



**ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS  
PROFESIONALES "ZARAGOZA"**

*Universidad Nacional Autónoma de México*



**TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO  
LIQUIDO LIQUIDO VAPOR**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO**

**P R E S E N T A N:  
LETICIA GALVAN SANCHEZ  
LAURO TOMAS SALINAS JUAREZ**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

# I N D I C E .

	Pag.
CAPITULO I           INTRODUCCION	1
CAPITULO II          GENERALIDADES	5
EQUILIBRIO	5
ESTABILIDAD	5
CRITERIOS DE EQUILIBRIO Y DE ESTABILIDAD	8
CONVENCION SIMETRICA Y ASIMETRICA PARA LA PREDICCIÓN DE FASES EN -- EQUILIBRIO	41
ECUACIONES DE ESTADO	43
CORRELACIONES DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD	59
CAPITULO III         MODELOS QUE PREDICEN EL EQUILIBRIO LIQUIDO LIQUIDO VAPOR	68
III.1        MODELOS BASADOS EN BALANCES DE MATERIA.	69
MODELO DE HENLEY Y ROSEN	74
MODELO DE MADDOX Y LEACH	77
MODELO DE SIMSCI	77
MODELO DE BENJAMIN LU Y P. YU	79
MODELO DE MAURI	81
MODELO DE BOSTON Y FOURNIER	86

III.2	MODELOS BASADOS EN LA MINIMIZACION DE ENERGIA LIBRE	94
	MODELO DE DLUZNIIEWSKI Y ADLER	95
	MODELO DE HEIDEMANN	98
	MODELO DE GAUTAM Y SEIDER	104
CAPITULO IV	ALGORITMOS PARA LA SOLUCION DE LOS MODELOS	109
IV.1	METODOS DE APROXIMACION DE ECUACIONES NO LINEALES	111
	TECNICAS DE PRIMER ORDEN:	111
	TECNICA DE NEWTON RAPHSON DE PRIMER ORDEN	111
	TECNICA DE MAURI	112
	TECNICAS DE SEGUNDO ORDEN	119
	TECNICA DE NEWTON RAPHSON DE SEGUNDO ORDEN	119
	TECNICA DE NEWTON RAPHSON FUSSELL MINIMA VARIABLE	120
IV.2	METODOS DE OPTIMIZACION	122
	METODOS GENERALES :	122
	METODO DE BUSQUEDA	122
	METODO DE OPTIMIZACION SIN RESTRICCIONES	124
	METODO DE PROGRAMACION LINEAL	125
	METODOS DE PASO DESCENDENTE:	128
	METODO DE PRIMER ORDEN DE STOREY VAN ZEGGEREN	128
	METODO RAND	131

CAPITULO	V	DESARROLLO DE LAS TECNICAS PROPUESTAS	135
		NUEVA ESTRATEGIA PARA SISTEMAS HIDROCARBUROS AGUA	135
		NUEVA ESTRATEGIA PARA SISTEMAS DE HIDROCARBUROS	146
CAPITULO	VI	APLICACION Y RESULTADOS	154
		CONCLUSIONES	167
APENDICES			
	A	TERMODINAMICA	170
	B	TECNICA DE TRANSFORMADAS DE LE GENDRE	179
	C	MODELO DE BOSTON Y BRITT	189
		ALGORITMO HEURISTICO DE SHAH	194
BIBLIOGRAFIA			197

## INDICE DE FIGURAS.

### CAPITULO II.

- 2.1) Clasificación de estados de equilibrio.
- 2.2) Variación de la entropía en el sistema con una variable simple  $Z_1$ .
- 2.3) Sistema global aislado a  $\underline{S}$ ,  $\underline{V}$  y  $M$  constantes.
- 2.4) Visualización conceptual de un subsistema dentro de un sistema homogéneo.
- 2.5) Energía libre de mezcla y potencial químico contra el número de moles del componente 1 en un sistema binario.
- 2.6) Diagrama presión composición de un sistema binario.
- 2.7) Diagrama de energía libre de Gibbs contra composición para el sistema A B a  $P_1$ .
- 2.8) Diagrama de energía libre de Gibbs contra composición para el sistema A B a tres fases.
- 2.9) Diagrama de energía libre de Gibbs contra composición para el sistema A B a una presión  $P'_1$ .
- 2.10) Diagrama de energía libre de Gibbs contra composición para el sistema aA B a una presión  $P_2$ .

### CAPITULO III.

- 3.1) Separación a tres fases LLV.
- 3.2) Curva de condensación de sistema a tres fases.
- 3.3) Cálculo de operación flash a tres fases. (Henley y Rosen).
- 3.4) Cálculo del equilibrio LLV a temperatura y presión específicas. Modelo de Maddox y Leach.
- 3.5) Energía libre de mezclado estandar para varios parámetros de interacción.

### CAPITULO IV.

- 4.1) Diagrama temperatura contra composición para una mezcla binaria.
- 4.2) Algoritmo de Mauri de primer orden.
- 4.3) Diagrama de la función  $b_1$  del método de proyección lineal.

## CAPITULO V.

- 5.1) Diagrama de cálculo para flash isotérmico a tres fases.
- 5.2) Diagrama de cálculo del punto de burbuja a tres fases.
- 5.3) Diagrama de cálculo del punto de rocío involucrando tres fases \_ con un hidrocarburo líquido.
- 5.4) Diagrama de cálculo del punto de rocío involucrando fase acuosa líquida.
- 5.5) Diagrama de flujo de primer orden para el equilibrio LLV.
- 5.6) Diagrama de flujo para cálculo de equilibrio a tres fases en mezclas de hidrocarburos.

## CAPITULO VI.

- 6.1) Energía libre de mezcla para el sistema benceno agua.
- 6.2) Diagrama temperatura composición para tres fases del sistema agua benceno.
- 6.3) Diagrama presión temperatura para el sistema benceno agua en la región de tres fases.
- 6.4) Límites de fases del sistema benceno agua a 498.2°K.
- 6.5) Límites de fase del sistema benceno agua a 528.2°K.
- 6.6) Límites de fase del sistema benceno agua a 541.3°K.
- 6.7) Límites de fase del sistema benceno agua a 568.2°K.
- 6.8) Diagrama presión composición para el sistema metano n hexano a 180°K.
- 6.9) Diagrama presión composición para el sistema metano n hexano a 185°K.
- 6.10) Diagrama presión composición para el sistema metano n hexano a 190°K.

## APENDICES.

- B.1) Familia de líneas tangentes de una curva y.
- C.1) Prueba de estabilidad del equilibrio L V.

C A P I T U L O

I

## INTRODUCCION .

Gran parte de los procesos de separación en la industria química y petrolera son sistemas multicomponentes que pueden presentar dos o más fases, y en la mayoría de los casos no se --  
apegan al comportamiento ideal.

El diseño efectivo para este tipo de procesos requiere un conocimiento preciso de las fases en equilibrio que se presentan , ya que la experiencia ha demostrado que aún cuando se ha predicho un equilibrio de fases, alguna variación en las condiciones de operación del sistema pueden ocasionar la presencia -- inesperada de alguna otra fase, causando además problemas que afectan negativamente la capacidad y eficiencia del equipo. Es por esto, que la mayoría de los estudios en este campo, se han encaminado a predecir la forma más exacta posible del -- equilibrio multifase, siendo el mas frecuente de estos el -- equilibrio líquido - vapor.

Hasta la fecha se han desarrollado un gran número de metodologías tendientes a describir el comportamiento de sistemas en donde se presentan las fases líquido-vapor, en particular los estudios se encaminaban a determinar el comportamiento para sistemas a dos fases y despues proyectar los resultados obtenidos a sistemas multifases.

Para algunos sistemas, este procedimiento daba resultados -- aceptables, pero para otros esto era erróneo ; lo que se reflejaba en una baja eficiencia en el equipo de proceso.

A partir del anterior conocimiento se desarrollan estudios para predecir el comportamiento de sistemas a tres fases lo más exacto posible. Dentro de esta predicción juegan un papel importante las ecuaciones de estado, de las cuales han sido varios los intentos por obtener una expresión versátil que pueda aplicarse a un gran número de compuestos polares, no polares, acuosos o con otras características .

Un ejemplo de la importancia del equilibrio a tres fases, se tiene en la industria petrolera en los procesos de recuperación de crudo; también se observa que la separación de  $\text{CO}_2$  de ciertos sistemas entraña la presencia de tres fases en equilibrio. Recientemente se ha implantado el mecanismo de inyectar un fluido (agua) en los depósitos de petróleo con el objeto de recuperar el crudo, la separación subsecuente de dicho fluido involucra un sistema líquido, líquido, vapor (LLV).

Los trabajos realizados hasta el presente, muestran que existen dos tendencias para resolver el equilibrio LLV.

Estas presentan una base común que es el criterio de equilibrio de igualdad de fugacidades en todas las fases.

A partir de este criterio los dos enfoques que se pueden presentar son los siguientes:

- 1) Convención Asimétrica.- Considera la caracterización de las fases en forma separada; usando ecuaciones de estado ( E.E. ), para la fase vapor y correlaciones de coeficientes de actividad para las fases líquidas.
- 2) Convención Simétrica.- Considerando el uso de una ecuación de estado para el comportamiento de las tres fases.

El uso de una u otra depende de las condiciones y características del problema a tratar.

La primera, es aplicable a una amplia variedad de mezclas, incluyendo componentes polares, polímeros y electrolitos, sin embargo; es difícil aplicarla en puntos cercanos a la región crítica y para altas presiones.

La segunda forma es aplicable a regiones cercanas al punto crítico, pero es difícil de aplicar a componentes polares y electrolitos.

Así, dependiendo de las características del sistema, se emplea el tipo de relación de equilibrio adecuada que nos conduzca a la predicción de las composiciones en el equilibrio LLV.

El objetivo principal de este trabajo, es el estudio termodinámico del equilibrio LLV. Para alcanzar dicho objetivo se presentan los siguientes objetivos intermedios:

- 1) Análisis de las técnicas para predecir el equilibrio LLV.
- 2) Análisis de los procedimientos para la determinación de las propiedades termodinámicas en el equilibrio LLV.

En el Capítulo II, se presentan los conceptos de equilibrio y estabilidad, así como sus criterios correspondientes desarrollando un análisis de los mismos; además se presenta una introducción de la predicción de los parámetros que ajustan la no idealidad del sistema, como son los coeficientes de fugacidad y de actividad para la fase vapor y líquida respectivamente.

En el capítulo III se lleva a cabo una revisión de los modelos más representativos que son usados para predecir el equilibrio LLV.

En el capítulo IV se presentan las técnicas de solución necesarias para resolver los modelos presentados en el Capítulo II; mientras que en el Capítulo V se dan ejemplos de aplicación.

Finalmente en el Capítulo VI se presentan los resultados y las conclusiones.

C A P I T U L O

II

## GENERALIDADES

### EQUILIBRIO.

Se sabe que un sistema físico o químico presenta una serie de fuerzas que pueden ser producto de causas internas, externas o ambas. Son esas fuerzas las que originan diversos cambios en los sistemas.

Existen varias clases de fuerzas impulsoras que tienden a provocar cambios en los sistemas, como son: fuerzas de tipo mecánico, diferencias de presión, temperatura, concentración, -- etc.. Sin embargo todo sistema presenta un punto o estado en el cual no hay cambio alguno.

Dicha situación se conoce como "estado de equilibrio" o simplemente como "equilibrio", y del último párrafo se puede deducir que para llegar a este estado es necesario que las fuerzas impulsoras sean iguales.

En la realidad casi nunca se alcanza un verdadero estado de -- equilibrio debido a las continuas variaciones en los alrededores y a resistencias retardantes, además de que la rapidez de cambio y por tanto la rapidez de aproximación al equilibrio es proporcional a la diferencia de energía potencial entre el estado real y el estado de equilibrio.

### ESTABILIDAD .

Se ha demostrado que un sistema simple presenta una situación--

de equilibrio estable en un determinado momento, o sea que no sufre un cambio con respecto al tiempo.

Se ha postulado también que los sistemas complejos se aproximan a una situación de equilibrio en la que cada sistema simple que compone al sistema complejo, a su vez se aproxima a una situación de equilibrio estable.

Como consecuencia de dicha situación, la entropía de un sistema aislado (simple o complejo) es un máximo en el equilibrio y que la temperatura, presión y potencial químico son uniformes a través de un sistema simple en una situación de equilibrio estable.

Cuando se habla de una situación estable, se habla de aquellas situaciones de equilibrio las cuales después de sufrir una perturbación regresan a su situación o estado de equilibrio original.

Se tienen 4 tipos de situaciones de equilibrio: estable, metaestable, inestable y neutro.

Tomando la analogía mecánica de una esfera sobre una superficie sólida como se presenta en la Figura (2.1) en donde: (a) nos muestra que a pesar de que se presenten perturbaciones a la derecha o a la izquierda, la esfera regresará siempre a su estado original; este es el caso de un equilibrio estable. Para (b) se presenta un equilibrio metaestable en donde se observa que una perturbación pequeña no impide que la esfera regrese a su estado original, pero una perturbación más grande puede ocasionar que la esfera se mueva hacia una zona de --

energía potencial más baja. Para (c) se observa que cualquier perturbación hará que la esfera se mueva hacia la zona de energía potencial baja. Para (d) se observa que cualquier perturbación hará que la esfera según sea el caso, se mueva hacia la derecha ó hacia la izquierda pero siempre mantendrá una energía potencial constante. Estos 2 últimos casos, (c) y (d) representan los estados inestable y neutro respectivamente.

### CLASIFICACION DE ESTADOS DE EQUILIBRIO

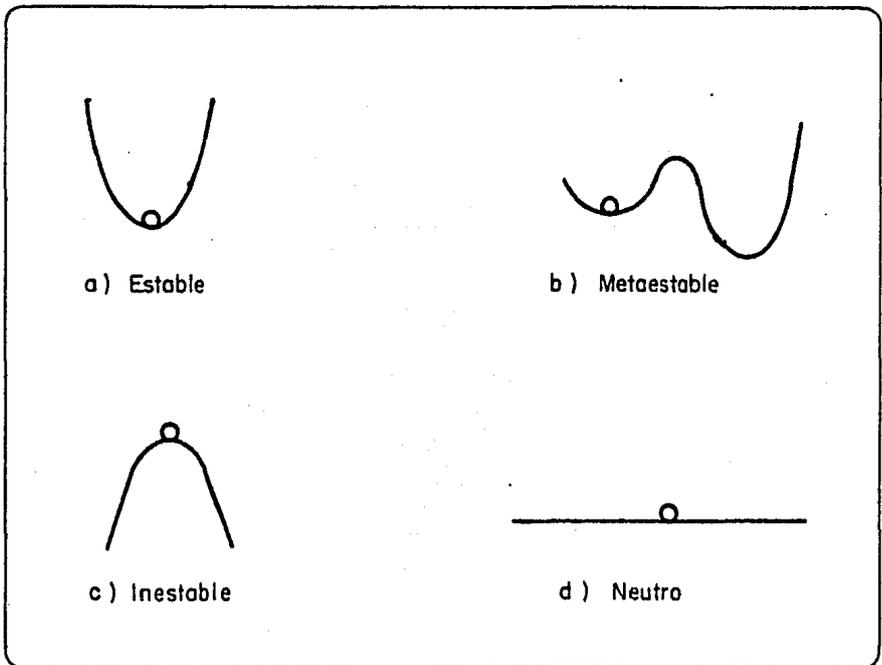


Fig. 2.1

Las situaciones reales, se toman como metaestables y como pudo observarse hay un rango en el cual el sistema puede ser estable con respecto a perturbaciones menores, o sea que existen ciertos límites o barreras que pueden ser generadas por razones termodinámicas, consideraciones de cantidad y cinéticas entre otras.

Esas razones son conocidas como "límites de estabilidad intrínseca", siendo diversos los tipos de perturbaciones que se presentan.

#### CRITERIOS DE EQUILIBRIO Y DE ESTABILIDAD.

Para saber cuando un sistema ha alcanzado una situación de equilibrio estable, es necesario que dicho sistema cumpla con ciertos criterios como son el criterio de equilibrio y el criterio de estabilidad.

Tanto el criterio de equilibrio como el de estabilidad, son expresiones matemáticas que relacionan variables termodinámicas tales como la temperatura (T), presión (P), propiedades molares como volumen (V), energía interna (U), y entropía (S).

En el Apéndice A se presenta el desarrollo para obtener las funciones matemáticas de las variables termodinámicas, utilizadas para definir los criterios de equilibrio y de estabilidad; como son: el potencial químico ( $\mu$ ), energía libre de Gibbs (G), fugacidad (f), coeficiente de fugacidad ( $\phi$ ), actividad (a) y coeficiente de actividad ( $\gamma$ ).

Para un sistema aislado multicomponente, constituido por un conjunto arbitrario de fases en las cuales la presión y la temperatura son constantes, la primera Ley de la termodinámica se cum-

ple, la cual se define como:

$$d(U + PV - TS)_{T,P} \leq 0 \quad \dots(2.1)$$

en la ecuación anterior el término  $U + PV - TS$  corresponde a la energía libre de Gibbs. Así la ecuación (2.1) puede escribirse como:

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad \dots(2.2)$$

esta ecuación es una de las formas más útiles, ya que indica -- que todos los cambios irreversibles que se producen a presión y temperatura constantes en el sistema, conducen a una disminución en la energía libre de Gibbs.

Del análisis anterior se puede decir que, "un sistema cerrado - se encuentra en equilibrio cuando la energía libre de Gibbs total es mínima respecto a cualquier cambio, a temperatura y presión dadas".

La expresión (2.2) como criterio de equilibrio es fácil de manejar, ya que P y T son variables fáciles de controlar. La aplicación de este criterio implica el desarrollo de una expresión de  $(G)$  en función de los números de moles de los componentes  $(n)$ , de las distintas fases presentes en el sistema igualando a cero y considerando la conservación de la masa. Así, para un sistema de dos fases:

$$d(nG)^1 = - (nS)^1 dT + (nV)^1 dP + (\sum \mu_i^1 dn_i^1) \quad \dots(2.3)$$

$$d(nG)^2 = - (nS)^2 dT + (nV)^2 dP + (\sum \mu_i^2 dn_i^2) \quad \dots(2.4)$$

donde 1 y 2 denotan las fases.

Si (T) y (P) son constantes, la expresión para la energía libre de Gibbs total del sistema es la suma de las ecuaciones (2.3) y (2.4):

$$(dG)_{T,P} = \sum \mu_i^1 dn_i^1 + \sum \mu_i^2 dn_i^2 = 0 \quad \dots(2.5)$$

si el sistema es cerrado y sin reacción química, el balance de materia establece que;

$$dn_i^2 = - dn_i^1$$

así, la ecuación (2.5) puede escribirse como:

$$(\mu_i^1 - \mu_i^2) dn_i^1 = 0$$

para que la igualdad se cumpla, se debe cumplir que:

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 \quad \dots(2.6)$$

la ecuación (2.6) puede extenderse para un sistema multifase:

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \mu_i^3 \dots = \mu_i^N \quad \dots(2.7)$$

donde (N) es el número de fases presentes en el sistema y  $\mu$  es el potencial químico del componente i.

La ecuación (2.7) es un criterio general de equilibrio y establece que para un sistema multifases en equilibrio, a la misma presión y temperatura el potencial químico de cada especie es el mismo en todas las fases. Sin embargo, este criterio es difícil de aplicar ya que el potencial químico no es una propiedad medible, es por esto que el potencial químico debe expresarse en función de variables medibles.

Una forma de hacerlo es a través de la expresión de  $\mu$  en función de la fugacidad:

$$d \mu_i = RT \, d \ln f_i$$

integrando:

$$\mu_i = RT \ln f_i + \theta \quad \dots(2.8)$$

donde  $\theta$  es una constante de integración que depende solo de la temperatura y R es la constante universal de los gases. A temperatura constante y al sustituir (2.8) en (2.7) para cada fase, se tiene:

$$RT \ln f_i^1 = RT \ln f_i^2 = \dots RT \ln f_i^N$$

por lo tanto:

$$f_i^1 = f_i^2 = f_i^3 = \dots f_i^N \quad \dots(2.9)$$

este último criterio tiene una mayor utilidad práctica, ya que la fugacidad es una variable que puede expresarse fácilmente en cantidades medibles.

Se sabe que un sistema aislado que está en equilibrio presenta un entropía con un valor máximo con respecto a cualquier otra variación.

Para saber si un sistema aislado está o no en equilibrio estable, se proponen "procesos virtuales" para analizar el efecto de ciertas variaciones. Un proceso virtual es aquel en el que se desarrollan experimentos para observar alguna transición producida por un cambio finito en una o más propiedades del sistema.

Si para alguna variación la entropía decrece, entonces la variación propuesta era imposible y el estado original se encontraba en equilibrio y con características de estabilidad.

El método para probar el máximo de entropía se muestra en la Figura (2.2) en donde se observan las variaciones de la entropía del sistema con respecto a una variable  $Z_i$ . En  $Z_i = Z_i^e$  la entropía es máxima y en este punto  $(\partial S / \partial Z_i) = 0$ , además  $(\partial^2 S / \partial^2 Z_i) < 0$  lo cual indica que el sistema se encuentra en una situación de equilibrio estable con respecto a variaciones de  $Z_i$ .

### VARIACION DE LA ENTROPIA EN EL SISTEMA CON UNA VARIABLE SIMPLE $Z_i$

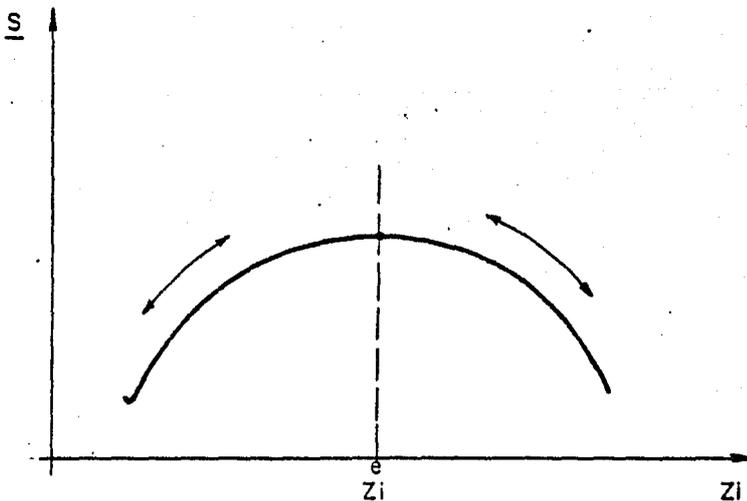


Fig. 2.2

Si  $Z_i^e$ , varía  $\pm Z_i$ , el cambio resultante en la entropía ( $\Delta S$ ) se puede expresar en series de Taylor como:

$$\Delta \underline{S} = \partial^1 \underline{S} + (1/2i) \partial^2 \underline{S} + (1/3i) \partial^3 \underline{S} + \dots (1/mi) \partial^m \underline{S}$$

donde  $\Delta \underline{S}$  es el cambio resultante en  $\underline{S}$  debido a la perturbación;  $\partial^1 \underline{S}$  es la variación de primer orden de  $\underline{S}$  y  $\partial^m \underline{S}$  es la m-ésima variación de  $\underline{S}$ .

Si  $\Delta \underline{S}$  representa el cambio de entropía del estado original al estado perturbado y si  $\underline{S}$  es un máximo, matemáticamente el principio de entropía máxima es:

$$\Delta \underline{S} < 0 \quad \dots (2.10)$$

Si  $\underline{S}$  es una función con ligeras variaciones de  $Z_i$ , entonces una condición necesaria y suficiente en un máximo de  $\underline{S}$  es:

$$\partial \underline{S} = 0 \quad (2.11)$$

$$\partial^m \underline{S} < 0 \quad (2.12)$$

la ecuación (2.11) es un criterio de equilibrio y la ecuación (2.12), es un criterio de estabilidad. Estos criterios se aplican para sistemas aislados y los parámetros  $Z_i, \dots, Z_{n+i}$  están relacionados con  $\underline{U}, \underline{V}$  y  $M$ .

Los requerimientos de aislamiento colocan restricciones bajo las variaciones permitidas de esos parámetros independientes.

Cualquier proceso virtual propuesto, debe ser congruente con las siguientes ecuaciones:

$$\partial \underline{U} = \partial \underline{U}' + \partial \underline{U}'' = 0$$

$$\partial \underline{V} = \partial \underline{V}' + \partial \underline{V}'' = 0$$

$$\partial M = \partial M' + \partial M'' = 0$$

donde M es la masa.

Por lo que respecta a los criterios de equilibrio y de estabilidad para sistemas que interactúan con el medio externo, se considera lo siguiente; la dualidad de la ecuación fundamental representada por la entropía o la energía interna, se aplica para probar que para un sistema a  $\underline{S}$ ,  $\underline{V}$ , y M constantes, la energía total interna debe ser mínima.

Puede probarse que la minimización de la energía interna, o la maximización de la entropía producen idénticos criterios de equilibrio y de estabilidad intrínseca.

Considerando un sistema aislado en equilibrio estable, se observa que cualquier variación permisible conduce a un decremento en la entropía total, es decir que para cada variación a  $\underline{U}$ ,  $\underline{V}$  y M constantes, se encuentra que  $\underline{S}$  final es menor que  $\underline{S}$  inicial.

Considerando ahora el mismo sistema pero a  $\underline{S}$ ,  $\underline{V}$ , y M constantes y variando  $\underline{U}$ , se toma el sistema en  $\underline{S}$  final y se deja reaccionar reversiblemente con un sistema externo para que se regrese al valor de la entropía en  $\underline{S}$  inicial manteniendo  $\underline{V}$  y M constantes.

Como  $\underline{S}$  final -  $\underline{S}$  inicial es menor que cero, para regresar a  $\underline{S}$  inicial se debe transferir energía al sistema, y al hacerlo se incrementa  $\underline{U}$  de tal modo que para cualquier variación, la

energía interna se incrementará si el sistema estuviera inicialmente en equilibrio.

De manera contraria si una variación produce un decremento en la energía interna, el sistema no se encontraba inicialmente en un estado de equilibrio.

En forma análoga a las expresiones de  $\underline{S}$ , para  $\underline{U}$  se obtiene:

$$\Delta \underline{U} > 0 \quad (2.13)$$

$$\partial \underline{U} = 0 \quad (2.14)$$

$$\partial^m \underline{U} > 0 \quad (2.15)$$

Después de lo anterior, se considera ahora un sistema como se observa en la Figura (2.3).

### SISTEMA GLOBAL AISLADO A $\underline{S}$ , $\underline{V}$ Y $\underline{M}$ CONSTANTES

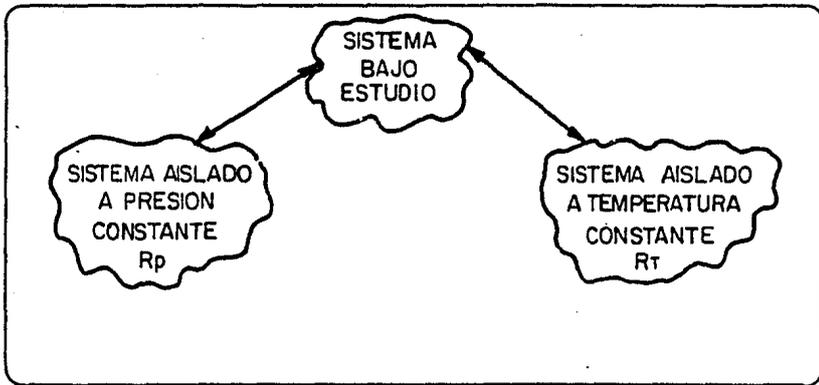


Fig. 2.3

Las restricciones del sistema pueden ser variadas dependiendo de si se quieren tener interacciones o no con uno o ambos de los sistemas adyacentes.

Se supone que dichos sistemas son lo suficientemente grandes como para mantener una temperatura y presión constantes. Si el sistema global se encuentra originalmente en una situación de equilibrio estable, se tiene para el proceso propuesto la siguiente serie de ecuaciones:

$$\begin{aligned}\Delta \underline{U}^{\Sigma} &= \Delta (\underline{U} + \underline{U}^{RT} + \underline{U}^{RP}) > 0 \\ \Delta \underline{S}^{\Sigma} &= \Delta (\underline{S} + \underline{S}^{RT}) = \Delta \underline{S}^{RP} = 0 \\ \Delta \underline{V}^{\Sigma} &= \Delta (\underline{V} + \underline{V}^{RP}) = \Delta \underline{V}^{RT} = 0 \\ \Delta \underline{M}^{\Sigma} &= \Delta \underline{M} = \Delta \underline{M}^{RT} = \Delta \underline{M}^{RP} = 0\end{aligned}$$

donde  $\Sigma$  se refiere al sistema global, RT y RP a los sistemas térmico y de presión respectivamente, y las propiedades del sistema bajo estudio no tienen superíndice.

Se pueden considerar tres casos:

Caso A.- Interacción del sistema bajo estudio y el de trabajo o presión RP.

Para el depósito de presión la primera Ley produce:

$$\Delta \underline{U}^{RP} = -P \Delta \underline{V}^{RP}$$

ó

$$\Delta \underline{U}^{RP} = P \Delta \underline{V}$$

sustituyendo esta última ecuación en la expresión de  $\underline{U}^{\Sigma}$

$$\Delta \underline{U}^{\Sigma} = \Delta \underline{U} + P \Delta \underline{V} > 0$$

6

$$\Delta \underline{H} > 0 \quad \text{para } \underline{S}, P \text{ y } M \text{ constantes} \quad (2.16)$$

o sea que para un sistema con  $\underline{S}$ ,  $P$  y  $M$  constantes la entalpia,  $H$ , es un mínimo para una situación de equilibrio

$$\partial \underline{H} = 0 \quad \text{criterio de equilibrio} \quad (2.17)$$

$$\partial^m \underline{H} > 0 \quad \text{criterio de estabilidad} \quad (2.18)$$

Caso B.- Interacción del sistema bajo estudio y el depósito térmico  $RT$ .

El sistema pequeño se mantiene a  $\underline{V}$  y  $T$  constantes:

$$\Delta \underline{V} = \Delta \underline{V}^{RT} = 0$$

$$\Delta \underline{U}^{RT} = T \Delta \underline{S}^{RT} = - T \Delta \underline{S}$$

la expresión para  $\Delta \underline{U}^{\Sigma}$  es:

$$\Delta \underline{U}^{\Sigma} = \Delta \underline{U} - T \Delta \underline{S} > 0$$

6

$$\Delta \underline{A} > 0 \quad (2.19)$$

de acuerdo con esto, para sistemas mantenidos a volumen total, temperatura y masa constantes, la energía libre de Helmholtz ( $A$ ) será un mínimo con respecto a todas las variaciones permitidas.

$$\partial \underline{A} = 0 \quad \text{criterio de equilibrio} \quad (2.20)$$

$$\partial^m \underline{A} > 0 \quad \text{criterio de estabilidad} \quad (2.21)$$

Caso C.- Interacción del sistema bajo estudio con ambos sistemas RT y RP.

De manera similar a los casos A y B, se obtiene que:

$$\Delta \underline{G} > 0 \quad \dots(2.22)$$

de acuerdo con esto la energía libre de Gibbs aparece como la - función potencial que será minimizada para sistemas mantenidos a temperatura, presión y masa constantes.

$$\partial \underline{G} = 0 \quad \text{criterio de equilibrio} \quad \dots(2.23)$$

$$\partial^m \underline{G} > 0 \quad \text{criterio de estabilidad} \quad \dots(2.24)$$

Supongase un sistema aislado que satisface el criterio de equilibrio  $\partial \underline{S} = 0$ , en el cual no ocurre reacción alguna y tiene solo una fase. Planteado así, el sistema no presentaría variaciones internas pero supongase además una reestructuración del sistema homogéneo en una porción (I) y una segunda porción más pequeña (II) como se muestra en la Figura (2.4).

#### VISUALIZACION CONCEPTUAL DE UN SUBSISTEMA (II) DENTRO DE UN SISTEMA HOMOGENEO (I)

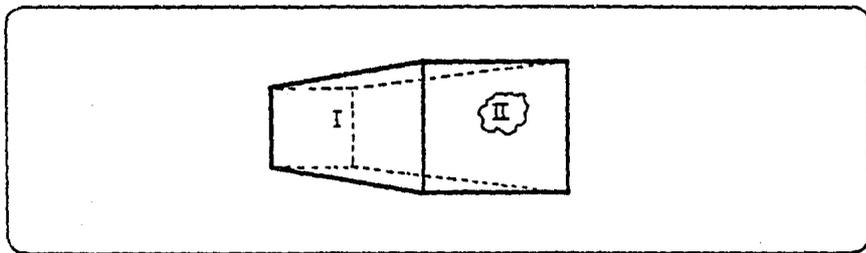


Fig. 2. 4

Conceptualmente se inserta una membrana que encierra un elemento finito (II) dentro del sistema (I). La membrana será diatermica, no rígida y permeable a todos los componentes del sistema, en el estado original ambos subsistema tienen propiedades idénticas a la fase (I).

Se examina primeramente la variación de segundo orden  $\partial^2 \underline{S}$ , si ésta es cero entonces se pasa a analizar la variación de orden inmediato superior. Las segundas derivadas se escribirán en notación corta, o sea:

$$S_{UV}^I = (\partial^2 \underline{S}^I / \partial \underline{U}^I \partial \underline{V}^I)$$

Si el sistema original es estable se tiene que:

$$\begin{aligned} \partial^2 \underline{S} &= \partial^2 (\underline{S}^I + \underline{S}^{II}) = \partial^2 \underline{S}^I + \partial^2 \underline{S}^{II} \\ &= S_{UU}^I (\partial \underline{U}^I)^2 + 2 S_{UV}^I \partial \underline{U}^I \partial \underline{V}^I + S_{VV}^I (\partial \underline{V}^I)^2 \\ &\quad + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n S_{N_j N_k}^I \partial N_j^I \partial N_k^I + 2 \sum_{j=1}^n S_{UN_j}^I \partial \underline{U}^I \partial N_j^I \\ &\quad + 2 \sum_{j=1}^n S_{VN_j}^I \partial \underline{V}^I \partial N_j^I + \text{términos similares para} \\ &\quad \text{el subsistema de la fase II} < 0 \quad \dots (2.25) \end{aligned}$$

las variaciones de la fase I y la fase II están relacionadas por las ecuaciones de aislamiento siguientes:

$$\begin{aligned} (\partial \underline{U}^I)^2 &= (\partial \underline{U}^{II})^2 \\ (\partial \underline{V}^I)^2 &= (\partial \underline{V}^{II})^2 \\ (\partial N_j^I)^2 &= (\partial N_j^{II})^2 \end{aligned}$$

con estas sustituciones la ecuación (2.25) se simplifica a:

$$\begin{aligned} \partial^2 \underline{S} &= N/N^{II} \left[ S_{UU}^I (\partial \underline{U}^I)^2 + 2 S_{UV}^I (\partial \underline{U}^I) (\partial \underline{V}^I) + \right. \\ & S_{VV}^I (\partial \underline{V}^I)^2 + 2 \sum (S_{UN_j}^I \partial \underline{U}^I + S_{VN_j}^I \partial \underline{V}^I) \partial N_j^I + \\ & \left. \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n S_{N_j N_k}^I (\partial N_j^I) (\partial N_k^I) \right] < 0 \end{aligned} \quad \dots(2.26)$$

la ecuación (2.26) solo contiene derivadas para I y la estabilidad de los componentes se reduce a determinar la de la fase original I. Cuando el análisis de estabilidad es completo, se observa si el sistema es o no estable. Si es inestable, el análisis indicará que otra fase puede formarse.

Es más conveniente explorar las consecuencias de estabilidad en la representación de energía, que la representación de entropía debido a que este criterio de  $\underline{U}$  puede fácilmente modificarse a  $\underline{H}$ ,  $\underline{A}$  ó  $\underline{G}$  usando transformadas de Legendre.

La analogía de la ecuación (2.26) quedaría como:

$$\begin{aligned} \partial^2 \underline{U} &= U_{SS} (\partial \underline{S})^2 + 2 U_{SV} (\partial \underline{S}) (\partial \underline{V}) + U_{VV} (\partial \underline{V})^2 + \\ & 2 \sum_{j=1}^n (U_{SN_j} \partial \underline{S} + U_{VN_j} \partial \underline{V}) \partial N_j + \\ & \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n U_{N_j N_k} \partial N_j \partial N_k > 0 \end{aligned} \quad \dots(2.27)$$

las condiciones bajo las cuales  $\partial^2 \underline{U} > 0$  ó  $\partial^2 \underline{S} < 0$  son llamadas "criterios de estabilidad intrínseca". Las condiciones bajo las cuales estos criterios son violados  $\partial^2 \underline{U} = 0$  ó

$\partial^2 \underline{S} = 0$  son llamados "límites de estabilidad intrínseca".

Se hace conveniente entonces, desarrollar una forma equivalente de la ecuación (2.27) en términos de sumas de cuadrados porque es más sencillo probar si  $\partial^2 \underline{U}$  es mayor ó menor que cero.

Para un material puro la suma de cuadrados produce:

$$\begin{aligned} \partial^2 \underline{U} = & U_{SS} (\partial z_1)^2 + \left( U_{VV} - \frac{U_{SV}^2}{U_{SS}} \right) (\partial z_2)^2 + \\ & \left( U_{NN} - \frac{U_{SN}^2}{U_{SS}} \right) - \frac{\left( U_{VN} - \frac{U_{SV} U_{SN}}{U_{SS}} \right)^2}{\left( U_{VV} - \frac{U_{SV}^2}{U_{SS}} \right)^2} (\partial z_3)^2 \\ & \dots (2.28) \end{aligned}$$

donde:

$$\partial z_1 = \partial \underline{S} + (U_{SV}/U_{SS}) \partial \underline{V} + (U_{SN}/U_{SS}) \partial N$$

$$\partial z_2 = \partial \underline{V} + \left( (U_{SS} U_{VN} - U_{SV} U_{SN}) / (U_{SS} U_{VV} - U_{SV}^2) \right) \partial N$$

$$\partial z_3 = \partial N$$

Los coeficientes de los términos al cuadrado pueden relacionarse con los siguientes determinantes:

$$a_1 = |U_{SS}|$$

$$a_2 = \begin{vmatrix} U_{SS} & U_{SV} \\ U_{SV} & U_{VV} \end{vmatrix}$$

$$a_3 = \begin{vmatrix} U_{SS} & U_{SV} & U_{SN} \\ U_{SV} & U_{VV} & U_{VN} \\ U_{SN} & U_{VN} & U_{NN} \end{vmatrix}$$

la ecuación (2.28) se convierte en :

$$\partial^2 \underline{U} = a_1 (\partial Z_1)^2 + \frac{a_2}{a_1} (\partial Z_2)^2 + \frac{a_3}{a_2} (\partial Z_3)^2 \quad \dots (2.29)$$

para un sistema multicomponente se tiene:

$$\partial^2 \underline{U} = \sum_{k=1}^{n+1} (a_k / a_{k-1}) (\partial Z_k)^2 \quad \dots (2.30)$$

cabe aclarar que la variación  $\partial Z_k$  es normalmente una expresión más compleja, sin embargo lo que interesa no es evaluar  $\underline{U}$  sino más bien determinar si es positivo o negativo. El término  $(\partial Z_k)^2$  es siempre positivo o cero.

Se puede demostrar que el último término de la ecuación (2.30) es decreciente porque  $a_{n+2}$  siempre es igual a cero, cualquier renglón o columna de  $a_{n+2}$  puede ser expresado como una combinación lineal de las otras columnas o renglones y  $a_{n+2}$  debe ser cero, entonces:

$$\partial^2 \underline{U} = \sum_{k=1}^{n+1} (a_k / a_{k-1}) (\partial Z_k)^2$$

esta ecuación puede ser usada para identificar el criterio de estabilidad intrínseca, si la  $\partial^2 \underline{U} > 0$  entonces el coeficiente de cada término al

cuadrado deberá ser positivo. De aquí el criterio de estabilidad intrínseca es:

$$a_k > 0 \quad (k = 1, \dots, n+1)$$

para un material puro se requiere que:

$$a_1 = U_{SS} > 0$$

$$a_2 = (U_{SS} U_{VV} - U_{SV}^2) > 0$$

si esto se cumple, es obvio que  $U_{VV}$  es mayor que cero.

Para una mezcla binaria de A y B componentes, en adición a  $a_1$  y  $a_2$  se requiere:

$$a_3 = \frac{(U_{SS} U_{VV} - U_{SV}^2) (U_{SS} U_{NANA} - U_{SNA}^2)}{U_{SS}} - \frac{(U_{SS} U_{VNA} - U_{SV} U_{SNA})^2}{U_{SS}} > 0$$

de acuerdo con esto aparecen  $n+1$  desigualdades requeridas para establecer la estabilidad intrínseca, sin embargo es necesario y suficiente que solo  $a_{n+1}$  sea positiva para establecer la estabilidad.

Se sabe que en una fase estable  $U_{SS}$  y  $U_{VV}$  son mayores que cero, si se deja que  $U_{SS}$  decrezca, a menos que  $U_{VV}$  simultáneamente se incremente sin límite,  $a_2$  llegará a ser negativo antes de que  $U_{SS}$  llegue a ser cero o negativo, por tanto para un material puro la declaración de que  $a_2$  es mayor que cero implica que  $a_1$  sea mayor que cero.

$U_{SS}$  y  $a_1$  siempre serán positivas para una fase estable, este criterio nunca será el primero en ser violado, o sea que primero se viola el criterio de  $a_2$  antes de que  $a_1$  y de manera similar, primero se viola  $a_3$  que el de  $a_2$ .

En términos generales, se puede decir que el límite de estabilidad intrínseca es el punto en el cual alguno de los  $n+1$  determinantes viene a ser cero. Por lo tanto, el primer determinante que viene a ser cero o negativo es  $a_{n+1}$ .

Los anteriores determinantes pueden ser evaluados en términos de derivadas parciales y para simplificar esta tarea, se mostrará que cualquier determinante de  $i$ -ésimo orden  $a_i$  puede ser reducido a una derivada parcial de segundo orden simple de alguna representación transformada de la ecuación fundamental por medio de las transformadas de Legendre.

Los fundamentos de dichas transformadas se anotan en el Apéndice ( B ) , por lo que únicamente se ilustra su aplicación con el ejemplo siguiente.

Considerese un sistema ternario,  $\underline{U}$  es función de  $\underline{S}$ ,  $\underline{V}$ ,  $N_A$ ,  $N_B$ ,  $N_C$  y  $\underline{A}$  es función de  $T$ ,  $\underline{V}$ ,  $N_A$ ,  $N_B$  y  $N_C$ ; se transformarán las derivadas parciales de segundo orden de  $\underline{U}$  en derivadas parciales de  $\underline{A}$  expresando los determinantes de  $a_i$  en términos de las derivadas de  $\underline{A}$ . Usando la técnica de transformadas de Legendre se tiene:

$$y = \underline{A} ; \quad Z_1 = T ; \quad Z_2 = \underline{V} ; \quad Z_3 = N_A ; \quad Z_4 = N_B ; \quad Z_5 = N_C$$

$$\Psi = \underline{U} ; \quad \xi_1 = -\underline{S} ; \quad Z_2 = \underline{V} ; \quad Z_3 = N_A ; \quad Z_4 = N_B ; \quad Z_5 = N_C$$

y de acuerdo con esto:

$$U_{SS} = \psi_{\xi_1 \xi_1} = - \frac{1}{y z_1 z_1} = - \frac{1}{ATT}$$

$$U_{VV} = \psi_{z_2 z_2} = y z_1 z_2 - \frac{y^2 z_1 z_1}{y z_1 z_1} = A_{UV} - \frac{A^2_{TV}}{ATT}$$

$$U_{SV} = - ATV / ATT$$

$$U_{SN_i} = AVN_i - \frac{ATN_i ATV}{ATT}$$

$$U_{N_i N_i} = AN_i N_i - \frac{A^2_{TN_i}}{ATT}$$

$$U_{N_i N_j} = AN_i N_j - \frac{ATN_i ATN_j}{ATT}$$

para el sistema ternario  $a_{n+1}$  es igual a  $a_4$  y en términos de  $\underline{U}$  se tiene:

$$a_4 = \begin{vmatrix} U_{SS} & U_{SU} & U_{SN_A} & U_{SN_B} \\ U_{SV} & U_{VV} & U_{VN_A} & U_{VN_B} \\ U_{SN_A} & U_{VN_A} & U_{N_A N_A} & U_{N_A N_B} \\ U_{SN_B} & U_{VN_B} & U_{N_A N_B} & U_{N_B N_B} \end{vmatrix}$$

El determinante  $a_4$  puede simplificarse en términos de  $\underline{A}$ :

$$a_4 = \frac{1}{\text{ATT}} \begin{vmatrix} A_{VV} & A_{VN_A} & A_{VN_B} \\ A_{VN_A} & A_{N_A N_A} & A_{N_A N_B} \\ A_{VN_B} & A_{N_A N_B} & A_{N_B N_B} \end{vmatrix}$$

y como puede observarse  $a_4$  es de orden menor.

Si el proceso se repite para transformar las transformadas de A en derivadas de G se obtendrá lo siguiente:

$$a_4 = \begin{vmatrix} G_{N_A N_A} & G_{N_A N_B} \\ G_{N_B N_A} & G_{N_B N_B} \end{vmatrix}$$

de acuerdo con lo anterior es facil darse cuenta que las transformadas de Legendre permiten calcular los determinantes  $a_i$  de manera más simple, además de poder desarrollar un criterio de equilibrio y de estabilidad equivalentes en términos de dichas transformadas.

La representación del criterio de equilibrio y de estabilidad puede ser expresado en función de cualquier variable independiente involucrada en la ecuación fundamental siguiente:

$$\underline{U} = f_U(\underline{S}, \underline{V}, N_1, \dots, N_n) \quad \dots(2.31)$$

para un sistema estable a entropía total, masa y volumen constantes, la energía deberá ser mínima y cualquier perturbación ocasionará un incremento de esta.

Para pequeñas perturbaciones U puede expandirse en:

$$\Delta U = \partial U + \partial^2 U + \dots > 0 \quad \dots(2.32)$$

para que exista equilibrio se debe cumplir la ecuación (2.15) y para que el sistema sea estable se debe cumplir la ecuación --- (2.16).

La restricción de la ecuación (2.32) implica que todas las variaciones de la entropía total, el volumen y la masa permanecen sin cambio alguno. En la ecuación fundamental (2.31), las variables se podrán utilizar con sufijos:  $x_1, x_2, \dots$  etc., donde -- cualquier orden es permitido; también se empleará el tratamiento para transformadas de Legendre por lo que  $U$  se sustituirá por  $(y)$ , y las ecuaciones (2.32), (2.14), (2.15) y (2.31) vienen a ser respectivamente:

$$\Delta Y^\circ = \partial Y^\circ + \partial^2 Y^\circ + \dots > 0$$

$$\partial Y^\circ = 0$$

$$\partial^m Y^\circ > 0$$

$$Y^\circ = f_{Y^\circ}(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

De gran interes es la desigualdad de estabilidad excepto en puntos críticos el término de segundo orden deberá ser usado. La variación de segundo orden puede expandirse alrededor de las variables de estado:

$$\partial^2 Y^\circ = k \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_{ij}^\circ \partial x_i \partial x_j > 0$$

donde  $k$  es una constante numérica positiva.

El tratamiento para evaluar el signo de  $\partial^2 Y^\circ$  se presenta a con--

--tinuación teniendo en cuenta que para un sistema estable  $\partial^2 y^\circ$  es positivo y para uno inestable es negativo. De acuerdo con esto el límite de estabilidad intrínseca viene a ser cero.

Arreglando las variaciones  $\partial x_i$  y  $\partial x_j$  en sumas de cuadrados, se obtiene que:

$$\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_{ij}^\circ \partial x_i \partial x_j = \sum_{k=1}^m (D_k / D_{k-1}) \partial Z_k^2 > 0 \quad \dots(2.33)$$

con:

$$\partial Z_k = \sum_{j=k}^m (G_{kij} / D_k) \partial x_j \quad \dots(2.34)$$

donde  $D_k$  es el principal determinante menor en la matriz de coeficientes de la cuadrática,  $G_{kij}$  es  $D_k$  con todas las  $y_{kr}^\circ$  en el k-ésimo renglón reemplazadas por  $y_{ir}^\circ$  y todos los términos  $y_{rk}^\circ$  en la k-ésima columna reemplazados por  $y_{rj}^\circ$  donde (r) es un entero entre 1 y k.

La ecuación (2.33) puede simplificarse por transformadas de Legendre de la siguiente manera:

$$\frac{D_k}{D_{k-1}} = y_{kk}^{(k-1)} \quad \dots(2.35)$$

donde  $y_{kk}^{(k-1)}$  es la transformada de Legendre de  $y^\circ$  en el espacio  $\xi_1, \xi_{k-1}, x_k, \dots, x_n$ ; y  $G_{kkj} / D_k = y_{kj}^k$  con  $j > k$ ; y  $G_{kkk} / D_k = 1$ .

El criterio para el equilibrio estable puede expresarse con las ecuaciones (2.33) y (2.34) o con sus equivalentes:

$$\sum_{k=1}^m y_{kk}^{(k-1)} \partial Z_k^2 > 0$$

$$\partial z_k = \partial x_k + \sum_{j=k+1}^m y_{kj}^k \partial x_j$$

una simplificación importante puede desarrollarse en la ecuación (2.35).

Considerese el último término de la sumatoria como  $y_{mm}^{(m-1)} \partial z_m^2$  la transformada parcial de Legendre  $y^{(m-1)}$  es función de  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{m-1}, x_m$  donde:

$$\begin{aligned} y_{mm}^{(m-1)} &= (\partial^2 y^{(m-1)} / \partial x_m^2)_{\xi_1, \dots, \xi_{m-1}} \\ &= (\partial \xi_m / \partial x_m)_{\xi_1, \dots, \xi_{m-1}} \end{aligned}$$

entonces,  $y_{mm}^{(m-1)}$  deberá ser cero para las  $(m-1)$  variables intensivas especificadas,  $\xi_1, \dots, \xi_{m-1}$ , las demás variables intensivas permanecen fijas. Esto es, si la segunda derivada de una propiedad intensiva con respecto a una propiedad extensiva con  $(m-1)$  variables intensivas constantes, entonces deberá ser cero.

Así, para un sistema estable:

$$y_{kk}^{(k-1)} > 0 \quad (k = 1, \dots, m-1) \quad \dots (2.36)$$

el límite de estabilidad intrínseca está definido por la condición de que cualquiera de esas derivadas parciales sea cero.

El parámetro  $y_{kk}^{(k-1)}$  es reducido por medio de un operador generalizado de derivadas para obtener la siguiente expresión:

$$y_{kk}^{(k-1)} = y_{kk}^{(k-2)} - \frac{(y_{kk}^{(k-2)})^2}{y_{kk}^{(k-2)}(k-1)} \quad \dots (2.37)$$

de la ecuación (2.36) tanto  $y_{kk}^{(k-1)}$  como  $y_{(k-1)(k-1)}^{(k-2)}$  deben ser positivos, por lo tanto en la última ecuación:

$y_{kk}^{(k-2)}$  también debe ser positiva.

Una conclusión importante puede visualizarse suponiendo que;

$y_{(k-1)(k-1)}^{(k-2)}$  decrece hasta cero, entonces la ecuación - (2.37) indica que antes de que pueda alcanzar el valor de cero,  $y_{kk}^{(k-1)}$  pasa a ser negativo. De acuerdo con esto, la naturaleza Positiva de  $y_{kk}^{(k-1)}$  es siempre violada antes que la de  $y_{(k-1)(k-1)}^{(k-2)}$

Generalizando puede definirse que el criterio necesario y suficiente de estabilidad es:

$$y_{(m-1)(m-1)}^{(m-2)} > 0 \quad \dots (2.38)$$

en otras palabras, si  $y_{(m-1)(m-1)}^{(m-2)}$  es positiva, entonces todas - las  $y_{kk}^{(k-1)}$  son positivas y el sistema es estable.

Como se mencionó, con las transformadas de Legendre este criterio puede ser aplicado para cualquiera de las variables que intervienen en la ecuación fundamental.

Considerando un sistema binario compuesto de componentes 1 y 2, de la ecuación fundamental tenemos que:

$$\underline{U} = \underline{U} (\underline{S}, \underline{V}, N_1, N_2)$$

con la aplicación de los conceptos anteriormente mencionados el criterio de estabilidad es:

$$G_{AA} = \left( \frac{\partial^2 G}{\partial N_1^2} \right)_{T,P,N_2} > 0$$

o en una forma más común:

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} \right)_{T,P,N_2} > 0 \quad \dots (2.39)$$

el significado de esta ecuación puede ser visualizado por medio de la Figura (2.5).

**ENERGIA LIBRE DE MEZCLA Y POTENCIAL QUIMICO CONTRA EL NUMERO DE MOLES DEL COMPONENTE I EN SIST. BINARIO**

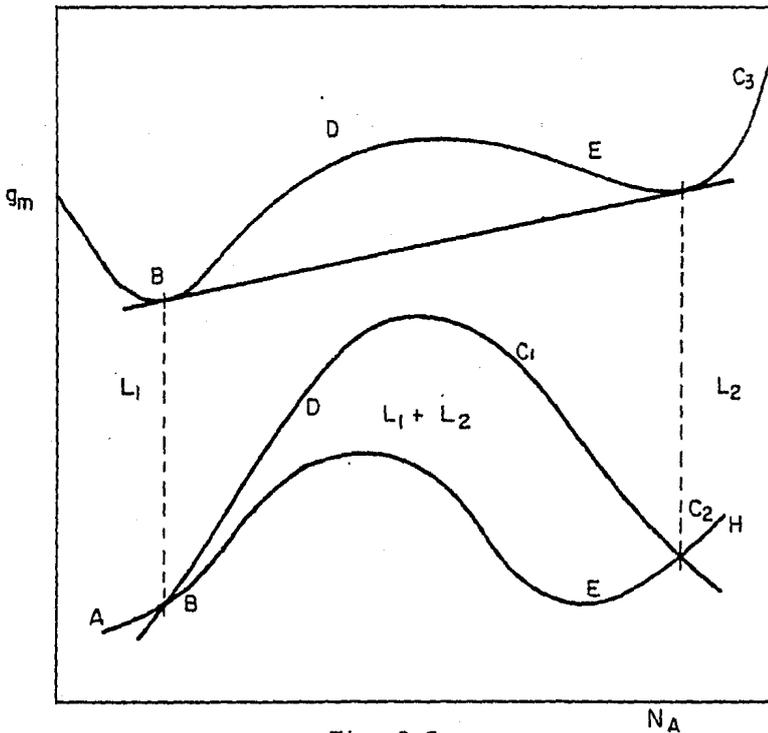


Fig. 2.5

En la figura anterior  $C_1$  representa la región de coexistencia de las fases líquidas 1 y 2 en un sistema con  $N_2$  fijo, la energía libre de Gibbs total del sistema tiene su mínimo posible en cualquier lugar de  $C_1$ .

La curva  $C_2$  representa el potencial químico del componente 1 en una fase simple a T y P constantes y a  $N_2$  como función de  $N_1$ , la gráfica de la energía libre de Gibbs total del sistema correspondiente a la curva  $C_2$  es representada por la curva  $C_3$ .

Acorde con la condición de la ecuación (2.39), los segmentos - AD y EH en la curva  $C_2$  son intrínsecamente estables, esto implica que el sistema pueda existir como una fase líquida únicamente en cualquier estado representado por un punto en uno de estos segmentos; el segmento DE es intrínsecamente inestable no considerándose al sistema completamente libre de choques, vibraciones y otras perturbaciones.

Por lo anterior es claro que la aplicación de la ecuación (2.39) debe facilitar excluir solo la región representada por el segmento DE en la investigación para estados estables admisibles; pero esto no es suficiente para cálculos que representen el comportamiento de los sistemas actuales en operación.

Un sistema real (columna de destilación por ejemplo) está constantemente sujeto a perturbaciones externas, que inducen a una separación de fases líquidas; es por esto que los estados erróneos a lo largo de los segmentos BD y EG no pueden existir. Es obvio que cualquier estado deberá separarse en dos fases líquidas teniendo composiciones correspondientes a los puntos B y G con cantidades relativas que siguen la regla de la palanca.

En esta figura también se muestra que la energía libre total

de las fases coexistentes debe ser menor que la del sistema como una simple fase. Las regiones BD y EG son referidas como inestables, los segmentos combinados de BD, DE y EG también son inestables, mientras que las otras regiones son estables.

Ambas regiones inestable y metaestable pueden ser identificadas en sistemas multicomponentes. Como se pudo observar, en el sistema binario el criterio necesario y suficiente para la estabilidad intrínseca no es útil para cálculos en los equipos de proceso, debido a que no se comprometen en la identificación de estados metaestables.

Es por esto, que el único criterio práctico de estabilidad es - que a temperatura y presión constantes, la energía libre de Gibbs total debe tener el mínimo valor posible.

Las técnicas de solución iterativas usadas en la búsqueda de estados de equilibrio, pueden llevar a una solución trivial - en donde todas las fases presentan las mismas propiedades y satisfacen los requerimientos del balance de materia y de igualdad de potenciales químicos en todas las fases, pero no cumplen con que la energía libre de Gibbs debe tener el mínimo valor posible lo cual conduce hacia la predicción incorrecta de fases, volúmenes y propiedades que afectan adversamente los resultados obtenidos.

Si la energía libre de Gibbs para un sistema en donde se ha predicho un estado de equilibrio, es mayor que otra que se ha calculado para un estado que también satisface los mismos requerimientos; el estado con energía libre de Gibbs mayor no es termodinamicamente estable, por tanto para saber si un sistema está en equilibrio estable, se tiene que hacer un análisis de la energía libre de Gibbs.

El análisis de la energía libre de Gibbs no es otra cosa que -- usar una ecuación de estado para calcular una superficie de energía libre de Gibbs y determinar si un estado de equilibrio - predicho tiene la energía libre de Gibbs mínima posible. En otras palabras, el análisis de la energía libre de Gibbs es equivalente al análisis de estabilidad de un sistema.

La Figura (2.6) muestra el diagrama de presión - composición pa ra un sistema de componentes A, B a una temperatura fija, dicho sistema presenta dos fases a bajas presiones ( $L_1 + V$ ), una región de tres fases ( $L_1 + L_2 + V$ ) a una sola presión  $P_3^\phi$  y regiones - de ( $L_1 + L_2$ ) y ( $L_2 + V$ ) a presiones mayores de  $P_3^\phi$  y menores - de  $P_3$ .

### DIAGRAMA PRESION-COMPOSICION DE UN SISTEMA BINARIO (A-B)

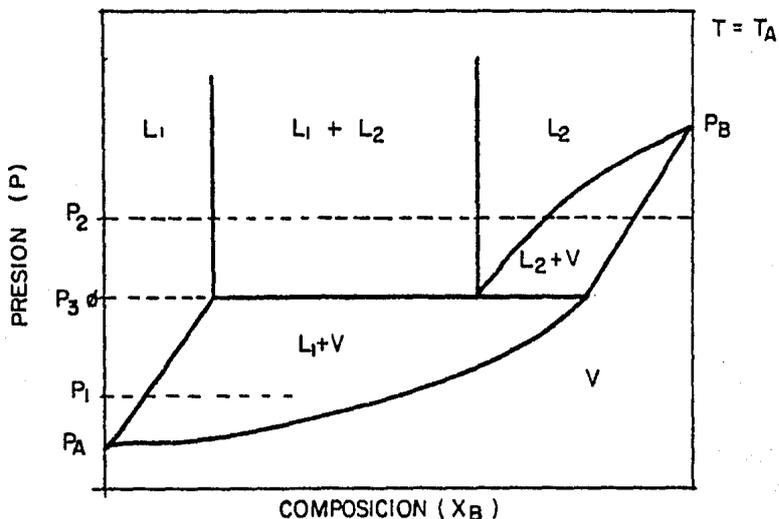


Fig. 2.6

Como se muestra en la Figura (2.7), el primer paso en la solución de un problema de equilibrio puede ser descrito matemáticamente como el encontrar un plano tangente a la superficie de energía de Gibbs ( $g$ ) con restricciones del balance de materia.

### DIAGRAMA DE ENERGIA LIBRE DE GIBBS-COMPOSICION PARA EL SISTEMA BINARIO (A-B) A $P_1$

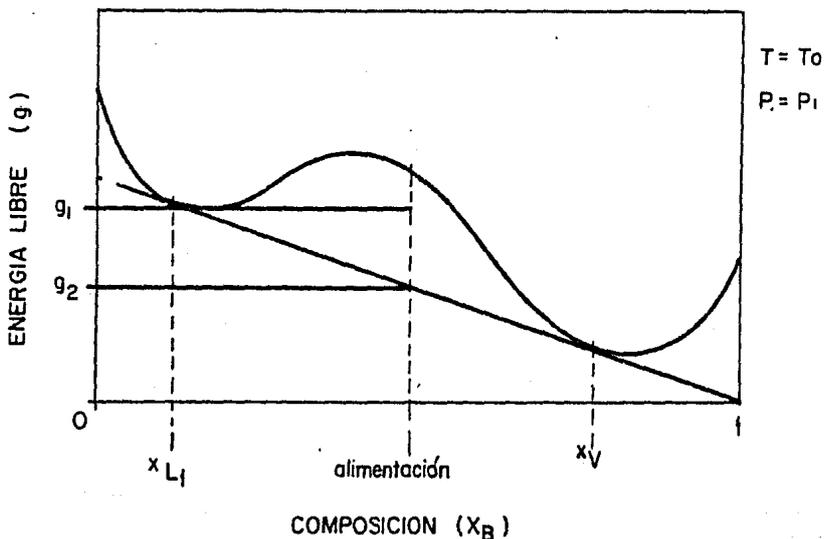


Fig. 2.7

La pendiente del plano tangente corresponde a los potenciales químicos de los componentes (relacionados con la fugacidad). Los puntos de tangencia del plano y la superficie ( $g$ ) corresponden a las composiciones de las fases en equilibrio predichas. Para

un sistema binario como el que se ilustra, la superficie (g) es una curva y el plano tangente es una línea recta. Para un sistema multicomponente, la superficie (g) es una superficie denominada "hipersuperficie" y el plano tangente un "hiperplano".

Las restricciones del balance de materia requieren que la composición total del sistema multifase se encuentre dentro de la región limitada por los puntos de tangencia de la superficie (g) y el plano tangente.

En la Figura (2.7) la energía de Gibbs es calculada para una fase homogénea hipotética en todas las composiciones y por lo mismo no representa la energía libre de Gibbs real. La energía de Gibbs ( $g_2$ ) es la suma de las energías de Gibbs de fase (las g's en los puntos de tangencia) y cae en la línea tangente a la altura de la línea de alimentación.

La energía ( $g_2$ ) es menor que ( $g_1$ ) que es la energía de la fase homogénea en su composición original, indicando con esto que un sistema de dos fases es más estable que una sola fase.

La Figura (2.8) muestra la superficie de energía libre para un sistema a tres fases, donde la solución para las fases en equilibrio está dada por la tangente que pasa por  $x_{L_1}$ ,  $x_{L_2}$ , y  $x_V$ .

La Figura (2.9) muestra la superficie de energía libre a una presión  $P_1$  mayor que  $P_1$  y ligeramente menor que  $P_3^\phi$ . En este caso, la superficie (g) se asemeja a la superficie cuando  $P = P_1$  pero un lóbulo adicional (la fase incipiente  $L_2$ ) aparece entre las composiciones de las fases líquida y vapor. Una tangente a la superficie (g) localiza las composiciones de fases en equilibrio  $x_{L_1}$ , y  $x_V$  para cualquier composición en la región de dos fases.

DIAGRAMA DE ENERGIA LIBRE DE GIBBS CONTRA COMPOSICION  
PARA EL SISTEMA BINARIO (A-B) A  $P_3$

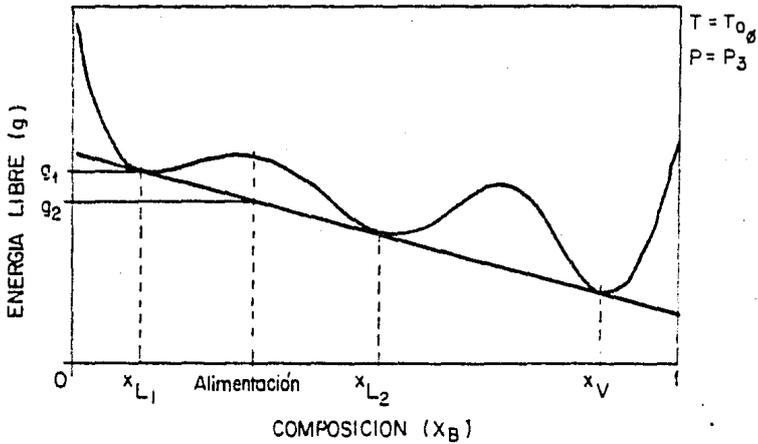


Fig 2.8

DIAGRAMA DE ENERGIA LIBRE DE GIBBS CONTRA COMPOSICION  
PARA EL SISTEMA BINARIO (A-B) A  $P_1$

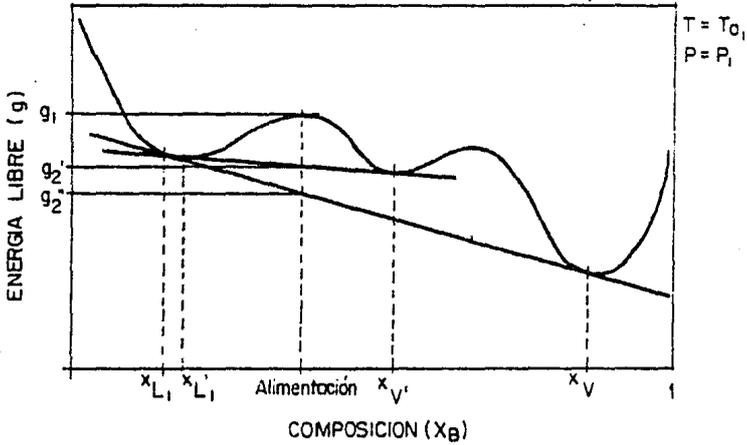


Fig. 2.9

Una tangente adicional a la superficie (g) en  $x_{L,1}$  y  $x_V$ , localiza una solución falsa, debido a que la tangente más baja no debe caer por encima de la superficie (g) en ningún punto. Para la alimentación indicada cualquiera de las líneas tangentes correspondientes al par de fases satisfacen el balance de materia y la igualdad de potenciales químicos, pero únicamente la tangente 2 nos da la energía libre mínima.

La Figura (2.10) presenta la superficie (g) a una presión  $P_2$  mayor que  $P_3$  donde se muestran dos regiones de dos fases:  $x_{L,1}$   $x_{L,2}$  y  $x_{L,2}$   $x_V$ . Para la alimentación indicada existen tres estados posibles que satisfacen el balance de materia y la igualdad de potenciales químicos, pero solo uno de ellos tiene la energía de Gibbs mínima. Las soluciones correspondientes a 2' y 2'' tienen ambas energías de Gibbs menores que en  $(g_1)$  pero mayores a  $(g_2)$  que es la energía de Gibbs de la solución verdadera.

### DIAGRAMA DE ENERGIA LIBRE DE GIBBS CONTRA COMPOSICION PARA EL SISTEMA (A-B) A $P_2$

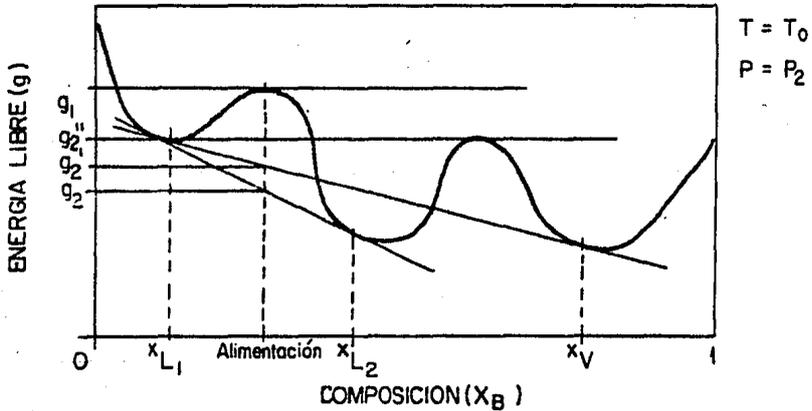


Fig. 2.10

Para una solución estable la superficie (g) debe ser cóncava hacia arriba en los puntos de tangencia; una curvatura hacia abajo indica inestabilidad. Es por esta condición, que la solución para la tangente 2" es inestable.

La superficie (g) es cóncava hacia arriba para los puntos de tangencia de la solución 2', sin embargo como se indicó anteriormente la tangente correspondiente a una solución de equilibrio no puede caer por encima de la superficie (g) en ningún punto.

El problema general del equilibrio de fases para una alimentación de n-componentes consiste en encontrar un "estado estacionario" que está en equilibrio. Un estado estacionario corresponde a un extremo o punto de inflexión en la energía de Gibbs total de un sistema, donde el sistema es un conjunto de composiciones de fase que satisfacen los requerimientos del balance de materia.

Se demostró que las ecuaciones de equilibrio de flujo de masa se satisfacen en un estado estacionario. La solución de esas ecuaciones (encontrar las composiciones de las fases coexistentes) es equivalente a encontrar el hiperplano que es tangente a la superficie de energía de Gibbs, sin embargo esta condición de tangencia no garantiza que el estado estacionario esté en un estado de equilibrio. En el estado de equilibrio se tiene la condición de que la superficie de energía de Gibbs está siempre por arriba ó en el plano tangente, entonces el problema se reduce a determinar si el plano tangente cae por encima o por debajo de la superficie de Gibbs en cualquier composición.

Una solución predicha para el equilibrio de fases debe ser cuidadosamente examinada, para ver si el plano tangente correspondiente a esta solución intersecta la superficie (g) en cualquier

punto sobre un rango entero de composición.

Matemáticamente este concepto será equivalente a determinar si la siguiente desigualdad es conocida o no:

$$D(\underline{x}) = g(\underline{x}) - L(\underline{x}) < 0 \quad \dots(2.40)$$

donde,

$\underline{x} = (x_1, x_2, \dots, x_{n-1})$  es el vector representando - un punto en la composición principal.

$g(\underline{x})$  ; superficie (g) en  $\underline{x}$ .

$L(\underline{x})$  ; plano tangente en  $\underline{x}$ .

en la ecuación (2.40),  $D(\underline{x}) < 0$  caracteriza una sección del - plano tangente correspondiente a la solución de equilibrio obtenida que interseca a la superficie (g) en el punto  $\underline{x}$ , y de acuerdo con esto se concluye que la solución propuesta es falsa. Por el - contrario, si  $D(\underline{x}) \geq 0$  se trata de una solución de equilibrio correcta donde el plano tangente cue enteramente por debajo de la superficie (g). Por supuesto los puntos de tangencia(estados de - equilibrio) son aquellos en que  $D(\underline{x}) = 0$ .

En esencia, donde  $x_n = 1 - \sum_{i=1}^n x_i$ , se puede definir a la composi- ción principal como un conjunto de variables independientes dadas por  $(x_1, x_2, \dots, x_{n-1})$ . Considerando esto, una expresión para el hiperplano tangente será la siguiente:

$$L(\underline{x}) = g^* + (\partial g / \partial x_1)_{x_i}^* (x_1 - x_1^*) + (\partial g / \partial x_2)_{x_i}^* (x_2 - x_2^*) + \dots + (\partial g / \partial x_{n-1})_{x_i}^* (x_{n-1} - x_{n-1}^*)$$

donde el super-índice (\*) denota un estado de equilibrio(punto- de tangencia). Utilizando la expresión para la energía libre de - Gibbs como una función de las fracciones mol del componente:

$$g = \sum_{i=1}^n \mu_i x_i$$

con esta ecuación y la expresión de (2.41) se llega a la relación:

$$D(\underline{x}) = g(\underline{x}) - L(\underline{x}) = \sum_{i=1}^n x_i (\mu_i - \mu_i^*)$$

la cual puede ser expresada en términos de fugacidades de la siguiente forma:

$$D(\underline{x}) = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln \frac{f_i}{f_i^*} \quad \dots(2.41)$$

donde  $f_i^*$  es la fugacidad del componente (i) calculada en el punto de tangencia, y  $f_i$  es la fugacidad del componente (i) en la mezcla.

#### CONVENCION SIMETRICA Y ASIMETRICA PARA LA PREDICCIÓN DE FASES EN EQUILIBRIO.

El uso del criterio de equilibrio de igualdad de fugacidades en todas las fases, puede emplearse para el tratamiento de problemas que involucran dos fases líquidas y una fase vapor, a través de la expresión de fugacidades en función de los coeficientes de fugacidad y los coeficientes de actividad:

$$f_i^V = \phi_i y_i P \quad \dots(2.42)$$

$$f_i^{L1} = \gamma_i x_{i1} f_i^o \quad \dots(2.43)$$

$$f_i^{L2} = \gamma_i x_{i2} f_i^o \quad \dots(2.44)$$

al sustituir estas tres ecuaciones en la ecuación (2.9) se tiene:

$$\phi_i y_i P = \gamma_i x_{i1} f_i^o = \gamma_i x_{i2} f_i^o$$

agrupando:

$$\frac{y_i}{x_{i1}} = \frac{\gamma_i f_i^o}{\phi_i P}$$

$$\frac{y_i}{x_{i2}} = \frac{\gamma_i f_i^o}{\phi_i P}$$

estas ecuaciones definen el coeficiente de distribución de las especies en las distintas fases; esta relación de distribución se denomina  $k_i$ .

$$k_i = y_i/x_i$$

Cuando se tienen tres fases en el sistema, se tienen ( $\pi - 1$ ) expresiones para  $k_i$ ; de esta manera para un sistema de tres fases en equilibrio LLV, se tienen dos expresiones:

$$k_{i1} = \frac{\gamma_{i1} f_i^o}{\phi_i P} \quad \dots(2.45)$$

$$k_{i2} = \frac{\gamma_{i2} f_i^o}{\phi_i P} \quad \dots(2.46)$$

La ecuación (2.45) representa el equilibrio entre la fase líquida 1 y la fase vapor, mientras que la ecuación (2.46) representa el equilibrio entre la fase líquida 2 y la fase vapor.

Las ecuaciones (2.45) y (2.46) establecen las relaciones de equilibrio entre dos fases considerando una convención asimétrica a través del uso de ecuaciones de estado para la caracterización de la fase vapor y correlaciones para la caracterización de la fase líquida.

Las ventajas de este tipo de tratamiento es que se tiene una aproximación flexible y aplicable a una amplia variedad de mezclas,

incluyendo componentes polares, polímeros y electrolitos. Sin embargo, presenta problemas en puntos cercanos a las regiones críticas y es incomodo para el uso de componentes supercríticos, además requiere de muchos parámetros binarios para describir el comportamiento de la fase líquida y de una descripción válida para volúmenes parciales.

Otra forma de establecer la relación de equilibrio entre dos fases es por medio de la convención simétrica, con el uso de una ecuación de estado para describir todas las fases presentes. Así, de la ecuación (2.9) se obtiene que:

$$\phi_i^v y_i P = \phi_i^L x_i P$$

de donde:

$$k_i = \phi_i^L / \phi_i^v \quad \dots(2.47)$$

la estimación tanto de  $\phi_i^v$  como de  $\phi_i^L$  se hace a partir de una ecuación de estado. La convención simétrica es aplicable a condiciones severas, regiones cercanas al punto crítico y requiere pocos parámetros binarios; sin embargo, es difícil de aplicar a componentes polares y electrolitos además de que consume bastante tiempo de cómputo .

Los dos tipos de tratamiento son adecuados, y el uso de uno u otro dependerá del tipo de problema a resolver.

#### ECUACIONES DE ESTADO.

Para expresar el equilibrio entre fases, se requieren de ciertas propiedades. La termodinámica proporciona las ecuaciones que relacionan dichas propiedades, con las composiciones de las fases, la temperatura y la presión.

Sin embargo estas relaciones no corresponden totalmente con la realidad y se hace necesario establecer una conexión con la misma a través de los coeficientes de fugacidad para la fase vapor, y los coeficientes de actividad para la fase líquida.

Las ecuaciones de estado, son relaciones de presión, volumen y temperatura (PVT) a partir de las cuales se estiman los coeficientes de fugacidad y propiedades de los sistemas tales como entalpía, densidad, etc.

En el presente trabajo solo se hace referencia a ecuaciones de estado con expresión cúbica en el volumen, ya que dicho tipo de ecuaciones es el de orden más bajo capaz de representar el comportamiento tanto de líquidos, como de vapores. La expresión general de una ecuación de estado, normalmente expresa la presión como la suma de dos términos; presión de repulsión ( $P_r$ ), y presión de atracción ( $P_a$ ) de la manera siguiente:

$$P = P_r + P_a \quad \dots(2.48)$$

donde;

$$P_r = RT / V - b \quad \dots(2.49)$$

$$P_a = a / g(v) \quad \dots(2.50)$$

En la ecuación (2.50)  $g(v)$  es una función del volumen molar, y la constante ( $b$ ) está relacionada con el tamaño y forma de las moléculas. El parámetro ( $a$ ) se considera como una medida de las fuerzas de atracción intermoleculares.

La primera ecuación de estado práctica la propuso J.A. Van der Waals en 1873 y tiene la forma siguiente:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad \dots(2.51)$$

las constantes positivas (a) y (b) son características de la sustancia en particular. El término  $a/V^2$ , tiene como fin explicar las fuerzas de atracción entre las moléculas, lo que hace que la presión sea menor que la ejercida por un gas ideal. El término (b), tiene como fin dar margen para el tamaño finito de las moléculas, lo cual hace que el volumen sea mayor que el de un gas ideal.

Desde la aparición de la ecuación de Van der Waals, muchos autores han propuesto diversas modificaciones a esta ecuación; estas modificaciones van desde ecuaciones simples de dos constantes, hasta complejos de once constantes. Aunque las ecuaciones que manejan muchas constantes han sido utilizadas para representar en forma precisa datos volumétricos, no son recomendables para el cálculo de equilibrio de fases y simulación de procesos debido a que requieren mucho tiempo de cómputo, y es particularmente difícil obtener formas generalizadas de estas ecuaciones para cálculos de mezclas.

Es por esto que en la mayoría de los casos, se emplean ecuaciones cúbicas de estado, ya que además de que proporcionan rapidez, también se obtiene exactitud en los cálculos.

Una de las modificaciones más útiles fue la propuesta por Redlich y Kwong en 1949, en donde se introduce una funcionalidad de las fuerzas de atracción intermoleculares con respecto a la temperatura. Esta ecuación tuvo gran aplicación durante mucho tiempo a pesar de sus deficiencias para predecir presiones de vapor.

La ecuación original de Redlich-Kwong es:

$$P = \frac{R T}{V - b} - \frac{a}{T^{0.5} V(V+b)} \quad \dots (2.52)$$

donde las constantes (a) y (b) estan relacionadas a las propiedades críticas de la sustancia en cuestión:

$$a = \frac{0.4278 R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad \dots(2.53)$$

$$b = \frac{0.0867 R T_c}{P_c} \quad \dots(2.54)$$

y presenta las siguientes reglas de mezclado;

$$b_m = \sum_i y_i b_i \quad \dots(2.55)$$

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad \dots(2.56)$$

en términos del factor de compresibilidad, la ecuación (2.52) es;

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad \dots(2.57)$$

en donde:

$$V = \frac{Z R T}{P}$$

$$A = \frac{a P}{R T^{2.5}}$$

$$B = \frac{b P}{R T}$$

para un sistema con un componente, el coeficiente de fugacidad -- es obtenido mediante la expresión:

$$\ln \phi = \ln \frac{RT}{P(V-b)} + \left( \frac{PV}{RT} - 1 \right) - \left( \frac{a}{RT^{3/2} b} \right) \ln \frac{V+b}{V} \quad \dots(2.58)$$

mientras que para un sistema multicomponente, la fugacidad para un componente es:

$$\ln \phi_k^V = \ln \frac{V}{V-b} + \frac{b_k}{V-b} + \ln \frac{RT}{PV} - \frac{2 \sum_{i=1}^n y_i a_{ik}}{RT^{3/2} b} \ln \frac{V+b}{V} + \frac{ab_k}{RT^{3/2} b^2} \left( \ln \frac{V+b}{V} - \frac{b}{V+b} \right) \quad \dots(2.59)$$

En 1972 Soave introduce una nueva funcionalidad de la constante (a), con la temperatura por medio de la multiplicación del parámetro original de Redlich Kwong con un factor que se expresa como una función de la temperatura reducida ( $T_r$ ) y del factor acéntrico ( $\omega$ ); con esto aumenta la aplicabilidad a regiones cercanas al punto crítico y además con el uso del factor acéntrico, corrige la no esfericidad de las moléculas.

La expresión obtenida por Soave es:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad \dots(2.60)$$

la cual escrita en términos del factor de compresibilidad viene a ser:

$$Z^3 - Z^2 + Z(A-B-B^2) - AB = 0 \quad \dots(2.61)$$

en donde,

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad B = \frac{bP}{RT}$$

para un componente puro:

$$a_i(T_c) = \frac{0.42748 R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}}$$

$$A_i(T) = a_i(T_c) \cdot \alpha(T/T_{ci})$$

donde:

$$\alpha_i^k = 1 + m_i (1 - T_{ri}^{1/2})$$

y:

$$m_i = 0.480 + 1.574 \omega_i - 0.176 \omega_i^2$$

$$b_i = \frac{0.08664 RT_{ci}}{P_{ci}}$$

$$A = \frac{0.42748 a_i P_{ri}}{T_{ri}^2}$$

$$B = \frac{0.8664 P_{ri}}{T_{ri}}$$

el coeficiente de fugacidad para un componente puro está dado por:

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln (Z-b) - \frac{A}{B} \ln \frac{Z+B}{Z} \quad \dots(2.62)$$

mientras que para mezclas, Soave usa las reglas de mezclado siguientes:

$$a = \left( \sum_i x_i a_i^{1/2} \right)^2 ; \quad b = \sum_i x_i b_i$$

y el coeficiente de fugacidad para mezclas es:

$$\ln \phi_k = \frac{b_k}{b} (Z-1) - \ln (A-B) - \frac{A}{B} \left\{ 2 \left( \frac{a_k}{a} \right)^{1/2} - \frac{b_k}{b} \right\} \ln \left( 1 + \frac{B}{Z} \right) \quad \dots(2.63)$$

las razones  $a_k/a$  y  $b_k/b$  están dadas por:

$$\left( \frac{a_k}{a} \right)^{1/2} = \frac{\alpha_k^{1/2} T_{ci}^{1/2} / P_{ci}^{1/2}}{\sum x_i \alpha_i^{1/2} T_{ci}^{1/2} / P_{ci}^{1/2}}$$

$$\frac{b_k}{b} = \frac{T_{ci}/P_{ci}}{\sum x_i T_{ci}/P_{ci}}$$

En 1976 Peng y Robinson hacen una nueva modificación a la ecuación de Redlich y Kwong, introduciendo una funcionalidad tanto de la constante (a) como de la constante (b) con respecto a la temperatura, esto produce predicciones razonables de presiones de vapor y volúmenes de líquidos saturados.

La ecuación propuesta por Peng y Robinson tiene la forma siguiente:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad \dots(2.64)$$

la cual puede ser escrita como:

$$Z^3 - (1-B) Z^2 + (A-3B^2-2B) Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad \dots(2.65)$$

donde A y B tienen la misma expresión que en la ecuación de Soave. La ecuación (2.65) admite una o tres raíces dependiendo del número de fases en el sistema.

Al aplicar la ecuación (2.65) al punto crítico se tiene:

$$a(T_c) = \frac{0.45724 R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b(T_c) = \frac{0.0778 R T_c}{P_c}$$

$$Z_c = 0.308$$

similar a la ecuación de Soave se tiene que:

$$a_i(T) = a_i(T_c) \alpha_i(T_{ri}, \omega_i)$$

$$b_i(T) = b_i(T_c)$$

$$\alpha_i^{1/2} = 1 + m_i(1 - T_{ri}^{1/2})$$

pero la correlación para  $m_i$  es diferente:

$$m_i = 0.37464 + 1.54226 \omega_i - 0.26992 \omega_i^2$$

las reglas de mezclado usadas son:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}$$

donde  $a_{ij} = (1 - k_{ij}) a_i^{1/2} a_j^{1/2}$

$k_{ij}$  viene a ser un coeficiente de interacción binaria determinado empíricamente que caracteriza al binario formado por el componente  $i$  y el componente  $j$ .

$$b = \sum_i x_i b_i$$

Peng y Robinson obtienen la siguiente expresión para el coeficiente de fugacidad para un componente puro:

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2B} \ln \left( \frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} \right) \quad \dots (2.66)$$

y de un componente en una mezcla la expresión es:

$$\ln \phi_k = \frac{b_k}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2B} \left( 2 \frac{\sum_i x_i a_{ik}}{a} - \frac{b_k}{b} \right)$$

$$\cdot \ln \left( \frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} \right) \quad \dots (2.67)$$

Schmidt y Wenzel en 1979 proponen una ecuación del tipo de Van der Waals en el que obtienen un factor de compresibilidad crítico ( $Z_c$ ) que depende de cada sustancia, mientras que la constante (b) la consideran independiente de la temperatura. Debido a que no considera un factor de compresibilidad crítico, esta ecuación genera resultados más confiables a bajas presiones.

La ecuación de estado propuesta tiene la siguiente forma:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + ubV + wb^2} \quad \dots(2.68)$$

donde  $a = a(T)$  es una función de la temperatura y  $u$ ,  $w$  y  $b$  son in dependientes de la misma. Para evitar la condición de que:

$V^2 + ubV + wb^2 = 0$  para  $V \geq b$ , se ha demostrado que  $u$  y  $w$  deben satisfacer las siguientes restricciones:

$$w > -u-1 \quad \text{para} \quad u \geq -2$$

$$w > u^2/4 \quad \text{para} \quad u \leq -2$$

los parámetros están dados por:

$$u + w = 1.0 \quad \text{y} \quad w = -5w$$

aplicando condiciones críticas se obtiene lo siguiente:

$$b = \Omega_b(w) \frac{RT_c}{P_c}$$

$$a_c = \Omega_a(w) \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

con:

$$\Omega_b = \beta_c \zeta_c$$

$$\Omega_a = (1 - \zeta_c (1 - \beta_c))^3$$

donde  $\beta_c$  está dado por:

$$(6w + 1) \beta_c^3 + 3 \beta_c^2 + 3 \beta_c - 1 = 0$$

un valor inicial de  $\beta_c$  está dado por:

$$\beta_c = 0.25989 - 0.0217 w + 0.00375 w^2$$

y:

$$\zeta = \frac{1}{3(1 + \beta_c w)}$$

si hay más de una raíz en la ecuación que define a  $\Omega_a$ , (si  $w < -0.057$ ) la raíz más pequeña positiva es la que se utiliza.

La dependencia de (a) con respecto a la temperatura es:

$$a(T) = a_c \cdot \alpha(T_r, k)$$

donde:

$$\alpha^{1/2}(T_r, k) = 1 + k (T_r, k_0) (1 - T_r^{1/2})$$

con:

$$k(T_r, k_0) = k(1, k_0) \quad \text{para } T_r > 1$$

$$y: \quad k(T_r, k_0) = k_0 + \frac{(5T_r - 3k_0 - 1)^2}{70} \quad \text{para } T_r \leq 1$$

y:

$$k_0 = 0.465 + 1.547 w - 0.528 w^2$$

la expresión para coeficiente de fugacidad a partir de la ecuación de Schimidt-Wenzel , para un componente en una mezcla es:

$$\ln \phi_i = (Z-1) D1_i - \ln(Z-B) + ED4_i + \frac{A \left\{ \left( \frac{E}{B} + \frac{Z}{D} \right) (2D2_i - uD3_i) + B(uD2_i - \frac{2wD3_i}{D}) \right\}}{F} \dots (2.69)$$

donde:

$$E = \frac{\ln \left( \frac{Z^2 - B(u - (F)^{1/2})}{Z^2 + B(u - (F)^{1/2})} \right)}{(F)^{1/2}}$$

$$F = u^2 - 4w$$

$$D1_i = b_i/B$$

$$D2_i = w_i - w$$

$$D3_i = u_i - u$$

$$D4_i = \frac{2(a_i - A) + A}{B} - \frac{AD1_i}{B}$$

$$D = Z^2 + uBZ + wB^2$$

En 1981 Patel y Teja proponen una ecuación cúbica que es una extensión de los trabajos de Peng-Robinson, Soave y Wenzel; en esta ecuación aparte de la temperatura crítica y la presión crítica, se añaden dos parámetros que son particulares de cada sustancia, los cuales consideran la polaridad de las moléculas.

Esta ecuación puede ser aplicable a fluidos polares tales como el

agua, el amoniaco, alcoholes, etc., y ademas puede aplicarse a -- mezclas.

La ecuación propuesta es:

$$P = \frac{R T}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + c (V-b)} \quad \dots(2.70)$$

La predicción aceptable para comportamientos a altas y bajas presiones, requiere un factor de compresibilidad crítico menor al implicado en las ecuaciones de estado que tratan al factor de compresibilidad como un parámetro empírico; ademas es bien conocido que la predicción de los valores del factor de compresibilidad -- crítico no es un indicador importante del desarrollo total de algunas ecuaciones de estado.

Por estas razones Patel y Teja plantean que la ecuación de estado debe satisfacer las siguientes condiciones:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_c} = 0$$

$$\left( \frac{\partial^2 P}{\partial^2 V} \right)_{T_c} = 0$$

$$\frac{P_c V_c}{R T_c} = Z_c$$

Aplicando las condiciones anteriores a la ecuación (2.70) se obtiene:

$$a(T) = \Omega_a (R^2 T_c^2 / P_c) \alpha (T_r)$$

$$b = \Omega_b (R T_c / P_c)$$

$$c = \Omega_c (R T_c / P_c)$$

donde:

$$\Omega = 3Z_c^2 + 3(1 - 2Z_c)\Omega + \Omega^2 + 1 - 3Z_c$$
$$\Omega^3 + (2 - 3Z_c)\Omega^2 + 3Z_c^2\Omega - Z_c^3 = 0$$

donde  $\Omega$  es la raíz positiva menor en la ecuación anterior, y

$$\Omega = 1 - 3Z_c$$

para  $\alpha(T_r)$  se utiliza la misma función de la temperatura reducida de Soave y Peng-Robinson:

$$\alpha = (1 + F(1 - T_r^{1/2}))^2$$

además de esta, existe otra función del mismo tipo propuesta por Heyen(19 ) que también proporciona resultados satisfactorios:

$$\alpha = \exp (c (1 - T_r^n) )$$

se puede notar que esta función tiene dos constantes más que la que proponen Peng y Robinson. Los estudios de Patel y Teja que no tiene mayores ventajas que la ecuación de Peng-Robinson, por lo que recomiendan el uso de esta ecuación considerando la constante (F) como un parámetro empírico . Así la ecuación de Patel y Teja involucra además de  $P_c$  y  $T_c$  a  $Z_c$  y F.

La evaluación de  $Z_c$  y de F se puede hacer de acuerdo al siguiente procedimiento:

A partir de un procedimiento iterativo, se evalúan  $Z_c$  y F considerando como valor inicial del proceso iterativo a  $Z_c = 0.3076$   $1.1 Z_c$  (cualquier valor de  $Z_c$  cercano al experimental), se calculan  $\Omega$   $\Omega$   $\Omega$  y se obtiene un valor de  $\alpha$  para cada temperatura a lo largo de la curva de saturación, de tal modo que se obtiene la condición de equilibrio siguiente:

$$f^L = f^V$$

la cual se satisface en cada punto.

La constante F se obtiene de la raíz menor en la ecuación que define a  $\alpha$ .

Usando los valores óptimos de  $Z_c$  y F pueden esperarse buenas predicciones de equilibrio líquido-vapor para fluidos no polares. La ecuación de Patel puede ser usada para calcular densidades, presiones de vapor, entalpías y entropías de fluidos puros.

Además de la evaluación de  $Z_c$  y F se plantea una generalización de estos parámetros con el factor acéntrico de la siguiente forma:

$$F = 0.452413 + 1.30982 \omega - 0.295937 \omega^2$$

$$Z_c = 0.329032 - 0.076799 \omega + 0.021194 \omega^2$$

esta generalización puede ser aceptable para fluidos polares.

La expresión para coeficientes de fugacidad a partir de la ecuación de Patel y Teja para un componente puro es:

$$\ln \phi_i = Z - 1 - \ln(Z-B) + \frac{a}{RTN} \ln\left(\frac{Z+M}{Z+Q}\right) \quad \dots(2.71)$$

donde:

$$M = \left(\frac{b+c}{2} - N\right) \frac{P}{RT}$$

$$N = \left(bc + \left(\frac{b+c}{2}\right)^2\right)^{1/2}$$

$$Q = \left( \frac{b+c}{2} + N \right) \frac{P}{RT}$$

y para un componente en una mezcla la expresión es:

$$\begin{aligned} RT \ln \phi = & -RT \ln(Z-B) + RT \left( \frac{b_i}{V-b} \right) - \frac{\sum x_j a_{ij}}{d} \left( \ln \left( \frac{Q+d}{Q-d} \right) \right. \\ & + \frac{a(b_i - c_i)}{2(Q^2 - d^2)} + \frac{a}{8d^3} \{ c_i(3b+c) + b_i(3c+b) \} \\ & \left. + \left( \ln \left( \frac{Q+d}{Q-d} \right) + \frac{2Qd}{Q^2 - d^2} \right) \right) \dots (2.72) \end{aligned}$$

donde:

$$Q = V + \frac{b+c}{2}$$

$$B = \frac{bP_c}{RT_c}$$

$$d = \left( bc + \frac{(b+c)^2}{4} \right)^{1/2}$$

Entre las ventajas de las ecuaciones cúbicas de estado pueden citarse las siguientes: son un modelo simple y seguro para el equilibrio a altas presiones, para sistemas no polares o débilmente polares; predicen equilibrio para sistemas multicomponentes de hidrocarburos a partir de datos binarios; una constante de interacción independiente de la temperatura basta para la mayoría de los sistemas que no contengan hidrocarburos; el uso de constantes críticas y factores acéntricos pueden ser lo mejor cuando existen problemas debido a temperaturas críticas muy bajas, como las de hidrógeno y helio; son un modelo de prueba para sistemas  $H_2$  -hidrocarburos aplicables para sistemas simétricos que son mezclas de componentes con amplia diferencia en los volúmenes moleculares.

## CORRELACIONES DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD.

Como se sabe, los coeficientes de actividad son independientes de la presión y por tanto son función solamente de la temperatura y composición del líquido. No existe hasta ahora un método general confiable para predecir los coeficientes de actividad de los componentes de una fase líquida, es por esto que generalmente se requiere de datos experimentales.

Los coeficientes de actividad generalmente se correlacionan por medio de una ecuación. Debido a que el coeficiente de actividad están relacionados con la energía libre de Gibbs en exceso y la temperatura (Ver Apéndice A) resulta mejor establecer las correlaciones en función de estas variables. Puesto que es una función que depende poco de la presión, se supone que a bajas presiones la dependencia entre la energía libre de Gibbs con respecto a la presión puede despreciarse, de tal modo que a temperatura constante se pueden generar datos de  $G^E/RT$  como una funcionalidad de las composiciones.

Existen muchas ecuaciones empíricas y semiteóricas para estimar los coeficientes de actividad de mezclas binarias conteniendo especies polares y/o no polares.

Cuando los líquidos contienen especies polares que pueden formar o romper enlaces de hidrógeno, la suposición de solución ideal no es válida. Ewell, Harrison y Berg (1944) proporcionaron una clasificación muy útil de moléculas basadas sobre el potencial de asociación o solvatación debido a la formación de enlaces de hidrógeno. Si una molécula contiene un átomo de hidrógeno atacado por un átomo donador, el átomo activo de hidrógeno puede formar un enlace con otra molécula conteniendo un átomo donador.

CLASE	DESCRIPCION	EJEMPLOS
I	Moléculas capaces de formar redes tridimensionales de enlaces de <u>hi</u> drógeno fuertes.	Agua, glicoles, gli- cerol, aminoalcohol- es, hidroxilamina, hidroxiácidos, po- lifenoles y ami- das.
II	Otras moléculas conteniendo ambos átomos de hidrógeno activos y áto- mos donadores.	Alcoholes, ácidos, fenoles, aminas - primarias y secun- darias, compuestos nitro y nitrilo - con átomos de hi- drógeno, amoníaco, hidrazina, ácido - fluorhídrico y - cianuro de hidró- geno.
III	Moléculas conteniendo átomos dona- dores pero no hidrógenos activos.	Eteres, cetonas, al- dehídos, ésteres, aminas terciarias, compuestos nitro y nitrilo con áto- mos de hidrógeno.
IV	Moléculas conteniendo átomos de - hidrógeno activos pero no átomos donadores que tengan dos o tres - átomos de cloro sobre el mismo á- tomo de carbono y uno ó más áto- mos de cloro sobre átomos de carbo- no adyacentes.	$CHCl_3$ , $CH_2Cl_2$ , $CH_2ClCH_2$ , $CH_3CHCl_2$ , $CH_2ClCHClCH_2Cl$ y $CH_2ClCHCl_2$ .
V	Todas las otras moléculas que no tengan átomos de hidrógeno acti- vos ni átomos donadores.	Hidrocarburos, di- sulfuro de carbo- no, mercaptanos y halohidrocarburos no clasificados - en IV.

TABLA (2.1) CLASIFICACION DE MOLECULAS BASADA SOBRE EL POTENCIAL PARA FORMAR ENLACES DE HIDROGENO.

TIPO DE DESVIACION	CLASES	EFFECTOS SOBRE ENLACES DE HIDROGENO
Siempre positiva.	III+IV	Enlaces de hidrógeno formados <u>uni</u> camente.
Quasi ideal; <u>siem</u> pre positiva o -- ideales.	III+III III+V IV+IV IV+V V+V.	No involucra enlaces de hidrógeno.
Usualmente posi-tiva, pero algu-nas negativas.	I+I I+II I+III II+II II+III	Enlaces de hidrógeno rotos y for-mados.
Siempre positiva.	I+IV (frecuen- temente solubili- dad limi- tada) II+IV.	Enlaces de hidrógeno rotos y for-mados, pero el efecto de la diso--ciación de las clases I ó II es - más importante.
Siempre positiva.	I+V II+V	Enlaces de hidrógeno rotos unica-mente.

TABLA (2.2) INTERACCIONES MOLECULARES QUE CAUSAN DESVIACIONES DE LA LEY DE RAULT.

La clasificación que se muestra en la tabla (2.1) permite estimar cualitativamente las desviaciones de la Ley de Raoult de pares binarios, cuando es usada en conjunto con la tabla (2.2) Desviaciones positivas corresponden a valores de  $\gamma_{iL} > 1$ , donde  $\gamma$  es el coeficiente de actividad. De este modo las desviaciones de dicho coeficiente serán diferentes según el sistema usado.

La primera correlación que más se aproximó a los resultados experimentales, fue la correlación de Chao-Seader (1961), la cual está basada en la teoría de soluciones regulares y en la premisa que la no idealidad, es debida a diferencias en las fuerzas de atracción de Van der Waals entre las especies presentes. Como solución regular se entiende a aquella en donde las moléculas se dispersan aleatoriamente entre otras consideraciones.

La ecuación de Chao-Seader para  $v_{iL}^0$  es:

$$\log v_{iL}^0 = \log v_{iL}^0 + \omega_i \log v_{iL}^1 \quad \dots(2.73)$$

donde  $\log v_{iL}^0$  y  $\log v_{iL}^1$  son funciones de la temperatura reducida y de una serie de constantes (A's) que permiten la aplicación de la correlación para temperaturas y presiones altas. Chao y Seader encontraron una desviación de 8.7% en promedio con respecto a los resultados experimentales.

Una de las correlaciones que tuvo gran aceptación en la práctica, es la propuesta por Van Laar en 1913, debido a su gran simplicidad y flexibilidad. Esta correlación, puede ser derivada de la expansión general de energía de Wohl(1946) la cual considera fracciones de volúmenes efectivos e interacciones moleculares. La ecuación de Van Laar presenta la siguiente expresión:

$$\ln \gamma_i = \frac{A_{ij}}{\left[ 1 + \frac{x_i A_{ij}}{x_j A_{ji}} \right]^2} \quad \dots(2.74)$$

en donde las constantes de interacción  $A_{ij}$  son en teoría, sólo constantes para un par binario en particular a una dada temperatura. En la práctica estas constantes son calculadas de datos - isobáricos cubriendo un rango de temperatura.

La teoría de Van Laar expresa la dependencia de  $A_{ij}$  con respecto a la temperatura como:

$$A_{ij} = \frac{A_{ij}}{RT}$$

La ecuación de Van Laar a pesar de predecir con razonable exactitud los coeficientes de actividad, no es aplicable para regiones diluidas, ya que en esta zona se presentan severas desviaciones.

Wilson en 1964 propuso una correlación aplicable a regiones diluidas, donde la variación del coeficiente de actividad es exponencial. En la ecuación de Wilson los efectos de ambas diferencias en el tamaño molecular y las fuerzas intermoleculares son incorporadas por una relación en la que, las fracciones de volumen son reemplazadas por fracciones de volumen local, las cuales están relacionadas a segregaciones locales de moléculas.

La expresión de Wilson es la siguiente:

$$\ln \gamma_i = -\ln (x_i + A_{ij}x_j) + x_j \left( \frac{A_{ij}}{x_i + A_{ij}x_j} - \frac{A_{ji}}{A_{ji}x_i + x_j} \right) \dots(2.75)$$

la cual es útil para representar la energía libre de Gibbs de una amplia variedad de mezclas líquidas que sea parcialmente miscibles.

Renon y Prausnitz(1968) desarrollaron una ecuación conocida como NRTL (nonrandom two liquid) , que representa una extensión de la ecuación de Wilson la cual es aplicable a sistemas multicomponentes líquido-vapor, líquido-líquido y líquido-líquido vapor.

Para la fracción mol local de especies(i) en una celda líquida ocupada por una molécula(i) en el centro, Renon y Prausnitz desarrollaron la siguiente expresión:

$$x_{ij} = \frac{x_i \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ji})}{\sum_{k=1}^c x_k \exp(-\alpha_{ki} \tau_{ki})}$$

para el par binario ij,  $\tau_{ji}$  y  $\tau_{ij}$  son parámetros ajustables, y  $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$  es un tercer parámetro que puede estar fijo o ser ajustado.

La energía libre de exceso para el sistema líquido está expresada como:

$$G^E/RT = \sum_{i=1}^c x_i \left( \sum_{j=1}^c x_{ji} \tau_{ji} \right)$$

y como se sabe que  $G^E/RT = \ln \gamma_i$ , una expresión para el coeficiente de actividad es la siguiente:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^c (\tau_{ji} G_{ji} x_j)}{\sum_{k=1}^c (G_{ki} x_k)} + \sum_{j=1}^c \left( \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^c (G_{kj} x_k)} - \tau_{ij} \frac{\sum_{k=1}^c (x_k \tau_{kj} G_{ki})}{\sum_{k=1}^c (G_{kj} x_k)} \right) \dots(2.76)$$

donde

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ji})$$

el coeficiente,

$$\tau_{ij} = \frac{G_{ij} - G_{jj}}{RT}$$

$$\tau_{ji} = \frac{G_{ji} - G_{ii}}{RT}$$

donde  $G_{ij}$  y  $G_{jj}$  son las energías de interacción entre los pares de moléculas. En la ecuación anterior:

$$G_{ji} \neq G_{ij} ; \tau_{ij} \neq \tau_{ji} ; G_{ii}=G_{jj}=1 ; \tau_{ii}=\tau_{jj}=0.$$

El parámetro  $\tau_{ij}$  caracteriza la tendencia de las especies (j) e (i) a distribuirse en una forma no aleatoria. Cuando  $\alpha_{ji}=0$ , las fracciones mol locales son iguales a las fracciones mol de la solución.

Generalmente  $\alpha_{ji}$  es independiente de la temperatura y depende solo de las propiedades de la molécula, los valores de  $\alpha_{ji}$  usualmente están entre 0.0 y 0.47 y puede ser fijada según las siguientes reglas:

- 1.-  $\alpha_{ji} = 0.2$  para mezclas de hidrocarburos saturados y especies polares no asociadas.
- 2.-  $\alpha_{ji} = 0.3$  para mezclas de compuestos no polares excepto fluorocarbonos y parafinas, especies polares no asociadas, mezclas de especies polares que presenten desviaciones negativas de la Ley de Raoult y desviaciones moderadas positivas; y mezclas de agua.
- 3.-  $\alpha_{ji} = 0.4$  para mezclas de hidrocarburos saturados y perfluorocarbonos homólogos.
- 4.-  $\alpha_{ji} = 0.47$  para mezclas de un alcohol u otras especies con especies no polares; mezclas de tetracloruro de carbono con acetonitrilos o nitrometano; mezclas de agua con butilglicoles o piridinas

para solución ideal  $\tau_{ii} = 0.0$

Abrams y Prausnitz en 1975 derivaron una nueva expresión para la energía libre en exceso, su modelo llamado UNIQUAC (universal quasi chemical) extiende la aplicabilidad del modelo NRTL a mezclas de moléculas que difieren apreciablemente en forma y tamaño. Al igual que en el modelo NRTL, las concentraciones locales son usadas, pero además usa un nuevo parámetro; el área de fracción local  $\theta$  como la variable primaria de concentración.

El área de fracción local está determinada, representando una molécula en un punto fijo de segmentos limitados. Cada molécula está caracterizada por dos parámetros estructurales que -- nos indican el número relativo de segmentos por molécula (r) -- parámetro de volumen- y el área relativa de la molécula (g) -- parámetro de superficie-.

Los valores de estos parámetros pueden ser estimados por el método de contribución de grupos de Fredeslund.

Para una mezcla multicomponente líquida, la energía libre de -- exceso está expresada por:

$$G^E/RT = \sum_{i=1}^c x_i \ln\left(\frac{\psi_i}{x_i}\right) + \left(\frac{Z}{2}\right) \sum_{i=1}^c x_i q_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\psi_i}\right) - \sum_{i=1}^c q_i x_i \ln\left(\sum_{j=1}^c \theta_j \tau_{ji}\right)$$

Los primeros dos términos son los efectos combinatorios debidos a las diferencias en el tamaño y forma de las moléculas; los otros términos proporcionan una contribución residual debido a las diferencias en las fuerzas intermoleculares, donde:

$$\psi_i = \frac{x_i \gamma_i}{\sum_{i=1}^c x_i \gamma_i} \quad \text{fracción de segmento}$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{i=1}^c x_i q_i} \quad \text{fracción de área}$$

Z : número de coordinación de prueba igual a 10

$$\tau_{ij} = \exp\left(\frac{-U_{ij} - U_{ii}}{RT}\right)$$

$(-U_{ji} - U_{ii})$  son funciones lineales de la temperatura.

Combinando nuevamente las ecuaciones anteriores con la del coeficiente de actividad para una especie en una mezcla multicomponente se obtiene que:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i &= \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \\ &= \ln \left( -\frac{\psi_i}{x_i} \right) + \left( \frac{Z}{2} \right) q_i \ln \left( -\frac{\theta_i}{\psi_i} \right) + \rho_i - \frac{\psi_i}{x_i} \sum_{j=1}^c (x_j \rho_j) \\ &\quad + q_i \left( 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^c \theta_j \tau_{ji} \right) \right) + q_i - q_i \sum_{j=1}^c \left( \frac{\theta_j}{\theta_i} \frac{\tau_{ij}}{\tau_{kj}} \right) \end{aligned}$$

...(2.77)

donde

$$\rho = (Z/2) (r_j - q_j) - (r_j - 1)$$

así con estos términos además de tomar en cuenta la forma y el tamaño de las moléculas, también toma en cuenta las fuerzas intermoleculares de tal forma que predice con mayor exactitud el equilibrio LLV.

C A P I T U L O

I I I

# MODELOS QUE PREDICEN EL EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO-VAPOR.

Un buen número de algoritmos ha sido desarrollado para la predicción del equilibrio LLV usando dos distintas tendencias para lograr tal propósito.

La primera involucra las relaciones de equilibrio y las ecuaciones del balance de masa de un sistema a tres fases (univariable), mientras que la segunda se encamina a la minimización de la energía libre de Gibbs (multivariable).

En el presente trabajo, se presenta una descripción de algunos métodos de acuerdo a las tendencias anteriormente enunciadas. Dichos métodos son:

## 1.- Modelos basados en balances de materia.

- Henley y Rosen
- Maddox y Leach
- SIMSCI
- Benjamín Lu y Paul Yu.
- Mauri
- Boston y Fournier.

## 2.- Modelos basados en la minimización de la energía libre de Gibbs.

- Dluzniewski y Adler
- Heidemann
- Gautam y Seider.

## MODELOS BASADOS EN BALANCES DE MATERIA

Cuando la razón de equilibrio ( $k$ ) es función solo de la temperatura y presión del sistema, el problema de determinar el equilibrio entre fases se reduce a resolver una ecuación lineal unidimensional, sin embargo cuando el valor de ( $k$ ) es una función de la composición de las fases, la dimensión del problema crece y se debe resolver un conjunto de ecuaciones no lineales simultáneas.

Los anteriores problemas pueden ser resueltos por varios métodos que si bien no son rigurosamente correctos, pueden proporcionar la base para un procedimiento computacional útil. Los métodos basados en este tipo de razonamiento son conocidos como heurísticos.

Una operación generalizada de un proceso de flash isotérmico a flujo continuo es la que se presenta en la figura (3.1). En donde una corriente de alimentación ( $F$ ) en moles/unidad de tiempo compuesta de ( $N$ ) componentes y con una fracción mol ( $z_i$ ) fluye en un recipiente a una presión y temperatura específica. Las corrientes de salida se suponen en equilibrio una con respecto a la otra.

Dependiendo de la naturaleza de los componentes y la composición de la alimentación, pueden existir una sola fase o varias. Se supone además que no tiene lugar ninguna reacción química (en adelante siempre se hará esta suposición), y que el valor de ( $k$ ) puede ser determinado de la composición de cada fase, así como de la temperatura y presión del sistema.

El problema es encontrar la cantidad y composición de cada fase en equilibrio.

### SEPARACION A TRES FASES LIQUIDO-LIQUIDO-VAPOR

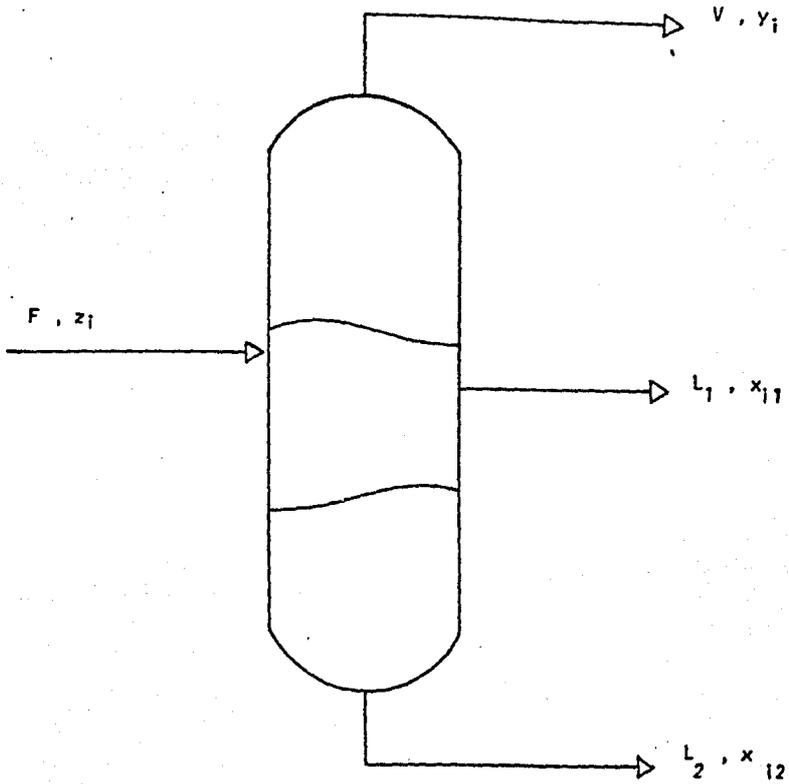


Fig. 3.1

Las ecuaciones que representan al problema son:

-Balance global de materia.

$$F = L_1 + L_2 + V \quad \dots(3.1)$$

- balance total por componente

$$Fz_i + x_{i1} L_1 + x_{i2} L_2 + y_i V \quad \dots(3.2)$$

definiendo los siguientes parámetros;

$$\alpha = \frac{V}{F} \quad \dots(3.3)$$

$$\beta = \frac{L_1}{L_1 + L_2} \quad \dots(3.4)$$

sustituyendo (3.3) y (3.4) en (3.2) se obtiene:

$$z_i = (1 - \alpha)x_{i1} + (1 - \alpha)(1 - \beta)x_{i2} + \alpha y_i \quad \dots(3.5)$$

-relaciones de equilibrio

$$k_{i1} = \frac{y_i}{x_{i1}} \quad \dots(3.6)$$

$$k_{i2} = \frac{y_i}{x_{i2}} \quad \dots(3.7)$$

- restricciones de composición

$$\sum_{i=1}^n x_{i1} = 1 \quad \dots(3.8)$$

$$\sum_{i=1}^n x_{i2} = 1 \quad \dots(3.9)$$

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1 \quad \dots(3.10)$$

además se debe cumplir con las siguientes condiciones:

$$\sum x_{i1} - \sum y_i = 0 \quad \dots(3.11)$$

$$\sum x_{i1} - \sum x_{i2} = 0 \quad \dots(3.12)$$

Manipulando las anteriores ecuaciones, se puede obtener un sistema de ecuaciones en función de los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$ .

$$\sum \frac{z_i (1 - k_{i1})}{\beta(1 - \alpha) + (1 - \alpha)(1 - \beta)(k_{i1}/k_{i2}) + \alpha k_{i1}} = 0.0 \quad \dots(3.13)$$

$$\sum \frac{z_i (1 - (k_{i1}/k_{i2}))}{\beta(1 - \alpha) + (1 - \alpha)(1 - \beta)(k_{i1}/k_{i2}) + \alpha k_{i1}} = 0.0 \quad \dots(3.14)$$

Los métodos descritos más adelante están diseñados para resolver el problema de operaciones flash cuando los valores de  $(k)$  son una función de la composición, temperatura y presión. Esto implica que los valores de  $(k)$  no pueden ser calculados hasta que se conozcan las composiciones de las fases; este cálculo es complicado por el hecho de que no se conoce el número exacto de fases que puedan formarse.

Supongase una mezcla de tres componentes que a presión constante se encuentra inicialmente por encima de su punto de rocío como se muestra en la Figura (3.2). Enfriando el sistema, el punto de rocío es alcanzado y una fase líquida se forma; enfriando más dos fases líquidas se forman; enfriando aún más el vapor restante se condensa hasta el punto de burbuja de los dos líquidos y el vapor no existe.

# DIAGRAMA DE LA CURVA DE CONDENSACION DE UN SISTEMA A TRES FASES

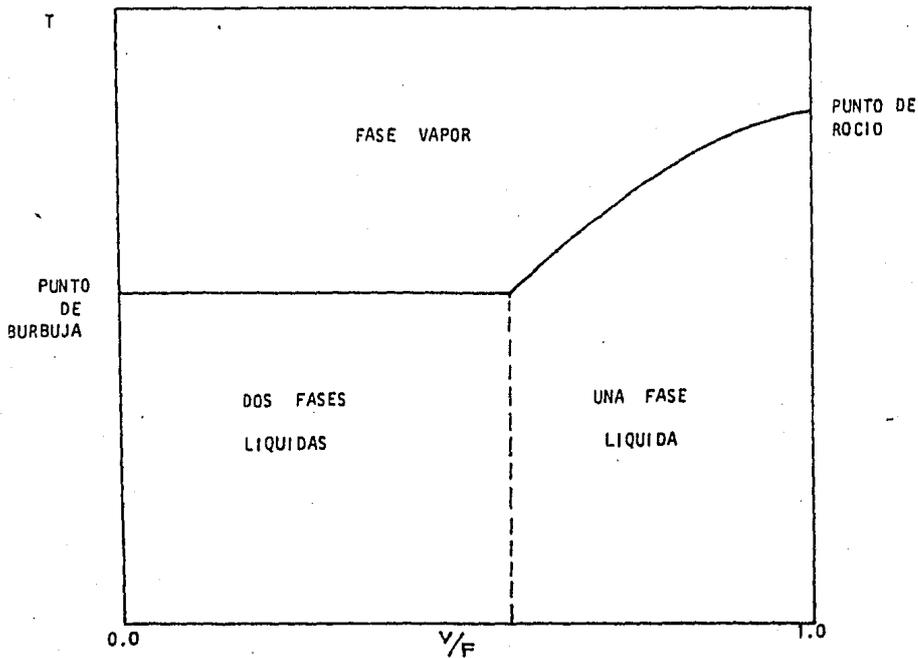


Fig. 3. 2

Si los componentes fueran enteramente miscibles, la segunda fase líquida no debería formarse, y no debería haber una inflexión en la curva de la Figura (3.2). Sin embargo el que una segunda fase líquida se forme o no, depende del grado de no idealidad reflejada por los valores numéricos de las (k's) en equilibrio.

Modelo de Henley y Rosen (1969).

En base al anterior desarrollo para describir una operación flash este método forma parte de una serie de algoritmos, los cuales consideran seis diferentes situaciones encontradas en el cálculo de la curva de condensación de la figura (3.2), dichas situaciones son: el punto de rocío; la región de equilibrio L-V; la región de equilibrio L-L-V; el punto de burbuja para una fase líquida; el punto de burbuja para dos fases líquidas; y por último la región para dos fases líquidas por encima del punto de burbuja.

En este trabajo solo se considera el caso de equilibrio a tres fases, por esto si se toman las ecuaciones (3.1) a (3.14), por manejo algebraico las composiciones de las fases líquidas y la fase vapor se obtienen como:

$$y_i = \frac{z_i}{((\beta(1-\alpha)/k_{i1}) + ((1-\alpha)(1-\beta)/k_{i2}) + \alpha} \quad \dots(3.15)$$

$$x_{i1} = y_i/k_{i1} \quad \dots(3.16a)$$

$$x_{i1} = \frac{z_i}{(\beta(1-\alpha) + (1-\alpha)(1-\beta)(k_{i1}/k_{i2}) + \alpha k_{i1}} \quad \dots(3.16b)$$

$$x_{i2} = y_i / k_{i2} \quad \dots(3.17a)$$

$$x_{i2} = \frac{z_i}{(\beta(1-\alpha)(k_{i2}/k_{i1}) + (1-\alpha)(1-\beta) + \alpha k_{i2})}$$

...(3.17b)

considerando presión y temperatura determinadas, el algoritmo de cálculo es el siguiente:

- 1.- Estimar  $x_{i1}$ ,  $x_{i2}$ ,  $y_i$
- 2.- calcular  $k_{i1}(x_1, y, T, P)$  y  $k_{i2}(x_2, y, T, P)$
- 3.- calcular  $\alpha$  y  $\beta$  de (3.13) y (3.14)
- 4.- recalcular  $x_{i1}$ ,  $x_{i2}$ ,  $y_i$  de ecuaciones (3.15) a (3.16)
- 5.- normalizar  $\bar{x}_{i1}$ ,  $\bar{x}_{i2}$ ,  $\bar{y}_i$
- 6.- comparar los valores estimados con los normalizados, si hay convergencia termina el problema, si no la hay ir al paso 7
- 7.- estimar nuevamente  $x_{i1}$ ,  $x_{i2}$ ,  $y_i$  e ir al paso 2

Para normalizar los valores de  $x_{i1}$ ,  $x_{i2}$ ,  $y_i$  se usan las siguientes relaciones:

$$\bar{x}_{i1} = \frac{x_{i1}}{\sum_{i=1}^N x_{i1}}$$

$$\bar{x}_{i2} = \frac{x_{i2}}{\sum_{i=1}^N x_{i2}}$$

$$\bar{y}_i = \frac{y_i}{\sum_{i=1}^N y_i}$$

el diagrama de cálculo que representa a este método se presenta en la figura (3.3).

CALCULO DE OPERACION  
FLASH A TRES FASES.  
(L-L-V)  
(HENLEY Y ROSEN)

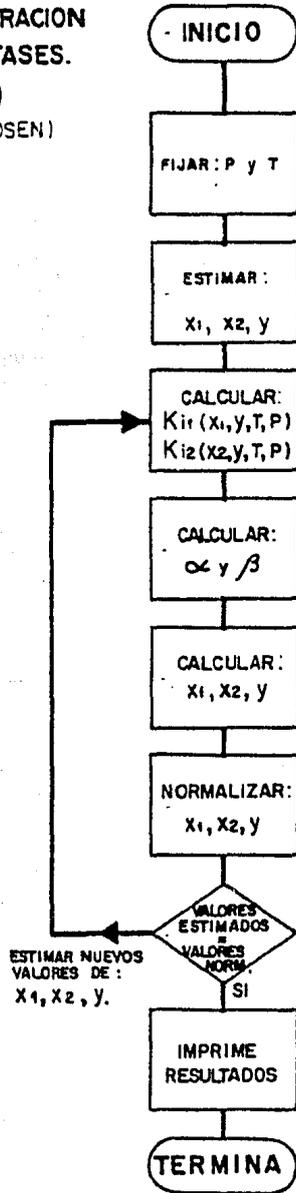


Fig. 3.3

### Modelo de Maddox y Leach (1979)

Este método es muy similar al anterior, pero difiere en que no realiza una normalización de los valores de  $x_{i1}$ ,  $x_{i2}$ ,  $y_i$ .

El algoritmo propuesto es el siguiente:

- 1.- Estimar inicialmente  $x_{i1}$ ,  $x_{i2}$ ,  $\alpha$  y  $\beta$ .
- 2.- evaluar las constantes de equilibrio  $k_{i1}$  y  $k_{i2}$  usando ecuaciones de estado para definir a la fase vapor y correlaciones de coeficientes de actividad para la fase líquida
- 3.- cálculo de  $x_{i1}$ ,  $x_{i2}$ ,  $y_i$  mediante las ecuaciones (3.15) a (3.17)
- 4.- cálculo de  $\alpha$  y  $\beta$ , mediante las ecuaciones (3.13) y (3.14)
- 5.- comparar los valores calculados con los valores estimados, si hay convergencia el problema está resuelto, si no la hay ir al paso 6
- 6.- con los valores obtenidos en el paso 3, ir al paso 2.

El diagrama de flujo para este método se muestra en la figura (3.4).

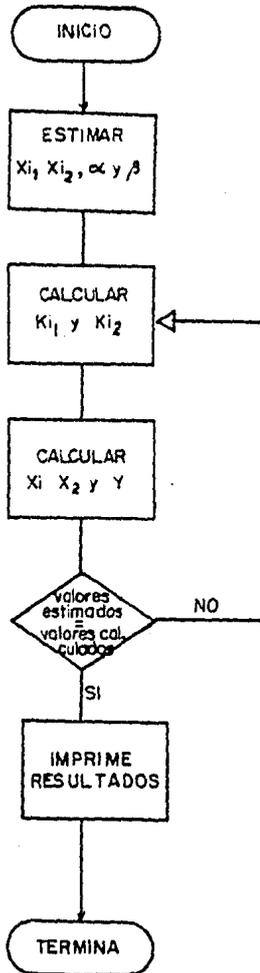
### Modelo de SIMSCI (1982)

SIMSCI (Firma que ofrece servicios de simulación de procesos) propone un modelo para la solución del equilibrio a tres fases en operaciones flash, similar a los anteriores en cuanto a bases generales se refiere pero presenta un tratamiento especial cuando se tiene agua en el sistema a tres fases.

La constante de equilibrio para sistemas conteniendo agua es:

$$k_w = \frac{\gamma^w f_w^{\text{OL}}}{P \phi_w} \quad \dots (3.18)$$

- 77.a -



CALCULO DEL EQUILIBRIO LLV A TEMPERATURA Y PRESION ESPECIFICAS. MODELO DE MADDOX Y LEACH.

Fig. 3.4

de aquí en adelante se utilizará el subíndice (w) para designar al agua como componente.

SIMSCI utiliza el siguiente esquema:

La expresión para la constante de equilibrio del agua es:

$$k_w = P^o / x_s P \quad \dots(3.19)$$

donde  $P^o$  es la presión de vapor,  $P$  es la presión total, y  $x_s$  es la solubilidad del agua en keroseno (carta API).

Si  $L_2/F = S$  y  $L_1/F = R$ , la ecuación para la composición de la fase líquida en términos de  $R$  y  $S$  viene a ser:

$$x_{i1} = \frac{z_i}{k_{i1}(1-R-S)} - \frac{S x_{i2}}{k_{i1}(1-R-S) + R} \quad \dots(3.20)$$

y la ecuación de restricción de equilibrio tiene la siguiente ex presión:

$$(y_i - x_i) = 0 = \frac{z(k-1)}{k_{i1}(1-R-S)} - \frac{S(k-1)}{k_w(1-R-S) + R} \quad \dots(3.21)$$

el algoritmo de cálculo es el siguiente:

- 1.- Calcular el valor de  $k_w$  de la ecuación (3.19)
- 2.- suponer  $y_w$  (fracción del agua en el vapor)
- 3.- calcular  $y_w$  de la ecuación (3.21) de donde se obtiene simultáneamente el cálculo de la operación flash
- 4.- si  $y_w P > P^o$  el vapor está saturado con agua y esta se condensará obteniéndose como "agua libre"
- 5.- si  $y_w P < P^o$  el vapor no está saturado y no se obtendrá agua "libre".

Modelo de Benjamín Lu y Paul Yu (1974).

Estos autores proponen un modelo basado en el modelo de equilibrio de igualdad de fugacidades en todas las fases, de acuerdo con esto deben cumplirse las siguientes igualdades:

$$\phi^{L1} x_{i1} = \phi^{L2} x_{i2} \quad \dots (3.22)$$

$$\phi^{L1} x_{i1} = \phi^V y_i \quad \dots (3.23)$$

para un sistema de C componentes, existen  $3C+2$  variables de estado ( $x_{i1}, x_{i2}, y_i, T$  y  $P$ ) y  $2C+3$  ecuaciones entre ellas por lo que es necesario de acuerdo a la regla de las fases, fijar  $C-1$  variables para determinar completamente el estado del sistema.

Para un sistema ternario se necesitan fijar dos variables siendo el procedimiento de cálculo el siguiente:

- 1.- Suponer una presión total del sistema
- 2.- fijar la temperatura y una de las composiciones de la fase líquida  $x_{i1}$
- 3.- con  $P$  y  $T$  supuestas, calcular los coeficientes de fugacidad de las dos fases líquidas y de la fase vapor para cada componente.
- 4.- con los valores de  $x_{i1}$  supuestos y los coeficientes de fugacidad, calcular  $x_{i1}$  y  $x_{i2}$  de las ecuaciones (3.22) y (3.23)
- 5.- obtener una convergencia del método mediante dos casos:
  - a) con los valores del coeficiente de fugacidad del líquido 1, el coeficiente de fugacidad del vapor y la ecuación (3.23), calcular los valores de  $y_i$  y checar convergencia
  - b) la sumatoria de  $y_i$  tiene que ser igual a 1; si no lo es la presión supuesta es incorrecta y deberá probarse con un nuevo estimado.

Debido a que los coeficientes de fugacidad son funciones de las

composiciones, la ecuación (3.23) puede ser representada por:

$$F(a) = F(b) \quad \dots(3.24)$$

donde  $a = x_{i1}$  y  $b = x_{i2}$ , además se definen dos funciones adicionales  $G(a)$  y  $G(b)$  como:

$$G(a) = F(a) / F(b) \quad \dots(3.25)$$

$$G(b) = F(b) / F(a) \quad \dots(3.26)$$

de tal modo que se satisfagan las siguientes condiciones límites:

$$\lim_{a \rightarrow 0} G(a) = 0 \quad \dots(3.27)$$

$$\lim_{b \rightarrow 0} G(b) = 0 \quad \dots(3.28)$$

los valores de (a) y (b) son las soluciones de la ecuación --- (3.24) cuando  $G(a) = 1$  y  $G(b) = 0$ , con estos parámetros definidos el procedimiento es:

- 1.- Suponer un valor de (a) y T
- 2.- evaluar  $G(a)$
- 3.- graficar (a) contra  $G(a)$  localizando el punto  $h_1(a, G(a))$ , si el punto  $h_1$  y el origen son unidos por una recta, la línea -  $G(a)$  deberá cruzar por 1 para satisfacer la ecuación (3.24). En caso contrario la presión total supuesta es incorrecta y debe suponerse un nuevo valor.

Como puede observarse, este modelo considera que las fases líquida y vapor están caracterizadas por una ecuación de estado y tiene la ventaja de que emplea ecuaciones algebraicas simples, no involucra derivadas y proporciona resultados en pocas iteraciones.

Modelo de Mauri (1980).

Claudio Mauri propone un procedimiento unificado para la solución de cálculos de operaciones flash por medio de la obtención de una función objetivo ( $F_{obj}$ ), para llegar a dicha función desarrolla el siguiente análisis.

Se tiene que:

$$J = \beta(1 - \alpha) + (1 - \alpha)(1 - \beta) (k_{i1}/k_{i2}) + \alpha k_{i1}$$

con las siguientes condiciones límite:

$$\lim_{k_{i1} \rightarrow 0} J = (1 - \alpha)$$

$$\lim_{k_{i2} \rightarrow \infty} J = (1 - \alpha) + \alpha k_{i1}$$

además:

$$\begin{aligned} \lim_{k_{i1} \rightarrow 0.0} J &= 0.0 \\ \alpha &\rightarrow 1.0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lim_{k_{i2} \rightarrow \infty} J &= 0.0 \\ \alpha &\rightarrow 0.0 \\ \beta &\rightarrow 0.0 \end{aligned}$$

la ecuación de congruencia está representada por:

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i (1 - k_i)}{1 + \alpha (k_i + 1)} = 0.0 \quad \dots(3.29)$$

analizando las anteriores relaciones, Mauri define las siguientes condiciones tomando a  $\alpha$  como "indicador de fase":

$$\alpha = 0.0 \quad \text{líquido en el punto de rocío}$$

0.0 <  $\alpha$  < 1.0    equilibrio líquido-vapor  
 $\alpha = 1.0$     vapor en el punto de rocío

además considera las siguientes relaciones:

$$y_i = k_{i1} x_{i1} = x_{i1} \gamma_{i1} n_i / (\phi_i P_i^0 / P) \quad \dots (3.30)$$

$$y_i = k_{i2} x_{i2} = x_{i2} \gamma_{i2} n_i / (\phi_i P_i^0 / P) \quad \dots (3.31)$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i (1 - (k_{i1}/k_{i2}))}{\beta(1-\alpha) + (1-\beta)(1-\alpha)(k_{i1}/k_{i2}) + \alpha k_{i1}} = 0.0 \quad (3.32)$$

de las ecuaciones (3.30) y (3.31) se obtiene:

$$\gamma_{i1} x_{i1} = \gamma_{i2} x_{i2} \quad \dots (3.33)$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i (1 - (\gamma_{i1}/\gamma_{i2}))}{\beta(1-\alpha) + (1-\alpha)(1-\beta)(\gamma_{i1}/\gamma_{i2}) + \alpha k_{i1}} = 0.0 \quad (3.34)$$

las ecuaciones (3.33) y (3.34) representan respectivamente las ecuaciones de congruencia expresadas en términos de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma_{i1}$ ,  $\gamma_{i2}$ ,  $z_i$  y  $k_{i1}$ , y las ecuaciones de equilibrio líquido líquido.

Asimismo  $\beta$  es el indicador de fase que puede tomar los siguientes valores:

- $\beta = 0.0$     solución saturada de  $L_1$  en  $L_2$
- $\beta < 0.0$     solución de  $L_2$  únicamente
- $\beta = 1.0$     solución saturada de  $L_2$  en  $L_1$
- $\beta > 1.0$     solución de  $L_1$  únicamente
- $0 < \beta < 1.0$     equilibrio líquido-líquido

cuando  $\beta$  está fuera de los límites de 0 y 1.0, solo existe una -

fase líquida.

Es importante para mantener una diferenciación en las composiciones de las fases líquidas, evitar una solución trivial ó una solución que no significa nada desde un punto de vista físico, esto se logra usando valores de  $\beta$  apropiados. La identificación de la fase líquida en el equilibrio L-V puede hacerse usando a  $\beta$  como identificador de fase.

Por lo que respecta a las condiciones iniciales para los cálculos, debe suponerse la existencia de tres fases para la mezcla bajo estudio. El estimado inicial de composiciones puede hacerse de dos maneras: la primera consiste de estimar las composiciones de las dos fases líquidas y de la fase vapor; en la segunda es suficiente especificar los componentes que actuarán como solventes en las dos fases líquidas y de acuerdo con esto estimar una composición inicial de fase.

Con el segundo procedimiento se ha observado que es suficiente para alcanzar una solución.

Una vez que se llega a una solución para el problema, se hace una comprobación por medio de una función objetivo, la cual está definida por la suma de residuales de ecuaciones que describen al sistema bajo estudio; y por la comprobación de la estabilidad numérica de la composición de las fases.

La función objetivo está definida como:

$$F_{obj} = G1 + G2 + G3 + G4 + G5 + G6 \quad \dots(3.35)$$

donde,

$$G1 = \left\{ \sum [z_i - \beta(1 - \alpha)x_{i1} + (1 - \alpha)(1 - \beta)x_{i2} + \alpha y_i]^2 \right\} \quad (3.36)$$

$$G2 = \{ \chi \Sigma (y_i - k_{i1} x_{i1})^2 \}^{1/2} \quad \dots (3.37)$$

$$G3 = \{ \psi \Sigma (y_i - k_{i2} x_{i2})^2 \}^{1/2} \quad \dots (3.38)$$

$$G4 = \chi \left| \Sigma (y_i - x_{i1}) \right| \quad \dots (3.39)$$

$$G5 = \psi \left| \Sigma (y_i - x_{i2}) \right| \quad \dots (3.40)$$

$$G6 = \{ \sigma \Sigma (x_{i1}/x_{i2}) - (k_{i2}/k_{i1}) \}^2 \}^{1/2} \quad \dots (3.41)$$

los parámetros  $\chi$ ,  $\psi$ ,  $\gamma$   $\sigma$  son:

$$\chi = \delta_1 \cdot \delta_3 \quad \dots (3.42)$$

$$\psi = \delta_2 \cdot \delta_3 \quad \dots (3.43)$$

$$\sigma = \delta_1 \cdot \delta_3 \quad \dots (3.44)$$

donde:

$$\delta_1 = 0 \quad \text{si } \beta < 0 \quad \delta = 1 \quad \text{si } \beta \geq 0$$

$$\delta_2 = 0 \quad \text{si } \beta > 1 \quad \delta = 1 \quad \text{si } \beta \leq 1$$

$$\delta_3 = 0 \quad \text{si } \alpha > 1 \quad \delta = 1 \quad \text{si } \alpha \leq 1$$

Partiendo de un estimado inicial de composiciones de fase y constantes de equilibrio, la solución se busca de acuerdo al modelo de Henley y Rosen donde los valores de  $\alpha$  y  $\beta$  de las ecuaciones (3.15), (3.16) y (3.17) suministran los nuevos valores de composición de fase y de constantes de equilibrio. Posteriormente se aplica la minimización de la función objetivo para comprobar la solución.

El algoritmo es el siguiente:

Se fijan inicialmente los valores de T,P,z, componente 1, compo--

nente 2 y n.

1.- con  $n = 0$  estimar  $x_{n1}$ ,  $x_{n2}$ ,  $y_{n1}$ ,  $k_{n1}$ ,  $k_{n2}$

2.-  $n = n + 1$

calcular  $\alpha^*$  y  $\beta^*$  con el sistema de ecuaciones (3.32) y (3.34);

si  $\alpha^* \in (0,1)$  y  $\beta^* \in (0,1)$  ir al paso 6

si  $\alpha^* \in (0,1)$  y  $\beta^* \in (0,1)$  ir al paso 4

si  $\alpha^* \in (0,1)$  y  $\beta^* \in (0,1)$  ir al paso 3

si  $\alpha^* \in (0,1)$  y  $\beta^* \in (0,1)$  ir al paso 5

3.- si  $\alpha^* > 1.0$  tomar  $\alpha^* = 1.0$  e ir al paso 6

si  $\alpha^* < 0.0$  tomar  $\alpha^* = 0.0$  y a  $\beta^*$  como:

$\beta^* = \arg f(\alpha^*, \beta) = 0.0$  por solución de la ecuación (3.14)

si  $\beta^* < 0.0 \rightarrow \beta^* = 0.0$  e ir al paso 6

si  $\beta^* > 1.0 \rightarrow \beta^* = 1.0$  e ir al paso 6

4.- si  $\beta^* < 0.0 \rightarrow \beta^* = 0.0$

si  $\beta^* > 1.0 \rightarrow \beta^* = 1.0$

calcular  $\alpha^*$  como  $\alpha^* = \arg f(\alpha, \beta^*) = 0.0$  por solución de la ecuación (3.13)

si  $\alpha^* < 0.0 \rightarrow \alpha^* = 0.0$  ir al paso 3

si  $\alpha^* > 1.0 \rightarrow \alpha^* = 1.0$  ir al paso 6

5.- si  $\alpha^* < 0.0 \rightarrow \alpha^* = 0.0$  ir al paso 3

si  $\alpha^* > 1.0 \rightarrow \alpha^* = 1.0$  ir al paso 6

6.-  $\alpha_n = \alpha^*$  y  $\beta_n = \beta^*$  calcular nuevos valores de composiciones de fase usando las ecuaciones (3.15), (3.16) y (3.17)

y normalizar

7.- calcular  $k_{n1}$  y  $k_{n2}$  como una función de  $(x_{n1}, y_n, T, P)$  y  $(x_{n2}, y_n, T, P)$  respectivamente

8.- calcular:

$$dx_1 = \text{máx} (x_{i1,n} - x_{i1,n-1}) / x_{i1,n}$$

$$dx_2 = \text{máx} (x_{i2,n} - x_{i2,n-1}) / x_{i2,n}$$

$$dy = \text{máx} (y_{i,n} - y_{i,n-1}) / y_{i,n}$$

calcular  $\chi$ ,  $\Psi$ ,  $\sigma$  como función de  
calcular  $F_{\text{obj}}$  usando la ecuación (3.35)

9.- si

$$\delta_1 dx_1 \leq \xi_1 \text{ y}$$

$$\delta_2 dx_2 \leq \xi_2 \text{ y}$$

$$\delta_3 dy \leq \xi_1 \text{ y}$$

$$F_{\text{obj}} \leq 2$$

una solución se ha alcanzado y se irá al paso 2.

El modelo de Mauri aunque está diseñado para cálculos de equilibrio L-V puede aplicarse al equilibrio L-L-V para indicarnos si existe un equilibrio a dos fases solamente ó existe una fase más.

Modelo de Boston y Fournier (1981).

Boston y Fournier, desarrollaron un modelo basándose en los trabajos de Boston y Britt (Ver Apéndice C), y el cual puede ser aplicado a sistemas altamente no ideales y con temperaturas de ebullición muy altas ó muy bajas.

A diferencia de los otros modelos, este calcula de manera aproximada propiedades termodinámicas y desarrolla calculos para una operación de flash adiabático.

La estrategia general del modelo es; obtener primero una solución para el equilibrio L-V mediante el modelo de Boston y Britt; a esta solución se le aplica el algoritmo heurístico desarrollado por Shah (Ver Apendice C), el cual prueba la estabilidad de la fase líquida de dicha solución. Cuando la fase líquida es inestable, el algoritmo localiza rapidamente una región de composición de dos fases líquidas, cuyo sistema tiene una energia libre total reducida.

Cuando esto ocurre se aplica el algoritmo de Boston y Fournier para encontrar la verdadera respuesta al problema acompletando los cálculos para tres fases.

El algoritmo heurístico se aplica en base al criterio de que un sistema en equilibrio debe tener la energia libre de Gibbs mínima posible, además se ha probado para la solución de dos fases teniendo un alto grado de confiabilidad.

El análisis de ecuaciones, previo al algoritmo se desarrolla de la siguiente manera:

se define a  $\lambda_i$  como una "variable de ajuste" en cada iteración:

$$\lambda_i = \ln (\gamma_{i1}/\gamma_{i2}) \quad \dots(3.45)$$

además se definen las relaciones de fase líquida:

$$R = L_1/F \quad \dots(3.46)$$

$$S = L_2/F \quad \dots (3.47)$$

en términos de  $x_i$ ,  $\lambda_i$  y las relaciones S y R se llega a la expresión:

$$\Sigma R = \frac{x_i (1 - \exp \lambda_i)}{S (1 - S) \exp \lambda_i} = 0 \quad \dots (3.48)$$

las fracciones mol de las fases líquidas son obtenidas del arreglo de balances de masa y ecuaciones de equilibrio:

$$x_{i1} = x_i / (S + (1 - S) \exp \lambda_i) \quad \dots (3.49)$$

$$x_{i2} = x_i \exp \lambda_i / (S + (1 - S) \exp \lambda_i) \quad \dots (3.50)$$

En el cálculo de la operación flash en forma adiabática, puede especificarse el calor (q) y la presión para calcular temperatura y volumen. Para esto se requiere la solución del balance de entalpía de manera simultánea con el balance de masa y las ecuaciones de equilibrio.

En el algoritmo de Boston y Fournier se presentan dos ciclos de convergencia; el ciclo interior, consiste de dos variables de iteración interrelacionadas; mientras que el ciclo exterior comprende 2N+2 variables de iteración. Las variables del ciclo exterior, son los parámetros de volatilidad definidos como:

$$u_{i1} = \ln (k_{i1}/k_b) \quad \dots (3.51)$$

$$u_{i2} = \ln (k_{i2}/k_b) \quad \dots (3.52)$$

donde  $k_b$  está definida como la relación de equilibrio siguiente:

$$\ln k_b = S \Sigma w_{i1} \ln(k_{i1}) + (1 - S) \Sigma w_{i2} \ln(k_{i2}) \quad \dots (3.53)$$

donde  $w_{i1}$  y  $w_{i2}$  son "factores de peso" para las fases uno y dos -

respectivamente.

Para la operación flash donde la temperatura no se conoce,  $k_b$  será una función de la misma de acuerdo con la relación :

$$\ln k_b = A + B \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad \dots (3.54)$$

donde los coeficientes A y B pueden determinarse mediante la evaluación de  $k_{i1}$  y  $k_{i2}$  para dos valores de temperatura T y T' con  $x_{i1}$  y  $x_{i2}$  constantes. Los valores de  $k_b$  y  $k'_b$  se obtienen de la ecuación (3.54). Por tanto A y B están dados por:

$$A = \ln k_b - B \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

$$B = \ln (k'_b / k_b) / \left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right)$$

así, las 2N+2 variables  $u_{i1}$ ,  $u_{i2}$ , A y B forman el conjunto de variables de iteración del ciclo exterior.

El ciclo interior presenta dos variables de iteración definidas como:

$$Q = k_b V / (k_b V + k_b^0 L) \quad \dots (3.55)$$

$$N = k_b^0 (L_{i1} - L_{i2}) / (k_b V + k_b^0 L) \quad \dots (3.56)$$

las cuales son combinaciones únicas de temperatura por medio de  $k_b$  y las relaciones de la fase líquida y la fase vapor.

Las variables Q y N se relacionan por medio de la razón de la fase líquida S:

$$N = (1-Q) (2S-1) \quad \dots (3.57)$$

ya que S debe ser mayor o igual a cero y menor o igual a uno, resulta que N está limitada por una R dada:

$$S - (1-Q) \leq N \leq (1-Q) \quad \dots(3.58)$$

en la ecuación (3.57) si V es igual a cero, entonces  $Q = 0$  y si  $L = 0$  entonces  $Q = 1$  y por tanto  $0 \leq Q \leq 1$ .

Una nueva variable  $p_i$  se define en términos del vapor del componente y la variable Q como:

$$p_i = V_i/Q \quad \dots (3.59)$$

combinando el balance de masa por componente y las ecuaciones de equilibrio se llega a la expresión:

$$p_i = \frac{f_i}{Q + \frac{1-Q+N}{2k_b^v \exp u_{i1}} + \frac{1-Q-N}{2k_b^v \exp u_{i2}}} \quad \dots(3.60)$$

las fracciones mol del líquido y del vapor expresadas en términos de  $p_i$  son:

$$x_{i1} = \frac{p_i / \exp u_{i1}}{p_j / \exp u_{j1}} \quad \dots(3.61)$$

$$x_{i2} = \frac{p_i / \exp u_{i2}}{p_j / \exp u_{j2}} \quad \dots(3.62)$$

$$y_i = p_i / \sum_{j=1} p_j \quad \dots(3.63)$$

De los requerimientos consecutivos sobre las composiciones de las fases líquidas, una nueva función  $\theta$  es definida como:

$$\theta = \sum x_{i1} - \sum x_{i2} = 0 \quad \dots(3.64)$$

la cual escrita en términos de  $R, S, u_{i1}, u_{i2}$  es:

$$\theta = \sum_{i=1}^N \frac{f_i (1/\exp u_{i1} - 1/\exp u_{i2})}{Q + \frac{1-Q+N}{2k_b \exp u_{i1}} + \frac{1-Q-N}{2k_b \exp u_{i2}}} \quad \dots (3.65)$$

otra función usada es  $\eta$  :

$$\eta = \sum_{i=1}^N y_i - S \sum_{i=1}^N x_{i1} - (1-S) \sum_{i=1}^N x_{i2} = 0 \quad \dots (3.66)$$

la ecuación (3.57) puede escribirse en términos de  $Q$  y  $N$  cuando  $S$  es sustituido en la ecuación (3.66), junto con la expresión para las composiciones y resultando por tanto que  $k_b$  puede resolverse directamente en términos de  $Q, N, p, u_{i1}$  y  $u_{i2}$  por medio de la expresión :

$$k_b = \frac{((1-Q+N) \sum_{i=1}^N p_i / \exp u_{i1}) + ((1-Q-N) \sum_{i=1}^N p_i / \exp u_{i2})}{2(1-Q) \sum_{i=1}^N p_i} \quad \dots (3.67)$$

los flujos de líquido y vapor pueden determinarse resolviendo el balance de masa total y la ecuación (3.56) simultáneamente, de esto se obtiene:

$$V = Q \sum_{i=1}^N p_i \quad \dots (3.68)$$

$$L_1 = 0.5 (NV(k_b/k_b^0 - 1) + F(1+N) - V) \quad \dots (3.69)$$

$$L_2 = F - V - L_1 \quad \dots (3.70)$$

Por lo que respecta al balance de entalpia, este se basa en una composición constante. En esta aproximación, el balance de masa por componente es sustituido dentro del balance de entalpia para eliminar cualquier fracción mol del líquido o del vapor.

Las siguientes expresiones se utilizan para las entalpias de vapor

y líquido:

$$H_V = \sum y_i H_V^{\circ} \quad ; \quad h_1 = \sum x_{i1} h_i^{\circ} \quad ; \quad h_2 = \sum x_{i2} h_i^{\circ}$$

donde:

$$h_i^{\circ} = H_V^{\circ} - \Delta h_i^{\circ}$$

y  $H_V^{\circ}$  es la entalpia del componente vapor puro;  $h_i^{\circ}$  es la entalpia del componente líquido puro; y  $\Delta h_i^{\circ}$  es el calor latente del componente puro.

El balance de entalpia tiene la siguiente expresión:

$$T = \sum H_V^{\circ} z_i - H_f - q - \frac{L_1}{F} \sum \Delta h_i^{\circ} x_{i1} - \frac{L_2}{F} \sum \Delta h_i^{\circ} x_{i2} = 0 \quad \dots(3.71)$$

El algoritmo de Boston y Fournier es:

- 1.- Suponer  $x_{i1}$ ,  $x_{i2}$ ,  $T$ ,  $y_i$
- 2.- calcular  $k_{i1}$ ,  $k_{i2}$ ,  $k_b$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $u_{i1}$ ,  $u_{i2}$
- 3.- fijar  $k_b^{\circ} = k_b$  y suponer un valor de  $Q$
- 4.- resolver  $\theta = 0$  para  $N$  usando la ecuación (3.65)
- 5.- calcular  $p_i$ ,  $x_{i1}$ ,  $x_{i2}$ ,  $y_i$ ,  $k_b$ ,  $V$ ,  $L_1$ ,  $L_2$  y  $T$  usando las ecuaciones (3.60) a (3.63); (3.67) a (3.70) y (3.54)
- 6.- calcular  $T$  de la ecuación (3.71)
- 7.- suponer un nuevo valor de  $Q$  y regresar al paso 4 hasta que  $|T| < \epsilon$
- 8.- calcular  $k_{i1}$ ,  $k_{i2}$ , y  $k_b$  de la ecuación (3.53)
- 9.- calcular  $u_{i1}'$ ,  $u_{i2}'$  y  $A'$ , regresar al paso 3 hasta que:

$$\begin{bmatrix} |u_{i1}' - u_{i1}| \\ |u_{i2}' - u_{i2}| \\ |A' - A| \end{bmatrix} < \epsilon$$

En el paso 1 el estimado inicial puede obtenerse de la solución del flash a dos fases;  $x_{i1}$  y  $x_{i2}$  son obtenidos del algoritmo de estabilidad de la fase líquida propuesto por Shah el cual es:

- 1.- Calcular la energía libre de mezclado para la fase líquida simple ( $g_m^1$ ).
- 2.- generar un estimado inicial entre las fases líquidas 1 y 2 para todos los componentes
- 3.- calcular  $\lambda_i$  usando la ecuación (3.45)
- 4.- resolver  $R = 0$  para  $S$  de la ecuación (3.48)
- 5.- calcular  $x_{i1}$  y  $x_{i2}$  usando las ecuaciones (3.49) y (3.50)
- 6.- calcular la energía libre de mezclado para las dos fases de la mezcla donde:

$$g_m'' = S g_m^1 + (1-S) g_m^2$$

7.- si

$g_m'' > g_m^1$  y el número de iteración  $\leq 10$  ir al paso 8

$g_m'' > g_m^1$  y el número de iteración  $> 10$  se considera estabilidad

$g_m'' < g_m^1$  se considera inestabilidad

8.- calcular  $\lambda_i$  nuevamente

9.- suponer un nuevo valor de  $\lambda_i$  y regresar al paso 4.

También la temperatura de convergencia de la solución del flash a dos fases, puede ser usada como el estimado inicial para el flash a tres fases. Después de la convergencia del ciclo interior los valores de  $x_{i1}$ ,  $x_{i2}$ ,  $y_i$ ,  $T$  pueden ser usados para calcular  $k_{i1}$ ,  $k_{i2}$ ,  $k_b$ .

El algoritmo de Boston y Fournier puede ser modificado para otro tipo de operaciones flash.

## MODELOS BASADOS EN LA MINIMIZACION DE LA ENERGIA LIBRE

El emplear la técnica de minimización de la energía libre de Gibbs en lugar del método de las constantes de equilibrio ( $K$ 's), trae consigo varias ventajas que no la hacen compleja y proporcionan una rápida convergencia.

La técnica se basa en relaciones de termodinámica fundamentales, y sus datos de entrada son propiedades termodinámicas básicas (fugacidad y energía libre), o sus equivalentes. Por equivalentes se entiende a las ecuaciones de estado, a las correlaciones de coeficientes de actividad, o a cualquier otra correlación de corrección de fugacidad la cual puede ser usada en combinación con la técnica de minimización.

No es necesario considerar mecanismos o ecuaciones independientes para cuando se tienen presentes reacciones químicas, siendo necesario solo determinar todos los compuestos que estarán en equilibrio.

Otra característica importante del modelo de minimización de energía libre, es que es termodinámicamente riguroso y completamente confiable, esto significa que el equilibrio predicho es sin lugar a dudas el verdadero equilibrio. La confiabilidad está limitada sin embargo por la exactitud de los datos de entrada, aunado a esto las propiedades termodinámicas necesarias para predecir el equilibrio no son siempre bien conocidas.

No obstante, datos termodinámicos aproximados pueden ser procesados a través del modelo de minimización, el cual proporciona indicaciones útiles de lo que se espera experimentalmente. Más aún, el modelo puede ser usado para analizar datos de equilibrio experimentales con el fin de obtener propiedades termodinámicas.

La simplicidad de uso y la rigurosidad de la técnica de minimización hace que aumente su aplicación. En el equilibrio, la energía libre es un mínimo para cualquier sistema por lo que la técnica -- puede ser aplicada a cualquier tipo de sistema sin importar el número de fases, la presencia de inertes, u otras complicaciones.

Modelo de Dluzniewski y Adler (1972)

La derivación de este modelo se hace para sistemas cerrados de -- composición inicial conocida con temperatura y presión específicas. Los autores definen primeramente las contribuciones de energía -- libre de los componentes en las fases líquidas, vapor y sólida así como el balance de masa que vendrá a ser una restricción.

Como no es de interés para este trabajo el estudio de la fase sólida, solo se hace la descripción general del componente en una -- fase fluida (gas o líquido) la cual presenta la siguiente expresión:

$$E = n (E^\circ + RT \ln f_T^P)$$

donde (n) es el número de moles de componente en una fase; ( $E^\circ$ ) es la energía libre molar del gas ideal del componente; (R) es la -- constante universal de los gases; (f) es la fugacidad del componente a la temperatura del sistema (T) y presión (P).

La elección de expresiones para la fugacidad son:

$$f_T^P = x \gamma f_i^\circ \quad \text{para el líquido}$$

$$f_T^P = y \phi P \quad \text{para el vapor}$$

con los componentes de la energía libre, las restricciones del -- balance de masa pueden expresarse como:

$$b_j = \sum ac_{ij} n_i + \sum a_{ij} ( \sum n_{ik} ) \quad .(3.72)$$

donde ( $b_j$ ) es el número total de pesos atómicos del elemento ( $j$ ); -- ( $a_{ij}$ ) es el número de átomos del  $j$ -ésimo elemento por molécula del componente ( $i$ ) en la  $k$ -ésima fase fluida; ( $ac_{ij}$ ) es el equivalente de ( $a_{ij}$ ) para el  $l$ -ésimo componente sólido y ( $s$ ), ( $m$ ) y ( $t$ ) representan el número de fases sólidas, componentes fluidos y fases -- fluidas respectivamente.

Es claro que si no se está trabajando con una fase sólida, todos -- los términos involucrados con esta, simplemente se omiten de la -- ecuación (3.72)

Con las restricciones de masa y los componentes de energía, puede hacerse la derivación del modelo. El procedimiento tiene los si -- guientes pasos.

- 1.- Calcular la energía libre del sistema alimentado
- 2.- estimar la energía libre de la mezcla en equilibrio (de composición desconocida) mediante el uso de la forma cuadrática de -- las series de Taylor
- 3.- minimizar la energía libre del sistema en equilibrio estimado, sujeto a las restricciones del balance de masa usando la técnica de multiplicadores de Lagrange
- 4.- resolver el sistema resultante de ecuaciones lineales simultáneas para obtener mejores aproximaciones de equilibrio
- 5.- repetir los primeros cuatro pasos hasta que la aproximación al equilibrio sea adecuada

A continuación se delinea la derivación para un sistema cerrado -- conteniendo ( $m$ ) componentes fluidos; ( $r$ ) elementos; y ( $t$ ) fases. -- Un conjunto positivo de ( $n$ ) composiciones de alimentación son usadas para calcular el conjunto positivo de composiciones en equilibrio ( $N$ ), el cual tiene la misma masa.

La energía libre del sistema alimentado  $F(n)$  es:

$$F(n) = \sum_{k=1}^t \sum_{i=1}^m n_{ij} (F_T^0 + RT \ln f_T^P)_{Tk} \quad \dots(3.73)$$

la siguiente forma cuadrática de la expansión en series de Taylor es usada para aproximar la energía libre de la composición en equilibrio  $N$ , en la vecindad de la composición de alimentación  $(n)$  los términos que no son cero producen:

$$Q(N) = F(N) + \sum_{k=1}^t \sum_{i=1}^m \frac{\partial F(N)}{\partial n_{ik}} (N_{ik} - n_{ik}) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^t \sum_{i=1}^m \sum_{i'=1}^m \frac{\partial^2 F(n)}{\partial n_{ik} \partial n_{i'k}} (N_{ik} - n_{ik})(N_{i'k} - n_{i'k}) \quad \dots(3.74)$$

donde  $Q(N)$  es la aproximación de la energía libre en equilibrio y  $N$  es la composición aproximada en el equilibrio que va a calcularse.

Se minimiza a  $Q(N)$  sujeta a las restricciones del balance de masa para llegar a:

$$G(N) = Q(N) + \sum_{j=1}^r RT \alpha_j \left\{ b_j - \sum_{i=1}^m a_{ij} \left( \sum_{k=1}^t N_{Tk} \right) \right\} \quad \dots(3.75)$$

donde  $\alpha$  es un multiplicador de Lagrange.

Ahora se declara que:

$$\partial G(N) / \partial n_{ik} = 0 \quad \begin{matrix} i = 1, 2, \dots, m \\ k = 1, 2, \dots, t \end{matrix} \quad (3.76)$$

las ecuaciones (3.76) y (3.72) producen  $(r+t)$  ecuaciones con el mismo número de incógnitas. De estas ecuaciones la aproximación

al equilibrio  $N$  es calculada.

En la práctica los valores calculados de  $N$  son mejores aproximaciones al equilibrio que la alimentación inicial ( $n$ ), pero no necesariamente describen al equilibrio. Los valores de  $N$  calculados son usados como el nuevo dato de entrada para resolver el problema, así también lo son los valores de  $\gamma$  y  $\phi$  para resolver la matriz formada por las ecuaciones (3.76) y (3.72). Este ciclo es repetido hasta que se alcanza una convergencia.

#### Modelo de Heidemann (1974)

Róberto Heidemann propone un procedimiento de cálculo para el equilibrio a tres fases basado en el criterio de minimización de energía libre de Gibbs, en particular para mezclas de hidrocarburos entre si e hidrocarburos-agua.

En este modelo se hace uso de una ecuación de estado para definir a todas las fases (convención simétrica).

El análisis previo a la definición del procedimiento propuesto es el siguiente:

se sabe que una fase líquida descrita por una ecuación de estado puede ser inestable, o sea, que habiéndose alcanzado una solución al problema, la fase líquida puede separarse en dos fases con diferentes composiciones.

El anterior comportamiento del sistema puede analizarse mediante el comportamiento de la energía libre de Gibbs del sistema.

Tomando el estado estándar para los componentes puros a una temperatura dada, la energía libre de mezclado estándar para un sistema binario está dada por:

$$\Delta G^M / RT = x_1 \ln f_1 + x_2 \ln f_2 \quad \dots(3.77)$$

La anterior función se calcula a partir de la ecuación de estado manejada para diferentes valores del parámetro de interacción binaria  $K_{ij}$  como se muestra en la Figura (3.5).

### ENTREGA LIBRE DE MEZCLADO ESTANDAR PARA VARIOS PARAMETROS DE INTEGRACION

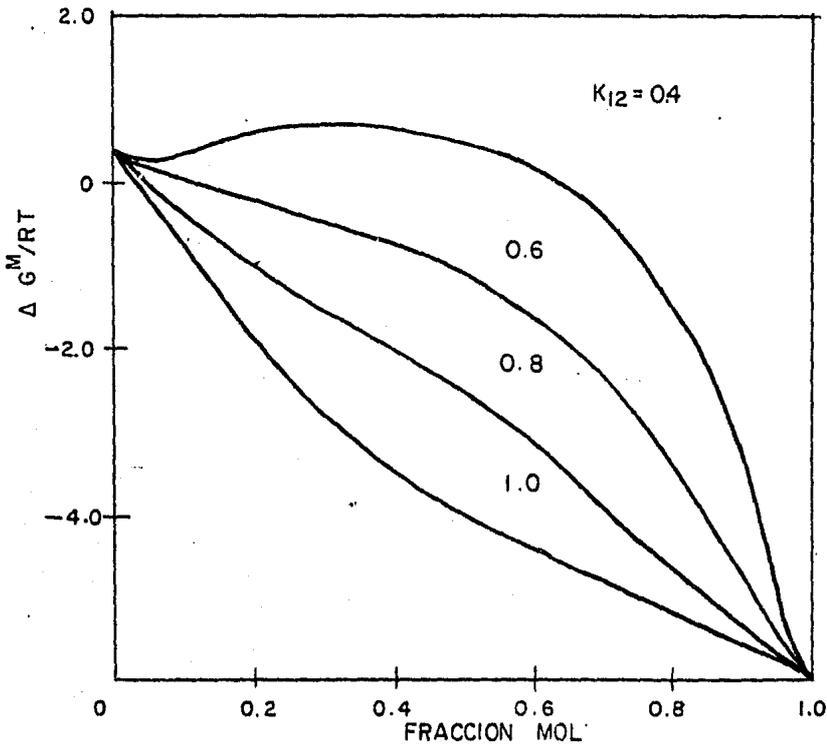


Fig. 3.5

El valor usado de  $K_{ij}$  es de 0.5 y se fija en base a los resultados obtenidos de valores de solubilidad para varias mezclas. El valor recomendado de  $K_{ij}$  permite predicciones razonables en un rango de 300 a 400K.

El procedimiento de Heidemann es aplicable solo a cálculos de operaciones flash y no se extiende al cálculo de puntos de burbuja y de rocío.

Una mezcla consistente de  $n_1, n_2, \dots, n_n$  moles de respectivos componentes, se separa en tres fases teniendo  $p_1, \dots, p_n$  moles en la fase 1;  $q_1, \dots, q_n$  moles en la fase 2; y  $r_1, \dots, r_n$  moles en la fase 3. La conservación de masa requiere que:

$$p_i + q_i + r_i = n_i \quad \dots \quad (3.78)$$

existen dos números de moles para cada sustancia, los cuales pueden ser:

para  $p_i$  y  $q_i$  independientes

$$\frac{\partial G/RT}{\partial r_i} = \ln f_{i1} - \ln f_{i3} \quad \dots \quad (3.79)$$

$$\frac{\partial G/RT}{\partial q_i} = \ln f_{i2} - \ln f_{i3} \quad \dots \quad (3.80)$$

tomando  $p_i$  y  $r_i$  independientes

$$\frac{\partial G/RT}{\partial p_i} = \ln f_{i1} - \ln f_{i2} \quad \dots \quad (3.81)$$

$$\frac{\partial G/RT}{\partial r_i} = \ln f_{i3} - \ln f_{i2} \quad \dots \quad (3.82)$$

tomando a  $q_i$  y  $r_i$  independientes

$$\frac{\partial G/RT}{\partial q_i} = \ln f_{i2} - \ln f_{i1} \quad \dots \quad (3.83)$$

$$\frac{\partial G/RT}{\partial r_i} = \ln f_{i3} - \ln f_{i1} \quad \dots(3.84)$$

para diferentes sustancias, pueden hacerse diferentes elecciones acerca del número de moles independiente $\bar{s}$ .

Suponiendo que  $p_i$  y  $q_i$  son independientes, la ruta del paso descendentes en la energía libre de cualquier condición inicial está dada por:

$$\frac{dp_i}{dt} = - \ln f_{i1} + \ln f_{i2} \quad \dots(3.85)$$

$$\frac{dq_i}{dt} = - \ln f_{i2} + \ln f_{i3} \quad \dots(3.86)$$

donde  $t$  es una variable "muda".

Las siguientes ecuaciones también se encaminan a encontrar la energía libre de Gibbs mínima pero la solución está limitada a valores no negativos de  $p_i$  y  $q_i$ .

$$\frac{dp_i}{dt} = - p_i \ln (f_{i2}/f_{i3}) \quad \dots(3.87)$$

$$\frac{dq_i}{dt} = - q_i \ln (f_{i2}/f_{i3}) \quad \dots(3.88)$$

las anteriores consideraciones motivan el uso de un procedimiento de integración para las ecuaciones (3.87) y (3.88) por medio de las siguientes relaciones:

$$p_i^{j+1} = p_i^j (f_{i3}/f_{i1})^{\Delta t} \quad \dots(3.89)$$

$$q_i^{j+1} = q_i^j (f_{i3}/f_{i2})^{\Delta t} \quad \dots(3.90)$$

donde  $p_i^{j+1}$  y  $q_i^j$  son los valores de prueba del número de moles de  $p_i$  en pasos sucesivos de integración ó en iteraciones sucesivas. Estas fórmulas son integradas por un método de Euler.

Es posible asegurar que no se generará un número negativo de moles al usar las ecuaciones (3.89) y (3.90) sólo si  $f_{i3} < f_{i1}$  y  $f_{i3} < f_{i2}$  esto es sólo si ambos  $p_i$  y  $q_i$  son decrecientes ya que de otra manera si  $f_{i1} < f_{i2}$  y  $f_{i1} < f_{i3}$  entonces las ecuaciones:

$$q_i^{j+1} = q_i^j (f_{i1}/f_{i2})^{\Delta t} \quad \dots(3.91)$$

$$r_i^{j+1} = r_i^j (f_{i1}/f_{i3})^{\Delta t} \quad \dots(3.92)$$

son usadas; si  $f_{i2} < f_{i1}$  y  $f_{i2} < f_{i3}$  entonces las ecuaciones usadas son:

$$p_i^{j+1} = p_i^j (f_{i2}/f_{i1})^{\Delta t} \quad \dots(3.93)$$

$$r_i^{j+1} = r_i^j (f_{i2}/f_{i3})^{\Delta t} \quad \dots(3.94)$$

con las anteriores ecuaciones el número de moles en cada iteración deberá ser decreciente. El número de moles restante es calculado de la ecuación (3.78) y no puede ser negativo.

Para checar en cada iteración si la energía libre de mezclado de crece, se usa la función:

$$\Delta G/RT = \Sigma (p_i \ln f_{i1} + q_i \ln f_{i2} + r_i \ln f_{i3})$$

queda entonces calcular  $\Delta t$  en este procedimiento, el criterio que debe tenerse en cuenta es que en cada iteración la energía -

total de Gibbs del sistema decrezca. Puede mostrarse que en la vecindad del punto mínimo hay un máximo para  $\Delta t$ , más aún este máximo es una constante y la convergencia es asegurada si cualquier valor menor que dicha constante es usado en las iteraciones.

El procedimiento iterativo usado involucra determinar en cada paso si la energía libre del sistema ha decrecido o no, esto se hace mediante la función:

$$G' = \Sigma (p_i \ln f_{i1} + q_i \ln f_{i2} + r_i \ln f_{i3}) \quad \dots (3.95)$$

si  $G'$  decrece,  $\Delta t$  se incrementa:

$$\Delta t^{j+1} = 1.1 \Delta t^j \quad \dots (3.96)$$

si en alguna etapa,  $G'$  comienza a incrementarse  $\Delta t$  decrece

$$\Delta t^{j+1} = 0.7 \Delta t^j \quad \dots (3.97)$$

la aplicación de las relaciones de  $\Delta t^{j+1}$  son necesarias para evitar oscilaciones fuera de control. Los factores de 1.1 y 0.7 son arbitrarios y han demostrado ser satisfactorios en su aplicación en el procedimiento.

Es deseable que las iteraciones comiencen con un valor pequeño de  $\Delta t^{j+1}$ .

El criterio de convergencia usado es:

$$\Sigma \{ |\ln (f_{i2}/f_{i3})| + |\ln (f_{i1}/f_{i3})| \} < 1 \times 10^{-4} \quad \dots (3.98)$$

el algoritmo propuesto es el siguiente:

- 1.- Se supone un valor inicial de las moles del componente "y"

en las tres fases distribuidas uniformemente

- 2.- Se calculan las fracciones mol y las fugacidades en las tres fases
- 3.- de acuerdo con el caso tratado se utilizan las ecuaciones pertinentes:  
si  $f_{i1} > f_{i3}$  y  $f_{i2} > f_{i3}$  se usarán las ecuaciones (3.89) y (3.90)  
si  $f_{i1} > f_{i2}$  y  $f_{i3} > f_{i2}$  se usan las ecuaciones (3.90) y (3.94)  
si  $f_{i2} > f_{i1}$  y  $f_{i3} > f_{i1}$  se usan las ecuaciones (3.91) y (3.92)
- 4.- checar la energía libre con la ecuación (3.95) y dependiendo del caso aplicar la ecuación necesaria para  $\Delta t$ , ecuaciones (3.96) y (3.97)
- 5.- si se cumple con la condición (3.98) termina el problema, si no regresar al paso 2.

En este modelo se ha observado que cerca del punto de rocío ó de burbuja es posible llegar a una solución incorrecta en la cual solo hay una fase de hidrocarburos.

Modelo de Gautam-Seider (1979).

Estos autores proponen una combinación de un algoritmo de separación de fase con un algoritmo RAND (Ver Capítulo IV).

Además considerando que algunos algoritmos de solución del equilibrio a tres fases, pueden tener su convergencia en un mínimo local de la energía libre de Gibbs lo cual conduce a resultados erróneos, en el presente método se supone un número máximo de fases en base a la regla de Gibbs con el objeto de encontrar el mínimo global del sistema bajo estudio.

El algoritmo de minimización RAND elimina aquellas fases de más, que puedan presentarse durante el desarrollo de los cálculos pero pueden eliminar también, una o mas fases de manera impropia lo cual conduciría a pobres resultados. El algoritmo combinado evita lo anterior.

El procedimiento de Gautam y Seider forma parte de un desarrollo global en el cual el primer paso es que dados los estimados para la distribución y composición de fases, donde  $P < P_{\text{máx}}$  se inician los cálculos usando alguno de los algoritmos de minimización (método RAND, programación cuadrática, etc.). Posteriormente a lo largo de la investigación, una fase adicional es postulada por separación de una fase en dos; esto se hace mediante un algoritmo de separación de fases.

Si la energía de Gibbs se reduce, las variables de composición para esas fases reemplazan las variables de composición para la fase original y se continua con el algoritmo de minimización.

Por lo que respecta al algoritmo de separación de fases se puede partir de una fase líquida ó una fase vapor, para separarlas en una fase de "prueba" líquida y en una fase de "prueba" vapor ( $V + VL$  ó  $L + VL$ ); o se puede partir de una fase líquida para obtener dos fases líquidas de "prueba" ( $L + L_1 L_2$ ).

Se localiza primero el componente (m) con la más alta actividad en la "fase fuente" (s):

$$a_{ms} = \text{MAX } a_{js} \quad j = 1, 2, \dots, C \quad \dots (3.99)$$

el siguiente componente m' es seleccionado para tener la más alta actividad binaria con el componente m, tomando la concentración proporcional a aquella en la fase (s).

$$a_{m's}^b = \text{MAX } a_{js}^b \quad \begin{matrix} j = 1, 2, \dots, C \\ j \neq m \end{matrix} \quad \dots (3.100)$$

el índice (b) indica que esa actividad es para mezclas binarias de j y m.

Cuando se está formando una nueva fase líquida, si un componente está presente en gran cantidad en otra fase líquida, se pasará por alto en la selección de los componentes m y m'. Esto asegura que la fase líquida de "prueba" no sea similar en composición a las fases líquidas existentes.

Las composiciones de m y m' en dos fases líquidas de "prueba" son determinadas mediante la solución de las siguientes ecuaciones:

$$Y_{mt1} X_{mt1} = Y_{mt2} X_{mt2} \quad \dots (3.101)$$

$$Y_{m't1} X_{m't1} = Y_{m't2} X_{m't2} \quad \dots (3.102)$$

y para fases de prueba vapor y líquido se usan:

$$Y_{mt1} \phi_{mt1}^P = X_{mt2} Y_{mt2} f_{mt2} \quad \dots (3.103)$$

$$Y_{m't1} \phi_{m't1}^P = X_{m't2} Y_{m't2} f_{m't2}$$

donde:

$$x_{mti} = n_{mti} / (n_{mti} + n_{m'ti})$$

$$x_{m'ti} = n_{m'ti} / (n_{m'ti} + n_{mti})$$

y las composiciones de y son definidas de manera similar.

Las ecuaciones (3.101) a (3.103) son conjunto de dos ecuaciones con dos incógnitas en donde:

$$n_{jt1} = n_{js} - n_{jt2}$$

un procedimiento de Newton Raphson resuelve esas ecuaciones con propiedades físicas supuestas como constantes. Dicho procedimiento es insensible de manera relativa a estimados para composiciones  $n_{mti}$  y  $n_{m'ti}$ .

En el caso de la fase vapor fuente, los componentes  $m$  y  $m'$  son aquellos presentes en grandes cantidades. Una gran parte de componente  $m$  es colocada en una fase vapor de prueba, y otra gran parte de componente  $m'$  es colocada en una fase líquida de prueba.

Los componentes restantes se ordenan en base al valor de actividad binaria en forma decreciente con respecto al componente  $m$  para dejar que el componente  $r$  tenga la siguiente actividad binaria más alta.

$$a_{rs}^b = \text{MAX } a_{js}^b \quad j = 1, 2, \dots, C \quad \dots (3.104)$$

$$j \neq m, m'$$

el componente  $r$  es distribuido en las fases  $t_1$  y  $t_2$  de acuerdo a:

$$Y_{rt1} x_{rt1} = Y_{rt2} x_{rt2} \quad \dots (3.105)$$

para dos fases líquidas de prueba; y de acuerdo con:

$$Y_{rt1} \phi_{rt1} P = x_{rt2} Y_{rt2} f_{rt2} \quad \dots (3.106)$$

para las fases de prueba vapor y líquido, donde:

$$x_{rti} = n_{rti} / (n_{mti} + n_{m'ti} + n_{rti})$$

siendo  $y_{rti}$  definida de manera similar para la fase vapor.

las ecuaciones (3.105) y (3.106) tienen incógnitas simples en las que se cumple  $n_{rt1} = n_{rs} - n_{rt2}$ .

Al formar una nueva fase líquida si el componente está presente en grandes cantidades en otra fase líquida, entonces es distribuido manejando cantidades previamente fijadas. De acuerdo con esto las composiciones dadas por las ecuaciones (3.105) y (3.106) no están en equilibrio y las dos fases de prueba pueden no tener la energía de Gibbs más baja.

El algoritmo de cálculo es el siguiente:

- 1.- El componente  $m$  tiene la actividad más alta en la fase fuente (s)
- 2.- El componente  $m'$  tiene la actividad binaria más alta con  $m$  (en concentraciones proporcionales a aquellas en (s))
- 3.- Los componentes  $m$  y  $m'$  son acomodados para dos fases de prueba  $t_1$  y  $t_2$  usando las ecuaciones (3.101), (3.102) ó (3.103). Cuando un componente formando una nueva fase líquida está presente en grandes cantidades en otra fase, es pasado por alto
- 4.- El componente con la siguiente actividad binaria con  $m$  más alta es acomodado de acuerdo a las ecuaciones (3.105) ó (3.106)
- 5.- Los componentes restantes son acomodados en orden decreciente de actividad binaria con el componente  $m$ .

Este algoritmo es repetido para cada posible combinación de fases original y de prueba. Las dos fases de prueba teniendo la energía libre de Gibbs más baja son tomadas como candidatos para reemplazar su fase original.

C A P I T U L O

I V

# ALGORITMOS PARA LA SOLUCION DE LOS MODELOS.

A primera vista el número y variedad de métodos de solución del problema de equilibrio aparecidos hasta la fecha es impresionante. Sin embargo si se les estudia detenidamente se observa que la estructura matemática del equilibrio varía sólo en ligeras modificaciones, producto del diferente punto de vista del análisis numérico involucrado.

En general se pueden distinguir dos tipos de métodos: los de aproximación de ecuaciones no lineales y los de optimización.

En los del primer tipo, se reduce la solución numérica a un conjunto de ecuaciones simultaneas no lineales y el segundo involucra la investigación para encontrar un mínimo o un máximo de una función.

Los modelos para la solución del equilibrio LLV basados en el uso de las constantes de equilibrio, normalmente caen en el grupo de ecuaciones no lineales, mientras que los basados en la minimización de energía de Gibbs, a menudo (no siempre) caen en el grupo de optimización de una función.

Diversas clasificaciones pueden hacerse dentro de los dos grupos, en este capítulo la clasificación usada es la siguiente:

## 4.1) Métodos de aproximación de ecuaciones no lineales

- de primer orden
- de segundo orden

## 4.2) Métodos de optimización

- generales
- de pendiente descendente

Los métodos para ecuaciones no lineales de una variable se basan en la linearización de las ecuaciones para su posterior solución. Dicha linearización se obtiene mediante técnicas de primero o segundo orden.

Por lo que respecta a los métodos de optimización a su vez se clasifican de acuerdo a sus características. Un primer grupo es el de las técnicas "generales" en las que no se requiere que la función objetivo a ser minimizada sea continua o diferenciable. El segundo grupo de técnicas es conocido como de "pendiente descendente" y los hay de primer y segundo orden, estas técnicas requieren que la función objetivo sea continua y diferenciable en al menos un primer orden.

Ambos grupos son de aplicación limitada.

A continuación se presentan al menos un ejemplo de cada técnica de acuerdo con la clasificación presentada.

## MÉTODOS DE APROXIMACION DE ECUACIONES NO LINEALES

### TECNICAS DE PRIMER ORDEN.

Entre las técnicas de primer orden se encuentra una amplia variedad de métodos en la literatura, de los cuales solo se describirán el de Newton-Raphson y el de Claudio Mauri por ser los más representativos en la solución al problema del equilibrio de fases.

Técnica de Newton-Raphson de primer orden.

Esta técnica es usada en un buen número de modelos que describen el problema del equilibrio, y su aplicación depende de que la función que describe al problema sea diferenciable en al menos un primer grado.

Si se tiene una ecuación:

$$F(x) = 0$$

donde  $x$  es la raíz deseada y  $x^k$  vendrá a ser un valor aproximado de una raíz, entonces para obtener el valor más aproximado a la raíz que es la solución al problema se utiliza la función:

$$x^{k+1} = x^k - F(x^k) / F'(x^k)$$

para la cual:

$$F'(x^k) = \partial F(x^k) / \partial x^k$$

y el criterio de convergencia está definido por:

$$|x^{k+1} - x^k| \leq \epsilon$$

en donde  $\epsilon$  es la tolerancia que se ha especificado previamente.

En la figura (3.3) se muestra un diagrama de cálculo en donde se aplica la técnica de primer orden.

Técnica de Mauri.

Esta , más que técnica viene a ser una estrategia para resolver el problema de la linearización de ecuaciones no lineales.

Su aplicación en este caso es sobre el desarrollo que hace Mauri para la solución del equilibrio entre fases, y cuyo método se ha analizado en el capítulo III. Es por esto que la técnica se ilustra en base al planteamiento y ecuaciones usadas por Mauri para configurar su modelo.

Cuando la temperatura o la presión junto con los parámetros  $\alpha$  ó  $\beta$  (definidos previamente en el capítulo III) son las incógnitas del problema, la aproximación usual dada por el algoritmo de Mauri -- puede no ser completamente satisfactoria.

Tomando el caso del cálculo del punto de rocío, la figura (4.1) -- muestra un diagrama de temperatura-composición para una mezcla binaria la cual forma un heteroazeotropo(E); considerando la mezcla representada por (\*) con composición  $z_i$  el conjunto de ecuaciones formado por las relaciones de congruencia y equilibrio proporcionan dos posibles temperaturas.

Si se usan las ecuaciones:

$$y_i = k_{ij} x$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i (1 - k_i)}{1 + \alpha (k_{ij} - 1)} = 0.0$$

### DIAGRAMA TEMPERATURA VS. COMPOSICION PARA UNA MUESTRA BINARIA

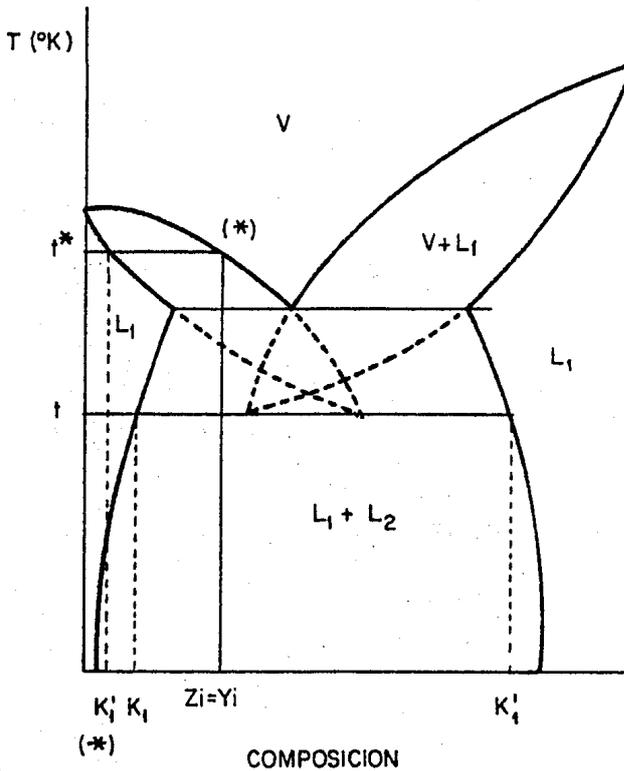


Fig 4.1

la solución define la temperatura de equilibrio (t). Mientras que eligiendo las ecuaciones:

$$y_i = k_{i2} x_{i2}$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i (1 - k_{i2})}{1 + \alpha (k_{i2} - 1)} = 0.0$$

la temperatura de equilibrio (t\*) es definida.

El procedimiento usual es resolver para las dos temperaturas de punto de rocío y elegir la más alta. Las ecuaciones (3.32) y (3.34) no son adecuadas, sin embargo para describir puntos de rocío de una mezcla heteroazeotrópica donde la ecuación (3.32) no permite calcular  $\beta$  cuando  $\alpha = 1.0$ .

Una nueva ecuación es usada para evitar la anterior dificultad, esta ecuación es la combinación lineal de las ecuaciones de congruencia:

$$\sum_{i=1}^N x_{i1} + \sum_{i=1}^N x_{i2} - 2 \sum_{i=1}^N y_i = 0.0 \quad \dots (4.2)$$

la cual tiene la siguiente expresión en términos de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $k_{i1}$ ,  $k_{i2}$  y  $z_i$ :

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i (1 + (k_{i1}/k_{i2}) - 2k_{i1})}{\beta (1 - \alpha) + (1 - \alpha)(1 - \beta)(k_{i1}/k_{i2}) + \alpha k_{i1}} = 0.0$$

... (4.3)

esta última ecuación es un punto del equilibrio LLV y es fácil ver que sustituyendo  $k_{i1} = k_{i2}$  para  $\beta = 0$  y  $k_{i2} = k_{i1}$  para  $\beta = 1$  la reduce a la forma usual de la ecuación de equilibrio LV. Sin embargo no es suficiente para solucionar problemas donde la temperatura o presión junto con  $\alpha$  ó  $\beta$  debe ser calculada y puede ser dividida convenientemente en dos clases.

a) Problemas de primera clase, incluyen problemas donde  $\beta$  es constante, en este caso la ecuación (4.3) junto con la (3.32) son -- usadas en el siguiente desarrollo:

1.- Leer  $\beta$ ,  $T$ ,  $P$ ,  $z$ ,  $L_1$ ,  $L_2$

2.-  $n = 0$

estimar  $x_{n1}$ ,  $x_{n2}$ ,  $y_n$ ,  $k_{n1}$ ,  $k_{n2}$

3.- encontrar  $(T_1, T_2)$  ó  $(P_1, P_2)$  para los cuales la ecuación (4.3) cambia su signo

4.- encontrar  $T^*$  o  $P^*$  para lo cual la ecuación (4.3) es igual a cero

5.- encontrar  $\alpha^*$  como  $\alpha^* = \arg \alpha f(\alpha) = 0$  por la solución de la ecuación (3.32)

6.- si  $\alpha^* \in (0,1)$ , ir al paso 7

$\alpha^* < 0.0 \rightarrow \alpha^* = 0.0$  ir al paso 7

$\alpha^* > 1.0 \rightarrow \alpha^* = 1.0$  ir al paso 7

7.-  $n = n+1$

$T_n = T^*$  ó  $P_n = P^*$

$\alpha_n = \alpha^*$

8.- calcular  $x_{n1}$ ,  $x_{n2}$ ,  $y_n$  con normalización de valores

9.- calcular  $k_{i1}$ ,  $k_{i2}$  como una función de las composiciones, presión o temperatura

10.- calcular

$$dx_1 = \text{MAX} \frac{(x_{i1,n} - x_{i1,n-1})}{x_{i1,n}}$$

$$dx_2 = \text{MAX} \frac{(x_{i2,n} - x_{i2,n-1})}{x_{i2,n}}$$

$$dy = \text{MAX} \frac{(y_{i,n} - y_{i,n-1})}{y_{i,n}}$$

calcular  $\chi$ ,  $\Psi$ ,  $\sigma$  como una función de  $\alpha$  y  $\beta$

calcular  $F_{obj}$

calcular:

$$dT = \frac{(T_n - T_{n-1})}{T_n} \quad \delta \quad dP = \frac{(P_n - P_{n-1})}{P_n}$$

11.- si

$$\delta_1 dx_1 \leq \xi_1 \text{ y}$$

$$\delta_2 dx_2 \leq \xi_1 \text{ y}$$

$$\delta_3 dy \leq \xi_1 \text{ y}$$

$$F_{obj} \leq \xi_2 \text{ y}$$

si  $dT$  ó  $dP < \xi_3$  se alcanza la solución, ir al paso 2.

b) Problemas de segunda clase, incluyen problemas donde  $\alpha$  es constante, los cálculos de punto de ebullición ( $\alpha=0$ ) ó punto de rocío ( $\alpha=1$ ) son resueltos de acuerdo al siguiente desarrollo:

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i (1 - (k_{i1}/k_{i2}))}{\beta + (1 - \beta) k_{i1}/k_{i2}} = 0.0 \quad \dots(4.4)$$

después de leer  $\alpha$ ,  $T$ ,  $P$ ,  $N$ ,  $z_i$ ,  $L_1$ ,  $L_2$  los pasos a seguir son:

1.-  $n=0$

estimar  $x_{n1}$ ,  $x_{n2}$ ,  $y_n$ ,  $k_{n1}$ ,  $k_{n2}$

2.- encontrar  $(T_1, T_2)$  ó  $(P_1, P_2)$  para el cual la ecuación (4.3) cambia de signo

3.- encontrar  $T^*$  ó  $P^*$  para el cual la ecuación (4.3) es igual a cero

4.- encontrar  $\beta^*$  como  $\beta^* = \arg \beta f(\beta) = 0.0$  por solución de la ecuación (4.4)

5.- si

$\beta \in (0,1)$ , ir al paso 6

$\beta^* < 0 \rightarrow \beta^* = 0.0$  ir al paso 6

$\beta^* > 1 \rightarrow \beta^* = 1.0$  ir al paso 6

6.-  $n = n+1$

$$T_n = T^* \quad \delta \quad P_n = P^* \quad ; \quad \beta_n = \beta^*$$

7.- calcular  $x_{n1}, x_{n2}, y_n$ , con su respectiva normalización

8.- calcular  $k_{n1}, k_{n2}$  como una función de  $x_n, y_n, T_n, P$  ó de  $T, P_n$  y  $x_{n1}, y_n, T_n, P$  ó  $T, P_n$  respectivamente

9.- calcular

$$dx_1 = \text{MAX} \frac{(x_{i1,n} - x_{i1,n-1})}{x_{i1,n}}$$

$$dx_2 = \text{MAX} \frac{(x_{i2,n} - x_{i2,n-1})}{x_{i2,n}}$$

$$dy = \text{MAX} \frac{(y_{i,n} - y_{i,n-1})}{y_{i,n}}$$

calcular  $\chi, \psi, \sigma$  como una función de  $\alpha$  y  $\beta$

calcular  $F_{obj}$

calcular

$$dT = \frac{(T_n - T_{n-1})}{T_n} \quad \delta \quad dP = \frac{(P_n - P_{n-1})}{P_n}$$

10.- si

$$\delta_1 dx_1 \leq \xi_1 \quad y$$

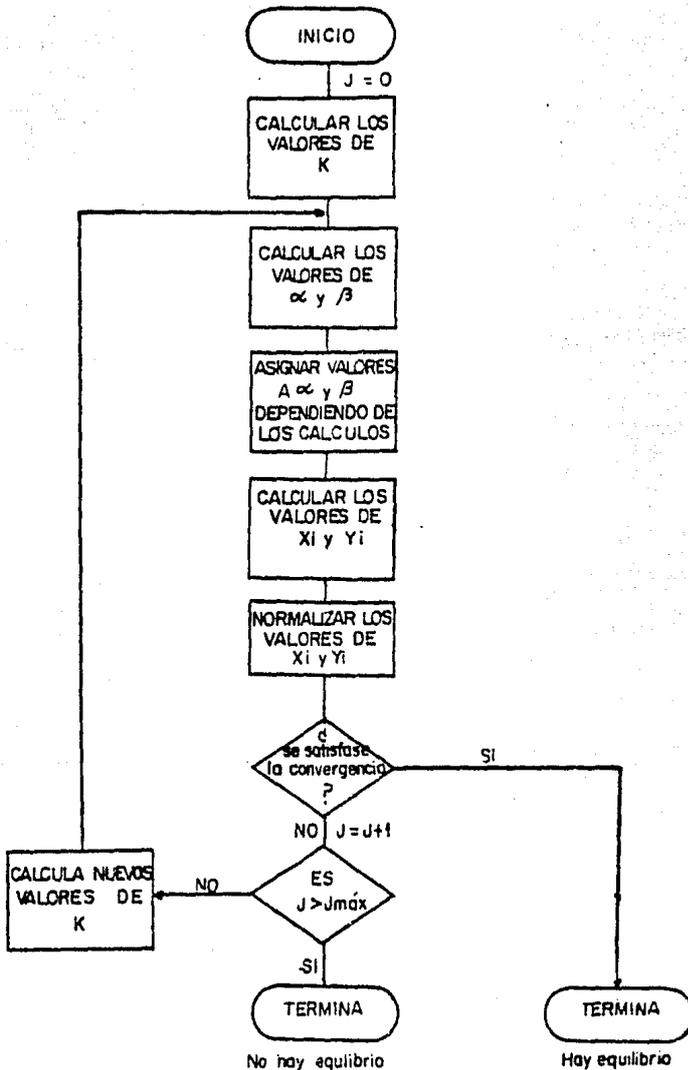
$$\delta_2 dx_2 \leq \xi_1 \quad y$$

$$\delta_3 dy \leq \xi_1 \quad y$$

$$F_{obj} \leq \xi_2 \quad y$$

$$dT \delta dP \leq \xi_3 \quad \text{escribir solución e ir al paso 2}$$

El diagrama de flujo de esta técnica se presenta en la Figura - (4.2).



ALGORITMO DE MAURI DE PRIMER ORDEN

Fig. 4.2

## TECNICAS DE SEGUNDO ORDEN.

Entre estas técnicas las más usuales son: la técnica de Newton-Raphson de segundo orden; y la técnica de Newton-Raphson-Fussell mínima variable.

Técnica de Newton-Raphson de segundo orden.

Este método es una variante del método de primer orden y varía en la selección de una nueva variable:

$$A^k = F'(x^k) \quad \dots(4.5)$$

en donde :

$$F'(x^k) = dF/dx \quad \dots(4.6)$$

geométricamente consiste en reemplazar la línea gráfica de  $F(x)$  - por su línea tangente en  $x = x^k$ , en cada etapa sucesiva. Si ---  $F'(x)$  y  $F''(x)$  presentan el mismo signo a lo largo del intervalo -  $a \leq x \leq b$  en donde los valores para  $F(a)$  y  $F(b)$  son de signos -- opuestos el método converge a partir de cualquier  $x_0$ .

De este modo las condiciones para localizar el valor de  $x$  en el - intervalo  $a \leq x \leq b$  son las siguientes;

- $F(x)$  debe ser continua en el intervalo  $a \leq x \leq b$
- $F(x)$  debe ser diferenciable en el mismo intervalo
- la primera derivada debe ser cero en algún punto  $x^*$  donde
$$a \leq x^* \leq b$$
- cuando menos una derivada de orden superior debe ser dife--rente a cero en  $x^*$
- la primera derivada que sea diferente de cero deberá ser - par.

Técnica de Newton-Raphson-Fussell mínima variable(NRF-MV).

Este método permite minimizar el número de variables que son requeridas para las iteraciones simultaneas, reduciendo el tamaño de la corrección. Esto está sujeto a la restricción de que todas las variables desconocidas adicionales, pueden ser calculadas por simples ecuaciones lineales.

La reducción del paso de corrección es acompañada por la división de las variables desconocidas por cada paso dentro de dos grupos. El primer grupo contiene variables de iteración y el segundo contiene variables dependientes.

Una ecuación puede ser usada para definir cada variable dependiente; al conjunto de estas ecuaciones se le conoce como "ecuaciones de definición", mientras que al conjunto de ecuaciones para cada variable de iteración se le conoce como "ecuaciones error".

Partiendo del balance total en moles, del balance por componente, del balance total en masa y de las ecuaciones de restricción para las composiciones de las fases, el método NRF-MV sigue el siguiente desarrollo para la solución del sistema de ecuaciones no lineales resultantes:

- 1.- Seleccionar las variables de iteración y suponer sus valores. Si se tiene por ejemplo una mezcla de hidrocarburos-agua en donde se puede presentar un equilibrio a dos o tres fases, -- las variables de iteración que se pueden presentar son:
  - a) iteración L-x-P, la cual se usa cuando  $V > L$  y las variables de iteración son: P, L y n-1 composiciones de la fase líquida  $x_j$ .
  - b) Iteración V-y-P, la cual se usa cuando  $L > V$  y las variables de iteración son: P, V, y n-1 composiciones de la fase vapor  $y_i$ .
  - c) Iteración P, esta se usa cuando se tienen fluidos insatu-

--rados y la única variable de iteración es la presión.

Los estimados iniciales para cada tipo de iteración se obtienen del siguiente modo.

Para la iteración P en donde el fluido es insaturado y  $P > P_{sat}$  el estimado inicial es la presión del sistema original.

Para la iteración L-x-P,  $P < P_{sat}$  y los estimados iniciales son: la presión del sistema original, L=0 y n-1 composiciones de la fase líquida  $x_j$ .

Para la iteración V-y-P, los valores iniciales de las variables de iteración son: la presión original del sistema, V=0 y n-1 composiciones de la fase vapor  $y_i$ .

- 2.- Usar las ecuaciones de definición para calcular las variables dependientes.
- 3.- Usar las ecuaciones error para calcular la función error y con esto poder checar que la secuencia de iteración llegue a su fin de acuerdo con la tolerancia deseada.
- 4.- Por lo que se refiere al paso de corrección, el propósito es obtener estimados improvisados de las variables de iteración, las cuales reducen las variables residuales utilizando el método de Newton-Raphson corrigiendo de este modo las variables de iteración.

El anterior desarrollo es repetido hasta que el error calculado en el paso 3 es menor que la tolerancia correspondiente a la solución. Normalmente cuatro iteraciones por cada paso son requeridas y estas son esencialmente independientes de la complejidad del problema.

## MÉTODOS DE OPTIMIZACIÓN.

### MÉTODOS GENERALES.

Como resultado del alto número de estos métodos en la literatura, solo se anotarán aquellos que han sido anteriormente aplicados en algunos modelos que describen el equilibrio entre fases, de este modo se presentan tres métodos diferentes.

#### Método de Búsqueda.

El objeto de este método es minimizar el valor de una función real  $\phi(n_i)$  de una serie de parámetros reales  $n_i$  por la búsqueda de -- los valores apropiados de  $n_i$ .

El primer paso consiste en hacer uno o más movimientos exploratorios en los cuales se involucre el cambio de  $n_i$  en la rotación de pequeñas cantidades  $\Delta n_i$  y probar para ver si alguna reducción ha afectado a  $\phi(n_i)$ .

Después de que el número de movimientos exploratorios deseados -- han sido hechos, el segundo paso consiste de un movimiento "patrón" en el que cada coordenada es cambiada simultáneamente por una cantidad proporcional al número de movimientos exploratorios que fueron realizados.

Condiciones laterales son tomadas dentro del cálculo por simple -- rechazo de valores insatisfactorios regresando al punto base; ó -- por el uso de "funciones sancionadas" las cuales repentinamente -- producen grandes valores para  $\phi$ , lo que forzaría la búsqueda por una región impropia en el curso de la operación normal. La extensión del método de búsqueda directa requiere un tercer paso conocido como rutina alternativa y cuyo objetivo es extraer la búsqueda

da cuando ha quedado atrapada en una región impropia.

Específicamente el método se aplica de la siguiente manera:

1.- El mínimo de alguna función tal como la energía libre de Gibbs es sujeta a las condiciones del balance de masa y a las condiciones siguientes:

$$\sum_i a_{ie} n_i = B_e \quad \dots(4.8)$$

$$n_i \geq 0 \quad \dots(4.9)$$

donde  $a_{ie}$  es el número de átomos del elemento (e) en la especie (i),  $B_e$  es la abundancia elemental de (e).

Resolviendo la primera expresión se obtiene  $n_i$  cuyos valores son probados en cada paso para descubrir si la búsqueda se mueve en una región donde alguno de los  $n_i$  es negativo de tal modo que puede evitarse dicha situación.

Otro procedimiento es el siguiente.

2.- La aproximación alternativa es usar la técnica de búsqueda para resolver las ecuaciones de acción de masa como una serie de ecuaciones simultáneas no lineales. Las ecuaciones no lineales son de la forma:

$$\phi_j(n_1, \dots, n_n) = 0 \quad \dots(4.10)$$

junto con:

$$\phi_e(n_1, \dots, n_n) = \sum_i a_{ie} n_i - B_e = 0 \quad \dots(4.11)$$

en esta aproximación los valores de  $n_i$  son ajustados para minimizar la función:

$$\phi(n_i) = \sum_j \phi_j^2(n_1, \dots, n_n) + \sum_e \phi_e^2(n_1, \dots, n_n) \quad \dots(4.12)$$

si algún valor de  $n_i$  es pequeño durante el curso de la búsqueda,

el tamaño del paso tendría que reducirse para evitar un resultado incorrecto.

La dificultad principal de la formulación de este procedimiento son los términos de la suma de los cuadrados de residuales.

Método de optimización sin restricciones.

Este método también llamado de minimización irrestringida secuencial, convierte un problema con restricciones a uno que carece de ellas.

Cuando se desea minimizar una función, en este caso la energía libre de Gibbs:

$$G = G(n_1, \dots, n_n) \quad \dots(4.13)$$

sujeta a las siguientes condiciones:

$$\phi_e = \sum a_{ie} n_i - Be = 0 \quad \dots(4.14)$$

$$n_i \geq 0 \quad \dots(4.15)$$

el algoritmo es el siguiente:

1.- Formar una función:

$$Q(n_1, \dots, n_n, \gamma_k) = G + \gamma_k \sum_i \frac{1}{n_i} + \frac{1}{\gamma_k} \sum_e \phi_e^2$$

donde  $\gamma_k$  son los valores positivos en una secuencia  $k$ .

2.- encontrar el mínimo irrestringido de  $Q$  para una secuencia decreciente de valores positivos  $\gamma_k$  la cual tiende a cero.

La técnica empleada para encontrar la secuencia para el mínimo -

irrestringido es un método de Newton modificado. Dado un valor fijo de  $\gamma_k$  y un estimado inicial de  $m_i$  del valor minimizado de  $n_i$ , el próximo estimado de  $n_i$  está dado por:

$$(m_i)_{\text{nuevo}} = m_i - \lambda \sum_i \left( \partial^2 Q / \partial m_i \partial m_e \right)^{-1} \left( \partial Q / \partial m_e \right) \dots (4.16)$$

donde  $(\partial^2 Q / \partial m_i \partial m_e)^{-1}$  es un elemento de la inversa de la matriz con elementos  $(\partial^2 Q / \partial m_i \partial m_e)$  y  $\lambda$  es un parámetro de escala que depende del método usado.

De este modo el problema restringido queda transformado en una sucesión de problemas irrestringidos cuya solución obtenida nunca puede en la práctica satisfacer las condiciones del balance de masa exactamente.

#### Método de programación lineal.

En este método se reemplaza el problema original (no lineal) del equilibrio químico por un problema lineal. Dicho problema puede resolverse por cualquiera de las técnicas para problemas lineales.

En el procedimiento de linearización, la energía libre de Gibbs está dada por:

$$G = \sum_i (C_i + \ln (n_i/n)) n_i \dots (4.17)$$

donde:

$$C_i = 1/RT ( \mu_i^0 + RT \ln P ) \dots (4.18)$$

la ecuación (4.17) es arreglada como:

$$G = \sum_i C_i n_i + n \sum_i (n_i/n) \ln (n_i/n) \dots (4.19)$$

las funciones:

$$b_i = x_i \ln x_i \quad \dots (4.20)$$

$$x_i = n_i/n \quad \dots (4.21)$$

tienen la forma de la curva mostrada en la Figura (4.3).

Cada función  $b_i$  es reemplazada por un fragmento de aproximación lineal, si las funciones son tales que las dos funciones concuerdan en puntos  $(x_b, b_b, P = 1, \dots, P)$  entonces se reduce el problema original no lineal a encontrar el mínimo de:

$$\sum_i C_i n_i + \sum_p b_p n_{ip} + \sum_p b_p n_{2p} + \dots + \sum_p b_p n_{np} \quad \dots (4.22)$$

la cual es lineal en  $n_i$  y las nuevas incógnitas están sujetas a:

$$\sum_i a_{ie} n_i = Be \quad \dots (4.23)$$

$$\sum_i n_i = n \quad \dots (4.24)$$

$$\sum_p n_{ip} = n \quad \dots (4.25)$$

$$\sum_p x_p n_{ip} = n_i \quad \dots (4.26)$$

$$n_i \geq 0 \quad \dots (4.27)$$

$$n_{ip} \geq 0 \quad \dots (4.28)$$

las incógnitas  $n_{ip}$  son generadas por la linearización y permiten a la función de  $G$  ser tratada como una expresión simple.

Desafortunadamente en este proceso, el número de incógnitas puede incrementarse y guiar a un problema de programación de tamaño for

DIAGRAMA DE LA FUNCION  $b_i$

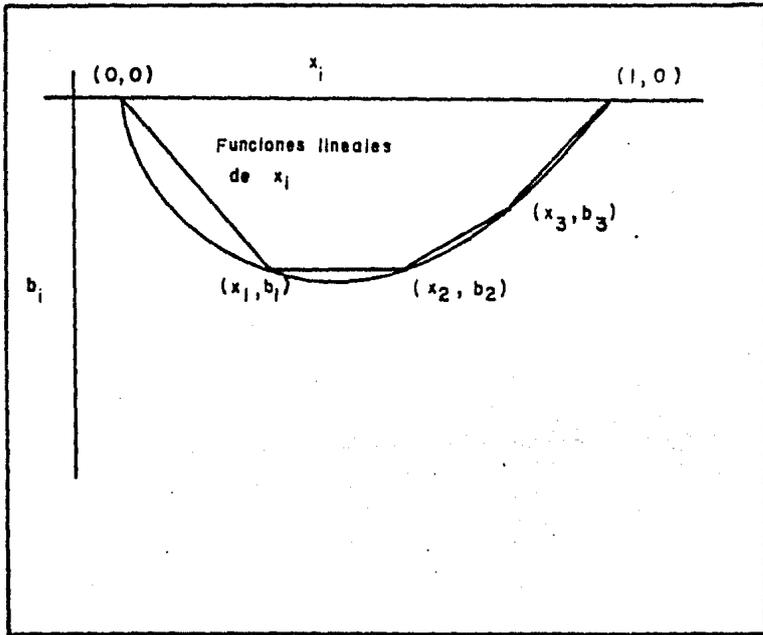


FIG. 4.3

midable por lo que se sugiere aproximar el problema por etapas.

#### METODOS DE PASO DESCENDENTE.

Entre los métodos de paso descendente se distinguen dos tipos, - los de primer y segundo orden.

En un método de primer orden, en los cálculos se siguen una línea hacia abajo desde la pendiente pronunciada de la superficie de - energía libre de Gibbs (usualmente en pasos pequeños) hasta lle- - gar eventualmente a un mínimo.

En el método de segundo orden se tienen dos etapas, en la primera una superficie parabólica es ajustada a la superficie de energía libre de Gibbs en el punto de investigación alcanzado. Hecho esto se puede seguir una línea de pendiente pronunciada como en el - método de primer orden pero con pasos sustancialmente más largos ó ir directamente al mínimo de la superficie parabólica ajustada como una aproximación al mínimo de la energía de Gibbs y usando - dicha aproximación como el segundo punto a investigar.

Método de primer orden de Storey-Van Zeggeren.

Se basa en la forma diferencial de la definición de la energía de Gibbs de acuerdo a la expresión siguiente:

$$dG/d\lambda = \sum \mu_i dn_i/d\lambda \quad \dots(4.29)$$

donde se supone que la temperatura y la presión son constantes y la variable  $\lambda$  es un parámetro de investigación.

Las ecuaciones del balance de masa en su forma diferencial son:

$$\sum_i a_{ie} dn_i/d\lambda = 0 \quad \dots(4.30)$$

se supone que el elemento en exceso Be no cambia durante los cálculos del equilibrio, y esto implica que se debe de comenzar de un estimado que satisfaga las ecuaciones del balance de masa.

En orden a evitar dificultades prácticas durante la investigación  $n_i$  se expresa en términos de la variable de acuerdo a:

$$n_i = \exp \xi_i \quad \dots(4.31)$$

las ecuaciones (4.29) y (4.30) vienen a ser:

$$dG/d\lambda = \sum_i \mu_i n_i d\xi_i/d\lambda \quad \dots(4.32)$$

y:

$$a_{ie} n_i d\xi/d\lambda = 0 \quad \dots(4.33)$$

de acuerdo con esto, en cualquier punto de la investigación la dirección de la pendiente pronunciada es tomada para que  $dG/d\lambda$  en la ecuación (4.32) esté sujeta a las condiciones de la ecuación (4.33) además de la siguiente condición:

$$\sum_i (d\xi_i/d\lambda)^2 = 1 \quad \dots(4.34)$$

donde esta es la dirección de la pendiente pronunciada.

El tamaño del paso es ajustado por medio de la variable  $\lambda$ .

Aplicando el método de multiplicadores de Lagrange se llegará al siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\mu_i m_i - \chi_{\xi} (d\xi_i/d\lambda) - \sum_e x_e a_{ie} m_i = 0 \quad \dots(4.35)$$

los valores que se desean de manera específica son los de  $d\xi_i/d\lambda$

además  $m_i$  representa el valor de  $n_i$  en un punto corriente de la investigación. La ecuación (4.35) puede utilizarse para encontrar  $d\xi_i/d\lambda$  en términos de ambas cantidades y los multiplicadores de Lagrange  $\chi_e$  y  $\chi_\xi$ . Es necesario expresar  $\chi_e$  y  $\chi_\xi$  en términos de cantidades conocidas, esto se logra multiplicando la ecuación (4.35) por  $a_{if} m_i$ .

Usando la ecuación (4.33) se obtiene la ecuación:

$$\xi \left( \sum_i a_{ie} a_{if} m_i^2 \right) \chi_e = \xi \sum_i a_{if} \mu_i m_i^2 \quad \dots(4.36)$$

donde (f) es un sufijo imaginario de (e).

La ecuación (4.36) forma un conjunto de ecuaciones simultáneas lineales para  $\chi_e$  que pueden ser resueltas en términos de cantidades conocidas y entonces  $d\xi_i/d\lambda$  podrá encontrarse mediante la ecuación (4.35).

El desarrollo de los cálculos es el siguiente:

- 1.- Comenzando con una composición inicial  $n_i$  especificada por  $\xi_i$  se encontrarán los valores de  $\mu_i$ .
- 2.- con  $\mu_i$  y  $m_i$  los coeficientes en la ecuación (4.36) son encontrados.
- 3.- la ecuación (4.36) es resuelta para  $\chi_e$ . El número de ecuaciones de balance de masa no es grande y la matriz de coeficientes no es simétrica y bien condicionada, lo que hace posible usar algún método para solucionar  $\chi_e$ , incluyendo el método de eliminación de términos.
- 4.- únicamente los  $\chi_e$  son conocidos,  $d\xi_i/d\lambda$  está dado por:

$$\frac{d\xi_i}{d\lambda} = \frac{m_i}{\chi_\xi} \left( \mu_i - \sum_e \chi_e a_{ie} \right) \quad \dots(4.37)$$

donde  $\chi_\xi$  es elegido para satisfacer la ecuación (4.34)

5.- el conjunto de concentración de especies, expresado por:

$$(\xi_i)_{\text{nuevo}} = \xi_i + (d\xi_i/d\lambda) \delta\lambda \quad \dots(4.38)$$

donde  $\delta\lambda$  es el tamaño de paso que ayuda a controlar el desarrollo de los cálculos. La función  $\delta\lambda$  se elige para lograr que la investigación nos guíe a un valor más negativo de G.

Este método sufre la desventaja, de que cae en la tendencia de truncación de errores para causar que los estimados sucesivos de composiciones no tengan una dirección definida hacia donde dirigirse, con la consecuencia de que no se satisfacen las condiciones del balance de masa general. Esto puede ser evitado usando un tamaño de paso pequeño, el cual hace el método más lento para alcanzar un resultado.

Por otro lado la simplicidad del método hace posible tratar grandes sistemas, y la inclusión de una gran proporción de especies sólidas no causa dificultades. Aunado a esto, si la composición inicial no fue elegida convenientemente, no se sufren problemas de convergencia.

El método es pues de considerable valor en casos donde no se conoce nada del sistema, o puede usarse también para proporcionar valores de inicio excelentes para un método más rápido.

Método de segundo orden "RAND".

Este método considera una mezcla de gases ideales a temperatura y presión constantes. Se supone que el estimado inicial de los valores de equilibrio  $n_i$  y  $m_i$  son conocidos y satisfacen las condiciones del balance de masa por lo que  $n_i - m_i = m_i$ .

La energía libre de Gibbs puede ser expandida a una función de -

segundo orden en  $m_i$ , lo que conduce a una aproximación cuadrática  $Q(n_i)$  a  $G(n_i)$

$$Q(n_i) = G(m_i) + \sum_l (\partial G / \partial m_i) \delta m_i + \frac{1}{2} \sum_{l,e} (\partial^2 G / \partial m_i \partial m_e) \delta m_i \delta m_e \dots (4.39)$$

$$(\partial G / \partial m_i) = \mu_i = \mu_i^o + RT \ln (m_i/m) P \dots (4.40)$$

$$m = \sum m_i \dots (4.41)$$

$$(\partial^2 G / \partial m_i \partial m_e) = RT (\delta_{ie}/m_i - I/m) \dots (4.42)$$

donde  $\delta_{ie}$  es una "delta de Kronecker".

Sustituyendo (4.40) y (4.42) dentro de (4.39) y dividiendo por RT se tiene:

$$\frac{Q(n_i)}{RT} = \frac{G(m_i)}{RT} + \sum_l (C_i + \ln \frac{m_i}{m}) \delta m_i + \frac{1}{2} \left( \sum_l \frac{(\delta m_i)^2}{m_i} - \frac{(\delta m)^2}{m} \right) \dots (4.43)$$

tomando al próximo estimado de la composición de equilibrio de tal modo que  $Q/RT$  sea un extremo sujeto a las ecuaciones del balance de masa.

$$\sum_l a_{ie} n_i = Be \dots (4.44)$$

aplicando el método de multiplicadores de Lagrange se obtiene la condición para tal extremo como:

$$(C_i + \ln \frac{m_i}{m}) + (\frac{n_i}{m_i} - \frac{n}{m}) - \sum_e \lambda_e a_{ie} = 0 \dots (4.45)$$

Estas ecuaciones junto con las ecuaciones (4.44) y la definición de (n) forman una serie de N+M+I ecuaciones lineales en  $n_i$ ,  $n$  y  $x_e$ . Estas pueden resolverse directamente. Sin embargo el problema puede simplificarse reduciendo las ecuaciones algebraica-mente.

Se reescribe la ecuación (4.45) de la siguiente manera:

$$n_i = -\Gamma_i + (m_i/m) n + \sum_e x_e a_{ie} m_i \quad \dots(4.46)$$

donde:

$$\Gamma_i = m_i (C_i + \ln (m_i/m) ) \quad \dots(4.47)$$

sumando la ecuación (4.46) de I a N se tiene:

$$\sum_e B_e x_e = \sum_i \Gamma_i \quad \dots(4.48)$$

si se multiplica la ecuación (4.46) por  $a_{ij}$  y se suma sobre i se llega a:

$$\sum_e \left( \sum_i a_{ie} a_{if} m_i \right) x_e + Bf \left( \frac{n}{m} - 1 \right) = \sum_i a_{if} \Gamma_i \quad \dots(4.49)$$

las ecuaciones (4.48) y (4.49) juntas forman una serie de M+1 ecuaciones simultaneas lineales, las cuales pueden ser resueltas para la cantidad  $((n/m) I)$  en términos de cantidades conocidas. Esto produce los valores de  $x_e$  y (n) necesarios en la ecuación (4.46) para obtener el próximo estimado de la composición minimizada  $n_i$ .

El desarrollo de los cálculos lleva la siguiente secuencia:

- 1.- Comenzar con un estimado inicial de la composición de equilibrio, el cual satisfaga las condiciones de balance de masa, los coeficientes necesarios en la ecuación (4.49) y la expresión  $\Gamma_i$

- 2.- Las ecuaciones (4.48) y (4.49) son resueltas para  $x_e$  y  $(n)$  tal que el número de ecuaciones simultaneas a tratarse es pequeña.
- 3.- Los nuevos éstimados de la composición de equilibrio son encontrados de la ecuación (4.39).

En el caso de que un valor negativo de  $n_i$  fuera obtenido durante el curso de la búsqueda, el cambio en  $m_i$  deberá hacerse de acuerdo con el mismo procedimiento de convergencia preseleccionado.

El método RAND puede expanderse para incluir fases condensadas.

C A P I T U L O

V

## DESARROLLO DE LAS TECNICAS PROPUESTAS.

Para completar el análisis desarrollado hasta el Capítulo IV de este trabajo, se describirán a continuación las estrategias propuestas para el mejor tratamiento de problemas que involucran equilibrio a tres fases. Dichas estrategias son resultado de combinar algunas partes de los modelos descritos en el Capítulo III en base a las características de los sistemas bajo estudio, los cuales se consideran los más representativos.

Los sistemas "típicos" que se consideran son aquellos formados por agua e hidrocarburos; y los formados por hidrocarburos solamente, esta elección se hizo debido a la importancia que tienen en los procesos utilizados en la industria petrolera y petroquímica.

Dos son las estrategias propuestas para tratar respectivamente los tipos de sistemas mencionados. Dentro de esta, se involucra el uso de las ecuaciones de estado que ya se han anotado en capítulos anteriores.

Cabe hacer notar que aún cuando solo se tratan dos tipos de sistemas específicos, con algunas modificaciones se pueden desarrollar esquemas para otros sistemas en los que se presente el equilibrio a tres fases.

### NUEVA ESTRATEGIA PARA SISTEMAS HIDROCARBUROS-AGUA.

Ha sido demostrado que las condiciones necesarias y suficientes para que un sistema multifase, multicomponente alcance la estabilidad son que: cada fase debe ser estable; y cada interfase también deberá ser estable.

Una interfase entre dos fases es estable, si la transferencia de materia a través de ella no conduce a una reducción de la energía libre del sistema.

Por lo que toca a las fases líquida y vapor, estas pueden ser inestables. Si una fase vapor está en punto de rocío, no puede dividirse en una fase líquida y una fase vapor para después presentar una energía libre de la fase vapor más baja. La fase vapor puede dividirse en dos fases para reducir la energía libre del sistema, pero esta posibilidad es ignorada por los tipos de problemas tratados en el presente trabajo y por tanto se considera a la fase vapor como estable.

Lo anterior conduce a la posibilidad de que únicamente la fase líquida sea inestable. Este hecho permite examinar la estabilidad del equilibrio LLV examinando solamente la fase líquida.

Es por esto y por el hecho de que el tipo más común de sistemas a tres fases encontrado en la industria es el que involucra agua e hidrocarburos, que se presenta un nuevo sistema de cálculo para predecir el equilibrio a tres fases así como los puntos de rocío o burbuja. Este esquema no es aplicable para todas las situaciones de tres fases y está limitado a sistemas que presenten una miscibilidad limitada en al menos una fase líquida.

Desarrollo del método de cálculo de tres fases.

En el siguiente desarrollo, (H) se aplica para los hidrocarburos líquidos, y el superíndice (W) aplica para la fase líquida acuosa.

Tomando en cuenta el desarrollo de las ecuaciones (5.9) a (5.17), en términos de la nueva notación (H), (W) el balance general de masa es:

$$F = V + L^H + L^W \quad \dots (5.1)$$

se introduce la suposición de que la actividad del agua en la fase acuosa es la unidad:

$$(\gamma_x)_{H_2O}^W = 1$$

entonces una expresión para (y) sería:

$$y_{H_2O} = K_{H_2O}^W x_{H_2O}^W = \frac{P_{H_2O}^o v_{H_2O}^o (\gamma_{H_2O}^W x_{H_2O}^W) \exp \left( \frac{P - P_{H_2O}^o}{RT} \right) \bar{V}_{H_2O}^{LW}}{P \phi_{H_2O}^V} \quad \dots (5.2)$$

$$y_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}^o v_{H_2O}^o \exp \left( \frac{P - P_{H_2O}^o}{RT} \right) \bar{V}_{H_2O}^{LW}}{P \phi_{H_2O}^V} \quad \dots (5.3)$$

donde:

$$\alpha = V/L^H$$

manejando las ecuaciones para el balance de masa por componente, se llega a las siguientes relaciones:

$$L^H/F = \frac{(z_{H_2O} - y_{H_2O}/K_{H_2O}^W)}{(y_{H_2O}/K_{H_2O}^H - y_{H_2O}/K_{H_2O}^W) + \alpha (y_{H_2O} - y_{H_2O}/K_{H_2O}^W)} \quad \dots (5.4)$$

$$L^W/F = \frac{K_{H_2O}^W z_{H_2O}^W}{y_{H_2O}} + \frac{(z_{H_2O}/y_{H_2O} - 1/K_{H_2O}^W) (K_{H_2O}^W/K_{H_2O}^H + \alpha K_{H_2O}^W)}{(1/K_{H_2O}^H - 1/K_{H_2O}^W) + \alpha (1 - 1/K_{H_2O}^H)} \quad \dots (5.5)$$

Para el cálculo de una operación flash en donde la temperatura,

presión, y composición de la alimentación son conocidas pueden calcularse; ambos valores de  $K(K_i^H, K_i^W)$ ; la composición del vapor de agua mediante la ecuación (5.3); y las razones de  $L^H/F$  y  $L^W/F$  de las ecuaciones (5.4) y (5.5).

Si  $L^W > 0$  la presencia de una fase acuosa líquida es calculada.

Si  $L^W < 0$  no hay fase acuosa líquida.

El balance de masa y la composición para cada componente, se determina de acuerdo a la nueva notación del modo siguiente:

$$Fz_i = Vy_i + Lx_i + L_i^W x_i^W \quad \dots (5.6)$$

donde:

$$\beta = L^W/L^H$$

sustituyendo  $\alpha$  y  $\beta$  en la ecuación (5.6) así como las ecuaciones de equilibrio se llega a:

$$Fz_i = (V/L^H) L^H K_i^H x_i^H + L^H x_i^H + (L^W/L^H) L^H (K_i^H/K_i^W) x_i^H \quad \dots (5.7)$$

factorizando e introduciendo  $\alpha$  y  $\beta$  se obtiene:

$$L_i^H/F = (L^H/F) x_i^H = \frac{z_i}{(\alpha K_i^H + 1 + \beta K_i^H/K_i^W)} \quad \dots (5.8)$$

el número total de moles de la fase líquida de hidrocarburos es:

$$L^H/F = \sum_{i=1}^N L_i^H/F = \sum_{i=1}^N \frac{z_i}{(\alpha K_i^H + 1 + \beta K_i^H/K_i^W)} \quad \dots (5.9)$$

utilizando un manejo algebraico similar se obtiene una expresión

para el número total de moles de la fase acuosa:

$$L^W/F = \sum_{i=1}^N L_i^W/F = \sum \frac{z_i}{(\alpha K_i^W/\beta + K_i^W/\beta K_i^H + 1)} \quad \dots(5.10)$$

si las cantidades de  $L^H/F$  y  $L^W/F$  han sido calculadas, se obtiene  $V/F$  como:

$$V/F = 1 - L^H/F - L^W/F \quad \dots(5.11)$$

se hace ahora un nuevo estimado para  $\alpha$  por sustitución directa de las ecuaciones (5.9) y (5.11).

$$\alpha = (V/F) / (L/F)$$

En otros trabajos como los de Henley y ROsen (1969),  $\alpha$  y  $\beta$  son independientes una de la otra y son variadas hasta alcanzar una solución. En el presente método  $\alpha$  y  $\beta$  no son independientes y se relacionan a través de la suposición de que la actividad del agua en la fase acuosa es la unidad.

Lo que lleva a obtener la siguiente relación:

$$L^W/L^H = \frac{V + L^H + L^W}{L^H} \frac{z_{H_2O}}{x_{H_2O}^W} + \frac{L^H}{L^H} \frac{x_{H_2O}^H + \alpha y_{H_2O}}{x_{H_2O}^W} \quad \dots(5.12)$$

sustituyendo  $\alpha$  y  $\beta$  y las relaciones de equilibrio en la ecuación (5.12) se obtiene:

$$\beta = (\alpha + 1 + \beta) \frac{z_{H_2O}/y_{H_2O}}{1 / K_{H_2O}^W} + \frac{1 / K_{H_2O}^H + \alpha}{1 / K_{H_2O}^W} \quad \dots(5.13)$$

$\alpha$  y  $\beta$  están relacionadas a través de las composiciones de alimen

tación y valores de  $K$  en la anterior ecuación y por esto no pueden variar independientemente.

Cálculos de operaciones flash.

Equilibrio líquido líquido vapor.

Una solución a tres fases existe cuando  $\alpha$  y  $\beta$  son calculadas para estar en los límites de cero e infinito, se dice que dicha solución se alcanza cuando  $\alpha$  converge a un valor constante.

Equilibrio hidrocarburos líquidos - vapor.

Cuando no se predicen tres fases el cálculo de flash degenera en un cálculo convencional de dos fases y la suposición de la actividad del agua no es muy necesaria.

Las situaciones de dos o tres fases son posibles, para el caso de equilibrio vapor- hidrocarburos líquidos, la fase acuosa no esta presente. Si  $L^W < 0$  entonces se fija  $L^W = 0$  y  $\beta = 0$  conforme a la ecuación (5.5).

Con el equilibrio a tres fases un estimado de  $\alpha$  es supuesto, se calculan  $L^H/F$  y  $V/F$  sustituyendo los anteriores valores de  $L^W$  y  $\beta$  en las ecuaciones (5.9) y (5.11). Un nuevo estimado de  $\alpha$  es obtenido como antes por sustitución directa. Una solución es alcanzada cuando  $\alpha$  converge a un valor constante entre los límites de cero e infinito.

Equilibrio vapor - líquido acuoso.

Para este caso el hidrocarburo líquido en equilibrio no existe, cuando  $\alpha$  tiende al infinito el equilibrio de hidrocarburos lí-

quidos no puede ser predicho y  $L^H = 0$  en donde  $\alpha$  y  $\beta$  tienden al infinito, aunque la razón  $\alpha / \beta = V/L^W$  es finita. Un valor para  $\alpha / \beta = V/L^W$  es supuesta;  $L^W/F$  y  $V/F$  son calculadas a través de las ecuaciones (5.10) y (5.11).

Un nuevo estimado de  $\alpha / \beta$  es obtenido por sustitución directa. Una solución es alcanzada cuando  $\alpha / \beta$  ha convergido a un valor constante. El diagrama de flujo para dos y tres fases es presentado en la Figura (5.1).

Cálculos para puntos de burbuja y rocío.

La capacidad para determinar puntos de rocío o burbuja para dos o tres fases, complementa los cálculos para operaciones flash. Tomando en cuenta la suposición de la actividad del agua se desarrollo el siguiente procedimiento.

Puntos de burbuja (equilibrio líquido acuoso - hidrocarburo líquido con fase vapor incipiente).

El punto de burbuja a tres fases está caracterizado por dos fases líquidas en equilibrio con un vapor incipiente.

$$V = 0 \quad \text{y} \quad \alpha = 0$$

Sustituyendo en la ecuación (5.4) se tiene:

$$L^H/F = \frac{(z_{H_2O}/y_{H_2O} - 1/k_{H_2O}^W)}{(1/k_{H_2O}^H - 1/k_{H_2O}^W)} \quad \dots(5.14)$$

$L^W/F$  es calculada por medio de la sustitución de la ecuación (5.14) y  $V = 0$  en la ecuación (5.1). Dados los valores de  $L^W$  y  $L^H$ ,  $\beta$  es obtenida por sustitución directa.

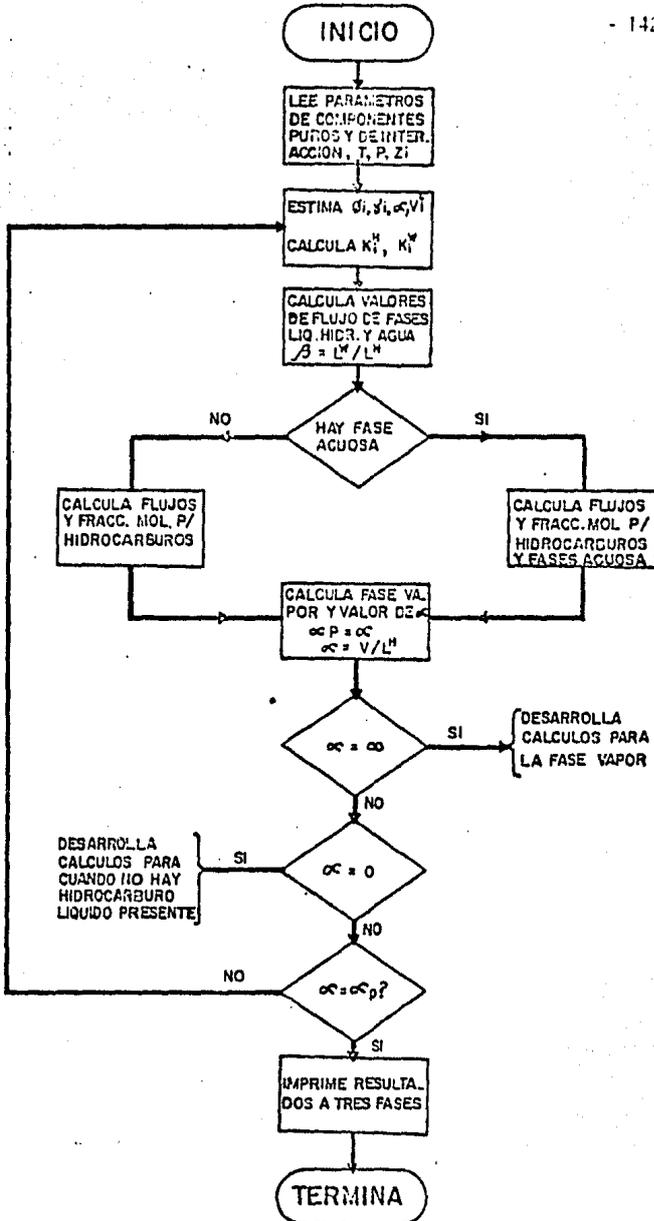


FIGURA 5.1 DIAGRAMA DE CALCULO PARA FLASH ISOTERMICO A TRES FASES.

Las moles totales de hidrocarburos líquidos  $L^H/F$  es calculada de la ecuación (5.9) y las composiciones de fase son calculadas de la ecuación (5.8), junto con las ecuaciones modificadas (3.16.a) y (3.17.a).

El criterio del punto de burbuja es:

$$\sum x_L = 1 \quad \dots(5.15)$$

dependiendo de la composición deseada, la presión y la temperatura en el punto de burbuja son manejadas por una técnica de Newton-Raphson como sigue:

$$P = P + dP/d \sum x_L (1 - \sum y) \quad \dots(5.16)$$

hasta satisfacer la ecuación (5.15). El diagrama de flujo del cálculo del punto de burbuja se muestra en la Figura (5.2).

Cálculo del punto de rocío.

El punto de rocío en tres fases está caracterizado por una fase vapor y una fase líquida en el equilibrio y una segunda fase que es incipiente.

Cuando hay dos fases líquidas, dos puntos de rocío en tres fases son posibles:

- una fase líquida acuosa y un vapor en equilibrio con una incipiente fase líquida de hidrocarburos
- una fase líquida de hidrocarburos y un vapor en equilibrio con una fase líquida acuosa incipiente.

1.- Punto de rocío (equilibrio vapor-líquido acuoso con fase de hidrocarburos líquidos incipientes).

DIAGRAMA DE CALCULO DEL PUNTO DE BURBUJA  
A TRES FASES

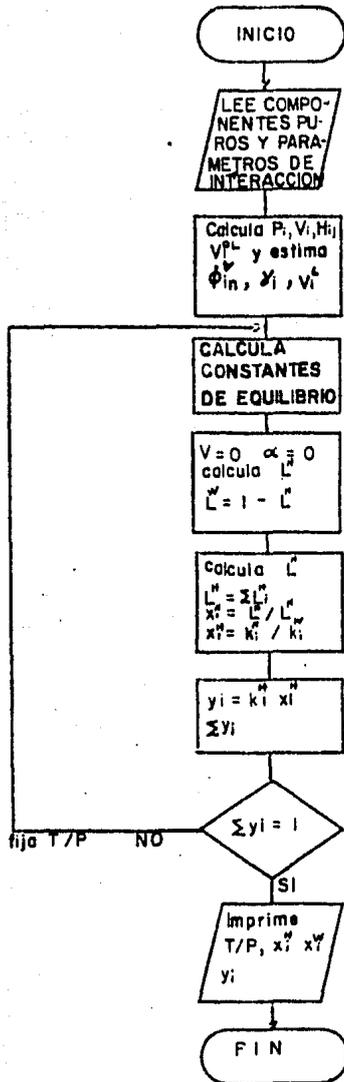


Fig (5.2)

Donde  $L^H = 0$  y  $\alpha$  y  $\beta$  tienden al infinito, sin embargo  $\alpha / \beta$  es finita:

$$\alpha / \beta = V/L^W$$

la relación V/F es:

$$V/F = \frac{z_{H_2O} / y_{H_2O} - 1/K_{H_2O}^W}{1 - 1/K_{H_2O}^W} \quad \dots (5.17)$$

el flujo de masa por componente y el flujo total del vapor son - calculados por medio de la sustitución de  $1/\alpha = 0$  y  $\alpha / \beta = V/L^W$  en las ecuaciones correspondientes al balance de masa por componente.

Las composiciones de fase del vapor y acuosa pueden ser calculadas de las ecuaciones correspondientes (ecuaciones (5.1) a (5.17)). El criterio del punto de rocío de hidrocarburos líquidos - puede ser fijado como:

$$\sum x_i^H = 1.0 \quad \dots (5.18)$$

para encontrar el punto de rocío se varía la temperatura ó la presión a través de una técnica de Newton-Raphson hasta que la ecuación (5.18) se satisface.

Punto de rocío (equilibrio vapor - hidrocarburo líquido con una fase acuosa incipiente).

Donde la fase acuosa es incipiente  $L^W = 0$ ,  $\beta = 0$  y la relación V/F es:

$$V/F = \frac{x_{H_2O}^H - z_{H_2O}}{x_{H_2O}^H - y_{H_2O}}$$

sustituyendo las relaciones de equilibrio se llega a:

$$V/F = \frac{1/K_{H_2O}^H \cdot z_{H_2O} / y_{H_2O}}{1/K_{H_2O}^H - 1} \quad \dots(5.19)$$

el flujo de materia por componente y el flujo total de vapor son calculados por sustitución de  $\beta$  en las ecuaciones del balance de masa por componente. El diagrama de flujo para el cálculo de los puntos de rocío se muestran en las Figuras (5.3) y (5.4).

#### NUEVA ESTRATEGIA PARA SISTEMAS DE HIDROCARBUROS.

El esquema desarrollado para este tipo de sistemas, es capaz de predecir la solución correcta del equilibrio de fases para un sistema dado a tres diferentes niveles.

Primero, identifica si el comportamiento de la fase predicha es correcto o incorrecto; segundo, en el último caso utiliza la información obtenida del comportamiento de la fase falsa correspondiente a un mínimo local en la superficie de energía libre de Gibbs del sistema; y tercero; procede a predecir la solución correcta de equilibrio de fases correspondiente al mínimo global de la energía libre de Gibbs del sistema.

Para iniciar los cálculos de una operación flash, la presión del punto de rocío para una mezcla inicial a la temperatura especificada es determinada. Esto significa que la alimentación se supone inicialmente como una fase vapor, entonces la presión de equilibrio (presión del punto de rocío) y la composición de la fase líquida coexistente son calculadas.

Una combinación de la Ley de Raoult y la técnica numérica del medio intervalo son empleadas para aproximar la presión del punto de rocío.

DIAGRAMA DE CALCULO DEL PUNTO DE ROCIO INVOLCRANDO  
TRES FASES CON UN HIDROCARBURO LIQUIDO

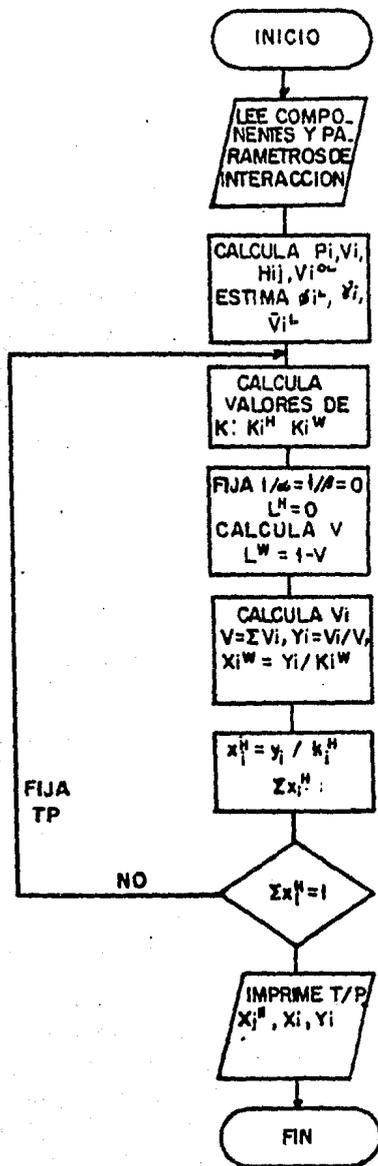


Fig. 5.3

# DIAGRAMA DE CALCULO DEL PUNTO DE ROCIO PARA UNA FASE ACUOSA LIQUIDA

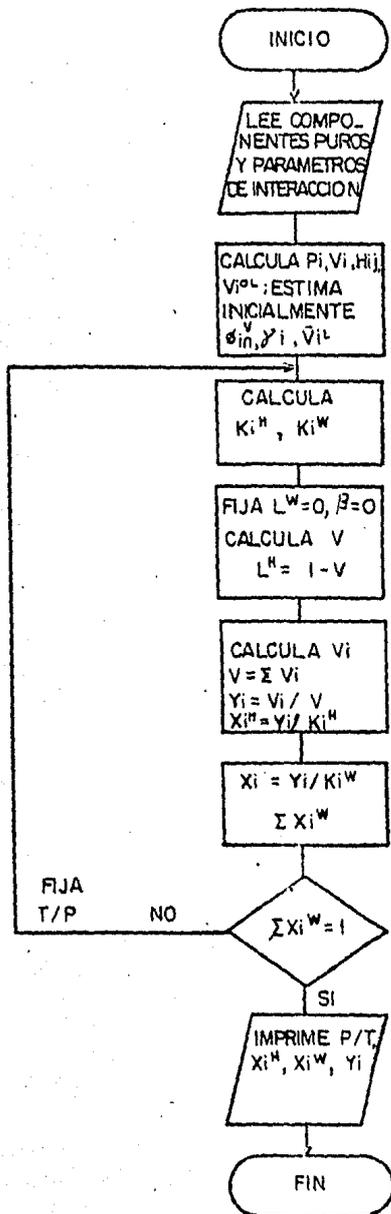


Fig. 5. 4

El anterior procedimiento es seguido para elegir las composiciones de las dos fases coexistentes líquido-vapor en el punto aproximado de rocío, como estimados iniciales para los correspondientes valores en la siguiente iteración donde la presión utilizada será la presión del punto de rocío, más un valor predeterminado.

Cuando los valores de las variables independientes en alguna iteración, se encuentra cerca de los valores correspondientes a la solución entonces el intervalo de presión se reduce a la mitad para limitar el número de iteraciones en orden a asegurar la convergencia hacia una solución físicamente real.

$$(0 \leq \{x_{i1}\}_{i=1}^n \leq 1)$$

$$0 \leq M_1 \leq 1$$

$$0 \leq \sum_1^1 \leq 1$$

donde  $M_1$  son las moles de la fase 1 en un mol de alimentación.

Por lo que toca a la superficie de energía libre de Gibbs, la localización de intersecciones entre la superficie y su línea tangente es llevado a cabo con una longitud de paso de  $\kappa = 0.001$  sobre un rango entero de composición ( $0 \leq x_i \leq 1$ ).

Se pone especial énfasis en la aplicación de un esquema de Newton Raphson, en donde por medio de un método de primer orden se obtiene un conjunto de estimados iniciales satisfactorio para las variables potenciales.

El esquema de primer orden es empleado para proporcionar los puntos de intersección los cuales son usados mas tarde para los estimados iniciales de estados en equilibrio en la técnica de NR.

Esto significa que cuando la primera solución  $L_1-V$  es desarrollada en las regiones  $L_1-L_2$  ó  $L_2-V$  dependiendo de la composición de alimentación. Esos estimados serán usados en la técnica de Newton Raphson de segundo orden.

El algoritmo combinado trae como consecuencia una convergencia rápida del esquema de Newton Raphson. En cuanto al método de primer orden, este es del tipo de "sustitución sucesiva" el cual detiene los cálculos si excede un número de iteraciones preespecificado (J MAX), el diagrama de flujo de este esquema se presenta en la Figura (5.5).

La convergencia es probada en todos los casos con la excepción de las mezclas que se encuentran cerca de los puntos críticos. En el algoritmo desarrollado, cuando los cálculos para la operación de flash a dos fases se alcanzan se hace una prueba para ver si la solución encontrada es correcta o no lo es mediante la investigación de las superficies de energía libre empleando una correlación de valores de K para el equilibrio LL. Dichos valores son usados para determinar la localización aproximada de la segunda fase líquida que puede presentarse.

Por otra parte, la técnica de minimización de funciones multivariable con restricciones de Rosenbrock es aplicada para verificar la posibilidad de existencia de alguna intersección entre la superficie de energía libre de Gibbs y su plano tangente. La función a minimizar está definida como:

$$D(x) = RT \sum_{i=1}^N x_i \ln (f_i/f_i^*) \quad \dots (5.20)$$

en donde  $f_i^*$  es la fugacidad del componente i en el punto de tangencia. La intersección puede ocurrir debido a que se extiende la solución para dos fases incorrecta, hacia una región de tres fases o a una de dos fases de alta presión.

DIAGRAMA DE FLUJO DE ALGORITMO DE PRIMER ORDEN  
PARA EL EQUILIBRIO LLV

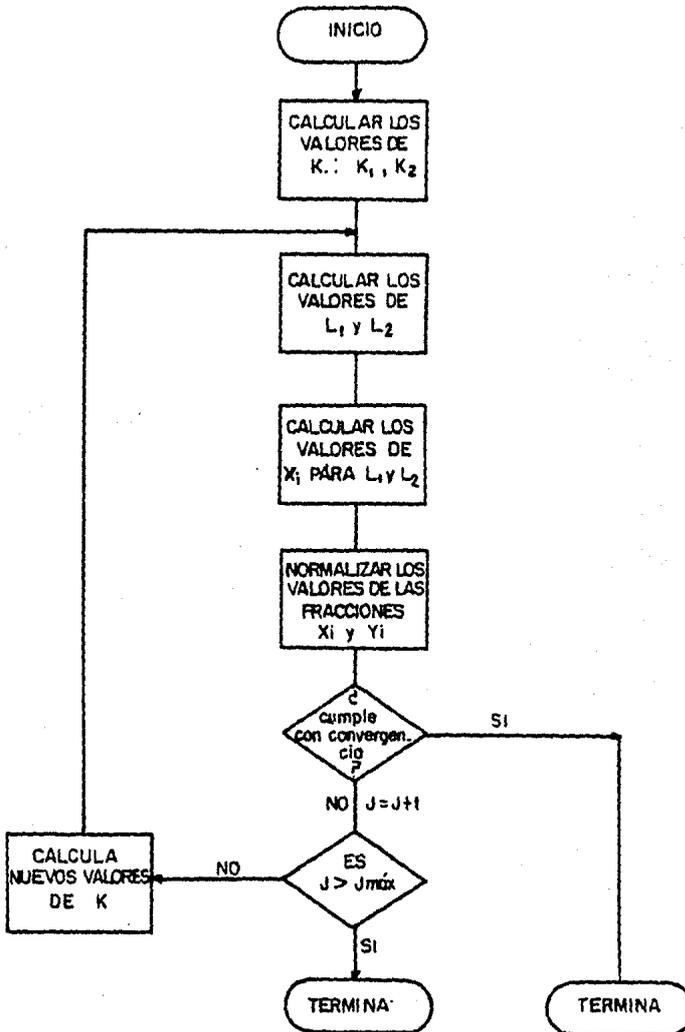


Fig. 5.5

El diagrama de flujo en este programa es mostrado en la Figura (5.6).

Como se ha anotado, la combinación del método de primer orden y la rutina de N - R fueron usados para resolver el problema de equilibrio a tres fases en orden de asegurar la confiabilidad y rápida convergencia del esquema N - R.

Dos técnicas de primer orden, una desarrollada para la presente estrategia, y la otra propuesta por Mauri (1980) fueron consideradas.

El método de Mauri da ligeramente mejores resultados en términos de estabilidad y tiempo de cómputo, sin embargo por lo que respecta a su criterio de convergencia propuesto aunque ha sido extensamente probado, no se asegura el que siempre sea satisfactorio.

Por otra parte, los requerimientos de convergencia están basados en la norma Euclidiana de los residuales de la función error.

Las siguientes relaciones definen el criterio de convergencia a dos fases:

$$\left( \sum_{i=1}^N (f_{i1} - f_{i2})^2 + \sum_{i=1}^{N-1} [z_i - M_1 x_{i1} - (1-M_1) x_{i1}]^2 \right)^{1/2} \leq \epsilon \quad \dots(5.21)$$

en el caso de predicciones de equilibrio a tres fases, la ecuación anterior se tomará como:

$$\left( \sum_{i=1}^N [(f_{i1} - f_{i2})^2 + (f_{i1} - f_{i3})^2] + \sum_{i=1}^{N-1} [z_i - M_1 x_{i1} - M_2 x_{i2} - (1-M_1 - M_2) x_{i2}]^2 \right)^{1/2} \leq \epsilon \quad \dots(5.22)$$

en donde  $\epsilon$  es la tolerancia preespecificada.

## DIAGRAMA DE CALCULO DE EQUILIBRIO A TRES FASES EN MEZCLAS DE HIDROCARBUROS

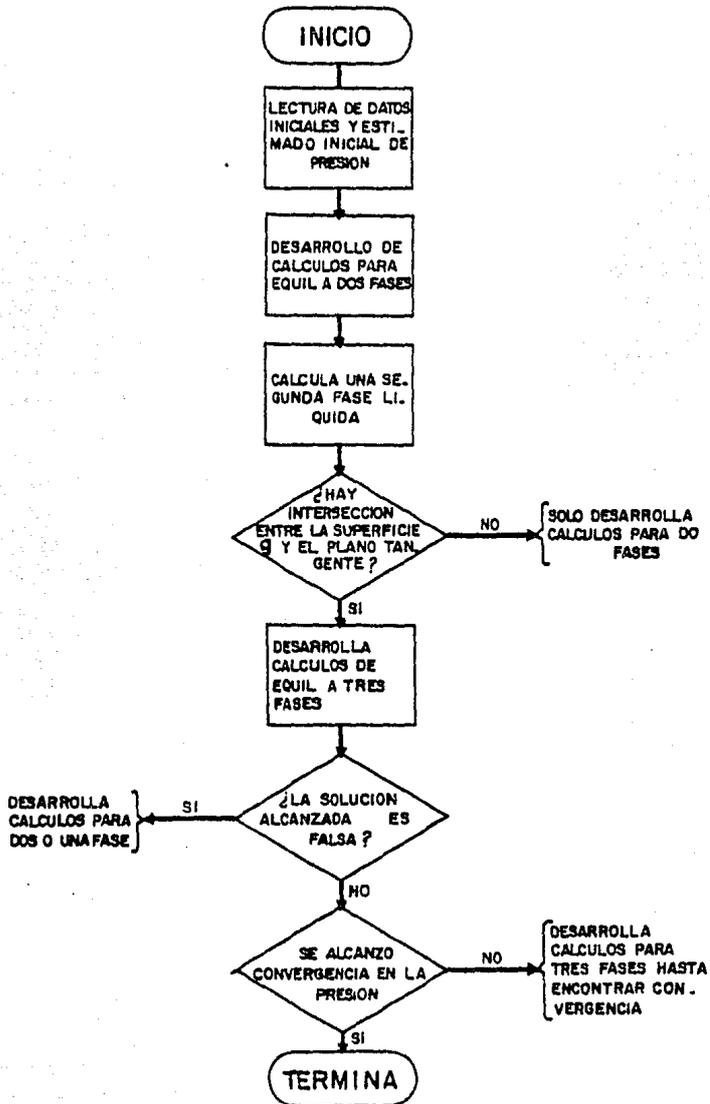


Fig. 5 . 6

C A P I T U L O

V I

## APLICACION Y RESULTADOS.

Para la aplicación de la primera estrategia se utilizó un sistema binario formado por benceno - agua, para el cual se hizo una prueba de estabilidad en base a la determinación de energía libre de Gibbs de acuerdo al siguiente desarrollo.

El equilibrio a tres fases puede representarse en la Figura (6.1) en donde se observa la energía libre de mezcla contra la fracción mol del agua para las fases vapor, hidrocarburo líquido y acuoso a 447 K para el sistema agua - benceno.

Dada la temperatura, presión y parámetros de interacción binarias y de componentes puros, las energías libres de cada fase son calculadas como sigue:

la energía libre de mezcla es:

$$\frac{G^M}{RT} = \sum x_i \frac{G_i}{RT} \quad \dots(6.1)$$

la energía parcial molar  $G_i$  es calculada de la ecuación:

$$G_i = RT \ln F_i + \lambda_i(T) \quad \dots(6.2)$$

si se define  $\Delta G_i$  como:

$$\Delta G_i = G_i - \lambda_i(T) = RT \ln F_i \quad \dots(6.3)$$

y por tanto:

$$\Delta G^M/RT = \sum x_i \ln f_i \quad \dots(6.4)$$

la energía de Gibbs de las fases vapor-hidrocarburo líquido y acuosa pueden calcularse evaluando  $F_i$  para todos los componentes en cada fase.

La energía libre de Gibbs de mezcla para la fase vapor es:

$$(\Delta G^M/RT)^V = y_i \ln (P y_i \phi_i) + y_i \ln (P y_i \phi_j) \quad \dots(6.5)$$

para la fase hidrocarburo líquido:

$$(\Delta G^M/RT)^H = x_i^H \ln (f_i^L x_i^H \gamma_i^H) + x_j^H \ln (H_{ij} x_j^H \gamma_j^{*H}) \quad \dots(6.6)$$

y para la fase acuosa se tiene:

$$(\Delta G^M/RT)^W = x_i^W \ln (H_{ij} x_i^W \gamma_i^{*W}) + x_j^W \ln (f_j^L x_j^W \gamma_j^W) \quad \dots(6.7)$$

La energía libre de mezcla ha sido graficada en la Figura (6.1) para todas las fases usando las ecuaciones (6.5), (6.6) y (6.7).

El criterio de equilibrio requiere que la energía libre de Gibbs sea mínima a T y P constantes, alternativamente en el equilibrio los potenciales químicos de cada componente son iguales en todas las fases.

La pendiente de la Figura (6.1) está dada por:

$$\left( \frac{\partial (\Delta G^M/RT)}{\partial x_{H_2O}} \right)_{T,P} = \frac{1}{RT} \left( \frac{\Delta G^M}{\Delta x_{H_2O}} \right)_{T,P} = \Delta G_{H_2O} = \frac{\mu_{H_2O}}{RT} - \lambda_{H_2O} (T) \quad \dots(6.8)$$

la ecuación (6.8) demuestra que la pendiente no es otra cosa que el potencial químico del agua. Si todas las fases están en equilibrio, las pendientes de las tangentes a las curvas de energía libre deberán ser iguales y como podrá notarse puede dibujarse una sola

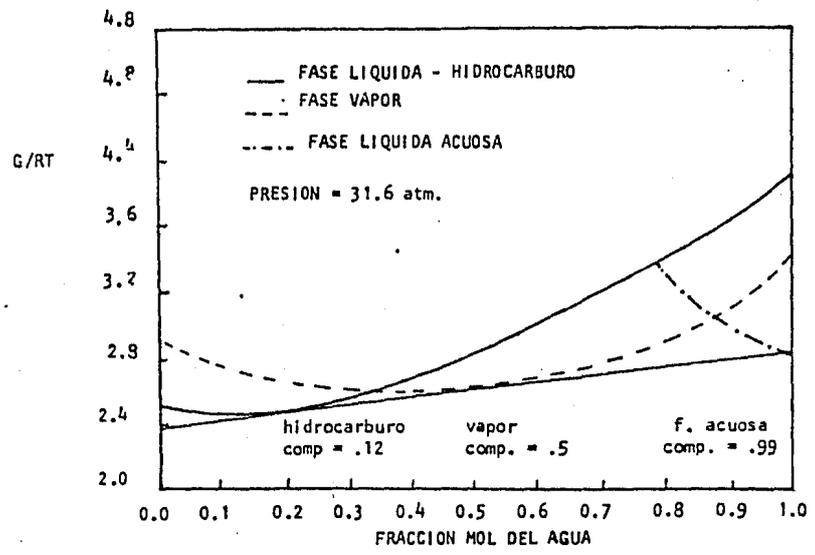


FIGURA (6.1) ENERGIA LIBRE DE MEZCLA PARA EL SISTEMA BENCENO-AGUA

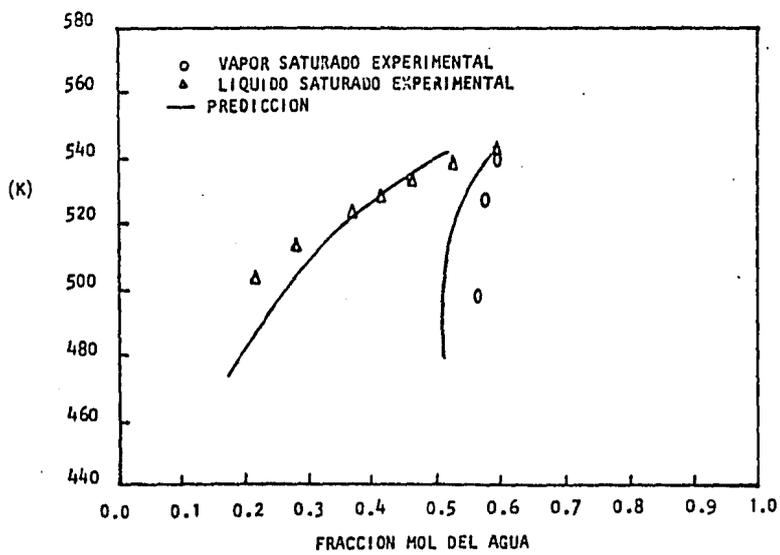


FIGURA (6.2) DIAGRAMA TEMPERATURA COMPOSICION PARA TRES FASES DEL SISTEMA AGUA-BENCENO

línea tangente a las tres curvas. Osea que la Figura (6.1) representa el único punto a 447 K en donde coexisten las tres fases. En la Tabla (6.1) se muestra la comparación de valores predichos y experimentales a 447 K.

Region de tres fases.

La Figura 6.2 es una gráfica de la región de tres fases para las fracciones mol del agua en las fases vapor e hidrocarburo líquido contra la temperatura.

Puede verse que la composición del vapor saturado y el líquido saturado viene a ser idéntica a 541.5 K que es la temperatura crítica de la solución.

La Figura (6.3) es una gráfica de presión contra temperatura para las tres fases por encima del punto crítico de la solución. Un parámetro de interacción binaria puede introducirse en una ecuación de estado de la manera tradicional. El término de interacción de energía es modificado del modo siguiente:

$$a_{ij} = (a_i, a_j)^{1/2} (1 - K_{ij}) \quad \dots (6.9)$$

donde  $K_{ij}$  es el parámetro de interacción binaria de la fase vapor.

$K_{ij}$  se tomará como un parámetro de corrección y puede ser estimado de datos experimentales junto con otros parámetros o de las constantes de Henry junto con parámetros de coeficientes de actividad.

La mejor estimación de  $K_{ij}$  puede obtenerse comparando datos experimentales con los datos predichos.

La línea discontinua en la Figura (6.3) corresponde a una ecuación

TABLA (6.1)

Comparación de valores experimentales con valores predichos del análisis de energía libre de Gibbs a 447 K

PROPIEDAD	EXPERIMENTAL	PREDICCIÓN
P atm.	29.8	31.6
$x_{H_2O}$	0.127	0.12
$x_{C_6H_6}^W$	---	0.0066
$x_{H_2O}$	0.54	0.50

A una presión menor de 31.6 atmosferas, solo existirá el equilibrio líquido-vapor; a una presión más alta existirá el equilibrio líquido-líquido.

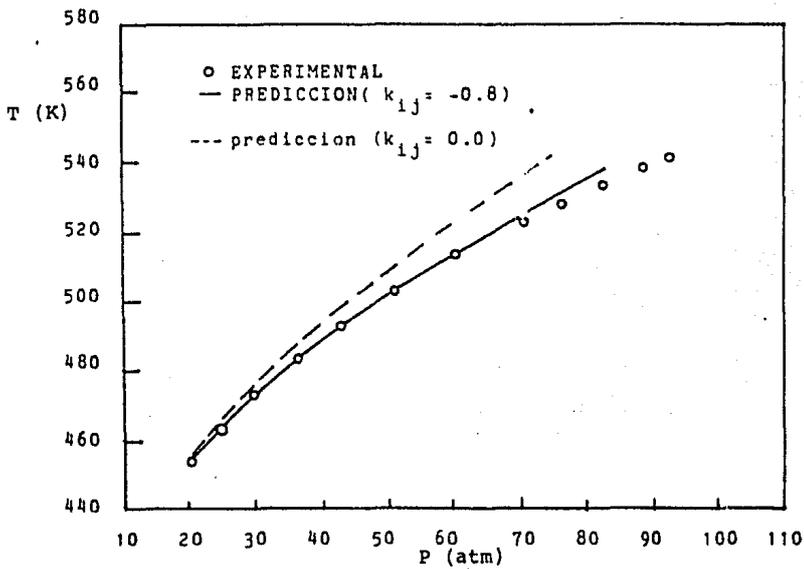


FIGURA (6.3) DIAGRAMA PRESION TEMPRATURA PARA EL SISTEMA BENCENO-AGUA EN LA REGION DE TRES FASES.

sin el parámetro de interacción ( $K_{ij} = 0$ ), mientras que la línea continua corresponde a una ecuación con un valor de  $K_{ij} = -0.8$ , sustituido en la ecuación (6.9). El valor de  $-0.8$  sugiere que un 80% de corrección se aplicó en el término de energía de interacción  $a_{ij}$ .

Límites de fase.

Los resultados experimentales son comparados con los resultados predichos en las figuras (6.4), (6.5), (6.6) y (6.7).

Los límites de fase predichos se obtuvieron usando las opciones de cálculo del punto de rocío y del punto de burbuja, así como las opciones para dos y tres fases. La Figura (6.4) es un diagrama de presión contra composición para el sistema agua-benceno a 498 K.

Todas las posibles condiciones de fase están representadas (equilibrios  $VL_1L_2$ ,  $VL_1$ ,  $L_1L_2$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $V$ ).

La comparación de la Figura (6.5) con la Figura (6.4) muestra que la región vapor - hidrocarburo líquido ha disminuido considerablemente, la Figura (6.6) muestra los límites de fase en el punto crítico del sistema a tres fases a 541 K, como puede observarse la región vapor hidrocarburo líquido ha disminuido hasta casi desaparecer.

Se hace notar que en el punto crítico la fase líquida de hidrocarburo contiene 59% mol de agua y la fase acuosa contiene 1.75% de agua, claramente la solubilidad del agua en la fase hidrocarburo líquido puede ser muy alta y la fase líquida acuosa no es agua "libre" como usualmente se supone en la industria de hidrocarburos.

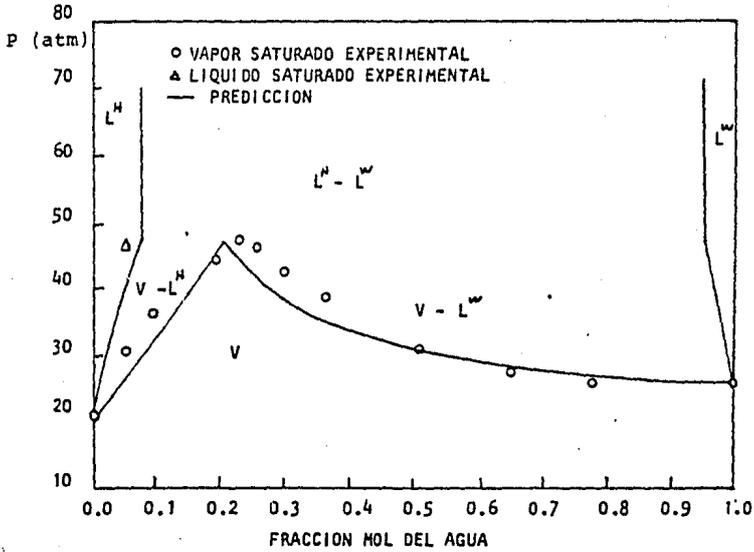


FIGURA (6.4) LIMITES DE FASE DEL SISTEMA BENCENO-AGUA ( 498.2 K )

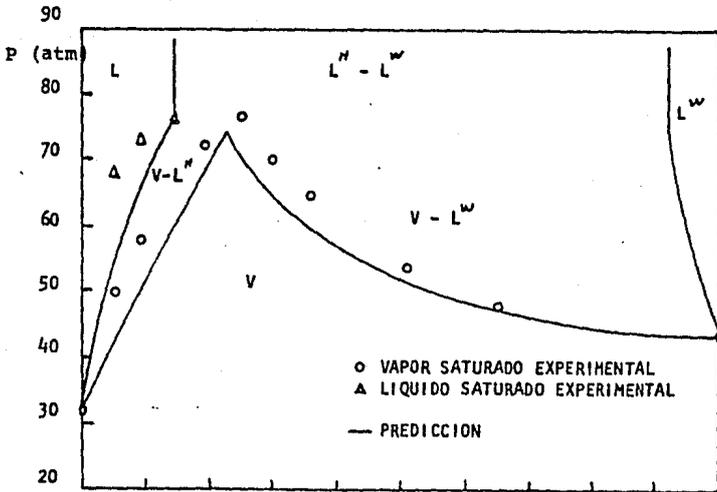


FIGURA (6.5) LIMITES DE FASE DEL SISTEMA BENCENO-AGUA ( 528.2 K )

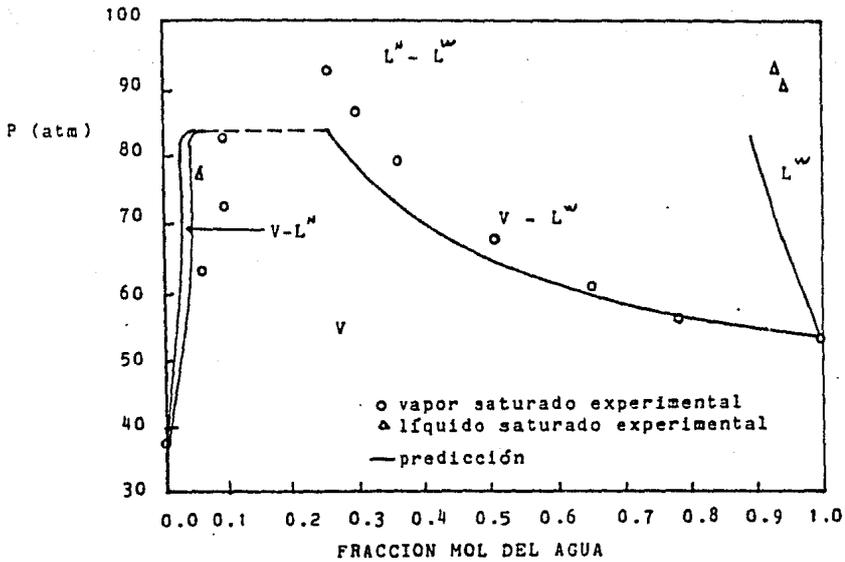


FIGURA (6.6) LIMITES DE FASE DEL SISTEMA BENCENO-AGUA A 541.3 K.

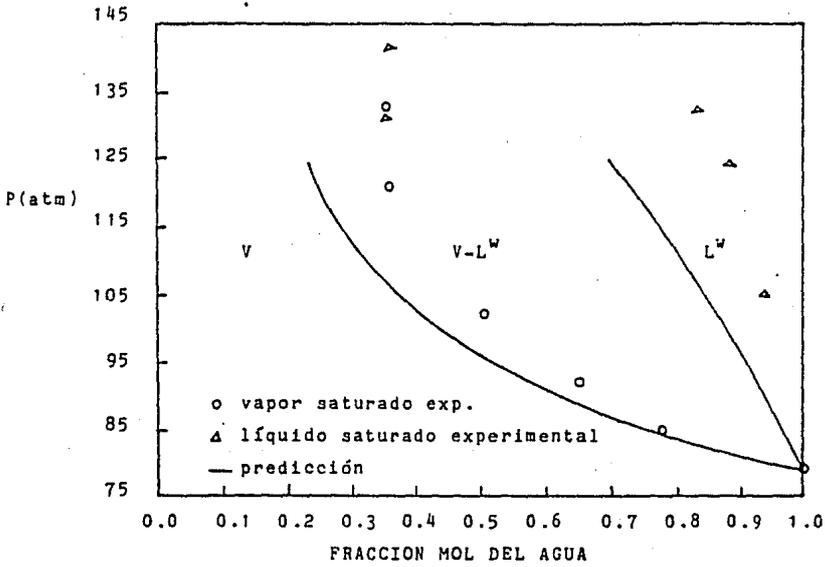


FIGURA (6.7) LIMITES DE FASE DEL SISTEMA BENCENO-AGUA  
A 568.2 K

En la Figura (6.7) se tiene una temperatura de 568 K, la cual está por encima del punto crítico para tres fases y también por encima de la temperatura crítica del benceno.

Tanto la temperatura como la presión en la Figura (6.7) presentan valores altos y se observa una pobre comparación entre datos experimentales y predichos.

Debe tomarse en cuenta que todas las predicciones están basadas en parámetros binarios obtenidos de datos de equilibrio LL sobre un rango de temperatura de 310.9 K a 477 K.

Para la segunda estrategia se utilizó una mezcla binaria formada por metano y n-hexano. Las predicciones obtenidas se ilustran gráficamente en las Figuras (6.8), (6.9) y (6.10) en donde se muestran los diagramas de fase a tres diferentes temperaturas: 180, 185 y 190 K respectivamente.

En esos diagramas, la fase líquida más pesada con un bajo contenido de metano se denota como  $L_1$  y la fase líquida ligera, obviamente rica en metano está designada por  $L_2$ .

Como se muestra en esas figuras, para una presión menor a la presión correspondiente a la línea de tres fases se tiene que las fases en equilibrio  $VL_1$  son estables.

La región de dos fases  $VL_2$  la cual se localiza arriba de  $P = P_3$  y a un lado de la región  $L_1L_2$  se muestra en una proyección a escala ampliada en las mismas figuras (6.8), (6.9) y (6.10).

Una predicción incorrecta de equilibrio a dos fases fue obtenida en la vecindad de la línea de tres fases, esto significa que en alguno de los casos probados la predicción incorrecta de las dos

### DIAGRAMA PRESION-COMPOSICION PARA EL SISTEMA METANO - N HEXANO A 180 ° K

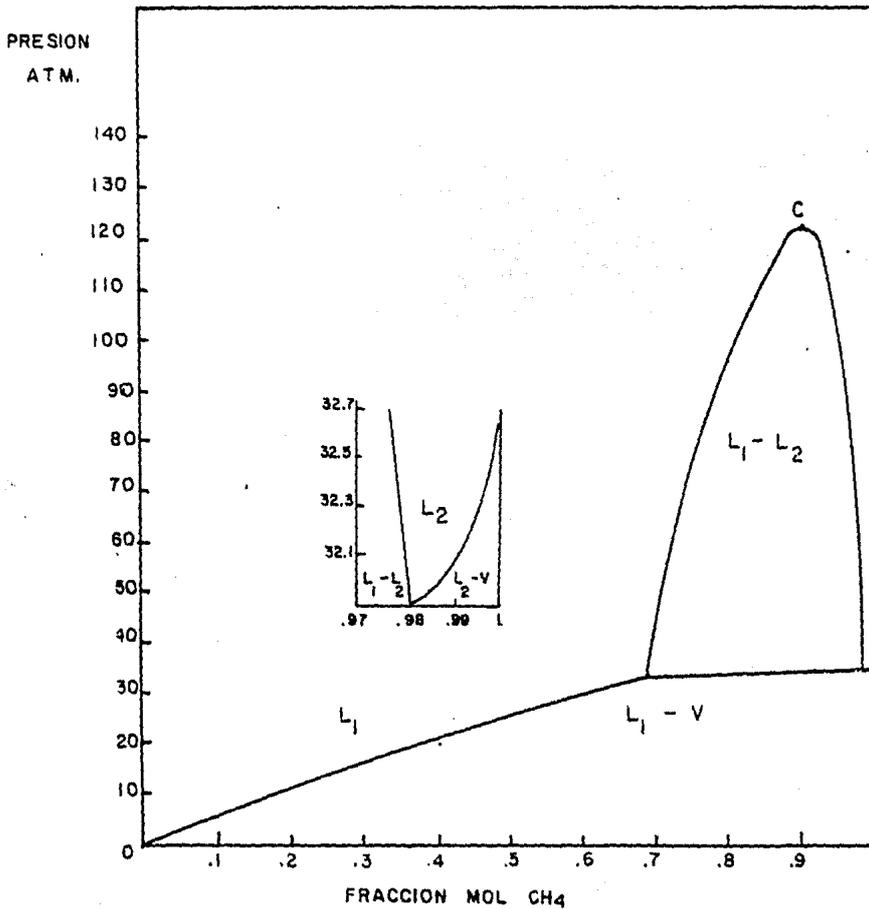


Fig. 6.8

DIAGRAMA PRESION-COMPOSICION PARA  
METANO - N HEXANO A 185° K

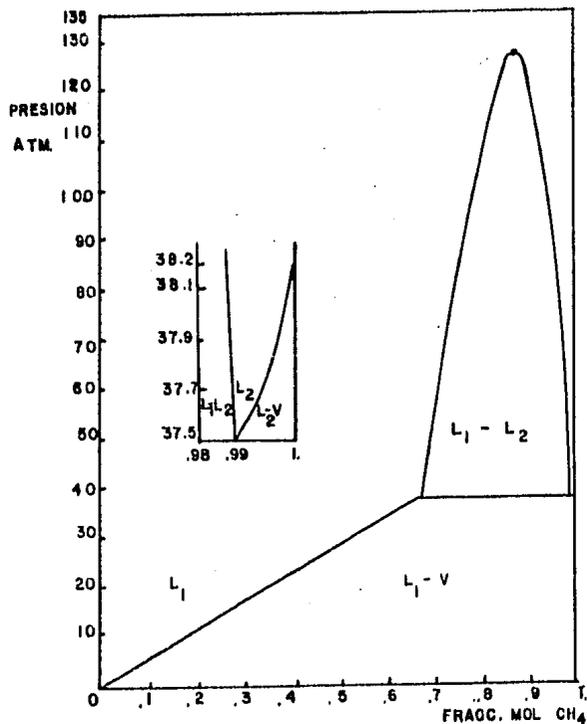


Fig. 6.9

DIAGRAMA PRESION - COMPOSICION PARA  
METANO- N HEXANO A 190° K

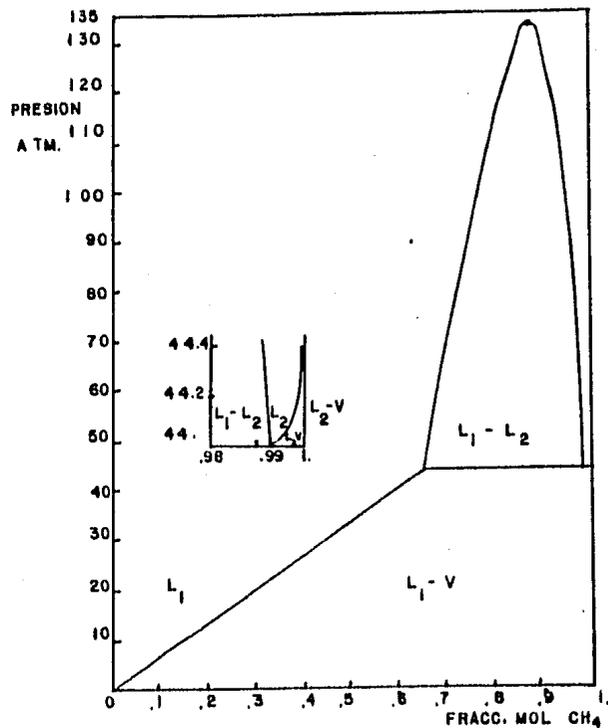


Fig. 6.10

fases  $VL_1$  extendida hacia la región de  $VL_2$  generalmente siguen siendo soluciones incorrectas cuando la presión es mayor que  $P_3$ , sin embargo en algunos casos donde se encontró que el comportamiento de la fase  $VL_1$  es incorrecta conduce a su pesar, a una solución correcta de equilibrio a dos fases de  $L_1L_2$  ó de  $VL_2$ .

El algoritmo presentado es capaz de identificar sucesivamente el falso estado de equilibrio entre  $VL_1$  y proceder a obtener el equilibrio.

## CONCLUSIONES.

Siendo el tema de esta tesis la termodinámica del equilibrio LLV, puede notarse inmediatamente lo extenso que es el tema, no solo por las ecuaciones de estado usadas, sino también por la gran variedad de situaciones en las que el fenómeno termodinámico tiene lugar.

Aunado a esto, ha podido notarse a lo largo del trabajo que uno de los temas de gran importancia que afecta directamente el estudio del equilibrio LLV es la estabilidad.

Es por lo anterior que para ver de manera más clara el análisis del equilibrio LLV así como el impacto de la estabilidad sobre el mismo, las estrategias propuestas como ejemplos de aplicación únicamente se presentan para dos tipos de sistemas: mezclas de hidrocarburos-agua y mezclas de hidrocarburos. Específicamente los sistemas empleados son binarios.

Es importante mencionar, que los sistemas presentados fueron elegidos por su importancia en la industria petrolera y petroquímica.

Para sistemas de hidrocarburos-agua se presenta un método corto para desarrollar cálculos de equilibrio de fases. Este método difiere de los métodos rigurosos para el cálculo del equilibrio LLV en que requiere una suposición clave: "la actividad del agua en la fase acuosa líquida es la unidad".

Esta suposición permite la reducción de un esquema de cálculo de dos dimensiones en un esquema unidimensional, esto trae como consecuencia una reducción en el tiempo de cómputo sin pérdida de exactitud.

El esquema presentado, desarrolló cálculos de operaciones de flash isotérmico a dos y tres fases, en donde una vez alcanzada la solución puede analizarse la estabilidad del sistema mediante la determinación de la energía libre de Gibbs.

Este tipo de cálculos permite desarrollar los límites de fase de un sistema multicomponente y la única región de tres fases para un sistema binario.

Por lo que respecta a mezclas de hidrocarburos, el algoritmo propuesto está basado en la aplicación de las técnicas numéricas de primero y segundo orden, y a diferencia de la estrategia para hidrocarburos con agua, el análisis de estabilidad se realiza simultáneamente con los cálculos para la determinación del equilibrio.

El uso de la técnica de primer orden proporciona los estimados iniciales para las variables involucradas, los cuales son usados para la técnica de segundo orden; esto hace que el algoritmo sea capaz de predecir el comportamiento correcto de las fases en un número razonable de iteraciones.

Puede hacerse notar que aunque solo se trataron sistemas binarios,

los algoritmos propuestos pueden extenderse a sistemas multicomponentes haciendo las modificaciones pertinentes.

En resumen, del análisis realizado se llegó a las siguientes conclusiones: para todo sistema u operación que involucre un equilibrio entre fases, a parte de cumplir con los criterios de equilibrio comúnmente usados (conservación de masa e igualdad de potenciales químicos), es necesario demostrar que el equilibrio alcanzado sea termodinámicamente estable, esto es que la energía libre de Gibbs tenga el valor mínimo posible; para sistemas en donde se manejan componentes acuosos, se recomienda utilizar la estrategia presentada debido al ahorro de tiempo que proporciona.

A P E N D I C E S

## APENDICE A .

### · TERMODINAMICA

Las variables primarias de la termodinámica clásica para sistemas fluidos son la temperatura  $T$ , la presión  $P$ , y las propiedades molares como volumen  $V$ , energía interna  $U$ , y entropía  $S$ . La temperatura es una variable primitiva, que no se puede definir en términos de otra más simple. La presión y el volumen molar están definidos directamente por otras 3: fuerza, masa y longitud. Estas primitivas temperatura, fuerza, masa y longitud están sujetas a la percepción sensorial directa y la dificultad para su manejo es pequeña. La energía interna y la entropía, sin embargo, son variables que no están asociadas con una detección directa por los sentidos. No son medidas directamente. La energía y la entropía son construcciones mentales las cuales se manejan sólo como funciones matemáticas. Aceptando esto, nosotros necesitamos entonces conocer cuáles son estas funciones.

Por experiencia se ha encontrado que el volumen molar de una fase homogénea es una función de su temperatura, presión y composición. Generalizando, postulamos que la energía molar interna y la entropía de una fase homogénea son funciones semejantes de la temperatura, presión y composición. Cuando esto es verdad, La primera y segunda Ley conducen a una relación de propiedades fundamentales entre las variables primarias de la termodinámica:

$$d(nU) = Td(nS) \quad Pd(nV) + \sum \mu_i dn_i \quad \dots \dots \dots (A.1)$$

donde  $n_i$  son los números de moles de las especies presentes,  $n = \sum n_i$  es el número total de moles, y  $\mu_i$  son los potenciales químicos.

Reescrita la ecuación 1 para  $n = 1$  se obtiene:

$$dU = Tds \quad PdV + \sum \mu_i dx_i$$

mostrando que:

$$U = U(S, V, x)$$

De este modo, en general, las variables naturales independientes (canónicas) para  $U$  son la entropía el volumen y la composición.

Las nuevas propiedades termodinámicas pueden estar definidas tal que sean funciones de las variables independientes en los pasos alternativos. En particular, la entalpia  $H$  y la función Gibbs  $G$  es tan definidas como:

$$H = U + PV \quad \dots \dots \dots (A.2)$$

Y:

$$G = H + TS \quad \dots \dots \dots (A.3)$$

Entonces

$$nG = nU + P(nV) - T(nS)$$

Y

$$d(nG) = d(nU) + Pd(nV) + (nV)dP - Td(nS) - (nS)dT$$

Substituyendo  $d(nU)$  en la ecuación 1 da:

$$d(nG) = (nS)dT + (nV)dP + \sum \mu_i dn_i \quad \dots \dots \dots (A.4)$$

Esta ecuación es equivalente a la ecuación 1 y representa una relación alternativa de propiedades fundamentales. Reescribiendo

do para un mol de material, esto da:

$$dG = SdT + VdP + \sum \mu_i dx_i \quad \dots\dots\dots(A.5)$$

de donde:

$$G = G(T, P, x)$$

Porque la temperatura, la presión y la composición están sujetas a medición y control directa, la función de Gibbs es una propiedad termodinámica de gran utilidad.

Una ecuación tal como la ecuación 4 es demasiado general para una aplicación práctica directa. Así, escribimos por inspección:

$$S = (\partial G / \partial T)_{P, x} \quad \dots\dots\dots(A.6)$$

$$V = (\partial G / \partial P)_{T, x} \quad \dots\dots\dots(A.7)$$

y:

$$\mu_i = (\partial (nG) / \partial n_i)_{T, P, n_j} \quad \dots\dots\dots(A.8)$$

donde el subscrito  $n_j$  indica que todos los números de moles son manejados como constantes excepto  $n_i$ . La aplicación de la ecuación 6 a la 8 presume el conocimiento de que G es una función de T, P y x; dado esto, entonces las ecuaciones 6 y 7 producen S y V como funciones de T, P y x. Otras propiedades vienen de las ecuaciones de definición; por ejemplo, de la ecuación 3:

$$H = G + TS \quad \dots\dots\dots(A.9)$$

Así, si conocemos como G está relacionada con sus variables canónicas, podemos por simples operaciones matemáticas evaluar las otras propiedades termodinámicas; Dado  $G = G(T, P, x)$ , podemos encontrar S, V,

$\mu$ ,  $H$ ,  $C_p$ , etc. como funciones de la presión, temperatura y la composición. Una expresión para  $G = G(T, P, x)$  es un ejemplo de una ecuación de estado canónica. Tal que una ecuación sirva como una ecuación generadora de otras propiedades termodinámicas e implícitamente representa una información completa de la propiedad.

Para mezclas de fluidos reales, las ecuaciones de estado canónicas son desconocidas, ya que el problema es que deben estar basadas en datos experimentales. Desafortunadamente,  $G$  no está en metros ni su medición experimental es fácil. Sin una ecuación de estado canónica, no se puede hacer uso directo de una relación de propiedades fundamentales. La lenta evolución de la solución a la termodinámica desde el tiempo de Gibbs condujo a nuevas formulaciones que relacionan mucho más directamente un experimento. Nuestro propósito aquí es racionalizar la estructura de la solución moderna de la Termodinámica.

En los años anteriores a este siglo, G.N. Lewis introdujo diversos conceptos básicos a todos los subsecuentes desarrollos: la propiedad parcial, la fugacidad y la solución ideal.

Una propiedad parcial está definida por la ecuación:

$$\bar{M}_i = \left( \frac{\partial (nM)}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \dots\dots\dots (A.10)$$

donde  $M$  es el valor molar de alguna propiedad extensiva. La interpretación simple de la ecuación 10 es que proporciona una mezcla de propiedades entre las especies químicas de los constituyentes. De

este modo,  $\bar{M}_i$  tiene las características de las propiedades de la especie  $i$  en la mezcla. Verdaderamente, una consecuencia matemática de la ecuación 10 es la relación:

$$M = \sum_i x_i \bar{M}_i \dots\dots\dots(A.11)$$

la cual muestra que las propiedades parciales <sup>se</sup> combinan de un simple modo racional para producir la propiedad de la mezcla. Se puede ver por comparación de la ecuación 8 con la ecuación 10 que:

$$\mu_i = \bar{G}_i \dots\dots\dots(A.12)$$

Así, el potencial químico está definido con la función parcial de Gibbs.

La fugacidad es una propiedad termodinámica auxiliar emparentada con la función de Gibbs. Así, para una mezcla, la fugacidad  $f$  está definida por la ecuación:

$$dG = RT d \ln f \quad (\text{const. } T, x) \dots\dots\dots(A.13)$$

y:

$$\lim_{P \rightarrow 0} (f/P) = 1 \dots\dots\dots(A.14)$$

Para el caso especial de especies puras  $i$ , estas dan:

$$dG_i = RT d \ln f_i \quad (\text{const. } T) \dots\dots\dots(A.15)$$

y:

$$\lim_{P \rightarrow 0} (f_i/P) = 1 \dots\dots\dots(A.16)$$

Para especies  $i$  constituyentes de una mezcla, la fugacidad  $\bar{f}_i$  está definida por las ecuaciones:

$$d\bar{G}_i = RT d \ln \bar{f}_i \quad (\text{const. } T) \quad \dots\dots (A.17)$$

Y:

$$\lim_{P \rightarrow 0} (\bar{f}_i / x_i P) = 1 \quad \dots\dots\dots (A.18)$$

Para una mezcla de gases ideales uno reemplaza  $V$  en la ecuación 5 por  $RT/P$ ; entonces:

$$dG' = RT d \ln P \quad (\text{const. } T, x) \quad \dots\dots (A.19)$$

donde la prima (') denota una propiedad de gas ideal. Del Teorema de Gibbs para tales mezclas, tenemos:

$$G' = \sum x_i G'_i + RT \sum x_i \ln x_i \quad \dots\dots\dots (A.20)$$

De las ecuaciones 6, 7 y 9, obtenemos:

$$S' = \sum x_i S'_i - R \sum x_i \ln x_i \quad \dots\dots\dots (A.21)$$

$$V' = \sum x_i V'_i \quad \dots\dots\dots (A.22)$$

Y

$$H' = \sum x_i H'_i \quad \dots\dots\dots (A.23)$$

Cada una de éstas esta implícita en la ecuación 20. Además la ecuación 8 produce

$$\mu'_i = \bar{G}'_i = G'_i + RT \ln x_i$$

de donde:

$$d\bar{G}'_i = dG'_i + RT d \ln x_i \quad (\text{const. } T)$$

De la ecuación 19 escrita para especies puras i, da

$$d\bar{G}_i^R = RT d \ln (x_i P) \quad (\text{const. } T) \quad \dots\dots\dots(A.24)$$

Las propiedades actuales de un fluido deben ser comparadas con las propiedades del fluido si éste se comportara como un gas ideal a la misma temperatura, presión y composición. La comparación por sustracción da lugar a las propiedades residuales. De este modo, por definición:

$$M^R = M - M' \quad \dots\dots\dots(A.25)$$

y

$$\bar{M}_i^R = \bar{M}_i - \bar{M}_i' \quad \dots\dots\dots(A.26)$$

Aplicando este concepto a la función de Gibbs, de la ecuación 19 y la 13

$$d(G - G') = RT d \ln (f/P) \quad (\text{const. } T, x)$$

o

$$dG^R = RT d \ln \phi \quad (\text{const. } T, x) \quad \dots\dots\dots(A.27)$$

donde  $\phi$  es el coeficiente de fugacidad, definido como:

$$\phi = f/P \quad \dots\dots\dots(A.28)$$

Integrando la ecuación 27

$$G^R = RT \ln \phi \quad \dots\dots\dots(A.29)$$

Las constantes de integración desaparecen debido a que  $P = 0$   $G^R = 0$  por suposición y  $\ln \phi = 0$  por la ecuación 14. Para el caso especial de especies puras i., esto da:

$$G_i^R = RT \ln \phi_i \quad \dots\dots\dots(A.30)$$

Para especies i constituyentes de una mezcla, de la ecuación

24 y la 17 se tiene:

$$d(\bar{G}_i - \bar{G}'_i) = RT d \ln (F_i / x_i P) \quad (\text{const. } T)$$

ó

$$d\bar{G}_i^R = RT d \ln \bar{\phi}_i \quad (\text{const. } T) \dots\dots(A.31)$$

donde  $\bar{\phi}_i$  es el coeficiente de fugacidad de la especie  $i$  en la mezcla, definida como:

$$\bar{\phi}_i = F_i / x_i P \quad \dots\dots\dots(A.32)$$

Integrando la ecuación 31 da

$$\bar{G}_i^R = RT \ln \bar{\phi}_i \quad \dots\dots\dots(A.33)$$

donde una vez más, las constantes de integración desaparecen.

Una alternativa de la ecuación 4 se deriva de la identidad matemática:

$$d(nG/RT) = (1/RT)d(nG) - (nG/RT)^2 dT$$

Substituyendo para  $d(nG)$  de la ecuación 4 y para la ecuación 3 para  $G$  da:

$$d(nG/RT) = (-nH/RT^2)dT + (nV/RT)dP + \sum (\mu_i/RT)dn_i \quad \dots (A.34)$$

Para el estado de gas ideal, la ecuación 34 da:

$$d(nG'/RT) = (-nH'/RT^2)dT + (nV'/RT)dP + \sum (\mu_i/RT)dn_i \quad \dots (A.35)$$

Con  $\mu$  reemplazada por  $\bar{G}_i$  en la ecuación 34 y  $\mu$  reemplazada por  $\bar{G}'_i$  en la ecuación 35, restando estas 2 ecuaciones:

$$d(nG^R/RT) = (-nH^R/RT^2)dT + (nV^R/RT)dP + \sum (\bar{G}_i^R/RT)dn_i \quad \dots\dots(A.36)$$

donde las definiciones de las ecuaciones 25 y 26 han sido utilizadas.

Esta es la relación entre propiedades fundamentales y propiedades residuales. En vista de la ecuación 33, también, puede escribirse

$$d(nG^R/RT) = (-nH^R/RT^2)dT + (nV^R/RT)dP + \sum \ln \bar{\phi}_i dn_i \quad \dots (A.37)$$

Trabajando las relaciones para las propiedades residuales se puede escribir por inspección:

$$H^R/RT = -T \left\{ \frac{\partial (G^R/RT)}{\partial T} \right\}_{P,x} = -T \left\{ \frac{\partial \ln \phi}{\partial T} \right\}_{P,x} \quad \dots (A.38)$$

$$V^R/RT = \left\{ \frac{\partial (nG^R/RT)}{\partial P} \right\}_{T,x} = \left\{ \frac{\partial \ln \phi}{\partial P} \right\}_{T,x} \quad \dots (A.39)$$

y

$$\ln \bar{\phi}_i = \left\{ \frac{\partial (nG^R/RT)}{\partial n_i} \right\}_{T,P,n_j} = \left\{ \frac{\partial (n \ln \phi)}{\partial n_i} \right\}_{T,P,n_j} \quad \dots (A.40)$$

donde la segunda forma en cada caso sigue de la ecuación 29.

La ecuación 39 puede ser escrita como:

$$d \ln \phi = (V^R/RT) dP \quad (\text{const. } T, x) \quad \dots (A.41)$$

donde por definición

$$V^R = V - V' = V - RT/P$$

Valores de  $V^R$  se pueden obtener directamente de datos experimentales PVTx, y la ecuación 41 entonces permite el cálculo de  $\ln \phi$ ; las ecuaciones 38 a la 40 producen otras propiedades de interés.

## APENDICE B.

### TECNICA DE TRANSFORMADAS DE LEGENDRE.

La lógica de esta técnica se muestra con el siguiente tratamiento de un caso bidimensional.

Dada una curva descrita por  $y = g(z)$ , se desea describirla en términos de la variable  $\xi = dy/dz$  en vez de la variable  $z$ .

Puede observarse en la Figura (B.1) que si  $(y)$  es función únicamente de  $(z)$ , la curva puede describirse completamente por la familia de líneas tangentes específicas para cada valor de  $(z)$ .

Una línea tangente simple se expresaría de la siguiente forma:

$$y = \xi z + \psi \quad \dots(B.1)$$

donde  $\psi$  es la intercepción de la tangente con el eje  $y$ . La familia de líneas tangentes puede expresarse como  $\psi = f(\xi)$ , esta relación tiene la misma información contenida en la relación original  $y = g(z)$ .

La relación  $\psi = f(\xi)$  es llamada transformada de Legendre, o en otras palabras, la transformada de  $(y)$  respecto a  $(z)$ . La mecánica para obtener  $\psi = f(\xi)$  de  $y = g(z)$  es la siguiente:

$$y = g(z) \quad \dots(B.2)$$

se diferencia con respecto  $(z)$ :

$$\xi = g'(z) \quad \dots(B.3)$$

por definición:

FAMILIA DE LINEAS TANGENTES DE UNA CURVA  $y_1$

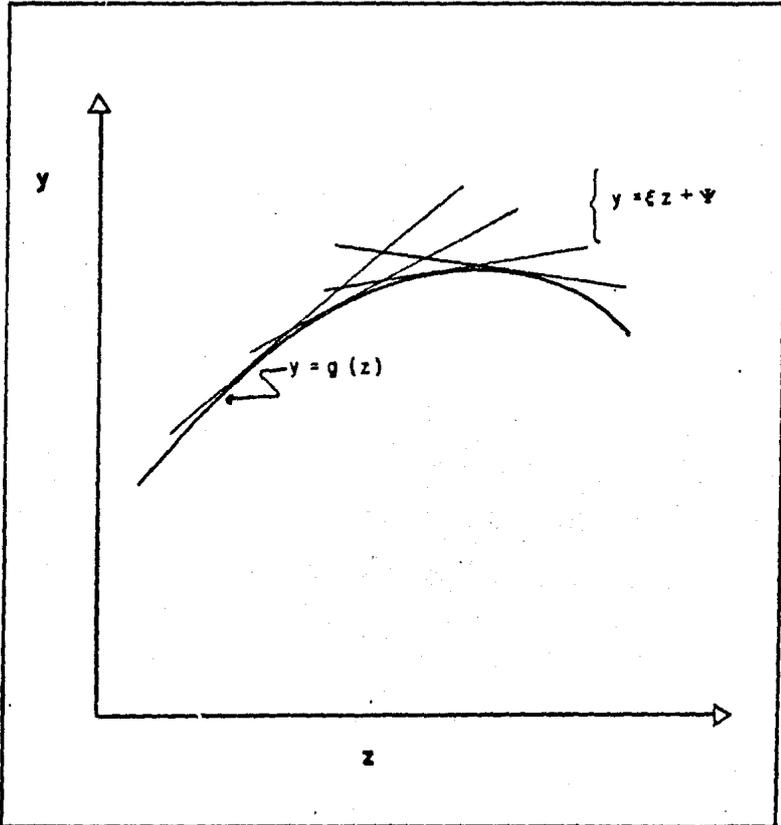


Fig. B.1

$$\psi = y - \xi z \quad \dots(B.4)$$

resolviendo simultaneamente las ecuaciones (B.2) y (B.4) en or den a eliminar (y) y (z) se obtiene  $\psi = f(\xi)$ .

Considerese un caso m-dimensional donde la función dr (y) es:

$$y = g(z_1, \dots, z_k, z_{k+1}, \dots, z_m) \quad \dots(B.5)$$

con el mismo contenido de información, se tiene para la variable independiente  $\xi$  lo siguiente:

$$(\xi_1, \dots, \xi_k, z_{k+1}, \dots, z_m)$$

donde  $\xi_i = (\delta y / \delta z)_z$  es la transformada parcial de (y) con respecto a  $z_i$ :

$$\psi = f(\xi_1, \dots, \xi_k, z_{k+1}, \dots, z_m) \quad \dots(B.6)$$

en este caso  $\psi$  está definida como:

$$\psi = y - \sum_{i=1}^k \xi_i z_i \quad \dots(B.7)$$

diferenciando se obtiene:

$$d\psi = dy - \sum_{i=1}^k \xi_i dz_i - \sum_{i=k+1}^m z_i d\xi_i \quad \dots(B.8)$$

la forma diferencial de la ecuación B.5 es:

$$dy = \sum_{i=1}^m \left( \frac{\delta y}{\delta z_i} \right) z_j dz_i = \sum_{i=1}^k \xi_i dz_i + \sum_{i=k+1}^m \left( \frac{\delta y}{\delta z_i} \right) z_j dz_i \quad \dots(B.9)$$

sustituyendo (b.9) en (B.8) se obtiene:

$$\psi = \gamma - \xi z \quad \dots (B.4)$$

resolviendo simultaneamente las ecuaciones (B.2) y (B.4) en orden a eliminar (y) y (z) se obtiene  $\psi = f(\xi)$ .

Considerese un caso m-dimensional donde la función dr (y) es:

$$y = g(z_1, \dots, z_k, z_{k+1}, \dots, z_m) \quad \dots (B.5)$$

con el mismo contenido de información, se tiene para la variable independiente  $\xi$  lo siguiente:

$$(\xi_1, \dots, \xi_k, z_{k+1}, \dots, z_m)$$

donde  $\xi_i = (\delta y / \delta z)_z$  es la transformada parcial de (y) con respecto a  $z_i$ :

$$\psi = f(\xi_1, \dots, \xi_k, z_{k+1}, \dots, z_m) \quad \dots (B.6)$$

en este caso  $\psi$  está definida como:

$$\psi = y - \sum_{i=1}^k \xi_i z_i \quad \dots (B.7)$$

diferenciando se obtiene:

$$d\psi = dy - \sum_{i=1}^k \xi_i dz_i - \sum_{i=k+1}^m z_i d\xi_i \quad \dots (B.8)$$

la forma diferencial de la ecuación B.5 es:

$$dy = \sum_{i=1}^m \left( \frac{\delta y}{\delta z_i} \right) z_j dz_i = \sum_{i=1}^k \xi_i dz_i + \sum_{i=k+1}^m \left( \frac{\delta y}{\delta z_i} \right) z_j dz_i \quad \dots (B.9)$$

sustituyendo (b.9) en (B.8) se obtiene:

$$d\psi = - \sum_{i=1}^K z_i d\varepsilon_i + \sum_{i=k+1}^m \left( \frac{\delta y}{\delta z_i} \right) z_j dz_i \quad \dots (B.10)$$

las ecuaciones (B.7) y (B.10) describen el procedimiento para obtener la transformada en su forma integral y diferencial respectivamente. Las diferencias en la ecuación (B.10) son  $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_k$ ;  $z_{k+1}, \dots, z_m$  donde estas variaciones forman un conjunto independiente para la transformada en cuestión. La ecuación (B.10) debe ser una diferencial exacta y por lo tanto:

$$-z_j = \left( \frac{\delta \psi}{\delta \varepsilon_1} \right) \varepsilon_1, \dots, \varepsilon_k, z_{k+1}, \dots, z_m \quad \dots (B.11)$$

$$\left( \frac{\delta y}{\delta z_i} \right) z_j = \left( \frac{\delta \psi}{\delta z_i} \right) \varepsilon_1, \dots, \varepsilon_k, z_{k+1}, \dots, z_m \quad \dots (B.12)$$

como ejemplo se determinan las formas diferencial e integral de la transformada parcial de  $\underline{U}$  con respecto a  $\underline{S}$ , o sea encontrar  $\psi$  y  $d\psi$ , donde  $\psi = (T_1, \underline{V}, N_1, \dots, N_n)$ .

Se tiene entonces que:

$$y = \underline{U} \quad ; \quad z_1 = \underline{S} \quad ; \quad z_2 = \underline{V} \quad ; \quad z_3 = N_1$$

se quiere transformar  $\underline{S}$  en  $\xi = T$ . De la ecuación (B.7) se tiene:

$$\psi = Y - \varepsilon_1 z_1 = \underline{U} - T_S \quad \dots (B.13)$$

y de la ecuación (B.10):

$$d\psi = -z_1 d\varepsilon_1 + \sum_{i=2}^{m+2} \left( \frac{\delta y}{\delta z_i} \right) z_j dz_i = -S dT + (-P d\underline{U} + \sum \mu_i) \quad \dots (B.14)$$

En la representación de la ecuación fundamental con respecto a la energía interna,  $\underline{U}$ , dada por la ecuación:

$$\underline{U} = f \underline{U} (\underline{S}, \underline{V}, N_1, \dots, N_n)$$

en general hay  $n+2$  derivadas parciales de primer orden dadas por las siguientes ecuaciones:

$$\left(\frac{\delta fU}{\delta \underline{S}}\right)_{\underline{V}, N} = T = g_T(\underline{S}, \underline{V}, N_1, \dots, N_n)$$

$$-\left(\frac{\delta fU}{\delta \underline{V}}\right)_{\underline{S}, N} = P = g_P(\underline{S}, \underline{V}, N_1, \dots, N_n)$$

$$\left(\frac{\delta fU}{\delta N_i}\right)_{\underline{S}, \underline{V}, N_j} = \mu = g_i(\underline{S}, \underline{V}, N_1, \dots, N_n)$$

las cuales son los coeficientes de la forma diferencial de  $\underline{U}$ , la cual puede escribirse como:

$$d\underline{U} = U_S d\underline{S} + U_V d\underline{V} + U_{N_i} dN_i$$

se encuentran también  $(n+3)(n+2)/2$  derivadas parciales de segundo orden, dichas derivadas son los coeficientes en la diferencial de segundo orden de  $\underline{U}$  la cual puede escribirse como:

$$U_z = \frac{\delta \underline{U}}{\delta z}$$

ahora bien, un problema puede ser resuelto de una manera más conveniente usando una representación alternativa de la ecuación fundamental y evitar así el tener que manejar expresiones como la anterior. Esto es posible transformando las derivadas parciales en otra representación.

Descripción de la técnica.

Para encontrar las relaciones de transformación, se aplica la teo

ria de transformadas de Legendre sobre la expansión en series de Taylor de una propiedad de interes.

Se considera el caso con una variable independiente  $y = g(z)$  y se seguirá el procedimiento delineado por las ecuaciones (B.2) a (B.4) excepto que primeramente se expresará como una expansión en series de Taylor en  $(z)$  de acuerdo a la forma siguiente:

$$Y = Y^{\circ} + Y_z^{\circ}(\bar{z} - z^{\circ}) + \frac{1}{2} Y_{zz}^{\circ} (z - z^{\circ})^2 + \dots \quad \dots(B.15)$$

ó:

$$Y = Y^{\circ} + Y^{\circ} z \delta z + \frac{1}{2} Y_{zz}^{\circ} (\delta z)^2 + \dots \quad \dots(B.16)$$

donde:

$$\delta z = z - z^{\circ}$$

$$y^{\circ} = (y)_{z=z^{\circ}}$$

$$y_z^{\circ} = (dy/dz)_{z=z^{\circ}}$$

$$y_{zz}^{\circ} = (d^2y/dz^2)_{z=z^{\circ}}$$

se desea transformar la expresión para  $(y)$  como unci3n de  $(z)$  a una expresión de  $\psi$  como funci3n de  $\xi$  donde  $\xi = (dy/dz)$ .

En notaci3n de series de Taylor se busca que:

$$\psi = \psi^{\circ} + \psi^{\circ} \xi (\xi - \xi^{\circ}) + \frac{1}{2} \psi_{\xi\xi}^{\circ} (\xi - \xi^{\circ})^2 + \dots \quad \dots(B.17)$$

$$\psi = \psi^{\circ} + \psi^{\circ} \xi \delta\xi + \frac{1}{2} \psi_{\xi\xi}^{\circ} (\delta\xi)^2 + \dots \quad \dots(B.18)$$

donde:

$$\delta \xi = (\xi - \xi^{\circ})$$

$$\psi^{\circ} = (\psi)_{\xi = \xi^{\circ}}$$

$$\psi_{\xi}^{\circ} = \left( \frac{d\psi}{d\xi} \right)_{\xi = \xi^{\circ}}$$

$$\psi_{\xi\xi}^{\circ} = \left( \frac{d^2\psi}{d\xi^2} \right)_{\xi = \xi^{\circ}}$$

se diferencia la ecuación (B.15) para encontrar una expresión para  $\xi$  como función de  $z$  la cual es análoga a la ecuación (B.3):

$$\xi = \frac{dy}{dz} = Y_z^{\circ} + Y_{zz}^{\circ} (z - z^{\circ}) \quad \dots(B.19)$$

donde:

$$Y_z^{\circ} = \left( \frac{dy}{dz} \right)_{z=z^{\circ}} = (\xi)_{z=z^{\circ}} = \xi^{\circ}$$

$$\xi = \xi^{\circ} + Y_{zz}^{\circ} (z - z^{\circ})$$

de acuerdo con esto se tiene a  $(z)$  como función de  $\xi$ :

$$z = z^{\circ} + \frac{\xi - \xi^{\circ}}{Y_{zz}^{\circ}} \quad \dots(B.20)$$

la cual puede transformarse en:

$$z = z^{\circ} + \frac{d\xi}{dz^{\circ}} \quad \dots(B.21)$$

$$\delta z = \frac{\delta \xi}{Y_{zz}^{\circ}} \quad \dots(B.22)$$

El siguiente paso es resolver  $(Y)$  como función de  $\xi$  por sustitución de la ecuación (B.21) en la ecuación (B.15) o de otra manera de la ecuación (B.22) en la ecuación (B.16):

$$Y = Y^{\circ} + \frac{Y_z^{\circ}}{Y_{zz}^{\circ}} (d\xi) + \frac{1}{2} \frac{1}{Y_{zz}^{\circ}} (d\xi)^2 + \dots \quad \dots(B.23)$$

6:

$$Y = Y^{\circ} + \frac{\xi^{\circ}}{Y_{ZZ}^{\circ}} (d \xi) + \frac{1}{2} \frac{1}{Y_{ZZ}^{\circ}} (d \xi)^2 + \dots + \dots \text{(B.24)}$$

ahora se sustituyen las ecuaciones (B.24) y (B.21) en la ecuación de definición para  $\psi$  ecuación (B.4):

$$\psi = Y^{\circ} + \frac{\xi^{\circ}}{Y_{ZZ}^{\circ}} (\delta \xi) + \frac{1}{2} \frac{1}{Y_{ZZ}^{\circ}} (d \xi)^2 + \dots \xi (z^{\circ} \frac{\delta \xi}{Y_{ZZ}^{\circ}}) \dots \text{(B.25)}$$

$$\psi = Y^{\circ} - \xi z^{\circ} - \frac{1}{2} \frac{1}{Y_{ZZ}^{\circ}} (\delta \xi)^2 + \dots \dots \text{(B.26)}$$

la variable  $\xi$  en el segundo término de la ecuación (B.26) puede eliminarse con la siguiente ecuación:

$$\xi z^{\circ} = z^{\circ} \delta \xi + \xi^{\circ} z^{\circ}$$

la cual sustituye en la ecuación (B.26) para poder agrupar términos en  $d \xi$  que resulta de la transformada de la serie de Taylor para  $\psi$  en términos de  $\xi$ :

$$\psi = (Y^{\circ} - \xi^{\circ} z^{\circ}) + (1 - z^{\circ}) (\delta \xi) + \frac{1}{2} \left( - \frac{1}{Y_{ZZ}^{\circ}} (\delta \xi)^2 \right) + \dots \dots \text{(B.27)}$$

comparando término a término la ecuación (B.27) con la (B.18) se tiene que:

$$\psi^{\circ} = Y^{\circ} - \xi^{\circ} z^{\circ} \dots \text{(B.28)}$$

$$\psi_{\xi}^{\circ} = - z^{\circ} \dots \text{(B.29)}$$

$$\psi_{\xi \xi}^{\circ} = - \frac{1}{Y_{ZZ}^{\circ}} \dots \text{(B.30)}$$

la ecuación (B.28) es la ecuación (B.4) evaluada en  $z^{\circ}$ , la ecua-

ción (B.29) es la transformada de la derivada de primer orden, - mientras que la ecuación (B.18) es la transformada de la derivada parcial de segundo orden.

Considerando el caso de dos variables independientes  $z_1$  y  $z_2$  - se tiene que  $y = f(z_1, z_2)$ , la cual es transformada en:

$$\psi(\xi_1, z_2) = Y - \xi_1 z_1 \quad \dots (B.31)$$

por lo que se repite el procedimiento utilizado para una sola variable para llegar a la expresión siguiente:

$$\begin{aligned} \psi(\xi_1, z_2) = & (Y^\circ - \xi_1^\circ z_1^\circ) + (-z_1^\circ \delta \xi_1 + Y_{zz}^\circ \delta z_2) + \frac{1}{2} \left\{ -\frac{1}{Y_{zz}^\circ} (\delta \xi_1)^2 \right. \\ & + 2 \left( \frac{Y_{zz}^\circ}{Y_{z_1 z_1}^\circ} \right) (\delta \xi_1) (\delta z_2) \left. + \left( Y_{zzz_2}^\circ - \frac{(Y_{z_1 z_1}^\circ)^2}{Y_{z_1 z_1}^\circ} \right) (\delta z_2)^2 + \dots \right. \\ & \dots (B.32) \end{aligned}$$

la cual puede compararse con la siguiente expresión término a término:

$$\begin{aligned} \psi = & \psi^\circ + (\psi_\xi^\circ \delta \xi_1 + \psi_{z_2}^\circ \delta z_2) + \frac{1}{2} \psi_{\xi_1 \xi_1}^\circ (\delta \xi_1)^2 + 2 \psi_{\xi_1 z_2}^\circ \\ & (\delta \xi_1) (\delta z_2) + \psi_{z_2 z_2}^\circ (\delta z_2)^2 + \dots \quad \dots (B.33) \end{aligned}$$

resultando de dicha comparación lo siguiente:

$$\psi = Y - \xi_1 z_1 \quad \dots (B.34)$$

$$\psi_{\xi_1} = -z_1 \quad \dots (B.35)$$

$$\psi_{z_2} = Y_{zz} \quad \dots (B.36)$$

$$\psi_{\xi_1 \xi_1} = - \frac{1}{Y_{z_1 z_1}} \quad \dots (B.37)$$

$$\psi_{\xi_1 z_2} = \frac{Y_{z_1 z_2}}{Y_{z_1 z_1}} \quad \dots (B.38)$$

$$\psi_{z_2 z_2} = Y_{z_2 z_2} - \frac{(Y_{z_1 z_2})^2}{Y_{z_1 z_1}} \quad \dots (B.39)$$

donde las tres últimas ecuaciones son las transformaciones de las derivadas de parciales de segundo orden.

Los resultados anteriores son válidos para el caso de dos variables independientes, y para un caso más general  $y(z_1, z_2, \dots, z_n)$  una relación más es obtenida.

## APENDICE C.

### MODELO DE BOSTON Y BRITT .

Las ecuaciones requeridas para describir completamente el flash a tres fases son las ecuaciones (3.1), (3.2), (3.6), (3.7), (3.8), (3.9) y (3.10) y una ecuación que describa el balance de energía.

Estas ecuaciones constituyen un total de  $3N+4$  ecuaciones y de acuerdo con la regla de las fases, se requiere  $3N+6$  variables para describir completamente el sistema, de lo cual quedan 2 grados de libertad para especificar el sistema. Si  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $x_{i1}$ ,  $x_{i2}$  y "y" son elegidas para ser las cantidades calculadas, entonces los dos grados de libertad pueden seleccionarse entre las cuatro variables restantes: V, T, P y Q.

Las dos cantidades cualquiera pueden especificarse arbitrariamente y las otras dos pueden ser determinadas para satisfacer el sistema de ecuaciones descrito. Los seis tipos de flash que representan todas las combinaciones posibles de las cantidades especificadas son listadas en la Tabla (C.1).

Para cualquiera de los tipos de flash, el algoritmo presenta las siguientes características:

- 1.- El algoritmo exhibe eficiencia y convergencia estable para un rango grande de sistemas sin manipular parámetros de convergencia.
- 2.- Se tiene una eficiencia mayor para problemas difíciles que la que presentan los modelos convencionales de este tipo.
- 3.- No se requiere proporcionar estimados iniciales de composición de vapor y líquido y además el algoritmo es relativamente insensible a estimados iniciales de T y P.
- 4.- La convergencia es alcanzada rápidamente cuando los cálculos

reinician de la solución encontrada en una convergencia a diferentes condiciones que las que se requieren. Esto es porque las variables de iteración son escogidas para ser independientes tanto como sea posible de la presión y la temperatura.

5.- El algoritmo es apropiado especialmente para usarse en sistemas de simulación de procesos.

TABLA C.1) TIPOS DE OPERACIONES FLASH EN EQUILIBRIO L L V.

Tipo de flash	Cantidades especificadas	Cantidades calculadas
I	Q,P	T,V
II	Q,T	V,P
III	Q,V	T,P
IV	V,T	P,Q
V	V,P	T,Q
VI	T,P	V,Q

Las modificaciones que presenta el algoritmo con respecto a los algoritmos convencionales son los siguientes: se reemplaza (x) y (y) con variables de iteración con (K) aunque se tiene una fuerte dependencia con respecto a la temperatura.

Otra modificación se elige con la idea de transformar reduciendo tanto como sea posible la dependencia de las variables primitivas (T,P, composiciones tanto del vapor como del líquido). Por lo tanto la dependencia de la temperatura es eliminada virtualmente usando volatilidades relativas y definiendo los siguientes parámetros de volatilidad:

$$u = \ln (K_i/K_b) \quad \dots (C.1)$$

donde  $K_b$  es la razón de equilibrio de referencia definido como

un promedio de la forma:

$$\ln K_b = \sum w_i \ln K_i \quad \dots (C.2)$$

la dependencia de  $K_b$  con respecto a la temperatura está dada tal y como se muestra en la ecuación (3.54) por:

$$\ln K_b = A + B \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad \dots (3.54)$$

donde  $T^*$  es una temperatura de referencia.

El balance de masa por componente y las ecuaciones de equilibrio de fases son escritas en términos de componentes y flujos de las fases:

$$l_i + v = f_i \quad \dots (C.3)$$

$$u_i/v = K_b \exp u_i l_i/L \quad \dots (C.4)$$

definiendo una nueva variable  $O$  por:

$$O = K_b V / (K_b V + K_b^0 L) \quad \dots (C.5)$$

definiendo a  $p_i$  como:

$$p_i = l_i / (l_i - O) \quad \dots (C.6)$$

reescribiendo la ecuación constitutiva:

$$\sum_i x_i = \sum_l y_l \quad \dots (C.7)$$

en términos de componentes y flujos de fase e introduciendo las nuevas variables,  $K_b$  puede resolverse directamente en términos de  $p$ 's:

$$K_b = \frac{\sum p_i}{\sum p_i} \exp u_i \quad \dots (C.8)$$

para  $\theta = 0$  la ecuación (C.8) resulta ser:

$$K_b = \frac{\sum f_i}{\sum f_i} \exp u_i \quad \dots (C.9)$$

$$K_b = \left( \frac{\sum (f_i / \exp u_j)}{\sum f_i} \right) \quad \dots (C.10)$$

lo cual corresponde al punto de rocío de la alimentación.

Para un dado valor de  $\theta$ , la  $p$ 's pueden calcularse de la ecuación (C.7);  $K_b$  puede calcularse directamente de la ecuación (C.8) y  $T$  puede calcularse de la ecuación (3.54).

Las fracciones mol disponibles de las  $p$ 's son:

$$x_i = p_i / \sum p_j \quad \dots (C.11)$$

$$y_i = \frac{p_i \exp u_i}{\sum p_j \exp u_j} \quad \dots (C.12)$$

usando estos valores de  $T$ ,  $(y)$  y  $(x)$ , las entalpias del líquido y el vapor  $h$  y  $H_V$  pueden evaluarse. La fracción del líquido puede obtenerse de la ecuación siguiente:

$$\alpha = (1-R) \sum p_i \quad \dots (C.13)$$

la ecuación del balance de energía es:

$$(L/F) (\Delta h_V - \Delta h_L) - \sum Z_i H^o V_i - H_V + H_F + Q = 0 \quad \dots (C.14)$$

en donde para el vapor se obtiene:

$$H_V = C_p \frac{T_c}{P_c} \frac{T_r (D/T_r^{0.5})}{P_c T_r^* (D/T_r^{0.5})} \quad \dots (C.15)$$

y donde:

$$T_c = \sum_L y_i T_{ci}$$

los coeficientes  $C_p$  y  $D$  dependen muy débilmente de  $T$ .

Para el líquido se tiene:

$$h_L = E_a + E_b (T - T^*) \quad \dots(C.16)$$

los coeficientes  $E_a$  y  $E_b$  son análogos a  $C_p$  y  $D$ .

El modelo actual de entalpia de vapor es una combinación lineal de la forma:

$$\Delta H_V = \sum_L y_i H_{V_i} \quad \dots(C.17)$$

y para la entalpia del líquido se tiene:

$$\Delta h_L = \sum_L x_i h_i - h^o + E \quad \dots(C.18)$$

El algoritmo es el siguiente:

- 1.- Suponer  $U, A, B, C, D, E, F$
- 2.- Suponer  $O$ .
- 3.- Calcular  $P; K_b, T, x, y, L$  usando las ecuaciones (C.6) a (C.11).
- 4.- Calcular  $T_c, T_c/P_c, H_V, h_L$  usando las ecuaciones (C.13) a (C.17).
- 5.- Calcular  $H_V^o$ .
- 6.- Calcular  $y_i$  usando la ecuación (C.7).
- 7.- Suponer un nuevo valor de  $O$  y regresar al paso 3 hasta que se cumpla la convergencia deseada.
- 8.- Calcular  $V$  usando la ecuación  $L + V = F$
- 9.- Calcular  $K, H_V, h_L$ , usando modelos actuales.
- 10.- Suponer nuevos valores de  $U, A, C, E$  (y  $B, D$  y  $F$  solo para la pri

mera iteración) y regresar al paso 2 hasta llegar a la convergencia.

Este algoritmo aplica solamente a sistemas de flasheo de una etapa.

### ALGORITMO HEURISTICO DE SHAH (1980).

En este algoritmo se desarrolla la prueba de estabilidad de tres maneras:

- A) La estabilidad del sistema teniendo una fase líquida puede ser determinada examinando solo la fase líquida, ya que en la fase vapor todos los componentes son completamente miscibles y no es posible reducir la energía libre a menos que tenga una transferencia de masa a través de una región interfacial lo cual conduce a un caso que no es el objeto de estudio de este algoritmo. Por tanto se considera que la energía libre de la fase vapor en un sistema alternativo, debe ser la misma que en el sistema original o sea que la fase vapor es estable.

De acuerdo con lo anterior el análisis de energía libre se desarrolla examinando unicamente a la fase líquida.

Si es posible formar una mezcla de dos fases líquidas con una energía libre menor que la fase líquida original, entonces esta última es inestable. En la Figura (C.1) se observa de manera gráfica el desarrollo de la prueba de estabilidad en el equilibrio LV.

Si se considera la estabilidad absoluta un subcaso de la estabilidad intrínseca, entonces para un sistema multifase, multicomponente las condiciones necesarias y suficientes para la estabilidad absoluta son que cada fase deberá ser absolutamente estable; y cada interfase deberá ser absolutamente estable.

PRUEBA DE ESTABILIDAD DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

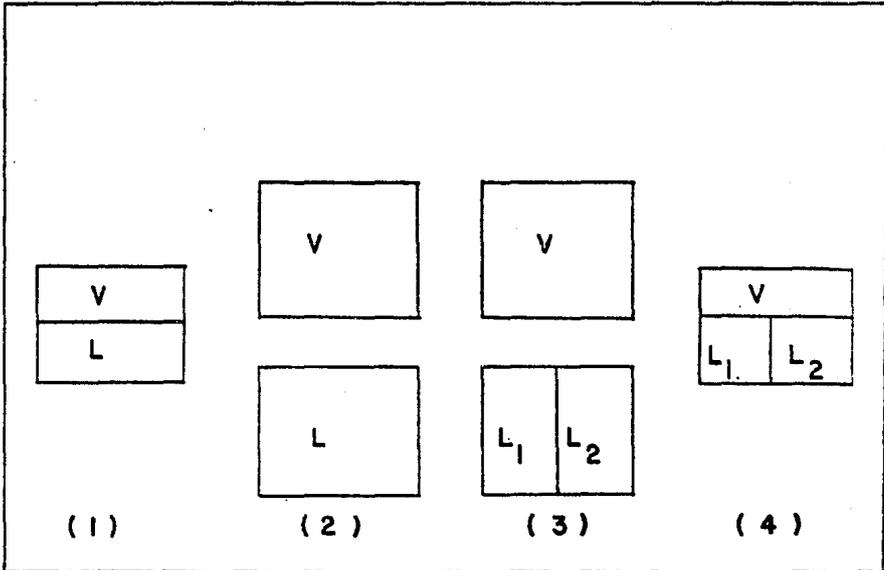


Fig. C-1

- B) La inestabilidad es detectada de la fase líquida original por la separación de esta en un par de fases líquidas que no se encuentran necesariamente en equilibrio pero que no violan las restricciones del balance de masa y que además tienen una energía libre más baja que la de la fase original.

Un estado en donde no haya equilibrio y a la vez presente una energía libre baja, puede ser encontrado con relativa facilidad pero no es así cuando se trata de encontrar el estado de equilibrio.

- c) El algoritmo de separación de fases permite a una región de baja energía libre ser encontrada fácilmente y prevenir la convergencia a una solución trivial cuando la fase líquida es inestable, mediante la generación de un estimado inicial del líquido separado.

El coeficiente de actividad de un componente en una mezcla, usualmente tiene un valor máximo cuando la fracción mol de dicho componente es infinitamente pequeña en la solución. A esto se le conoce como el "coeficiente de dilución infinita".

La pseudo-actividad de dilución infinita de un componente en una solución dada está definida como el producto entre el coeficiente de actividad de dilución infinita del componente y la fracción mol correspondiente. La fracción mol del componente es una medida de la disponibilidad del mismo, y la inversa del coeficiente de actividad de dilución infinita es una medida indirecta de la solubilidad del componente en el resto de la solución.

Un componente con la máxima pseudoactividad de dilución infinita tendrá la tendencia a marcar una separación de fase líquida, siendo el criterio usado para la elección del estimado inicial del líquido.

B I B L I O G R A F I A

## BIBLIOGRAFIA.

### LIBROS.

- 1) Baker L.  
Gibbs energy analysis of phase equilibria.  
S.P.E.J. Oct. 731 - 739, (1982).
- 2) Henley E.J., E.M. Rosen  
Material and energy balance computations.  
John Wiley, (1969).
- 3) Henley E.J., and Seader.  
Equilibrium stage separations in chemical engineering.  
U.S.A., John Wiley and Sons INC., (1981).
- 4) Model M. and Reid R.C.  
Thermodynamics and its applications.  
Englewood N.J. Prentice Hall, (1974).
- 5) Prausnitz, J.M.  
Molecular Thermodynamics of fluid phase equilibria.  
U.S.A., Prentice Hall, INC., (1969).
- 6) SIMSCI process.  
Technical bulletin No. 18.  
Simulation sciences INC., (1982).

### REVISTAS.

- 1) Adachi Y.  
Three parameter equations of state fluid phase equilibria.  
Fluid phase equilibria 13, 133 -142, (1983).
- 2) A.S. Teja and Peter Rice.  
A multifluid corresponding states principle for the thermodynamic properties of fluid mixtures.  
Chem. Eng. Sc., 26, 1- 6, (1981).
- 3) A.S. Teja and N.C. Patel.  
A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures.  
Chem. Eng. Sc., 3 (3), 463- 473, (1982).
- 4) Baker L.  
Gibbs energy analysis of phase equilibria.  
S.P.E. Journal, Oct. 731 - 739 (1982).

- 5) Beegle, Modell and Reid.  
Legendre transformations and their application in thermodynamics.  
AIChE Journal, 20, 1194, (1974).
- 6) Beegle, B.L. Modell and Reid.  
Thermodynamics stability criterion for pure substances and mixtures,  
AIChE Journal, 20, 1200, (1974).
- 7) Benjamin Y. Lu, Paul Yu and A.H. Sugie.  
Prediction of vapor liquid liquid equilibria by means of a modified  
Regula Falsi method.  
Chem. Eng., 29, 321-326, (1974).
- 8) Boston J.F. and Britt.  
A radically different formulation and solution of the single stage  
flash problem.  
Comp. Chem. Eng., 2, 109-122, (1978).
- 9) Boyd George, L.P. Brown, C.H. Farmer, Paul Buthod and Manning.  
Computation of multicomponent multiphase equilibrium.
- 10) Cavalloti P.  
Calculation of multicomponent multiphase equilibria.  
Chem. Eng. Sc., 35, 2297-2304, (1980).
- 11) Claudio Mauri  
Unified procedure for solving multiphase multicomponent vapor li  
quid equilibrium calculation.  
Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 19, (3), 482-489, (1980).
- 12) D.D. Fusell and J.L. Yanosik.  
An iterative sequence for phase equilibria calculations incorpora  
ting the Redlich Kwong equation of state.  
Soc. of Petroleum Eng. Journal, Jun., 173-180, (1978).
- 13) D.S.H. Wong and Stanley and Seader.  
Vapor liquid equilibrium calculations by use of a generalized co  
rresponding states principles.  
Ind. Eng. Chem. Fund., 23, 45-49, (1984).
- 14) D. Yu Peng and D.B. Robinson.  
Two and three phase equilibrium calculations for systems containing  
water.  
The Canadian J. Chem. Eng., 54, Dec., 467-470, (1974).
- 15) D. Yu Peng and D.B. Robinson.  
A new two constant equation of state.  
Ind. Eng. Chem. Fund., 15(1), 59-64, (1976).
- 16) Gautam R. y Seider.  
Computation of phase and chemical equilibrium. Part I, II y III.  
AIChE. J. , 52, 991-1014, (1979).
- 17) Heider S.  
Calculations of the thermodynamics properties from a modified Redlich  
Kwong equation of state.  
Chem. Eng. J., 11, 183-190, (1976).

- 18) Heidemann R.  
The criteria for thermodynamic stability,  
AIChE Journal, 21, 824-826, (1975).
- 19) Heidemann R.  
Predict three phase equilibria.  
Hyd. Proc., Nov., 467-470, (1974).
- 20) Heidemann R. et. al.  
Computation of multiphase equilibrium for compositional simulation.  
Soc. Petroleum Eng. J., Feb., 61-68, (1982).
- 21) J.B. Boston and R.L. Fournier.  
A quasi Newton algorithm for solving multiphase equilibrium flash problems.  
Chem. Eng. Commun., 8, 305-326, (1981).
- 22) L.B. Adier, H. Ozkardesh and W.C. Schreiner.  
These equations predict equilibria.  
Hyd. Proc., 47(4), 145-149, (1968).
- 23) L.T. Fussell and D.D. Fussell.  
An iterative technique for compositional reservoir models.  
Soc. of Petroleum Eng. J., Aug., 211-220, (1979).
- 24) L.X. Nghiem, K. Aziz and Y.K. Li.  
A robust iterative method for flash calculations using the Soave Redlich Kwong or the Peng Robinson equation of state.  
Soc. of Petroleum Eng. J., Jun., 521-530, (1983).
- 25) M.J. Leach.  
An approach to multiphase vapor liquid equilibria.  
Chem. Eng., 137-140, (1979).
- 26) Michelsen M.L.  
The isothermal flash problem.  
Fluid Phase equilibria, 9, 1-19, (1982).
- 27) Michelsen M.L.  
The isothermal flash problem. Part II phase split.  
Fluid phase equilibria, 9, 21-40, (1982).
- 28) Ohanomah M.O.  
Computation of multicomponent phase equilibria.  
Computers and Chem. Eng., 8, 147-156, (1984).
- 29) Schmidt and H. Wenzel.  
A modified Van der Waals type equations of state.  
Chem. Eng. Sc., 35, 1503, (1980).
- 30) Schmidt G.  
Estimation of critical data by equation of state.  
Canadian J. of Chem. Eng., 59, 527-531, (1981).
- 31) Soares E.M. and Medina A.G.  
Three phase flash calculation using free energy minimization.  
Chem. Eng. Sc., 37, 521-528, (1982).

- 32) Teja A.  
The applications of a generalice equation of state two the corre  
lation an predictions of phase equilibria.  
Chem. Eng. Commun., 13, 39-53, (1981).
- 33) Wenzel H.  
Calculation of vapor liquid equilibria of associated systems by  
an equation of state.  
Fluid Phase Equilibria, 9, 2-25-2-66, (1981).