente correcta utilizando los resultados del problema de estabilidad como estimados iniciales del problema flash, como ha sido propuesto ^{32,45}.

Otra alternativa para resolver el problema del número de fases presentes en el equilibrio es propuesta por Han ¹⁵ donde se utiliza el hecho de que la suma de las fracciones mol de cualquier fase no presente en el equilibrio es menor a uno, como fue mostrado por Michelsen ³¹. En ésta alternativa se propuso una "variable de fase característica" por cada una de las fases supuestas en el equilibrio, de tal forma que la suma de las fracciones mol de la fase y su variable característica siempre sumen la unidad. Así mediante un proceso de optimización, se buscan los valores mínimos de tales variables características de tal forma que si el valor de alguna de las variables características es mayor que cero se concluye que la fase correspondiente no está presente en el equilibrio. La desventaja principal de ésta propuesta es que nuevamente hay que resolver dos sistemas de ecuaciones no lineales, uno para determinar el número de fases y otro para determinar las composiciones y las fracciones de fase sin que exista garantía matemática de encontrar la solución físicamente correcta.

Finalmente otra alternativa que ha mostrado ser eficiente en términos de confiabilidad y esfuerzo computacional es la propuesta por Nelson ³³, donde se utilizan una serie de criterios basándose en las propiedades de las ecuaciones flash para establecer primero la existencia de una fase, después con otra serie de criterios se determina la presencia de algún equilibrio bifásico y solamente si los criterios anteriores no son satisfechos se procede a la búsqueda de la solución del problema del equilibrio en tres fases, cuatro fases, etc. La argumentación del empleo de este tipo de técnica es la creencia de que la búsqueda de la solución en tres fases, significa esfuerzo computacional innecesario si la solución física corresponde a un equilibrio de dos o una fase; pero como se demuestra en este trabajo, esto es incorrecto pues aun en el caso de no encontrarse una solución con significado físico, la solución en tres fases proporciona información suficiente para establecer cuáles y cuántas son las fases presentes en el equilibrio, siempre que éste corresponda a un número menor de fases.

3.4 Determinación del número y tipo de fases presentes en el equilibrio.

Determinar si una fase como la de la corriente de alimentación del tanque flash, puede dividirse o no en dos o más fases es necesario realizar un análisis de estabilidad, por lo que la ecuación de prueba utilizada por Michelsen para este análisis ³¹ se desarrolla a continuación como un primer paso para establecer los criterios que permitan determinar el número y tipo de fases presentes.

Considerando que la fase analizada se divide infinitesimalmente en dos fases 1 y 2, con un número total de moles $n_0 - \varepsilon$ y ε , respectivamente, la energía libre de Gibbs para la fase 1 en términos de una serie de Taylor, considerando solamente los términos de primer orden es:

$$G(n_0 - \varepsilon) = G(n_0) + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial n_{i0}} \right)_{n_{j0}} (n_{i1} - n_{i0}) \quad (3.40)$$

Ahora bien, como el balance de materia para el componente i exige que

$$n_{i0} = n_{i1} + n_{i2} \quad (3.41)$$

junto con el número de moles del componente i en la fase 2 dado por

$$n_{i2} = x_{i2} \varepsilon \quad (3.42)$$

y recordando la definición (1.27) del potencial químico, la ecuación (3.40) se transforma en :

$$G(n_0 - \varepsilon) = G(n_0) - \varepsilon \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial n_{i0}} \right)_{n_{j0}} x_{i2} = G(n_0) - \varepsilon \sum_{i=1}^N x_{i2} \mu_{i0} \quad (3.43)$$

En el proceso de división, el cambio de energía libre de Gibbs se determina como

$$\Delta G = G(n_0 - \varepsilon) + G(\varepsilon) - G(n_0) = G(\varepsilon) - \varepsilon \sum_{i=1}^N x_{i2} \mu_{i0} \quad (3.44)$$

sin embargo, puesto que la energía libre de Gibbs para la fase 2 puede calcularse con la ecuación (1.57)

$$G(\varepsilon) = \varepsilon \sum_{i=1}^N x_{i2} \mu_{i2} \quad (3.45)$$

la ecuación 3.44 se transforma finalmente en:

$$\Delta G = \varepsilon \sum_{i=1}^N x_{i2} (\mu_{i2} - \mu_{i0}) \quad (3.46)$$

De acuerdo con los criterios de espontaneidad y equilibrio discutidos en los capítulos 1 y 2, la energía libre de Gibbs de la fase en cuestión debe de ser mínima para que la fase sea estable con respecto a su división infinitesimal en una segunda fase de composición x_2 . De aquí que el criterio de estabilidad para una fase determinada sea:

$$F(x) = \sum_{i=1}^N x_i (\mu_i - \mu_{i0}) \geq 0 \quad (3.47)$$

$F(x)$ será no negativa para cualquier composición x si lo es en todos los puntos estacionarios de ΔG , en los cuales se cumple:

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial x_{i2}} \right]_{T,P,\epsilon,x_{j2}} = \left[\frac{\partial(\mu_i - \mu_{i0})}{\partial x_{i2}} \right]_{T,P,\epsilon,x_{j2}} = 0$$

donde la diferenciación es con respecto a las $N - 1$ fracciones mol independientes. Por consiguiente, a partir de la expresión anterior se concluye que,

$$\mu_i - \mu_{i0} = k \quad (3.48)$$

donde k es una constante independiente al componente i . Con la relación anterior la ecuación (3.47) se convierte en

$$F = \sum_{i=1}^N x_i k = k \sum_{i=1}^N x_i = k \geq 0 \quad (3.49)$$

que es un criterio de estabilidad equivalente a la ecuación (3.47). Ahora, al igual que en secciones anteriores, resulta más conveniente escribir este criterio de estabilidad en términos de coeficientes de fugacidad, lo que se logra sustituyendo las ecuaciones (3.4) y (3.6) en la ecuación (3.48), obteniéndose

$$\ln(x_i) + \ln(\phi_i) - \ln(z_i) - \ln(\phi_{i0}) = k \quad (3.50)$$

La ecuación (3.50) puede escribirse en una forma más conveniente para su resolución introduciendo la variable

$$X_i = x_i e^{-k} \quad (3.51)$$

que es una fracción mol corregida, que cumple con

$$x_i = \frac{X_i}{\sum_{j=1}^N X_j} \quad (3.52)$$

y con la que se obtiene

$$\ln(X_i) + \ln(\phi_i) - \ln(z_i) - \ln(\phi_{i0}) = 0 \quad (3.53)$$

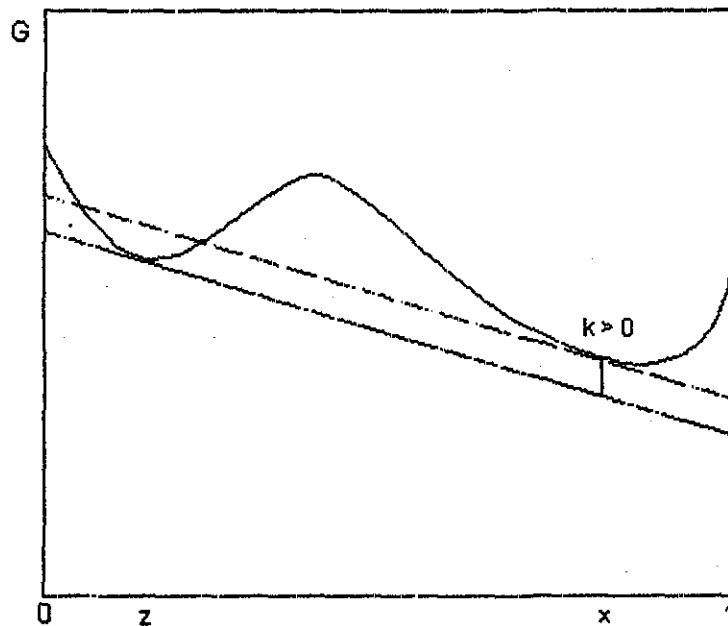


Figura 3.2 Estabilidad de una fase de composición z_1 para un sistema binario

Finalmente, las ecuaciones (3.51) - (3.53) son las ecuaciones de trabajo para la prueba de estabilidad de una fase. Las composiciones X en los puntos estacionarios se determinan resolviendo (3.52) y (3.53) y los valores de k en estos puntos con la (3.51). Si en todos los puntos estacionarios se cumple $k \geq 0$, entonces la fase en cuestión es estable; en caso contrario, la fase es inestable y tenderá a dividirse en dos o más fases. Gráficamente k representa la distancia entre los hiperplanos tangentes a la superficie de la energía de Gibbs molar en z y x , tal y como se muestra en la Figura 3.2 donde se representa el caso correspondiente para $k > 0$. Las Figuras 2.2 y 2.7 del capítulo 2, corresponden a casos donde $k = 0$.

El análisis de estabilidad puede realizarse independientemente al problema flash con el fin de evitarlo o para obtener un estimado de las composiciones y fases presentes en el equilibrio ^{27 29,31 32,45,47 49}. Sin embargo, las relaciones utilizadas en el análisis de estabilidad tienen una

implicación directa en el problema flash, con lo que se vuelve innecesario realizar tal análisis para los fines mencionados. La afirmación anterior surge primero de escribir la ecuación (3.50) de una forma más familiar en términos de la composición de un vapor como:

$$y_i = e^k \frac{\phi_i^0}{\phi_i} z_i = e^k K_i^0 z_i \quad (3.54)$$

que es análoga a las ecuaciones (3.11) y (3.12) para el caso del EVLL y a partir de la cual se obtiene la siguiente relación.

$$\frac{\sum_{i=1}^N y_i}{e^k} = \sum_{i=1}^N K_i^0 z_i = \frac{1}{e^k} \quad (3.55)$$

donde se observa que si $k = 0$, entonces se debe cumplir que

$$\sum_{i=1}^N K_i^0 z_i - 1 = 0 \quad (3.56)$$

y si $k > 0$ entonces

$$\sum_{i=1}^N K_i^0 z_i - 1 < 0 \quad (3.57)$$

De acuerdo con el análisis de estabilidad, una fase de composición z es estable si $k \geq 0$ por lo que las ecuaciones (3.56) y (3.57) son criterios alternativos de estabilidad. Ahora bien, si las ecuaciones flash se replantean para un equilibrio líquido - vapor ($\beta_1 = 0$), la ecuación (3.34) se transforma en:

$$F_1(\alpha) = \sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i^{VL_2} - 1)}{1 + \alpha (K_i^{VL_2} - 1)} \quad (3.58)$$

que al evaluarla en el límite $\alpha \rightarrow 0$, donde las ecuaciones de análisis de estabilidad son válidas, se tiene:

$$F_1(0) = \sum_{i=1}^N K_i^{VL_2} z_i - 1 \quad (3.59)$$

que es la misma expresión del lado izquierdo de las ecuaciones (3.56) y (3.57). Por consiguiente, si la ecuación flash (3.58), evaluada en el límite de existencia de una fase vapor, es

igual o menor a cero, la fase de composición z es estable con respecto a la formación del vapor, o simplemente no hay formación de vapor, pero como la ecuación (3.58) se planteó para la posible existencia de un vapor y un líquido como máximo, entonces la fase estable debe corresponder a una fase líquida. Ahora bien, en el caso de que la ecuación (3.58) sea igual a cero, se tendrá un líquido en el límite de estabilidad del vapor o un líquido saturado dado precisamente por el valor de α igual a cero, pero si la ecuación (3.58) es menor a cero, la única posibilidad de encontrar un valor de α que iguale la ecuación (3.58) a cero es

$$\alpha < 0 \quad (3.60)$$

puesto que las ecuaciones flash son monótonas, imposibilitando la solución en otro dominio de α , tal y como se muestra en la Figura 3.3. La ecuación (3.60) en el caso del problema flash líquido - vapor, no puede significar otra cosa que la existencia de líquido estable subenfriado. Sobre la base de lo anterior se puede concluir que **una fase es inestable o está ausente del problema de equilibrio bifásico si la fracción de fase correspondiente es negativa.**

El empleo de fracciones de fase negativas como indicadores de la ausencia de una fase determinada en el problema flash líquido - vapor fue propuesto originalmente por Whitson y Michelsen⁵¹ bajo el nombre de "Flash Negativo" y ampliada posteriormente por Barragán y Bazúa¹, quienes demostraron la generalidad de la técnica aplicándola exitosamente al equilibrio líquido - líquido. En estos trabajos se muestra que las asíntotas de la ecuación (3.58) mostradas gráficamente en la Figura 3.3, están determinadas por:

$$\psi_{min} = \frac{1}{1 - K_{max}^{12}} \quad (3.61)$$

$$\psi_{max} = \frac{1}{1 - K_{min}^{12}} \quad (3.62)$$

donde ψ es la fracción de fase independiente en la ecuación flash para un equilibrio bifásico. Estos trabajos también muestran que la ecuación flash para el equilibrio bifásico puede tener tantas raíces como componentes presentes en el sistema, de las cuales sólo la comprendida entre los límites establecidos por las ecuaciones (3.61) y (3.62) proporciona valores positivos de las fracciones mol (ecuaciones 3.31 - 3.33). Una desventaja de ésta técnica surge cuando el valor de la raíz está muy próxima a alguna de las asíntotas, donde las pendientes de las rectas tangentes tienden a $\pm\infty$, y puesto que estas rectas tangentes son utilizadas por el método de Newton - Raphson, el resultado puede ser inestabilidad del algoritmo o la proyección de la fracción de fase a un dominio donde se

obtengan valores negativos de las fracciones mol. Para resolver este problema, Barragán y Bazúa¹ restringieron el dominio de la fracción de fase utilizando las siguientes relaciones.

$$\psi_{min} = \frac{0.7}{1 - K_{max}^{12}} \quad (3.63)$$

$$\psi_{max} = 1 + 0.7 \left(\frac{1}{1 - K_{min}^{12}} - 1 \right) \quad (3.64)$$

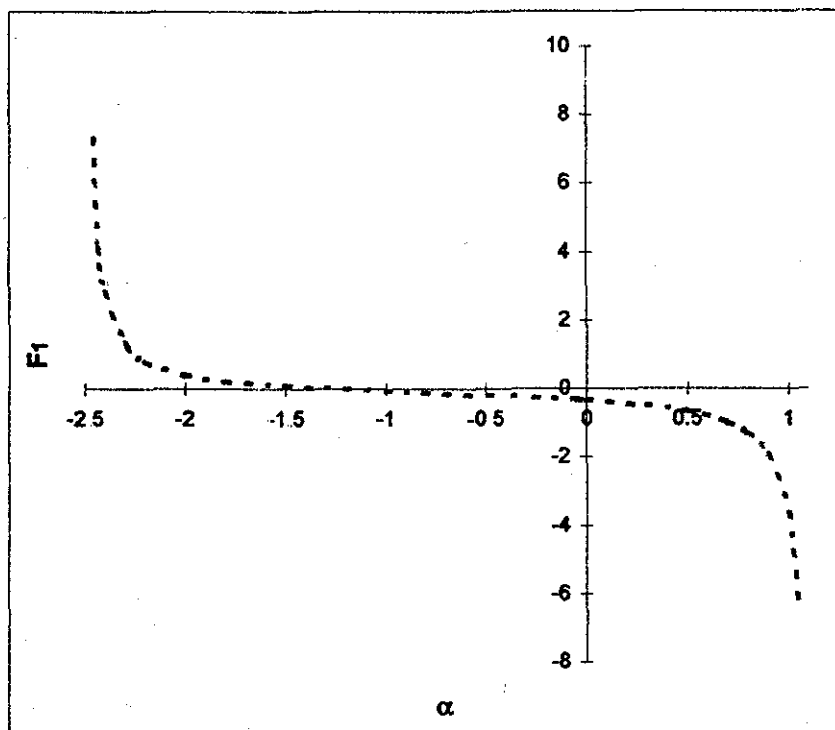


Figura 3.3. Ecuación flash para equilibrio bifásico donde la raíz de la función es negativa.

Otra característica establecida por Barragán y Bazúa sobre la técnica, consiste en el hecho que la ecuación flash para equilibrio bifásico no siempre tiene alguna raíz que permita obtener valores positivos de las fracciones mol, situación que se presenta cuando todas las constantes de equilibrio son menores o mayores a uno. El rasgo más importante de las modificaciones introducidas por Barragán y Bazúa consiste en la utilización de la fracción de fase dentro de los límites impuestos por las ecuaciones (3.63) y (3.64) aún en el caso que de ésta no sea una raíz de la ecuación flash, siendo suficiente garantizar que la fracción de fase esté en la zona correcta de acuerdo con lo establecido previamente con la ecuación (3.60).

Aunque la discusión anterior se basa en equilibrios bifásicos, éstos resultados se puede generalizar a cualquier problema flash multifásico dada la siguiente expresión

$$G - G_0 = \sum_{j=1}^{\pi} \sum_{i=1}^N x_{ij} n_{Tj} \mu_{ij} - \sum_{i=1}^N n_{i0} \mu_{i0} = \sum_{j=1}^{\pi} n_{Tj} \left(\sum_{i=1}^N x_{ij} (\mu_{ij} - \mu_{i0}) \right) = \sum_{j=1}^{\pi} n_{Tj} F_j = \sum_{j=1}^{\pi} n_{Tj} k_j \quad (3.65)$$

que muestra que una fase es estable en el equilibrio multifásico si lo es con respecto a todos los posibles equilibrios bifásicos; es decir, si $k_j \geq 0$. Consecuentemente, en el caso del EVLL, el vapor estará ausente si el líquido 1 y el líquido 2 son estables con respecto a la formación del vapor, el líquido 1 estará ausente si el vapor y el líquido 2 son estables con respecto a la formación del líquido 1 y, finalmente, el líquido 2 estará ausente si el vapor y el líquido 1 son estables con respecto a la formación del líquido 2, todo esto de acuerdo con los criterios de estabilidad (3.56) y (3.57). Ahora bien, el hecho de que $k_j < 0$ no significa que la fase j este presente en el equilibrio. Lo anterior se debe a que el análisis de estabilidad sólo indica si la energía libre de Gibbs puede disminuir separando la alimentación en dos fases determinadas, pero no garantiza que la energía libre de Gibbs total resultante corresponda a un mínimo global, tal y como se muestra en la Figura 3.4.

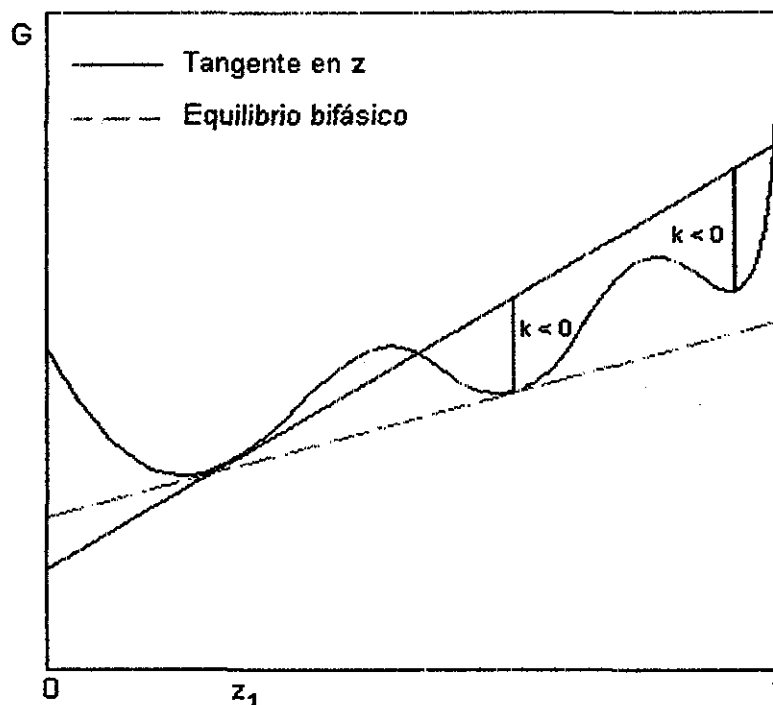


Figura 3.4. Inestabilidad de un sistema binario de composición z_1 .

Con base a lo discutido anteriormente, al resolver numéricamente las ecuaciones (3.34) y (3.35) para el EVLL con el método de Newton - Raphson multivariable, se pueden construir regiones en el plano cartesiano indicando la ausencia de una fase y las posibles fases presentes en el equilibrio, dependiendo del signo y valor de las fracciones de fase calculadas. El diagrama resultante

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

se muestra en la Figura 3.5 donde los tres posibles equilibrios bifásicos son vapor - líquido 1, vapor - líquido 2 y líquido 1 - líquido 2; el primero de ellos ubicado sobre las ordenadas entre 0 y 1, el segundo sobre las abscisas entre 0 y 1 y el tercero sobre la línea de -45° entre 1 y 1. El equilibrio trifásico se ubica en la región encerrada por el triángulo rectángulo formado por los tres segmentos de rectas donde se ubican los equilibrios bifásicos. En esta región, las tres fracciones de fase son positivas y menores o iguales a 1. Ahora bien, puesto que $\alpha < 0$ indica la ausencia del vapor en el problema de equilibrio, en los cuadrantes II y III sólo puede existir líquido 1 y / o líquido 2. Similarmente en los cuadrantes III y IV sólo puede existir vapor y / o líquido 2 puesto que $\beta_1 < 0$. Finalmente, en el cuadrante I pueden existir vapor y / o líquido 1, en la región definida por la siguiente expresión.

$$\beta_1 \geq 1 - \alpha \quad (3.66)$$

donde se cumple $\beta_2 < 0$ puesto que

$$\beta_2 = 1 - \alpha - \beta_1 \quad (3.67)$$

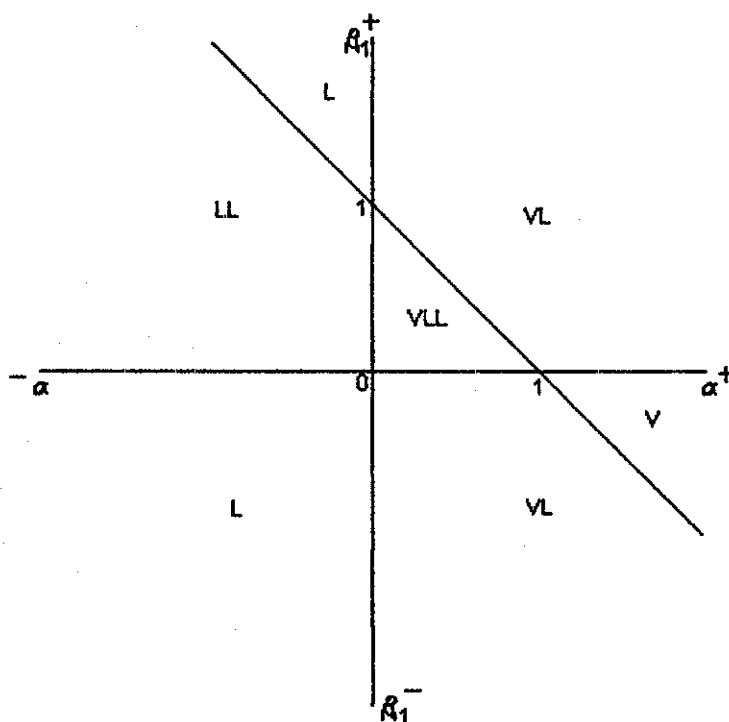


Figura 3.5. Número y tipo de fases presentes en equilibrio para en el problema flash VLL.

Una vez eliminada alguna de las fases del problema flash VLL, el problema se transforma en un problema flash bifásico, que en el presente trabajo se resuelve empleando el programa de

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

equilibrio de fases conocido como EQFASES, desarrollado por Barragán ², en el cual se emplean las técnicas discutidas anteriormente para el problema flash bifásico.

Al igual que en el caso bifásico, en el problema flash VLL las fracciones de fase calculadas que proporcionan fracciones mol positivas están restringidas a un dominio, este dominio se obtiene a partir de la ecuación (3.39).

$$D_i = 1 + \alpha(K_i^{V_{L2}} - 1) + \beta_1(K_i^{L_{L2}} - 1) > 0 \quad (3.39)$$

que se transforma en

$$\beta_1 < \left(\frac{K_i^{V_{L2}} - 1}{1 - K_i^{L_{L2}}} \right) \alpha + \frac{1}{1 - K_i^{L_{L2}}} \quad \text{para } K_i^{L_{L2}} < 1 \quad (3.68)$$

$$\beta_1 > \left(\frac{K_i^{V_{L2}} - 1}{1 - K_i^{L_{L2}}} \right) \alpha + \frac{1}{1 - K_i^{L_{L2}}} \quad \text{para } K_i^{L_{L2}} > 1 \quad (3.69)$$

Como se observa en las ecuaciones (3.68) y (3.69), el dominio es función de α y de un compuesto i en particular, por lo que construir *a priori* el polígono de tal dominio no resulta conveniente para este caso.

De la misma forma que en el caso bifásico, en el problema flash VLL puede presentarse el caso que las ecuaciones flash (3.34) y (3.35) no tengan una solución que proporcione valores positivos de la fracción mol o que la solución se encuentre cerca de las asíntotas dadas por las ecuaciones (3.68) y (3.69) con los consecuentes problemas de inestabilidad o proyección de la solución a zonas donde las fracciones mol son negativas. Sin embargo, se pueden establecer criterios que determinen las posibles fases en equilibrio sin tener que resolver las ecuaciones flash, evitando en principio los problemas numéricos. Para encontrar estos criterios se parte de la implementación del método de Newton - Raphson multivariable para resolver las ecuaciones (3.34) y (3.35), que consiste en linealizar las ecuaciones utilizando series de Taylor hasta los términos de primer orden, transformando el sistema de ecuaciones no lineales en un sistema de ecuaciones lineales

$$\Delta \psi = \begin{bmatrix} \Delta \alpha \\ \Delta \beta_1 \end{bmatrix} \quad (3.70) \quad F = \begin{bmatrix} -F_1 \\ -F_2 \end{bmatrix} \quad (3.71)$$

$$\Delta \alpha = \alpha_{i+1} - \alpha_i \quad (3.72) \quad \Delta \beta_1 = \beta_{1i+1} - \beta_{1i} \quad (3.73)$$

$$J\Delta\psi = F \quad (3.74) \quad J = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial F_1}{\partial \alpha}\right)_{\beta_1} & \left(\frac{\partial F_1}{\partial \beta_1}\right)_\alpha \\ \left(\frac{\partial F_2}{\partial \alpha}\right)_{\beta_1} & \left(\frac{\partial F_2}{\partial \beta_1}\right)_\alpha \end{bmatrix} \quad (3.75)$$

donde la ecuación (3.74) es el sistema de ecuaciones lineales, la ecuación (3.75) es el Jacobiano evaluado en las fracciones de fase de la iteración anterior (α_i y β_{i1}), la ecuación (3.71) el vector columna de las funciones evaluadas en las mismas fracciones de fase y la ecuación (3.70) el vector columna de variables independientes. Utilizando la regla de Cramer para resolver el sistema de ecuaciones lineales anterior se obtiene

$$\Delta\alpha = \frac{|J_\alpha|}{|J|} \quad (3.76)$$

$$\Delta\beta_1 = \frac{|J_{\beta_1}|}{|J|} \quad (3.77)$$

$$|J| = \left(\frac{\partial F_1}{\partial \alpha}\right)_{\beta_1} \left(\frac{\partial F_2}{\partial \beta_1}\right)_\alpha - \left(\frac{\partial F_1}{\partial \beta_1}\right)_\alpha \left(\frac{\partial F_2}{\partial \alpha}\right)_{\beta_1} \quad (3.78)$$

$$|J_\alpha| = -F_1 \left(\frac{\partial F_2}{\partial \beta_1}\right)_\alpha + F_2 \left(\frac{\partial F_1}{\partial \beta_1}\right)_\alpha \quad (3.79)$$

$$|J_{\beta_1}| = F_1 \left(\frac{\partial F_2}{\partial \alpha}\right)_{\beta_1} - F_2 \left(\frac{\partial F_1}{\partial \alpha}\right)_{\beta_1} \quad (3.80)$$

donde $|J|$ es el determinante del Jacobiano. Ahora bien, si los estimados iniciales de las fracciones de fase se toman sobre la línea correspondiente al equilibrio líquido 1 - líquido 2, (ordenadas entre 0 y 1) entonces $\Delta\alpha \leq 0$. Si no hay solución en la región de tres fases, pero como se puede demostrar que $|J| \geq 0$ para estos sistemas de ecuaciones (apéndice C), entonces se debe cumplir

$$|J_\alpha| = -F_1 \left(\frac{\partial F_2}{\partial \beta_1}\right)_\alpha + F_2 \left(\frac{\partial F_1}{\partial \beta_1}\right)_\alpha \leq 0 \quad (3.81)$$

Similarmente, si los estimados iniciales de las fracciones de fase se toman sobre la línea correspondiente al equilibrio vapor - líquido 2 (abscisas entre 0 y 1), entonces $\Delta\beta_1 \leq 0$, si no hay solución en la región de tres fases, por lo que se debe cumplir:

$$|J_{\beta_1}| = F_1 \left(\frac{\partial F_2}{\partial \alpha} \right)_{\beta_1} - F_2 \left(\frac{\partial F_1}{\partial \alpha} \right)_{\beta_1} \leq 0 \quad (3.82)$$

Finalmente, si los estimados de las fracciones de fase se toman sobre la línea correspondiente al equilibrio vapor - líquido 1 (línea de -45° entre 1 y 1), entonces $\Delta\beta_2 \leq 0$, si no hay solución en la región de tres fases, por lo que análogamente se debe cumplir que

$$|J_{\alpha}| + |J_{\beta_1}| = F_1 \left[\left(\frac{\partial F_2}{\partial \alpha} \right)_{\beta_1} - \left(\frac{\partial F_2}{\partial \beta_1} \right)_{\alpha} \right] + F_2 \left[\left(\frac{\partial F_1}{\partial \beta_1} \right)_{\alpha} - \left(\frac{\partial F_1}{\partial \alpha} \right)_{\beta_1} \right] \geq 0 \quad (3.83)$$

Los criterios (3.81) - (3.83) para establecer la no - existencia de una fase en el EVLL, son consistentes con los criterios establecidos por Nelson³³ para la existencia de equilibrios bifásicos. Para el equilibrio vapor - líquido 2 Nelson establece que $F_1(\alpha,0) = 0$ si $0 < \alpha < 1$ con $F_2(\alpha,0) < 0$, por lo que al evaluar la ecuación (3.82) en este mismo punto se tiene

$$-F_2 \left(\frac{\partial F_1}{\partial \alpha} \right)_{\beta_1} \leq 0 \quad (3.84)$$

que, de acuerdo con la ecuación (3.36),

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial \alpha} \right)_{\beta_1} < 0 \quad (3.85)$$

mostrando que la única forma de satisfacer la ecuación (3.84) es precisamente que $F_2(\alpha,0) \leq 0$, con lo que se demuestra la consistencia del criterio (3.82) con el equilibrio vapor - líquido 2. En forma similar, se puede demostrar la consistencia de la ecuación (3.81) con el equilibrio líquido 1 - líquido 2 y de la (3.83) con el equilibrio vapor - líquido 1. Consecuentemente un conjunto de criterios para establecer el tipo de fases presentes en el problema flash VLL sería el resumido en la Tabla 3.1.

Los criterios de la Tabla 3.1, evitan en principio la búsqueda de una solución de las ecuaciones (3.34) y (3.35) fuera del dominio de tres fases dado por el triángulo rectángulo de la Figura 3.5, pero el uso de estos criterios significa imponer límites físicamente aceptables entre 0 y 1, lo que de acuerdo con nuestra experiencia es desventajoso cerca de las fronteras de fase. Además las composiciones obtenidas en la solución de las ecuaciones de (3.34) y (3.35) son excelentes estimados iniciales para el subsecuente problema flash bifásico a resolver. Por las razones anteriores en el presente trabajo se optó por un enfoque mixto; es decir, primero se busca la solución de las ecuaciones (3.34) y (3.35) dentro de los límites impuestos por las ecuaciones (3.68) y (3.69) utilizando el resultado para determinar el número y tipo de fases presentes en el equilibrio, y solamente si no se encuentra la solución se recurre a los criterios de las ecuaciones (3.81) - (3.83) para alcanzar tal objetivo.

Aunque la discusión en las secciones anteriores se centró principalmente en el EVLL, la aplicación al ELLL es directa, dado que las ecuaciones (3.34) y (3.35) y los criterios (3.81) - (3.83) son independientes de la forma en que se calcula o definen las constantes de equilibrio. Así, las únicas modificaciones que es necesario realizar para la aplicación al ELLL es cambiar las ecuaciones (3.11) y (3.12) por

$$x_{i3} = K_i^{L_2 L_1} x_{i1} \quad (3.86)$$

$$x_{i3} = K_i^{L_2 L_2} x_{i2} \quad (3.87)$$

y la fracción de fase α por la fracción de fase

$$\beta_3 = \frac{L_3}{F} \quad (3.88)$$

en las ecuaciones flash (3.31) - (3.35) y los criterios (3.81) - (3.83).

Tabla 3.1 Criterios para establecer el tipo de fases presentes en el equilibrio en el problema flash

VLL

α_0	β_{10}	Criterio	Fases posibles
0.0	$0 < y < 1$	$ J_\alpha \leq 0$	$L_1 - L_2$
$0 < y < 1$	0.0	$ J_{\beta_1} \leq 0$	$V - L_2$
$0 < y < 1$	$0 < y < 1$	$ J_\alpha + J_{\beta_1} \geq 0$	$V - L_1$

Si bien los problemas flash de más de tres fases en equilibrio no están contemplados dentro de los objetivos de este trabajo, los argumentos y conclusiones de las secciones anteriores se pueden aplicar a cualquier problema flash de más de tres fases en equilibrio utilizando las siguientes ecuaciones análogas a las (3.31) - (3.39):

$$D_i = 1 + \sum_{j=1}^{\pi} \psi_j (K_i^{jp} - 1)(1 - \delta_{jp}) \quad (3.89)$$

$$F_i = \sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i^{lp} - 1)}{D_i} \quad \forall i \neq p \quad (3.90)$$

$$x_{ij} = \frac{z_i K_i^{jp}}{D_i} \quad \forall j \neq p \quad (3.91)$$

$$x_{ip} = \frac{z_i}{D_i} \quad (3.92)$$

$$\left(\frac{\partial F_i}{\partial \psi_j} \right)_{\psi_q} = - \sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i^{lp} - 1)(K_i^{jp} - 1)}{D_i^2} \quad (3.93)$$

y criterios análogos a los (3.81) - (3.83) de la forma:

$$\Delta \psi_j = |J_{\psi_j}| \leq 0 \quad (3.94)$$

sí el $|J| \geq 0$, o en caso contrario

$$\Delta \psi_j = \frac{|J_{\psi_j}|}{|J|} \leq 0 \quad (3.95)$$

3.5 Solución trivial.

Además de la identificación del número y tipo de fases presentes en el equilibrio, las ecuaciones flash que emplean constantes de equilibrio, calculadas con ecuaciones de estado adolecen de otra desventaja computacional conocida como solución trivial^{210,11}, que se presenta cuando se obtiene una solución donde las propiedades de las fases calculadas son idénticas sin que esta solución represente un estado de equilibrio. Este problema se presenta cuando las condiciones de temperatura, presión y composición en una iteración determinada incursionan en zonas donde de

acuerdo con la ecuación de estado sólo existe una fase, cuando el cálculo de las constantes de equilibrio requiere de dos fases distintas.

Para evitar el problema de la solución trivial se ha puesto énfasis en la necesidad de utilizar estimados iniciales de las constantes de equilibrio de "buena calidad" ^{32,51} o en el caso donde sólo se permiten fracciones de fase entre cero y uno se ha recurrido al monitoreo de la energía libre de Gibbs, forzándola a disminuir en cada iteración ^{31,32,51}. Asimismo, se ha recurrido a la utilización de las raíces complejas o sus módulos de las ecuaciones de estado cúbicas para definir una fase hipotética ²². Otra estrategia propuesta por Mathias e incorporada al simulador de procesos ASPEN ²⁴, es la conocida como extrapolación de fases. Esta técnica ha sido desarrollada y exitosamente probada por Barragán ² en equilibrios bifásicos utilizando ecuaciones de estado cúbicas, incorporándola al programa de equilibrio de fases conocido como EQFASES (apéndice B), cuyas rutinas de cálculo son utilizadas en el presente trabajo para la extrapolación.

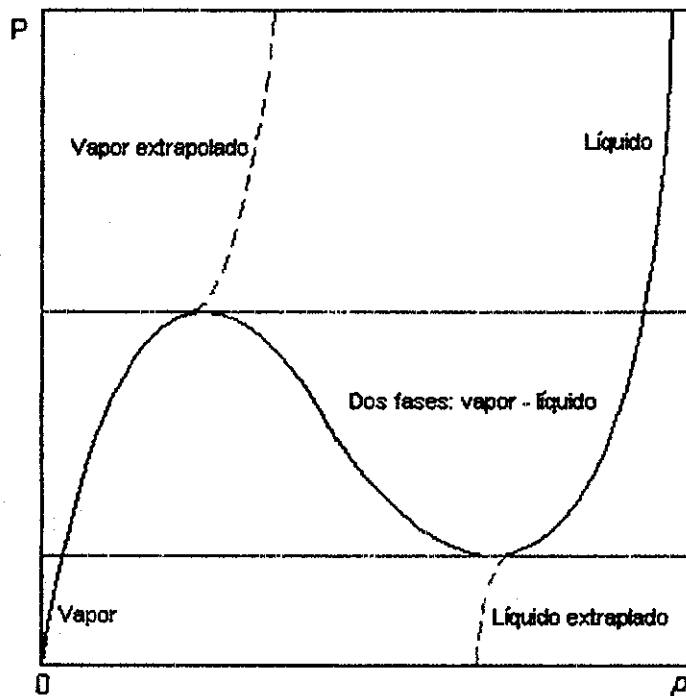


Figura 3.6. Extrapolación de fases

A grandes rasgos, la extrapolación de fases consiste en "inventar" una pseudo fase donde la ecuación de estado cúbica sólo predice una, con el objetivo de contar en todo momento con dos fases perfectamente diferenciadas: la predicha por la ecuación de estado cúbica y la extrapolada. Esto se puede hacer porque las propiedades obtenidas de esta pseudo fase sólo son utilizadas durante las iteraciones con el fin de facilitar la convergencia, siendo desechadas en el cálculo final junto con la fase correspondiente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la Figura 3.6 se muestra una isoterma clásica de una ecuación de estado cúbica, donde se observa que sólo en el intervalo intermedio de presiones se cuenta con tres raíces reales y positivas; la raíz mayor corresponde a la densidad de un líquido, la menor a la densidad de un vapor y la intermedia carece de significado físico (apéndice B). En los intervalos de presión situados por encima y por debajo de este intervalo intermedio sólo se cuenta con un valor de la densidad siendo necesaria en estas regiones la extrapolación de fases.

3.6 Inicialización de incógnitas

La estrategia de inicialización de composiciones utilizada en el presente trabajo es la propuesta por Barragán y Bazúa ^{1,2} para resolver los problemas flash líquido - vapor y líquido - líquido con el enfoque de flash negativo

Para estimar la composición de la fase vapor se supone a la fase vapor como un gas ideal y a la solución líquida como ideal de acuerdo con la ley de Raoult; es decir, la constante de equilibrio inicial esta dada por

$$K_i^{VL} = \frac{P_i^0}{P} = \frac{P_{ci} e^{5.3727(1+\omega_i)\left(1-\frac{T_{ci}}{T}\right)}}{P} \quad (3.96)$$

Con ésta constante de equilibrio y una $\alpha = 0.5$ se evalúa la ecuación (3.58) y su derivada:

$$\frac{dF_1}{d\alpha} = F_1 = - \sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i^{VL} - 1)^2}{[1 + \alpha (K_i^{VL} - 1)]^2} \quad (3.97)$$

para calcular la α_0 de inicialización con:

$$\alpha_0 = 0.5 - \frac{F_1}{F_1'} \quad (3.98)$$

Con el valor de α_0 calculado con la ecuación (3.98), la composición inicial de la fase vapor se determina utilizando la ecuación (3.31) para un problema flash vapor - líquido ($\beta_1 = 0$)

$$y_{i0} = \frac{z_i K_i^{VL}}{1 + \alpha_0 (K_i^{VL} - 1)} \quad (3.99)$$

Para estimar la composición de las fases líquidas la estrategia propuesta por Barragán y Bazúa ¹ parte del concepto de componentes clave, que establece que la responsabilidad de la inmiscibilidad entre dos fases líquidas recae en dos componentes, conocidos precisamente como componentes clave. Además, la estrategia establece que los componentes clave depende de la composición global z .

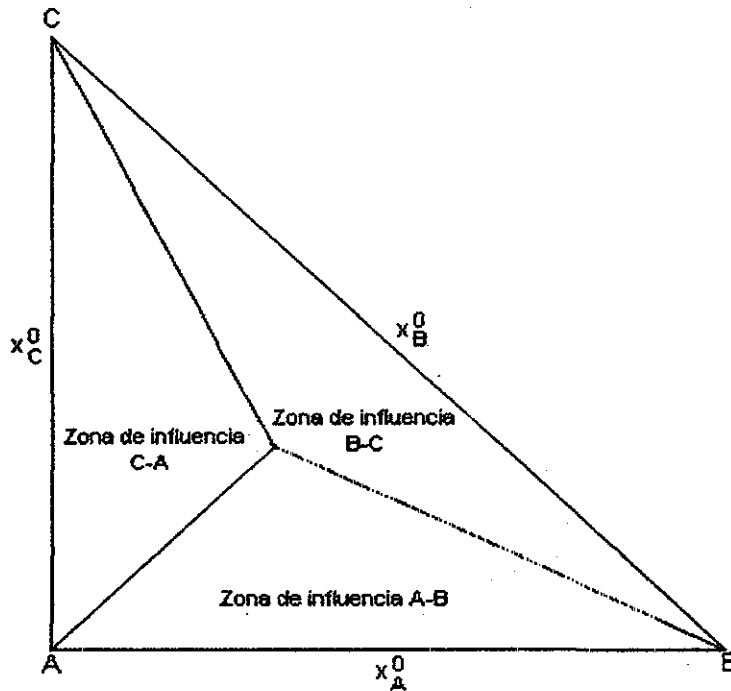


Figura 3.7. Zonas de influencia de los componentes clave en el equilibrio líquido - líquido

Para establecer la zona en la cual dos componentes son los responsables de la inmiscibilidad, un diagrama de triángulo rectángulo para un sistema ternario A, B y C como el de la Figura 3.7 es dividido en tres zonas de influencia (una por cada par de componentes) utilizando las siguientes ecuaciones

$$x_A^0 = \frac{1}{1 + \lambda_{CA}/\lambda_{CB}} \quad (3.100)$$

$$x_B^0 = \frac{1}{1 + \lambda_{AB}/\lambda_{AC}} \quad (3.101)$$

$$x_C^0 = \frac{1}{1 + \lambda_{BC}/\lambda_{BA}} \quad (3.102)$$

$$\lambda_{ij} = \frac{K_i^{L_1 L_2}}{K_j^{L_1 L_2}} \geq 1 \quad (3.103)$$

donde λ_{ij} el coeficiente de reparto o distribución para los componentes i y j entre las dos fases líquidas 1 y 2. Para determinar las constantes de equilibrio utilizadas en la ecuación (3.103), se

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

construyen fases líquidas hipotéticas 1 y 2, de tal forma que en una fase el componente i tenga una fracción mol igual a 0.98 y los componentes restantes una la fracción mol conjunta de 0.02. Similarmente, en la otra fase el componente j tendrá una fracción mol igual a 0.98 y los componentes restantes una fracción mol conjunta de 0.02. La pareja de componentes clave se identifica de acuerdo a la localización de la composición global z en una de las zonas de influencia construidas.

Para situaciones donde se tienen sistemas de más de tres componentes se construyen todos los subsistemas ternarios posibles, llevándose a cabo para cada uno ellos el procedimiento descrito anteriormente. La composición global de cada uno de estos subsistemas se calcula normalizando la composición original de los tres componentes del subsistema y excluyendo la composición de los componentes restantes del sistema. Finalmente, los componentes clave que con más frecuencia aparecen en los subsistemas son los seleccionados como los componentes clave del sistema.

Las estrategias anteriores para determinar las composiciones iniciales de las fases se han implementado en el programa de equilibrio de fases EQFASES², cuyas rutinas de cálculo son las utilizadas en el presente trabajo.

En el caso de la fracción de fase β_1 se utiliza la siguiente expresión para calcular su valor inicial (β_{10}).

$$\beta_{10} = \frac{1 - \alpha_0}{2} \quad (3.104)$$

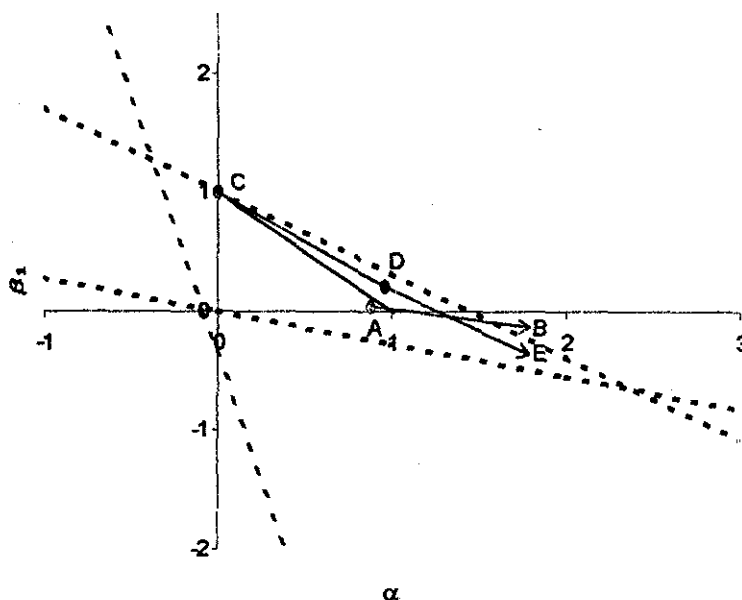


Figura 3.8. Inicialización de las fracciones de fase para las ecuaciones flash VLL

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Aunque las ecuaciones (3.98) y (3.104) proporcionan razonables estimados iniciales de las fracciones de fase en cuanto a la tendencia de la solución final, lamentablemente no se puede garantizar que estos u otros estimados iniciales conduzcan a la convergencia de las ecuaciones flash, tal y como se ejemplifica en la Figura 3.8, donde se muestra como las fracciones de fase calculadas con las ecuaciones (3.98) y (3.104) (punto A), conducen en la primer iteración a unas fracciones de fase (punto B) fuera del dominio de composiciones positivas, dominio indicado en la figura por las líneas punteadas. Sin embargo, en la misma figura se muestra como los estimados iniciales de las fracciones de fase dados por el punto C conducen a la solución de convergencia dentro del dominio de composiciones positivas (punto E). Con base a lo anterior, en el presente trabajo se reinician las fracciones de fase cada vez una iteración se sale del dominio de composiciones positivas. Los puntos utilizados para la reinicialización de las fracciones de fase son los vértices del triángulo rectángulo de la zona de tres fases y los puntos medios de los lados del mismo triángulo. Si con los anteriores valores iniciales de las fracciones de fase no se encuentra una solución dentro del dominio de composiciones positivas, entonces se abandona la búsqueda de la solución y se utilizan los criterios de la Tabla 3.1 para estimar las posibles fases en el equilibrio.

3.7 Algoritmo de cálculo.

De acuerdo con el análisis de grados de libertad del capítulo 2, si se especifican las $N+2$ variables de la alimentación del tanque flash, sólo es necesario especificar dos variables adicionales, que en el presente trabajo son la temperatura (T) y la presión (P). Una vez hecho esto, se propone la siguiente estrategia para resolver el problema de equilibrio con un número máximo de fases fluidas de tres.

1. Inicializar las incógnitas.
2. Calcular de los coeficientes de fugacidad de cada componente en cada una de las tres fases supuestas en equilibrio (VLL o LLL), utilizando alguna ecuación de estado cúbica (apéndice B).
3. Determinar las $3N$ constantes de equilibrio utilizando la ecuación (3.8).
4. Probar el criterio de convergencia dado por la siguiente expresión

$$\Gamma = \sum_{i=1}^N \left(\left| y_i - K_i^{VLL} x_{i1} \right| + \left| y_i - K_i^{VLL} x_{i2} \right| + \left| x_{i1} - K_i^{LLL} x_{i2} \right| \right) < 1E-4 \quad (3.105)$$

En el caso del ELLL, los dos primeros términos de la desigualdad (3.105) se sustituyen por las relaciones de equilibrio dadas por las ecuaciones (3.86) y (3.87).

Si la desigualdad (3.105) se satisface, entonces se procede a determinar la naturaleza de las fases presentes en el equilibrio con base a lo discutido para la Figura 3.5, con la excepción de que en

caso de dos fracciones de fase negativas sólo se descarta la más negativa y se procede a resolver el problema flash bifásico correspondiente, utilizando las composiciones calculadas como estimados iniciales.

En caso de que la desigualdad (3.105) no se satisfaga, se procede a calcular las fracciones de fase en un ciclo interno tal y como se explica a continuación.

5. Calcular las fracciones de fase resolviendo las ecuaciones (3.34) y (3.35) con el método de Newton – Raphson multivariable, utilizando la estrategia de inicialización discutida para la Figura 3.8 y como función error la norma euclidiana de las funciones:

$$\sqrt{[F_1(\alpha, \beta_1)]^2 + [F_2(\alpha, \beta_1)]^2} < 1E-5 \quad (3.106)$$

Si no se alcanza la convergencia dentro del dominio de composiciones positivas se recurre a los criterios de la Tabla 3.1 evaluados en los puntos medios de los lados del triángulo rectángulo de la zona de tres fases para establecer el equilibrio bifásico a resolver utilizando la ecuación flash correspondiente

$$F_1(\alpha, 0) = \sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i^{V_2} - 1)}{1 + \alpha (K_i^{V_2} - 1)} = 0 \text{ para } V-L_2 \quad (3.107)$$

$$F_2(0, \beta_1) = \sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i^{L_2} - 1)}{1 + \beta_1 (K_i^{L_2} - 1)} = 0 \text{ para } L_1-L_2 \quad (3.108)$$

$$F_1(\alpha, 1-\alpha) - F_2(\alpha, 1-\alpha) = \sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i^{V_2} - K_i^{L_2})}{1 + \alpha (K_i^{V_2} - 1) + (1-\alpha) (K_i^{L_2} - 1)} = 0 \text{ para } V-L_1 \quad (3.109)$$

Las ecuaciones anteriores se resuelven para la fracción de fase correspondiente cuidando que ésta se encuentre dentro de los límites establecidos por las ecuaciones (3.61) y (3.62). Si tampoco se encuentra un valor de convergencia para el caso bifásico, se utilizan las fracciones de fase calculadas al resolver las ecuaciones (3.34) y (3.35) que proporcionaron el valor más pequeño de la función error. Las fracciones de fase determinadas de alguna de las tres formas anteriores son las utilizadas para recalculer las composiciones de todas las fases tal y como se explica en el punto 6.

En cada ocasión que se recurre a los criterios de la Tabla 3.1, se realiza un registro del equilibrio bifásico resultante para su cotejo en el siguiente cálculo de las fracciones de fase, de tal forma que si se registra el mismo equilibrio bifásico un número determinado de veces consecutivas, sin obtener la convergencia de las ecuaciones (3.34) y (3.35) en el mismo número de veces consecutivas se abandona la búsqueda iterativa del equilibrio trifásico y se procede a resolver el equilibrio bifásico resultante. Si dos de los criterios de la Tabla 3.1 se cumplen simultáneamente, no

se utiliza ninguno de ellos para establecer el posible equilibrio bifásico sino que se recurren a la posición en el plano cartesiano de la Figura 3.5 de las fracciones de fase calculadas al resolver las ecuaciones (3.34) y (3.35) que proporcionaron el valor más pequeño de la norma euclidiana de las funciones para establecer el posible equilibrio bifásico.

6. Calcular nuevas fracciones mol en las tres fases utilizando las ecuaciones (3.31), (3.32) y (3.33) y las fracciones de fase calculadas en el punto 5. Estas composiciones normalmente no cumplen con el requisito de sumar la unidad (ecuaciones 3.14, 3.15 y 3.16) por lo que es necesario normalizarlas, la normalización consiste en obligar a las fracciones mol sumar la unidad utilizando la siguiente expresión.

$$x_j^N = \frac{x_{kj}}{\sum_{k=1}^N x_{kj}} \quad (3.110)$$

Si las fracciones mol normalizadas (x_j^N) son directamente utilizadas en el punto 2 para recalcular los coeficientes de fugacidad, la técnica es conocida como sustitución sucesiva³¹, que posee una velocidad de convergencia lineal, por lo que es una práctica común utilizar alguna técnica para acelerar la convergencia de las composiciones³¹. Barragán y Bazúa¹ en los problemas de flash negativo bifásico emplean el Método de aceleración de Wegstein dada su simplicidad y fácil programación; en el cual las composiciones a utilizar en la siguiente iteración se calculan con:

$$x_j^{k+1} = x_j^N + \omega_k (x_j^N - x_j^k) \quad (3.111)$$

donde ω_k es el factor de aceleración de Wegstein en la iteración k, que es calculado con la siguiente ecuación.

$$\omega_k = \frac{\Gamma_k}{\Gamma_{k-1} - \Gamma_k} \quad (3.112)$$

En la resolución de problemas flash bifásicos Barragán y Bazúa¹ encontraron como límites adecuados para de ω_k -0.6 y 5. En el presente trabajo el Método de Aceleración de Wegstein se utiliza sólo en la resolución de los problemas flash bifásicos, utilizándose la sustitución sucesiva para el problema flash trifásico.

CAPÍTULO 4

CASOS DE ESTUDIO

El algoritmo propuesto para resolver los problemas de equilibrio con el enfoque de tanque flash a una temperatura, presión y composición global dadas, suponiendo un número máximo de tres fases en equilibrio, es probado en seis diferentes sistemas a diferentes condiciones de temperatura, presión y / o composición.

4.1 Sistema 1. Tolueno(1), Acetona (2) y Agua (3)

Para este sistema a 293.15 K y 1.01325 bar se ha determinado experimentalmente a cualquier composición global de la mezcla la existencia de equilibrios líquido – líquido (ELL) ¹³ o líquido estable. Por esta razón es que a estas condiciones de temperatura y presión, este sistema es un buen candidato para establecer las capacidades del algoritmo en ausencia definitiva de algún equilibrio trifásico, como el equilibrio vapor – líquido – líquido (EVLL) o el equilibrio líquido – líquido – líquido (ELLL). En las Tablas 4.1 y 4.2 se muestran los parámetros de los componentes puros y los parámetros de interacción binaria empleados en los cálculos. Los valores de los parámetros de convergencia utilizados en este sistema son: IEB=4, IMAXI3=15 y IMAX3=50 (apéndice D).

Tabla 4.1. Propiedades de los componentes puros del sistema de estudio 1

Compuesto	i	Tc [K]	Pc [bar]	ω	q(PRSV)
Tolueno	1	591.8	41.06	0.26323	-0.038490
Acetona	2	508.1	46.96	0.30667	+0.008888
Agua	3	647.286	220.8975	0.34380	+0.066350

Tabla 4.2. Parámetros de interacción binaria para el sistema de estudio 1

i-j	1	2	3
1	0.000000	0.0734314	+0.2947882
2	0.0306468	0.0000000	-0.1133933
3	-0.1804167	-0.2496993	0.000000

En el diagrama de triángulo equilátero de la Figura 4.1 se muestra el diagrama de fases para este sistema a estas condiciones de temperatura y presión. La línea continua representa la curva binodal calculada y la línea discontinua representa la curva binodal experimental. La diferencia entre ambas curvas se debe a que los parámetros de interacción binaria empleados se obtuvieron a partir del ajuste a datos de equilibrios vapor – líquido (EVL) y ELL de sistemas binarios y no del sistema

temario en cuestión. La predicción del sistema anterior se puede mejorar si se incorpora un mejor conjunto de parámetros de interacción o cambiando a una regla de mezclado más eficiente.

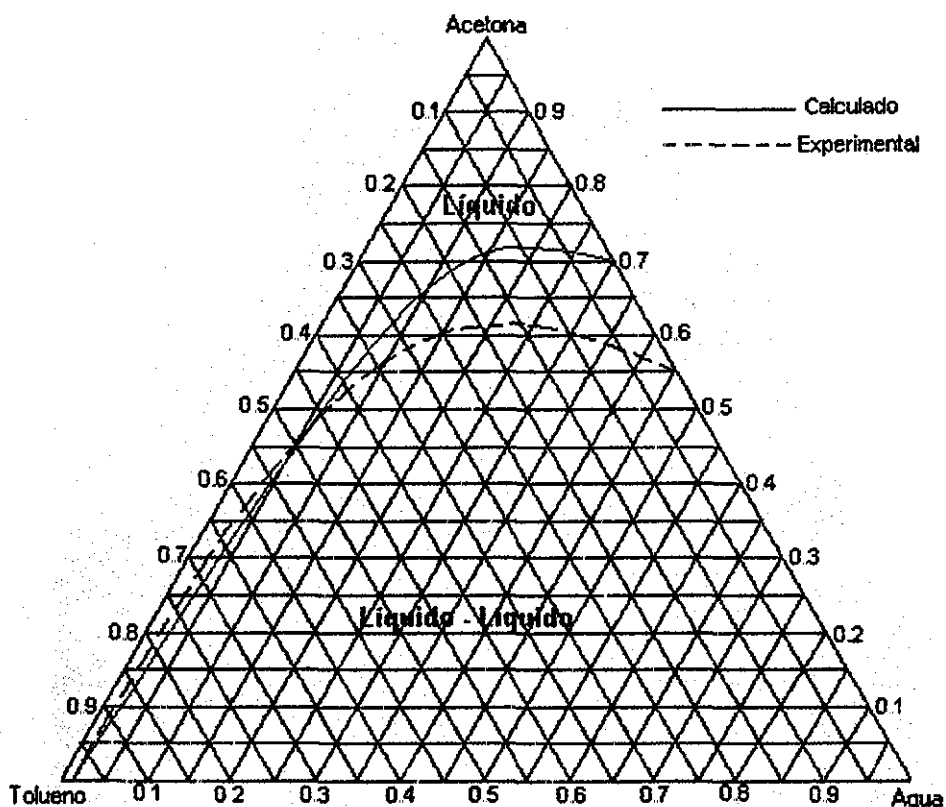


Figura 4.1. ELL del sistema tolueno – acetona – agua a 293.15 K y 1.01325 bar

El primer resultado que es necesario resaltar en este sistema es que aún cuando el problema de equilibrio se plantea para tener tres fases en equilibrio (incluyendo vapor), los resultados obtenidos en cada una de las composiciones globales representadas por los vértices de cada uno de los pequeños triángulos equiláteros en el diagrama de fases de la Figura 4.1 son cualitativamente correctos; es decir, en todos los casos quedó eliminado el EVLL como solución y el equilibrio bifásico consecuente a resolver dentro del área delimitada por la curva binodal fue el ELL. En el caso del área correspondiente a un líquido puro o estable (EL), el equilibrio bifásico que se obtuvo como solución no siempre correspondió al ELL. En algunos casos se obtuvieron como solución EVL; sin embargo, aún en estos casos la solución del EVL fue un líquido puro. La razón de esto es que el algoritmo fue propuesto para buscar primero una solución en tres fases, después en dos fases y finalmente en una sola fase; de aquí que cuando la solución del equilibrio trifásico proporciona dos fracciones de fase negativas correspondiendo a un posible equilibrio monofásico, sólo sea eliminada la fase correspondiente a la fracción de fase más negativa resultando en la solución de un equilibrio bifásico

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

que puede no corresponder al cualitativamente esperado de acuerdo a las condiciones de temperatura y presión.

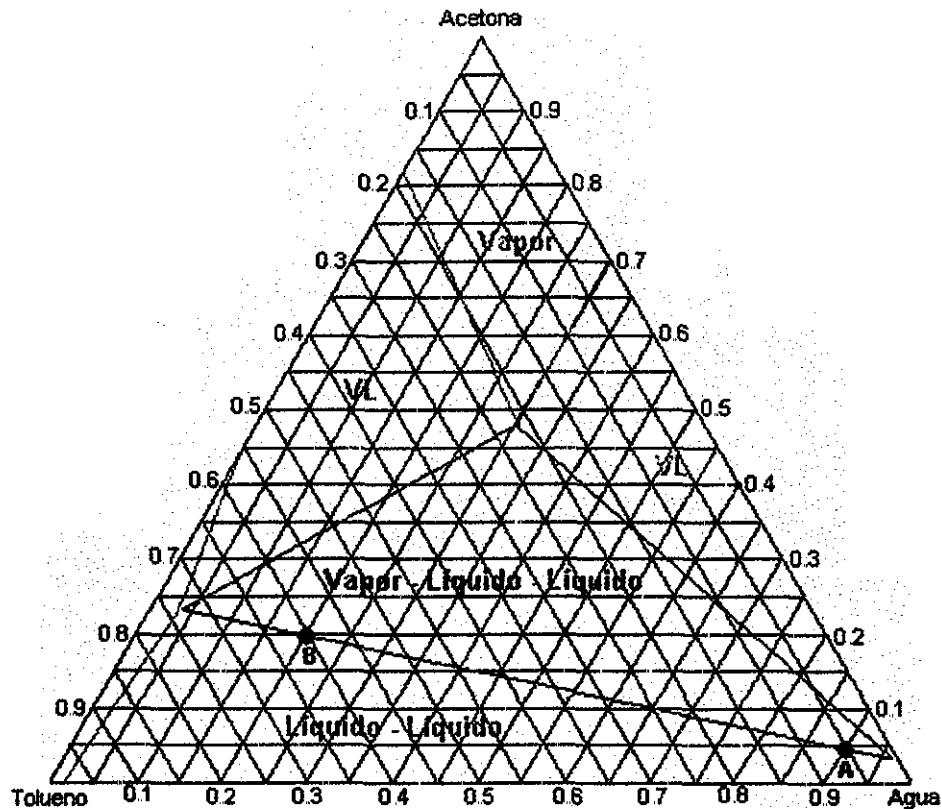


Figura 4.2 EVLL del sistema tolueno – acetona – agua a 343.15 K y 1.01325 bar

Si se tiene la presencia de un ELL como el de la Figura 4.1, sólo es necesario bajar la presión o aumentar la temperatura para obtener una fase gaseosa en equilibrio con los dos líquidos (EVLL), tal y como se muestra en la Figura 4.2, donde se tiene el diagrama de fases del sistema a 343.15 K y 1.01325 bar. En el diagrama de fases de la Figura 4.2 se observan 6 regiones claramente diferenciadas por el tipo de equilibrio. La primera de estas regiones está dada por el triángulo central donde se tiene la presencia de EVLL caracterizados por la presencia de fracciones de fase positivas y menores a la unidad, una mezcla de composición global dada por cualquier punto dentro de este triángulo se dividirá en tres fases en equilibrio: un vapor y dos líquidos de composiciones dadas por los vértices del triángulo, el vapor es rico en el componente más volátil (acetona en este caso) y las dos fases líquidas son ricas en tolueno y agua respectivamente; siendo estos componentes los dos componentes clave. Otra región que puede observarse en el diagrama de fases de la Figura 4.2 corresponde a ELL caracterizados por una fracción de fase correspondiente al vapor menor o igual a cero. Esta región de ELL se ubica en la zona de bajo contenido de acetona (parte inferior del diagrama) Dos regiones de EVL ubicadas en las zonas de bajo contenido de tolueno y agua

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

respectivamente, caracterizados por una fracción de fase de algún líquido menor o igual a cero, también se observan en este diagrama de fases. Por último otras regiones que son perceptibles son la correspondiente a un vapor estable en la zona de alto contenido de acetona y una de líquido estable en la zona de alto contenido de tolueno. Estas regiones se caracterizan por tener dos fracciones de fase menores o iguales a cero. Otra región que no es perceptible en el diagrama de fases de la Figura 4.2 es la correspondiente a un líquido estable rico en agua, ubicada en forma adyacente al vértice inferior derecho del triángulo de tres fases en equilibrio

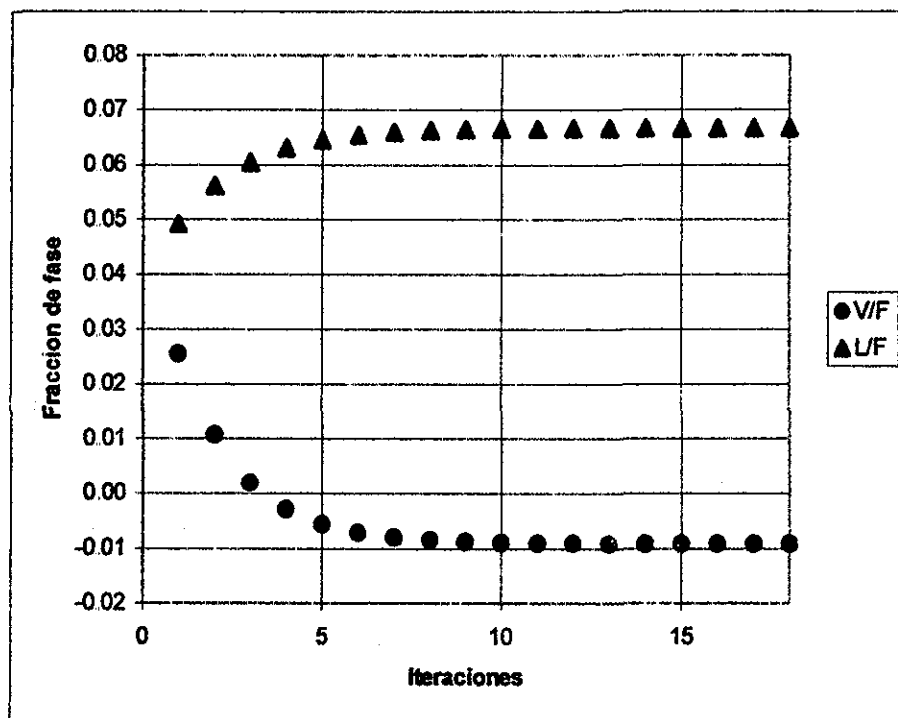


Figura 4.3. Comportamiento de las fracciones de fase en función del número de iteraciones externas para el sistema 1 a 343.15 K y 1 01325 bar, con una composición mol de 5 % de tolueno, 5% de acetona y 90 % de agua, punto A de la Figura 4.2.

En la Figura 4.3 se muestra el comportamiento de las fracciones de fase independientes para un caso donde la composición global de la mezcla se ubica en la región de ELL (punto A de la Figura 4.2), muy cerca a la frontera de fase de los EVLL. La Figura 4.3 muestra la importancia que tiene no imponer límites "físicamente aceptables" a las fracciones de fase, pues como se observa en esta Figura en las tres primeras iteraciones, la fracción de fase correspondiente al vapor es positiva obteniéndose como resultado un EVLL puesto que las tres fracciones de fase son positivas y menores a uno (la tercera fracción de fase se calcula con la ecuación 3.67), pero a partir de la

iteración número cuatro la fracción de fase es negativa hasta la convergencia de las composiciones, resultando finalmente en un ELL de acuerdo a los criterios discutidos en el capítulo 3

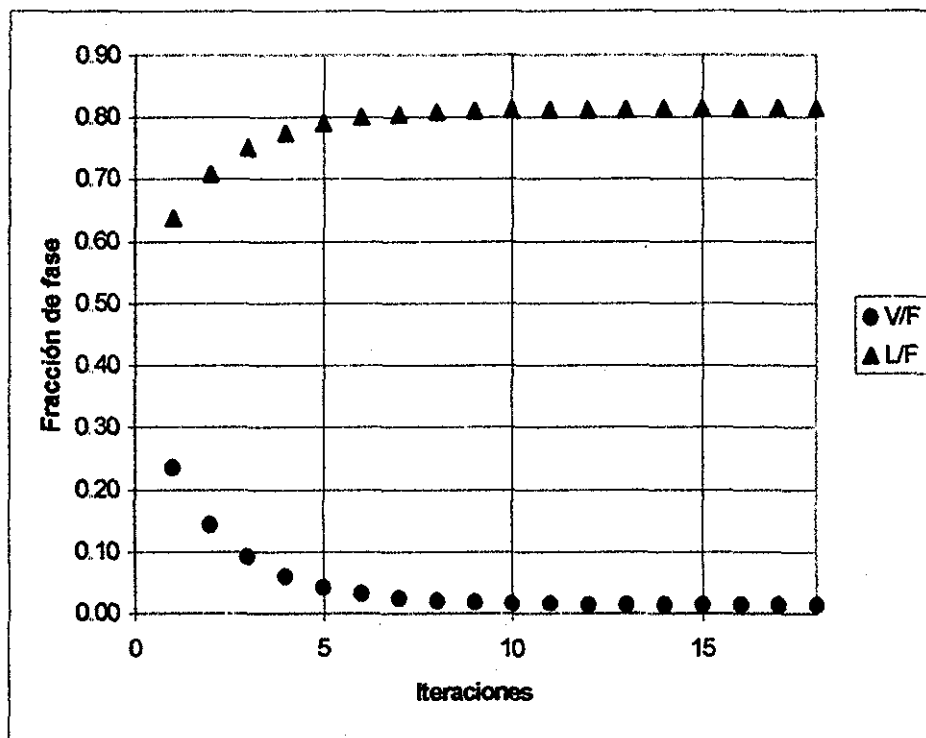


Figura 4.4. Comportamiento de las fracciones de fase en función del número de iteraciones externas para el sistema 1 a 343.15 K y 1.01325 bar, con una composición mol de 60 % de tolueno, 20% de acetona y 20 % de agua, punto B de la Figura 4.2.

Similarmente a la Figura 4.3, la Figura 4.4 muestra el comportamiento de las fracciones de fase independientes pero para un caso donde la composición global de la mezcla se ubica en la región de EVLL (punto B de la Figura 4.2), muy cerca a la frontera de fase de los ELL. En este caso, se observa que aunque la fracción de fase correspondiente al vapor disminuye, ésta finalmente es positiva; obteniéndose como resultado en la convergencia de las composiciones un EVLL.

4.2 Sistema 2. Hidrógeno(1), n- Hexadecano(2) y Agua (3)

El segundo sistema de estudio en el presente trabajo pertenece a la clase de sistemas que involucran gases ligeros, hidrocarburos y agua que son de particular interés para la industria petrolera, ya sea en su etapa de producción o refinación. Este sistema ha sido estudiado experimentalmente por Dohm y Brunner⁸ y sus resultados para los casos de EVLL se muestran como líneas discontinuas en los diagramas de fases de las Figuras 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8 junto con los resultados calculados con el algoritmo propuesto en forma de líneas continuas. En las Tablas 4.3 y 4.4 se muestran los parámetros de los componentes puros y los parámetros de interacción binaria empleados en los cálculos. Los valores de los parámetros de convergencia utilizados para generar estos diagramas de fases son los mismos que los utilizados en el sistema 1.

Tabla 4.3 Propiedades de los componentes puros del sistema de estudio 2

Compuesto	i	Tc [K]	Pc [bar]	ω	q(RKSM)
Hidrógeno	1	33.000	12.9000	-0.2160	0.200849
N – Hexadecano	2	720.60	14.1854	0.74397	0.013990
Agua	3	647.286	220.8975	0.34380	0.129603

Tabla 4.4 Parámetros de interacción binaria para el sistema de estudio 2⁸

i-j	1	2	3
1	0.00000	0.16531	-0.3300
2	0.16531	0.00000	0.29484
3	-0.3300	0.29484	0.00000

Al observar los diagramas de fases de las Figuras 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8, se detectan ciertas discrepancias entre los valores experimentales y los calculados; discrepancias que al igual que en el caso del sistema 1, se deben a los parámetros de interacción binaria empleados, que en este caso fueron tomados de la literatura⁸; no obstante, los resultados calculados son cualitativamente correctos al grado que se observa el mismo fenómeno de desplazamiento de la región de EVLL del lado de las mezclas de hidrógeno y agua al lado de las mezclas de agua y n – hexadecano al disminuir la presión desde 300 a 100 bar a 573.15 K.

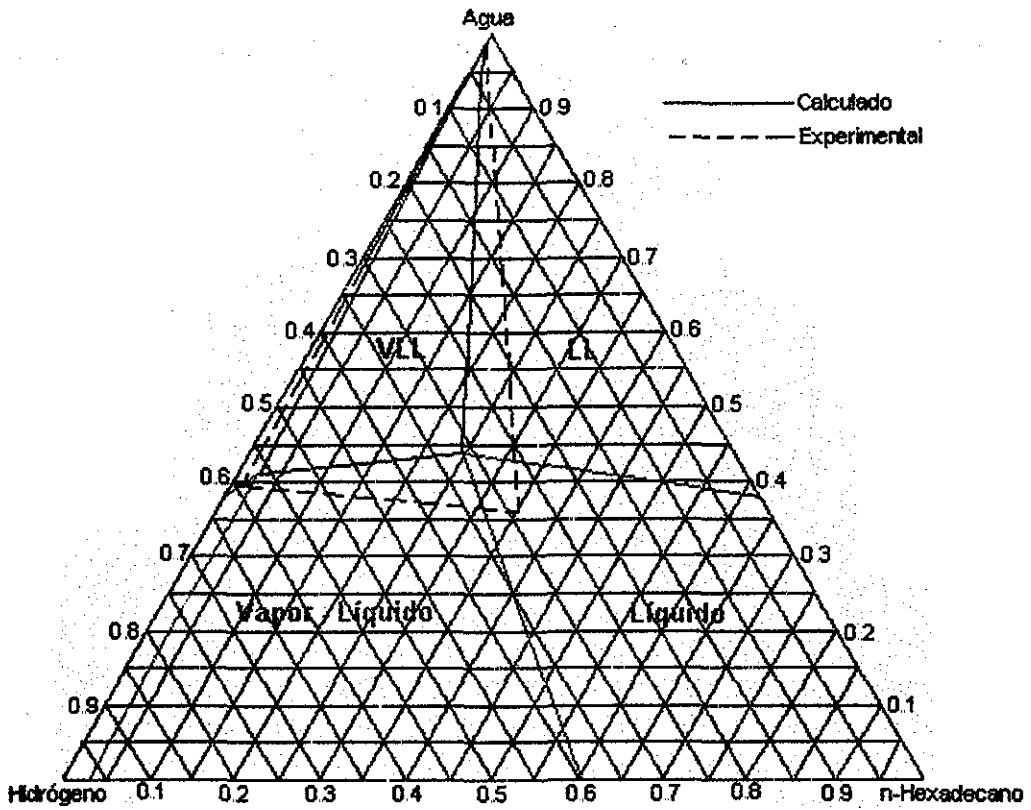


Figura 4.5 EVLL del sistema hidrógeno – hexadecano – agua a 573.15 K y 300 bar

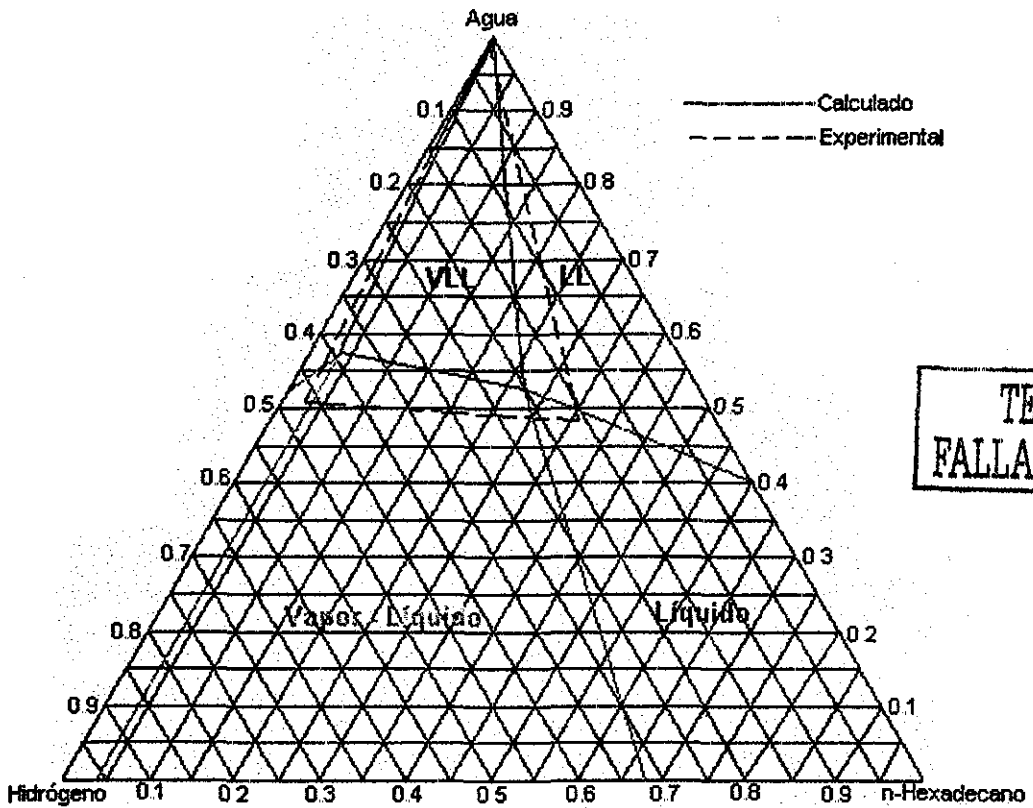


Figura 4.6 EVLL del sistema hidrógeno – hexadecano – agua a 573.15 K y 200 bar

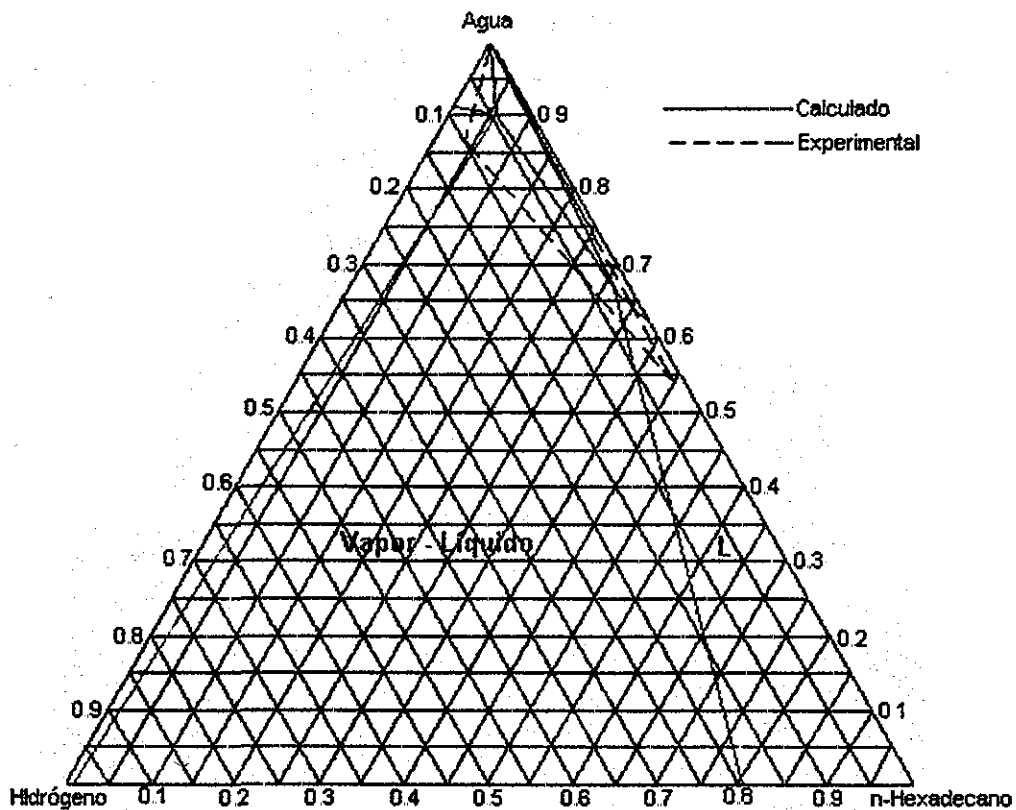


Figura 4.7 EVLL del sistema hidrógeno – hexadecano – agua a 573.15 K y 100 bar

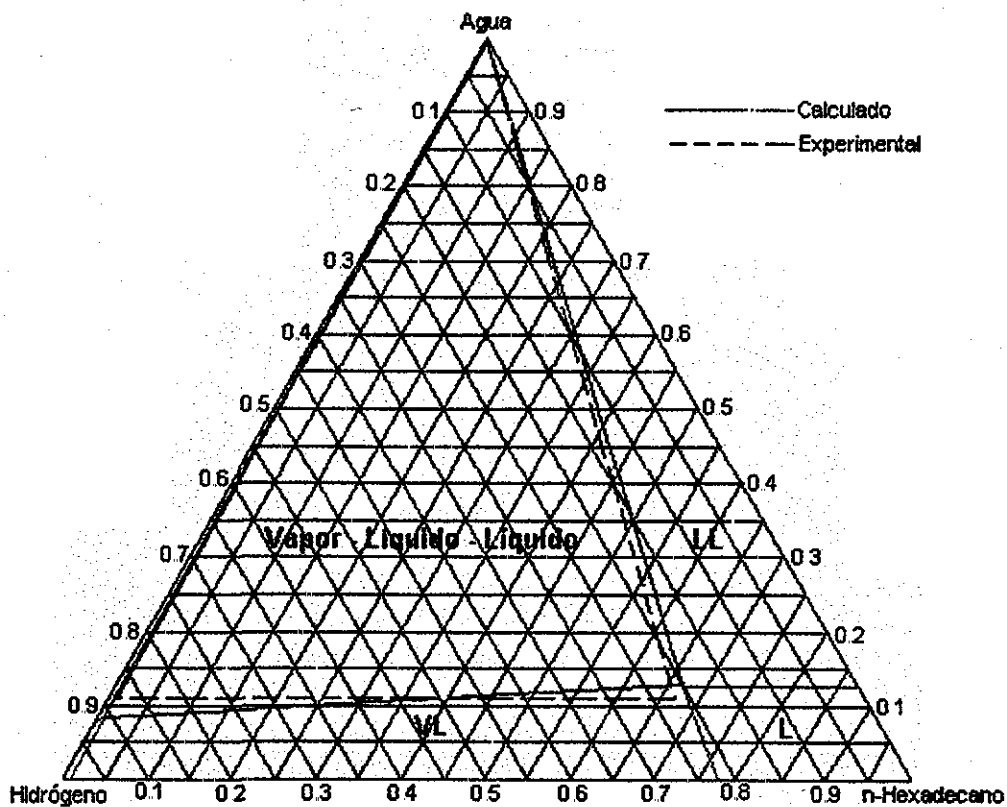


Figura 4.8 EVLL del sistema hidrógeno – hexadecano – agua a 473.15 K y 200 bar

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Es importante subrayar que el algoritmo propuesto en el presente trabajo se probó en cada uno de los vértices de los pequeños triángulos equiláteros de cada uno de los diagramas de fases de las Figuras 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8, obteniéndose en general los mismos resultados discutidos en los diagramas de fases de las Figuras 4.1 y 4.2 del sistema 1.

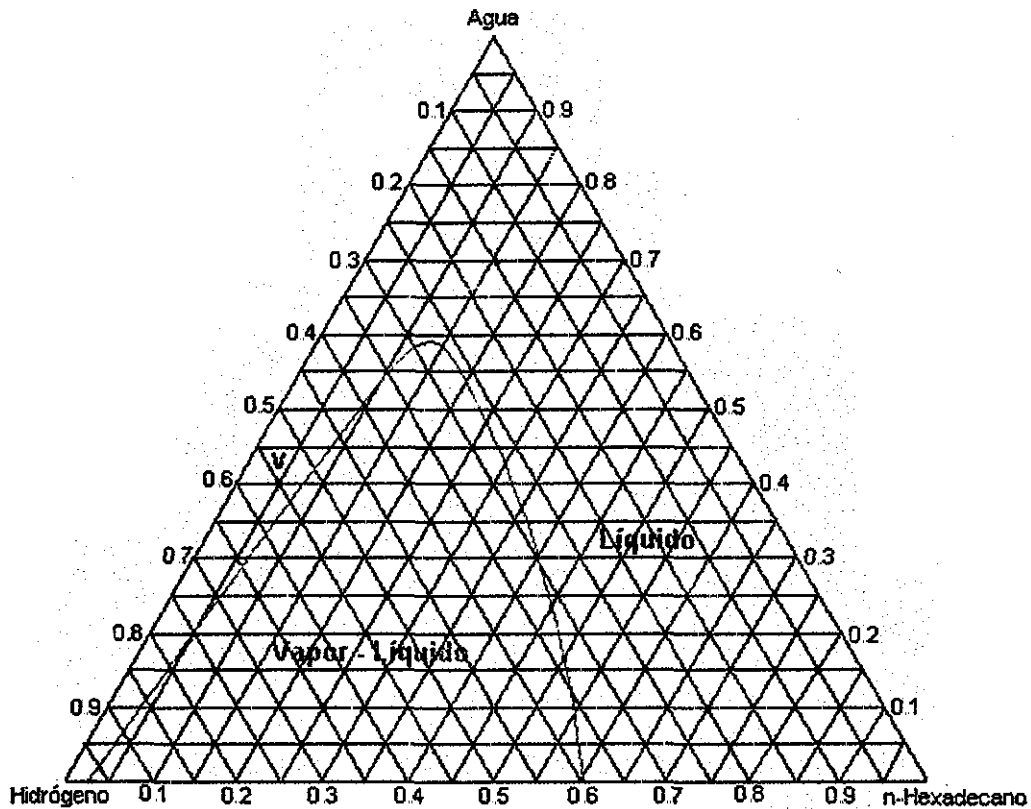


Figura 4.9 EVL del sistema hidrógeno – hexadecano – agua a 623.15 K y 200 bar

El diagrama de fases de la Figura 4.9 se generó utilizando dos conjuntos de valores de parámetros de convergencia arbitrarios, con el fin de establecer su efecto en el resultado final. El primero de estos conjuntos de valores fue idéntico al utilizado para construir los diagramas de fases anteriores, excepto que el número de iteraciones del ciclo externo se duplicó ($IMAX3=100$) con la finalidad de favorecer la convergencia de las composiciones. En el segundo conjunto de valores, el número de iteraciones del ciclo interno se disminuyó ($IMAXI3=10$) con la intención de no alcanzar la convergencia de las fracciones de fase y el algoritmo recurriera a los criterios de la Tabla 3.1 para determinar el tipo de equilibrio, el número de veces que se satisface consecutivamente uno de los criterios de la Tabla 3.1 para un equilibrio determinado antes de abandonar la búsqueda de un EVLL se fijó igual a uno ($IEB=1$). Para ambos conjuntos de parámetros de convergencia los resultados fueron prácticamente los mismos excepto para la mezcla de composición 35 % de hidrógeno, 50 % de n – hexadecano y 15 % mol de agua, donde las composiciones obtenidas en la convergencia del

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

EVLL con el primer conjunto de valores de parámetros de convergencia, al alimentarse a la rutina de cálculo para resolver el EVL, no proporcionaron como resultado un vapor y un líquido en equilibrio sino un líquido estable, a pesar de que dicha mezcla se encuentra claramente dentro de la curva binodal. Aparentemente lo anterior se debe a que no siempre las composiciones obtenidas en la convergencia del EVLL son buenos estimados iniciales para el subsecuente equilibrio bifásico a resolver. Ahora bien, el hecho de que sólo haya sido necesario cotejar una sola vez los criterios de la Tabla 3.1 antes de abandonar la búsqueda de un EVLL con el segundo conjunto de valores de parámetros de convergencia, indica que las composiciones calculadas con la estrategia de inicialización propuesta son adecuadas para este caso.

Tomando como base los resultados obtenidos anteriormente para este diagrama de fases, se puede plantear que entre menor sea el número de iteraciones del ciclo interno y menor sea el número de veces que se satisface consecutivamente uno de los criterios de la Tabla 3.1 antes de abandonar la búsqueda de un EVLL, el algoritmo se volvería más eficiente en términos de tiempo de computo, pues se evitaría la "innecesaria" búsqueda de la convergencia de las composiciones para el EVLL, pero lo anterior es cierto si se tiene la certeza de que a las condiciones de temperatura, presión y composición especificadas no se tiene un EVLL, en caso contrario se corre el riesgo de obtener un equilibrio bifásico o monofásico como resultado cuando en realidad se puede tener un equilibrio trifásico. Además, salvo en el caso mencionado anteriormente, las composiciones obtenidas en la convergencia del EVLL fueron buenos estimados iniciales para el subsecuente equilibrio bifásico a resolver.

4.3 Sistema 3. Tolueno(1), Hidrógeno(2) y Agua (3)

Tabla 4.5. Propiedades de los componentes puros del sistema de estudio 3

Compuesto	i	Tc [K]	Pc [bar]	ω	q(PRSV)
Tolueno	1	591.80	41.06000	0.26323	-0.03849
Hidrógeno	2	33.000	12.90000	-0.2160	0.200849
Agua	3	647.286	220.8975	0.34380	0.06635

Tabla 4.6. Parámetros de interacción binaria para el sistema de estudio 3⁵

i-j	1	2	3
1	0.00	0.95	0.25
2	0.95	0.00	0.60
3	0.25	0.60	0.00

En la Figura 4.10 se muestra el diagrama de fases para este sistema a 473.15 K y 100 bar. Las líneas discontinuas representan los valores experimentales ⁵ y las líneas continuas los calculados. Los resultados obtenidos en este diagrama de fases siguen las mismas observaciones discutidas para los sistemas anteriores e incluso se tiene una mejor predicción de los valores reales que en los casos anteriores, a pesar de que de igual forma los parámetros de interacción se obtuvieron de la literatura ⁵. En las Tablas 4.5 y 4.6 se muestran los parámetros de los componentes puros y los parámetros de interacción binaria empleados en los cálculos. Los valores de los parámetros de convergencia utilizados para generar este diagrama de fases son los mismos que los utilizados en el sistema 1.

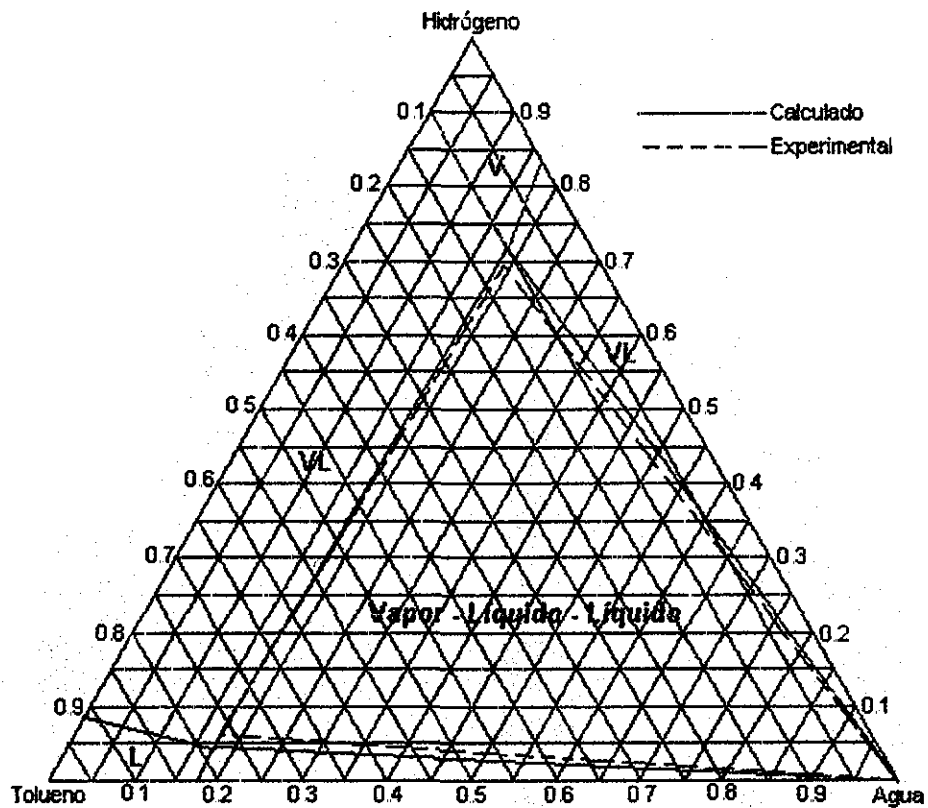


Figura 4.10 EVLL del sistema tolueno - hidrógeno – agua a 473.15 K y 100 bar

4.4 Sistema 4. Nitrometano(1), Etilenglicol(2) y n - Dodecanol (3)

Este sistema fue utilizado para probar y analizar el algoritmo propuesto por Stateva y col. ⁴⁵ El algoritmo propuesto en el trabajo de Stateva y col. tiene como objetivo resolver el problema del ELL, ELL o EL, realizando en primer instancia un análisis de estabilidad para una mezcla de composición z con la implementación de las ecuaciones descritas en el capítulo 3 del presente trabajo. Los puntos estacionarios obtenidos en el análisis de estabilidad se utilizan como estimados iniciales del posible equilibrio bifásico o trifásico a resolver.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El diagrama de fases generado para este sistema con el algoritmo propuesto en el presente trabajo se muestra en la Figura 4.11. En las Tablas 4.7 y 4.8 se muestran los parámetros de los componentes puros y los parámetros de interacción binaria empleados en los cálculos. Los valores de los parámetros de convergencia utilizados son: IEB=4, ITRMXI=15 y IMAX3=100 (apéndice D). En el diagrama de fases de la Figura 4.11 también se indican como puntos negros las composiciones estudiadas por Stateva y col, y como líneas discontinuas las composiciones calculadas con el modelo UNIFAC.

Tabla 4.7. Propiedades de los componentes puros del sistema de estudio 4

Compuesto	i	Tc [K]	Pc [bar]	ω	q(PRSV)
Nitrometano	1	588.0	63.1	0.346	0.134497
Etilenglicol	2	719.7	77	0.487	-0.224521
n - Dodecanol	3	647.286	220.8975	0.34380	0.06635

Tabla 4.8. Parámetros de interacción binaria para el sistema de estudio 4

i-j	1	2	3
1	0.000	0.025	0.050
2	0.063	0.000	-0.0595
3	0.158	-0.159	0.000

En general, los resultados obtenidos en este sistema con el algoritmo propuesto en el presente trabajo comparten las mismas características discutidas en los sistemas anteriormente estudiados, aunque en este caso se acentuó el problema detectado en el diagrama de fases de la Figura 4.9. Es decir las composiciones calculadas en la convergencia del ELLL no siempre fueron buenos estimados iniciales del problema de ELL a resolver puesto que la solución de los problemas de ELL proporcionó ocasionalmente como solución un líquido puro para mezclas que están claramente en una región de dos fases. En el diagrama de fases de la Figura 4.9 este problema se presentó en la región de dos fases líquidas donde los componentes clave son el n - dodecanol y el etilenglicol y donde las composiciones calculadas y utilizadas como estimados iniciales corresponden a aquellas dadas por los vértices adyacentes del triángulo que delimita la región de ELLL. Para obtener la solución adecuada en esta región de dos fases se reinicializó la composición de las dos fases líquidas con la estrategia propuesta en el capítulo 3.

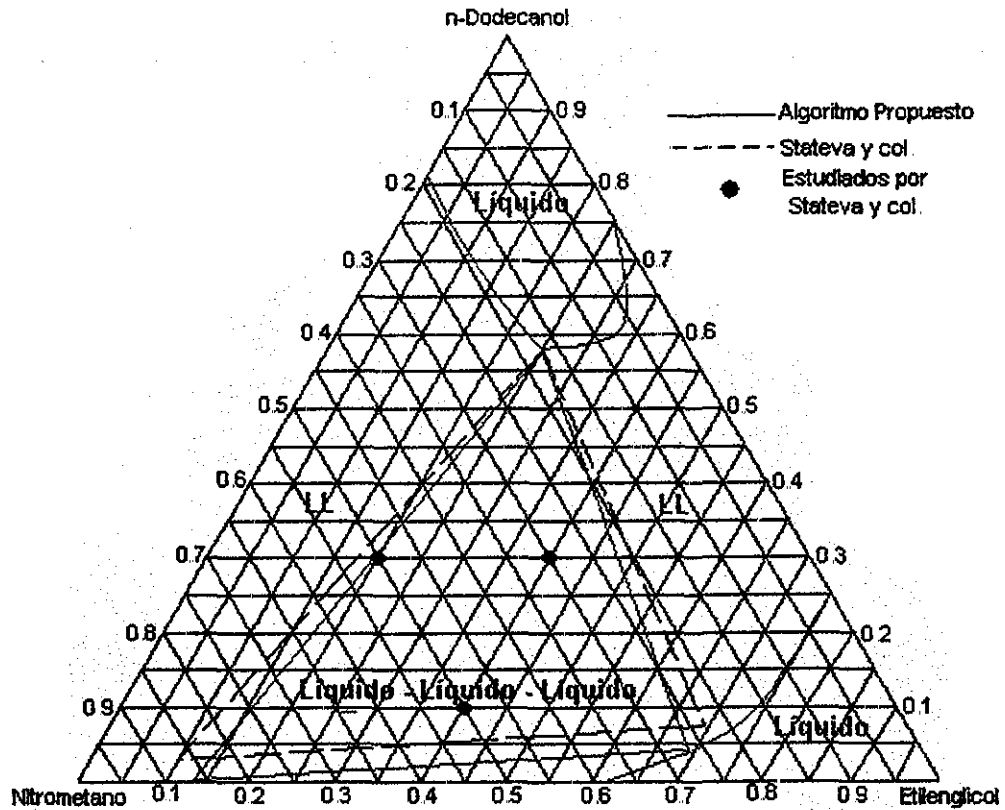


Figura 4.11 ELL del sistema nitrometano – etilenglicol – n dodecanol a 295 K y 1 bar

4.5 Sistema 5. Metano(1), Etano(2), Propano(3), n-Butano(4), n-Pentano(5) y Nitrógeno(6).

Tabla 4.9. Propiedades de los componentes puros del sistema de estudio 5

Compuesto	i	z_i	T_c [K]	P_c [bar]	ω	$q(\text{PRSV})$
Metano	1	0.5479	190.555	45.9500	0.01045	0.00159
Etano	2	0.0708	305.430	48.7976	0.09781	-0.02669
Propano	3	0.0367	369.820	42.4953	0.15416	-0.03136
n-Butano	4	0.0208	425.160	37.9661	0.20096	-0.03443
n-Pentano	5	0.0198	469.700	33.6902	0.25143	-0.03946
Nitrógeno	6	0.3040	126.200	34.0000	0.03726	-0.01996

Se ha identificado que sistemas formados por componentes de bajo punto normal de ebullición, presentan regiones donde las fracciones de fase y las composiciones calculadas con un ELL son idénticas a las calculadas con un EVL². Con la intención de probar las capacidades del algoritmo propuesto en esta clase de sistemas, se ha implementado el sistema estudiado por Michelsen³², quien detectó diferencias en la energía libre de Gibbs entre el ELL y el EVL del orden

de 1E-4 para este sistema. En las Tablas 4.9 y 4.10 se muestran los parámetros de los componentes puros y los parámetros de interacción binaria empleados en los cálculos. Los valores de los parámetros de convergencia utilizados son: IEB=4, IMAXI3=15 y IMAX3=200 (apéndice D).

Tabla 4.10. Parámetros de interacción binaria para el sistema de estudio 5³

i-j	1	2	3	4	5	6
1	0.000	-0.0026	0.0140	0.0133	0.0230	0.0311
2	-0.0026	0.000	0.0011	0.0096	0.0078	0.0515
3	0.0140	0.0011	0.000	0.0033	0.0267	0.0852
4	0.0133	0.0096	0.0033	0.0000	0.0174	0.0800
5	0.0230	0.0078	0.0267	0.0174	0.0000	0.1000
6	0.0311	0.0515	0.0852	0.0800	0.1000	0.0000

Tabla 4.11. Tipo de flash y fracciones de fase calculadas para el sistema 5 con la estrategia de iniciación propuesta para la fase gaseosa

T [K]	P [bar]	Flash	α	G [J / mol]
220	120	V-L ₁	0.766	-33384.9888233
180	70	V-L ₁	0.430	-39636.4778289
200	100	V-L ₁	0.635	-36427.2517512
240	140	V-L ₁	0.869	-30430.8383731
260	160	V-L ₁	0.981	-27555.5395006

En las Tablas 4.11 y 4.12 se muestran los resultados para este sistema a cinco condiciones de temperatura y presión. En la Tabla 4.11 se muestran los resultados obtenidos con EVL y la Tabla 4.12 los obtenidos con ELL. En estas Tablas se puede observar como las fracciones de fase calculadas son iguales en ambos casos y las diferencias en la energía libre de Gibbs pueden ser tan pequeñas como del orden de 1E-5. Ahora bien, los resultados en la Tabla 4.11 donde los equilibrios bifásicos son todos EVL se obtuvieron con la estrategia de inicialización para la fase gaseosa propuesta en el capítulo 3 y los de la Tabla 4.11 donde los equilibrios bifásicos son todos ELL tomando como estimados iniciales de la composición de la fase gaseosa la composición global de la mezcla ($y_0 = z$).

De acuerdo con los resultados obtenidos en las Tablas 4.11 y 4.12, se puede concluir que en esta clase de sistemas, el algoritmo propuesto no puede garantizar la obtención del tipo de equilibrio correspondiente al mínimo global. De hecho, la búsqueda del mínimo global significaría el empleo de al menos dos grupos de estimados iniciales, es decir, el algoritmo propuesto no deja de ser un intento

de resolver un sistema de ecuaciones no lineales. Ahora bien, lo anterior es una característica común en algoritmos propuestos para resolver los problemas de equilibrios multifásicos tal y como se discutió en el capítulo 3.

Tabla 4.12. Tipo de flash y fracciones de fase calculadas para el sistema 5 con la estrategia de iniciación $y_0 = z_i$ para la fase gaseosa

T [K]	P [bar]	Flash	β	G [J / mol]
220	120	$L_1 - L_2$	0.767	-33385.0002636
180	70	$L_1 - L_2$	0.430	-39636.4777540
200	100	$L_1 - L_2$	0.636	-36427.2517872
240	140	$L_1 - L_2$	0.870	-30430.8416733
260	160	$L_1 - L_2$	0.981	-27555.5395214

Tabla 4.13. Tipo de flash y fracciones de fase correctas para el sistema 5 de acuerdo con la energía libre de Gibbs

T [K]	P [bar]	Flash	α / β	G [J / kmol]
220	120	$L_1 - L_2$	0.767	-33385.0002636
180	70	$V - L_1$	0.430	-39636.4778289
200	100	$L_1 - L_2$	0.636	-36427.2517872
240	140	$L_1 - L_2$	0.870	-30430.8416733
260	160	$L_1 - L_2$	0.981	-27555.5395214

En la Tabla 4.13 se muestra los equilibrios correctos de acuerdo con el valor de la energía libre de Gibbs. El hecho de que la mayoría de los casos sean ELL no significa que la utilización de la composición global de la mezcla como estimado inicial de la composición del gas sea más confiable que la estrategia propuesta en el capítulo 3. Lo único que significa es que los casos estudiados corresponden mayormente a ELL. Lo que sí se puede decir en cuanto a los estimados iniciales en esta clase de sistemas, es que la estrategia propuesta tiende a sobrestimar la composición en la fase gaseosa originando EVL y la propuesta de hacer $y_0 = z$ tiende a subestimar originando ELL.

4.6 Sistema 6. Dióxido de Carbono(1) y Nitrógeno(2).

Igual que el sistema de estudio 5, este sistema esta formado por compuestos de bajo punto normal de ebullición y fue estudiado por Barragán ² para ilustrar el fenómeno de la igualdad de resultados entre los ELL y EVL discutido anteriormente. El parámetro de interacción binaria utilizado en los cálculos es $k_{12}=k_{21}=-0.0222$ y en la Tabla 4.14 se muestran los parámetros de los componentes puros. Los valores de los parámetros de convergencia utilizados son los mismos que los utilizados para el sistema 5.

Tabla 4.14. Propiedades de los componentes puros del sistema de estudio 6

Compuesto	i	Tc [K]	Pc [bar]	ω	q(PRSV)
Dióxido de Carbono	1	304.21	73.8243	0.22500	-0.04285
Nitrógeno	2	126.2	34.0000	0.03726	-0.01996

Tabla 4.15. Tipo de flash y fracciones de fase para el sistema 6 a 173 K

Caso	P [bar]	Z ₂	Flash	α / β
1	100	0.4	V - L ₂	0.323
2	100	0.5	V - L ₂	0.444
3	100	0.6	L ₁ - L ₂	0.566
4	100	0.7	V - L ₂	0.688
5	500	0.4	V - L ₂	Líquido
6	500	0.5	V - L ₁	Líquido
7	500	0.6	V - L ₁	Líquido
8	500	0.7	V - L ₁	Líquido

Los resultados de la Tabla 4.15 se obtuvieron utilizando la estrategia de inicialización para la composición de la fase gaseosa propuesta en el capítulo 3 y, como se observa, nuevamente en estos sistemas genera principalmente como resultado EVL, que de acuerdo con Barragán estos corresponden a los casos 1,2,3 y 4 de la Tabla 4.15 recurriendo al menor valor de la energía libre de Gibbs como criterio y los casos 5,6,7 y 8 de la misma Tabla corresponden a ELL.

Sobre la base de lo anterior se confirman las aseveraciones realizadas en la discusión de los resultados del sistema 5, que establecen que el algoritmo propuesto no puede garantizar la obtención del tipo de equilibrio correspondiente al mínimo global sin recurrir a más de dos conjuntos de estimados iniciales.

CONCLUSIONES

La estrategia del Flash Negativo ⁵¹, fue adoptada como base para el desarrollo de un algoritmo que permitiera resolver los problemas de equilibrio vapor – líquido – líquido (EVLL) y líquido – líquido – líquido (ELLL) a temperatura y presión constante. La estrategia del Flash Negativo se adoptó, porque se demostró que las fracciones de fase negativas son consistentes con la prueba de estabilidad termodinámica ³¹, y no son sólo una consecuencia de la forma de las funciones flash ³³. En la estrategia del Flash Negativo, una fracción de fase no está restringida al dominio "físicamente aceptable" de [0,1], por el contrario, dicha fracción de fase puede tomar valores menores a cero o mayores a uno, eliminando la discontinuidad impuesta por los límites anteriores y mejorando el desempeño de los algoritmos cerca de las fronteras de fase. Finalmente, la estrategia del Flash Negativo evita resolver dos sistemas de ecuaciones no lineales: uno para determinar el número y tipo de fases en equilibrio y otro para determinar las composiciones y distribuciones de tales fases ^{15,32}.

El algoritmo propuesto para resolver los problemas de equilibrio utilizando las fracciones de fase negativas como criterio para eliminar una fase determinada del problema de equilibrio puede usarse exitosamente en casos donde se tiene una, dos o tres fases presentes. El algoritmo es capaz de determinar la existencia de equilibrios bifásicos o monofásicos incluso cuando a la temperatura y presión dadas no existe la posibilidad de algún equilibrio trifásico que es la suposición de partida. En los casos donde en número y tipo de fases en equilibrio cambia al modificar la composición global de la mezcla manteniendo la temperatura y presión constantes, el algoritmo es competente en determinar el equilibrio existente.

Cuando se utilizan las composiciones calculadas en la convergencia del equilibrio trifásico como estimados iniciales del subsecuente problema flash bifásico a resolver, estas no siempre son buenos estimados iniciales, siendo necesario reinicializar las composiciones de las dos fases para obtener la solución correcta.

El algoritmo propuesto no puede garantizar la obtención del mínimo global de la energía libre de Gibbs, aunque esto es una característica común los algoritmos propuestos para resolver los problemas de equilibrio multifásico con ecuaciones de estado cúbicas. La búsqueda del mínimo global requiere de múltiples estimados iniciales de las composiciones. Sin embargo, a pesar de este inconveniente, el algoritmo es competente en términos de tiempo de cómputo, dada su relativa simplicidad.

Finalmente, el desempeño del algoritmo puede mejorarse si se implementa en técnicas que lo hagan independiente de los estimados iniciales de las composiciones.

APENDICE A

EVALUACION NUMÉRICA DE LOS SISTEMAS DE ECUACIONES FLASH PARA EQUILIBRIO TRIFÁSICO

En el capítulo 3, las ecuaciones flash originales para equilibrios trifásicos (ecuaciones 3.9 - 3.16) se desacoplaron en sistemas de ecuaciones equivalentes de mejores características numéricas. Los tres sistemas de ecuaciones resultantes más comúnmente encontrados en la literatura son el constituido por las ecuaciones (3.19) a la (3.23) (sistema I), el constituido por las ecuaciones (3.26) a la (3.30) (sistema II) y el constituido por las ecuaciones (3.31) a la (3.35) (sistema III). En los tres sistemas de ecuaciones sólo es necesario resolver numéricamente las últimas dos ecuaciones. El objetivo del presente apéndice es determinar cual de estas parejas de ecuaciones es más competitiva, utilizando el número de iteraciones necesarias, para alcanzar cierta convergencia, como indicador de tal competitividad. La técnica numérica empleada es el método de Newton - Raphson constituido por las ecuaciones (3.70) - (3.75) y el criterio de paro es que la norma euclidiana de las funciones (ecuación 3.106) sea menor a 1×10^{-4} . Se utilizaron para cada caso cuatro diferentes estimados iniciales de las fracciones de fase.

Caso 1.

Compuesto i	z	Constantes de Equilibrio (K _i)		
		V-L ₁	V-L ₂	L ₁ -L ₂
1	0.33	10.00	20.00	2.00
2	0.33	0.20	2.00	10.00
3	0.34	5.00	0.20	0.04

Estimados Iniciales	Iteraciones		
	Sistema I	Sistema II	Sistema III
0.5, 0.5	2	7	6
1.0, 0.0	Error	7	5
0.0, 1.0	7	7	7
0.0, 0.0	7	5	7
Total de Iteraciones	16	26	25

Caso 2.

Compuesto i	z	Constantes de Equilibrio (K _i)		
		V-L1	V-L2	L1-L2
1	0.1	10.00	20.00	2.00
2	0.1	0.20	2.00	10.00
3	0.8	5.00	0.20	0.04

Estimados Iniciales	Iteraciones		
	Sistema I	Sistema II	Sistema III
0.5, 0.5	7	5	8
1.0, 0.0	Error	9	9
0.0, 1.0	9	6	9
0.0, 0.0	6	9	6
Total de Iteraciones	22	29	32

Caso 3.

Compuesto i	z	Constantes de Equilibrio (K _i)		
		V-L1	V-L2	L1-L2
1	0.989	10.00	20.00	2.00
2	0.01	0.20	2.00	10.00
3	0.001	5.00	0.20	0.04

Estimados Iniciales	Iteraciones		
	Sistema I	Sistema II	Sistema III
0.5, 0.5	16	19	16
1.0, 0.0	Error	20	15
0.0, 1.0	18	20	20
0.0, 0.0	19	15	20
Total de Iteraciones	53	74	71

Caso 4.

Compuesto i	z	Constantes de Equilibrio (K _i)		
		V-L1	V-L2	L1-L2
1	0.1428	62.5	65800	1052.8
2	0.4286	0.229	1.00E+10	4.37E+10
3	0.4286	155	0.438	2.83E-03

Estimados Iniciales	Iteraciones		
	Sistema I	Sistema II	Sistema III
0.5, 0.5	3	10	5
1.0, 0.0	Error	11	5
0.0, 1.0	11	38	11
0.0, 0.0	22	5	38
Total de Iteraciones	36	64	59

Caso 5.

Compuesto i	z	Constantes de Equilibrio (Ki)		
		V-L1	V-L2	L1-L2
1	0.8	62.5	65800	1052.8
2	1	0.229	1.00E+10	4.367E+10
3	1	155	0.438	2.826E-03

Estimados Iniciales	Iteraciones		
	Sistema I	Sistema II	Sistema III
0.5, 0.5	16	13	7
1.0, 0.0	Error	14	10
0.0, 1.0	21	14	14
0.0, 0.0	31	10	37
Total de Iteraciones	68	51	68

Caso 6

Compuesto i	z	Constantes de Equilibrio (Ki)		
		V-L1	V-L2	L1-L2
1	0.001	62.5	65800	1052.8
2	0.989	0.229	1.00E+10	4.367E+10
3	0.01	155	0.438	2.826E-03

Estimados Iniciales	Iteraciones		
	Sistema I	Sistema II	Sistema III
0.5, 0.5	16	16	15
1.0, 0.0	Error	16	17
0.0, 1.0	18	50	16
0.0, 0.0	35	17	50
Total de Iteraciones	69	99	98

Caso 7.

Compuesto i	z	Constantes de Equilibrio (Ki)		
		V-L1	V-L2	L1-L2
1	0.1428	68.7	226000	3289.665
2	0.4286	0.342	1.00E+10	2.92E+10
3	0.4286	162	2.55	1.57E-02

Estimados Iniciales	Iteraciones		
	Sistema I	Sistema II	Sistema III
0.5, 0.5	16	20	15
1.0, 0.0	Error	21	15
0.0, 1.0	19	48	21
0.0, 0.0	31	15	48
Total de Iteraciones	66	104	99

Caso 8.

Compuesto i	z	Constantes de Equilibrio (Ki)		
		V-L1	V-L2	L1-L2
1	0.001	68.7	226000	3289.665
2	0.989	0.342	1.00E+10	2.924E+10
3	0.01	162	2.550	1.574E-02

Estimados Iniciales	Iteraciones		
	Sistema I	Sistema II	Sistema III
0.5, 0.5	14	17	15
1.0, 0.0	Error	16	16
0.0, 1.0	11	49	16
0.0, 0.0	30	16	50
Total de Iteraciones	55	98	97

Caso 9.

Compuesto i	z	Constantes de Equilibrio (Ki)		
		V-L1	V-L2	L1-L2
1	0.1	68.7	226000	3289.665
2	0.8	0.342	1.00E+10	2.924E+10
3	0.1	162	2.550	1.574E-02

Estimados Iniciales	Iteraciones		
	Sistema I	Sistema II	Sistema III
0.5, 0.5	15	20	15
1.0, 0.0	Error	20	16
0.0, 1.0	17	49	19
0.0, 0.0	31	16	49
Total de Iteraciones	63	105	99

Caso 10.

Compuesto i	z	Constantes de Equilibrio (Ki)		
		V-L1	V-L2	L1-L2
1	0.4	66000	63	9.546E-04
2	0.3	1.00E+10	0.2	2.000E-11
3	0.3	0.40	155	387.5

Estimados Iniciales	Iteraciones		
	Sistema I	Sistema II	Sistema III
0.5, 0.5	18	11	5
1.0, 0.0	Error	38	4
0.0, 1.0	34	11	38
0.0, 0.0	20	4	11
Total de Iteraciones	72	64	58

Como se observa en las Tablas anteriores, el sistema I no es confiable puesto que presenta problemas originadas por la definición de fracción de fase (3.18) que se indetermina matemáticamente en ausencia de fases líquidas. Entre los dos sistemas restantes sólo en los Casos 2 y 5, el sistema II necesitó en promedio menos iteraciones para alcanzar la convergencia. Añadido esto a su relativa simplicidad se puede concluir que el sistema III de ecuaciones flash es el más eficiente.

APENDICE B.

CALCULO DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS CON ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS

B.1 Ecuaciones para el cálculo de propiedades termodinámicas.

Las ecuaciones fundamentales (1.5), (1.8), (1.11) y (1.12) son la base del desarrollo matemático del cálculo de propiedades termodinámicas (U, H, G y A). Las ecuaciones fundamentales al ser ecuaciones diferenciales explícitas de las propiedades termodinámicas, su integración permitiría, en principio obtener expresiones para calcular las propiedades termodinámicas, pero existen dos inconvenientes a este respecto. El primero de ellos es que las ecuaciones fundamentales están en términos de variables no medibles (S) y no de variables medibles (T, P, V, Cp y Cv), por lo es necesario primero escribir las ecuaciones fundamentales en términos de variables medibles y sus derivadas; para lograr esto se utilizan las relaciones primarias (1.16) a la (1.18) y (1.22) a la (1.30), las relaciones de Maxwell^{3,6,42}, la regla de la cadena y la regla cíclica^{3,6}, para obtener en caso de la entalpía (H) y la entropía (S) las siguientes ecuaciones diferenciales³.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_{T,n} = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,n} + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,n} \quad (\text{B.1})$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,n} \quad (\text{B.2})$$

Para integrar las ecuaciones (B.1) y (B.2) es necesario establecer el punto o las condiciones a partir de las cuales se medirán las propiedades termodinámicas; es decir, es necesario establecer lo que se conoce como estado de referencia. En el caso del empleo de ecuaciones de estado, el estado de referencia se establece como el del gas ideal a una presión y temperatura determinada, que normalmente corresponden a las condiciones estándar (1 bar y 298.15 K). Utilizando este estado de referencia, la integración de las ecuaciones (B.1) y (B.2) produce las siguientes ecuaciones^{3,42}.

$$\frac{h^R}{RT} = \frac{h - h^{GI}}{RT} = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^v \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,n} - P \right] dv + Z - 1 \quad (\text{B.3})$$

$$\frac{s^R}{R} = \frac{s - s^{GI}}{R} = \frac{1}{R} \int_{\infty}^v \left[\frac{R}{v} - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,n} \right] dv + \ln(Z) \quad (\text{B.4})$$

donde h^R y s^R son la entalpía y entropía molares residuales y Z es el factor de compresibilidad:

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (\text{B.5})$$

Las restantes propiedades termodinámicas (G y A) se pueden obtener a partir de sus definiciones (1.9), (1.10) y de las ecuaciones (B.3) y (B.4). En el caso de la energía libre de Gibbs se tiene

$$\frac{g^R}{RT} = \frac{g - g^{GI}}{RT} = \frac{h^R}{RT} - \frac{s^R}{R} = \frac{1}{RT} \int_v^{\infty} \left[P - \frac{RT}{v} \right] dv - \ln(Z) - 1 + Z \quad (\text{B.6})$$

Como se observa en las ecuaciones (B.3), (B.4) y (B.6), el cálculo de las propiedades termodinámicas molares (h , s y g) para una fase determinada requiere del cálculo de las mismas propiedades molares como si la fase se comportará como una mezcla de gases ideales (h^{GI} , s^{GI} y g^{GI}). Estas propiedades de gases ideales se calculan con las siguientes expresiones^{3,6,42}

$$h^{GI} = \sum_{i=1}^N x_i \int_{T_0}^T C_{p_i}^{GI} dT \quad (\text{B.7})$$

$$s^{GI} = \sum_{i=1}^N x_i \int_{T_0}^T \frac{C_{p_i}^{GI}}{T} dT - R \left[\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) + \sum_{i=1}^N x_i \ln(x_i) \right] \quad (\text{B.8})$$

$$g^{GI} = \sum_{i=1}^N x_i \mu_i^{GI} + RT \sum_{i=1}^N x_i \ln(x_i) \quad (\text{B.9})$$

$$\mu_{ij}^{GI} = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{x_j P}{P_0} \right) \quad (\text{B.10})$$

B.2 Fugacidad y coeficiente de fugacidad^{3,42}.

En la ecuación (B.9), μ_i^{GI} es el potencial químico de i puro como gas ideal ($x_i = 1$) y μ_{ij}^{GI} de la ecuación (B.10) es el potencial químico de i en una mezcla de gases ideales j . Esta última expresión es utilizada para definir la fugacidad de un componente i en la mezcla a través de la siguiente expresión análoga

$$\mu_{ij} = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_j}{f_i^0} \right) \quad (\text{B.11})$$

donde \hat{f}_y es la fugacidad del compuesto i en la fase j , f_i^0 es la fugacidad de i puro a las condiciones de referencia y μ_i^0 es el potencial químico de i puro a las mismas condiciones de referencia. Comparando las ecuaciones (B.10) y (B.11), se tiene entonces para un gas ideal las siguientes relaciones.

$$\hat{f}_y = Px_y \quad (\text{B.12})$$

$$f_i^0 = P_0 \quad (\text{B.13})$$

Por consiguiente, la diferencia entre las ecuaciones (B.11) y (B.10) permiten definir el coeficiente de fugacidad del compuesto i en la fase j (ϕ_y)

$$\mu_y - \mu_y^{GI} = \mu_y^R = G_y^R = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_y}{x_y P} \right) = RT \ln(\phi_y) \quad (\text{B.14})$$

$$\phi_y = \frac{\hat{f}_y}{x_y P} \quad (\text{B.15})$$

De acuerdo con las ecuaciones (B.12) y (B.15), el coeficiente de fugacidad (ϕ_y) será igual a la unidad si la fase j se comporta como una mezcla de gases ideales. Como se observa en la ecuación (B.14), el coeficiente de fugacidad está directamente relacionado con la energía libre de Gibbs molar parcial, por lo que de acuerdo con la ecuación (1.51) y la ecuación (B.6), la expresión para determinar el coeficiente de fugacidad a partir de propiedades medibles es ⁴²:

$$\ln(\phi_y) = \frac{G_y^R}{RT} = \int_{\infty}^v \left[\frac{1}{v} - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial n_y} \right)_{T,v,n_k} \right] dv - \ln(Z) \quad (\text{B.16})$$

B.3 Ecuaciones de estado cúbicas.

Las derivadas parciales en las ecuaciones anteriores, dependen de la ecuación de estado a utilizar. En el presente trabajo las ecuaciones de estado utilizadas son las denominadas como Peng – Robinson – Stryjek – Vera (PRSV) y Redlich - Kwong – Soave – Mathias (RKSM) ^{2,3,46} que son ecuaciones de estado cúbicas. Las ecuaciones de estado cúbicas pueden representarse en forma general utilizando la siguiente expresión ^{3,38}

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + ubv + wb^2} \quad (\text{B.18})$$

donde los parámetros a y b de la ecuación (B.18) para un compuesto puro se determinan con las ecuaciones siguientes^{3,46}

$$a = \frac{\Omega_a (RT_c)^2 f}{P_c} \quad (\text{B.19})$$

$$b = \frac{\Omega_b RT_c}{P_c} \quad (\text{B.20})$$

$$f = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) - q \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \left(0.7 - \frac{T}{T_c} \right) \right]^2 \quad \text{si } T \leq T_c \quad (\text{B.21})$$

$$f = \exp \left\{ \frac{2(l-1)}{l} \left(1 - \left[\frac{T}{T_c} \right]^l \right) \right\} \quad \text{si } T > T_c \quad (\text{B.22})$$

$$m = r_1 + r_2 \omega + r_3 \omega^2 + r_4 \omega^3 \quad (\text{B.23})$$

$$l = 1 + \frac{m}{2} + 0.3q \quad (\text{B.24})$$

Los parámetros u, w, Ω_a , Ω_b , r_1 , r_2 , r_3 y r_4 depende de la ecuación de estado cúbica (PRSV o RKSM) como se muestra en la Tabla B.1.

Tabla B.1. Parámetros de las ecuaciones cúbicas de estado³

Parámetro	PRSV	RKSM
U	2	1
W	-1	0
Ω_a	0.45723553	0.42748023
Ω_b	0.077796074	0.08664035
R_1	0.378893	0.48508
R_2	1.4897153	1.55171
R_3	-0.17131848	-0.15613
R_4	0.0196554	0.00000

La utilización de la ecuación (B.18) en las ecuaciones (B.3), (B.4) y (B.16) produce las siguientes ecuaciones de trabajo en el cálculo de propiedades termodinámicas molares para una fase determinada ³

$$h = h^{GI} + RT \left[Z - 1 + \left(\frac{A' - A}{B} \right) \mathfrak{J} \right] \quad (\text{B.25})$$

$$s = s^{GI} + R \left[\ln(Z - B) + \frac{A'}{B} \mathfrak{J} \right] \quad (\text{B.26})$$

$$\ln(\hat{\phi}_i) = -\ln(Z - B) + (Z - 1) \frac{B_i}{B} + \frac{A}{B} \left(\frac{B_i}{B} - \frac{\bar{A}_i}{A} \right) \mathfrak{J} \quad (\text{B.27})$$

$$\mathfrak{J} = \frac{1}{\sqrt{u^2 - 4w}} \ln \left[\frac{2Z + B(u + \sqrt{u^2 - 4w})}{2Z + B(u - \sqrt{u^2 - 4w})} \right] \quad (\text{B.28})$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (\text{B.29}) \quad B = \frac{bP}{RT} \quad (\text{B.30})$$

$$A' = \left(T \frac{\partial A}{\partial T} \right)_n \quad (\text{B.31}) \quad \bar{A}_i = \frac{1}{n} \left[\frac{\partial (n^2 A)}{\partial n_i} \right]_{T, n_j} \quad (\text{B.32})$$

$$\bar{B}_i = \left[\frac{\partial (nB)}{\partial n_i} \right]_{T, n_j} \quad (\text{B.33})$$

Las derivadas parciales de las ecuaciones (B.31) – (B.33) dependen de la forma en la cual se plantea la contribución de los parámetros de los componentes puros a los parámetros de la mezcla. Las funcionalidades que establece esta contribución se conocen como reglas de mezclado. Las reglas de mezclado en general se plantean en forma separada para los parámetros A y B. En el caso de B la regla de mezclado más ampliamente empleada es la propuesta para la ecuación de van der Waals ⁴⁴:

$$B = \sum_{i=1}^N x_i B_i \quad (\text{B.34})$$

Al sustituir la ecuación (B.34) en la ecuación (B.33) se obtiene finalmente:

$$\bar{B}_i = B_i \quad (\text{B.35})$$

Para el parámetro A se han propuesto una gran cantidad de reglas de mezclado, de las cuales en el presente trabajo se emplea la regla de mezclado de Panagiotopoulos – Reid, por su simplicidad y buenos resultados ⁴⁴.

$$A = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j A_{ij} \quad (\text{B.36})$$

$$A_{ij} = [1 - k_{ij} + x_i (k_{ij} - k_{ji})] \quad (\text{B.37})$$

donde k_{ij} y k_{ji} son los parámetros de interacción binaria de los compuestos $i - j$ y $j - i$ respectivamente. Los parámetros de interacción binaria son parámetros de ajuste de los valores calculados a los valores experimentales.

Con la utilización de las ecuaciones (B.21), (B.22), (B.36) y (B.37), la ecuación (B.31) se transforma en ³:

$$A' = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j A_{ij} (f_i + f_j) \quad (\text{B.38})$$

$$f' = \frac{1}{\sqrt{f}} \left[-m \sqrt{\frac{T}{T_c}} + q \left(3.4 \frac{T}{T_c} - 4 \left\{ \frac{T}{T_c} \right\}^2 \right) \right] \quad \text{si } T \leq T_c \quad (\text{B.39})$$

$$f' = -2(l-1) \left(\frac{T}{T_c} \right)^l \quad \text{si } T > T_c \quad (\text{B.40})$$

Similantemente la utilización de las ecuaciones (B.36) y (B.37) en la ecuación (B.32) produce:

$$\bar{A}_i = 2 \sum_{j=1}^N x_j A_{ij} + \sum_{j=1}^N x_j^2 (k_{ij} - k_{ji}) \sqrt{A_i A_j} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i^2 x_j (k_{ij} - k_{ji}) \sqrt{A_i A_j} \quad (\text{B.41})$$

Las ecuaciones de trabajo expuestas anteriormente se encuentran incorporadas al programa de equilibrio de fases EQFASES ², cuyas rutinas de cálculo son las utilizadas en el presente trabajo

B.4 Solución de la ecuación de estado cúbica ³.

Las ecuaciones de estado cúbicas reciben este nombre porque pueden expresarse como polinomios cúbicos del volumen molar o del factor de compresibilidad. En el caso del factor de compresibilidad el polinomio cúbico puede expresarse como:

$$Z^3 - [1 - (u-1)B]Z^2 + (A - uB - uB^2 + wB^2)Z - (AB + wB^2 + wB^3) = 0 \quad (\text{B.42})$$

Las raíces del polinomio (B.42) son las utilizadas en las ecuaciones (B.25) - (B.28) para calcular las propiedades termodinámicas para una fase fluida determinada. De aquí que contar con un algoritmo confiable para calcular tales raíces y para determinar la naturaleza de la fase a la que

corresponden cada una de estas raíces sea de importancia trascendental, por lo que en este trabajo se utiliza el algoritmo propuesto por Bazúa³, que se encuentra incorporado a las rutinas de cálculo del programa EQFASES²

El algoritmo para calcular las raíces del polinomio (B.42) inicia proponiendo el siguiente cambio de variables.

$$C_1 = 1 - (u-1)B \quad (\text{B.43}) \quad C_2 = A - uB - uB^2 + wB^2 \quad (\text{B.44})$$

$$C_3 = AB + wB^2 + wB^3 \quad (\text{B.45}) \quad C_4 = 3C_2 - C_1^2 \quad (\text{B.46})$$

$$C_5 = -C_1^3 + 4.5C_1C_2 - 13.5C_3 \quad (\text{B.47}) \quad C_6 = C_4^3 + C_5^2 \quad (\text{B.48})$$

Los cambios de variables anteriores permiten utilizar los siguientes criterios para calcular los factores de compresibilidad correspondientes.

Sí $C_6 \leq 0$ entonces:

$$\theta = \arccos\left(\frac{-C_5}{\sqrt{-C_4^3}}\right) \quad (\text{B.49})$$

$$Z_L = \frac{1}{3} \left[C_1 + 2\sqrt{-C_4} \cos\left(\frac{\theta}{3} + 120^\circ\right) \right] \quad \text{para líquido} \quad (\text{B.50})$$

$$Z_V = \frac{1}{3} \left[C_1 + 2\sqrt{-C_4} \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) \right] \quad \text{para vapor} \quad (\text{B.51})$$

$$\text{Sí } Z_L < B \Rightarrow Z_L = Z_V$$

Sí $C_6 > 0$ entonces:

$$Z = \frac{1}{3} \left[C_1 + \sqrt[3]{-C_5 + \sqrt{C_6}} + \sqrt[3]{-C_5 - \sqrt{C_6}} \right] \quad (\text{B.52})$$

Una vez que el o los factores de compresibilidad se han calculado, es necesario establecer si la fase supuesta o requerida al calcular el factor de compresibilidad corresponde a la fase proporcionada por la ecuación de estado cúbica. Para esto Bazúa³ establece la siguiente estrategia basado en el método de extrapolación propuesto por Mathias y col.²⁴

Sí la fase supuesta o requerida es un vapor entonces la fase es apropiada si se cumple:

$$\frac{A}{B} > A_0 \quad (\text{B.51})$$

En el caso que la desigualdad (B.51) no se cumpla, los siguientes criterios se deben cumplir adicionalmente para establecer si la fase es efectivamente un vapor.

$$\rho < \rho_0 \quad (\text{B.52}) \quad \text{y} \quad F > 0.1 \quad (\text{B.53})$$

donde:

$$\rho = \frac{B}{Z} \quad (\text{B.54})$$

$$F = \frac{1}{(1-\rho)^2} - \frac{\rho(2+u\rho)\left(\frac{A}{B}\right)}{(1+u\rho+w\rho^2)^2} \quad (\text{B.55})$$

Si finalmente las desigualdades (B.51), (B.52) y (B.53) no se cumplen, la fase supuesta o requerida no es un vapor de acuerdo con la ecuación de estado cúbica por lo que es necesario extrapolar para obtener una pseudo fase vapor.

Si la fase supuesta o requerida es un líquido, entonces la fase es apropiada si se cumple:

$$\rho > \rho_0 \quad (\text{B.56}) \quad \text{y} \quad F > 0.1 \quad (\text{B.57})$$

En caso de que las desigualdades anteriores no se cumplan la fase supuesta o requerida no es un líquido de acuerdo con la ecuación de estado cúbica por lo que es necesario extrapolar para obtener una pseudo fase líquida.

Para llevar a cabo la extrapolación de cualquier fase, es necesario calcular el valor de ρ para una $F = 0.1$. Este valor de ρ se designa como ρ_1 y se utiliza para calcular:

$$F_1 = \frac{\rho_1}{1-\rho_1} - \frac{\rho_1^2\left(\frac{A}{B}\right)}{1+u\rho_1+w\rho_1^2} \quad (\text{B.58})$$

Si el vapor es la fase a extrapolar, se utilizan las siguientes relaciones para determinar el factor de compresibilidad de dicho vapor extrapolado.

$$F_2 = \frac{\frac{F}{2}(\rho_0 - \rho_1) - F_1}{\frac{F_1^2}{2}(\rho_0 - \rho_1)^2} \quad (\text{B.59})$$

$$F_3 = 2F_2\rho_1 + \frac{F}{F_1^2} \quad (\text{B.60})$$

$$F_0 = \frac{1}{F_1} + F_3 \rho_1 - F_2 \rho_1^2 \quad (\text{B.61})$$

$$\rho = \frac{F_3 - \sqrt{F_3^2 - 4F_2(F_0 - 1/B)}}{2F_2} \quad (\text{B.62})$$

Si el líquido es la fase a extrapolar, se utilizan las siguientes relaciones para determinar el factor de compresibilidad de dicho líquido extrapolado.

$$F_2 = (\rho_1 - 0.7\rho_0)F \quad (\text{B.64})$$

$$F_0 = F_1 - F_2 \ln(\rho_1 - 0.7\rho_0) \quad (\text{B.65})$$

$$\rho = \exp\left(\frac{B - F_0}{F_2}\right) + 0.7\rho_0 \quad (\text{B.66})$$

Finalmente, el factor de compresibilidad de la fase extrapolada se determina con la pseudo densidad calculada con las ecuación (B.62) o (B.66).

$$Z = \frac{B}{\rho} \quad (\text{B.63})$$

Si el factor de compresibilidad calculado en la ecuación (B.63) se emplea para determinar los coeficientes de fugacidad, como es el caso del equilibrio de fases, es necesario corregirlos multiplicándolos por B_0 / B , donde B_0 esta dado por:

$$B_0 = \frac{\rho}{1 - \rho} - \frac{\rho^2(A/B)}{1 + u\rho + w\rho^2} \quad (\text{B.64})$$

En las expresiones anteriores se utilizan los parámetros A_0 y ρ_0 , cuyos valores dependen de la ecuación de estado a utilizar como se muestra a continuación.

$$A_0 = 4.933962452 \quad \text{y} \quad \rho_0 = 0.25992105 \quad \text{para RKSM} \quad (\text{B.65})$$

$$A_0 = 5.877359948 \quad \text{y} \quad \rho_0 = 0.2530765866 \quad \text{para PRSV} \quad (\text{B.66})$$

APENDICE C.

POSITIVIDAD DEL DETERMINANTE DEL JACOBIANO DE LAS ECUACIONES FLASH PARA EQUILIBRIO TRIFÁSICO.

Como se mencionó en el capítulo 3, se pueden establecer una serie de criterios (ecuaciones 3.81 a la 3.83), para determinar la no-existencia de una fase determinada en el equilibrio trifásico. Estos criterios se sustentan en que $|J| \geq 0$, por lo que demostrar este hecho es el objetivo del presente apéndice.

Para demostrar que $|J| \geq 0$ se parte de las ecuaciones (3.36) - (3.39)

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial \alpha} \right)_{\beta_1} = - \sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i^{VL_2} - 1)^2}{D_i^2} \quad (3.36)$$

$$\left(\frac{\partial F_2}{\partial \beta_1} \right)_{\alpha} = - \sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i^{LL_2} - 1)^2}{D_i^2} \quad (3.37)$$

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial \beta_1} \right)_{\alpha} = \left(\frac{\partial F_2}{\partial \alpha} \right)_{\beta_1} = - \sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i^{VL_2} - 1)(K_i^{LL_2} - 1)}{D_i^2} \quad (3.38)$$

$$D_i = 1 + \alpha (K_i^{VL_2} - 1) + \beta_1 (K_i^{LL_2} - 1) \quad (3.39)$$

Sí se propone el siguiente cambio de variables.

$$A_i = \frac{(K_i^{VL_2} - 1) \sqrt{z_i}}{D_i} \quad (C.1)$$

$$B_i = \frac{(K_i^{LL_2} - 1) \sqrt{z_i}}{D_i} \quad (C.2)$$

Las ecuaciones (3.36) a la (3.38) se pueden escribir como:

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial \alpha} \right)_{\beta_1} = - \sum_{i=1}^N A_i^2 = - \|A\|^2 \quad (3.36)$$

$$\left(\frac{\partial \mathcal{F}_2}{\partial \beta_1}\right)_\alpha = -\sum_{i=1}^N B_i^2 = -\|B\|^2 \quad (3.37)$$

$$\left(\frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial \beta_1}\right)_\alpha = \left(\frac{\partial \mathcal{F}_2}{\partial \alpha}\right)_{\beta_1} = -\sum_{i=1}^N A_i B_i = -(A \cdot B) \quad (3.38)$$

que al sustituirse en la expresión para calcular el determinante del Jacobiano (ecuación (3.78)), se tienen:

$$|J| = \left(\frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial \alpha}\right)_{\beta_1} \left(\frac{\partial \mathcal{F}_2}{\partial \beta_1}\right)_\alpha - \left(\frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial \beta_1}\right)_\alpha \left(\frac{\partial \mathcal{F}_2}{\partial \alpha}\right)_{\beta_1} = \|A\|^2 \|B\|^2 - (A \cdot B)^2 \quad (3.78)$$

Ahora bien, dado que el producto escalar entre dos vectores A y B se puede calcular como:

$$A \cdot B = \|A\| \|B\| \cos \theta \quad (C.3)$$

y junto con la identidad trigonométrica:

$$\cos^2 \theta + \sin^2 \theta = 1 \quad (C.4)$$

el determinante del Jacobiano se transforma en:

$$|J| = \|A\|^2 \|B\|^2 - (A \cdot B)^2 = \|A\|^2 \|B\|^2 (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta) - \|A\|^2 \|B\|^2 \cos^2 \theta = \|A\|^2 \|B\|^2 \sin^2 \theta \quad (C.5)$$

que no es otra cosa que el cuadrado del módulo del vector resultante del producto vectorial entre los vectores A y B que siempre es igual o mayor que cero, por lo que se puede concluir que:

$$|J| = \|A\|^2 \|B\|^2 \sin^2 \theta = \|A \times B\|^2 \geq 0 \quad (C.6)$$

APENDICE D

DESCRIPCIÓN DE LAS RUTINAS DE CÁLCULO DE LOS EQUILIBRIOS TRIFÁSICOS VLL Y LLL

Dos son las rutinas de cálculo generadas en el presente trabajo para resolver los problemas de equilibrio con el enfoque de tanque flash suponiendo un máximo de tres fases en equilibrio. Las rutinas se escribieron en el lenguaje de programación FORTRAN 77 y utilizan como base las rutinas de cálculo desarrolladas por Barragán². La primera de estas rutinas se describe a continuación.

SUBROUTINE FTPVLL (T, P, NC, X1, X2, Y, Z, HL1, HL2, HV, SL1, SL2, SV, GL1, GL2, GV, ZL1, ZL2, ZV, VL1, VL2, VV, FL1, FL2, FV, IEXTL1, IEXTL2, IEXTV, BIN1, BIN2, BIN3, INIC2, INIC3, ITE2, ITE3)

El objetivo de ésta rutina es determinar a temperatura, presión y composición global dadas, el tipo de equilibrio termodinámico de entre las siguientes posibilidades.

1. Tres fases en equilibrio: vapor y dos fases líquidas
2. Dos fases en equilibrio: vapor y líquido
3. Dos fases en equilibrio: dos líquidos
4. Una fase estable: un vapor
5. Una fase estable: un líquido

Las variables que requieren ser declaradas como arreglos de dimensión 20 son:

DIMENSION Y(20), X1(20), X2(20), FL1(20), FL2(20), FV(20)

Similarmente, la segunda rutina desarrollada en el presente trabajo se presenta a continuación.

SUBROUTINE FTPLLL (T, P, NC, X1, X2, X3, Z, HL1, HL2, HL3, SL1, SL2, SL3, GL1, GL2, GL3, ZL1, ZL2, ZL3, VL1, VL2, VL3, FL1, FL2, FL3, IEXTL1, IEXTL2, IEXTL3, BIN1, BIN2, BIN3, INIC2, INIC3, ITE2, ITE3)

El objetivo de esta rutina es determinar, a temperatura, presión y composición global dadas, el tipo de equilibrio termodinámico de entre las siguientes posibilidades.

1. Tres fases en equilibrio: tres líquidos
2. Dos fases en equilibrio: dos líquidos
3. Una fase estable: un líquido

Las variables que requieren ser declaradas como arreglos de dimensión 20 son:

DIMENSION X1(20), X2(20), X3(20), FL1(20), FL2(20), FL3(20)

Las dos rutinas mostradas anteriormente requieren de la siguiente instrucción **COMMON** para comunicar los parámetros de convergencia.

COMMON /CONST3F / IMAX3, IMAXI3, IEB

Donde:

IMAX3 Número máximo de iteraciones para alcanzar la convergencia en el ciclo externo o de composiciones

IMAXI3 Número máximo de iteraciones para alcanzar la convergencia en el ciclo interno o de fracciones de fase

IEB Número de veces que se debe cumplir consecutivamente un criterio de la Tabla 3.1 para abandonar la búsqueda de un equilibrio trifásico

A continuación se describen el significado de las variables involucradas en ambas rutinas.

Tabla D.1. Descripción de variables de entrada a las rutinas de cálculo del equilibrio trifásico

VLL y LLL

Variable	Descripción
T	Temperatura [K]
P	Presión [bar]
NC	Número de componentes
INIC2	Bandera que pide inicializar automáticamente incógnitas en el flash bifásico; sí[2] o no [1]
INIC3	Bandera que pide inicializar automáticamente incógnitas en el flash trifásico; sí[2] o no [1]
Z(i)	Fracción mol global del componente i

Tabla D.2 Descripción de variables de salida de las rutinas de cálculo del equilibrio trifásico

VLL y LLL

Variable	Descripción
Y(i)	Fracción mol del componente i en el vapor
X1(i)	Fracción mol del componente i en el líquido 1
X2(i)	Fracción mol del componente i en el líquido 2
X3(i)	Fracción mol del componente i en el líquido 3
HV	Entalpía del vapor, J/gmol
HL1	Entalpía del líquido 1, J/gmol
HL2	Entalpía del líquido 2, J/gmol
HL3	Entalpía del líquido 3, J/gmol
SV	Entropía del vapor, J/gmol K
SL1	Entropía del líquido 1, J/gmol K
SL2	Entropía del líquido 2, J/gmol K
SL3	Entropía del líquido 3, J/gmol K
GV	Energía libre de Gibbs del vapor, J/gmol
GL1	Energía libre de Gibbs del líquido 1, J/gmol
GL2	Energía libre de Gibbs del líquido 2, J/gmol
GL3	Energía libre de Gibbs del líquido 3, J/gmol
ZV	Factor de compresibilidad del vapor
ZL1	Factor de compresibilidad del líquido 1
ZL2	Factor de compresibilidad del líquido 2
ZL3	Factor de compresibilidad del líquido 3
VV	Volumen molar del vapor, m ³ /gmol
VL1	Volumen molar del líquido 1, m ³ /gmol
VL2	Volumen molar del líquido 2, m ³ /gmol
VL3	Volumen molar del líquido 3, m ³ /gmol
FV(i)	Coefficiente de fugacidad del componente i en el vapor
FL1(i)	Coefficiente de fugacidad del componente i en el vapor
FL2(i)	Coefficiente de fugacidad del componente i en el vapor
FL3(i)	Coefficiente de fugacidad del componente i en el vapor
IEXTV	Extrapolación de Mathias para el vapor, sí [1] o no [0]
IEXTL1	Extrapolación de Mathias para el líquido 1, sí [1] o no [0]
IEXTL2	Extrapolación de Mathias para el líquido 2, sí [1] o no [0]
IEXTL3	Extrapolación de Mathias para el líquido 3, sí [1] o no [0]

Tabla D.2. Descripción de variables de salida de las rutinas de cálculo del equilibrio trifásico
VLL y LLL (Continuación).

BIN1	Fracción de fase, V/F o L_3/F
BIN2	Fracción de fase, L_1/F
BIN3	Fracción de fase, L_2/F
ITE2	Número de iteraciones necesarias para alcanzar la convergencia en el flash bifásico
ITE3	Número de iteraciones necesarias para alcanzar la convergencia en el flash trifásico

Todas las variables anteriormente descritas se declararon como variables de tipo real de doble precisión o de tipo entero utilizando las siguientes instrucciones

IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H, K-M, O-Z)

IMPLICIT INTEGER (I-J, N)

Además, las dos rutinas desarrolladas en el presente trabajo utilizan las siguientes rutinas subsidiarias cuyo uso e implementación se describe en otro lado ².

1. CALL PROP (NC, Z, X1, T, P, IFASE, GL1, FL1, HL1, SL1, VL1, IEXTL1)
2. CALL IFLV (T, P, NC, Z, X1, Y, BIN)
3. CALL IFLL (T, P, NC, Z, X1, X2, BIN)
4. CALL FLASH (T, P, NC, X2, Y, Z, HL2, HV, SL2, SV, GL2, GV, ZL2, ZV, VL2, VV, FL2, FV, IEXTL2, IEXTV, INIC, BIN, ITE)
5. CALL FLASHL (T, P, NC, X2, X1, Z, HL2, HL1, SL2, SL1, GL2, GL1, ZL2, ZL1, VL2, VL1, FL2, FL1, IEXL2, IEXL1, INIC, BIN, ITE)

NOMENCLATURA

A	energía libre de Helmholtz.
$C_{p_i}^{Gi}$	capacidad calorífica a presión constante del componente i como gas ideal.
D_i	denominador de las ecuaciones 3.34 y 3.35, ecuación 3.39.
f_i^0	fugacidad de i puro a las condiciones de referencia.
\hat{f}_i	fugacidad del compuesto i en la fase j
F	flujo molar total de alimentación al tanque flash
F_G	grados de libertad de la regla de fases de Gibbs (ecuación 2.2).
F_T	grados de libertad del tanque flash (ecuación 2.4)
F_1	ecuación 3.34.
F_2	ecuación 3.35.
g	energía libre de Gibbs molar
g^{Gi}	energía libre de Gibbs del gas ideal.
g^R	energía libre de Gibbs molar residual.
G	energía libre de Gibbs total del sistema
\bar{G}_i	energía libre de Gibbs molar parcial del componente i.
h	entalpía molar
h^{Gi}	entalpía molar del gas ideal.
h^R	entalpía molar residual (ecuación B.3)
H	entalpía.
k	distancia entre los planos tangentes a la superficie de la energía de Gibbs molar en z y x
k_{ij}	parámetro de interacción binaria (ecuación B.37).
K_i^{12}	razón o constante de equilibrio del compuesto i para las fases 1 y 2
L	flujo molar total del líquido
m	propiedad termodinámica molar del sistema.
M	propiedad termodinámica total del sistema.
\bar{M}_i	propiedad molar parcial del componente i.
n	número de moles totales.
n_i	número de moles del componente i.
n_{ij}	número de moles del componente i en la fase j.
N	número de componentes
P	presión.
P_c	presión crítica.

P_0	presión de referencia, 1.01325 bar.
q	parámetro polar de Matías.
Q	calor intercambiado con los alrededores.
R	constante universal de los gases, $R= 8.314441 \text{ J/mol K}$.
s	entropía molar.
s^{GI}	entropía molar del gas ideal.
s^{R}	entropía molar residual (ec. B.4)
S	entropía total del sistema
T	temperatura.
T_c	temperatura crítica.
T_0	temperatura de referencia, 298.15 K.
U	energía interna total.
v	volumen molar.
V	volumen o flujo volumétrico total del vapor.
W	trabajo realizado sobre los alrededores.
x_i	fracción mol del componente i en general o en el líquido.
x_{ij}	fracción mol del componente i en la fase j .
y_i	fracción mol del componente i en el vapor
z_i	fracción mol del componente i en la alimentación al tanque flash ó fracción mol global de la mezcla.
Z	factor de compresibilidad (ecuación B.5).

Letras griegas

α	fracción de fase del vapor (ecuación 3.17).
β_1	fracción de fase del líquido 1 (ecuación 3.24).
β_2	fracción de fase del líquido 2 (ecuación 3.25).
β_3	fracción de fase del líquido 3 (ecuación 3.88)
ε	número infinitesimal de moles totales de una fase cualquiera
δ_{ij}	delta de Kronecker (ecuación 1.36).
ϕ_{ij}	coeficiente de fugacidad del componente i en la fase j .
γ	fracción de fase del líquido (ecuación 3.18)
μ_i	potencial químico del componente i .
μ_i^{GI}	potencial químico del componente i puro como gas ideal.
μ_i^0	potencial químico del componente i puro a las condiciones de referencia.

- μ_{ij} potencial químico del componente i en la fase j .
- μ_{ij}^{GI} potencial químico del componente i en una mezcla de gases ideales j .
- μ_0 potencial químico del componente i a las condiciones de la alimentación al tanque flash.
- π número de fases o subsistemas
- ρ densidad.
- ω factor acéntrico
- ψ_j fracción de fase de la fase j

BIBLIOGRAFIA

1. Barragán, A. F. y Bazúa, R. E., *Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ)* **11** (1-2), 5-16 (1996).
2. Barragán A. F., Desarrollo de Programas de Cálculo de Equilibrio de Fases en Sistemas Multicomponentes, Tesis. Facultad de Química, UNAM (1995).
3. Bazúa R. E., Notas del Curso de Equilibrio Físico Facultad de Química, UNAM (1999).
4. Boston, J. F. y Britt, H. I., *Comput. Chem. Engng.* **2**, 109-122 (1978).
5. Bünz, A. P., Dohrn, R. y Prausnitz, J. M., *Comput. Chem. Engng.* **15**(1), 47-51 (1991).
6. Castellan G. W., Físicoquímica 2ªed Addison-Wesley Iberoamericana, México (1987).
7. Castillo, J. y Grossmann, I. E., *Comput. Chem. Engng.* **4**, 99-08 (1981).
8. Dohrn, R. y Brunner, G., *Fluid Phase Equilib.* **29**, 535-544 (1986).
9. Edgar, T. F. y Himmelblau, D. M., Optimization of Chemical Processes McGraw-Hill, New York (1988).
10. Eubank, P. T., Elhassan, A. E. y Barrufet, M. A., *Ind. Eng. Chem. Res.* **31**, 942-949 (1992).
11. Fotouh, K. y Shukla, K., *Chem. Engng. Sci.* **51**(15), 3763-3771 (1996).
12. Fournier, R. L. y Boston, J. F., *Chem. Eng. Commun.* **8**, 305-326 (1981).
13. Gmeling, J. y Onken, U., Liquid-liquid equilibrium data collection: DECHEMA Data Series DECHEMA, Frankfurt (1977).
14. Han, G. y Rangaiah, G. P., *Comput. Chem. Engng.* **21**(8), 905-913 (1997).
15. Han, G. y Rangaiah, G. P., *Comput. Chem. Engng.* **22**(7-8), 897-911 (1998).
16. Heidemann, R. A., *AIChE J.* **20**(5), 847-855 (1974).
17. Hua, J. Z., Brennecke, J. F. y Stadtherr, M. A., *Fluid Phase Equilib.* **116**, 52-59 (1996).
18. Hua, J. Z., Brennecke, J. F. y Stadtherr, M. A., *Comput. Chem. Engng.* **22**(9), 1207-1214 (1998).
19. Hua, J. Z., Brennecke, J. F., Maier, R. W. y Stadtherr, M. A., *Fluid Phase Equilib.* **158-160**, 607-615 (1999).
20. Jalali, F. y Seader, J. D., *Comput. Chem. Engng.* **23**, 1319-1331 (1999).
21. Lee, Y.P., Rangaiah, G. P. y Luus, R., *Comput. Chem. Engng.* **23**, 1183-1191 (1999).
22. Lucia, A. y Taylor, R., *Comput. Chem. Engng.* **16**, S387 (1992).
23. Lucia, A., Padmanabhan, L. y Venkataraman, S., *Comput. Chem. Engng.* **24**, 2557-2569 (2000).
24. Mathias, P. M., Boston, J. F. y Watanasiri, S., *AIChE J.* **30**(2), 182-186 (1984).
25. Mauri, C., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **19**, 482-489 (1980).
26. McDonald, C. M. y Floudas, C. A., *Ind. Eng. Chem. Res.* **34**, 1674-1687 (1995).
27. McDonald, C. M. y Floudas, C. A., *AIChE J.* **41**(7), 1798-1814 (1995).
28. McDonald, C. M. y Floudas, C. A., *Comput. Chem. Engng.* **19**(11), 1111-1139 (1995).
29. McDonald, C. M. y Floudas, C. A., *Comput. Chem. Engng.* **21**(1), 1-23 (1997).

30. Michelsen, M. L., *Comput. Chem. Engng.* **18**(7), 545-550 (1994).
31. Michelsen, M. L., *Fluid Phase Equilib.* **9**, 1-19 (1982).
32. Michelsen, M. L., *Fluid Phase Equilib.* **9**, 21-40 (1982).
33. Nelson, P. A., *Comput. Chem. Engng.* **11**(6), 581-591 (1987).
34. Ohanomah, M. O. y Thompson, D. W., *Comput. Chem. Engng.* **8**(3-4), 147-156 (1984).
35. Ohanomah, M. O. y Thompson, D. W., *Comput. Chem. Engng.* **8**(3-4), 157-162 (1984).
36. Ohanomah, M. O. y Thompson, D. W., *Comput. Chem. Engng.* **8**(3-4), 163-170 (1984).
37. Pérez, E. S., Gani, R. y Michelsen, M. L., *Chem. Engng. Sci.* **52**(4), 527-543 (1997).
38. Reid R. C., Prausnitz J. M. y Poling B. E., *The Properties of Gases and Liquids*, 4ª ed. McGraw-Hill, Singapore (1986).
39. Reklaitis G. V., *Balances de materia y energía*. McGraw-Hill, México (1989).
40. Schwartzenuber, J y Renon, H., *Chem Engng March*, 118 - 124 (1990).
41. Skogestad, S., *Fluid Phase Equilib.* **13**, 179-188 (1983).
42. Smith, J. M., Van Ness H. C. y Abbott M. M., *Introducción a la Termodinámica en la Ingeniería Química*. McGraw-Hill, México (1997).
43. Soares, M. E. y Medina, A. G., *Chem. Engng. Sci.* **37**(4), 521-528 (1982).
44. Solórzano, Z. M., Barragán, A. F. y Bazúa, E. R., *Fluid Phase Equilib.* **122**, 99-116 (1996).
45. Stateva, R. P., Cholakov, G. St., Galushko, A. A. y Wakeham W. A., *Chem. Engng. Sci.* **55**, 2121-2129 (2000).
46. Stryjek, R. y Vera, J. H., *The Canad. J. of Chem. Eng.* **64** April, 334-340 (1986).
47. Sun, A. C. y Seider, W. D., *Fluid Phase Equilib.* **103**, 213-249 (1995).
48. Tiscareño, F., Gómez, A., Jiménez, A. y Chávez, R., *Chem Engng. Sci.* **53**(4), 671-677 (1998).
49. Trebble, M. A., *Fluid Phase Equilib.* **53**, 113-122 (1989).
50. Walas S. M., *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. Butterworth Publishers, USA (1985).
51. Whitson, C. H. y Michelsen, M., *Fluid Phase Equilib.* **53**, 51-71 (1989).