



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"ZARAGOZA"**

**"WINFASE": PAQUETE DE CALCULO DE EQUILIBRIO ENTRE
FASES DE MEZCLAS MULTICOMPONENTES**

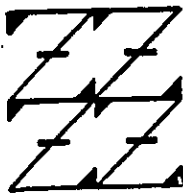
T E S I S
PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
ALICIA GUADALUPE BALLEZA MEJIA



DIRECTOR: DR. CARLOS LIRA GALEANA

U.N.A.M.

FES
ZARAGOZA



LO HUMANO ES
DE NUESTRA SUPERACION

MEXICO, D. F.

280678

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central

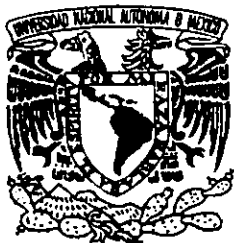


UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES
ZARAGOZA

JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA

OFICIO: FESZ/JC/Q/009/2000

ALUMNA: BALLEZA MEJIA ALICIA GUADALUPE

P r e s e n t e.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

<i>Presidente:</i>	<i>I.Q. Flora Antor Hernández</i>
<i>Vocal:</i>	<i>Dr. Carlos Lira Galeana</i>
<i>Secretario:</i>	<i>I.Q. José Antonio Zamora Plata</i>
<i>Suplente:</i>	<i>I.Q. Bernardo Carreón Calderón</i>
<i>Suplente:</i>	<i>I.Q. Ana Lidia Tlapanco Godar</i>

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

México, D. F., 6 de Abril del 2000.

ING. ARTURO E. MENDEZ GUTIERREZ
JEFE DE LA CARRERA

*“Los ideales que han iluminado mi camino, y una
y otra vez me han infundido valor para
enfrentarme a la vida con ánimos, han sido
la bondad, la belleza y la verdad”*

Albert Einstein

AGRADECIMIENTOS

Dedico este trabajo a mi madre por su apoyo, amor y entrega durante todo este tiempo y a la memoria de mi Tío José Antonio quien me expreso el más bello sentimiento "su amor" y gracias a su valentía superé muchos momentos. Vives en mí, te quiero.

A mi padre Daniel y hermanos: Daniel y Humberto por apoyarme, quererme y preocuparse por mí.

A mis abuelos Enrique Balleza e Isabel Díaz.[†]

A mis amigos y amistades que me impulsaron a seguir adelante

A la FES "Zaragoza", a los maestros que han contribuido en mi formación y en especial a la Ing. Flora Antor Hernández y al Ing. Arturo E. Méndez Gutiérrez por su apoyo en la pequeña adversidad que se situó para la culminación de este trabajo y a quienes dedico estas palabras

"Estoy dispuesta a ir donde sea con tal de que sea ¡adelante!"

David Livingstone

Al Instituto Mexicano del Petróleo por todas las facilidades otorgadas durante la realización de este trabajo, especialmente al Dr. Carlos Lira Galeana quien me brindo su amistad, me enseñó a desarrollarme en el ambiente profesional y sobre todo por el inmenso apoyo para concluir esta tesis.

*El mejor modo de prepararse para el mañana es
concentrarse con toda la inteligencia,
todo el entusiasmo, en hacer soberbiamente
hoy el trabajo de hoy...*

CONTENIDO

	Página
CAPÍTULO I	
ANTECEDENTES DE EQUILIBRIO ENTRE FASES	
1.1	Naturaleza del Equilibrio Termodinámico 2
1.2	Criterios de Equilibrio Físico 3
1.3	Regla de las Fases de Gibbs 4
1.4	Equilibrio entre Fases a Alta Presión 6
CAPÍTULO II	
ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS	
2.1	Ecuación de Van der Waals 9
2.2	Otras Ecuaciones de Estado 12
2.3	Algoritmos desarrollados para Ecuaciones de Estado Cúbicas 12
	(SRK, PR)
2.3.1	Ecuación de Redlich-Kwong 12
2.3.2	Ecuación de Soave 14
2.3.3	Ecuación de Peng-Robinson 16
CAPÍTULO III	
PROCEDIMIENTOS DE CÁLCULO	
3.1	Método de Substitución Sucesiva (ecuación de Rachford Rice) 19
3.2	Estimación inicial 27
3.3	Substitución Directa Acelerada 28
3.4	Métodos de Segundo Orden 31
3.5	Estrategia de un Algoritmo Flash 34
3.6	Análisis <i>Plano Tangente</i> 35
3.7	Localización del punto mínimo de TM 38
3.8	Substitución sucesiva para la minimización TM 39
3.9	Modelos Híbridos 40
3.10	Equilibrio líquido-líquido 41
3.11	Cálculo Flash Isotérmico Multifásico 41
3.11.1	Substitución Sucesiva 41
3.11.2	Fases Puras y Sólidas 45
3.11.3	Aceleración de la substitución sucesiva 46
3.12	Minimización de la Energía de Gibbs por Métodos de Segundo 46
	Orden
3.13	Análisis de Estabilidad 48

3.14	Selección de las estimaciones iniciales para el análisis de estabilidad	48
3.15	Selección de las composiciones en una fase de prueba	50
3.16	Sistemas cerca de Regiones Críticas	52

CAPÍTULO IV

PAQUETE DE COMPUTO “*WINFASE*”

4.1	Objetivo	54
4.2	Alcances	54
4.3	Menú <u>Archivo</u>	57
4.3.1	Imprimir resultados	57
4.4	Menú <u>Entrada de Datos</u>	57
4.4.1	Introducción de Componentes	57
4.4.2	Introducción de la Ecuación de Estado	59
4.5	Menú <u>Ver</u>	60
4.6	Menú <u>Tipo de Cálculos</u>	61
4.6.1	Cálculo de Puntos Críticos de Mezclas Multicomponentes	61
4.6.2	Cálculo Flash Isotérmico a T y P	62
4.6.3	Cálculo de Envolventes de Fases Líquido-Vapor de Mezclas Multicomponentes	65
4.7	Menú <u>Herramientas</u>	69
4.8	Menú <u>Ayuda</u>	70

CAPÍTULO V

EJEMPLOS DE APLICACIÓN EN MEZCLAS MULTICOMPONENTES

5.1	Cálculos de Puntos Críticos y Envolvente entre Fases para Mezclas Multicomponentes	79
5.2	Cálculo Flash Isotérmico a P y T	86

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	103
--------------------------------	-----

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	105
----------------------------	-----

LISTA DE FIGURAS

	DESCRIPCIÓN	Página
CAPÍTULO I		
	ANTECEDENTES DE EQUILIBRIO ENTRE FASES	
1.1	Diagrama de fases para un material puro	5
1.2	Niveles de presión para procesos naturales y químicos	7
 CAPÍTULO III		
	PROCEDIMIENTOS DE CÁLCULO	
3.1	Mezcla de 7 componentes con composición: C_1 : 94.3%, C_2 : 2.7%, C_3 : 0.74%, C_4 : 0.49%, C_5 : 0.27%, C_6 : 0.10% y N_2 : 1.4% a 200K y 45ATM	25
3.2	Ejemplo de la Fig. 3.1 con extrapolación después de cada 5 iteraciones de Substitución Sucesiva	29
3.3	Estimación del valor propio dominante vs número de iteraciones	31
3.4	Energía libre de Gibbs para una mezcla de C1 y H2S @ 190 K, 40 ATM	52
 CAPÍTULO IV		
	PAQUETE DE COMPUTO "WINFASE"	
4.1	Ventana de presentación del programa " <i>Winfase</i> "	53
4.2	Ventana principal del programa " <i>Winfase</i> "	55
4.3	Ventana que muestra la alimentación de componentes	58
4.4	Ventana que muestra la alimentación de la composición	58
4.5	Ventana mostrada cuando existe error en la composición de la mezcla	59
4.6	Ventana para la selección de la Ecuación de Estado	60
4.7	Ventana que muestra los datos de la mezcla a calcular	60
4.8	Ventana mostrada cuando no existen datos de la mezcla	61
4.9	Ventana mostrada cuando " <i>Winfase</i> " terminó de resolver el problema	62
4.10	Ventana que muestra los resultados del cálculo para puntos críticos de una mezcla multicomponente	62
4.11	Ventana que muestra la introducción de las condiciones del Flash	63
4.12	Mensaje que muestra la ausencia de datos	63
4.13	Ventana que muestra los resultados del cálculo flash de una mezcla multicomponente	64
4.14	Ventana que muestra la composición de la mezcla del Flash	64
4.15	Mensaje que explica el tipo de fase presente en la mezcla	65

4.16	Ventana que despliega los datos faltantes para el cálculo de la envolvente de fases	66
4.17	Ventana que muestra los resultados del cálculo de la envolvente entre fases	67
4.18	Ventana que muestra la envolvente entre fases en sistema internacional	67
4.19	Ventana que muestra la envolvente entre fases en sistema inglés	68
4.20	Ventana que muestra la envolvente entre fases en sistema MKS	68
4.21	Ventana de conversiones (Versión 4.08 Copyright © 1996-98 by Joshua F. Madison)	
4.22	Ventana que muestra la calculadora	69
4.23	Ventana introductoria al programa " <i>Winfase</i> "	71
4.24	Ventana que muestra los componentes del programa " <i>Winfase</i> "	72
4.25	Ventana que muestra el banco de datos utilizado por " <i>Winfase</i> "	73
4.26	Ventana introductoria a las ecuaciones de estado utilizadas por " <i>Winfase</i> "	74
4.27	Ventana que muestra los parámetros y reglas de mezclado para la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong	75
4.28	Ventana que muestra los parámetros y reglas de mezclado para la ecuación de estado Peng-Robinson	76
4.29	Ventana ilustrativa que muestra las reglas de mezclado	77
4.30	Ventana que muestra la finalidad del paquete " <i>Winfase</i> "	77

CAPITULO V

EJEMPLOS DE APLICACIÓN EN MEZCLAS MULTICOMPONENTES

5.1	Puntos Críticos calculados mediante paquete " <i>Winfase</i> "	80
5.2	Puntos Críticos calculados mediante el simulador Hysys	81
5.3	Envolvente entre Fases calculado mediante paquete " <i>Winfase</i> "	82
5.4	Envolvente entre Fases calculado mediante paquete " <i>Winfase</i> " mostrado en el Sistema Internacional	83
5.5	Envolvente entre Fases calculado mediante simulador Hysys	84
5.6	Comportamiento de la Envolvente entre Fases de la mezcla de 7 componentes con composición: C ₁ : 94.3%, C ₂ : 2.7%, C ₃ : 0.74%, C ₄ : 0.49%, C ₅ : 0.27%, C ₆ : 0.10% y N ₂ : 1.4%, con los simuladores Hysys y " <i>Winfase</i> "	85
5.7	Flash Isotérmico. Separación 100% Vapor	87
5.8	Separación 100% Vapor, en fracción mol	88
5.9	Composición del Vapor en fracción mol, mediante el simulador Hysys	88
5.10	Propiedades del vapor, mediante el simulador Hysys	89
5.11	Flash Isotérmico. Separación 100% Líquido	90
5.12	Separación 100% Líquido, en fracción mol	91
5.13	Composición del Líquido en fracción mol, mediante el simulador Hysys	92
5.14	Propiedades del Líquido, mediante el simulador Hysys	92
5.15	Flash Isotérmico. Separación Líquido-Vapor	94

5.16	Separación de la mezcla Líquido-Vapor, en fracción mol	95
5.17	Separación de la mezcla Líquido-Vapor en fracción mol, mediante el simulador Hysys	96
5.18	Propiedades de la mezcla Líquido-Vapor , mediante el simulador Hysys	96
5.19	Flash Isotérmico. Separación Líquido-Líquido-Vapor	99
5.20	Separación de la mezcla Líquido-Líquido-Vapor, en fracción mol	100
5.21	Separación de la mezcla Líquido-Líquido-Vapor en fracción mol, mediante el simulador Hysys	101
5.22	Propiedades de la mezcla Líquido-Líquido-Vapor, mediante el simulador Hysys	101

LISTA DE TABLAS

	DESCRIPCIÓN	Página
CAPÍTULO II		
	ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS	
2.1	Parámetros para algunas ecuaciones de estado cúbicas	10
CAPÍTULO III		
	PROCEDIMIENTOS DE CÁLCULO	
3.1	Iteraciones del Método de Substituciones Sucesivas para reducir el error en la fracción vaporizada a 10^{-6}	26
CAPÍTULO IV		
	PAQUETE DE COMPUTO “ <i>Winfase</i> ”	
4.1	Lista de componentes	59
CAPITULO V		
	EJEMPLOS DE APLICACIÓN EN MEZCLAS MULTICOMPONENTES	
5.1	Banco de Datos de Hidrocarburos manejados por el paquete “ <i>Winfase</i> ”	79

NOMENCLATURA

A	Energía libre de Helmholtz
c_i	Constante en la ec. (3.22)
E_i	Parámetro definido en la ec. (3.1.11)
e	Error en la vaporización v , de un ciclo iterativo
f_i	Fugacidad del componente " i "
G	Energía libre de Gibbs
g_i	Función error del equilibrio termodinámico para el componente " i "
J^A	Jacobiano aproximado
J^E	Jacobiano exacto
K_i	Factor de equilibrio para el componente " i "
M	Función de J^A y J^E , ec. (3.21)
n	Número de componentes en la mezcla
P	Presión
P_c	Presión crítica
s_i	Parámetro definido en la ec. (3.38)
R	Constante del gas ideal
T	Temperatura
T_c	Temperatura crítica
$TPD_{(w)}$	Función Plano Tangente a la composición w
w	Composición de la fase de prueba
W	Función de la composición w
x_i	Fracción molar del componente " i ", fase líquida
y_i	Fracción molar del componente " i ", fase vapor
z_i	Fracción molar en una mezcla combinada

Subíndices

i, j, k Índice de componentes

Letras Griegas

β	Relación de vaporización V/F
λ	Valor propio ó eigenvalor
δ_k	Diferencia entre iteraciones
Φ	Función de la derivada composicional del coeficiente de fugacidad del componente " i " con respecto al número de moles del componente " j "

RESUMEN

La materia, sea pura o en mezclas, se encuentra en la naturaleza en tres estados de agregación (sólido, líquido o gas) conocidos como *fases*. El objetivo de esta tesis fue desarrollar un paquete de cómputo en plataforma "Windows", llamado "**Winfase**" para calcular el equilibrio termodinámico en mezclas multicomponentes; que es una herramienta de uso general tanto para el alumnado como profesorado de 7° semestre de la carrera de *Ingeniería Química* y que les permite obtener resultados de forma confiable, fácil e inmediata. El programa determina la distribución y composición de las fases en equilibrio (hasta 2 y 3 fases coexistentes) a partir de la composición global de la mezcla y de las condiciones de presión y temperatura (hasta 1500 *ATM* y 1000 *K*). El programa calcula también la envolvente entre fases, así como el punto crítico del sistema.

En la actualidad, la disponibilidad de paquetes comerciales de cómputo eficientes para el cálculo del equilibrio entre fases es razonablemente buena. No obstante, dichos paquetes están limitados generalmente al cálculo exclusivo del equilibrio líquido - vapor de mezclas, sin que se puedan resolver los problemas potenciales del equilibrio líquido - líquido - vapor, el punto crítico del sistema o, con mucho menos frecuencia, la predicción completa de la(s) envolvente(s) de fase de estos sistemas. A pesar de la actual existencia de plataformas de presentación del tipo "Windows", la mayoría de los paquetes existentes no incorporan dichas plataformas de administración en los cálculos y en su caso, los programas que lo hacen resultan caros y en idioma inglés.

El programa "**Winfase**" desarrollado en ambiente Windows, de uso amigable para el no-especialista, utiliza las ecuaciones de estado de Soave-Redlich-Kwong ó Peng-Robinson, ya que son modelos apropiados para dar respuestas a problemas industriales del petróleo y generadas para resolver problemas de mezclas de hidrocarburos (substancias aproximadamente esféricas); así como balances de materia y relaciones de equilibrio físico (análisis de estabilidad termodinámica) en la realización de los cálculos. "**Winfase**" maneja en su banco de datos como máximo 15 componentes.

En este trabajo se realizaron los tres tipos de cálculos que forman parte del programa "**Winfase**", para ello se emplearon datos experimentales y se realizó una comparación con el simulador HYSYS Ver. 1.2.4 (1997). Los ejemplos de aplicación fueron:

- a) Cálculo de Puntos Críticos para Mezclas Multicomponentes:
Número de componentes: 7
Metano, Etano, Propano, n-Butano, n-Pentano, n-Hexano y Nitrógeno
Ecuación de Estado empleada: SRK
Fracción vapor: 1.0

b) Cálculo de la Envolvente entre Fases de Mezclas multicomponentes
Número de componentes: 7
Metano, Etano, Propano, n-Butano, n-Pentano, n-Hexano y Nitrógeno
Ecuación de Estado empleada: SRK
Fracción vapor: 1.0

c) Cálculo del Flash Isotérmico a P y T .

Caso 1:

Número de componentes: 6
Metano, Etano, Propano, n-Butano, n-Pentano y Nitrógeno
Ecuación de Estado empleada: SRK
Fracción vapor: 1.0
Flash isotérmico @ $T = 435K$ y $P = 12ATM$

Caso 2:

Número de componentes: 6
Metano, Etano, Propano, n-Butano, n-Pentano y Nitrógeno
Ecuación de Estado empleada: SRK
Fracción líquida: 1.0
Flash isotérmico @ $T = 125K$ y $P = 5ATM$

Caso 3:

Número de componentes: 7
Metano, Etano, Propano, n-Butano, n-Pentano, n-Hexano y n-Heptano
Ecuación de Estado empleada: SRK
Separación Líquido-Vapor
Flash isotérmico @ $T = 350K$ y $P = 5.8ATM$

Caso 4:

Número de componentes: 15
Metano, Etano, Propano, iso-Butano, n-Butano, iso-Pentano, n-Pentano, n-Hexano, n-Heptano, n-Octano, n-Nonano, Agua, Nitrógeno, Bióxido de Carbono y Sulfuro de Hidrógeno.
Ecuación de Estado empleada: PR
Separación Líquido-Líquido-Vapor
Flash isotérmico @ $T = 350K$ y $P = 5.8ATM$

INTRODUCCIÓN

La importancia durante las últimas tres décadas del uso de las ecuaciones de estado como modelo de predicción de equilibrio de fases es muy relevante, ya que para la determinación de propiedades termodinámicas así como para el cálculo de balances de materia es fundamental. De aquí la importancia de elaborar programas de cálculo que cuenten con la versatilidad, flexibilidad y facilidad para la ejecución de los mismos; utilizando para ello una interfase amigable, permitiendo así el cálculo de equilibrio líquido-vapor y en ocasiones hasta la presencia de tres fases fluidas a las condiciones de proceso.

Las Ecuaciones de Estado (EOS) son una herramienta importante en la práctica de la ingeniería química ^(1,2) donde pueden ser usadas para correlacionar y/o predecir propiedades termodinámicas y representar el comportamiento de fases ^(3,4) de fluidos puros y mezclas en un amplio intervalo de temperatura y presión. Lo anterior es de gran interés en el diseño, simulación, síntesis y optimización de procesos. Existen muchas EOS ^(5, 6, 7) y solamente pocas son utilizadas ampliamente. Éstas tienen el compromiso entre la simplicidad y otras consideraciones como precisión y confiabilidad.

Desde la época de Van der Waals (VdW) ⁽⁸⁾ muchas EOS han sido propuestas para la representación de las propiedades volumétricas (PvT) de líquidos puros. Estas ecuaciones han ido aumentando su complejidad, desde expresiones simples conteniendo dos o tres parámetros ^(5, 9, 10) hasta formas complicadas conteniendo más de 50 parámetros ⁽⁶⁾. Lo anterior es debido a que es difícil obtener formas generalizadas de esas ecuaciones para cálculos de mezclas, además de la dificultad de determinar esos parámetros para un sin número de fluidos. El uso de ecuaciones cúbicas de estado simples, representa una combinación satisfactoria entre el compromiso de la exactitud y la velocidad de los cálculos.

Probablemente las EOS cúbicas más exitosas para el cálculo de equilibrio de fases han sido las propuestas por Soave-Redlich-Kwong ⁽⁵⁾ (EOS-SRK) y Peng-Robinson ⁽⁵⁾ (EOS-PR). Ambas ecuaciones establecen un valor fijo del factor de compresibilidad crítica y como resultado, las densidades predichas del líquido saturado y las predichas del volumen crítico difieren considerablemente de los valores experimentales; especialmente para aquellas sustancias cuyas compresibilidades críticas son significativamente diferentes de los valores fijados por esas ecuaciones. Una de las ecuaciones que no tiene un valor fijo del factor de compresibilidad es la ecuación de Patel-Teja ⁽⁷⁾ (EOS-PT). Esta ecuación de estado (EOS) reproduce las buenas características de la EOS-SRK y la EOS-PR, y mejora algunas limitaciones de esas ecuaciones para las predicciones de fluidos polares. Aún así la EOS-PT no predice correctamente la densidad del líquido saturado, así como la densidad del vapor saturado en la región crítica ⁽⁷⁾.

Las EOS y las reglas de mezclado de VdW ⁽⁶⁾ son usadas ampliamente para el cálculo de equilibrios de fases altamente no ideales ^(1, 11). En la regla de mezclado de VdW usada para este tipo de cálculo, los parámetros a y b de una EOS son calculados en forma cuadrática y lineal respectivamente.

Huron y Vidal en 1979 ⁽¹²⁾, desarrollaron reglas de mezclado a partir de la energía libre de exceso de Gibbs. Este método involucra el concepto de la energía libre de exceso a presión infinita, la cual es calculada a partir de una EOS. La regla de mezclado de Huron y Vidal ⁽¹²⁾ no satisface el requerimiento de que el segundo coeficiente virial debe ser una función cuadrática de la composición y por lo tanto es inconsistente con la teoría de la mecánica estadística ⁽¹³⁾.

Varios autores, (Panagiotopoulos y Reid ⁽¹⁴⁾, Adachi y Sugie ⁽¹⁵⁾, Sandoval ⁽¹⁶⁾, Schwartztruber ⁽¹⁷⁾) han propuesto varias formas modificadas de las reglas de mezclado de VdW; que usan la dependencia de la composición en la interacción binaria. Aunque estas reglas de mezclado han sido usadas exitosamente para algunos sistemas altamente no ideales, no son generalizadas y pueden fallar para mezclas simples (Shibata y Sandler ⁽¹⁸⁾). En estas reglas de mezclado existe una inconsistencia con la mecánica estadística de que el segundo coeficiente virial debe ser una función cuadrática de la composición ⁽¹⁹⁾.

Para tratar de corregir el problema de la inconsistencia con la mecánica estadística en el límite de baja densidad de las reglas de mezclado, se han desarrollado reglas de mezclado dependiente de la densidad (por ejemplo: Luedecke y Prausnitz ⁽²⁰⁾, Panagiotopoulos y Reid ⁽¹⁴⁾) de tal manera que la corrección del límite a baja densidad se cumple. Algunas de las reglas de mezclado del tipo dependientes de la densidad propuestas conducen a resultados incorrectos cuando un componente es dividido en dos o más fracciones idénticas (*síndrome* de Michelsen-Kistenmacher ⁽²¹⁾). Teniendo en cuenta estos problemas, se han hecho esfuerzos para corregirlas (Schwartztruber y Renon ⁽¹⁷⁾, Mathias et. al. ⁽²²⁾), pero con resultados no del todo satisfactorios.

Con la nueva propuesta de Wong y Sandler ⁽¹⁹⁾, que considera a la energía libre de Helmholtz, se desarrolla una nueva clase de regla de mezclado dependiente de la densidad, en la cual el parámetro de energía a y el parámetro de volumen b de una EOS cúbica, se determinan para dar el valor correcto de la energía libre de exceso de Helmholtz a presión infinita (altas densidades), y simultáneamente corrige la dependencia cuadrática en el segundo coeficiente virial determinado por una EOS (bajas densidades). Consecuentemente este nuevo tipo de regla de mezclado produce resultados que son teóricamente correctos ^(19, 23) tanto para altas densidades como para bajas densidades.

Aunque aparentemente una EOS cúbica no puede representar simultáneamente todas las funciones termodinámicas con la precisión deseada, su simplicidad y el éxito en la práctica en los cálculos de equilibrio de fases han obligado a que se les hagan mejoras continuamente.

En la figura 1 se presenta un esquema clásico abreviado de un proceso de separación térmico. Un modelo de propiedades físicas (similar al trabajo de esta tesis) se desarrolla a partir de datos experimentales o banco de datos. El modelo de propiedades físicas es la base para actividades llevadas a cabo por el ingeniero de procesos con la ayuda de simuladores de procesos, soporte en el desarrollo de conceptos de un proceso, optimización de operaciones individuales o de todo el proceso, diseño y dimensionamiento de equipos, preparación de casos de estudios, análisis de sensibilidad, etc. En el pasado estas actividades requerían casi en su totalidad estar acompañadas de experimentos; actualmente solo se hace la experimentación en ciertos puntos para confirmar las variantes del proceso escogido o en áreas donde la precisión del modelo es parcialmente posible en el proceso fisicoquímico. El cambio del método de trabajo es posible esencialmente por dos factores.

- El desarrollo de computadoras potentes y algoritmos numéricos eficientes para resolver sistemas de ecuaciones no lineales, y
- El desarrollo y disponibilidad de métodos de cálculos termodinámicos para una amplia variedad de propiedades físicas. Aquí es donde las mejoras a las EOS tienen conexión con la industria química, petroquímica y recuperación mejorada de petróleo. Las contribuciones para mejorar las predicciones en los cálculos termodinámicos deben de estar bien fundamentadas con principios fisicoquímicos y deben predecir el equilibrio de fases de mezclas multicomponentes. La reducción en costos, basados solamente en datos experimentales de equilibrios de fases binarios, es uno de los avances decisivos en el desarrollo de nuevos métodos para el cálculo de equilibrios.

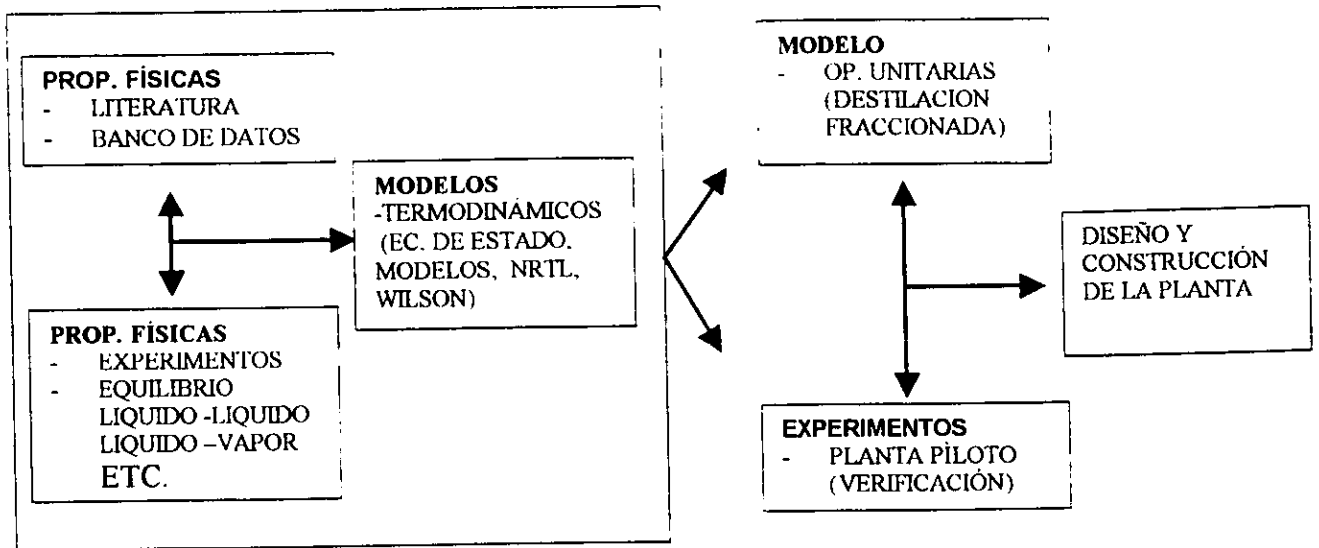


Fig. 1. Desarrollo de un proceso de separación térmico.

CAPITULO I

" ... Molecular Thermodynamics does not create fundamental science. It takes a variety of scientific results and joins and develops them for an engineering-oriented mission ... "

J.M. Prausnitz

EQUILIBRIO ENTRE FASES

En la actualidad la Termodinámica es una ciencia moderna que se originó a mediados del siglo XIX, y las relaciones que se aplicaron originalmente fueron aplicadas solo a ciertos tipos de fenómenos, primordialmente a los motores de calentamiento; en la actualidad estas relaciones se han desarrollado hasta llegar a aplicarse a diversos problemas tanto en la física, química, ingeniería, así como también en las ciencias biológicas y humanas. La termodinámica tiene su origen, de acuerdo a sus raíces griegas (*"therme"*, calor y *"dynamics"*, fuerza), que significa "potencia térmica" ó "potencia obtenida a partir del calor", esto es por sus orígenes en el análisis de las máquinas de vapor. En un contexto general, esta ciencia trata de las transformaciones de la energía y de las relaciones entre las propiedades físicas de las sustancias influidas por dichas transformaciones; en otras palabras, la termodinámica explica cómo trabajan las cosas, por qué algunas no trabajan y la razón por la que otras sencillamente no pueden trabajar⁽²⁴⁾.

Los primeros trabajos desarrollados en esta área se relacionaron exclusivamente con sistemas de un solo componente, y no fue hasta que Josiah Willard Gibbs (físico-matemático estadounidense) demostró que los métodos termodinámicos son útiles en el estudio de sistemas de mezclas multicomponentes; Gibbs fue el primero en observar la generalidad de la termodinámica y demostrar que un método termodinámico es posible para una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo el comportamiento de mezclas químicas⁽²⁴⁾.

El concepto sin duda más importante de la termodinámica, además de la primera y segunda leyes de la termodinámica, es el del estado de equilibrio cuyas composiciones de las fases dependen de diferentes variables, como son: la presión, temperatura, naturaleza química y las concentraciones de las sustancias en una mezcla. Por lo tanto, la termodinámica del equilibrio entre fases busca establecer las relaciones entre estas propiedades – en especial la presión, temperatura y composición – que predominan cuando dos o más fases presentes en una mezcla alcanzan un estado de equilibrio. De ahí el interés en química e ingeniería química, ya que en muchos procesos de la industria petrolera consisten de fases en contacto: extracción, adsorción, absorción, destilación y lixiviación que son operaciones unitarias esenciales en la industria química, y la comprensión de cualquiera de ellas esta basada por lo menos en parte, del equilibrio entre fases^(24, 25).

1.1 Naturaleza del Equilibrio Termodinámico

Cotidianamente la vida de los seres humanos está ligada con mezclas que consisten de una gran infinidad de sustancias químicas; además, muchas de las actividades se relacionan con la transferencia de sustancias; es así como, en cada una de las experiencias cotidianas tanto en la industria como en el hogar, existen interacciones entre diferentes fases y ocurren cuando dos de éstas se ponen en contacto, y como resultado, tienden a intercambiar sus constituyentes hasta que la composición de cada fase no cambie, es decir, cuando se ha alcanzado un estado en que las fases se encuentran en equilibrio ⁽²⁴⁾.

Un cuerpo en equilibrio se define como un estado en el cual todas las fuerzas impulsoras o acciones contrarias se igualan exactamente, sujetas a las condiciones que le impone el sistema, de tal manera que las propiedades macroscópicas de dicho cuerpo permanecen inalterables con el tiempo. En otras palabras, el equilibrio representa una condición estática o en las que no se presente ningún cambio de estado; consecuentemente, un sistema en equilibrio puede describirse como aquel en que todas las fuerzas se encuentran en equilibrio exacto. El hecho de que se produzca o no un cambio real en un sistema que no está en equilibrio depende no solo de la fuerza impulsora, sino también de la resistencia; aunque existen diversos sistemas que no sufren cambios mensurables incluso bajo la influencia de fuerzas impulsoras de gran magnitud debido a que las resistencias al cambio son notables ^(24, 25).

Si un sistema no está sujeto a un flujo forzado continuo de masa, calor o trabajo, éste crecerá hasta llegar a ser persistente (invariable) con el tiempo, sin flujo interno ni externo de calor o masa, ni cambios en la composición como resultado de las reacciones químicas; este estado se conoce como el equilibrio de un sistema. Las características generales del equilibrio son: (i) invariabilidad con el tiempo, (ii) el sistema es uniforme, o bien, consiste de subsistemas que son uniformes y (iii) los flujos de masa, calor o trabajo en el interior del sistema como entre el sistema y su ambiente así como el índice neto de todas las reacciones químicas se compensan equitativamente ^(25, 26).

La naturaleza ha demostrado que todos los sucesos espontáneos se transforman o tienden hacia las configuraciones moleculares más probables y más aleatorias; de esta manera, en el que un cuerpo que se aísla de su ambiente o medio que lo rodea durante un periodo de tiempo suficiente y el cual se le permite interactuar consigo mismo, todos los cambios en las propiedades del cuerpo conducirán a configuraciones más posibles y aleatorias. Por lo que, cuando el cuerpo alcanza finalmente esta configuración no puede sufrir cambios adicionales o posteriores y entonces, el cuerpo simplemente se encuentra en equilibrio. Una vez que se logra esta condición, un sistema nunca pasará espontáneamente a un estado de desequilibrio, las cuales son pruebas del carácter unidireccional de los procesos naturales; de esta manera, se puede considerar como principio general que la direcciones de los procesos naturales es tal que los sistemas evolucionan hacia un estado de equilibrio, en lugar de alejarse de él ^(24, 25).

Es importante hacer una consideración de los diferentes estados de equilibrio, según su respuesta a perturbaciones finitas; en forma definida, si un sistema en equilibrio se somete a una perturbación pequeña y regresa a su estado de equilibrio inicial, se le conoce como *equilibrio estable* debido a que esta es la condición a la cual evolucionaron. Además de esta condición, existen los equilibrios *metaestables* que es en el cual un cuerpo o sistema regresará a su estado original si se le somete a una perturbación pequeña, pero que se asentará en una condición de equilibrio diferente si se le somete a una perturbación de suficiente magnitud, y el equilibrio *inestable* en el cual el sistema no retornará a su condición original si se le somete a una perturbación finita ⁽²⁵⁾.

1.2 Criterios de Equilibrio Físico

En el dominio de la termodinámica y en el plano macroscópico, para llegar a la condición de equilibrio se requiere que todos los potenciales de energía que tienden a provocar cambios sean uniformes o se encuentren balanceados precisamente en el sistema: fuerzas mecánicas como producto de las diferencias de presión, gradientes de temperatura que tienden a provocar flujos térmicos, diferencia electrostática que causa flujo de carga y potenciales químicos que tienden a hacer que las sustancias reaccionen o se transformen de una fase a otra. De lo contrario, ocurrirán flujos de energía que hipotéticamente podrían ser usados para producir trabajo, canalizando el flujo a través de una máquina ideal; de esta forma, el equilibrio puede describirse como uno en el cual no se puede derivar o extraer ningún trabajo si se ponen en contacto dos partes cualesquiera del cuerpo a través de una máquina ideal ^(25, 26).

En contexto, un efectivo estado de equilibrio probablemente nunca se logre debido a las continuas variaciones en los alrededores y a resistencias retardantes. Como ya se ha mencionado, el equilibrio requiere de un balance de todas las fuerzas o potenciales impulsores o de energía que pueden causar un cambio; no obstante, la aceleración de cambio y por tanto, la aceleración de aproximación al equilibrio es proporcional a la diferencia de potencial entre el estado real y el estado de equilibrio; en consecuencia, la aceleración de cambio se hace muy lenta cuando el sistema se aproxima al equilibrio. Realmente se considera que el equilibrio está presente cuando los aparatos de medición usados en estudios científicos no detectan cambio alguno. En el área de ingeniería, la hipótesis de equilibrio se explica cuando los resultados calculados de acuerdo con los métodos de equilibrio tienen una reproducibilidad y exactitud satisfactoria ^(25, 27).

1.3 Regla de las Fases de Gibbs

El estado de equilibrio de un sistema de fase simple y de un solo componente queda establecido cuando se asignan valores fijos a dos propiedades termodinámicas intensivas. Sin embargo, en sistemas más complejos, esto es, en sistemas de mezclas multicomponentes y de fases múltiples este número no es necesariamente dos, ya que pueden coexistir más de dos fases en equilibrio. La regla de las fases de Gibbs deducida en 1875, permite determinar el número de variables o propiedades independientes que deben fijarse en forma arbitraria para establecer el estado intensivo de un sistema. Por lo que, para un sistema que no implica una reacción química alguna y en el que se desprecian la gravedad, campos eléctricos y magnéticos, y fuerzas superficiales, la regla de las fases se describe como,

$$f = 2 - P + C \quad (1.1)$$

donde f es el número de grados de libertad, P es el número de fases presentes y C es el número de componentes presentes.

Para el caso de una sustancia pura ($C = 1$) y considerando una sola fase ($P = 1$) se tiene como resultado que $f = 2$, es decir, se deben especificar las propiedades intensivas para fijar el estado del sistema; actualmente, se está familiarizando con las tablas de vapor sobrecalentado para una gran variedad de sustancias teniendo a la presión y a la temperatura como propiedades independientes ^(24, 25, 28).

La figura 1.1 muestra un diagrama de fases típico para un material puro, donde se indican las regiones de presión y temperatura, donde la sustancia se encuentra en una fase sólida, líquida o gaseosa; estas regiones están limitadas por curvas que indican la coexistencia entre dos fases y el proceso asociado a la transición de fase. El punto en el cual se interceptan las tres curvas y coexisten en equilibrio las tres fases, se conoce como *punto triple* ⁽²⁸⁾.

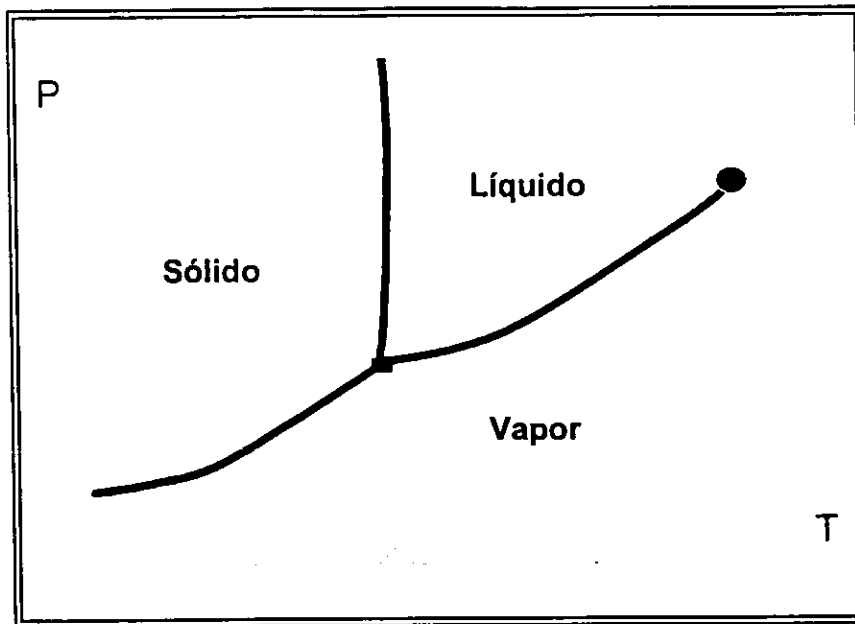


Figura 1.1. Diagrama de fases para un material puro

Si se tienen dos fases para una sustancia pura en equilibrio, es decir, que $C = 1$ y $P = 2$ entonces el grado de libertad es $f = 1$; esto significa que únicamente una propiedad intensiva establece el valor de todas las demás propiedades, de tal manera que establece el estado de cada fase. Existen también, para este caso, tablas de propiedades termodinámicas utilizando ya sea la presión o la temperatura como la propiedad intensiva independiente para datos del equilibrio líquido-vapor para una sustancia pura ^(27, 28).

El número mínimo de grados de libertad f para un sistema es *cero*, de tal manera que de la ec. (1.1) se obtiene que $P = 2 + C$; esta expresión representa el número máximo de fases que pueden coexistir en equilibrio para un sistema que contiene C componentes químicos; de allí se desglosa que, cuando $C = 1$ el número de fases es 3 y se tiene el *punto triple*, cuya condición significa que todas las propiedades intensivas se encuentran fijas. Ahora bien, la aplicación de las reglas de las fases a un sistema de dos componentes y dos fases, da como resultado que $f = 2$ y para un sistema de dos componentes y tres fases, se tiene que $f = 1$ ^(27, 28).

Dado lo anterior, el estado intensivo de un sistema en equilibrio se establece cuando la temperatura, presión y composición de cada una de las fases determinadas; consecuentemente, éstas son variables de la regla de las fases, pero es importante reiterar que no todas son independientes; de allí que la regla de las fases representa el número de variables que deben especificarse arbitrariamente en un sistema para determinar las variables restantes ^(24, 25, 28).

1.4 Equilibrio entre Fases a Alta Presión

El designación de "*alta presión*" depende del área de investigación en donde se utilice, por ejemplo en el área de investigación del espacio exterior una presión de unos cuantos cientos de bar se considera casi una presión de vacío. Sin embargo, en la termodinámica y específicamente en fluidos puros las presiones críticas pueden variar desde unas unidades de bar (2.3 bar para el helio) hasta unos cuantos kbar (1500 bar para el mercurio); la presión registrada en la parte más profunda alcanzada del mar (10 km) es de alrededor de 1150 bar mientras que en el centro de la tierra la presión se estima que es mayor a 4×10^6 bar⁽²⁴⁾.

Por otro lado, los procesos diseñados por el ser humano pueden requerir presiones de hasta 5×10^4 bar (síntesis del diamante) o aún en el orden de 10^6 bar como es en la técnica de la soldadura y en la producción de tubos, reactores químicos; presiones entre 100 y 1000 bar son usadas en la cromatografía líquida a alta presión, en la cromatografía de un fluido supercrítico, en los procesos de hidrogenación y para la síntesis de productos como amoníaco, metanol y ácido acético. La figura 1.2 muestra una comparación entre las presiones observadas en la naturaleza y las presiones de algunos procesos industriales más comunes⁽²⁴⁾.

Para la descripción de todos estos procesos y otros similares, es necesario entender las propiedades termodinámicas de los fluidos a altas presiones, de allí que se ha designado como "*alta presión*" cualquier presión suficientemente grande para provocar un efecto apreciable en las propiedades termodinámicas de todas las fases que coexisten en un sistema. En el equilibrio líquido-vapor, una alta presión puede ser cualquiera entre 20 y 1000 bar, dependiendo de la temperatura del sistema y del sistema mismo⁽²⁴⁾.

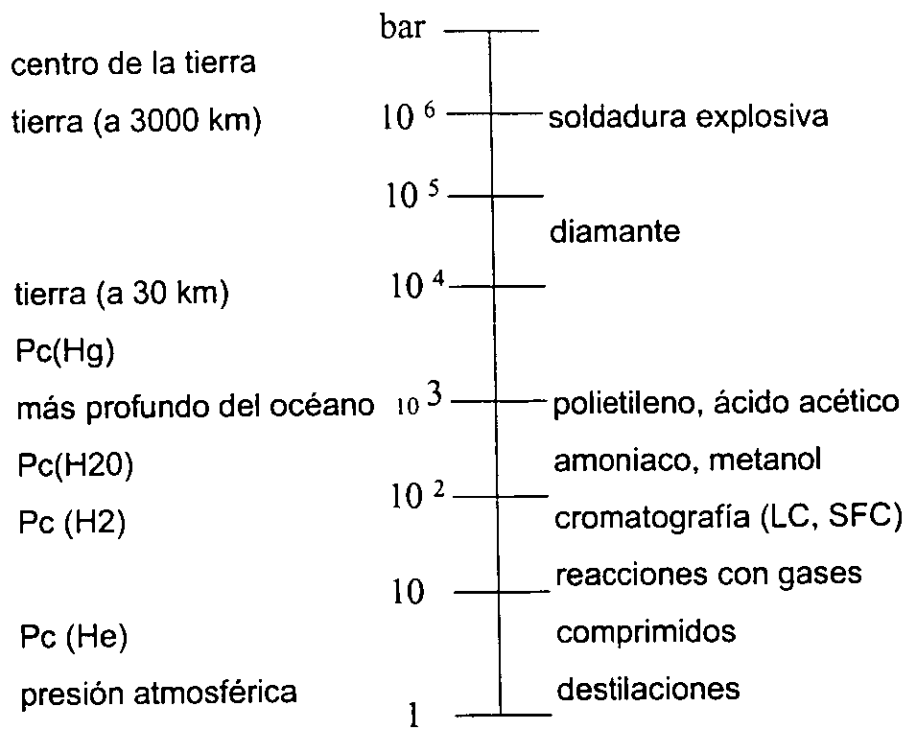


Fig. 1.2 Niveles de presión para procesos naturales y químicos.

CAPITULO II

ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS

El término ecuaciones de estado se refiere a las ecuaciones volumétricas de estado, a una relación entre la presión, la temperatura absoluta y el volumen molar. A partir de una ecuación de estado pueden obtenerse además de los datos P vs T , las propiedades de una sustancia, la desviación respecto al comportamiento ideal y el equilibrio de fases a partir de las relaciones termodinámicas fundamentales. Desde el punto de vista termodinámico, esto significa que se puede tener una aproximación más cercana al comportamiento P vs T porque una sola ecuación proporciona una representación uniforme de las propiedades termodinámicas tanto en las regiones bifásicas como en las de una sola fase. Sin embargo, los cálculos que se hacen empleando ecuaciones de estado son en general más complicados y consumen más tiempo de cálculo que el uso de los métodos que emplean un modelo de solución para describir a la fase líquida y una ecuación de estado para la fase vapor (también conocidos como métodos $\gamma - \phi$). Otro problema asociado con el empleo de ecuaciones de estado (y probablemente de mayor peso que el anterior), es que aún no se conoce exactamente la forma funcional que debe tener la ecuación y sus reglas de mezclado, lo cual ha obligado emplear modelos empíricos.

A pesar de su larga historia, las ecuaciones de estado continúan siendo un importante campo de investigación dentro de la termodinámica aplicada^(5,6,11,13,29,31). El desarrollo de ecuaciones de estado que representen adecuadamente la fase fluida, con más de 100 años de antigüedad, ha sido simulado por las necesidades industriales donde las ecuaciones de estado tienen un papel central en el diseño, y por otra parte, debido a la introducción de nuevas técnicas de cómputo.

Hasta los años 70 las ecuaciones de estado fueron empleadas principalmente para representar mezclas de compuestos no polares ó ligeramente polares. Los compuestos altamente polares así como las mezclas de compuestos donde se presente puentes de hidrógeno se representaban por medio de los métodos de coeficientes de actividad y fugacidades de estados estándar. Desde la década pasada, las cosas han cambiado, ya que se han desarrollado ecuaciones aplicables a compuestos altamente polares.

Aunque aparentemente una ecuación cúbica no puede representar simultáneamente todas las funciones termodinámicas con la exactitud deseada, su simplicidad y éxito en la práctica en los cálculos de equilibrio de fases han obligado a que se les hagan refinamientos. La gran cantidad de variaciones que se han desarrollado hacen que una revisión exhaustiva al respecto quede fuera del objetivo de este trabajo. Por lo tanto, solamente algunos desarrollos relevantes para el cálculo de equilibrios de fases serán presentados para ilustrar las principales tendencias en este campo de investigación.

2.1 Ecuación de Van der Waals.

La primera ecuación que representó razonablemente las fases líquida y vapor fue propuesta por Van der Waals en 1873 ^(6.31).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.1)$$

Donde b es el volumen excluido (covolumen), esto es, la parte del volumen molar que no está disponible para una molécula debido a la presencia de las demás moléculas por lo que el primer término de la derecha de la ecuación (2.1) también es conocido como el término de repulsión. Esta contribución incrementa la presión por encima de la que se presentaría para un gas ideal a las mismas temperatura y densidad. El segundo término de la derecha, el cual Van der Waals consideró independiente de la temperatura, representa las fuerzas de atracción entre las moléculas y por lo tanto disminuye la presión. Las actuales ecuaciones del tipo Van der Waals tienen en común con su predecesora que guardan los términos de atracción y repulsión:

$$Z = Z_{rep} + Z_{atr} \quad (2.2)$$

Dentro de este grupo de ecuaciones, las cúbicas han demostrado ser especialmente útiles debido a su simplicidad, cortos tiempos de cómputo y confiabilidad. La ecuación cúbica de estado es la forma polinomial más simple de alcanzar el límite del gas ideal a volumen infinito, y de representar las fases líquidas y gaseosas. La forma general de representar a las ecuaciones cúbicas de estado es la siguiente:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{\theta(v-\eta)}{(v-b)(v^2 + \delta v + \epsilon)} \quad (2.3)$$

donde los parámetros $b, \theta, \delta, \epsilon, \eta$ son generalmente funciones de la temperatura en la Tabla 2.1 se muestran los valores de estos parámetros para diferentes ecuaciones de estado. Observando esta forma general pueden hacerse dos observaciones sobre el desarrollo de una ecuación cúbica de estado: el desarrollo puede enfocarse a encontrar una forma funcional más adecuada, o a ajustar sus parámetros afinando la dependencia de estos parámetros con respecto a la temperatura.

TABLA 2.1

Parámetros para algunas ecuaciones cúbicas de estado

Autor	Año	θ	η	δ	ε	$P = \frac{RT}{V-b} - \Delta$
Van der Waals	1873	a	b	0	0	$\frac{a}{V^2}$
Clausius	1880	$\frac{a}{T}$	b	$2c$	c^2	$\frac{a/T}{(V+c)^2}$
Berthelot	1889	$\frac{a}{T}$	b	0	0	$\frac{a/T}{V^2}$
Redlich - Kwong	1949	$\frac{a}{\sqrt{T}}$	b	b	0	$\frac{a/\sqrt{T}}{V(V+b)}$
Soave	1972	$\theta_s(T)$	b	b	0	$\frac{\theta_s(T)}{V(V+b)}$
Lee - Erbar - Edmister	1973	$\theta_L(T)$	$\eta(T)$	b	0	$\frac{\theta_L(T)[V-\eta(T)]}{(V-b)(V+b)}$
Peng - Robinson	1976	$\theta_{PR}(T)$	b	$2b$	$-b^2$	$\frac{\theta_{PR}(T)}{V(V+b)+b(V-b)}$
Patel - Teja	1981	$\theta_{PT}(T)$	b	$b+c$	$-cb$	$\frac{\theta_{PT}(T)}{V(V+b)+c(V-b)}$

Los parámetros de una ecuación de estado pueden obtenerse en dos formas: la primera consiste en ajustar estos parámetros en base a datos experimentales ya sea presiones de vapor o densidades de la fase líquida. Para el caso de la ecuación de Redlich-Kwong basta hacer este ajuste a una sola temperatura, pues los valores son constantes; para las ecuaciones que se discutirán a continuación, en las cuales los parámetros son dependientes de la temperatura, esto se hace en un intervalo definido de temperaturas.

La segunda forma de obtener los parámetros de la ecuación de estado es ajustarlos de modo de que se cumplan las condiciones críticas, es decir:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} &= 0 \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} &= 0 \end{aligned} \quad (2.4)$$

Para la ecuación de Van der Waals se tiene:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad b = \frac{RT_c^2}{P_c} \quad (2.5)$$

En las ecuaciones de Soave⁽⁵⁾ y de Peng -Robinson ⁽¹³⁾, el procedimiento usual es usar las condiciones críticas (2.4) para obtener los valores de los parámetros en el punto crítico (a_c y b_c). La dependencia en la temperatura se introduce mediante un factor:

$$a(T) = a_c \alpha(T) \quad (2.6)$$

Donde $\alpha(T)$ es igual a la unidad en el punto crítico y ajustado para obtener mejores predicciones en todo el intervalo de temperatura.

El factor de compresibilidad crítico calculado a partir de una ecuación de estado es generalmente diferente al obtenido experimentalmente, esta es la razón por la cual se considera como un parámetro de ajuste. En el caso de la ecuación de Van der Waals, el factor de compresibilidad crítico es:

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} \quad (2.7)$$

Tiene el valor de 0.375 para todos los fluidos, mientras que los valores para diferentes hidrocarburos varía de 0.24 a 0.29 ⁽³¹⁾, el intervalo se amplía cuando se considera otro tipo de compuestos. Abbot ⁽⁶⁾ ha definido el compromiso que existe en la reproducción del factor de compresibilidad en el punto crítico, con la isoterma crítica en las regiones de alta y baja densidad. Esta definición ha conducido a un estudio más detallado de los parámetros de la ecuación (2.3) y su influencia en la representación de la isoterma crítica. De este modo se han propuesto relaciones entre el covolumen y el segundo coeficiente virial; la minimización de la diferencia entre el factor de compresibilidad crítico y el segundo coeficiente virial reducido en la isoterma crítica; la elección de los parámetros δ , ε , η que minimicen los errores en las regiones de altas y bajas presiones. Una de las conclusiones más importantes ha sido considerar el parámetro $\eta = b$ o, cuando η está relajada, se toma $\varepsilon = 0$ para obtener una región de dos fases

caracterizada por la igualdad de fugacidades en la fase líquida y vapor, a temperaturas reducidas bajas ⁽⁶⁾.

A pesar de su importancia histórica, la ecuación de van der Waals no es cuantitativamente precisa, esto es por lo que se ha propuesto numerosas modificaciones; una de las más notables es la de Soave ⁽⁵⁾, quien demostró que cuando el parámetro atractivo a se hace dependiente de la temperatura, la ecuación de van der Waals puede describir cuantitativamente el comportamiento de componentes puros y mezclas.

2.2 Otras Ecuaciones de Estado

Otras ecuaciones de estado con dos constantes son las de Berthelot y Dieterici:

Berthelot:
$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{Tv^2} \quad (2.8)$$

Dieterici:
$$P = \frac{RT}{v-b} e^{-a/RTv} \quad (2.9)$$

La ecuación de Berthelot es muy similar a la de Van der Waals, excepto que el término $\frac{a}{v^2}$ también contiene la temperatura en el denominador. En consecuencia, las constantes a y b en esta ecuación no son las mismas que para la ecuación de estado de Van der Waals, cuando se basan en datos críticos. La ecuación de Dieterici se desarrolló primordialmente para dar una mayor coincidencia con la cantidad $\frac{P_c v_c}{RT_c}$, determinada experimentalmente. Ya antes se hizo la observación de que esta cantidad basada en la ecuación de Van der Waals tenía un error considerable. Al igual que la ecuación de Van der Waals, estas ecuaciones tienen una exactitud limitada.

A pesar de que podríamos presentar otras ecuaciones de estado con diferentes grados de complejidad, la ecuación de Redlich y Kwong presenta un considerable interés que posteriormente se hablará.

2.3 Algoritmos desarrollados para Ecuaciones de Estado Cúbicas (SRK-PR)

2.3.1 Ecuación de Redlich-Kwong

Redlich y Kwong (1949) ^(11, 31) propusieron la primera ecuación cúbica de estado que fue aceptada como una herramienta común en los cálculos de ingeniería. En esta ecuación, se introdujo la dependencia en la temperatura y una ligera diferencia en el volumen del término de atracción. Redlich demostró que con algunas modificaciones, los conceptos de van der Waals podían ser usados para representar realmente la representación de las propiedades de las fases fluidas. En el desarrollo de esta ecuación se hizo énfasis en mantener la simplicidad algebraica así como en el apego a las condiciones límite para altas como para bajas densidades.

La ecuación obtenida es:

$$P = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a/v}{T^{0.5} [v(v+b)]} \quad (2.10)$$

Esta ecuación fue diseñada para satisfacer las condiciones de frontera en los límites de alta y baja densidad. En el límite de baja densidad se postuló que la ecuación no solamente se aproximará al comportamiento ideal ⁽³⁵⁾ sino que diera un valor razonable para el segundo coeficiente virial:

$$B = b - \frac{k}{T^{3/2}} \quad (2.11)$$

Donde k es una constante. Esta fue la condición límite que introdujo el exponente $\frac{3}{2}$ para la temperatura en la expresión del coeficiente de compresibilidad.

En el intervalo de altas densidades se notó que a medida que P tiende hacia infinito, el volumen reducido toma un valor aproximado de 0.26. Esta observación fue la base para establecer una relación simple para obtener el valor del covolumen:

$$b = 0.26 V_c \quad (2.12)$$

Por otra parte, para alcanzar las condiciones en punto crítico se sustituyó el término $\frac{a}{v}$ por $\frac{a}{(v+b)}$.

De este modo, un modelo físico y la formulación simple de una expresión que cumpliera las condiciones límite, condujeron a la primera ecuación del tipo van der Waals que fue exitosa cuantitativamente hablando. Esta ecuación mantiene las tres mejores características de la ecuación de van der Waals:

I. Se cumple el límite:

$$P \rightarrow \infty \quad \Rightarrow \quad b \rightarrow \infty \quad (2.13)$$

II. a y b tienen significado físico, y

III. La ecuación de estado es de tercer grado en el volumen.

El volumen obtenido por esta ecuación ha estimulado a numerosos investigadores a mejorar sus características. Las mejoras a esta ecuación están dentro de dos principales tendencias: o se mejora la dependencia respecto a la temperatura de los parámetros, o bien, se cambia la forma funcional de la relación $P(v)$.

La dependencia respecto a la temperatura del parámetro a es esencial para la reproducción de las presiones de vapor; esta es la razón por la cual se han hecho numerosos intentos para ajustar los valores de los parámetros para hacer que las ecuaciones de estado se ajusten a los valores experimentales de las presiones de vapor.

Wilson presentó una forma general de la dependencia del parámetro a respecto a la temperatura para ambas fases:

$$a = a_c \alpha$$

$$\alpha = T_r \left[1 + (1.57 + 1.62\omega) \left(\frac{1}{T} - 1 \right) \right] \quad (2.14)$$

Donde ω es el factor acéntrico definido por Pitzer⁽⁶⁾ como:

$$\omega = -\log \frac{P(T_r = 0.7)}{P_c} - 1.0 \quad \left(T_r = \frac{T}{T_c} \right) \quad (2.15)$$

Esta relación se estableció forzando a la ecuación de estado a producir resultados aceptables para las pendientes de la curva de presiones de vapor. Sin embargo, el primer método para expresar la dependencia respecto a la temperatura que fue ampliamente aceptado por su simplicidad y exactitud fue el propuesto por Soave⁽⁵⁾.

2.3.2 Ecuación de Soave

Esta ecuación es una modificación de la ecuación de Redlich – Kwong, donde la reproducción de las presiones de vapor de los componentes puros se mejora asumiendo que el parámetro a de la ecuación original es dependiente de la temperatura⁽⁵⁾.

Este cambio fue resultado de la necesidad de contar con una mejor ecuación de estado para predecir el comportamiento termodinámico de mezclas, es decir, la ecuación de Redlich Kwong daba resultados aceptables para compuestos puros (de hecho se consideraba como la mejor ecuación de dos parámetros conocida), sin embargo, al aplicarse a mezclas, los resultados eran generalmente erróneos. Esto no sólo era imputable a las reglas de mezclado aplicadas, sino a la falta de precisión de los parámetros de la ecuación para expresar la influencia de la temperatura.

Esta observación condujo a obtener parámetros dependientes de la temperatura. La base de la ecuación de Soave es que una condición necesaria (pero no suficiente) para poder calcular adecuadamente las propiedades de mezclas es que la ecuación pueda representar con exactitud las presiones de vapor de sustancias puras. La ecuación modificada de Soave (1972) es:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (2.16)$$

Los parámetros a y b de la ecuación pueden calcularse a partir de las condiciones en el punto crítico, es decir, resolviendo el sistema de ecuaciones (2.4). En esta forma obtenemos:

$$a(T_c) = a_c = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.17)$$

$$b_c = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

Para definir la dependencia del parámetro a con respecto a la temperatura, Soave consideró que el parámetro $a(T)$, era igual al calculado a condiciones críticas multiplicado por una función $\alpha(T)$. Por lo tanto los parámetros de la ecuación a cualquier temperatura son:

$$a(T) = a_c \alpha(T, \omega) \quad (2.18)$$

$$b = b_c$$

En base al criterio de equilibrio de fases ($f_{liq} = f_{vapor}$) y la igualdad entre las presiones de saturación experimental y estimada, Soave encontró un conjunto de valores de $\alpha(T_r)$ para cada una de las sustancias no polares que entraron en su estudio. Al graficar $(\alpha(T_r))^{1/2}$ contra $T_r^{1/2}$ obtuvo un conjunto de puntos que ajustó a líneas rectas que debían pasar por el mismo punto ($T_r = \alpha(T_r) = 1$), y encontró la relación:

$$\alpha^{1/2} = m \left(1 - T_r^{1/2} \right) + 1 \quad (2.19)$$

$$\alpha = \left(m \left(1 - T_r^{1/2} \right) + 1 \right)^2$$

A partir de la definición del factor acéntrico, se relacionaron las pendientes de estas rectas con este factor, con lo cual se obtuvo la siguiente función cuadrática:

$$m = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (2.20)$$

En su estudio, Soave aplicó esta nueva ecuación de estado a una serie de compuestos no polares obteniendo mejores resultados que los logrados con la ecuación de Redlich-Kwong, lo cual convirtió a las ecuaciones cúbicas de estado en una importante herramienta para la predicción del equilibrio líquido-vapor a presiones moderadas y altas para fluidos no polares.

2.3.3 Ecuación de Peng-Robinson

Peng y Robinson⁽⁷⁾ utilizaron una dependencia en el volumen para mejorar los volúmenes líquidos (esto es $Z_c = 0.307$)⁽³¹⁾ y cambiaron la dependencia en la temperatura de α para obtener predicciones más precisas de las presiones de vapor para hidrocarburos dentro del intervalo C₆ - C₁₀. La ecuación tiene la siguiente forma:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (2.21)$$

Los parámetros de la ecuación se obtienen resolviendo simultáneamente las ecuaciones (2.4) con la (2.18), obteniéndose:

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad b(T_c) = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.22)$$

A temperaturas diferentes a la crítica se tiene:

$$\begin{aligned} a(T) &= a(T_c) \alpha(T, \omega) \\ b(T) &= b(T_c) \end{aligned} \quad (2.23)$$

donde α es una función adimensional de la temperatura reducida y el factor acéntrico, cuya forma funcional se determinó ajustando datos experimentales, siguiendo un procedimiento similar al de Soave. Para las sustancias examinadas se encontró la relación:

$$\alpha^{1/2} = 1 + k \left(1 + T_r^{1/2} \right) \quad (2.24)$$

Donde k es una constante característica para cada sustancia definida por la ecuación:

$$k = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (2.25)$$

Es importante notar la semejanza de la ecuación (2.24) con la obtenida por Soave (2.19), aunque la ecuación (2.24) se obtiene empleando datos de presiones de vapor desde el punto normal de ebullición hasta el punto crítico, mientras que Soave, para llegar a la ecuación (2.19) solamente usó el punto crítico y el valor de la presión de vapor calculado a $T_r = 0.7$, basado en la definición del factor acéntrico.

Las ecuaciones de Peng-Robinson y Soave son comúnmente empleadas en la industria, especialmente para la simulación de procesos en refinerías. Las ventajas de estas ecuaciones son que: requieren de poca información (únicamente las constantes críticas y el factor acéntrico); requieren de tiempos de cálculo pequeños; y para hidrocarburos producen buenos resultados de equilibrio, lo cual es muy importante para tener un adecuado diseño de proceso. Sin embargo, estas ecuaciones tienen algunas desventajas, por ejemplo, no representan adecuadamente las densidades de la fase líquida; los parámetros generalizados no son siempre precisos al aplicarse a compuestos diferentes a los hidrocarburos, y estas ecuaciones no producen buenos resultados al aplicarse a compuestos con cadenas largas. Además, no son muy precisas en la región crítica. A pesar de todo, las ecuaciones de Soave y Peng-Robinson son las ecuaciones cúbicas de estado más empleadas en la industria.

CAPITULO III

PROCEDIMIENTOS DE CÁLCULO

El cálculo del flash isotérmico, esto es, el cálculo de equilibrio a una T y P dadas, es probablemente el cálculo de equilibrio más importante en la simulación numérica de procesos industriales. Una parte importante del equilibrio isotérmico es que la solución correcta represente la mínima energía global de Gibbs. Usando las cantidades molares como variables independientes y eliminando las cantidades en una fase intermedia del balance de materia global, se puede resolver el cálculo del equilibrio como un problema de minimización no restringida. Cada paso iterativo se puede probar contra el anterior con el fin de reducir la energía de Gibbs de la mezcla.

Un factor que complica este cálculo de equilibrio es que el número de fases en equilibrio generalmente se desconoce de origen. En algunas aplicaciones prácticas se pueden determinar normalmente hasta dos fases, una líquida y una vapor que están presentes en el equilibrio, pero si es posible que ocurra una separación líquido-líquido dentro de esta mezcla, es necesario verificar la estabilidad de dicha solución. Las mezclas capaces de formar fases líquidas múltiples son manejadas por el uso alternativo de la minimización de la energía de Gibbs para resolver el cálculo de equilibrio, para el cual debe asumirse el número de fases de equilibrio y verificar la solución por análisis de estabilidad y la introducción potencial de nuevas fases.

Con el fin de introducir al lector en las características de los métodos numéricos involucrados en los paquetes de computo desarrollados en esta tesis, este capítulo describe los métodos para el cálculo de equilibrio de dos y tres fases, empezando con el método clásico de sustituciones sucesivas. En adición a esto, se discuten los aspectos que caracterizan al método de análisis de estabilidad del plano tangente de Gibbs desarrollado por Michelsen^(32, 41), e implementado en esta tesis.

3.1 Método de Substitución Sucesiva (ecuación de Rachford Rice)

Para mezclas formadas por soluciones ideales en ambas fases, el flash @ P y T es particularmente simple, ya que los factores del equilibrio

$$K_i = \frac{\phi_i^l(T,P)}{\phi_i^v(T,P)} \quad (3.1)$$

Son independientes de la composición (por ejemplo por la ley de Raoult).

Por lo tanto para resolver la ecuación de Rachford-Rice de balance de materia para la fracción vaporizada β (V/F)

$$g(\beta) = \sum_{i=1}^c (y_i - x_i) = \sum_{i=1}^c z_i \frac{K_i - 1}{1 - \beta + \beta K_i} = 0 \quad (3.2)$$

se puede emplear el método de Newton con la derivada

$$g'(\beta) = - \sum_{i=1}^c z_i \frac{(K_i - 1)^2}{(1 - \beta + \beta K_i)^2} \quad (3.3)$$

La función g de la ec. (3.2) es monótonicamente decreciente y existe una solución en el intervalo (0,1) cuando

$$g(0) = \sum_{i=1}^c z_i K_i - 1 > 0 \quad (3.4a)$$

y

$$g(1) = 1 - \sum_{i=1}^c \frac{z_i}{K_i} < 0 \quad (3.4b)$$

Las fracciones mol de las fases líquido y vapor en la solución se calculan subsecuentemente a partir de las expresiones

$$x_i = \frac{z_i}{1 - \beta + \beta K_i} \quad y_i = \frac{K_i z_i}{1 - \beta + \beta K_i} \quad (3.5)$$

La violación de las condiciones (3.4a) y (3.4b) corresponden a un líquido subenfriado ($\beta = 0$) o un vapor sobrecalentado ($\beta = 1$), respectivamente. Normalmente, se requieren muy pocas iteraciones para resolver la ecuación (3.2) usando el método de Newton, pero algunas situaciones requieren una atención especial. Si un componente muy volátil (i.e. hidrógeno) esta presente en

pequeñas cantidades en la alimentación y la solución esta localizada cerca de ($\beta = 0$), la derivada de g puede ser muy grande, llevando a un numero substancial de iteraciones requeridas. Consideraciones similares aplican con un componente muy pesado presente en trazas, donde las iteraciones se inician cerca de ($\beta = 1$).

En tales situaciones, el procedimiento simple siguiente permite generar muy buenas estimaciones. Para la solución se requiere que las fracciones mol no excedan de 1. Considérese primero un componente i , para el cual factor K excede la unidad. La condición $y_i \leq 1$ da de la ec. (3.5)

$$1 - \beta + \beta K_i \geq K_i Z_i \quad \text{ó} \quad \beta \geq \frac{K_i Z_i - 1}{K_i - 1} \quad (3.6)$$

Para un componente con un factor-K más pequeño que la unidad, se obtiene, similarmente

$$1 - \beta + \beta K_i \geq Z_i, \quad \text{dando} \quad \beta \geq \frac{1 - Z_i}{1 - K_i} \quad (3.7)$$

El valor positivo más grande de β , calculado de la ec. (3.6) y el valor positivo más pequeño de β , se calcula de la ec. (3.7), y definen un limite de β superior o inferior para la búsqueda.

Finalmente, los errores de redondeo pueden variar el resultado si β es cercano a la unidad y en componentes muy pesados, ya que se pierden dígitos en la substracción $1 - \beta$ en él termino denominador $1 - \beta + \beta K_i$.

En tales casos es preferible usar $\beta_1 = 1 - \beta$ como una variable independiente, dando la siguiente forma de ec. (3.2):

$$g(\beta_1) = \sum_{i=1}^c Z_i \frac{K_i - 1}{\beta_1 + (1 - \beta_1) K_i} \quad (3.8)$$

Un resguardo simple es evaluar a g en $\beta = 0.5$. Si el valor es negativo, la raíz deseada se localiza en el intervalo (0, 0.5) y se debe usar la ec. (3.2). En el caso opuesto se puede elegir la forma alternativa dada anteriormente.

El método de sustitución sucesiva es una extensión del procedimiento de soluciones ideales para mezclas no ideales. Se utiliza una estimación inicial de los factores $-K$ para generar las composiciones estimadas de las fases, el cual permite el cálculo de los coeficientes de fugacidad del líquido y del vapor y nuevas constantes de equilibrio (K). El proceso se repite hasta que la estimación de las constantes de equilibrio (K) concuerden con los valores calculados de los coeficientes de fugacidad. Como es de suponer, la tasa de convergencia de sustitución sucesiva depende del grado de la no-idealidad. En cálculos del equilibrio líquido-vapor a presiones bajas, la fase vapor es casi ideal, y para mezclas de hidrocarburos la desviación de la idealidad en la fase líquida es también modesta, convergiendo en pocas iteraciones. A altas presiones la desviación de la idealidad es muy marcada en ambas fases y en la proximidad (vecindad) del punto crítico de la mezcla, la convergencia es muy lenta.

Para ilustrar las propiedades de convergencia de sustituciones sucesivas, se debe de considerar un procedimiento de Newton para resolver las ecuaciones del flash, usando el juego completo de variables independientes. Las ecuaciones de equilibrio se escriben en la siguiente forma.

$$g_i(v) = \ln f_i^v - \ln f_i^l = 0 \quad (3.9)$$

en donde $v = V/F$. Para el análisis se toman como variables independientes la cantidad del componente de la fase vapor v_i y se calcula la cantidad correspondiente de líquido del balance de materia general, $l_i = z_i - v_i$.

La matriz Jacobiana de las C ecuaciones, (3.9), está dada por

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \frac{\partial g_i}{\partial v_j} = \frac{\partial \ln f_i^v}{\partial v_j} - \frac{\partial \ln f_i^l}{\partial v_j} \\ &= \frac{\partial \ln f_i^v}{\partial v_j} + \frac{\partial \ln f_i^l}{\partial l_j} \end{aligned} \quad (3.10)$$

donde se ha utilizado el hecho de que $\frac{\partial l_j}{\partial v_j} = -1$

En términos de coeficientes de fugacidad obtenemos

$$\begin{aligned} \ln f_i^v &= \ln y_i + \ln \phi_i^v + \ln P \\ &= \ln \frac{v_i}{v} + \ln \phi_i^v + \ln P \end{aligned}$$

Si $V(= \beta) = \sum_{i=1}^c v_i$, se tiene, que para las derivadas,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln f_i^v}{\partial v_j} &= \frac{1}{v_j} \delta_{ij} - \frac{1}{V} + \frac{\partial \ln \varphi_i^v}{\partial v_j} \\ &= \frac{1}{\beta} \left(\frac{1}{y_i} \delta_{ij} - 1 + \Phi_{ij}^v \right) \end{aligned} \quad (3.11)$$

donde los elementos de Φ para una fase de composición n están dados por

$$\Phi_{ij} = n_T \left(\frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial n_j} \right)_{T,P}, \quad n_T = \sum_{k=1}^c n_k \quad (3.12)$$

Expandiendo la derivada de la fase líquida en forma similar, se llega a la siguiente expresión para la matriz Jacobiana:

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \frac{1}{\beta} \left(\frac{1}{y_i} \delta_{ij} - 1 + \Phi_{ij}^v \right) + \frac{1}{1-\beta} \left(\frac{1}{x_i} \delta_{ij} - 1 + \Phi_{ij}^l \right) \\ &= \frac{1}{\beta(1-\beta)} \left(\frac{z_i}{x_i y_i} \delta_{ij} - 1 + (1-\beta) \Phi_{ij}^v + \beta \Phi_{ij}^l \right) \end{aligned} \quad (3.13)$$

En el análisis propuesto, en lugar de utilizar la matriz Jacobiana en su conjunto, se puede construir una secuencia iterativa basada en la aproximación usada en el método de sustitución sucesiva, en la que los coeficientes de fugacidad son independientes de la composición.

El Jacobiano analítico dado por la ec. (3.13) se reemplaza entonces por la aproximación.

$$J_{ij}^A = \frac{1}{\beta(1-\beta)} \left(\frac{z_i}{x_i y_i} \delta_{ij} - 1 \right) \quad (3.14)$$

y las correcciones para los flujos de vapor se encuentran por

$$\Delta v = -J^A{}^{-1} g \quad (3.15)$$

La estructura simple de J^A permite una inversión analítica, arrojando

$$\delta v_i = \beta(1 - \beta) \left(\frac{\sum_i s_i g_i}{\sum_i s_i - 1} - g_i \right) \quad (3.16)$$

Con $s_i = \frac{x_i y_i}{z_i}$

El procedimiento de corrección basado en la ec. (3.16) tiene propiedades de convergencia completamente idénticas al método de sustitución sucesiva, ya que ambos se basan en la misma simplificación: la suposición de coeficiente de fugacidad es independiente de la composición. La rapidez de convergencia para el procedimiento iterativo es lineal, con características que se presentan a continuación:

Supóngase que la iteración presente v^k está cercana a la solución final, v^∞ . La aproximación subsecuente, v^{k+1} , se puede calcular de la ec. (15), donde se puede reemplazar J^A con su valor a v^∞ :

$$v^{k+1} = v^k + \delta v = v^k - (J^A)^{-1} g^k \quad (3.17)$$

Definiendo el error en la iteración k -ésima como $e^k = v^k - v^\infty$, se obtiene

$$e^{k+1} = e^k - J^{A^{-1}} g^k \quad (3.18)$$

Una expansión de la serie de Taylor de g desde v^∞ resulta

$$g^k \approx g^\infty + J^E (v^k - v^\infty) = J^E e^k \quad (3.19)$$

Donde J^E es el Jacobiano exacto, dado por la ec. (3.13). Substituyendo la (3.19) en la (3.18) obtenemos

$$e^{k+1} = e^k - (J^A)^{-1} J^E e^k = (J^A)^{-1} (J^A - J^E) e^k \quad (3.20)$$

ó

$$e^{k+1} = M e^k, \quad M = (J^A)^{-1} (J^A - J^E) \quad (3.21)$$

Si se hacen los valores de los eigenvectores normalizados de M como u_i y los correspondientes eigenvalores λ_i , y si se expande el vector error en el paso k sobre el juego de eigenvectores de la forma

$$e^k = \sum_j c_j u_j \quad (3.22)$$

entonces el vector error en la etapa $k+1$ estará dado por $e^{k+1} = \sum_j c_j \lambda_j u_j$ y para la etapa $k+m$ esta dado por

$$e^{k+m} = \sum_j c_j \lambda_j^m u_j \quad (3.23)$$

Es evidente que una condición necesaria para la convergencia del procedimiento iterativo es que los eigenvalores de M sean más pequeños que la unidad en magnitud.

Hágase λ_1 el valor propio (ó eigenvalor) de modulo más largo. Cuando M llega a ser suficientemente grande, el término que multiplica a λ_1^m se convierte en dominante, y el error esta dado por

$$e^{k+m} \approx c_1 \lambda_1^m u_1 \quad (3.24)$$

y en la subsecuente iteración

$$e^{k+m+1} \approx c_1 \lambda_1^{m+1} u_1 = \lambda_1 e^{k+m} \quad (3.25)$$

en donde la convergencia del procedimiento iterativo es lineal, el factor de convergencia (el factor que multiplica el error en cada iteración subsecuente) es igual a λ_1 , i.e. el eigenvalor de M más grande dominante del modulo.

La Figura 3.1 muestra el error en β vs. el contador de iteraciones para él calculo flash en una mezcla de 7 componentes a $T = 200K$ y $P = 40ATM$ usando: i) sustitución sucesiva y ii) ecuación (3.16). Es evidente que la tasa de convergencia de los dos métodos son idénticos. Ambos convergen para un valor de λ_1 de 0.63.

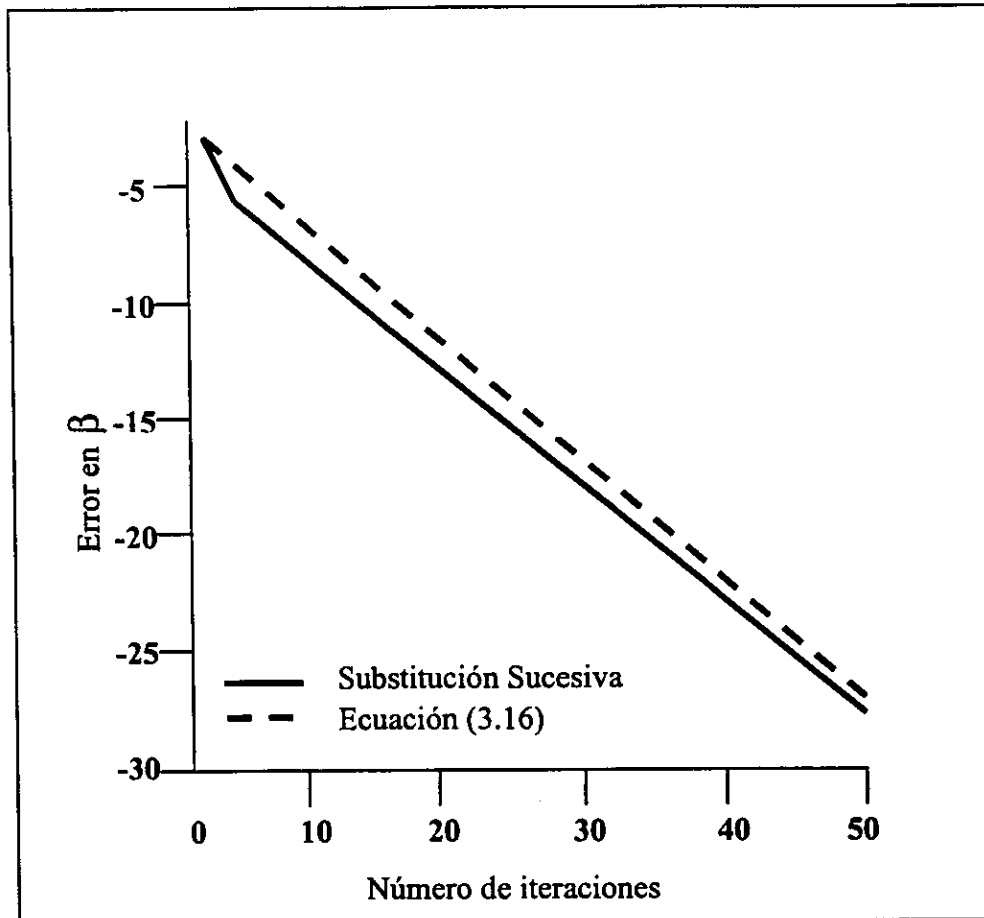


Fig. 3.1 Mezcla de 7 componentes con composición:
 C_1 : 94.3%, C_2 : 2.7%, C_3 : 0.74%, C_4 : 0.49%, C_5 : 0.27%
 C_6 : 0.10% y N_2 : 1.4% a 200K y 45 ATM .

La diferencia entre J^A y J^E (ver ec. 3.21) contiene solo términos relacionados a la derivada composicional de los coeficientes de fugacidad ya que los valores propios de M son cercanos a cero, siendo la convergencia rápida para mezclas cercanas a la idealidad. Para mezclas no ideales este valor propio dominante λ_1 esta invariablemente localizado cerca del intervalo $0 < \lambda_1 < 1$, y por lo tanto la convergencia a la solución deseada podría ocurrir monotónicamente.

Puede demostrarse teóricamente y verificarse por computadora que los dos valores propios de M se aproximan a la unidad cuando los valores especificados de T y P están cercanos al punto crítico de la alimentación de la mezcla. En esta situación la substitución sucesiva convergerá eventualmente pero se puede requerir un número muy grande de iteraciones. En la Tabla 3.1 están listados el n° de iteraciones requeridos para converger la mezcla de la Figura 3.1 para una variedad de condiciones. El punto crítico para esta mezcla es de $T_c=203.13K$ y $P_c=58.1$ atm.

$T(K)$	$P(ATM)$	Iteraciones
203	20.0	3
203	30.0	6
203	40.0	12
203	50.0	26
203	52.0	33
203	54.0	41
203	56.0	85
203	57.0	154
203	57.5	264
203	58.0	1200

Tabla 3.1. Iteraciones del Método de Substituciones Sucesivas para reducir el error en la fracción vaporizada a 10^{-6} .

El que las composiciones satisfagan la condición de las fugacidades (ó potenciales químicos) iguales no necesariamente representa la superficie de la energía mínima de Gibbs. Se pueden detectar soluciones 'falsas' representando puntos estacionarios ($g = 0$), los cuales no son mínimos globales, pudiendo ser detectados por chequeo de la matriz Jacobiana global y ec. (3.16), para situaciones positivo-definidas. Afortunadamente, se puede demostrar relativamente fácil que las substituciones sucesivas convergen a solo *puntos estacionarios* que representa un mínimo en G .

En teoría, es posible que una solución estable pueda tener un valor de λ_1 inferior de -1 , el cual podría prevenir la convergencia de substituciones sucesivas. Esta situación es sin embargo improbable que ocurra, ya que esto deberá corresponder a desviaciones negativas muy pronunciadas de la idealidad, y en la experiencia, el valor característico menor por abajo de -0.1 es raramente observado.

La *popularidad* de la substitución sucesiva se puede atribuir a dos factores, la simplicidad básica y facilidad de implementación del método y que éste es robusto. Si se alimentan estimados iniciales tolerables, el método puede (eventualmente) lograr la solución correcta. La substitución sucesiva, cuando se usa apropiadamente, es muy segura, y en muchos casos es un procedimiento de convergencia eficiente.

La principal desventaja es su ineficiencia en regiones cercanas a las críticas y un mal estimado inicial puede llevar a una "solución trivial", localizada con fases fluidas de composición idéntica.

3.2 Estimación inicial

Si no se cuenta con una idea de la solución al problema, normalmente se usa en la estimación inicial la aproximación de Wilson para las constantes de equilibrio (*factores-K*),

$$\ln K_i = \ln \left(\frac{P_{c_i}}{P} \right) + 5.373(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{c_i}}{T} \right) \quad (3.26)$$

Donde T_{c_i} , P_{c_i} y ω_i son la temperatura crítica, presión crítica y el factor acéntrico para el componente i respectivamente. La aproximación del factor- K de Wilson es una correlación generalizada de presión de vapor de la forma $\ln P = A - B/T$, mezclada a los componentes puros de puntos críticos y a una presión reducida de 0.7, donde $\log_{10} Pr = -1 - w$. La aproximación de Wilson es usualmente adecuada para cálculos en mezclas de hidrocarburos a presión baja y moderada.

Las iteraciones iniciales pueden indicar que la mezcla a ser flasheada formará una *fase homogénea*, caracterizado por valores de β menores a cero o superiores a la unidad. Si por ejemplo, la condición (3.4a) se viola, la composición de la fase líquida es igual a la de la alimentación, y una nueva composición de vapor se calcula a partir de

$$y_i = \frac{K_i z_i}{\sum_j K_j z_j} \quad (3.27)$$

así se evalúan nuevos coeficientes de fugacidad de la fase vapor y el proceso se repite hasta que

- Se obtenga una fracción de vapor en el intervalo de $0 < \beta < 1$.
- La composición del vapor converja, mientras se siga violando la ecuación (3.4a)
- Se obtenga la solución trivial $y = x$.

Los casos b) y c) indican que la especificación $P - T$ corresponde a un punto en la región de la *fase homogénea*.

Este procedimiento puede fallar (convergencia hacia una fase homogénea, donde el resultado adecuado son dos fases) en la vecindad del punto crítico, pero tales fracasos son raros.

3.3 Substitución Directa Acelerada

Durante la última década se han hecho muchos intentos para acelerar la convergencia de sustituciones sucesivas. Un rasgo notable de este procedimiento de aceleración es que se pueden manipular los resultados del procedimiento básico de sustitución sucesiva con el propósito de extrapolar al resultado después de muchos pasos infinitos.

Para ilustrar este concepto, considérese por ejemplo la sustitución sucesiva después de k pasos y supóngase que en esta etapa el vector error es dominado por una simple contribución, tal como

$$e^k \cong c_1 u_1 \quad (3.28)$$

Las dos subsecuentes etapas entonces se convierten en

$$e^{k+1} \cong c_1 \lambda_1 u_1 \quad (3.29)$$

$$e^{k+2} \cong c_1 \lambda_1^2 u_1 \quad (3.30)$$

La sustracción de la ec. (3.29) de la ec. (3.28) y de la ec. (3.30) de la ec. (3.29) producen

$$e^k - e^{k+1} = v^k - v^{k+1} \approx (1 - \lambda_1) c_1 u_1 \quad (3.31)$$

$$e^{k+1} - e^{k+2} = v^{k+1} - v^{k+2} \approx \lambda_1 (1 - \lambda_1) c_1 u_1 \quad (3.32)$$

indicando que la diferencia Δ_k entre las iteraciones v_k y v_{k+1} deberían ser proporcional a la diferencia Δ_{k+1} entre v_{k+1} y v_{k+2} , siendo λ_1 el factor de proporcionalidad.

Si los vectores Δ_k y Δ_{k+1} son realmente proporcionales podemos calcular el valor propio a partir de

$$\lambda_1 = \frac{\Delta_k^T \Delta_{k+1}}{\Delta_k^T \Delta_k} \quad (3.33)$$

y

$$c_1 u_1 = \frac{\delta_k}{(1 - \lambda_1)}$$

La ec. (3.30) entonces calcula e^{k+2} y así la solución deseada es:

$$v^\infty = v^{k+2} - e^{k+2}$$

En la práctica, los vectores Δ_k y Δ_{k+1} pudieran no ser exactamente proporcionales, y λ_1 se determina por minimización de la norma de los vectores $\Delta_{k+1} - \lambda_1 \Delta_k$. La extrapolación a v^* en este caso no produce la solución exacta pero la *esperanza* del estimado es mucho menor que el obtenido de la sustitución sucesiva continua. Las iteraciones se calculan entonces usando valores extrapolados como una nueva estimación inicial, seguido de pasos de sustituciones sucesivas, utilizándose la extrapolación nuevamente.

El método de aceleración puede usarse igualmente con la elección de $\ln K_i$ como variables independientes. Esto es preferible normalmente como un escalamiento mejor de las variables del problema.

La Fig. 3.2 muestra el ejemplo de la Fig. 3.1, donde la extrapolación se lleva a cabo después de cada 5 pasos de sustituciones sucesivas.

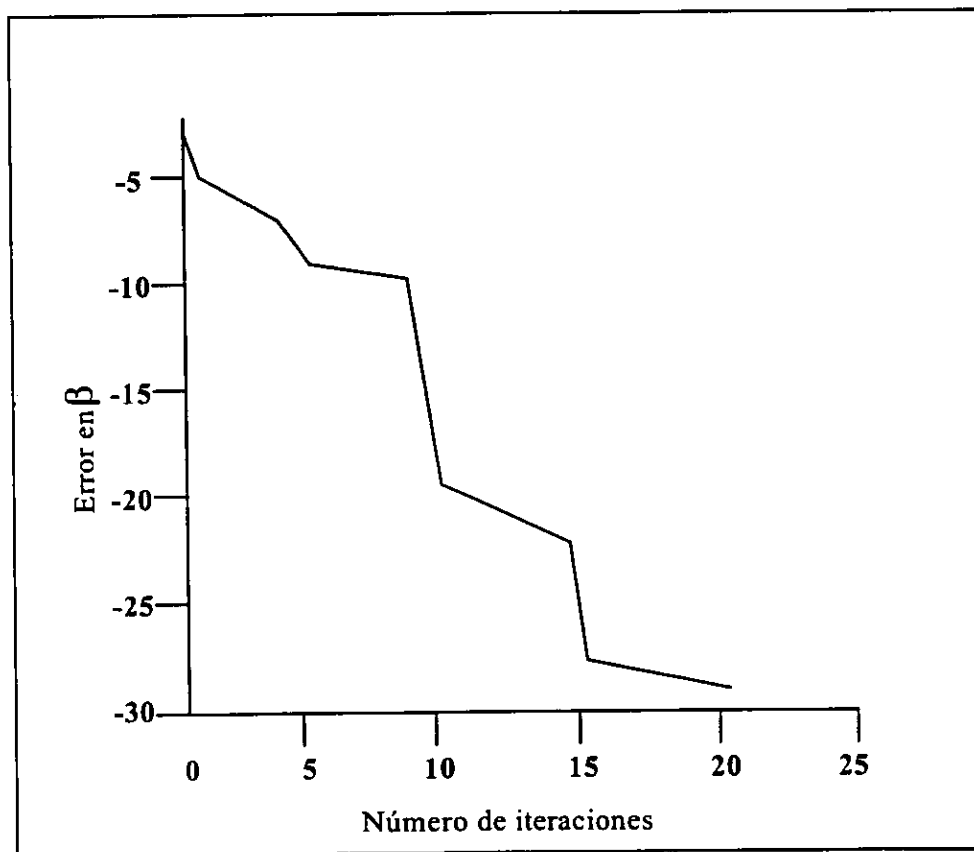


Fig. 3. 2 Ejemplo de Fig. 3.1 con extrapolación después de cada 5 iteraciones de Substitución Sucesiva

El método de explotación sugerido aquí es esencialmente el método del *Valor Propio Dominante* de Crowe y Orbach. Su uso, obviamente no se limita a cálculos flash.

Una extrapolación eficiente requiere que el término λ_1 sea la contribución dominante al vector error, y en casos donde los valores propios más pequeños estén cercanos a λ_1 (en magnitud) se pueden necesitar muchos pasos de la substitución sucesiva para separar el término λ_1 . Se ha notado previamente que mientras se aproxima un punto crítico, dos valores característicos de M pueden convertirse en la unidad en magnitud, y el término de extrapolación simple puede ser ineficiente.

El método del Valor Propio Dominante se entiende fácilmente para manejar muchos componentes del vector error simultáneamente. Suponiendo que el vector error en la iteración actual se confina a un subespacio compuesto por dos eigenvectores de M , las constantes a y b se determinan de tal forma que la norma de combinación lineal de los vectores delta, $\Delta^{k+2} + a\Delta^{k+1} + b\Delta^k$, se minimizan. Subsecuentemente se determina a y b para calcular un valor extrapolado para v , como lo describen Crowe y Nishio.

La experiencia computacional indica que la inclusión de dos términos es significativamente superior que el uso de un solo término, mientras que no existe beneficio adicional de incluir más de dos términos. Usando los dos términos, se recomiendan 5 etapas de substituciones sucesivas entre extrapolaciones.

El uso de procedimientos de extrapolación puede tener una influencia notable sobre el porcentaje de convergencia de substitución sucesiva, en particular en la región crítica. Este mejoramiento en funcionamiento se obtiene a costo de la estabilidad básica de substituciones sucesivas (que se pierde). La razón para esto es que frecuentemente la extrapolación incluye la magnificación substancial de Δ^k . Un valor de λ_1 (por ejemplo de 0.95) corresponde a multiplicar el paso por un factor de 20. Sin embargo, si λ_1 es estimado incorrectamente hasta ser 0.98, la extrapolación es excedida o exagerada y un valor estimado de λ_1 cercano a la unidad no debería de emplearse para las extrapolaciones, ya que arroja un paso hacia la dirección errónea. Una precaución es verificar la energía de Gibbs de la mezcla después de cada paso a etapa de extrapolación. Si se observa un incremento en G , la extrapolación deberá ser descartada, y se deberán realizar pasos adicionales de substitución sucesiva.

Una ilustración de los problemas que se pueden encontrar con métodos de extrapolación se muestra en la Fig.3.3: un cálculo flash para la mezcla de la Fig. 3.1 cerca de las regiones críticas ($T=204.94K$ y $P=60ATM$), donde el valor propio dominante, calculado de la ec. (3.33), se representa gráficamente contra el número de iteraciones.

El valor final de λ_1 es 0.98, pero es evidente que las variaciones fuertes en el valor propio se observa inicialmente, haciendo a las primeras extrapolaciones imprecisas e incluso llevando a pasos en la dirección errónea.

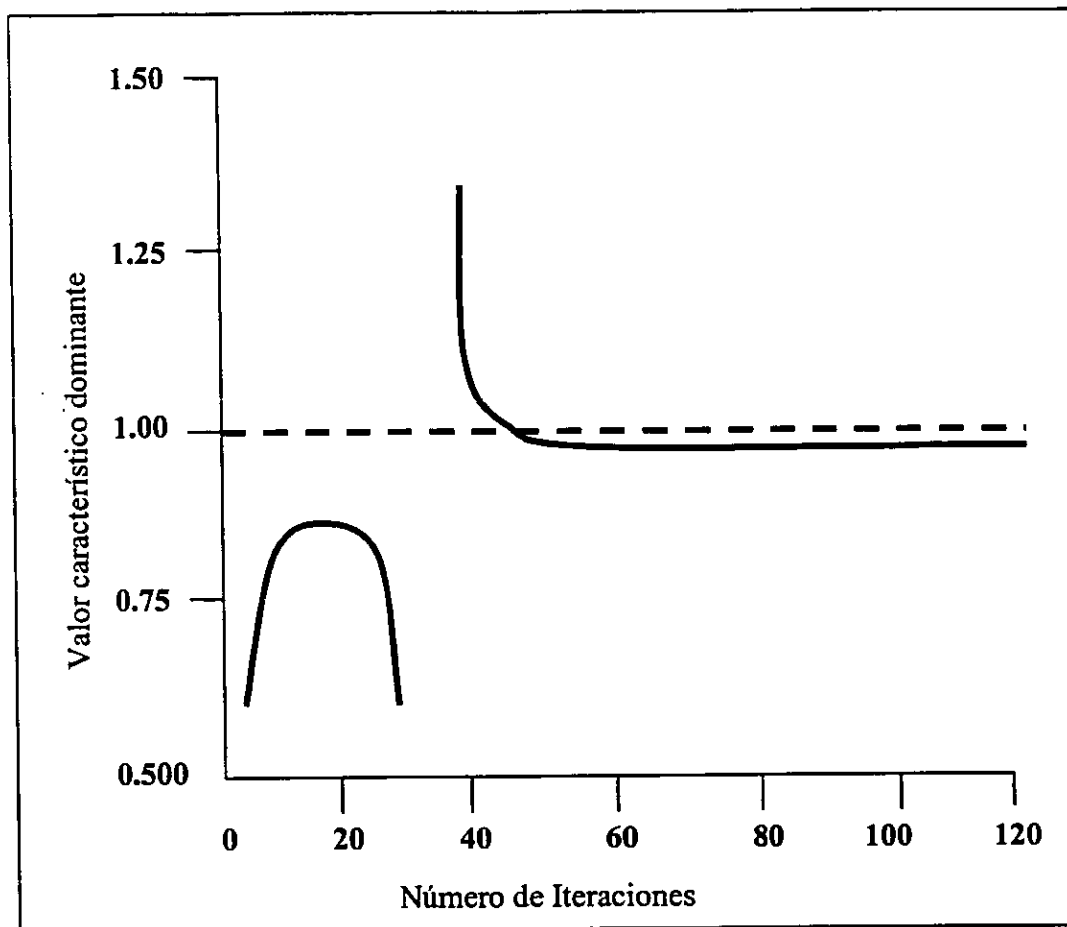


Fig. 3.3 Estimación del valor propio dominante vs número de iteraciones.

3.4 Métodos de Segundo Orden

En lugar de aplicar directamente al método de Newton, es ventajoso para el análisis del cálculo del flash tratarlo como un problema de minimización, usando como función objetivo $\frac{G}{RT}$ y las cantidades de vapor v_i como variables independientes.

El vector gradiente se obtiene de (cf. Ec. (3.9))

$$\frac{\partial}{\partial v_i} \left(\frac{G}{RT} \right) = g_i = \ln f_i^v - \ln f_i^l \quad (3.34)$$

y la matriz Hessiana, $H_{ij} = \frac{\partial g_i}{\partial v_j}$ es idéntica a la matriz del Jacobiano de la ecuación (3.9).

$$H\Delta v = -g \quad (3.35)$$

siendo idéntico al método Newton-Raphson para resolver el flash con ecuaciones algebraicas.

Si la estimación actual es suficientemente cercana a la solución, la matriz Hessiana es *positiva-definida*, y se obtiene una convergencia de segundo orden.

En la región crítica, sin embargo el método de Newton tiene los mismos problemas que el método de sustitución directa acelerada. El determinante de H puede ser ajustado a cero, y el vector de corrección puede iterar "de" más.

El ajuste de paso por ejemplo, realizando una búsqueda a lo largo de la dirección definida por el vector de corrección, puede reducir estos problemas, pero no garantiza la convergencia, ya que el método de Newton puede fallar si H no es positivo-definida, lo cual es frecuentemente el caso en iteraciones avanzadas. Para garantizar la convergencia, es necesario modificar H , resolviendo en lugar de esto

$$\hat{H}\Delta v + g = 0 \quad (3.36)$$

donde la matriz modificada \hat{H} es positiva-definida. El algoritmo presentado con anterioridad, donde las derivadas de composición de los coeficientes de fugacidad fueron despreciadas en el Jacobiano, representan una opción. El vector de corrección calculado de la ec. (3.36) siempre define una dirección descendente, el cual explica la estabilidad de la sustitución sucesiva.

Cualquier modificación de H , sin embargo, tiene un efecto adverso sobre la tasa de convergencia, y se debe usar la matriz modificada cuando H es indefinida o casi singular.

En el método de Murray sugerido para el uso en cálculos flash por Michelsen, la modificación de H consiste de una corrección de los elementos diagonales durante la factorización, y previene que este indique que H tenga valores propios negativos ó muy pequeños. La ventaja principal de este método es que un Hessiano indefinido no requieren refactorización. Si bien este procedimiento provee una dirección de la pendiente, la corrección de Murray necesita una búsqueda lineal subsecuente, y la dirección generada es con frecuencia subóptima, puesto que la modificación (esencialmente empírica) de H afecta el escalamiento del problema.

Un procedimiento preferido, es el uso de un método de paso de 'etapa restringida', en el cual se adiciona al Hessiano un termino de corrección diagonal, multiplicado por un factor, desconocido (por el momento)

$$\hat{H} = H + \alpha s \quad (3.37)$$

α se escoge tal que la extensión de la corrección que resulta se restringe a un tamaño máximo preestablecido. La modificación se usa si la etapa calculada con el Hessiano sin modificar excede este tamaño máximo, y la convergencia cuadrática final del procedimiento se respeta. El valor del máximo paso es ajustado durante el curso de las iteraciones por medio del ajuste de la expansión de segundo orden y el valor real calculado de la función objetivo. Si la mejora del cálculo excede, o está cerca de la mejora esperada, se pueden permitir pasos mayores.

La designación iterativa del parámetro α involucra un trabajo adicional, pero en la experiencia el procedimiento de paso limitado es capaz de converger en problemas de flashes difíciles significativamente más rápido que el algoritmo de Murray. Como termino de corrección se usa la diagonal del Jacobiano aproximado de la ec. (3.14), i.e..

$$s_i = \frac{z_i}{x_i y_i} \quad (3.38)$$

Debe tenerse en mente que las situaciones que requieren modificación de la matriz Hessiana son raras. Aun en la región critica el método de Newton-Raphson es bastante eficiente, y son raros los fracasos. Michelsen sugiere que la selección acertada de estimados iniciales (basado en el análisis de estabilidad) combinada con el método de Newton-Raphson es apropiado para *todos* los cálculos de dos fases.

Una desventaja de los métodos de segundo orden son los requerimientos de las derivadas de composición de los coeficientes de fugacidad. Estas derivadas pueden normalmente programarse eficientemente, pero implica un incremento en el tiempo a casi el doble que se requeriría para calcular los coeficientes de fugacidad solos, un esfuerzo extra compensado por la reducción en el número de iteraciones.

Como muchos de los problemas flash convergen rápidamente usando la sustitución sucesiva acelerada, como sugerencia se recomienda usar este método como un aproximado inicial. Se requieren dos o tres aceleraciones, cada una usando el método del valor propio dominante con dos términos después de 5 pasos de sustitución sucesiva. Si no se obtiene la convergencia en esta etapa, se alterna a la minimización de segundo orden.

3.5 Estrategia para un Algoritmo Flash

El procedimiento tradicional en cálculos flash de dos fases se basa en el supuesto implícito de que en el equilibrio estarán presentes dos fases. Se utiliza un estimado inicial de la composición de las fases para iniciar los cálculos, y el proceso iterativo continua hasta la convergencia. La desaparición de una fase es indicativo de que la especificación corresponde a una sola fase. La aproximación alternativa es empezar con el análisis de estabilidad y utilizar lo obtenido como estimados iniciales en el calculo flash, suponiendo que la mezcla es inestable.

Los dos métodos tienen sus ventajas y desventajas. Empezar directamente con cálculos flash ahorra el análisis de estabilidad en casos donde la correcta distribución del equilibrio está en dos fases pero lleva a un desperdicio de cálculos para la especificación de fase homogénea. El método tradicional es más sensible a la calidad del estimado inicial y puede llevar a resultados incorrectos cuando las iteraciones intermedias indican un comportamiento de una sola fase.

Lo mejor es intentar con ambas aproximaciones, empezando con el supuesto de que se trata de que las dos fases están presentes pero regresando el análisis de estabilidad a una de las primeras etapas. Si la inestabilidad de una sola fase no se cumple, se procede como sigue:

Se pueden tener las siguientes condiciones:

- a) La energía total de Gibbs resultante "vapor-líquido" es menor que la que se tenía en la alimentación. Esto verifica la presencia de al menos dos fases en equilibrio, y como el algoritmo requiere que la energía de Gibbs sea menor en cada iteración, la convergencia para una solución nunca trivial puede ocurrir. Se recomienda el continuar con una sustitución sucesiva acelerada, y si es necesario con una minimización de segundo orden.

La diferencia en la energía de Gibbs entre las fases en equilibrio y la alimentación es

$$\frac{\Delta G}{RT} = (1 - \beta) \sum_i x_i (\ln x_i + \ln \phi_i^l) + \beta \sum_i y_i (\ln y_i + \ln \phi_i^v) - \sum_i z_i (\ln z_i + \phi_i^z) \quad (3.39)$$

Usando el balance de materia $z_i = \beta y_i + (1 - \beta)x_i$ la relación puede escribirse así:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G}{RT} = & (1 - \beta) \sum_i x_i (\ln x_i + \ln \phi_i^l - \ln z_i - \ln \phi_i^z) \\ & + \beta \sum_i y_i (\ln y_i + \ln \phi_i^v - \ln z_i - \ln \phi_i^z) \end{aligned} \quad (3.40)$$

ó

$$\frac{\Delta G}{RT} = (1 - \beta)TPD_x + \beta TPD_y \quad (3.41)$$

Donde TPD_x y TPD_y son las distancias reducidas del plano tangente a la composición de la alimentación, usando la composición actual líquido-vapor como fase de prueba.

- b) Aun si $\frac{\Delta G}{RT}$ es positivo, es posible que tanto TPD_x o TPD_y sean negativos, en tal caso también sabremos que la alimentación es inestable. Supóngase por ejemplo que TPD_y es negativo. Entonces se selecciona $\ln K_i$ para la siguiente iteración como $\ln K_i = \ln \varphi_i^z - \ln \varphi_i^y$, desarrollar un paso de sustitución sucesiva (garantizando llevar a ΔG negativa) y continuar como en el caso a). Con un TPD_x negativo, selecciónese entonces $\ln K_i = \ln \varphi_i^x - \ln \varphi_i^z$.
- c) Si ninguno de los eventos anteriores ah ocurrido después de tres iteraciones, se continua con el análisis de estabilidad.
- d) Si β excede sus limites, es probable que la especificación corresponda a una sola fase. Como esto no se puede garantizar, se prefiere continuar con el análisis de estabilidad aún en esta situación.

Puede argumentarse que este procedimiento es muy conservador, ya que el análisis de estabilidad se efectúa en situaciones cuestionables. En la mayoría de los casos el análisis de estabilidad verificará el resultado esperado de una alimentación estable. El algoritmo óptimo siempre tiene que balancear eficiencia contra rentabilidad, y si esperamos aceptar errores ocasionales en la identificación de la fase, se pueden usar procedimientos menos rigurosos, con la correspondiente reducción en los tiempos computacionales.

3.6 Análisis Plano Tangente

Como se mencionó anteriormente, el análisis de estabilidad del Plano Tangente se emplea cuando tres pasos de sustitución sucesiva no lleven a ninguna conclusión. Los pasos iniciales indican que solo una fase esta presente a la temperatura y presión especificada, pero es deseable verificar este hecho. Por otro lado, si el análisis de estabilidad revela que la alimentación es inestable, se necesita generar y mejorar el factor- K estimado para la siguiente fase de los cálculos. El análisis plano tangente sirve para ambos propósitos.

El criterio del plano tangente de estabilidad, ec. (3.9), puede formularse como sigue:

La composición de la fase z es estable a la (T, P) especificada solamente si:

$$TPD(w) = \sum_i w_i (\ln w_i + \ln \varphi_i(w) - \ln z_i - \ln \varphi_i(z)) \geq 0 \quad (3.42)$$

para cualquier composición w de fase de prueba, o para abreviar,

$$TPD(w) = \sum_i w_i (\ln w_i + \ln \varphi_i(w) - d_i) \geq 0 \quad (3.43)$$

con $d_i = \ln z_i + \ln \varphi_i(z)$.

Una implementación práctica del criterio es llevar a cabo la localización del mínimo de la distancia del plano de tangencia. Si el valor de esta distancia es no negativo para todo mínimo, la mezcla de composición z es estable.

En la derivación de condiciones para un mínimo, se trata a las fracciones mol de la fase de prueba w como números de moles agregando la restricción que su suma sea igual a 1.

Los puntos estacionarios de la distancia del plano de tangencia, tales como puntos máximos, mínimos y puntos "silla", se pueden localizar como puntos estacionarios de la función de Lagrange.

$$L(\lambda, w) = TPD(w) - \lambda(\sum_i w_i - 1) \quad (3.44)$$

Donde λ es un multiplicador de Lagrange. En los puntos estacionarios se deben satisfacer las siguientes condiciones.

$$\frac{\partial L}{\partial w_j} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, C \quad (3.45)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \lambda} = 1 - \sum_i w_i = 0 \quad (3.46)$$

Utilizando la ec. de Gibbs-Duhem, las derivadas de w de la función de Lagrange están dadas por

$$\frac{\partial L}{\partial w_j} = \ln w_j + \ln \varphi_j(w) - d_j + 1 - \lambda \quad (3.47)$$

Substituyendo en ec. (3.47): $w_j = \exp(1 - \lambda)w_j$, ya que los coeficientes de fugacidad son funciones homogéneas de grado 0 en w , $\varphi(w) = \varphi(W)$ se llega a:

$$\ln W_j + \ln \varphi_j(W) - d_j = 0, \quad j = 1, 2, \dots, C \quad (3.48)$$

Esto es, se usa un juego de C ecuaciones para los valores desconocidos de W_j . Una vez que se localiza la solución de las ecs. (3.49), el multiplicador de Lagrange λ se calcula de

$$1 - \sum_i w_i = 0 \rightarrow 1 - \exp(1 - \lambda) \sum_i W_i = 0,$$

ó

$$\lambda - 1 = \ln W_T, \quad \text{con } W_T = \sum_i W_i \quad (3.49)$$

La substitución de las expresiones para W y λ , ecs (3.48) y (3.49), finalmente producen la distancia del plano de tangencia en los puntos estacionarios,

$$\begin{aligned} TPD^{SP} &= \exp(1 - \lambda) \sum_j W_j (1 - \lambda + \ln W_j + \ln \varphi_j(W) - d_j) \\ &= \frac{1}{W_T} W_T (1 - \lambda) = -\ln W_T \end{aligned} \quad (3.50)$$

La mezcla es *inestable* si existe una solución de ecs. (3.48) para lo cual $W_T > 1$.

Es más fácil y computacionalmente más conveniente formular la minimización del plano de tangencia como un problema equivalente de optimización no-restringida. Considérese la función objetivo modificada.

$$TM(W) = 1 + \sum_i W_i (\ln W_i + \ln \varphi_i(W) - d_i - 1) \quad (3.51)$$

Los puntos estacionarios de TM están dados por

$$\frac{\partial TM}{\partial W_j} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, C \quad (3.52)$$

ó

$$\ln W_j + \ln \varphi_j(W) - d_j = 0 \quad (3.53)$$

la cual es idéntico a la ec. (3.48) y con los correspondientes valores estacionarios existentes siendo

$$TM^{SP} = 1 - \sum_i W_i = 1 - W_T \quad (3.54)$$

y el valor estacionario es entonces del mismo signo al dado por la ec. (3.50).

3.7 Localización del punto mínimo de TM

La localización de un punto estacionario de TM es evidente: la solución "trivial" $W = z$. La solución trivial es también un mínimo de TM siempre que el Hessiano, evaluando a z ,

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 TM}{\partial W_i \partial W_j} = \left(\frac{1}{W_i} \delta_{ij} + \frac{\partial \ln \phi_i}{\partial W_j} \right)_{W=z} \quad (3.55)$$

sea al menos positivo definido, esto es, todos los valores propios de H deben de ser no-negativos. Si algún valor propio de H es negativo, la mezcla es inestable, ya que el criterio del plano de tangencia es violado en la proximidad inmediata de z en la dirección del vector propio con valores propios negativos. Si H tiene valores propios negativos la mezcla de la composición z es llamada *intrínsecamente inestable*.

Cuando el valor propio más pequeño de H es exactamente cero, la mezcla esta en el límite de la *inestabilidad intrínseca* (i.e. curva espinodal). Como se verá después, una mezcla crítica se localiza sobre el lugar geométrico intrínsecamente inestable (i.e. un punto en el que $\partial H = 0$). Si H es positiva-definida, la mezcla será ya sea estable (TM donde sea no-negativo) o metaestable (con TM negativo a una distancia no cero de z). La inestabilidad intrínseca es de fácil detección numéricamente, y por lo tanto resulta mas interesante concentrarse en la representación de la solución trivial de un mínimo en TM . En esta situación, la inestabilidad requiere la existencia de mínimos adicionales con TM negativos. En casos donde la alimentación de composición z pueda ser identificada como un líquido o un vapor, la búsqueda es relativamente simple. Para una alimentación de un líquido, se debe buscar una fase de prueba "vapor" el cual minimiza TM , y para una alimentación vapor, la búsqueda es para una fase de prueba "líquido".

Desafortunadamente, a altas presiones no es posible hacer una identificación de fase homogénea basada solo en las propiedades de la alimentación z , y es por tanto necesario investigar ambas posibilidades. Se pueden utilizar factores K de Wilson para la construcción de la "fase vapor" y la "fase líquida".

$$W_i = K_i z_i \quad (3.56)$$

y

$$W_i = \frac{z_i}{K_i} \quad (3.57)$$

3.8 Substitución sucesiva para la minimización TM

Dado una estimación inicial para W , el objetivo es determinar la solución de la ec. (3.53) La forma de esta ecuación inmediatamente sugiere un procedimiento de

substitución sucesiva, donde la estimación de W^k proporciona los coeficientes de fugacidad para recalcular W .

$$\ln W_i^{k+1} = d_i - \ln \phi_i(w^k) \quad (3.58)$$

Se puede presentar un análisis de convergencia en una forma similar como se hizo para el cálculo flash, y demostrar que W puede solo converger a un mínimo de TM . La matriz M que determina la razón o velocidad de convergencia está dada por

$$M_{ij} = -\phi_{ij} w_j \quad (3.59)$$

En donde un valor propio de M se aproxima a la unidad para mínimo cercano al crítico. Se puede usar aceleración como en el calculo flash y un método de valor propio dominante con un termino adecuado. Si no ocurre convergencia rápida, se debe considerar un procedimiento minimizador de 2° orden. Aquí es conveniente aplicar la transformación de variable.

$$\alpha_i = 2\sqrt{W_i} \quad (3.60)$$

produciendo el vector gradiente

$$g_i = \frac{\partial TM}{\partial \alpha_i} = \sqrt{W_i} (\ln W_i + \ln \phi_i(W) - d_i) \quad (3.61)$$

y la matriz Hessiana

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 TM}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} = \frac{g_i}{\alpha_i} + (\delta_{ij} + \sqrt{w_i w_j} \phi_{ij}) \quad (3.62)$$

Cercano a la solución el primer termino en el Hessiano es despreciable y se puede sustituir, sin efectos adversos sobre la velocidad de convergencia:

$$H_{ij} \approx \delta_{ij} + \sqrt{w_i w_j} \phi_{ij} \quad (3.63)$$

Se recomienda usar un paso restringido, donde el control de la longitud del paso de progresión se logra por la adición de un término constante a la diagonal de H .

El análisis de estabilidad resulta de una de las dos posibilidades siguientes:

- i) Localizar una composición W donde TM es negativo, basado al menos en un valor estimado inicial mínimo dado por la ec. (3.56) y (3.57). En este

caso, se continua con el calculo flash, W proporcionará una composición estimada para la fase incipiente.

- ii) Ambas estimaciones iniciales resultan en convergencia para ya sea la solución trivial o para un mínimo positivo de TM , conduciendo a la conclusión que la alimentación z es estable. La convergencia para un mínimo positivo usualmente indica que la alimentación corresponde a un punto en la región de la fase simple claramente cercano a la *fase frontera* (límite), con W como buena aproximación para la composición de la fase incipiente en el límite de la envolvente de fases.

El procedimiento sugerido para el análisis de estabilidad es muy conservativo en el sentido que se intenta minimizar el riesgo de perder la solución en dos fases. En la mayoría de los casos, converger dos veces el análisis de estabilidad, con una estimación inicial de ambas ecs. (3.56) y (3.57), representa un desperdicio de esfuerzo, ya que al menos una de estas estimaciones es muy probable que converja a la solución trivial. Si la identificación de una fase para la alimentación se hace con confianza (como un líquido o vapor) es adecuado un análisis de estabilidad unilateral. Tal identificación de fase es difícil de realizar en la región crítica, y si se hace énfasis sobre la robustez del método, la técnica de "dos lados" es la única garantía contra una mal interpretación de la distribución de las fases.

3.9 Modelos Híbridos

Hasta ahora se han hecho consideraciones relacionados a los cálculos flash basadas en la misma ecuación de estado para modelar ambas fases. Cuando se usan diferentes modelos termodinámicos (ejemplo G^E para la fase líquida y la ecuación virial para el vapor) el cálculo se vuelve más fácil. El uso de modelos híbridos implica la ausencia de puntos críticos, y puede esperarse que los cálculos de un flash converjan más rápido. De una mayor importancia la alimentación puede ser ahora inequívocamente identificada como un líquido o como un vapor y dependiente la selección de la fase, la energía libre de Gibbs puede ser menor.

3.10 Equilibrio líquido-líquido

Dos factores complican los cálculos para el equilibrio líquido-líquido, aunque se puede utilizar el método escrito anteriormente para ELV.

El primer factor es que muchas veces las condiciones están cercanas a las críticas, lo que hace por lo tanto necesario optar por procedimientos de segundo orden. El segundo factor es que no existen métodos para estimar factores K en forma "natural" en este tipo de equilibrio, y la verificación de la estabilidad por medio del método del plano tangente se vuelve mucho más elaborada.

Los cálculos de equilibrio L-L comparten muchas de las características del cálculo multifase y el procedimiento para la selección de estimados iniciales para el análisis de estabilidad prácticamente sigue los mismos lineamientos que el análisis multifásico que se discute a continuación.

3.11 Cálculo Flash Isotérmico Multifásico

En la práctica se han encontrado dos diferentes tipos de cálculos de equilibrio flash para multicomponentes. El primero se caracteriza por la presencia de una fase vapor, una fase líquida y una o más fases las cuales esencialmente consisten de un componente puro, por ejemplo, sólidos Lira-Galeana et al.⁽⁶⁰⁾ o agua en una mezcla de hidrocarburos. El segundo tipo de problema se caracteriza por la presencia potencial de 2 o más fases líquidas, en la cual más de un componente está presente en cantidades infinitas. El primer tipo de cálculo multifase tiene mucho en común con el cálculo de equilibrio simple VLE, como la detección de fases puras por una simple prueba (explícita). El segundo tipo de cálculo es frecuentemente mucho más complejo, requiriendo un cálculo de análisis de estabilidad extensiva, existiendo en general la dificultad para converger con el método de sustitución sucesiva y otras variantes.

3.11.1 Sustitución Sucesiva

No obstante a que se puede requerir un número muy grande de iteraciones para obtener la convergencia en cálculos multifásicos, la sustitución sucesiva por algunas razones permanece como un procedimiento fácil, en particular durante las iteraciones iniciales. La base para la sustitución sucesiva es todavía la suposición implícita de la independencia de la composición de los coeficientes de fugacidad, con el procedimiento iterativo alternado entre determinar la distribución de las fases correspondientes al estimado actual de las propiedades físicas, y a una reevaluación de los coeficientes de fugacidad en el estimado de las composiciones actuales.

La cantidad y composiciones de la fase para esta solución se encuentran por medio del procedimiento Rachford-Rice, en el cual hay F fases, $F - 1$ ecuaciones y $F - 1$ incógnitas. La fase F es seleccionada como una fase de referencia, y se

denota la composición y los coeficientes de fugacidad en la fase j por y_{ij} y φ_{ij} respectivamente. Las ecuaciones de equilibrio son

$$y_{ij}\varphi_{ij} = y_{iF}\varphi_{iF}, \quad i = 1, 2, \dots, C, \quad j = 1, 2, \dots, F-1 \quad (3.1.1)$$

La ecuación del balance de materia para el componente i es

$$\sum_{j=1}^F \beta_j y_{ij} = z_i, \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (3.1.2)$$

o, utilizando $\beta_F = 1 - \sum_{j=1}^{F-1} \beta_j$

$$y_{iF} + \sum_{j=1}^{F-1} \beta_j (y_{ij} - y_{iF}) = z_i \quad (3.1.3)$$

Finalmente, se debe satisfacer la sumatoria de las fracciones mol de $F-1$ fases. Estas son convencionalmente escritas de la forma

$$\sum_{i=1}^C (y_{ij} - y_{iF}) = 0, \quad j = 1, 2, \dots, F-1 \quad (3.1.4)$$

definiendo los factores de equilibrio

$$K_{ij} = \frac{y_{ij}}{y_{iF}} = \left(\frac{\varphi_{iF}}{\varphi_{ij}} \right) \quad (3.1.5)$$

las fracciones mol en la fase de referencia se pueden encontrar por las fracciones de la fase β_j y los factores de equilibrio, por la ecuación de sustitución dentro del balance de materia, ec. 3.1.3 tal como

$$y_{iF} \left(1 + \sum_{l=1}^{F-1} \beta_l (K_{il} - 1) \right) = z_i \quad (3.1.6)$$

tal como

$$y_{iF} = \frac{z_i}{1 + \sum_{l=1}^{F-1} \beta_l (K_{il} - 1)} \quad (3.1.7)$$

y

$$y_{ij} = \frac{z_i K_{ij}}{1 + \sum_{l=1}^{F-1} \beta_l (K_{il} - 1)} \quad (3.1.8)$$

La substitución de esta expresión dentro de la suma de las fracciones mol de la ecuación finalmente produce las $F - 1$ ecuaciones $F - 1$ desconocida, β_j .

$$\sum_{i=1}^C z_i \frac{K_{ij} - 1}{1 + \sum_{l=1}^{F-1} \beta_l (K_{il} - 1)} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, F - 1 \quad (3.1.9)$$

Dados los coeficientes de fugacidad, las constantes de equilibrio K son calculadas de la ecuación 3.1.5. Las fracciones de las fases se encuentran resolviendo la ecuación 3.1.9 y las composiciones de la nueva fase se determinan de las ecuaciones 3.1.7 y 3.1.8. Estas nuevas composiciones son usadas para la reevaluación de los coeficientes de fugacidad y el proceso se repite hasta lograr la convergencia.

El conjunto de ecuaciones 3.1.9 es normalmente fácil de resolver usando el método de Newton, pero algunas situaciones requieren de ciertas precauciones. Las fracciones de las fases pueden llegar a ser negativas, indicando que el número de fases presentes en el equilibrio es menor que el supuesto. Si esto pasara, las fases correspondientes son borradas del conjunto de ecuaciones, las cuales son subsecuentemente resueltas para las fracciones de las fases que permanecen. En la solución, la suma de las fracciones mol se evalúan sobre la fase eliminada usando la ecuación 3.1.8. Si la suma de fracciones mol excede a la unidad, la fase se deberá reintroducir y seguir iterando. En caso de que la fracción de esta fase de referencia sea negativa, no es bueno seleccionar una nueva fase de referencia, preferiblemente la fase presente en la cantidad más grande.

La convergencia se puede garantizar rastreando datos erróneos de la fase, facilitándose mediante una formulación alternativa del calculo del equilibrio. Considérese la función

$$Q(\beta) = \sum_{j=1}^C \beta_j - \sum_{i=1}^C z_i \ln E_i \quad (3.1.10)$$

con

$$E_i = \sum_{k=1}^F \frac{\beta_k}{\varphi_{ik}} \quad (3.1.11)$$

Se debe mostrar que las fracciones de la fase β minimizan Q , sujeto a la condición que $\beta_j \geq 0$. El valor mínimo de Q esta sujeto a esta condición y esta dada por

$$\frac{\partial Q}{\partial \beta_j} = 0, \quad \beta_j \geq 0, \quad \text{ó} \quad \frac{\partial Q}{\partial \beta_j} > 0, \quad \beta_j = 0 \quad (3.1.12)$$

El gradiente de Q es

$$g_j = \frac{\partial Q}{\partial \beta_j} = 1 - \sum_{i=1}^C \frac{z_i}{E_i} \frac{1}{\varphi_{ij}} \quad (3.1.13)$$

y en la solución es sencillamente verificable que las fracciones mol en cada fase están dadas por

$$y_{ij} = \frac{z_i}{E_i} \frac{1}{\varphi_{ij}} \quad (3.1.14)$$

Para mostrarlo, hágase mención de la ec. (3.1.14) que implica

$$y_{i1}\varphi_{i1} = y_{i2}\varphi_{i2} = \dots = y_{iF}\varphi_{iF} = \left(\frac{z_i}{E_i}\right) \quad (3.1.15)$$

lo cual satisface las condiciones de equilibrio de las fases y que en adición

$$\sum_{j=1}^F \beta_j y_{ij} = \frac{z_i}{E_i} \sum_{j=1}^F \frac{\beta_j}{\varphi_{ij}} = z_i \quad (3.1.16)$$

Satisfaciendo el balance de materia global.

Las condiciones (3.1.12) estipula que las fracciones mol para una fase presente en cantidades mayores que cero deben sumar 1 y que las fracciones mol en una fase ausente en el equilibrio tendrá que ser menor a 1.

La función objetivo, ec. (3.1.10), es convexa, y el mínimo es por lo tanto único. La combinación del método de Newton con la búsqueda en línea es eficiente como un procedimiento de solución extremadamente robusto. Los métodos de solución basados en ec. (3.1.10) no tienen ventaja sobre los procedimientos convencionales de Rachford-Rice para problemas de dos fases, e involucran la solución de un conjunto de F ecuaciones en vez de $F-1$ para problemas multifásicos.

3.11.2 Fases Puras y Sólidas

A bajas temperaturas se pueden formar fases sólidas de componentes puros también. Los cálculos multifásicos basados en coeficientes de fugacidad independientes de composición son particularmente simples para tales sistemas. El procedimiento será ilustrado para la formación potencial de una fase sólida. Para tener una simplicidad en la notación debemos asumir que el componente es capaz de precipitar como una fase sólida pura y que la cantidad de esta fase es denotada como β_1 .

La formación del componente sólido (por ejemplo CO_2) es capaz de distribuirse en las fases fluidas pero la fase sólida solo puede contener al componente correspondiente a

$$\varphi_{i1} = \infty, \quad i = 2, 3, \dots, C \quad (3.1.17)$$

El gradiente de la función objetivo con respecto a β_1 es

$$\frac{\partial Q}{\partial \beta_1} = 1 - \sum_{i=1}^C \frac{z_i}{E_i} \frac{1}{\varphi_{i1}} = 1 - \frac{z_1}{E_1} \frac{1}{\varphi_{11}} \quad (3.1.18)$$

y la formación de la fase sólida requiere que

$$\frac{\partial Q}{\partial \beta_1} = 0 \rightarrow E_1 \varphi_{11} = z_1 \quad (3.1.19)$$

Substituyendo la ec. (3.1.11) para E_1 , la ec.(3.1.10) da origen a

$$\beta_1 = z_1 - \sum_{k=2}^F \beta_k \frac{\varphi_{1k}}{\varphi_{11}} \quad (3.1.20)$$

lo que nos habilita el cálculo de β_1 , dadas las fracciones de la fase para las fases fluidas. Si el valor de β_1 calculado de la ec. (3.1.20) es negativo, quiere decir que no se ha formado el sólido, y el componente es tratado como un componente de distribución "ordinario". Si el valor es positivo, la función objetivo es modificada. Substituyendo la ec. (3.1.20) para fracción de la fase sólida, tal como:

$$\begin{aligned} Q(\beta) &= \beta_1 - z_1 \ln E_1 + \sum_{j=2}^F \beta_j - \sum_{i=2}^C z_i \ln E_i \\ &= z_1 - z_1 \ln \frac{z_1}{\varphi_{11}} + \sum_{j=2}^F \beta_j \left(1 - \frac{\varphi_{1j}}{\varphi_{11}}\right) - \sum_{i=2}^C z_i \ln E_i \end{aligned} \quad (3.1.21)$$

donde E_i para $i > 1$ no es afectado por β_1 , ya que $\frac{1}{\varphi_{i1}} = 0$ para $i > 1$.

La presencia de fases sólidas por lo tanto no afecta el tamaño de los cálculos. Una formulación de esta naturaleza para el cálculo de precipitación de ceras de petróleo usando ecuaciones de estado se presentó por vez primera por Lira-Galeana et. al. ⁽⁶⁰⁾.

3.11.3 Aceleración de la sustitución sucesiva

Los métodos de aceleración discutidos anteriormente para cálculos de dos fases son fácilmente adaptados para cálculos multifásicos. Desafortunadamente hay una eficiencia baja y se requiere de un chequeo de un decremento en la energía de Gibbs después de cada etapa de extrapolación. En particular, las dificultades se observan cuando más de una fase líquida está presente, ya que un equilibrio líquido-líquido está "cerca de un punto crítico para un amplio rango de condiciones". Para cálculos multifásicos que involucran una fase vapor, un líquido simple y un número arbitrario de fases puras, los procedimientos de extrapolación son tan eficientes como los cálculos para dos fases.

El procedimiento también es válido para fases líquidas altamente inmiscibles. Mezclas ligeras de hidrocarburos-agua, no crean problemas de convergencia; tales mezclas están usualmente lejos del punto crítico. El método generalizado de Valor Propio Dominante de orden 2 permanece como selección de preferencia, con alrededor de 3 ciclos de aceleración, cada uno consistente de 5 pasos o etapas de sustitución sucesiva. El subsecuente traslado a métodos de segundo orden requiere frecuentemente mucho más que para mezclas de 2 fases.

3.12 Minimización de la Energía de Gibbs por Métodos de Segundo Orden

En términos de fugacidades de componentes, la función objetivo para la minimización de la energía de Gibbs puede ser formulada como:

$$Q = \sum_{k=1}^F \sum_{i=1}^C n_{ik} \ln f_{ik} \quad (3.1.22)$$

Aquí lo apropiado es usar las cantidades molares en la fase 1 hasta $F-1$ como variables independientes, eliminando el n_{iF} por medio de balances de materiales globales, tales como,

$$n_{iF} = z_i - \sum_{k=1}^{F-1} n_{ik} \quad (3.1.23)$$

El gradiente y el Hessiano están entonces dados por

$$\frac{\partial Q}{\partial n_{ij}} = \ln f_{ij} - \ln f_{iF} \quad (3.1.24)$$

y

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial n_{ij} \partial n_{lm}} = \left(\frac{\partial \ln f_{ij}}{\partial n_{lj}} \right) \delta_{jm} + \left(\frac{\partial \ln f_{iF}}{\partial n_{lF}} \right) \quad (3.1.25)$$

Esta selección de variables independientes puede crear problemas cuando los componentes específicos en la fase F están presentes en muy pocas cantidades, ya que el cálculo del n_{iF} de la ec. (3.1.2) puede ser sensible a errores de redondeo. Por esta razón Michelsen sugirió el uso individual de variables “dependientes” para cada componente, usando

$$n_{iM} = z_i - \sum_{k \neq M}^F n_{ik} \quad (3.1.26)$$

donde M especifica la fase en la cual el componente i esta presente en grandes cantidades. Michelsen también escogió el uso de variables independientes escalándolas, dadas por

$$\theta_{ij} = \frac{n_{ij}}{z_i} \quad (3.1.27)$$

y sugirió usar la factorización Murray del Hessiano para asegurar una aproximación positiva definida para esta matriz.

La aproximación de Michelsen parece trabajar adecuadamente en la práctica, pero esto no está garantizado como el método más eficiente. Como se mencionó anteriormente, el método de Murray involucra esencialmente la modificación empírica del Hessiano, con un efecto adverso potencial sobre la proporción de la convergencia. Una posibilidad alternativa que vale la pena explorar es la restricción del método por etapas, el cual trabaja muy bien para problemas de dos fases, pero ningún término de corrección diagonal natural es evidente.

A pesar de sus desventajas, el método de Murray es robusto y es capaz de converger “mezclas críticas” más eficientemente que la sustitución sucesiva acelerada.

3.13 Análisis de Estabilidad

El análisis de estabilidad representa un reto en problemas asociados con cálculos flash multifásicos. El cálculo de separación de fases, el cual dado el número de fases se localizan en un *mínimo local*, es un problema puramente técnico, donde la preferencia del procedimiento de solución afecta la rapidez más que la confiabilidad. El análisis de estabilidad, en contraste, requiere de la determinación de un *mínimo global*, sin información previa sobre la localización de este mínimo. Toda implementación práctica del análisis de estabilidad multifásico tiene una rapidez de la ejecución puntual contra confiabilidad, lo que hay que balancear. Los algoritmos presentados aquí han sido esencialmente basados en observaciones en parte empíricas que relacionan a las características del equilibrio multifase y seleccionan pruebas o ensayos de composición de fases en la manera más probable para producir una información concluyente.

La diferencia esencial entre el análisis de estabilidad para dos fases (vapor-líquido) y problemas multifásicos, es que la selección de dos composiciones de las fases de prueba (con subsecuente minimización local) es adecuada y factible en el primer caso, mientras la selección de algunos ensayos de fases como el número de componentes en la mezcla, pueden no ser suficiente. Para mezclas que contienen diez o más componentes, la minimización de *TPD* converge para un amplio número (10 o más) de estimaciones iniciales que representa un esfuerzo prohibitivo, sin embargo, se sugiere el uso de un procedimiento de monitoreo en lugar de la búsqueda completa. El resultado del procedimiento de monitoreo decide cual de los ensayos de las fases será investigada más profundamente.

3.14 Selección de las estimaciones iniciales para el análisis de estabilidad

Supóngase que el estado actual de un cálculo del equilibrio multifásico es tal que un mínimo local en la energía de Gibbs corresponda a las fases F en juego, es decir,

$$\ln f_{i1} = f_{i2} = \dots = \ln f_{iF} \quad (= \ln f_i^*) \quad (3.1.28)$$

Donde cada una de las fases n^1, n^2, \dots, n^F son intrínsecamente estables. La distancia del plano tangente para una fase de prueba de composición w está dada por

$$\begin{aligned} TPD(W) &= \sum_i w_i (\ln f_i(w) - \ln f_i^*) \\ &= \sum_i w_i (\ln w_i + \ln \phi_i(w) - d_i) \end{aligned} \quad (3.1.29)$$

Con $d_i = \ln\left(\frac{f_i^*}{P}\right)$ y si $TPD(w)$ es no-negativo para todo w , la distancia de las fases en equilibrio es estable y no se requiere ningún cálculo extenso. Si, por otro lado, se puede localizar una composición w con una distancia negativa del plano tangente, la distribución de la fase es inestable y la composición w puede utilizarse para las estimaciones iniciales generadas para un cálculo de $F+1$ fases.

En la práctica, se debe seguir una secuencia de prueba de estimaciones del composición w para la distancia (negativa) del plano tangente. Si ninguna de las fases de prueba confirma inestabilidad, se asume que la mezcla es estable. Uno de los objetivos es seleccionar y evaluar el arreglo de las composiciones de fase de prueba probables, para indicar inestabilidad, y así formar nuevas fases. Otro objetivo es realizar la evaluación para una fase de prueba dada tan *económicamente* como sea posible.

Cuando se ha escogido una fase de prueba, se requiere de refinamiento por medio del método de sustituciones sucesivas, tal y como se hace para el flash en dos fases. La continuación de este procedimiento hasta la convergencia localizará ya real un mínimo no-trivial, p.ej. un mínimo con una composición diferente de aquella de las fases en equilibrio, o una solución trivial. El objetivo del procedimiento de monitoreo es el de decidir en forma temprana si es que se convergirá a una solución trivial, cuyo caso indica que la continuación de la búsqueda podrá abortarse. Obviamente, el incrementar el número de sustituciones sucesivas incrementará la confiabilidad del procedimiento de búsqueda, con el costo en cómputo asociado.

La convergencia a una solución trivial ocurre a lo largo de la dirección del eigen-vector correspondiente al eigen-valor mínimo del Hessiano de la distancia del plano tangente, con subsecuentes iteraciones existentes casi colineales. La función objetivo (distancia del plano tangente) en el límite será proporcional al cuadrado de la distancia s en el espacio de composición entre la composición trivial de la solución y el de la iteración actual, $TM = as^2$. El gradiente a lo largo del vector junto con los dos puntos debería ser proporcional a s , $g = \frac{dTM}{ds} = 2as$.

Tanto TM , como g , pueden ser evaluados de los coeficientes de fugacidad a la composición de prueba. En el límite, la relación $U = \frac{2TM}{sg}$ se aproximará a 1

cuando se acerca a la solución trivial. Si un mínimo no-trivial se localiza entre la iteración actual y la composición de fase de equilibrio usada para la evaluación de s , la variación de U dependerá del valor de TM a este mínimo. Un resultado de valor positivo incrementa el valor de U (TM es positivo, pero g tiende hacia el cero), considerando que un valor negativo en los primeros valores mínimos decrece a U (la TM disminuye más rápidamente que g). Si se encuentran valores negativos durante la búsqueda, se ha verificado la inestabilidad y la

búsqueda extensa se hace innecesaria. Si un mínimo "no cero" se localiza entre la iteración "común" y la composición de la fase en equilibrio usado para la evaluación de s , la variación de U puede depender en el valor de a a este mínimo. Un valor positivo resulta en incrementos de valores de U (TM positivos, pero g tiende a cero) mientras que un valor negativo al mínimo conducen a un valor de decrecimiento de U (TM decrece mas rápidamente que g). Si se encuentran valores negativos durante la búsqueda, se tiene que verificar la inestabilidad en curso y una investigación adicional sería innecesaria.

En el procedimiento de Michelsen, se realizan en paralelo de 2 a 4 pasos de progresión de la sustitución sucesiva para cada fase de prueba. Si la inestabilidad (TM negativa) no se encuentra durante estos pasos, solo la composición de fase de la prueba- ensayo con el valor de U más pequeño decreciente converge. El procedimiento por rastreo es altamente empírico y puede fallar, pero la experiencia práctica nos dice que con una selección apropiada de las composiciones de la fase inicial, la aproximación representa un compromiso razonable entre la precisión y el costo.

3.15 Selección de las composiciones en una fase prueba

En la ausencia del conocimiento acerca de la naturaleza de la mezcla a ser flasheada, se requieren por lo menos $C + 1$ fases diferentes de ensayo inicial. Una de éstas es usada para buscar un vapor (afortunadamente, el equilibrio incluye cuando más una fase vapor) y las restantes C en las fases del ensayo, proporcionan la posibilidad de formación de una fase líquida rica en el componente de la mezcla correspondiente.

La composición inicial de la fase del vapor se calcula como $W_i = \exp(d_i)$ basada en la suposición que la fase de prueba es un vapor ideal y que en todas las iteraciones subsecuentes las propiedades de estas fases de prueba se calculan usando la densidad del vapor, si la ecuación de estado tiene raíces múltiples.

Las C fases de prueba adicionales se inician con los respectivos componentes puros; las propiedades de la fase de la prueba son calculadas con la densidad líquida, ya que el propósito de esta búsqueda es revelar la formación potencial en las fases de nuevos líquidos. La intención de iniciar desde un intervalo de composiciones asegura que la búsqueda cubrirá la región completa como sea posible. El uso de fases de prueba-ensayo puras también asegura la rápida detección de inestabilidad con componentes altamente inmiscibles.

Desafortunadamente, incluso el converger todas las $C + 1$ composiciones de la fase de prueba, no garantiza la localización del mínimo global de la distancia del plano tangente, y existen muchas excepciones importantes. Éstas son caracterizadas por la existencia de una fase líquida dominada por un componente ligero, por ejemplo, metano o dióxido de carbono (CO_2), bajo condiciones donde este componente es incapaz de existir como un líquido puro, ya que una

consecuencia de la inicialización de componentes puros es incapaz de crear la fase líquida rica en este componente en particular, y no hay ninguna certeza que las inicializaciones alternativas que empiezan lejos del mínimo deseado convergerán a esta solución. En la práctica, los problemas pueden ser superados evaluando las propiedades del líquido puro a una presión ligeramente más alta (i.e. 20%) que la actual.

Un ejemplo de una fase líquida se muestra en la Figura 3.4, que es el plano de Energía libre de Gibbs para una mezcla binaria de CH_4 y H_2S a 190 K y 40 atm . Un cálculo flash para esta mezcla produce un equilibrio de 2 fases líquido-vapor y subsecuentemente el análisis de estabilidad podría tener problemas en localizar la fase líquida rica en el metano. La identificación correcta de esta fase dirige hacia el equilibrio *líquido-líquido*.

La selección de los C componentes de las mezclas como fases de prueba inicial no es siempre necesaria. Cuando muchos componentes similares están presentes (por ejemplo los miembros de una serie homóloga) esto es suficiente para seleccionar solo los componentes más ligeros y más pesados de tales series. En la práctica dichas mezclas son mayormente compuestas por hidrocarburos, la reducción en esfuerzo incluyendo sólo dos componentes puede ser considerable.

El análisis de estabilidad es más simple, así como más seguro, cuando la composición aproximada de las fases potenciales de equilibrio se conoce por antelación. En tales situaciones el número y las composiciones de la fase de prueba se pueden seleccionar anticipadamente.

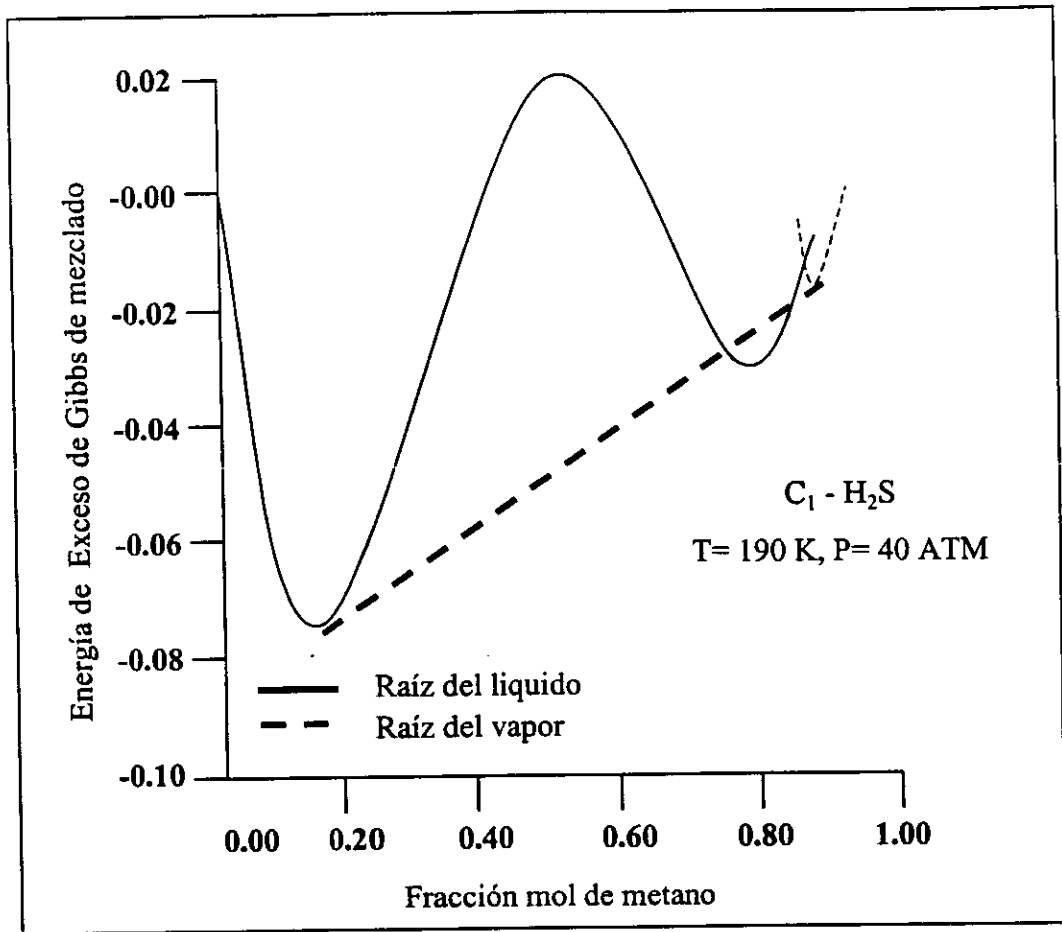


Figura 3.4. Energía libre de Gibbs para una mezcla de C_1 y H_2S
 @ $190 \text{ K}, 40 \text{ ATM}$.

3.16 Sistemas cerca de Regiones Críticas

El procedimiento de rastreo probablemente puede fallar cuando uno o más de las fases de equilibrio son casi críticas. La matriz Hessiana de la TM es casi singular en tales casos y la sustitución sucesiva sólo progresa lentamente. Esto implica que la composición de fase de prueba después de las primeras 2 a 4 iteraciones se localiza a una distancia sustancial de la solución trivial potencial, y es difícil evaluar si un mínimo no trivial se localiza cerca de la composición de equilibrio.

Se puede obtener una sustancial mejora calculando el valor propio mínimo y el eigenvector correspondiente para cada uno de las fases de equilibrio. Este cálculo es bastante barato cuando se realiza junto a la prueba de estabilidad intrínseca (i.e. definición positiva del Hessiano) Si el eigenvalor está cerca del cero, se puede realizar una búsqueda suplementaria a lo largo de la dirección del eigenvector.

CAPITULO IV

PAQUETE DE COMPUTO "WINFASE"

El programa de Cálculos de Equilibrio entre Fases Fluidas con Ecuaciones de Estado "*Winfase*", es un programa de computo escrito en FORTRAN, para el cual se realizó una interface en ambiente WINDOWS mediante el uso de la paquetería Visual Basic V; dando así origen a un programa versátil, con presentación cómoda y fácil de manejar. Es así como "*Winfase*" puede ser operable en cualquier microcomputadora del tipo PC y de especial aplicación para los alumnos que cursan el séptimo semestre. El programa incorpora los algoritmos de cálculo descritos en el capítulo III.

Este paquete ha sido diseñado de forma tal que facilite su uso a cualquier tipo de usuario, sin la necesidad de que este tenga conocimientos profundos en la materia, sin embargo consta de una ayuda general.

En principio, una vez activada la máquina y alimentados los diskettes para la instalación del archivo ejecutable *Winfase.EXE*, la pantalla del microcomputador mostrará la pantalla de presentación del paquete incluyendo nombre y autores (Fig. 4.1).

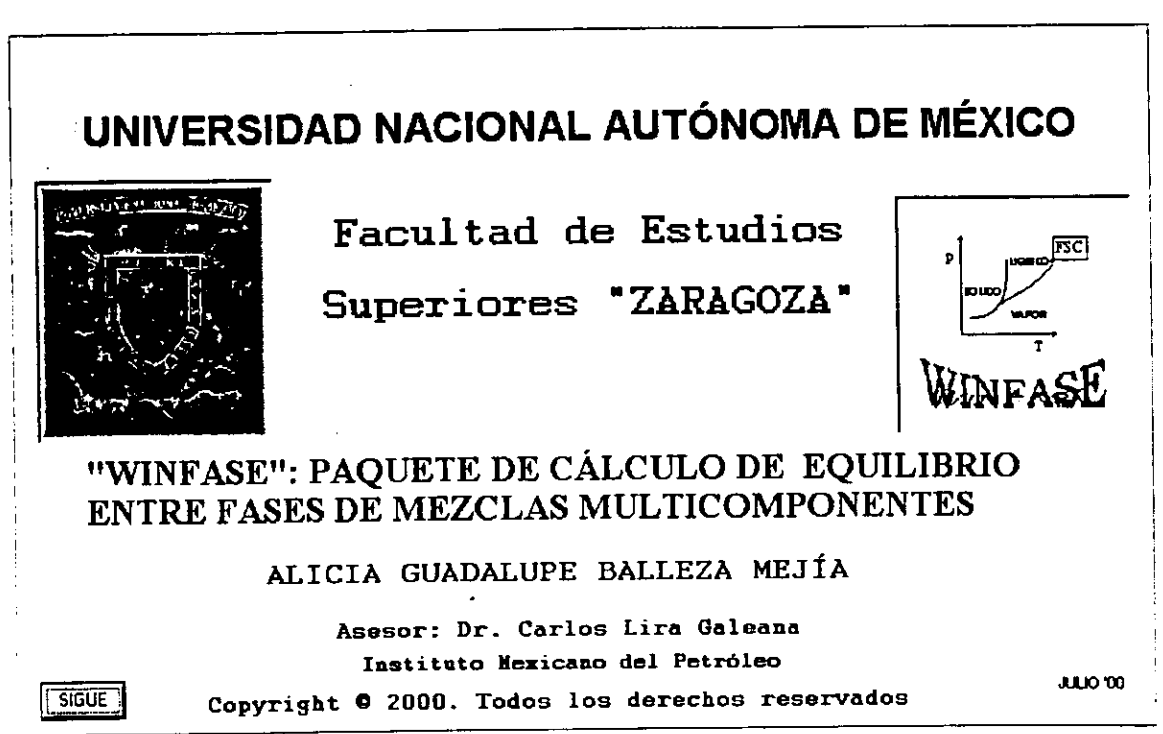


Fig. 4.1 Ventana de presentación del programa "*Winfase*"

4.1 Objetivo:

Desarrollo de un paquete de cómputo en plataforma "WINDOWS", llamado "Winfase" para calcular el equilibrio termodinámico en mezclas multicomponentes; que es una herramienta de uso general tanto para el alumnado como profesorado de 7° semestre de la carrera de *Ingeniería Química* que les permite obtener resultados de forma confiable, fácil e inmediata.

4.2 Alcances:

Dependiendo el tipo de cálculo empleado se tendrán los siguientes alcances.

1. Cálculo de Puntos Críticos de Mezclas Multicomponentes: Presión crítica, temperatura crítica, volumen crítico.
2. Cálculo del Flash Isotérmico a T y P : Tipo y número de fases presentes en el equilibrio son las variables que este paquete determina para una mezcla de compuestos no polares o mediante polares hasta tres fases coexistentes; siendo estas; fases simples líquido o vapor, líquido + vapor, líquido1 + líquido2 + vapor. El programa calcula el monto relativo y la composición de las fases en el equilibrio.
3. Cálculo de Envolventes de Fases Líquido - Vapor de Mezclas Multicomponentes: Tabulaciones de Presiones, Temperaturas y representación gráfica de la envolvente entre fases.

Con la introducción del número de componentes, composición, ecuación de estado, presión, temperatura (caso: Flash isotérmico) y eligiendo cualquiera de las tres opciones de cálculo, así como el número de puntos tabulados de presión y temperatura solo para el cálculo de envolvente de fases (si se desea); se determinan: variables extensivas, como los montos relativos de distribución de fases en todos los tipos de cálculo o variables intensivas, como presiones y temperaturas de saturación de cualquiera de estos equilibrios.

Una vez que se presenta al usuario la pantalla de inicialización el paquete de cómputo, aparecerá la pantalla principal o MENU principal (Fig.4.2). Por comodidad y en lo sucesivo de esta descripción, se hará referencia a esta pantalla del programa como simplemente el "MENU".



06:46:00 PM 06/22/00

Fig. 4.2 Ventana principal del programa "Winfase"

Esta pantalla contiene los siguientes comandos (ver parte superior de la misma):

- Archivo
 - Salir (Finalizar programa)

- Entrada de Datos
 - Selección de componentes
 - Composición
 - Selección de Ecuaciones de Estado
 - Soave-Redlich-Kwong
 - Peng-Robinson

- Ver Datos del Sistema
 - Composición
 - Ecuación de Estado (EOS)

□ Tipo de Cálculo

- Punto Crítico
 - Ejecutar Programa
 - Abre ventana para mostrar resultados

- Flash Isotérmico (P y T)
 - Introducir condiciones del flash (P y T)
 - Ejecutar Programa
 - Abre ventana para mostrar resultados

- Envolverte entre Fases
 - Introducir N° de Presiones y Temperaturas
 - Ejecutar Programa
 - Abre ventana para mostrar resultados, incluye Gráfica T & P con tres opciones en la selección de unidades: Sistema Internacional, Sistema Inglés y Sistema MKS.

□ Herramientas

- Conversiones
- Calculadora

□ Ayuda

- Introducción
- Banco de Datos
 - Componentes
 - Propiedades Físicas
- Ecuaciones de Estado (EOS)
 - Introducción
 - Soave-Rendlich-Kwong
 - Peng-Robinson
- Reglas de Mezclado
- Acerca de WINFASE

Dentro del MENU, "**Winfase**" maneja diferentes opciones para los cálculos termodinámicos (mencionados anteriormente) así como ventanas para la entrada de datos y una ayuda del paquete.

A continuación se explican las opciones del "MENU", así mismo se detallarán los tipos de cálculo utilizados.

4.3 Menú Archivo

4.3.1 Imprimir resultados

Para imprimir una pantalla de resultados se debe activar el botón de impresión, winfase imprimirá en cualquier tipo de impresora determinada en la PC.

4.4 Menú Entrada de Datos

Esta sección está dividida en dos partes:

- Selección de Componentes
- Selección de Ecuaciones de Estado

4.4.1 Introducción de Componentes

Esta pantalla muestra los 15 componentes que maneja **Winfase** y que serán empleados dentro de cada tipo de cálculo seleccionado. La designación de cada componente se realiza mediante cuadros de selección, observando así una ✓ cuando se haya elegido un componente; de la misma forma si se quita la ✓ del cuadro de selección, esta función indicará que se ha cancelado el componente, quedando así la casilla en blanco.

Es importante recalcar que al empezar la elección de componentes (Fig. 4.3), este mostrará una nueva ventana (Fig. 4.4), la cual preguntará la alimentación y/o la introducción de la fracción mol de dicho componente. Se debe de tener en cuenta que ocurrirá un error cuando por equivocación se introduzca la composición de la mezcla mayor que la unidad ó también cuando se introduzcan datos erróneos tales como números negativos; aparecerá un mensaje alusivo (Fig.4.5). Si por el contrario se selecciona un componente no deseado (por error), el paquete tiene la flexibilidad de cancelarlo y regresar a la ventana anterior donde se muestra nuevamente los cajones de elección para cada componente.

Una vez introducidos los datos de la mezcla adecuadamente, se deberá pulsar el botón de aceptado se guardará en un archivo de lectura (no visible ya que solo es para uso interno del programa) tanto el número de componentes, el componente seleccionado y su composición correspondiente.

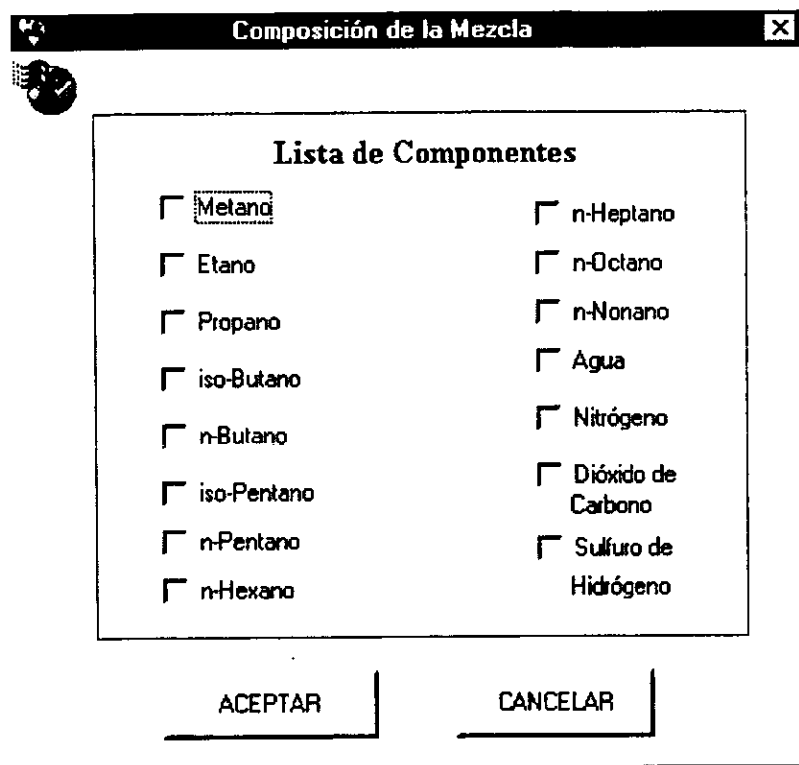


Fig. 4.3 Ventana que muestra la alimentación de componentes.

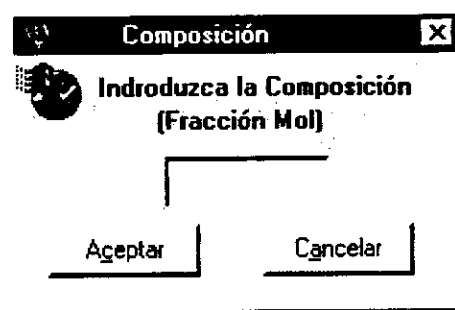


Fig. 4.4 Ventana que muestra la alimentación de la composición.

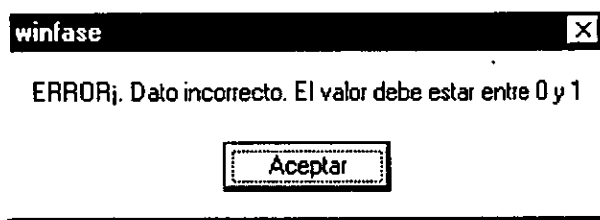


Fig. 4.5 Ventana mostrada cuando existe error en la composición de la mezcla.

Este paquete consta de un total de 15 compuestos químicos, entre hidrocarburos no-polares y compuestos polares. En la Tabla 4.1 muestra la totalidad de los compuestos y su clave de acceso interno del programa.

Componente	Clave	Nº de identificación
Metano	C ₁	1
Etano	C ₂	2
Propano	C ₃	3
Iso-Butano	iC ₄	4
n-Butano	nC ₄	5
Iso-Pentano	iC ₅	6
n-Pentano	nC ₅	7
n-Hexano	nC ₆	8
n-Heptano	nC ₇	9
n-Octano	nC ₈	10
n-Nonano	nC ₉	11
Agua	H ₂ O	12
Nitrógeno	N ₂	13
Bióxido de Carbono	CO ₂	14
Sulfuro de Hidrógeno	H ₂ S	15

Tabla 4.1. Lista de componentes

4.4.2 Introducción de la Ecuación de Estado

La pantalla mostrará dos ecuaciones de estado empleadas para los cálculos de equilibrio termodinámico las cuales son:

- EOS Soave-Redlich-Kwong
- EOS Peng-Robinson

La forma de designación de cada ecuación se realiza mediante botones selectivos (Fig. 4.6).

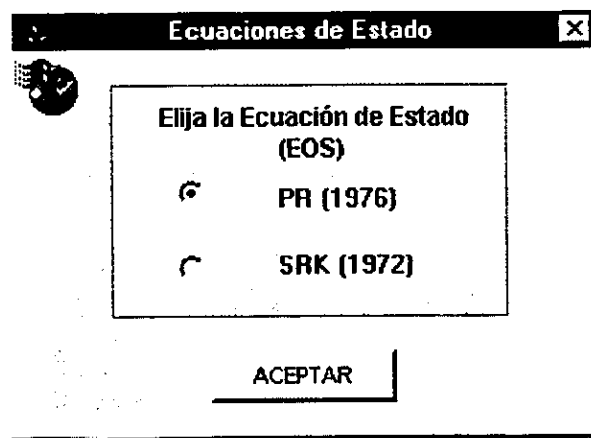


Fig.4.6 Ventana para la selección de la Ecuación de Estado

4.5 Menú Ver

Muestra una ventana de datos de alimentación, en la cual se podrán visualizar tanto los componentes como la composición de la mezcla y la ecuación de estado seleccionada (Fig. 4.7). Estos datos serán los que se usen para realizar los cálculos termodinámicos antes descritos.

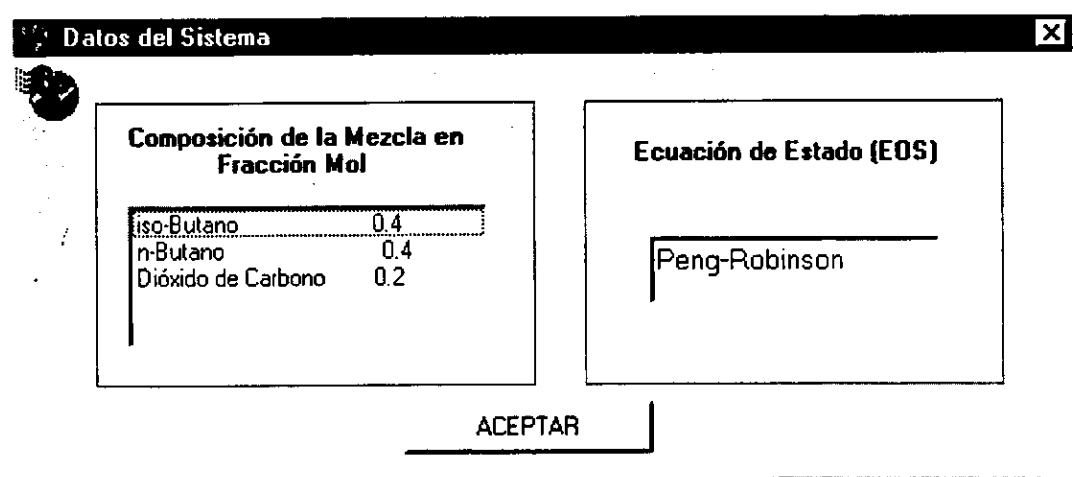


Fig. 4.7 Ventana que muestra los datos de la mezcla a calcular

4.6 Menú Tipo de Cálculos

Dentro del menú Tipos de Cálculos, los botones asignados para cada tipo de cálculo mostrarán un mensaje de error cuando se intente ejecutar los programas (Fig. 4.8), por lo que no se podrá tener acceso a estos botones sin antes haber introducido los datos de alimentación requeridos para cada caso. Dado que la primera sección "MENU" es familiar para los usuarios; nos enfocaremos a la segunda sección (Tipos de Cálculos), ya que es la parte principal del paquete "**Winfase**". Al hacer la elección de los diferentes cálculos, estos tendrán la similitud en la lista de componentes (ver Fig. 4.3 y Fig. 4.4), sin embargo se diferencian en datos de alimentación. Una vez introducidos los datos pedidos en la ventana, se deberá pulsar el botón de procesar o ejecutar el cual dará la señal al programa interno FORTRAN para iniciar la corrida. Cabe mencionar que el programa se realizó en lenguaje FORTRAN y es tan versátil que la obtención de resultados es inmediata. Es así como se obtienen los resultados en nuevas ventanas, las cuales se detallarán en el Capítulo V, aquí solo se mostrarán los tipos de ventanas a ser presentadas.

Para tener un mejor entendimiento de cómo se realiza esta opción, a continuación se describe la forma en la cual se deberán alimentar los datos, para cada tipo de cálculo termodinámico deseado.

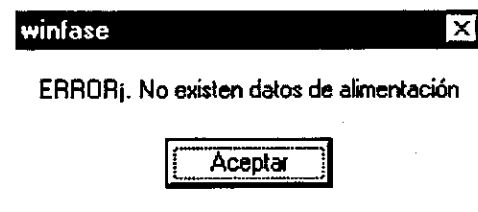


Fig. 4.8 Ventana mostrada cuando no existen datos de la mezcla

4.6.1 Cálculo de Puntos Críticos de Mezclas Multicomponentes

Datos requeridos:

- Componentes y su composición (fracción mol)
- Ecuación de Estado (EOS)

Una vez situado el "mouse" en el botón de Cálculo de Puntos Críticos, este mostrará un botón secundario el cual presenta la ejecución del programa. En la pantalla principal aparecerá una barra progresiva la cual indica que está resolviendo el sistema propuesto. Inmediatamente que termine la barra, aparecerá un mensaje (Fig. 4.9) que abrirá una nueva ventana la cual desplegará los resultados del equilibrio termodinámico de puntos críticos (Fig. 4.10); dentro de esta ventana y para las otras dos ventanas de resultados se tendrá un menú de archivo el cual tiene la opción de guardar los resultados en archivos de lectura (.RES), imprimir los resultados mostrados y regresar al menú.

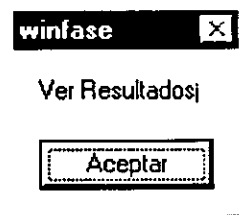


Fig. 4.9 Ventana mostrada cuando "Winfase" terminó de resolver el problema

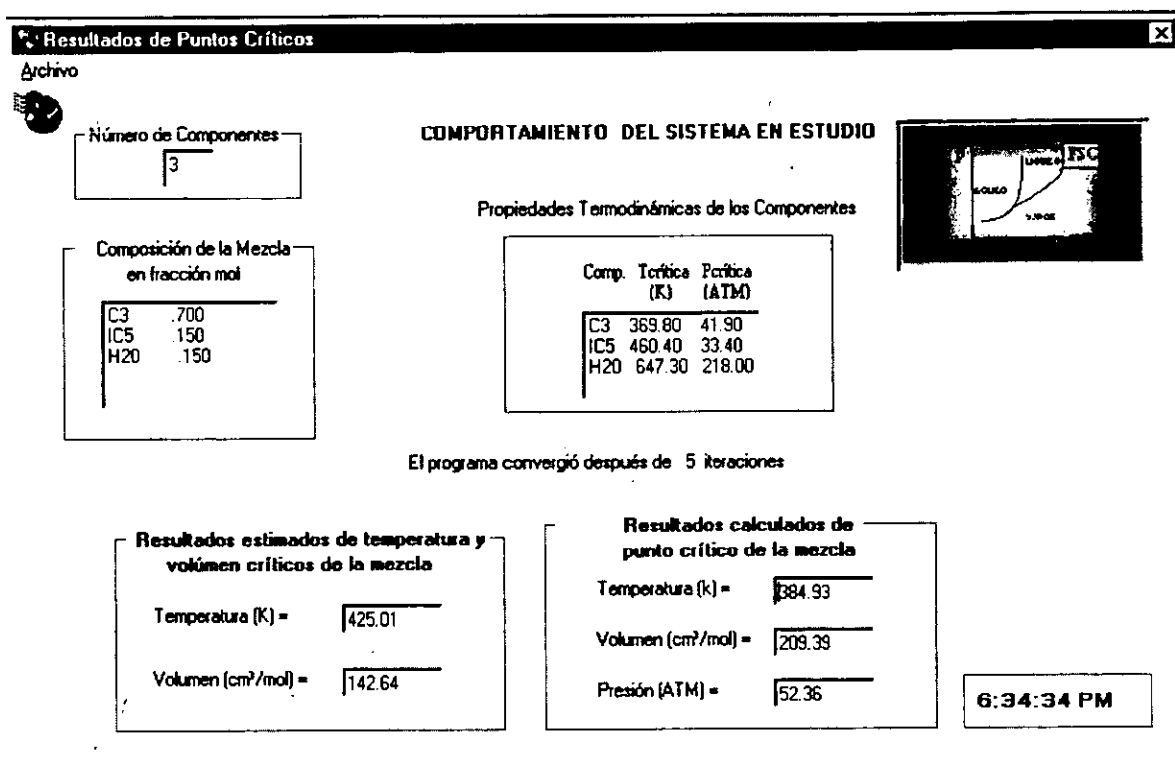


Fig. 4.10 Ventana que muestra los resultados del cálculo para puntos críticos de una mezcla multicomponente

4.6.2 Cálculo del Flash Isotérmico a T y P

Datos requeridos:

- Componentes y su composición (fracción mol)
- Ecuación de Estado (EOS)
- Condiciones de operación: Temperatura (K) y Presión (ATM)

Una vez pulsado el botón de Cálculo Flash a T y P , este mostrará un botón secundario el cual presenta la ejecución del programa, dentro de esta ventana se deberán introducir las condiciones a la cuales se desea el flash a T y P (Fig. 4.11). El programa no podrá iniciar sin estos datos ya que mandará un mensaje en la pantalla de error (Fig. 4.12). Una vez introducidos los datos y situándose en el botón "procesar", la ventana mostrará una barra progresiva la cual indica que se está resolviendo el sistema propuesto. Inmediatamente que termine la barra, aparecerá un

mensaje (Fig. 4.9) que abrirá una nueva ventana la cual desplegará los resultados del flash (Fig. 4.13); dentro de esta ventana esta un botón el cual mostrará la distribución de la mezcla (Fig.4.14). Al igual que las otras ventanas de resultados se tendrá un menú de archivo el cual tiene la opción de guardar los resultados en archivos de lectura (.RES) e imprimir los resultados, así como el de regresar al menú.

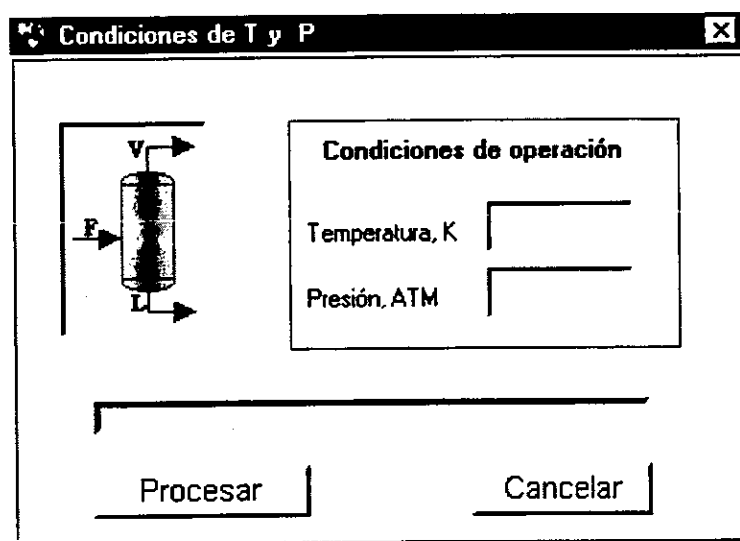


Fig. 4.11 Ventana que muestra la introducción de las condiciones del Flash

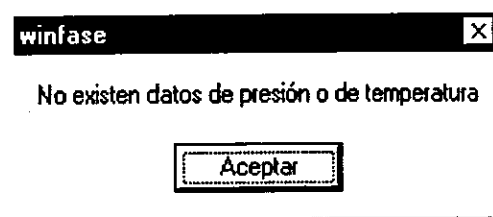


Fig. 4.12 Mensaje que muestra la ausencia de datos

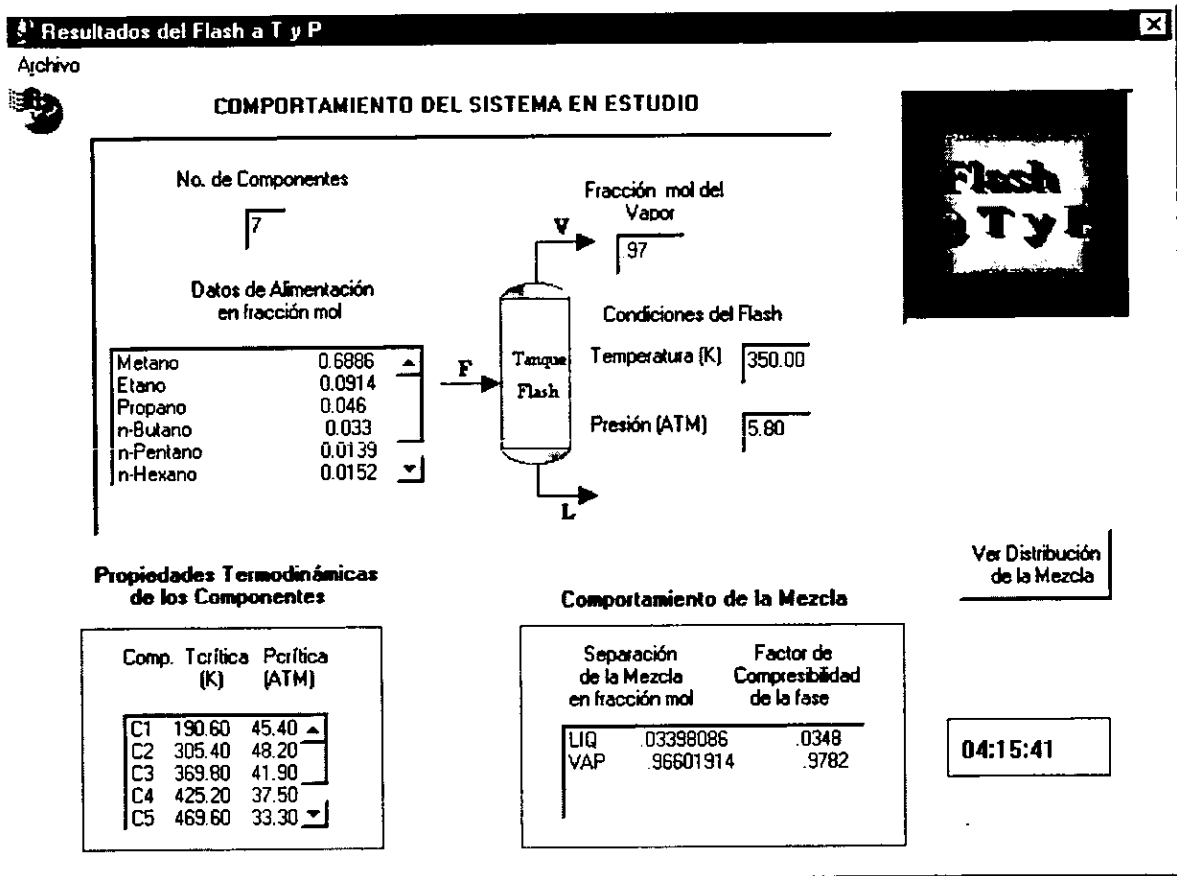


Fig. 4.13 Ventana que muestra los resultados del cálculo flash de una mezcla multicomponente

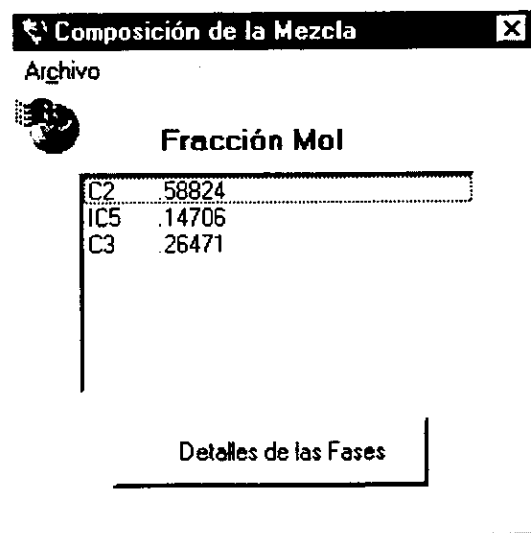


Fig. 4.14 Ventana que muestra la composición de la mezcla del Flash

Dentro de la ventana de distribución de la mezcla aparece un botón "Acerca del Tipo de fase para cada composición", aquí se explica la fases presentes en la distribución de la composición (Fig. 4.15).

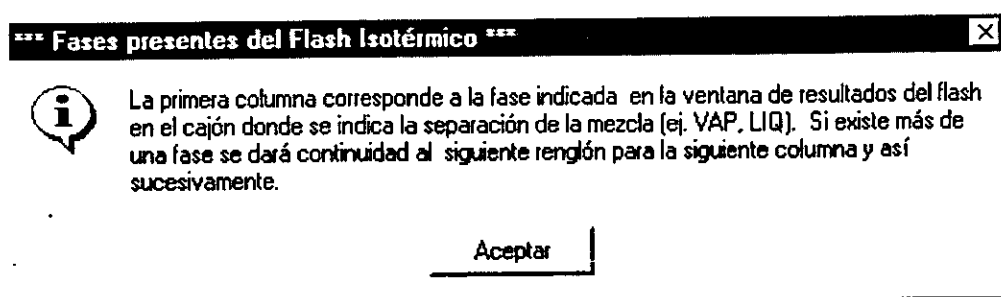


Fig. 4.15 Mensaje que explica el tipo de fase presente en la mezcla

4.6.3 Cálculo de Envolventes de Fases Líquido-Vapor de Mezclas Multicomponentes

Datos requeridos:

- Componentes y su composición (fracción mol)
- Ecuación de Estado (EOS)
- Número de puntos requeridos de presión a ser evaluados (0)*
- Número de puntos requeridos de temperatura a ser evaluados (0)*
- Presión inicial (10 atm)*. Es la presión en la que las mezclas del petróleo generalmente empieza a crecer la envolvente.

*Datos determinados y opcionales.

Una vez situado el "mouse" en el botón de Cálculo de Envolvente de Fases, este tendrá dos botones opcionales, en uno se pedirán datos de presiones y temperaturas así como la presión inicial y la limite (opcional) (Fig. 4.16) y el otro botón directamente ejecutará el programa. Se deberá tomar en cuenta que antes de abrir esta ventana se tendrán que introducir los componentes y sus composiciones correspondientes, así como la ecuación de estado (EOS). Si en la primera opción las cajas de datos no son llenadas, winfase tomará por default los datos mencionados anteriormente.

Ya sea que se elija la primera opción situándose en el botón "procesar" o bien la segunda de ejecución del programa, dará la señal internamente al programa FORTRAN para correrlo e inmediatamente aparecerá una barra progresiva la cual indica que está resolviendo el sistema propuesto. En seguida que termine la barra, aparecerá un mensaje (Fig. 4.9) que abrirá una nueva ventana la cual desplegará los resultados de la envolvente de fases (Fig.4.17), dentro de esta ventana se tendrá un menú en el cual se podrán guardar los archivos de resultados en forma de texto (.RES), imprimir y regresar al menú. Mediante un botón se tiene la opción de mostrar la gráfica T & P en diferentes unidades ya sea en el Sistema Internacional, Sistema Ingles y/o Sistema Métrico (Fig. 4.18, 4.19 y 4.20 respectivamente). Al igual que las otras ventanas de resultados se tendrá un menú de archivo el cual tiene la opción de

imprimir la gráfica, así como el de regresar a la ventana de resultados de la envolvente.

Cálculo de la Envolvente entre Fases [X]

Número de puntos requeridos de presión para ser evaluados en el sistema. (default = 0)

Introduzca la presión ATM

Ayuda

Número de puntos requeridos de temperatura para ser evaluados en el sistema. (default = 0)

Introduzca la temperatura K

Ayuda

La presión inicial es de 10 atm.

Desea introducir otro valor numérico?

ATM

Fig. 4.16 Ventana que despliega los datos faltantes para el cálculo de la envolvente de fases

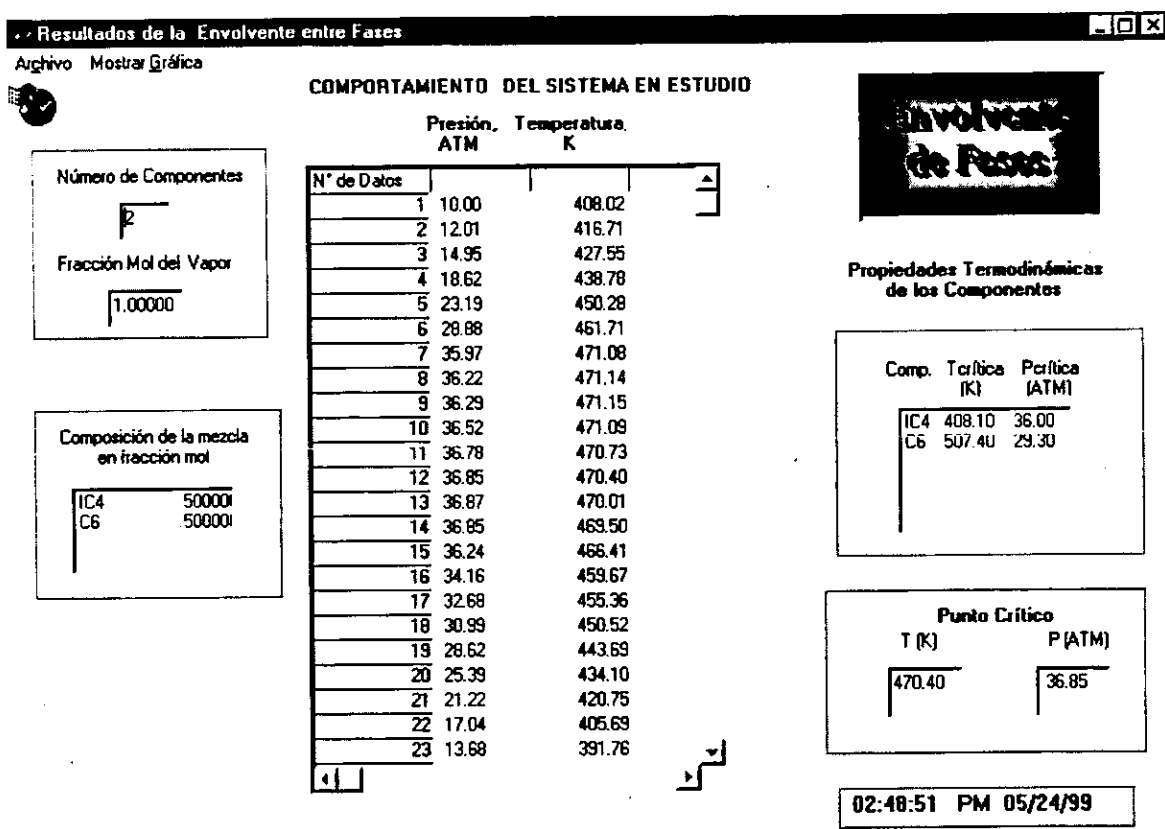


Fig. 4.17 Ventana que muestra los resultados del cálculo de la envolvente entre fases

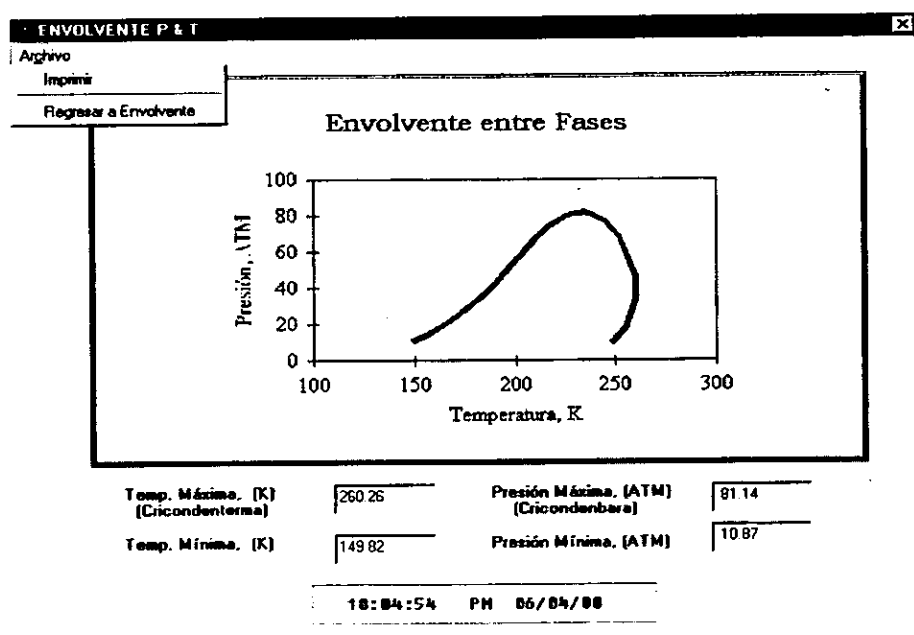


Fig. 4.18 Ventana que muestra la envolvente entre fases en sistema internacional

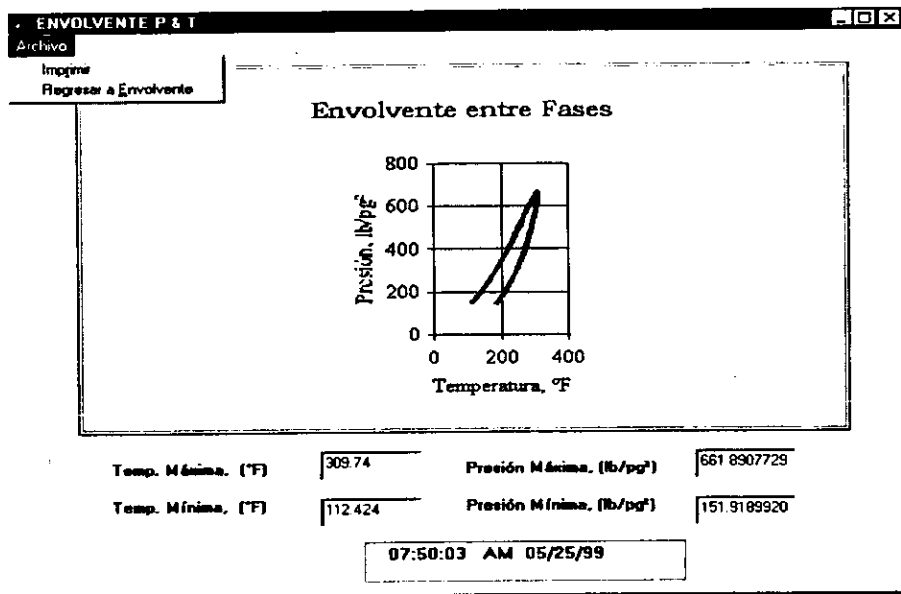


Fig. 4.19 Ventana que muestra la envolvente entre fases en sistema inglés

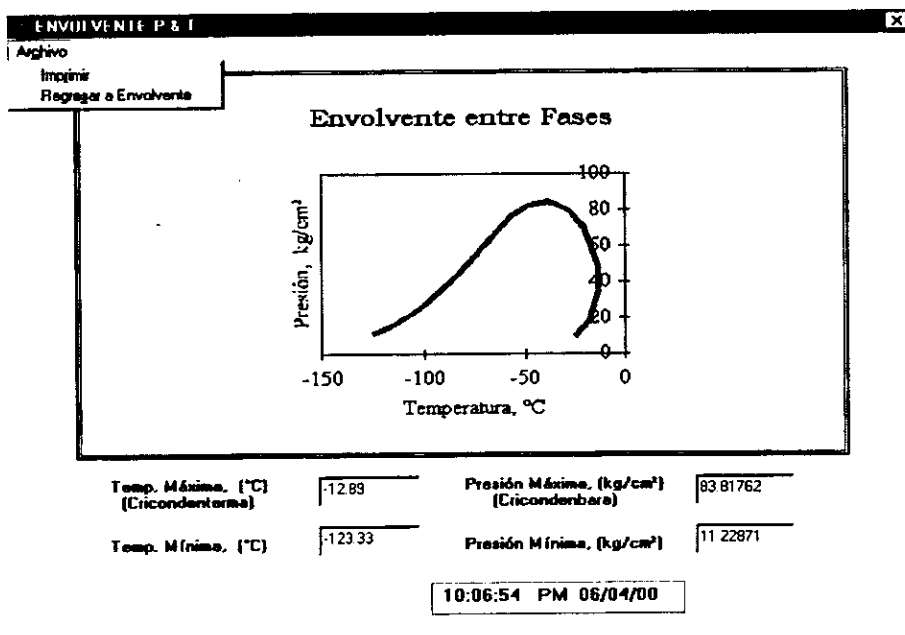


Fig. 4.20 Ventana que muestra la envolvente entre fases en sistema MKS

4.7 Menú Herramientas

El menú de herramientas tiene dos botones de elección:

➤ Conversiones

Mostrará una ventana donde se podrán hacer conversiones (Fig. 4.21).

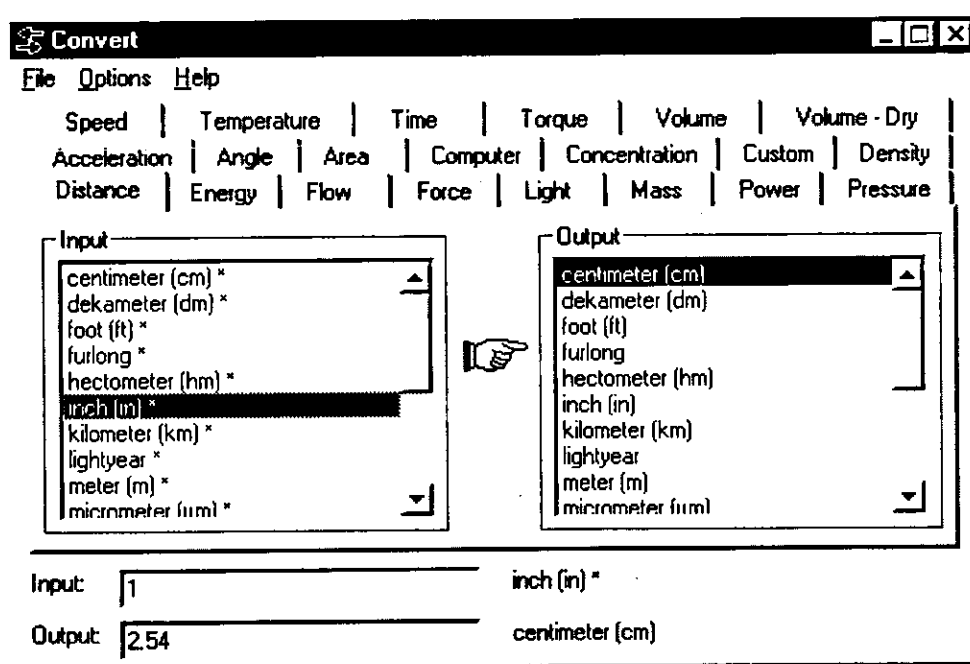


Fig 4. 21 Ventana de conversiones (Versión 4.08 Copyright © 1996-98 by Joshua F. Madison)

➤ Calculadora

Mostrará una ventana donde se podrán hacer funciones algebraicas, tales como sumas, restas, multiplicaciones y divisiones (Fig. 4.22). Esta pantalla no tendrá uso si se está trabajando en otra pantalla o ventana.

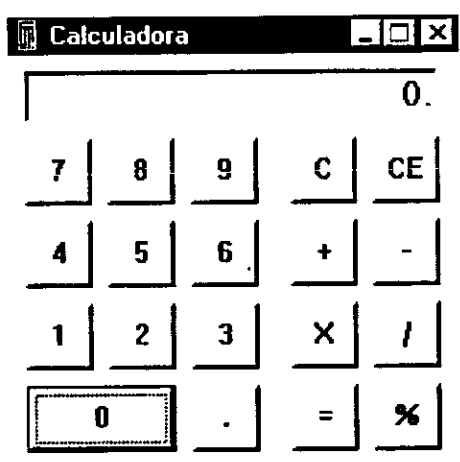


Fig. 4.22 Ventana que muestra la calculadora

4.8 Menú Ayuda

El menú de ayuda está dividida en cinco secciones:

➤ Introducción

Se dará una breve explicación acerca de la termodinámica y del alcance que ésta tiene dentro del paquete WINFASE (Fig. 4.23).

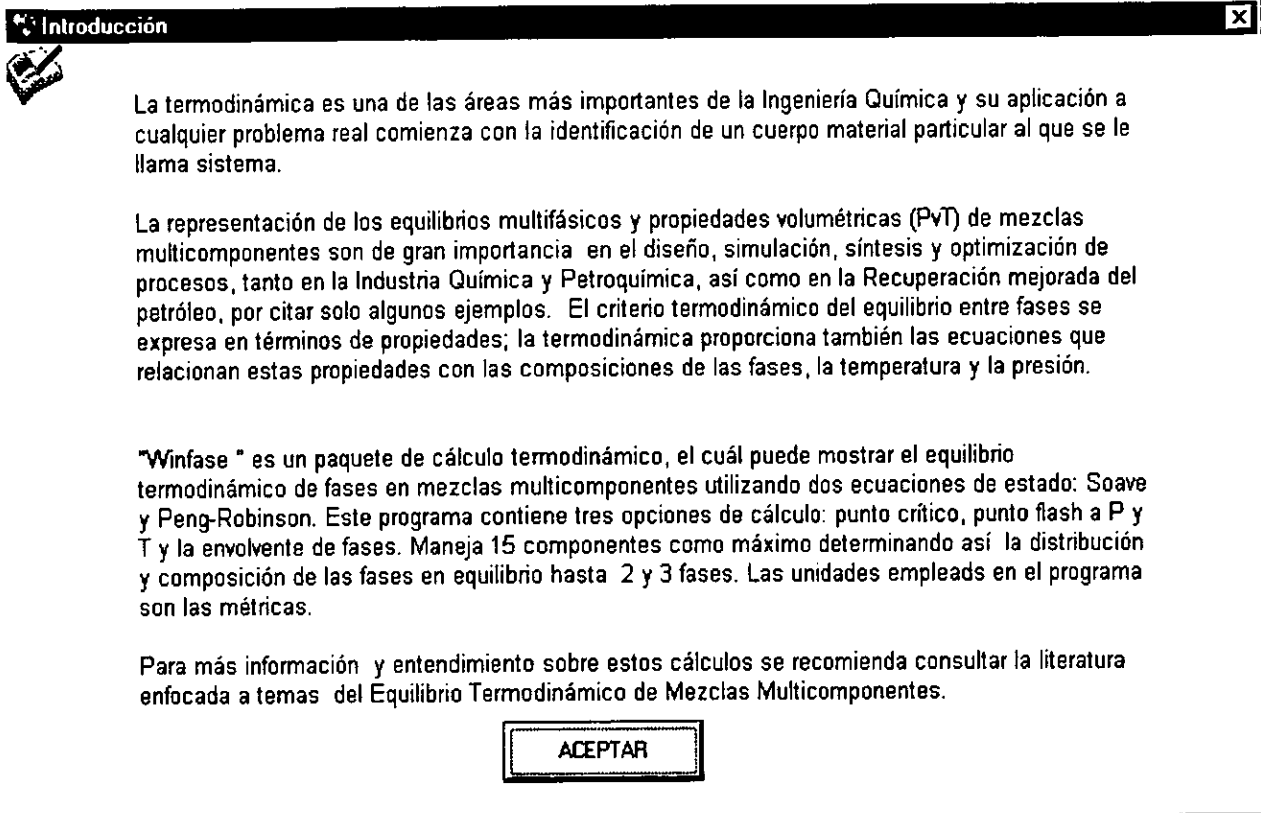


Fig. 4.23 Ventana introductoria al programa "Winfase"

➤ Banco de Datos

Se mostrarán dos ventanas, una de ellas presenta los 15 componentes utilizados en el paquete (Fig. 4.24) y la otra desplegará las propiedades físicas de estos componentes (Fig. 4.25).

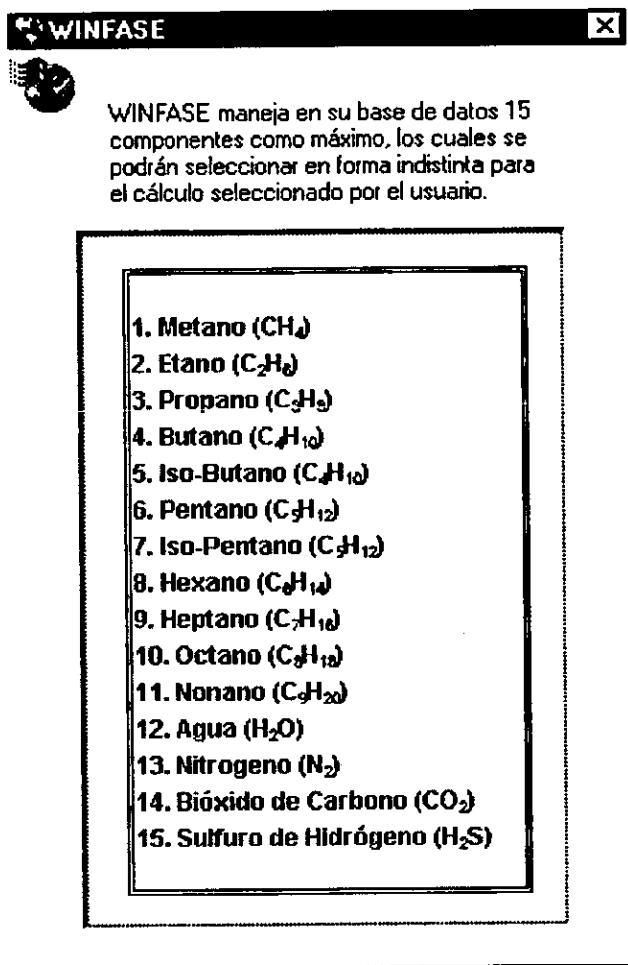


Fig. 4.24 Ventana que muestra los componentes del programa "Winfase"

"WINFASE": BANCO DE DATOS DE HIDROCARBUROS								
COMPONENTES (n)	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (cm ³ /mol)	Wc	Zc	Tb (K)	PM (g/mol)	Tfp(K)
1. Metano (CH ₄)	190.4	46	99.2	0.011	0.288	111.66	16.043	90.7
2. Etano (C ₂ H ₆)	305.4	48.8	148.3	0.099	0.285	184.52	30.07	89.9
3. Propano (C ₃ H ₈)	369.8	42.5	203	0.153	0.281	231.08	44.094	85.5
4. Butano (C ₄ H ₁₀)	425.2	38	255	0.199	0.274	272.65	58.124	134.8
5. Iso-Butano (C ₄ H ₁₀)	408.2	36.5	263	0.183	0.283	261.42	58.124	113.6
6. Pentano (C ₅ H ₁₂)	469.6	33.7	304	0.251	0.263	309.22	72.151	143.4
7. Iso-Pentano (C ₅ H ₁₂)	460.4	33.9	306	0.227	0.271	301.00	72.151	113.2
8. Hexano (C ₆ H ₁₄)	507.5	30.1	370	0.299	0.264	341.89	86.178	177.8
9. Heptano (C ₇ H ₁₆)	540.3	27.4	432	0.349	0.263	371.58	100.205	182.6
10. Octano (C ₈ H ₁₈)	568.8	24.9	492	0.398	0.259	398.82	114.232	218.4
11. Nonano (C ₉ H ₂₀)	594.6	22.9	548	0.445	0.26	423.95	128.259	424
12. Agua (H ₂ O)	647.3	221.2	57.1	0.344	0.235	373.15	18.015	273.2
13. Nitrógeno (N ₂)	126.2	33.9	89.8	0.039	0.29	77.35	28.013	63.3
14. Dióxido de Carbono (CO ₂)	304.2	73.8	93.9	0.239	0.274	194.67	44.01	216.6
15. Sulfuro de Hidrógeno (H ₂ S)	373.2	89.4	98.6	0.061	0.284	212.81	34.08	189.6

* "The Properties of Gases and Liquids" Robert C. Reid, John M. Prausnitz and Bruce E. Poling. 4a.ed 1986.

Fig. 4.25 Ventana que muestra el banco de datos utilizado por "Winfase"

➤ Ecuaciones de Estado (EOS)

Se mostrarán tres ventanas, una de ellas presenta una introducción, la cual describe la importancia de las ecuaciones de estado dentro del equilibrio termodinámico y su aplicación industrial (Fig. 4.26). Las otras dos ventanas mostrarán en forma concreta las ecuaciones matemáticas de: Soave-Redlich-Kwong (Fig. 4.27) y Peng-Robinson (Fig. 4.28) así como los parámetros y reglas de mezclado utilizadas en cada una de ellas.



Una expresión analítica que relaciona la presión con la temperatura y el volumen es llamada "Ecuación de Estado". Una buena ecuación de estado quizá es el mejor método para manejar una gran cantidad de datos PvT. Las ecuaciones cúbicas han demostrado ser especialmente útiles debido a su simplicidad, cortos tiempos de cómputo y confiabilidad.

Desde el punto de vista de las aplicaciones industriales, particularmente del proceso de hidrocarburos, tenemos tres notables clasificaciones de evolución de las ecuaciones de estado.

Clasificación 1:	Van der Waals-Redlich-Kwong-Wilson-Soave-Peng-Robinson.
Clasificación 2:	Beattie-Bridgeman-Benedict-Webb-Rubin-Starling-Starling-Han.
Clasificación 3:	Thiele-Carnahan-Starling-Beret-Prausnitz-Donohue-Prausnitz.

WINFASE en sus cálculos termodinámicos utiliza dos ecuaciones de estado:

EOS Soave-Redlich-Kwong	(1972)
EOS Peng-Robinson	(1976)

Las ecuaciones de Soave-Redlich-Kwong y Peng-Robinson son comúnmente empleadas en la industria, especialmente para la simulación de procesos en refinerías. Las ventajas de estas ecuaciones son que: requieren de poca información (únicamente las constantes críticas y el factor acéntrico); requieren de tiempos de cálculo pequeños; y para hidrocarburos producen buenos resultados de equilibrio, lo cual es muy importante para tener un adecuado diseño de proceso.

Las ecuaciones cúbicas de estado han resultado de alta efectividad para predecir el equilibrio entre fases en sistemas que contienen sustancias no polares y polares. La extensión a sistemas multicomponentes explota las facultades predictivas de las ecuaciones de estado aplicadas a un número mayúsculo de casos reales.

En general una ecuación de estado se desarrolla primero para sustancias puras, luego es extendida a mezclas utilizando las reglas de mezclado para combinar los parámetros de componentes puros.

Fig. 4.26 Ventana introductoria a las ecuaciones de estado utilizadas por "Winfase"

WINFASE "EOS" X

Ecuación de Soave-Redlich-Kwong *

Forma estándar:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)}$$

Parámetros:

$$a = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$\alpha = \left[1 + (0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2)(1 - Tr^{0.5}) \right]$$

$$A = \frac{a\alpha P}{R^2 T^2} - 0.42747 \alpha Pr / Tr^2$$

$$B = \frac{bP}{RT} - 0.08664 Pr / Tr$$

Forma Polinomial:

En términos de volumen :

$$V^3 - \frac{RT}{P} V^2 + \frac{1}{P} (a\alpha - bRT - Pb^2) V - \frac{a\alpha b}{P} = 0$$

En términos del factor de compresibilidad :

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2) Z - AB = 0$$

Propiedades residuales:

$$Tr = \frac{T}{T_c} \quad , \quad Pr = \frac{P}{P_c}$$

Mezclas:

$$a\alpha = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j (a\alpha)_{ij}$$

$$b = \sum y_i b_i$$

$$A = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j A_{ij}$$

$$B = \sum y_i B_i$$

$$(a\alpha)_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j}$$

$$k_{ij} = 0$$

* "Phase Equilibria in Chemical Engineering", Stanley M. Wales. Butterworth-Heinemann, USA 1984.

Fig. 4.27 Ventana que muestra los parámetros y reglas de mezclado para la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong

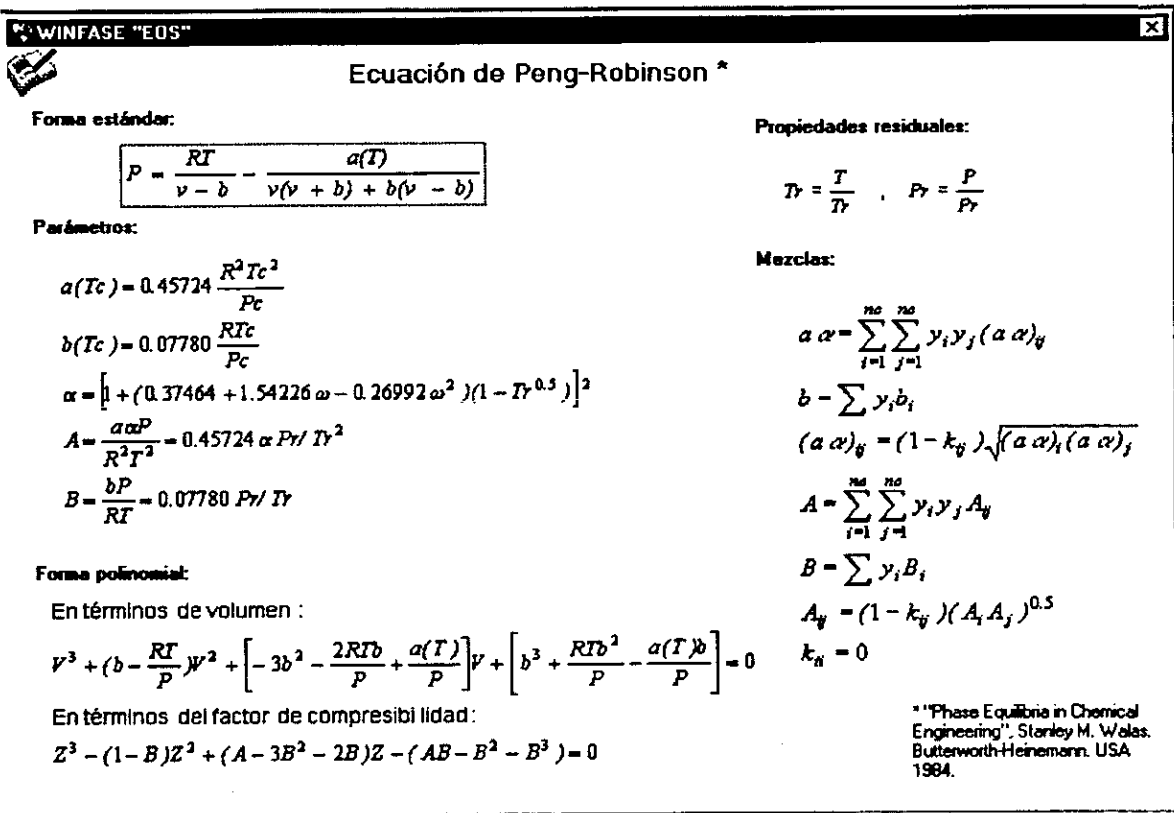


Fig. 4.28 Ventana que muestra los parámetros y reglas de mezclado para la ecuación de estado Peng-Robinson

➤ Reglas de Mezclado

Mostrará una ventana donde se dará una explicación sobre las reglas de mezclado y su importancia en el cálculo del equilibrio termodinámico(Fig.4.29).

➤ Acerca de "Winfase"

Mostrará una ventana donde se dará información sobre el objetivo del paquete WINFASE y los datos del propietario (Fig. 4.30).

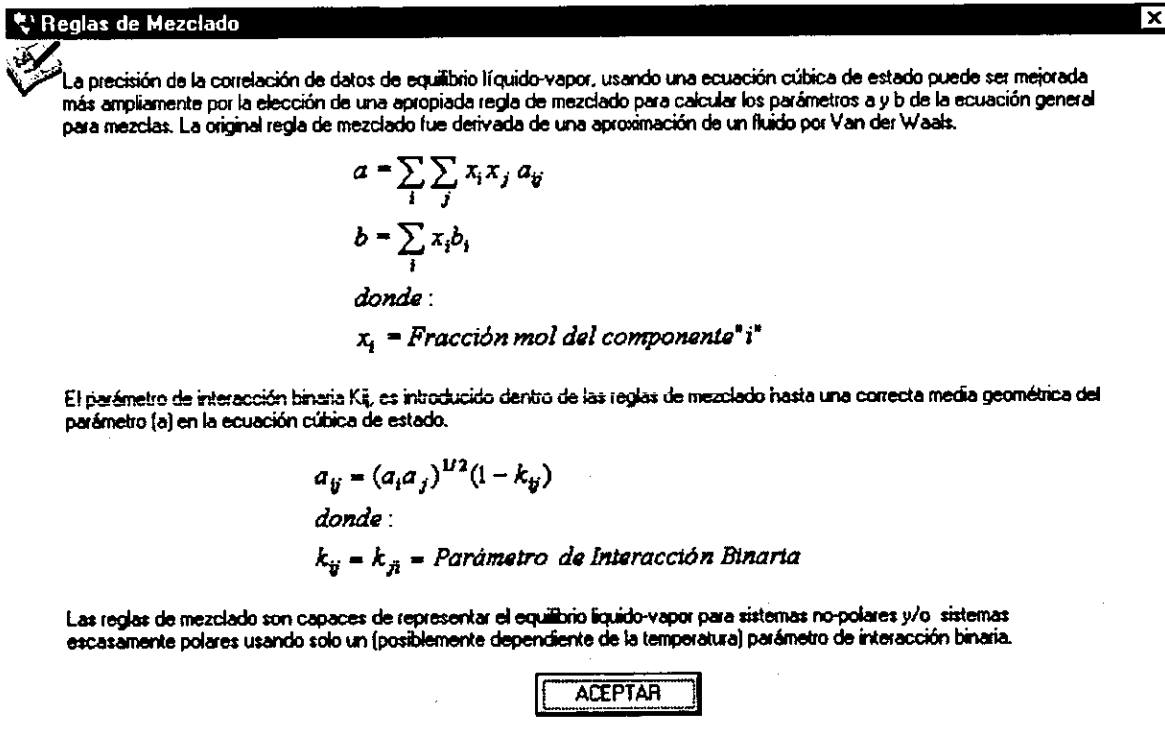


Fig. 4.29 Ventana ilustrativa que muestra las reglas de mezclado

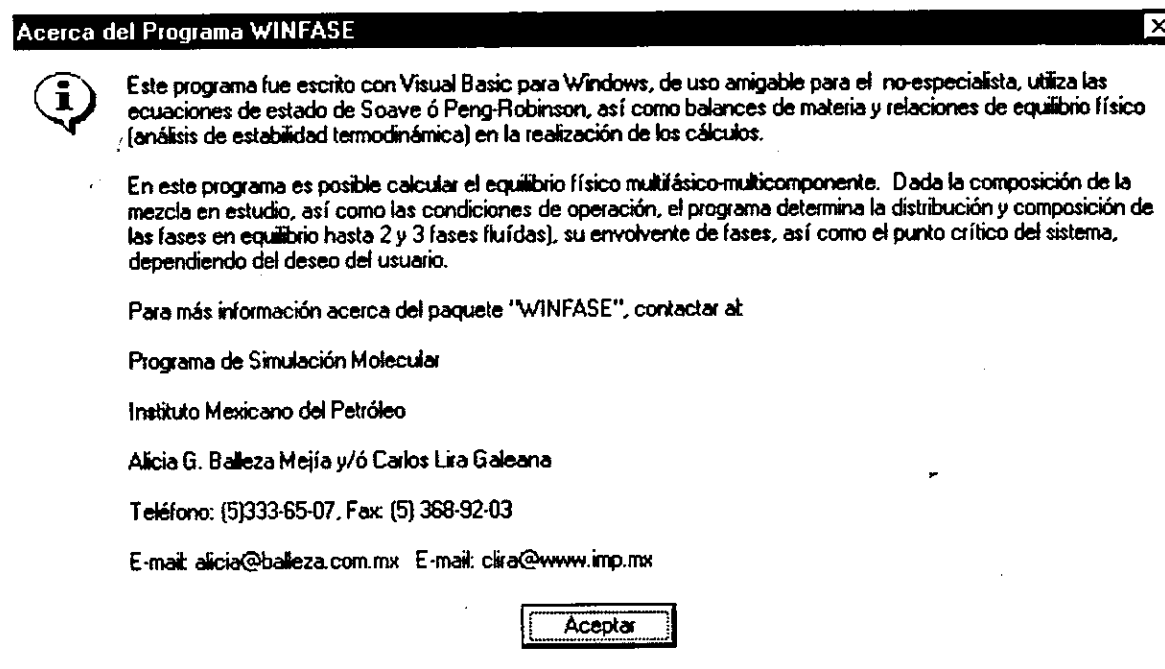


Fig. 4.30 Ventana que muestra la finalidad del paquete "Winfase"

CAPITULO V

EJEMPLOS DE APLICACIÓN EN MEZCLAS MULTICOMPONENTES

En este capítulo se presentan los resultados de los tres tipos de cálculos que contempla "WINFASE" mediante ejemplos de aplicación:

- (a) Cálculo de Puntos Críticos para Mezclas Multicomponentes.
- (b) Cálculo de la Envolvente entre Fases de Mezclas multicomponentes
- (c) Cálculo del Flash Isotérmico a P y T .

La finalidad de los tipos de cálculos antes mencionados son: determinar puntos críticos, la envolvente de fases, la distribución de los componentes y sus composiciones existentes de una mezcla multicomponente. En el capítulo IV se detalló la forma en como funciona el paquete de computo por lo que aquí solo se hará referencia a las ventanas requeridas para cada cálculo. Se realizó una comparación de los resultados mostrados por Winfase, mediante el simulador Hysys Ver. 1.2.4.(1997) para Windows 95 y por otra parte datos experimentales tomados de un artículo de M. L. Michelsen ⁽³²⁾. Las ecuaciones de estado disponibles son la de Soave-Redlich-Kwong y la de Peng-Robinson dado que son ecuaciones confiables y más utilizadas en la predicción del equilibrio entre fases de sistemas multicomponentes de hidrocarburos.

A continuación se presentarán los resultados de la siguiente forma y posteriormente se hará un análisis:

- I Resultados con Paquete **Winfase**
- II Resultados con Hysys
- III Datos experimentales (Solo para el cálculo de puntos críticos)

Una parte fundamental para la realización de los cálculos aquí son: el banco de datos empleados por cada programa y simulador ya que dependiendo de estos datos se tendrán pequeñas diferencias en los resultados, así como también las ecuaciones de estado y el estado de referencia ($T = 273.15 K$ y $P = 1 ATM$). A continuación se presentará el banco de datos utilizado para el programa **Winfase** y posteriormente se mostrarán los cálculos de puntos críticos de la mezcla y la envolvente entre fases calculados mediante el paquete **Winfase** y el simulador Hysys. Por cada caso estudiado primeramente se presentarán los datos empleados de alimentación, después se mostrarán las pantallas de resultados y finalmente se hace un análisis de acuerdo a la comparación de resultados. Cabe mencionar que para la estimación de puntos críticos de la mezcla se tomaron datos a partir del artículo emitido por Michael L. Michelsen ⁽³²⁾.

COMPONENTES (=)	Tc (K)	Pc (bar)	Vc(cm ³ /mol)	Wc	Zc	Tb (K)	PM (g/mol)	Tfp(K)
1. Metano (CH ₄)	190.4	46	99.2	0.011	0.288	111.6	16.043	90.7
2. Etano (C ₂ H ₆)	305.4	48.8	148.3	0.099	0.285	184.6	30.07	89.9
3. Propano (C ₃ H ₈)	369.8	42.5	203	0.153	0.281	231.1	44.094	85.5
4. Butano (C ₄ H ₁₀)	425.2	38	255	0.199	0.274	272.7	58.124	134.8
5. Iso-Butano (C ₄ H ₁₀)	408.2	36.5	263	0.183	0.283	261.4	58.124	113.6
6. Pentano (C ₅ H ₁₂)	469.6	33.7	304	0.251	0.263	309.2	72.151	143.4
7. Iso-Pentano (C ₅ H ₁₂)	460.4	33.9	306	0.227	0.271	301	72.151	113.2
8. Hexano (C ₆ H ₁₄)	507.5	30.1	370	0.299	0.264	341.9	86.178	177.8
9. Heptano (C ₇ H ₁₆)	540.3	27.4	432	0.343	0.263	371.6	100.205	182.6
10. Octano (C ₈ H ₁₈)	568.8	24.9	492	0.398	0.259	398.8	114.232	216.4
11. Nonano (C ₉ H ₂₀)	594.6	22.9	548	0.445	0.26	424	128.259	424
12. Agua (H ₂ O)	647.3	221.2	57.1	0.344	0.235	373.2	18.015	273.2
13. Nitrógeno (N ₂)	126.2	33.9	89.8	0.039	0.29	77.4	28.013	63.3
14. Dióxido de Carbono (CO ₂)	304.2	73.8	93.9	0.239	0.274		44.01	216.6
15. Sulfuro de Hidrógeno (H ₂ S)	373.2	89.4	98.6	0.081	0.284	213.5	34.08	189.6

* "The Properties of Gases and Liquids" Robert C. Reid, John M. Prausnitz and Bruce E. Poling. 4a.ed 1986.

Tabla 5.1. Banco de Datos de Hidrocarburos manejados por el paquete "Winfase".

5.1 Cálculos de Puntos Críticos y Envolvente entre Fases para Mezclas multicomponentes

Número de Componentes: 7

Tipo de Cálculos: Puntos Críticos y Envolvente entre Fases

Ecuación de Estado utilizada: SRK

Fracción vapor: 1.0

Condiciones de Alimentación	
Temperatura, K	273.15
Presión, ATM	1

Alimentación	
Composición (Fracción Mol)	
Componentes	Mezcla
Metano	0.9430
Etano	0.0270
Propano	0.0074
n-Butano	0.0049
n-Pentano	0.0027
n-Hexano	0.0010
Nitrógeno	0.0140
Total	1.0000

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Análisis de los resultados del cálculo de Puntos Críticos de la Mezcla.

RESULTADOS EN BASE AL PROGRAMA "Winfase"

The screenshot shows the 'Resultados de Puntos Críticos' window. It includes a menu bar with 'Archivo', a component count of 7, and a composition table for 5 components (C1-C5). A table of thermodynamic properties lists critical temperatures and pressures for C1-C4. A message states 'El programa convergió después de 4 iteraciones'. Two summary boxes provide estimated and calculated critical values for temperature, volume, and pressure. A digital clock shows 09:58:02 P.M.

COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA EN ESTUDIO

Número de Componentes: 7

Composición de la Mezcla en fracción mol:

C1	943	▲
C2	027	■
C3	007	■
C4	005	■
C5	003	▼

Propiedades Termodinámicas de los Componentes:

Comp.	Tcritica (K)	Pcritica (ATM)
C1	190.60	45.4 ▲
C2	305.40	48.2 ■
C3	369.80	41.9 ■
C4	425.20	37.5 ▼

El programa convergió después de 4 iteraciones

Resultados estimados de temperatura y volumen críticos de la mezcla:

Temperatura (K) = 196.34

Volumen (cm³/mol) = 71.54

Resultados calculados de punto crítico de la mezcla:

Temperatura (K) = 203.12

Volumen (cm³/mol) = 88.93

Presión (ATM) = 58.13

09:58:02 P.M.

Fig. 5.1. Puntos Críticos calculados mediante paquete Winfase.

Los resultados mostrados por Michelsen ⁽³²⁾ para cálculo de las propiedades críticas de la mezcla son los siguientes:

Temperatura crítica de la mezcla:	203.32 K
Presión crítica de la mezcla :	58.108 ATM

RESULTADOS EN BASE AL SIMULADOR HYSYS

Critical Properties: Utility-1

Name: Utility-1

Stream: ALIMENTACION

Calculated Property Values

True Tc [K]	203.27
Pseudo Tc [K]	196.44
True Pc [atm]	58.52
Pseudo Pc [atm]	45.57
True Vc [m ³ /gmole]	0.00
Pseudo Vc [m ³ /gmole]	0.00
True Zc	0.3131
Pseudo Zc	0.2899

Solving Behaviour

Ignore this Utility during calculations

Delete Close

Fig. 5.2. Puntos Críticos calculados mediante el simulador Hysys.

Los resultados de los puntos críticos de la mezcla en estudio presentados tanto con el programa Winfase como los resultados experimentales tomados del artículo, no difieren ya que los decimales no se consideran significativos. La variación presentada entre el simulador Hysys y Winfase se debe probablemente al banco de datos empleados por el simulador y a la precisión de cada programa. Sin embargo se demuestra que el programa Winfase es confiable ya que para la evaluación del problema, este convergió después de 4 iteraciones y de forma casi inmediata. Para fines académicos este tipo de cálculo se puede utilizar para corroborar resultados obtenidos manualmente de forma segura, por lo que se recomienda ampliamente a los usuarios su utilización.

Análisis de los resultados del cálculo de la Envolvente entre Fases de Mezclas Multicomponentes.

RESULTADOS EN BASE AL PROGRAMA "Winfase"

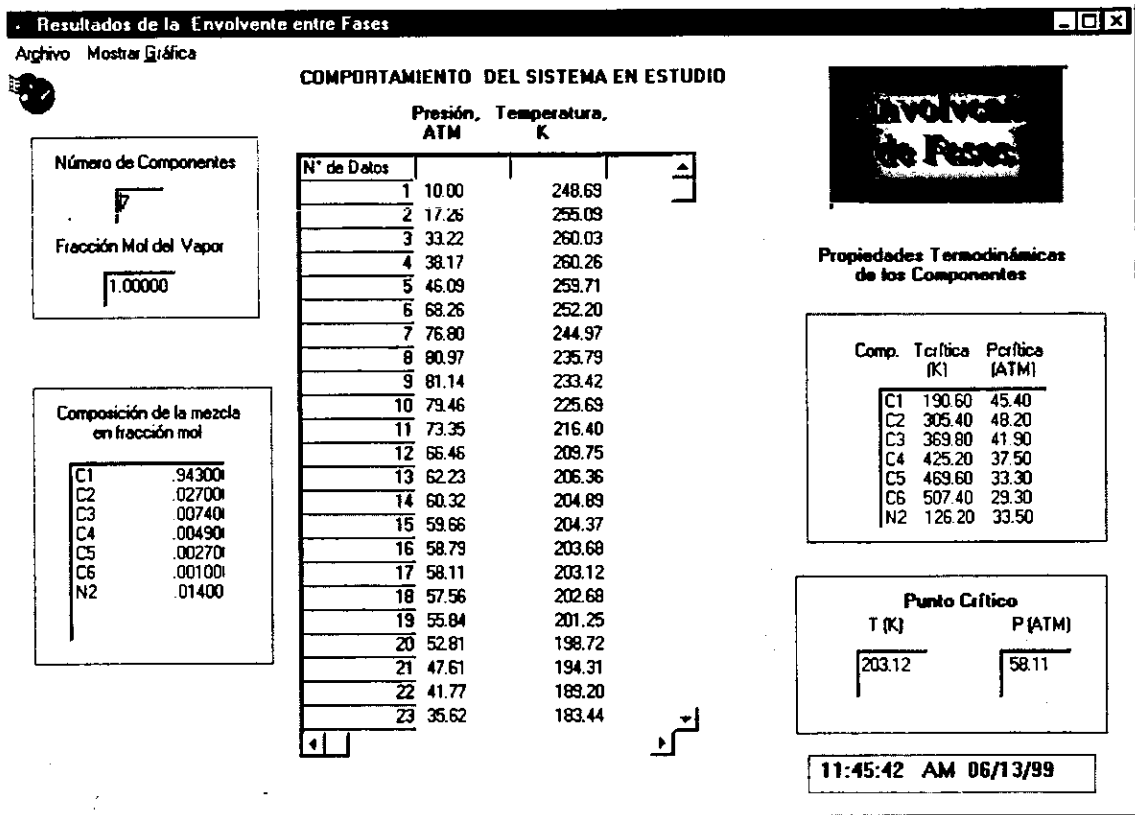


Fig. 5.3. Envolvente entre Fases calculado mediante paquete *Winfase*.

Esta ventana muestra la tabulación de presiones y temperaturas para la formación de la envolvente entre fases de la mezcla en estudio. La temperatura crítica es de 203.12 K y la presión es de 58.11 ATM, como se comparó con datos experimentales anteriormente.

A continuación se muestra la gráfica determinada por *Winfase*.

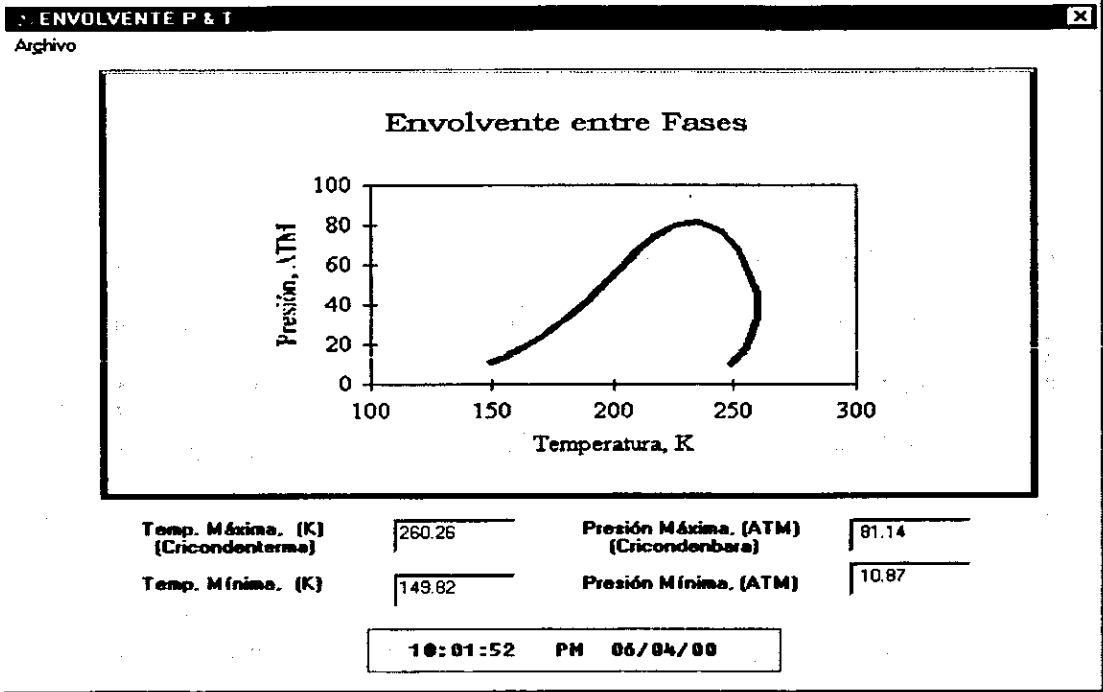


Fig. 5.4 Envlovente entre Fases calculado mediante paquete *Winfase* mostrado en el Sistema Internacional.

RESULTADOS EN BASE AL SIMULADOR HYSYS

Envelope: Utility-2

Name: Utility-2

Stream: ALIMENTACION Select Stream...

Critical Values	
Critical Temperature	203.27 K
Critical Pressure	58.51 atm

Maxima	
Cricondentherm	260.56 K
Cricondenbar	81.78 atm

Solving Behaviour

Ignore this Utility during calculations

Connections Plots

Delete Close

Fig. 5.5 Envoltente entre Fases calculado mediante simulador Hysys.

Para el análisis de los resultados de la envoltente entre fases se observa que con respecto al punto crítico no existe variación significativa como se analizó anteriormente. Uno de los puntos importante dentro de la construcción de la gráfica que muestra la envoltente entre fases son la Temperatura y Presión tanto máxima como mínima del sistema en estudio que nos determina la formación de la curvas que muestran los puntos incipientes esto es la curva de puntos de burbuja en donde en el líquido aparece la primera gota de vapor en equilibrio y la curva de puntos de rocío donde el vapor empieza a condensar y aparece la primera gota de líquido en equilibrio, estas dos curvas se unen en el punto de rocío. Como se puede observar en el gráfico el punto crítico no se encuentra necesariamente en el máximo ya que este dependerá del equilibrio que se da entre las fases de la mezcla y del comportamiento del sistema.

Analizando los resultados de las temperaturas máximas con respecto al simulador Hysys, la diferencia es de un 0.03% y con respecto a los resultados de las presiones máximas la diferencia es de un 0.04%. Aquí no se puede manejar grado de error ya que aunque es el mismo sistema en estudio, estas diferencias se pueden ocasionar por los siguientes factores:

1. Banco de Datos tanto del simulador Hysys como del programa Winfase
2. Tolerancia de Convergencia para la solución del problema
3. Precisión del programa fuente
4. Grado de error del algoritmo de cálculo
5. Número de Iteraciones para llegar a la solución del equilibrio entre fases
6. Análisis de Estabilidad de los programas
7. Parámetros de Interacción entre los componentes
8. Predicción del punto crítico

Sin embargo este porcentaje de diferencia entre **Winfase** y Hysys (ver Fig. 5.6) no son realmente significativos por lo que se recomienda el uso de **Winfase** para este tipo de cálculo.

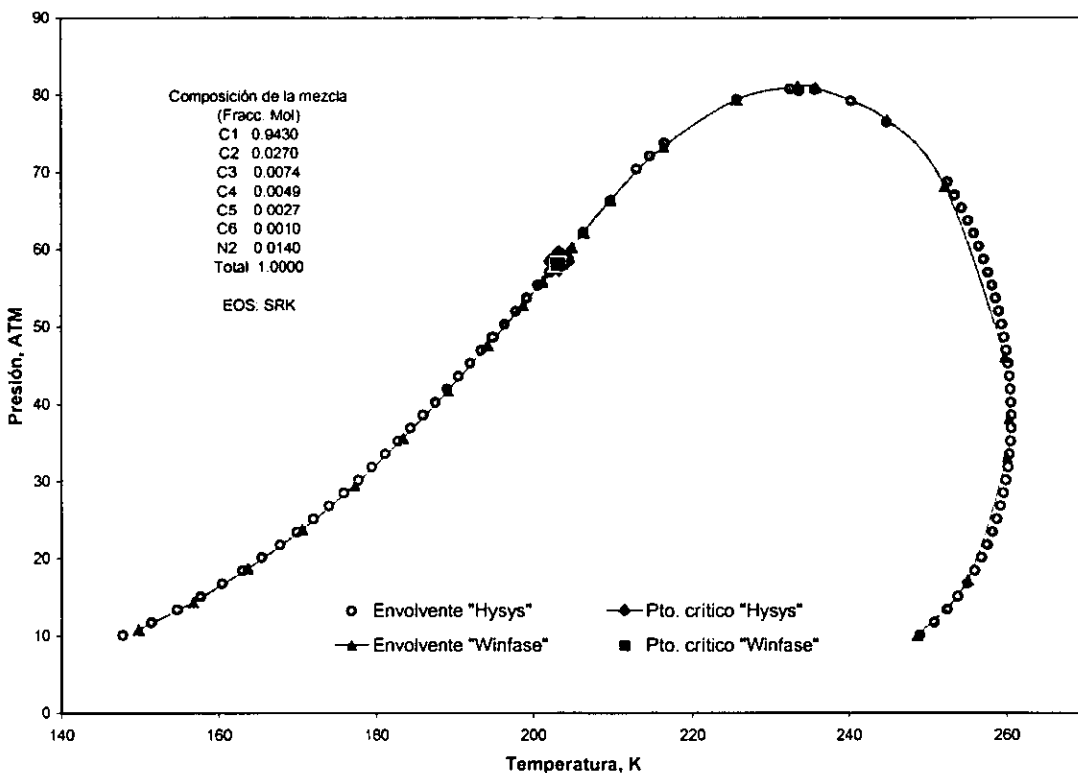


Fig. 5.6 Comportamiento de la Envolvente entre Fases de la Mezcla de 7 componentes con composición: C₁: 94.3%, C₂: 2.7%, C₃: 0.74%, C₄: 0.49%, C₅: 0.27% C₆: 0.10% y N₂: 1.4%, con el simulador Hysys y **Winfase**.

5.2 Cálculo del Flash Isotérmico a P y T

Un flash es una sola etapa de destilación en la que la alimentación se vaporiza parcialmente para producir un vapor más rico en el componente más volátil; o bien se puede ocurrir la formación del líquido que es más rico en el componente menos volátil.

Dentro del cálculo del Flash isotérmico se pueden dar cuatro casos:

1. Vaporización total ($X_{vap} = 1.0$) en la mezcla.
2. Separación de líquido ($X_{liq} = 1.0$) en la mezcla.
3. Mezcla líquido-vapor
4. Mezcla líquido-vapor-líquido

Caso 1: Separación 100% Vapor

Número de Componentes: 6

Tipo de Cálculo. Flash Isotérmico

Ecuación de Estado utilizada: SRK

Condiciones del Flash

Temperatura, K	435
Presión, ATM	12

Componentes	Alimentación
	Composición (Fracción Mol)
	Mezcla
Metano	0.316
Etano	0.388
Propano	0.223
n-Butano	0.043
n-Pentano	0.008
Nitrógeno	0.022
Total	1.000

RESULTADOS EN BASE AL PROGRAMA "Winfase"

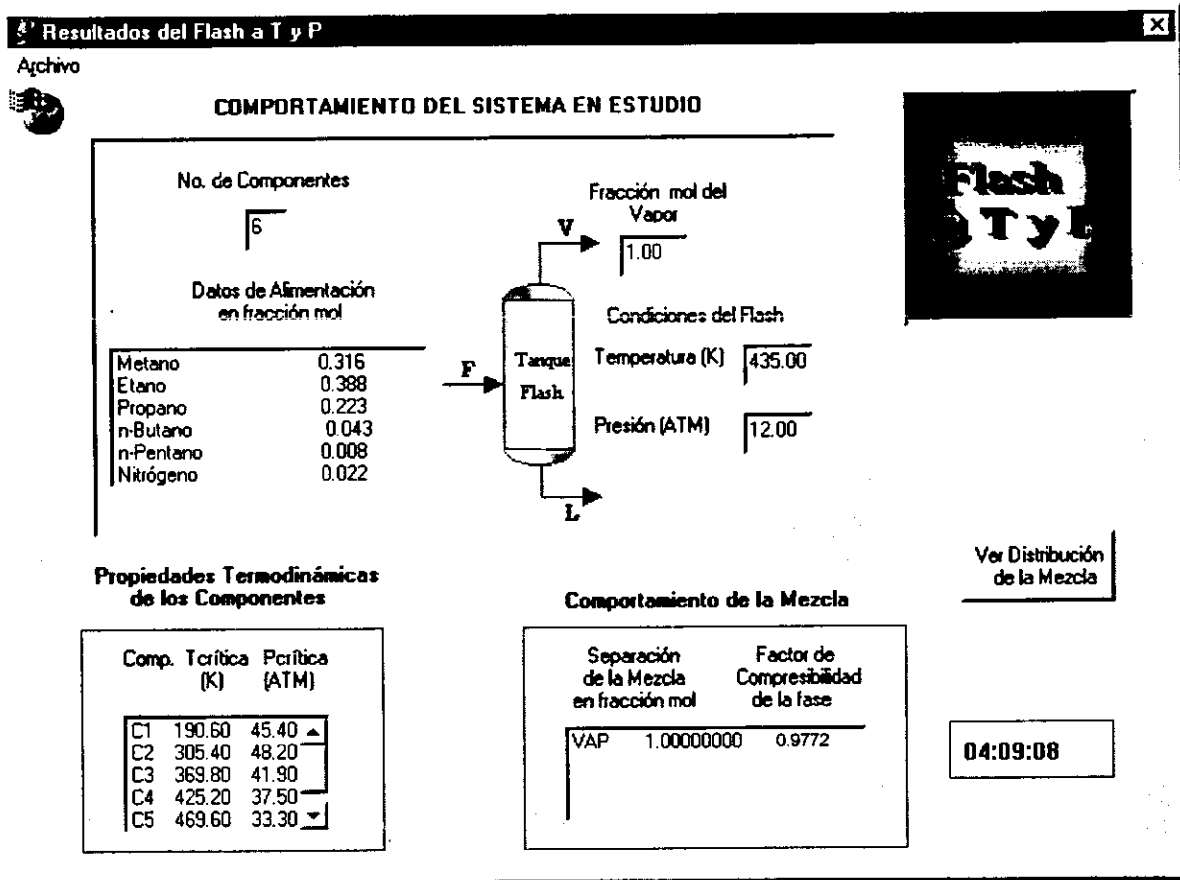


Fig. 5.7 Flash Isotérmico. Separación 100% Vapor.

Esta ventana muestra la separación de la mezcla que en este caso solo se refiere a una vaporización total, el botón que dice "Ver Distribución de la Mezcla", muestra la composición de la fase vapor que es la misma que la alimentación, la cual se muestra en la figura 5.8.

RESULTADOS EN BASE AL PROGRAMA "Winfase"

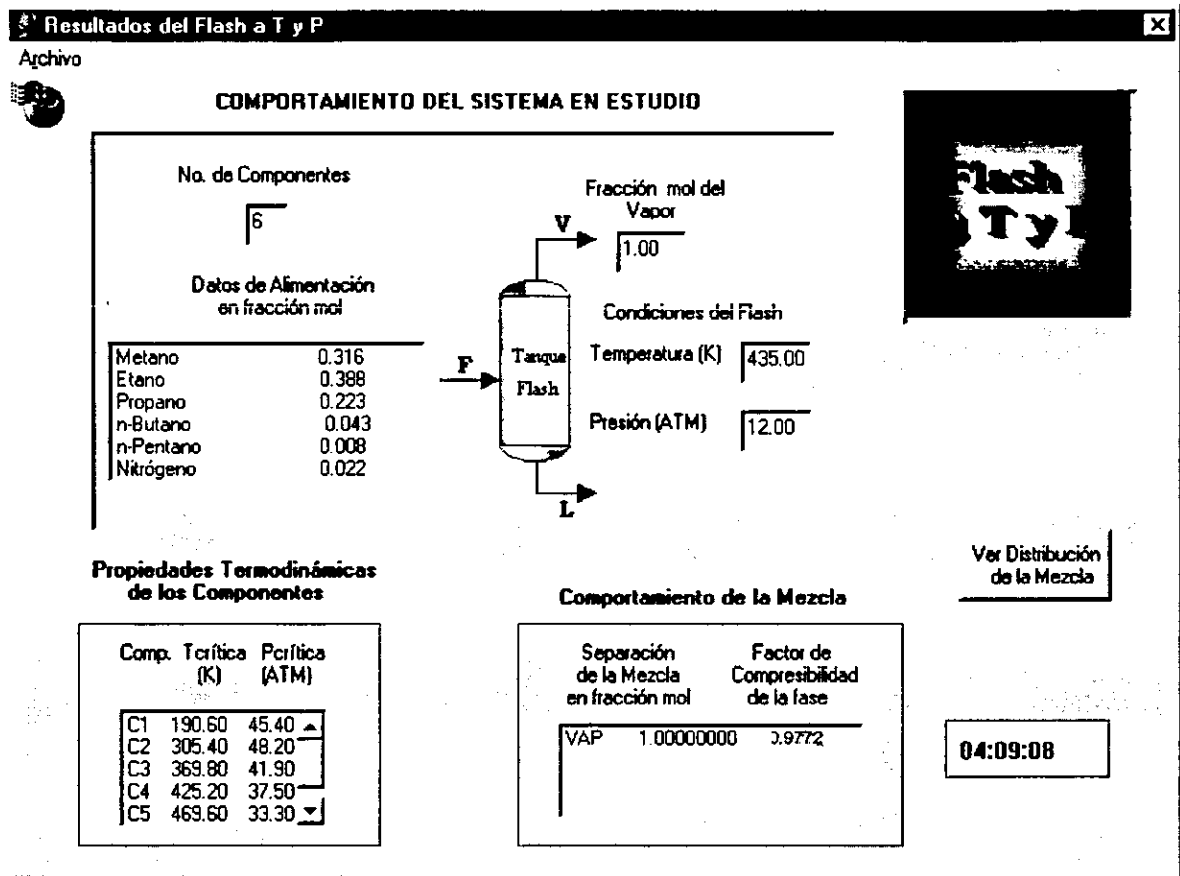


Fig. 5.7 Flash Isotérmico. Separación 100% Vapor.

Esta ventana muestra la separación de la mezcla que en este caso solo se refiere a una vaporización total, el botón que dice "Ver Distribución de la Mezcla", muestra la composición de la fase vapor que es la misma que la alimentación, la cual se muestra en la figura 5.8.

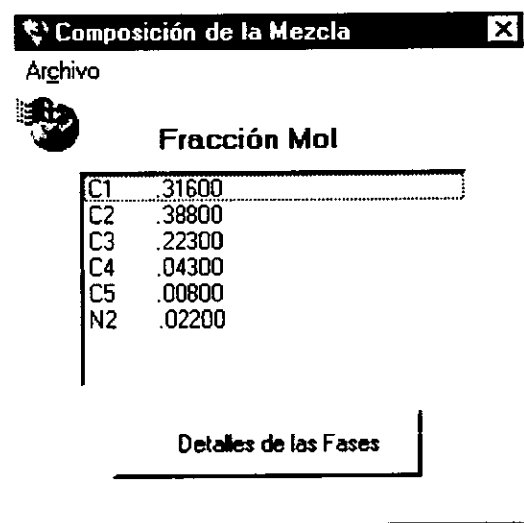


Fig. 5.8 Separación 100% Vapor, en fracción mol.

El botón que dice “Detalles de las Fases” mostrada en la figura 5.8 desplegará un mensaje que hace referencia a la ventana anterior (fig. 5.7), en donde la composición representada en esta ventana corresponde a la fase vapor.

RESULTADOS EN BASE AL SIMULADOR HYSYS

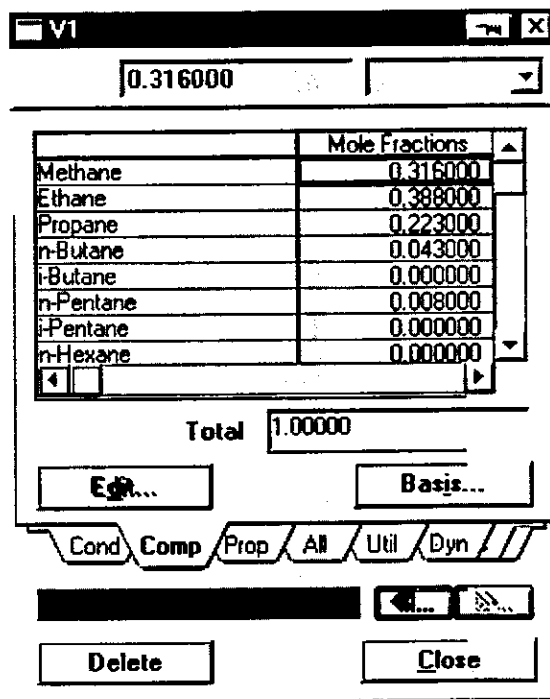


Fig. 5.9 Composición del vapor en fracción mol, mediante el simulador Hysys.

La figura 5.9 muestra la composición de la fase vapor la mezcla (100%).

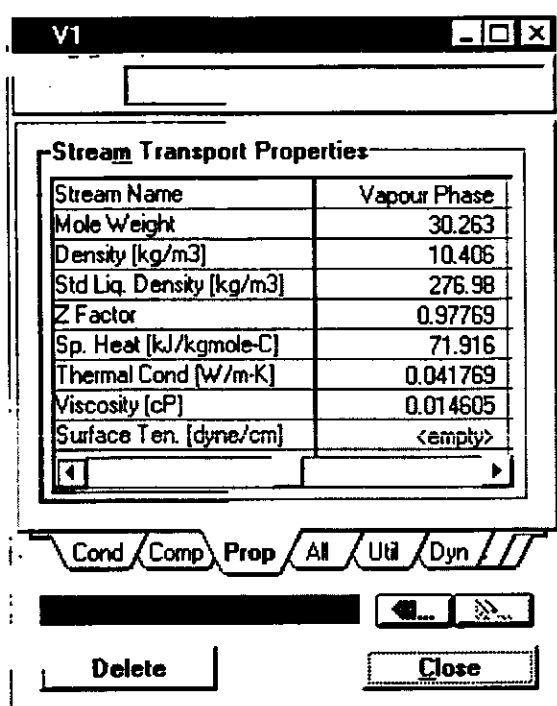


Fig. 5.10 Propiedades del vapor, mediante el simulador Hysys.

Caso 2: Separación 100% Liquido

Número de Componentes: 6

Tipo de Cálculo. Flash Isotérmico

Ecuación de Estado utilizada: SRK

Condiciones del Flash

Temperatura, K	125
Presión, ATM	5

Componentes	Alimentación
	Composición (Fracción Mol)
	Mezcla
Metano	0.316
Etano	0.388
Propano	0.223
n-Butano	0.043
n-Pentano	0.008
Nitrógeno	0.022
Total	1.000

RESULTADOS EN BASE AL PROGRAMA "Winfase"

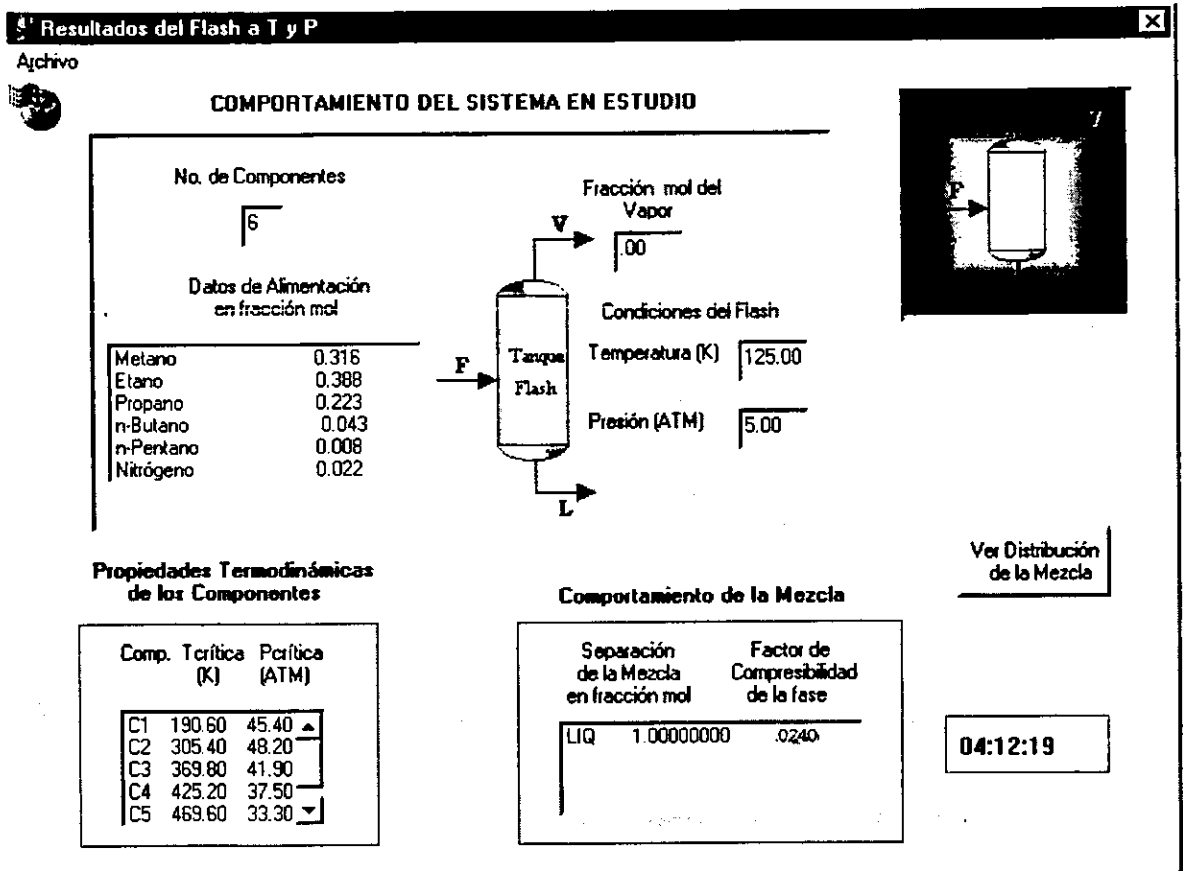


Fig. 5.11 Flash Isotérmico. Separación 100% Líquido.

Esta ventana muestra la separación 100% líquido de la mezcla, el botón que dice "Ver Distribución de la Mezcla", muestra la composición de la fase líquida que es la misma que la alimentación, la cual se muestra en la figura 5.12.

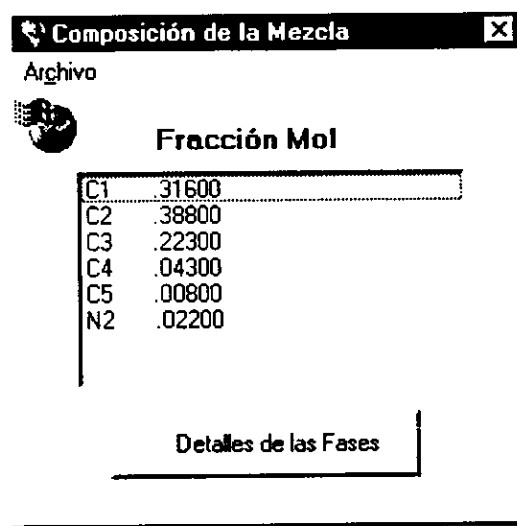


Fig. 5.12 Separación 100% Líquido, en fracción mol.

El botón que dice "Detalles de las Fases", mostrada en la figura 5.12 desplegará un mensaje que hace referencia a la ventana anterior (fig. 5.11), en donde la composición representada en esta ventana corresponde a la fase líquida.

RESULTADOS EN BASE AL SIMULADOR HYSYS

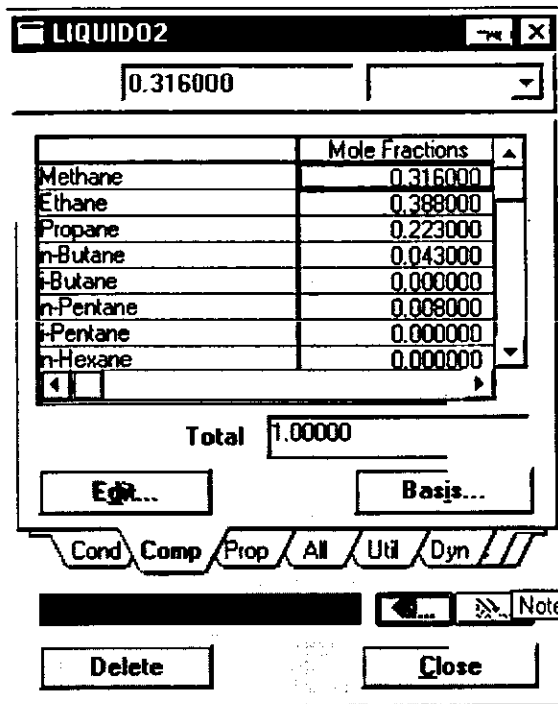


Fig. 5.13 Composición del liquido en fracción mol, mediante el simulador Hysys.

La figura 5.13 muestra la composición de la fase líquida la mezcla (100%).

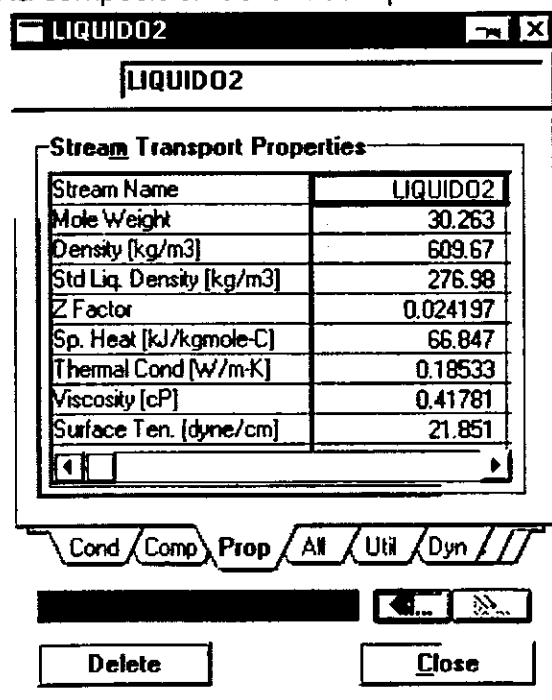


Fig. 5.14 Propiedades del Liquido, mediante el simulador Hysys.

Caso 3: Separación Líquido - Vapor

Número de Componentes: 7

Tipo de Cálculo. Flash Isotérmico

Ecuación de Estado utilizada: PR

Condiciones del Flash

Temperatura, K	350
Presión, ATM	5.8

	Alimentación
	Composición (Fracción Mol)
Componentes	Mezcla
Metano	0.6886
Etano	0.0914
Propano	0.0460
n-Butano	0.0330
n-Pentano	0.0139
n-Hexano	0.0152
n-Heptano	0.1119
Total	1.000

RESULTADOS EN BASE AL PROGRAMA "Winfase"

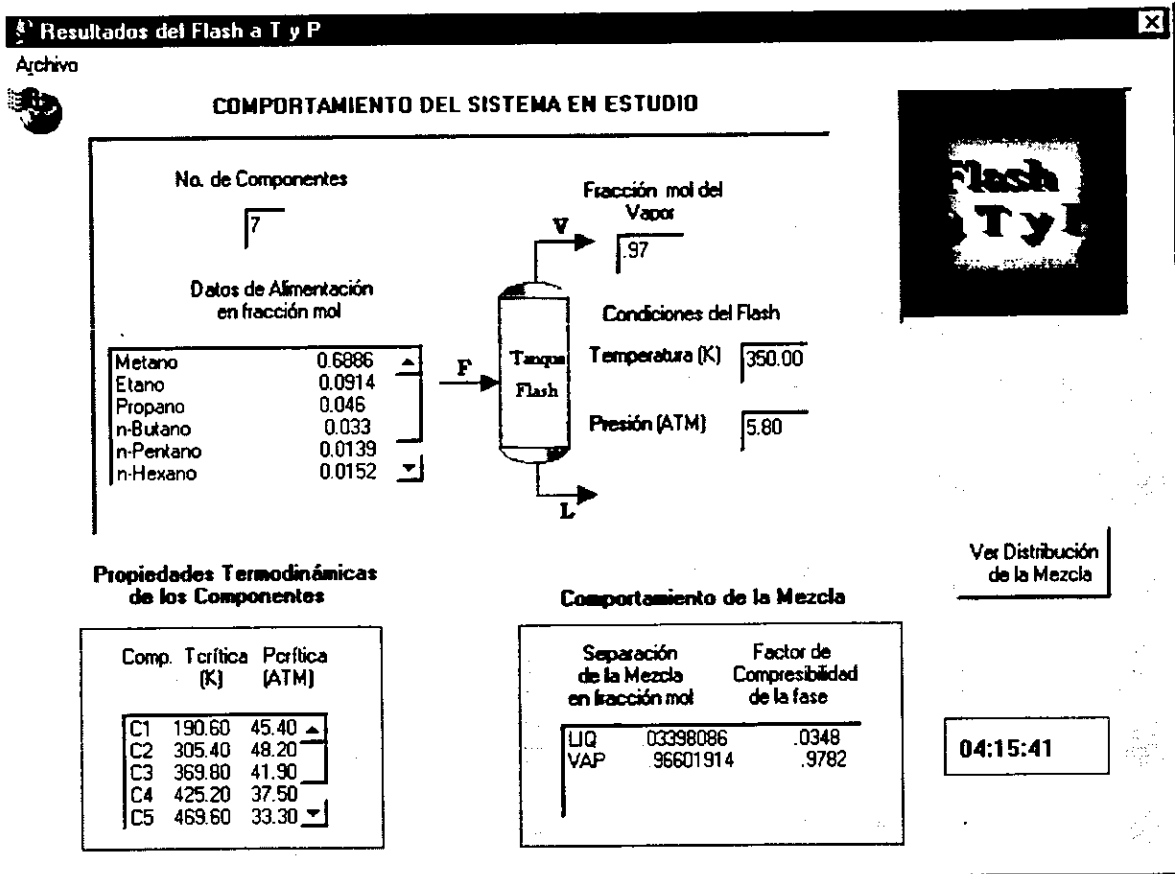


Fig. 5.15 Flash Isotérmico. Separación Líquido - Vapor.

Esta ventana muestra la separación de dos fases líquido-vapor de la mezcla, siendo la distribución para la fase líquida de 0.0339 en fracción mol y para la fase vapor de 0.966 en fracción mol, el botón que dice "Ver Distribución de la Mezcla", muestra la composición de las fases presentes la cual se muestra en la figura 5.15.

Composición de la Mezcla

Archivo

Fracción Mol

C1	01894	71216
C2	.00923	.09429
C3	.01210	.04719
C4	.02224	.03338
C5	.02281	.01359
C6	.05689	.01373
C7	.85779	.08566

Detalles de las Fases

Fig. 5.16 Separación de la mezcla Líquido - Vapor, en fracción mol.

Esta ventana muestra la separación de las fases del flash isotérmico a las condiciones de 350 K y 5.8 ATM , la primera columna muestra la composición del líquido y la segunda muestra la composición del vapor en fracción mol.

RESULTADOS EN BASE AL SIMULADOR HYSYS

Worksheet		Mole Fractions	Vapour Phase	Liquid Phase	
Conditions	Methane	0.688600	0.711764	0.017729	
	Ethane	0.091400	0.094257	0.008660	
	Propane	0.046000	0.047189	0.011564	
	Properties	i-Butane	0.000000	0.000000	0.000000
		n-Butane	0.033000	0.033385	0.021836
	Composition	i-Pentane	0.000000	0.000000	0.000000
		n-Pentane	0.013900	0.013600	0.022584
	Notes	n-Hexane	0.015200	0.013761	0.056888
		n-Heptane	0.111900	0.086043	0.860740
	K Value	n-Octane	0.000000	0.000000	0.000000
		n-Nonane	0.000000	0.000000	0.000000
		H2O	0.000000	0.000000	0.000000
		Nitrogen	0.000000	0.000000	0.000000
		CO2	0.000000	0.000000	0.000000
		H2S	0.000000	0.000000	0.000000
	Total	1.00000			
	Edit...		Basis...		

Fig. 5.17 Composición de la mezcla Líquido - Vapor en fracción mol, mediante el simulador Hysys.

Worksheet					
Conditions	Specific Heat [kJ/kgmole-C]	67.732	61.951	235.14	
	Z Factor	<empty>	0.97853	0.030849	
	Properties	Vap. Frac. (molar basis)	0.96662	0.96662	0.033377
		Vap. Frac. (mass basis)	0.89848	0.89848	0.10152
	Composition	Vap. Frac. (Volume Basis)	0.93473	0.93473	0.065268
		Molar Volume [m3/kgmole]	4.6887	4.8454	0.15275
	Notes	Act. Gas Flow [ACT_m3/h]	<empty>	<empty>	<empty>
		Act. Liq. Flow [m3/s]	<empty>	<empty>	<empty>
	K Value	Std. Liq. Vol. Flow [m3/h]	<empty>	<empty>	<empty>
		Std. Gas Flow [STD_m3/h]	<empty>	<empty>	<empty>
		Watson K	15.594	15.968	12.756
		Kinematic Viscosity [cSt]	<empty>	2.1283	0.35649
		Cp/Cv	1.1399	1.1550	1.0367
		Lower Heating Value [kcal/kg]	3.5222e+05	3.2906e+05	1.0229e+06
		Mass Lower Heating Value [kJ/kg]	11265	11322	10755
	Liquid Fraction	0.033377	0.00000	1.0000	
	Partial Pressure of CO2 [bar]	0.00000	0.00000	0.00000	
	Avg. Liq. Density [kgmole/m3]	13.925			
	Heat Of Vap. [kcal/kgmole]	6225.3			
	Mass Heat Of Vap. [kcal/kg]	199.10			

Fig. 5.18 Separación de la mezcla Líquido - Vapor , mediante el simulador Hysys.

La separación de las fases líquido – vapor mostradas por el programa **Winfase** son: para la fase líquida 0.03398 en fracción mol con un factor de compresibilidad de 0.0348 y para la fase vapor 0.96601 en fracción mol con un factor de compresibilidad de 0.9782; por otra parte los resultados mostrados por el simulador Hysys son: para la fase líquida 0.03338 en fracción mol con un factor de compresibilidad de 0.0308 y para la fase vapor 0.96662 en fracción mol con un factor de compresibilidad de 0.9785. Haciendo una comparación entre los resultados mostrados anteriormente se puede observar que la distribución de las fases mostrada por **Winfase** está dentro del orden de los resultados mostrados por el Hysys y que es hasta el cuarto decimal en donde existe diferencia, los factores que pueden haber influido mínimamente para que ocurriera es diferencia del 0.06217% en decimales son:

1. Banco de Datos entre el simulador Hysys y el programa **Winfase**
2. Tolerancia de Convergencia para la solución del problema
3. Precisión del programa fuente
4. Número de Iteraciones para llegar a la solución del equilibrio entre fases
5. Análisis de Estabilidad de los programas
6. Parámetros de Interacción entre los componentes

Sin embargo este porcentaje de diferencia entre **Winfase** y Hysys no son realmente significativos por lo que se recomienda el uso de **Winfase** para este tipo de cálculo.

Caso 4: Separación Líquido – Líquido - Vapor

Número de Componentes: 15

Tipo de Cálculo. Flash Isotérmico

Ecuación de Estado utilizada: PR

Condiciones del Flash

Temperatura, K	350
Presión, ATM	5.8

Componentes	Alimentación
	Composición (Fracción Mol)
	Mezcla
Metano	0.010
Etano	0.020
Propano	0.030
Iso-Butano	0.010
n-Butano	0.010
Iso-Pentano	0.010
n-Pentano	0.100
n-Hexano	0.200
n-Heptano	0.150
n-Octano	0.010
n-Nonano	0.050
Agua	0.080
Nitrógeno	0.020
Bióxido de Carbono	0.120
Sulfuro de Hidrógeno	0.180
Total	1.000

RESULTADOS EN BASE AL PROGRAMA "Winfase"

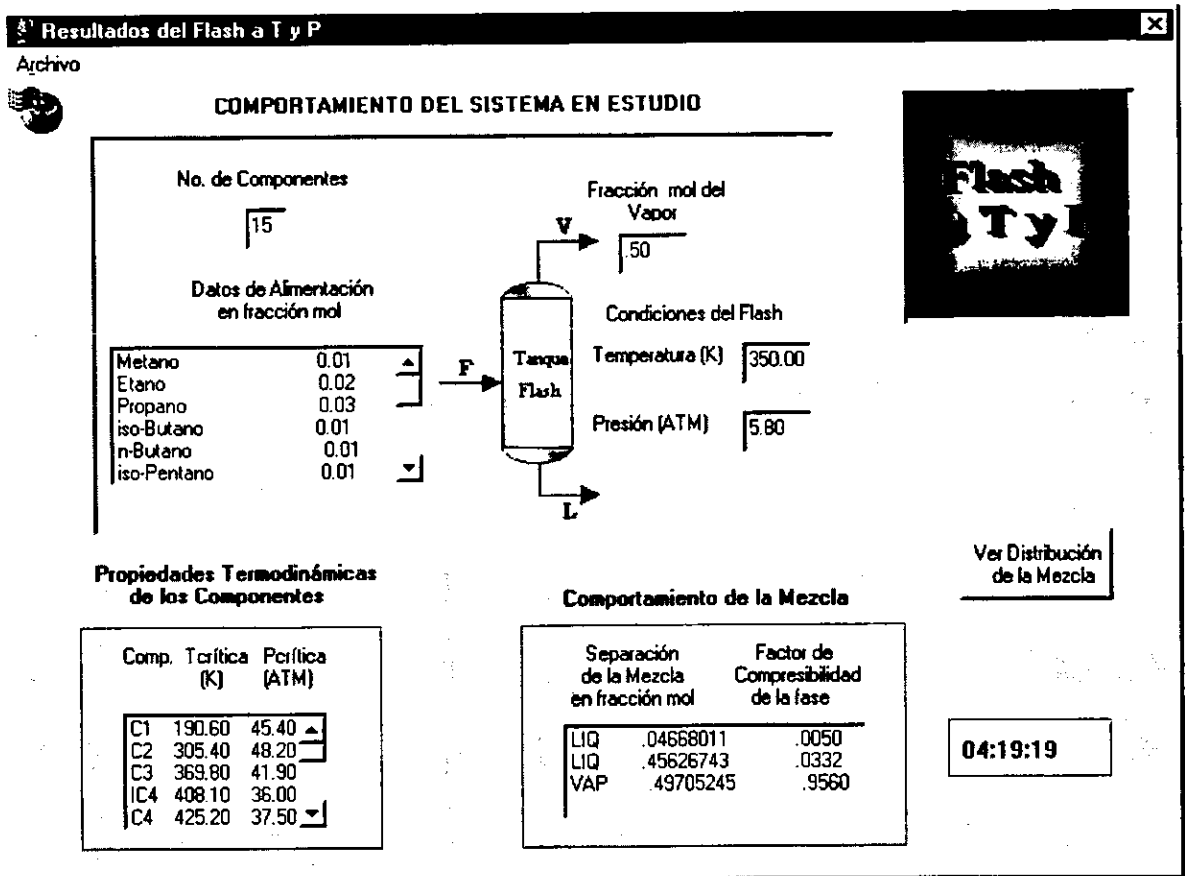


Fig. 5.19 Flash Isotérmico. Separación Líquido-Líquido-Vapor.

Esta ventana muestra la separación de tres fases líquido-líquido-vapor de la mezcla, siendo la distribución para la fase líquida de 0.456267 en fracción mol, para la fase acuosa de 0.046680 y para la fase vapor de 0.497052 en fracción mol, el botón que dice "Ver Distribución de la Mezcla", muestra la composición de las fases presentes la cual se muestra en la figura 5.20.

Composición de la Mezcla

Archivo

Fracción Mol

C1	.00000	.00054	.01962
C2	.00000	.00366	.03688
C3	.00000	.01254	.04884
IC4	.00000	.00698	.01371
C4	.00000	.00827	.01252
IC5	.00000	.01212	.00899
C5	.00000	.13192	.08009
C6	.00000	.34504	.08564
C7	.00000	.29543	.03059
C8	.00000	.02090	.00093
C9	.00000	.10734	.00206
H2O	.99850	.00380	.06369
N2	.00000	.00043	.03984
CO2	.00012	.01063	.23165
H2S	.00138	.04039	.32493

Detalles de las Fases

Fig. 5.20 Separación de la mezcla Líquido-Líquido-Vapor, en fracción mol.

Esta ventana muestra la separación de las fases del flash isotérmico a las condiciones de 350 K y 5.8 ATM , la primera columna muestra la composición del agua, la segunda la composición del líquido y la tercera la composición del vapor en fracción mol.

La separación de las fases líquido - líquido - vapor mostradas por el programa **Winfase** son: para la fase líquida 0.4562 en fracción mol con un factor de compresibilidad de 0.0332, para la fase acuosa .0466 con un factor de compresibilidad de .005 y para la fase vapor 0.4970 en fracción mol con un factor de compresibilidad de 0.9560; por otra parte los resultados mostrados por el simulador Hysys son: : para la fase líquida 0.4517 en fracción mol con un factor de compresibilidad de 0.0290, para la fase acuosa .04105 con un factor de compresibilidad de .0037 y para la fase vapor 0.5072 en fracción mol con un factor de compresibilidad de 0.9560. Haciendo una comparación entre los resultados mostrados anteriormente se puede observar que la distribución de las fases mostrada por **Winfase** está dentro del orden de los resultados mostrados por el Hysys y que es hasta el tercer decimal en donde existe diferencia, los factores que pueden haber influido mínimamente para que ocurriera es diferencia del 2.07% en decimales son:

7. Banco de Datos entre el simulador Hysys y el programa **Winfase**
8. Tolerancia de Convergencia para la solución del problema
9. Precisión del programa fuente
10. Número de Iteraciones para llegar a la solución del equilibrio entre fases
11. Análisis de Estabilidad de los programas
12. Parámetros de Interacción entre los componentes

Sin embargo este porcentaje de diferencia entre **Winfase** y Hysys no son realmente significativos por lo que se recomienda el uso de **Winfase** para este tipo de cálculo.

CONCLUSIONES

Para usar "**Winfase**", se recomienda:

1. Seguir la secuencia para la alimentación de datos
2. Hacer la selección del tipo de cálculo de equilibrio del problema planteado

Los resultados mostrados del paquete "**Winfase**" son comparables en calidad a los que arroja el simulador: Hysys Ver. 1.2.4.(1997) for Windows 95 y datos experimentales ⁽³²⁾.

Así entonces se obtienen dos productos, una biblioteca de rutinas de cálculo en donde se hallan los objetos de las rutinas compiladas en lenguaje FORTRAN 77, que se pueden invocar siguiendo el procedimiento del Capítulo IV, que se diseñó mediante una plataforma Windows para crear un programa ejecutable denominado "**Winfase**", elaborado en Visual Basic Ver. 5.

Cabe mencionar que los resultados aquí presentados, como por ejemplo para la mezcla de 15 componentes donde presenta la existencia de 3 fases en equilibrio fueron obtenidos utilizando el método del análisis de estabilidad plano tangente, el cual el algoritmo es seguro presentando así la solución inmediata.

Se concluye que el análisis de estabilidad plano tangente se empleará cuando tres pasos de sustitución sucesiva no lleven a ninguna conclusión. Los pasos iniciales indican que solo una fase está presente a la temperatura y presión especificada, pero se desea verificar. Si el análisis de estabilidad revela que la alimentación es inestable, se necesita generar y mejorar el factor-k estimado para la fase siguiente a calcularse. El plano tangente sirve para ambos propósitos. Estas rutinas son de soporte necesario para el desarrollo de trabajos posteriores, y de hecho otros trabajos de tesis han empleado este tipo de rutinas con éxito. Cabe mencionar que como limitante "**Winfase**" no maneja fases sólidas, maneja máximo hasta dos fases líquidas y una vapor, no sirve para compuestos electrolíticos. ***Por lo que "Winfase" es una herramienta de cálculo de uso general para el estudiante y profesorado de 7º semestre, de forma fácil y manejable; este programa se donará a la coordinación de Ingeniería Química de la FES-Zaragoza y a otras dependencias relacionadas a la docencia de la ingeniería para su uso general.***

REFERENCIAS
BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Chao K. C. et Robinson R.L. "Equations of state in engineering and research", Advances in Chemistry No. Vol. 8 (1979).
2. Kate Hadley. "Proceedings 1991 spe annual technical conference and exhibition", October 6-9, Dallas Texas, (1991).
3. Michael L. Michelsen; "A simple method for calculation to approximate phase boundaries". Fluid Phase Equilibria, Vol. 98, pp. 1-11, (1994).
4. Lucia A. and Taylor R. "Complex iterative solutions to process model equations". European Symposium on Computer Aided Process Engineering-1, ESCAPE-1, 24-28 May 1992, Elsinore, Denmark. Computer & Chemical Engineering, Vol. 16, pp. S387-S394, (1992).
5. Mathias, P.M.; "Ind. Engineering Chemical Process Des. Dev."; 22, 385-391, (1983).
6. Stryjek, R.; Vera, J.H.; "The Canad. J. of Chemical Engineering"; 64, April 334-346, (1986).
7. Patel N.C. and Teja A.S., "A new cubic equation of state for fluids and fluids mixtures". Chem. Eng. Common., Vol. 37 No. 3, pp. 463-473, (1982).
8. Van der Waals, J. D., z. Phys. Chem. 5:133-173 (1890).
9. Patel N.C. and Teja A.S., "The applications of a generalizad equation of state to the correlation of prediction phase equilibria". Chem. Eng. Common., Vol. 13 No. 2, pp.39 (1981).
10. Redlich O. and Kwong, J. N. S. "On thermodynamics of solutions V: An equation of state, Fugacities of gaseous solutions"; Chem. Rev., 44, 234-244 (1949).
11. Prausnitz, J.M.; Lichtenthaler, R.N.; Gómez de Acevedo, E. "Molecular Thermodynamics of fluid-phase equilibria"; 2nd. Edition, Prentice-Hall, USA, (1986).
12. Huron Marie-José, VIDAL Jean. "New mixing rules in simple equations of state for representing vapor – liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures". Fluid Phase Equilibria, Vol.3, pp. 255-271, (1979).
13. Smith, J.M.; Van Ness, H.C.; "Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química", 4ª. Edición (2ª. Edición en español), Mc Graw-Hill, México

14. Panagiotopoulos, A. Z. And R.C. Reid, "New mixing rule for cubic equations of state for highly polar, asymmetric system". *Accs. Symp. Ser* 300 571 (1986).
15. Adachi, Y., and Sugie, "A new mixing rule – modified conventional mixing rule", *Fluid Phase Equilibrium* 28, 103 (1986).
16. Sandoval R., G. Wilczek-Vera and J. H. Vera, "Prediction of ternary vapor-liquid equilibria with the prsv equation of state". *Fluid Phase Equilibria*, 52 119(1989).
17. Schwartzenuber, J. H. Renon and Wantanasiri. "Development of a new cubic station of state for phase equilibrium calculations", *Fluid Phase Equilibria.*, 52, 127, (1989).
18. Shibata, S K. and Sandler. "Critical evaluation of equation of state mixing rules for the prediction of high pressure phase equilibria". *Ind. Chem. Eng. Res. Vol.* 28, (1983).
19. Sandler S.I., Wong D.S. "A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state". *AIChE Journal* Vol. 38, No. 5, pp 671-680 (May 1992).
20. Leudecke, D. and J.M. Prausnitz "Phase equilibria for strongly non-ideal mixtures with an equation of state depend mixing rules". *Fluid Phase Equilibria*, 22, 1 (1985).
21. Michael L. Michelsen and H. Kistenmacher; "On composition – dependent interaction coefficients". *Fluid Phase Eq.* 58-229, (1990).
22. Mathias, P.M. and J.M. Prausnitz; "Equation of state mixtures for multicomponent mixtures; the problem";67-31 (1999).
23. Prausnitz, J.M., "Vapour-Liquid equilibrium for 2-propanol and dioxide". *J. Chem. Eng. Data*, 31, 43, 46. (1986).
24. Balzhiser, R. E., Samuels, M. R. y Eliassen, J. D., "Chemical Engineering Thermodynamics", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. (1980).
25. Wark, K., "Termodinámica", 5ª- Ed., Mc Graw-Hill, (1991).
26. Sandler S.I., "Termodinámica en la Ingeniería Química". Interamericana, 540 (1980).
27. Van Wylen, G.J. y Sonntag, R. E., "Fundamentals of classical Thermodynamics", 3rd, ed., John Wiley & Sons, 722, (1985).

28. Sandler S.I., Wong D.S., "Equation of state mixing rule for non-ideal mixtures using available activity coefficient parameters and that allows extrapolation over large ranges of temperature and pressure". Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 31, No. 8, pp. 2033-2039, (1992).
29. Michael L. Michelsen; "Saturation Point Calculations", Fluid Phase Equilibria, Vol. 23, pp. 181-192, (1985).
30. Heidemann, R. A. ; Khalil, A. M.; AIChE., 26(5), 765-779, (1980).
31. Michael L. Michelsen; "Calculation of phase envelopes and critical points for multicomponent mixtures". Fluid Phase Equilibrium, 4, 1-10(1980).
32. Michael L. Michelsen; "The isothermal flash problem, Part. I. Stability". Fluid Phase Equilibria, Vol. 9, pp. 1-19, (1982).
33. Soave Giorgio. "Equilibrium constants from a modified Redlich Kwong equation of state". Chem. Eng. Science Vol. 27 (1972).
34. Anderko Andrzej. "Equation of state methods for the modeling of phase equilibria". Fluid Phase Equilibria Vol. 61 (1990), pp. 145-225.
35. Mathias Paul M. "A versatile phase equilibrium equation of state". Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 22, No.3 (1983), pp. 385-391.
36. Peng D., Robinson D. "A new two constant equation of state". Ind. Eng. Chem. Fundam. Vol. 15, No.1 (1976), pp. 59-64.
37. Prausnitz J. Reid R., Polig B. "The properties of gases & liquids" Fourth edition. McGraw-Hill, Singapore, 1988.
38. Sandler, Stanley I. (Editor). "Models for thermodynamic and phase equilibria calculations". Marcel Dekker Inc., New York, 1992.
39. Malanowski Stanislaw, Anderko Andrzej. "Modeling phase equilibria". John Wiley and Sons. New York, 1992.
40. Huang Chou Cheng, Wong F. David. "An equation of state mixing rule for correlating ternary liquid – liquid equilibria". Fluid Phase Equilibria, Vol. 98, pp. 91-111, (1994).
41. Michael L. Michelsen; "The isothermal flash problem, Part. II. Phase Split Calculation". Fluid Phase Equilibria, Vol. 9, pp. 21-40, (1982).
42. Michael L. Michelsen; "Calculation of phase envelopes and critical points for multicomponent mixtures". Fluid Phase Equilibria, Vol. 4, pp. 1-10, (1980).

43. Prausnitz J.M. "Equations of state from van der Waals Theory: The legacy of Otto Redlich". Fluid Phase Equilibria, Vol. 24, pp. 63-76, (1985).
44. Michael L. Michelsen; "Phase equilibrium calculations, What is easy and what is difficult?". European Symposium on Computer Aided Process Engineering-1, ESCAPE-1, 24-28 May 1992, Elsinore, Denmark. Computer & Chemical Engineering, Vol. 16, pp. S19-S29, (1992).
45. Li Yau-Kun, Ngheim Long X. "The development of a general phase envelope construction algorithm for reservoir fluid studies". 57th. Annual Fall Technical Conference and Exhibition of Society of Petroleum Engineers of AIME, 26-29 Sept. 1982. New Orleans LA., U.S.A. SPE paper no. 11198. Dallas, 1982.
46. Tsonopolos C., Heidman J.L. "From Redlich Kwong to the Present". Fluid Phase Equilibria, Vol. 24, pp. 1-23, (1985).
47. Hildebran J.H., Prausnitz J.M. "Regular and related solutions". Van Nostrand Reinhold, New York (1970).
48. Shibata S., Sandler S.I. "Critical Evaluation of Equation of State Mixing Rules for the prediction of High Pressure Phase Equilibria". Ind. Chem. Eng. Res. Vol. 28, No. 12, pp. 1893-1898, (1989).
49. Coutsikos P., Kalospiros N., Tassios D. "Capabilities and limitations of the Wong-Sandler mixing rules". Fluid Phase Equilibria Vol. 108, pp. 59-78, (1995).
50. Sátiro M. A., Sim W., Svrcek W. "Incorporating Gibbs excess models in cubic equations of state a practicing engineers point of view". Proceedings 7th. International Conference of Fluid Properties & Phase equilibria for Chemical Process Design. June 18-23, Snowmass, Aspen Colorado, pp. 407-411, (1995).
51. Wang W., Qu Y., Twu Ch., Coon J.E. "Comprehensive comparison and evaluation of the mixing rules of WS, MHV and Twu et. al.". Proceedings 7th. International Conference of Fluid Properties & Phase equilibria for Chemical Process Design. June 18-23, Snowmass, Aspen Colorado, pp. 425-428, (1995).
52. Coutsikos P., Kalospiros N., Tassios D. "The performance of EOS/ G^E Models in the prediction of phase equilibria in asymmetric systems". Proceedings 7th. International Conference on Fluid Properties & Phase equilibria for Chemical Process Design. June 18-23, Snowmass, Aspen Colorado, pp. 413-416, (1995).
53. Valderama J., Clodoveu V.F., Nunes-Costa G. "Equations of state and excess Gibbs Free energy models for the calculation of liquid-liquid equilibrium in complex mixtures". Proceedings 7th. International Conference on Fluid Properties & Phase equilibria for Chemical Process Design. June 18-23, Snowmass, Aspen Colorado, pp. 417-420, (1995).

54. Addel-Ghani R., Heidemann R.A. "Comparison of ΔG excess mixing rules for multiphase equilibria". Proceedings 7th. International Conference on Fluid Properties & Phase equilibria for Chemical Process Design. June 18-23, Snowmass, Aspen Colorado, pp. 367-370, (1995).
55. Escobedo G. N. "Desarrollo de nuevas reglas de mezclado para la ecuación de Soave a partir de la energía libre de exceso de Helmholtz". ESIQIE tesis profesional IQI Agosto (1995).
56. Stryjek R. and Vera J.H., "PRVS: an improved peng-robinson equation of state for pure compounds and mixtures" Can. Journal Chemical Engineering., Vol. 64, pp. 323-333, (1986).
57. William W. Hines, Douglas C. Montgomery, "Probability and statistic in Engineering and Management Science". John Wiley & Sons third edition. pp. 1-22, (1972).
58. Ismael Rojas Hidalgo y Luis A. Galicia Luna, "Estudio comparativo de nuevos métodos de solución al problema de flash isotérmico". Memorias del Primer Simposium ESIQIE, pp. 1.59-1.72, (Sep-Oct de 1993).
59. Prausnitz J. Reid R., Polig B. "Equations of State from van der Waals Theory: The Legacy of Otto Redlich". Fluid Phase Equilibria, Vol.24 (1985). pp. 63-76.
60. Lira-Galeana, C., Fireozabad, A., and J. M. Prausnitz, "Thermodynamics of Wax Precipitation in Petroleum Mixtures", AIChE J., Vol. 42, No. 1. pp- 239-248 (1996).
61. Michael L. Michelsen. "Calculation of Phase Envelopes and Critical Points for Multicomponent Mixtures". Fluid Phase Equilibria, 4
62. Balzhiser R.E., Samuel M.R., Eliassen J.P., "Termodinámica Química para Ingenieros", Prentice Hall Hispanoamericana, (1974).
63. Denbigh K., "The principles of chemical equilibrium", Cambridge University Press Third, ed. (1971).
64. Prausnitz y Sherwood, "The properties of gases and liquids". Prentice Hall. Englewood Cliffs. New Jersey. (1980).
65. Walas Stanley, "Phase Equilibria in Chemical Engineering", Ed. Butterworth. Boston (1986).

CÓMPUTO

66. Peter Aitken, "Visual Basic 4.0 Programming Explorer", Ed. Coriolis Group Books, 1995 Printed in the United States of America.
67. Diane Zak, "Programming with Microsoft Visual Basic 4.0 for Windows", Ed. Course Technology. 1997 Printed in the United States of America.
68. Greg Perry, "Aprendiendo Visual Basic 5.0 en 24 horas", Ed. A Simon & Schuster Company. 1997 Impreso en México.
69. Ross Nelson, "Guía completa de Visual Basic para Windows", Ed. McGraw-Hill 2ª edición. 1993 Impreso en México.
70. Mark Steven Heyman, "La esencia de Visual Basic 4.0", Ed. Prentice Hall Hispanoamericana. 1996 Impreso en México.
71. Robert M. Smythe, "Visual Basic Quick Tutor", Ed. Boyd & Fraser publishing company an Intemational Thomson Publishing Company". 1996 Printed in the United States of America
72. Gary Cornell, "Manual de Visual Basic 3.0 para Windows", Ed. Mc Graw-Hill. 1994 Impreso en España.
73. "Language Reference, Microsoft Visual Basic", Programming System for Windows Version 3.0. Microsoft Corporation. 1993 Impreso en U.S.A.
74. "Programmer's Guide, Microsoft Visual Basic", Programming System for Windows Version 3.0. Microsoft Corporation. 1993 Impreso en U.S.A.