



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

**ASPECTOS AVANZADOS EN MODELADO DEL
EQUILIBRIO ENTRE FASES DE MEZCLAS EN SISTEMAS
ASIMÉTRICOS Y A ALTAS PRESIONES**

Juan Ignacio Ramello

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2014

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ingeniería Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito de la Planta Piloto de Ingeniería Química, dependiente del Departamento de Ingeniería Química y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas durante el período comprendido entre el abril del 2009 y marzo del 2014, bajo la dirección del Dr. Marcelo Santiago Zabaloy (Director), Profesor Adjunto de la Universidad Nacional del Sur e Investigador Independiente del CONICET, y el Dr. Martín Cismondi (Director Adjunto), Profesor Asociado de la Universidad Nacional de Córdoba e Investigador Adjunto del CONICET.

Juan Ignacio Ramello



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el/....../..... , mercedo la calificación de(.....)

AGRADECIMIENTOS

Sin dudas una de las partes más importante de la tesis es la de los agradecimientos, porque es donde uno da cuenta de las personas que lo acompañaron de alguna manera en este hermoso trayecto, por momentos llano, por momentos sinuoso, el cual concluye en estas páginas.

Gracias a Marcelo por brindarme la posibilidad de trabajar con él, por su enorme capacidad y creatividad aportada en esta tesis, por poner toda su pasión en esto, por sus charlas y discusiones, por su gran predisposición siempre, por su calidad humana. Sin dudas no podría haber logrado esta tesis sin él.

También gracias a Martín, por confiar en mí, allá en los primeros tiempos cuando todo era un proyecto, por aportar su enorme capacidad y talento, por encarar nuevos proyectos que abren puertas a tanta gente.

Gracias al grupo de Termo. Al plantel estable: Esteban (qué privilegio!), Susana, Selva, Pablo, Gloria y Clarisa. Un agradecimiento especial a Guillermo Mabe (Willy) por su buena onda y atención para con nosotros, los chicos de Córdoba; y también a los demás: a Francisco, a Ticiania, a Mariana y a Nati. Un agradecimiento especial a Guille, ya un amigo. A todos ellos, gracias por ser personas tan maravillosas, por generar un ambiente de trabajo tan cálido y agradable, por los momentos compartidos. También quiero agradecer especialmente a Belén por su enorme predisposición y gran ayuda brindada en esta tesis, por su calidad humana y su amistad. Otro agradecimiento especial a Gera, por los momentos compartidos y por brindarme su gran amistad.

Quiero agradecer sinceramente y profundamente a toda la comunidad PLAPIQUENSE, por brindarse tan cálidamente, por su calidez humana, por el hermoso tiempo que pasé allí. Un especial agradecimiento a Andrés “Pocho” Ciolino, a Yanina, a Laura Goñi, a Gustavo “Pelado” Massimiliani, y uno muy especialmente a Irene, una amiga excepcional. Gracias a las secretarias, Ani, Adriana, Elsa, especialmente a Nora, por estar siempre dispuesta a resolver todos nuestros problemas administrativos.

Como no agradecer muy especialmente al grupo I+D+T+Q, al cual siento como una gran familia. Empezando por mis compañeros de oficina, con los cuales compartimos risas, discusiones y demás: a Agostina, a José, a Nico, a Noelia y a Ivana. A Juan, a Alexis, a Lali, a Fernanda, a Analia y a Sebastián. A todos gracias por brindarme su amistad y hacerme sentir orgulloso de pertenecer a este grupo. Quiero agradecer especialmente a Raquel (también compañera de la cátedra de Termodinámica Química) por su buena onda siempre, por ayudarme en todo momento incluso en situaciones más allá de lo laboral.

Por sobre todo, quiero agradecer muy especialmente a mi familia. Gracias a mis suegros, Luis y Carmen, por quererme como un hijo más, por brindarse en todo momento y ayudarme en todo. Gracias a Caro, a Gustavo, a Maxi, a Benja, a Ceci, a Fede y a Pocha, por su apoyo y compañía en todos estos años.

Gracias a mis abuelos, nono Eldo y nona Elena, por apoyarme y ayudarme tanto. A mis abuelos que ya no están, a Nonino y a Lala (cómo se los extraña!).

Gracias a mis hermanos, Flopi y Juampi, que a pesar de las distancias que nos separan ó separaron siempre los siento a mi lado.

Gracias muy especialmente a mis papás Hernán y Mary, los pilares de mi vida, por su apoyo incondicional, por alentarme en mis proyectos, por su enorme esfuerzo para ayudarme en todo momento, por educarme y amarme tanto incondicionalmente. Que orgulloso siento de tener padres como ustedes. Gracias viejos!

Por último, quiero agradecer a las dos personas más importantes de mi vida. Primero, a mi mujer Luz, por su comprensión y amor infinito, por llenarme de fuerzas y energías todos los días, por acompañarme siempre, en las buenas y en las malas, por su apoyo incondicional siempre. Gracias mi amor! Segundo, a mi hija Clarita, por llenarme de tanta alegría y felicidad todos los días desde hace dos años. Gracias a las dos, las amo!

RESUMEN

El conocimiento del equilibrio entre fases fluidas en sistemas de alta asimetría, es decir, sistemas con significativas diferencias en tamaño molecular y/o en interacciones energéticas, es de importancia en el diseño y desarrollo de nuevos procesos y tecnologías. En esta tesis se desarrollaron herramientas matemáticas para obtener condiciones especiales de equilibrio entre fases y se implementaron algoritmos de cálculo de hiper-líneas de equilibrio. Además se propusieron y estudiaron estrategias de parametrizado para modelos del tipo ecuación de estado. Se consideraron extremos locales en isopletras y/o isoterms y/o isobaras de equilibrio entre fases, es decir, puntos Criocondenbar (CCB), Criocondenterm (CCT) y Criocondencomp (CCC), y los comportamientos asociados “Retrógrado” (CR), “Retrógrado Dual” (CR2) y “Doble Retrógrado” (CDR). Para estudiar los fenómenos mencionados, por un lado, se desarrolló una metodología general la cual se basa en aplicar derivación implícita para obtener las condiciones de extremo local en cualquier tipo de hiper-línea de equilibrio, por ejemplo, isopletras, isoterms, isobaras, líneas críticas, líneas líquido-líquido-vapor, etc. Con esta metodología se demuestra, además, la existencia simultánea de pares de extremos locales en distintos planos de corte de las superficies de equilibrio entre fases, estableciéndose una forma sencilla de identificar la naturaleza de los extremos locales coexistentes. Por otro lado, se desarrollaron robustos algoritmos de cálculo, basados en métodos de continuación numérica, para el cómputo de hiper-líneas, altamente no lineales, de extremos locales, las cuales existen en espacios multidimensionales. Se presentan resultados de cálculo para distintos tipos de hiper-líneas. Las mismas corresponden a los casos CCB, CCT y CCC, y a la cuantificación de la capacidad límite de reproducción, por parte de un modelo, de coordenadas clave del equilibrio entre fases. Los resultados para los casos CCB, CCT y CCC permitieron detectar y cuantificar los comportamientos CR, CR2 y CDR. Se desarrollaron además diferentes estrategias no convencionales de parametrizado de ecuaciones de estado. Para esto se consideraron la definición y clasificación de puntos clave del diagrama global de fases (Global Phase Behaviour Approach) y la parametrización, sea por reproducción exacta de coordenadas clave ó por estimación de parámetros vía optimización. Se estudiaron distintas variantes de reproducción exacta de coordenadas clave y de los enfoques de optimización implícito y semi-implícito, ambos considerados bajo un formalismo unificado. Se presentan resultados de la aplicación de dichas estrategias de estimación de parámetros

para sistemas binarios asimétricos como por ejemplo metano + n-alcano, CO_2 + n-alcano y agua + n-alcano. Los resultados ilustran cómo la utilización de datos experimentales correctamente seleccionados y la implementación de enfoques de optimización apropiados, permiten minimizar el nivel de intervención por parte del usuario en el proceso de estimación de parámetros de ecuaciones de estado.

ABSTRACT

The knowledge on the fluid phase equilibria of asymmetric systems, i.e., systems with significant differences in molecular size and energetic interactions, is important for the design and development of new processes and technologies. In this work, a systematic procedure was used to obtain the mathematical conditions that describe special phase equilibrium points. Also, algorithms for the calculation of phase equilibrium hyper-lines were implemented. Besides, strategies for parameterizing models of the equation of state type were proposed and studied. Local extrema in phase equilibrium isopleths and/or isotherms and/or isobars, i.e., CriConDenBar (CCB), CriConDenTherm (CCT) and CriConDenComp (CCC) points, were considered together with the associated retrograde, dual retrograde and double retrograde behaviors. To study the above mentioned phenomena, on one hand, a general methodology, which is based on implicit derivation, was used to obtain the mathematical conditions of local extremum, for hyper-lines of any type, such as isopleths, isotherms, isobars, critical lines, liquid-liquid-vapor lines, etcetera. Besides, this methodology made it possible to demonstrate the simultaneous existence of pairs of local extrema, in different sections of the phase equilibrium surfaces, and to establish a simple way of identifying the nature of the coexisting extrema. On the other hand, robust calculation algorithms, based on numerical continuation methods, were developed for computing loci of local extrema, which are hyper-lines that exist in multidimensional spaces, and can be highly nonlinear. Calculation results are presented for hyper-lines of varying types. They correspond either to CCB, CCT and CCC loci, or to the quantification of the ability with which a model approaches the values of key phase equilibrium coordinates. The results for the CCB, CCT and CCC loci made possible to detect and quantify the three types of retrograde behavior previously mentioned. Additionally, different non-conventional strategies for parameterizing equations of state were developed. For this, the definition and classification of key points of the global phase equilibrium diagrams was considered (Global Phase Behaviour Approach) together with the parameterization by exact reproduction of a number of key experimental phase equilibrium coordinates, or by optimization-based parameter estimation. Different alternatives for the exact reproduction of key coordinates, together with implicit and semi-implicit optimization approaches considered as particular cases of a unified formalism, were studied. Results of the application of such parameter estimation strategies are presented for asymmetric

binary systems such as methane + n-alkane, CO₂ + n-alkane and water + n-alkane. The results show that the careful selection of experimental data coupled to proper optimization strategies make possible to minimize the level of user intervention during the estimation of parameters for models of the equation of state type.

ÍNDICE

PREFACIO	iii
AGRADECIMIENTOS	v
RESUMEN	vii
ABSTRACT	ix
ÍNDICE	xi

CAPÍTULO 1: Introducción

1.1	Introducción	3
1.2	Objetivos	6
1.3	Organización de la Tesis.....	7

CAPÍTULO 2: Comportamiento de fases en sistemas binarios asimétricos

2.1	Introducción	9
2.2	Comportamiento global de fases en sistemas binarios asimétricos	11
2.3	Series homólogas	13
2.3.1	Serie CH ₄ + n-alcano	14
2.3.2	Serie CO ₂ + n-alcano	14
2.3.3	La serie H ₂ O + n-alcano: Sistemas subtipos III _a y III _b	15
2.4	Criocondensar, Criocondensar y Criocondensar: extremos en envolventes de fases.	17
2.5	Comportamiento Retrógrado y Doble Retrógrado.....	21

CAPÍTULO 3: Modelos de Ecuaciones de Estado

3.1	Introducción	35
3.2	Cálculo del equilibrio entre fases.....	36
3.3	Modelos de Ecuaciones de Estado.....	37
3.3.1	Ecuaciones de la familia de Van der Waals: Ecuaciones de estado cúbicas... ..	38
3.3.2	Extensión a mezclas: Reglas de mezclado.	40
3.4	Resumen.....	45

CAPÍTULO 4: Parametrizado en Ecuaciones de Estado

4.1	Introducción	47
4.2	Estimación de parámetros con ecuaciones de estado: Enfoques	49
4.2.1	Enfoque explícito.....	49
4.2.2	Enfoque semi-implícito	52

4.2.3	Enfoque implícito	54
4.2.4	Análisis de los grados de libertad y restricciones de igualdad	56
4.3	El Enfoque de parametrizado basado en el Comportamiento de Fases Global (GPBA).....	62
4.4	Conclusiones.....	64

CAPÍTULO 5: Extremos locales de líneas de equilibrio entre fases: Condiciones matemáticas

5.1	Introducción	67
5.2	Obtención de la condición de extremo local en líneas de equilibrio entre fases.....	82
5.2.1	Metodología General	83
5.2.2	Coexistencia de pares de extremos locales en el equilibrio entre fases....	98
5.3	Obtención de las condiciones de extremo local correspondientes a puntos CCB, CCT y CCC.	101
5.4	Extremos locales en Diagramas de Fases Globales	110
5.5	Conclusiones.....	117

CAPÍTULO 6: Algoritmos de cálculo de hiper-líneas de equilibrio en sistemas binarios

6.1	Introducción	119
6.2	Cálculo de hiper-líneas Criocondenbar y Criocondenterm.....	120
6.3	Puntos terminales de hiper-líneas CCB y CCT.	129
6.4	Obtención de un primer punto convergido en el cálculo de segmentos de líneas CCB y CCT.	131

CAPÍTULO 7: Estrategias de Parametrizado de Ecuaciones de Estado

7.1	Introducción	133
7.2	Definición de puntos clave.....	135
7.2.1	Puntos críticos	135
7.2.2	Puntos críticos terminales.....	143
7.2.3	Puntos de equilibrio trifásico.....	147
7.2.4	Puntos de equilibrio bifásico.	151
7.3	Conclusiones.....	152

CAPÍTULO 8: Resultados del cálculo de hiper-líneas CCB y CCT

8.1	Introducción	155
8.2	Resultados para comportamiento Tipo I.....	156
8.2.1	Líneas CCB	156

8.2.2	Líneas CCT.....	165
8.3	Resultados para comportamiento Tipo III	172
8.3.1	Líneas CCB	173
8.3.2	Líneas CCT.....	176
8.4	Conclusiones.....	179

CAPÍTULO 9: Comportamiento Retrógrado y Doble Retrógrado

9.1	Introducción.....	181
9.2	CR y CDR en ausencia del equilibrio líquido-líquido-vapor	182
9.2.1	Resultados para el sistema CO ₂ + n-decano	182
9.3	CR y CDR con interferencia de inmiscibilidad líquido-líquido-vapor.....	200
9.3.1	Resultados para el sistema CO ₂ + n-hexadecano: comportamiento tipo III.....	200
9.3.2	Resultados para el sistema CO ₂ + n-hexano: Aparición de LCEP.....	204
9.4	Resultados de la serie homóloga CO ₂ + n-alcano: Influencia de la asimetría	206
9.5	Conclusiones.....	211

CAPÍTULO 10: Resultados del parametrizado de ecuaciones de estado en sistemas binarios asimétricos

10.1	Reproducción exacta de coordenadas seleccionadas de puntos clave: Resultados.....	213
10.1.1	Sistemas de Tipo II.....	216
10.1.2	Reproducción de dos coordenadas clave: P _{CPM} y T _{UCEP}	216
10.1.3	Sistemas Tipo V	228
10.1.4	Sistemas Tipo III: Reproducción de seis puntos clave	233
10.2	Estimación de parámetros: Resultados.....	241
10.2.1	Sistemas agua (1) + n-alcano (2).....	243
10.2.2	Resultados de la estimación de parámetros en sistemas metano + n-alcano	252
10.2.3	Sistemas CO ₂ + n-alcano: Resultados	274
10.3	Conclusiones.....	284

CAPÍTULO 11: Conclusiones y trabajo a futuro

11.1	Conclusiones	287
11.2	Trabajo a futuro.....	292

NOMENCLATURA

xv

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

xxi

PARTE I: INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1 Introducción

La termodinámica del equilibrio de fases tiene gran aplicación en diversos campos. Algunos de estos campos son: la industria de los procesos químicos, la industria del gas y petróleo, la metalúrgica, el diseño de materiales, la producción de biodiesel a alta presión, la hidrogenación de polímeros en medio supercrítico, el teñido en seco con solventes livianos a alta presión y la extracción de productos naturales con fluidos supercríticos [1]. La mayoría de los sistemas fluido-fluido o sólido-fluido involucrados, son altamente asimétricos, es decir, presentan grandes diferencias en tamaño molecular entre sus componentes. Además, muchas de estas aplicaciones requieren altas presiones.

La información sobre propiedades termodinámicas, particularmente del equilibrio de fases (equilibrio líquido-líquido, líquido-vapor, sólido-líquido, etc.), tanto de compuestos puros como de mezclas multicomponente, juega un rol fundamental en el diseño de nuevos procesos y tecnologías [1].

Disponer de información experimental absolutamente completa del equilibrio entre fases en un amplio rango de condiciones de presión, temperatura y composición que permita determinar en qué condiciones habrá separación de fases (incluyendo las composiciones y las cantidades relativas de las mismas), es imposible por diversas razones que involucran tanto aspectos técnicos como de tiempo y costo.

La siempre limitada información experimental debe ser inevitablemente interpolada y extrapolada, a través de modelos apropiados, al efecto de ser aplicada a la simulación y diseño de procesos.

Por esta razón, disponer de buenos modelos termodinámicos y de buenas estrategias para su parametrizado, es fundamental en la búsqueda de condiciones factibles de nuevos procesos de separación y reacción y en la optimización de los mismos.

Lo anteriormente dicho, justifica el estudio del equilibrio de fases en sistemas altamente asimétricos a altas presiones y el desarrollo de modelos termodinámicos, de estrategias de parametrizado de los mismos y de algoritmos para el cálculo de equilibrios entre fases.

En particular, las propiedades de equilibrio entre fases pueden ser modeladas a través del uso de Ecuaciones de Estado, como por ejemplo, las cúbicas de la familia de van der Waals [2](Soave-Redlich-Kwong (SRK)[3], Peng-Robinson (PR)[4], etc.), así como también utilizando modelos de Energía de exceso de Gibbs [2], como por ejemplo UNIFAC [5-6]. Las Ecuaciones de Estado poseen la ventaja, en comparación con los modelos de Energía de exceso de Gibbs, de que con ellos se pueden calcular tanto propiedades de líquidos como de vapores y fluidos supercríticos. Por esta razón, estos modelos son ampliamente utilizados [7-39].

Algunos tipos de sistemas binarios, incluyendo la serie $\text{CO}_2 + n\text{-Alcano}$ para números de carbono mayores a 12, son conocidos por su dificultad de correlación del equilibrio de fases en amplios rangos de condiciones, al usar el enfoque convencional, es decir, reglas de mezclado cuadráticas en composición. Trabajos recientes con reglas de mezclado cúbicas (RMC) en composición [22-23] muestran que las mismas, mediante métodos apropiados de parametrización, permiten una representación adecuada del comportamiento de fases de estos sistemas asimétricos, en un amplio rango de condiciones. Esto es posible, si se usan parámetros de interacción dependientes de la temperatura obtenidos a partir de una función objetivo definida asegurando un equilibrado balance, es decir, seleccionando adecuadamente los datos experimentales considerados en la misma.

Existen modelos, alternativos a las relativamente simples RMC, que se declaran basados en una sólida fundamentación teórica pero que sin embargo conducen a comportamientos claramente inconsistentes [40]. Modelos más simples, pero con comportamiento cualitativo consistente [22], han demostrado, como se mencionó previamente, la capacidad de poder representar el comportamiento de fases de sistemas

reconocidos como de muy difícil descripción. Ello se ha logrado optimizando los parámetros de tal manera de reproducir puntos clave, como por ejemplo puntos críticos terminales, puntos especiales de equilibrio líquido-líquido-vapor y puntos críticos en que alguna de las variables críticas presenta un extremo local. Sin embargo, tal optimización de parámetros [22] se realizó con gran intervención por parte del usuario, por un método totalmente explícito, es decir basado en la satisfacción de restricciones de igualdad. Más específicamente, para cada nuevo set propuesto de valores de los parámetros de interacción, se requirió computar [22-23] líneas críticas y líquido-líquido-vapor, completas, así como también isotermas y/o isobaras completas de equilibrio fluido-fluido. El problema que se presentó [22-23] es que, durante el curso de la optimización, los parámetros con frecuencia asumían valores que provocaban la inexistencia, dentro del universo del modelo, de ciertos objetos termodinámicos que sí se observaban experimentalmente. Por ejemplo, un punto crítico terminal inferior se observa experimentalmente para sistemas Tipo IV [41], pero no para sistemas Tipo III. Durante el curso de la optimización los valores de los parámetros pueden dar un sistema tipo III, cuando el comportamiento observado es del Tipo IV. Ello impide computar el término de la función objetivo correspondiente al punto crítico terminal inferior. Este problema puede subsanarse proponiendo un enfoque totalmente implícito en el cual las condiciones de equilibrio, de criticidad, y de criticidad especial, se incorporan a la función objetivo en lugar de manejarse como restricciones de igualdad.

En relación con ello, uno de los principales objetivos del presente trabajo de tesis consiste en proponer un método alternativo de optimización de parámetros que tienda a minimizar significativamente el nivel de intervención por parte del usuario. El problema de optimización será definido en un primer paso como la minimización de una función objetivo en ausencia de restricciones de igualdad; tal ausencia es la característica distintiva de un enfoque totalmente implícito, la cual minimiza la probabilidad de no alcanzar convergencia.

Ello requiere incorporar a la función objetivo no sólo los términos relacionados con las condiciones que deben satisfacerse en puntos de equilibrio fluido-fluido, líquido-líquido-vapor y puntos críticos, todos ellos normales, sino también los términos relacionados con las condiciones que se cumplen en puntos críticos (y otros de otra naturaleza) especiales. En otras palabras, la construcción de la función objetivo debe considerar situaciones especiales, como por ejemplo la satisfacción simultánea de la

condición de criticidad y de mínimo local de la presión crítica como función de la temperatura (a lo largo de una línea crítica binaria). Esto no se ha considerado en la literatura, según nuestro conocimiento, con un enfoque implícito. Para contemplar las mencionadas situaciones especiales se requiere considerar sets de funciones definidas implícitamente por sistemas de ecuaciones [42].

Por otro lado, cuando los datos experimentales disponibles no son completos (tal como es el caso de una presión de burbuja medida para la que no se conoce la composición de fase vapor), esta tesis propone que las variables no medidas sean tratadas como variables de optimización, al efecto de mantener un enfoque implícito.

El enfoque totalmente implícito evita entre otras cosas la necesidad de resolución de ecuaciones no lineales para obtener densidades a partir de la ecuación de estado. Esta es una diferencia con respecto al enfoque semi-implícito convencional de ajuste de parámetros, inapropiadamente llamado “implícito” [43-44].

El ajuste de parámetros basado en el enfoque implícito implica un número de variables de optimización mayor que el número de parámetros que se pretende ajustar.

La estrategia desarrollada se aplicará al ajuste de equilibrios entre fases en amplios rangos de condiciones para sistemas asimétricos de comportamiento altamente no ideal. Tales sistemas son por ejemplo los sistemas binarios agua-hidrocarburo y CO_2 + n-alcano pesado. Para tales sistemas existe amplia información experimental tanto sobre puntos críticos como sobre equilibrios líquido-líquido y líquido-vapor (ver por ejemplo [45]).

1.2 Objetivos

En base a lo anteriormente expuesto, en esta tesis se plantean los siguientes objetivos:

- Desarrollar estrategias no convencionales de parametrizado de modelos del equilibrio entre fases de sistemas altamente no ideales que impliquen un mínimo requerimiento de intervención por parte del usuario.
- Considerar en el parametrizado tanto puntos de equilibrio normales entre fases, como puntos críticos, líquido-vapor y líquido-líquido-vapor y también puntos

con condiciones especiales como por ejemplo, puntos críticos terminales o puntos que son extremos locales de una línea crítica binaria.

- Desarrollar algoritmos de cálculo, basados en Métodos de Continuación Numérica, que sean robustos y que permitan computar hiper-líneas de equilibrio altamente no-lineales, las cuales son de gran utilidad en el análisis del comportamiento entre fases.
- Estudiar y analizar el equilibrio fluido-fluido de sistemas altamente asimétricos en amplios rangos de condiciones.
- Estudiar el comportamiento de extremos locales de distintas hiper-líneas de equilibrio entre fases.
- Calcular sets continuos de extremos locales y estudiar el comportamiento de tales sets.
- Estudiar la parametrización de modelos del equilibrio entre fases imponiendo la reproducción exacta de información experimental clave.

1.3 Organización de la Tesis.

La presente tesis está organizada en tres partes: En la **Parte I: “Introducción”** (capítulos 1 a 4), se presentarán los conceptos necesarios en los diferentes temas que se estudiarán en esta tesis, haciendo un repaso de la correspondiente bibliografía específica. De esta manera, se dará un marco propicio para el desarrollo posterior de las partes II y III (Metodologías Desarrolladas y Resultados, respectivamente). En el capítulo 2 se describirá y discutirá el comportamiento global de fases fluidas en sistemas binarios. En particular, se enfatizará lo siguiente: 1) comportamiento de la serie homóloga Agua (1) + n-Alcano (2) 2) puntos Criocondenbar (CCB), Criocondenterm (CCT) y Criocondencomp (CCC) 3) fenómenos de Comportamiento Retrógrado (CR), Comportamiento Retrógrado Dual (CR2) y Comportamiento Doble Retrógrado (CDR). En el capítulo 3 se introducirán los modelos de Ecuaciones de Estado (EdE) utilizados en esta tesis. En el capítulo 4 se describirán y discutirán los diferentes enfoques de estimación de parámetros utilizados hasta el momento en la literatura y otros propios para modelos de EdE.

En la **Parte II: “Metodologías Desarrolladas”** (capítulos 5 a 7), se presentarán los procedimientos desarrollados en esta tesis para el cálculo de hiper-líneas de equilibrio entre fases y el parametrizado en Ecuaciones de Estado. En el capítulo 5 se desarrollará una metodología general, basada en derivación implícita, para obtener condiciones de extremos locales para cualquier hiper-línea de equilibrio. En el capítulo 6 se presentará el Método de Continuación Numérica (MCN) implementado para el cómputo de las diferentes hiper-líneas de equilibrio estudiadas en esta tesis. En el capítulo 7, se presentarán las estrategias desarrolladas para el parametrizado en EdE. Estas estrategias consisten en obtener parámetros a partir de reproducir exactamente ciertas coordenadas experimentales del equilibrio entre fases, o bien, en implementar enfoques de estimación de parámetros no convencionales.

Finalmente, en la **Parte III: “Resultados”** (capítulos 8 a 11) se mostrarán y discutirán los resultados obtenidos. En el capítulo 8, se consideran los resultados correspondientes al cálculo de líneas CCB y CCT. En el capítulo 9, se presentan los resultados sobre los fenómenos de CR, CR2 y CDR. En el capítulo 10, se muestran los resultados del parametrizado en EdE para diferentes estrategias de ajuste de parámetros. Por último, en el capítulo 11, se recopilan las conclusiones más relevantes y se sugieren diferentes líneas posibles de investigación que conforman temas de trabajo futuro de la presente tesis.

CAPÍTULO 2

Comportamiento de fases en sistemas binarios asimétricos

2.1 Introducción

En este capítulo se tiene la intención de introducir al lector en los conceptos referidos al comportamiento de fases e información en la literatura, necesarios para el desarrollo de los posteriores capítulos.

Primero se introduce en forma sintética el comportamiento global de fases en sistemas binarios fluido-fluido según la clasificación de Scott y Van Konynenburg [41].

Luego, se describe brevemente la evolución del comportamiento global de fases en las series homólogas metano + n-alcano, CO₂ + n-alcano y agua + n-alcano, ahondando un poco más en detalle en esta última, ya que presenta una transición particular denominada “transición de sub-tipo III_a a sub-tipo III_b”.

Por último se presentan dos tipos de fenómenos del comportamiento de fases característicos de los sistemas binarios asimétricos que ocurren en la zona de altas presiones. El primer tipo tiene que ver con los puntos denominados Criocondenbar (CCB), Criocondenterm (CCT) y Criocondencomp (CCC) en diferentes envolventes de fases; el segundo con los fenómenos denominados Comportamiento Retrógrado (CR) y Comportamiento Doble Retrógrado (CDR).

Para comprender los procesos que involucran a fluidos en un amplio rango de condiciones, particularmente a altas presiones y temperaturas, es necesario conocer y entender íntegramente los diagramas de fases. Estos son herramientas útiles para diseñar cualquier proceso que involucre separación, reacción, flujo de fluidos, etc.

Un diagrama de fases, es una representación de los diferentes tipos de equilibrios entre fases en el espacio de sus variables Presión-Temperatura-composición-volumen ($PTxv$).

Como punto de partida hacia la comprensión de los diagramas de fases, tomaremos la ya clásica regla de las fases de Gibbs, la cual nos dice el número de grados de libertad que se deben fijar para establecer el estado intensivo de equilibrio. La misma es:

$$F = C + 2 - P \quad 2.1$$

donde C es el número de componentes, P es el número de fases y F es el número de grados de libertad. La regla de las fases de Gibbs surge de considerar las ecuaciones que se cumplen en el equilibrio multifásico en mezclas multicomponente. Si se imponen restricciones adicionales, la regla de las fases de Gibbs se transforma en una regla más general que tiene la forma [46],

$$F = C + 2 - P - S \quad 2.2$$

donde S es el número de restricciones adicionales. Esta regla es aplicable en ausencia de reacción química.

En los capítulos precedentes se verá que las restricciones adicionales juegan un rol fundamental en la temática abordada en esta tesis.

La ecuación 2.2 es muy útil, básicamente por dos cosas: por un lado dice cuántas variables deberán fijarse para definir el estado intensivo del sistema y, por otro lado, expresa la dimensión del objeto matemático analizado. Por ejemplo, para un sistema de dos componentes y dos fases en donde imponemos como restricción adicional la condición de extremo local en fracción molar a presión constante (punto Criocondencomp a P constante, ver sección 2.4), el número de grados de libertad es $F=1$. Lo anterior indica que el objeto matemático es una línea (o hiper-línea) en el espacio multidimensional de las variables del sistema y para calcular un punto de la línea (definir el estado intensivo) se debe fijar cualquiera de ellas en el valor deseado. Desde un punto de vista algebraico, la regla de las fases no es más que la diferencia

entre el número total de variables del sistema y el número de ecuaciones (independientes) que las relacionan.

2.2 Comportamiento global de fases en sistemas binarios asimétricos

Scott y Van Konynenburg [41] distinguieron seis tipos de comportamiento de fases en sistemas binarios fluido-fluido de los cuales se tiene evidencia experimental. Además, mostraron que cinco de estos tipos de comportamiento pueden ser obtenidos por la ecuación de estado de van der Waals [47], al menos cualitativamente [7]. En la Figura 2.1 se muestran de forma esquemática los diferentes tipos de comportamiento binario de fases global, en el plano Presión-Temperatura (P-T). Los mismos se pueden diferenciar según el número y tipo de líneas críticas y líneas líquido-líquido-vapor (LLV) o, alternativamente, según el número y tipo de puntos críticos terminales (CEP por sus siglas en inglés: critical end point), en los cuales están en equilibrio una fase crítica con una fase no crítica.

En la Figura 2.1, se puede distinguir los siguientes tipos de líneas:

- Líneas de presión de vapor de compuestos puros donde coexisten una fase líquida y una fase vapor de un compuesto puro.
- Líneas binarias de equilibrio líquido-líquido-vapor (LLV) donde se encuentran en equilibrio tres fases.
- Líneas críticas líquido-vapor (LV) y líquido-líquido (LL) donde se identifican 5 tipos de líneas críticas distintas:
 1. Línea crítica LV que conecta de modo continuo los puntos críticos de ambos componentes puros (1 y 2, de menor y mayor temperatura crítica respectivamente). Esta línea aparece en los diagramas Tipo I y II.
 2. Línea crítica LL que desciende desde alta presión hasta un punto crítico terminal superior (UCEP, ver definición a continuación) y la cual aparece en diagramas Tipo II y IV.
 3. Línea crítica que nace en el punto crítico del compuesto puro más pesado (2) y va hacia altas presiones. Aparece en diagramas Tipo III.

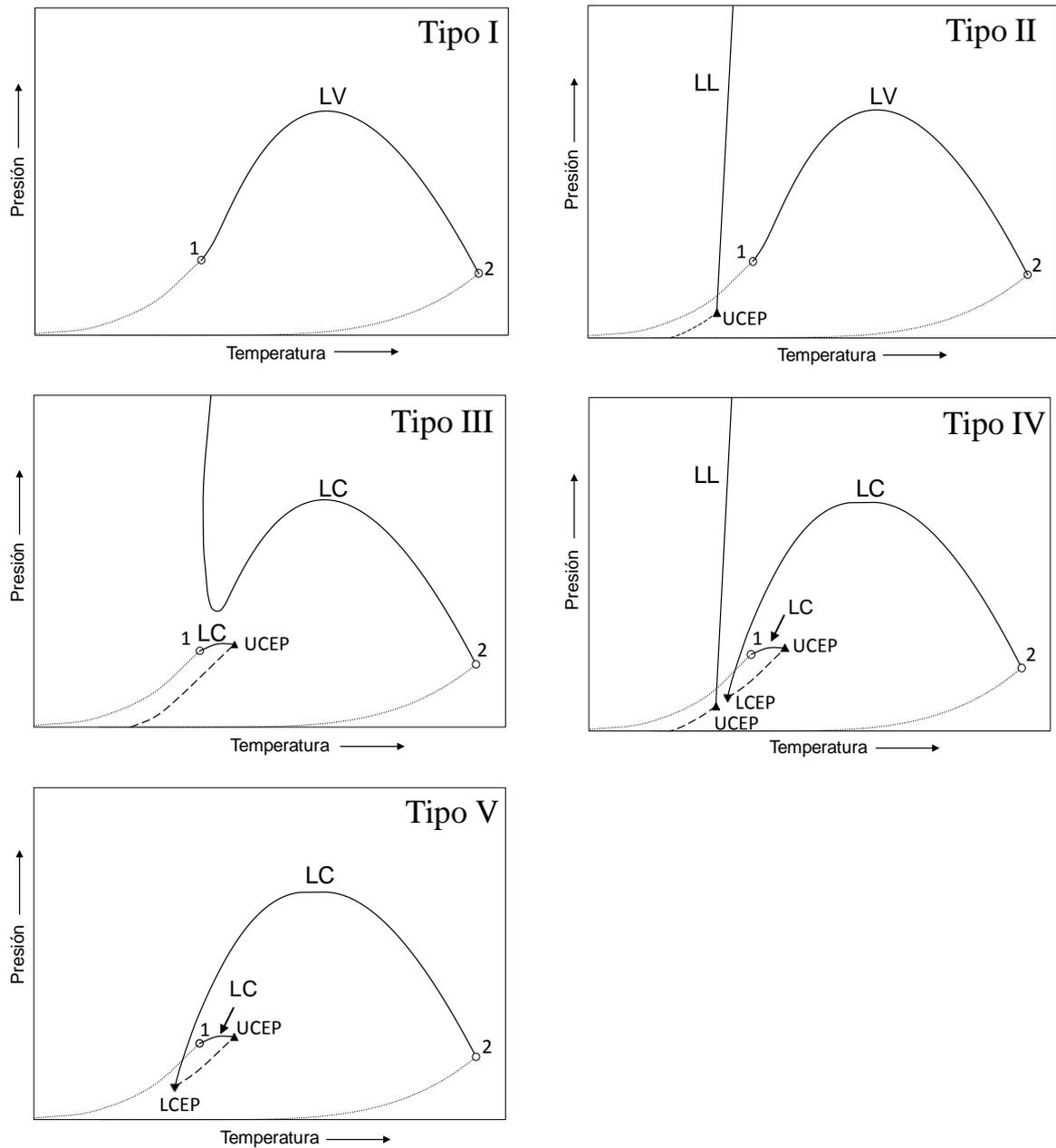


Figura 2.1. Representación esquemática, en el plano Presión-Temperatura, de los cinco tipos de comportamiento de fases global en sistemas binarios, según la clasificación de Scott y Van Konynenburg [41] que son descritos con la ecuación de van der Waals. Líneas continuas: líneas críticas; líneas de guiones: líneas LLV; líneas de puntos: líneas de presión de vapor de compuestos puros; puntos redondos: puntos críticos de compuestos puros; puntos triangulares: CEP.

4. Línea crítica que nace en el punto crítico del compuesto liviano (1) y va hasta un UCEP. Aparece en diagramas Tipo III, IV y V.
5. Línea crítica que nace en el punto crítico del compuesto más pesado (2) y va hasta un LCEP. Aparece en diagrama Tipos IV y V.

En la Figura 2.1 también aparecen los siguientes puntos terminales críticos (CEP):

- Punto terminal superior de línea crítica (UCEP): indica la máxima temperatura (en términos locales) de una línea LLV.
- Punto terminal inferior de línea crítica (LCEP): indica la mínima temperatura local de una línea LLV.

En un CEP una fase crítica se encuentra en equilibrio con otra no crítica.

Los sistemas que se estudiarán en esta tesis se enmarcan dentro de esta clasificación. Sin embargo, la misma se puede extender a más tipos de comportamientos experimentales. Por ejemplo, también existen los comportamientos VI, VII y VIII [48]. No obstante, cabe mencionar que desde un punto de vista topológico y dentro del universo de los modelos, se pueden encontrar más tipos de comportamientos y equilibrios no observados experimentalmente [48]. Un ejemplo de esto se puede deducir directamente de la regla de las fases, la que para un sistema binario permite la existencia del equilibrio entre cuatro fases líquido-líquido-líquido-vapor (LLL_V, cero grados de libertad), pudiéndose calcular con los modelos de ecuaciones de estado. Los modelos pueden generar comportamientos de fases no observados experimentalmente, los cuales pueden o no existir en la naturaleza.

2.3 Series homólogas

En esta parte, describiremos brevemente la evolución del comportamiento global de fases de las series homólogas, metano + n-alcano, CO₂ + n-alcano y H₂O + n-alcano, ya que algunos sistemas de estas series fueron estudiadas en esta tesis. Particularmente, analizaremos más en detalle el comportamiento de fases global de la serie H₂O + n-alcano por presentar cierta particularidad (la cual no es descrita anteriormente, en la sección 2.2), siguiendo la clasificación de Scott y Van Konynenburg [41].

2.3.1 Serie CH₄ + n-alcano

Las mezclas con metano son de particular interés en la industria del gas y petróleo, principalmente debido a la creciente explotación de reservorios profundos que se encuentran a altas presiones y temperaturas (hasta 2000 bar y 200 °C)[7].

Si bien esta serie homóloga presenta fases sólidas a bajas temperaturas, es de interés en esta tesis describir el comportamiento fluido (temperatura suficientemente elevada). Para ahondar en el comportamiento sólido-fluido, se puede consultar los trabajos de Rodríguez-Reartes y col. [7, 9-10].

Las mezclas binarias de metano + n-alcano hasta C₅ presentan comportamiento de Tipo I, si bien según Kooi y col. [49] podrían presentar comportamiento Tipo II, ya que, si bien no se ha observado experimentalmente inmiscibilidad líquido-líquido (LL) a baja temperatura, este comportamiento podría existir. Lo mismo ocurre con C₆, es decir, podría presentar comportamiento tipo IV o V. Mezclas de metano y alcanos pesados desde C₇ hasta C₁₀ podrían presentar comportamiento Tipo V y, probablemente, comportamiento Tipo III desde C₁₀ hasta C₃₀, aunque la solidificación de parafinas impide estudiar experimentalmente las líneas críticas completas.

Para un análisis más detallado de la serie metano + n-alcano se puede consultar la referencia [50]. Respecto a modelado de sistemas de esta serie homóloga, algunos de los trabajos que se pueden consultar son los de Polishuk y col. [51] y de Cismondi y col.[52].

2.3.2 Serie CO₂ + n-alcano

Tanto desde un punto de vista académico como desde un punto de vista industrial y tecnológico, las mezclas CO₂ + n-alcano son muy importantes. El equilibrio de fases de mezclas binarias de CO₂ + n-alcano ha sido objeto de estudio por parte de muchos autores, tanto a nivel experimental como de modelado.

El equilibrio sólido-fluido tampoco ha sido tenido en cuenta para esta serie homóloga, ya que no es de interés en esta tesis.

Existe gran cantidad de información experimental. Al respecto se puede consultar el trabajo de Cismondi y col. [23], donde se presenta una vasta revisión de la información experimental disponible en la literatura.

Según Fall y Lucks [53], los sistemas binarios CO_2 + n-alcano hasta C6 son de comportamiento global Tipo I acorde a la clasificación de Scott y Van Konynenburg [41]. Los sistemas binarios de CO_2 + n-alcano desde C7 hasta C12, son de comportamiento Tipo II. El sistema CO_2 + n-tridecano constituye una transición en la serie homóloga del comportamiento Tipo II a Tipo III, presentando comportamiento global Tipo IV. Por último, los sistemas CO_2 + n-alcano con número de carbonos igual o mayor a 14 (C14), presentan comportamiento Tipo III.

2.3.3 La serie H_2O + n-alcano: Sistemas subtipos III_a y III_b

Las mezclas de agua + n-alcano constituyen el típico caso de sistemas de alta no idealidad que tienen no solo una importancia a nivel científico, sino también a nivel de aplicación en ingeniería y geología.

A partir de n° de carbonos igual o mayor que 2, la serie homóloga H_2O + n-alcano, presenta comportamiento Tipo III (según la clasificación de Scott y Van Konynenburg [41]), esto es, una línea crítica termina en un UCEP de una línea LLV, mientras que la otra línea crítica se extiende indefinidamente hacia altas presiones. Por otro lado, la línea LLV a una temperatura dada, está siempre a una presión mayor que la presión de vapor del compuesto puro, presentando comportamiento heteroazeotrópico [19] (la composición de fase vapor está entre las composiciones de las fases líquidas).

Para número de carbonos (n) $2 \leq n \leq 26$ (ver Figura 2.2), la línea crítica que sale del punto crítico del alcano puro (2) termina en un UCEP, caracterizado por una fase crítica líquido-vapor en equilibrio con una fase líquida rica en agua [54]. Brunner [45] en su trabajo clasifica este comportamiento como de sub-tipo III_a.

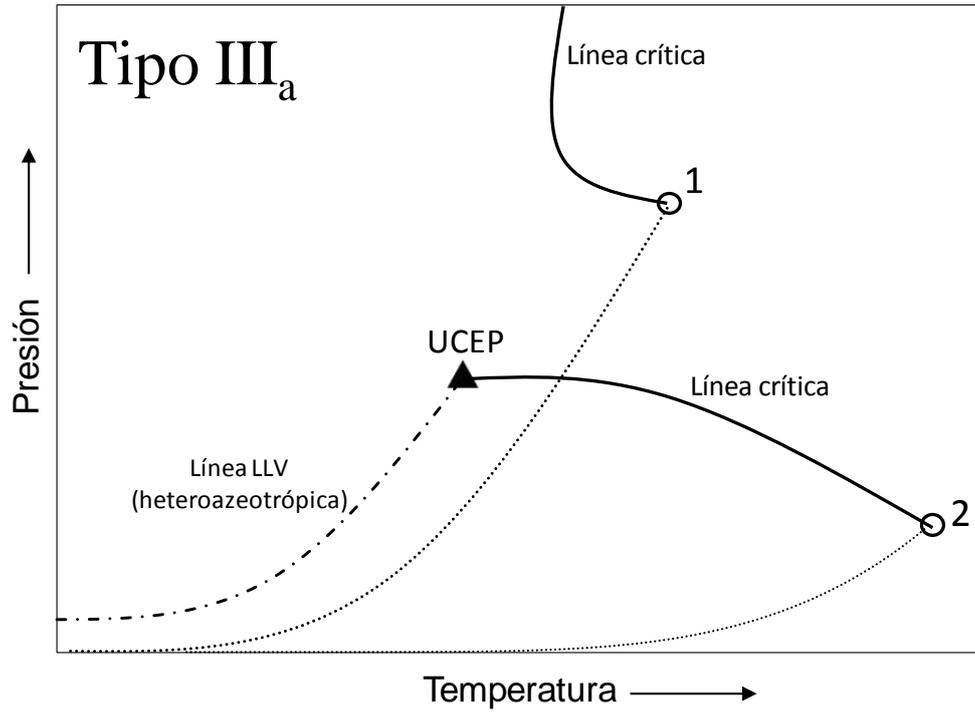


Figura 2.2. Proyección esquemática Presión-Temperatura para los sistemas agua (1) + n-alcano (2) de número de carbonos $2 \leq n \leq 26$ de comportamiento tipo III_a [45]. Línea continua: línea crítica. Línea de punto y guión: línea LLV (heteroazeotrópica). Línea de puntos: línea de presión de vapor de compuesto puro.

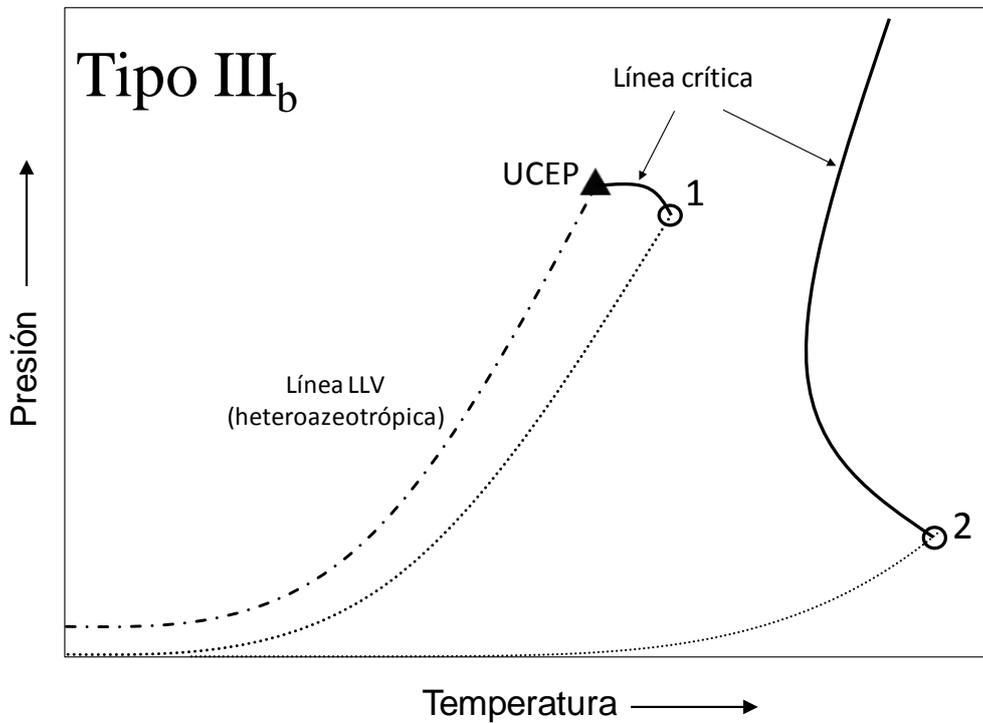


Figura 2.3. Proyección esquemática Presión-Temperatura para los sistemas agua (1) + n-alcano (2) de número de carbonos $28 \leq n \leq 36$ de comportamiento tipo III_b [45]. Línea continua: línea crítica. Línea de punto y guión: línea LLV (heteroazeotrópica). Línea de puntos: línea de presión de vapor de compuesto puro.

Para número de carbonos (n) $28 \leq n \leq 36$ (ver Figura 2.3), la línea crítica que sale del punto crítico del agua pura (1) termina en un UCEP, caracterizado por una fase crítica en equilibrio con una fase líquida rica en el alcano [54]. Brunner [45] clasifica a este comportamiento como de sub-tipo III_b.

En el mismo trabajo el autor encontró evidencia experimental del fenómeno de inversión barotrópica, que ocurre durante la transición de sub-tipo III_a a sub-tipo III_b. El fenómeno de barotropía fue descubierto por Kamerlingh Onnes [55] y se caracteriza por la inversión en la densidad másica. Para la serie agua + n-alcano, este fenómeno se observa para número de carbonos $26 \leq n \leq 36$.

Respecto a información experimental además del trabajo de Brunner [45] sobre datos críticos, se puede consultar el trabajo de Dohrn, R. y G. Brunner [56]. Bidart y col. [54] presentan un trabajo muy interesante en donde analizan el fenómeno de barotropía y la conexión que tiene con la transición de sub-tipo III_a a sub-tipo III_b, utilizando el enfoque de los Diagramas Globales de Fases (GPD) e introduciendo y discutiendo una proyección que depende del número de carbono del n-alcano.

2.4 Criocondenbar, Criocondenterm y Criocondencomp: extremos en envolventes de fases.

Unos tipos de puntos de gran interés son los puntos Criocondenbar (CCB) y Criocondenterm (CCT). Un punto CCB es el máximo de presión en una envolvente de fases de composición constante como se muestra en la Figura 2.4 para el sistema propano + n-octano calculado con la EdE RK-PR y parámetros $k_{12}=0.01443$ y $l_{12}=-0.03298$. Un punto CCT es el máximo de temperatura en una envolvente de fases de composición constante (ver Figura 2.4).

Los puntos CCB y CCT delimitan de alguna manera la zona de homogeneidad total de la zona de heterogeneidad como puede observarse en la Figura 2.4, en el plano Presión-Temperatura (P-T). En otras palabras, en la Figura 2.4 hay homogeneidad a presiones

mayores que la del punto CCB, cualquiera sea la temperatura; y hay homogeneidad a temperaturas mayores que la del punto CCT, cualquiera sea la presión. Estos puntos tienen importancia práctica particularmente en los yacimientos de gas y petróleo ya que los fluidos de yacimiento se clasifican en parte en función de la localización de este tipo de puntos.

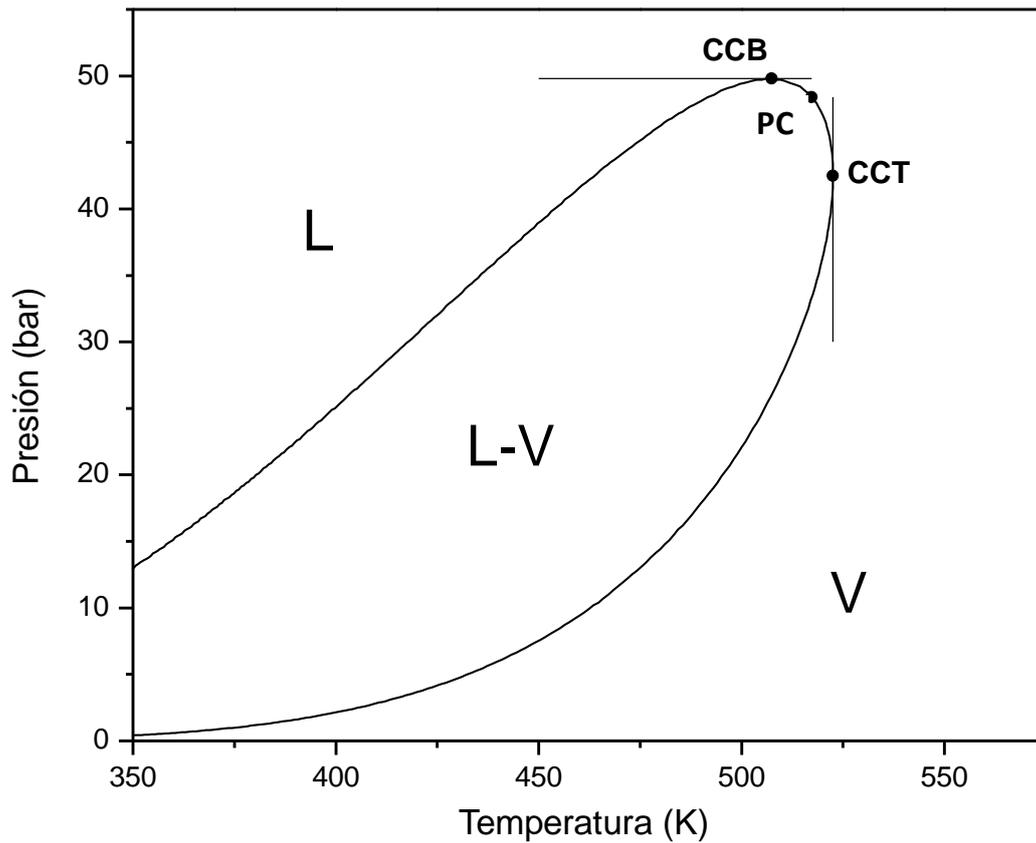


Figura 2.4. Puntos criocondensar, criocondenterm y crítico para la isopleta de equilibrio líquido-vapor, $x_{C_3}=0.50$, en el plano Presión-temperatura, calculado para el sistema propano – n-octano con RK-PR y parámetros $k_{12}=0.01443$ y $l_{12}=-0.03298$ tomados de [57].

Existen trabajos en relación a este tema. R. Taraf y col. [58] desarrollaron un algoritmo para calcular puntos CCB y CCT en mezclas multicomponente que utiliza las condiciones matemáticas para puntos CCB y CCT derivadas a partir de la función distancia al plano tangente de Michelsen [59]. Este trabajo [58] está limitado al cálculo de puntos aislados, o sea, no se calculan líneas CCB y CCT. En otro trabajo, Yunusa A. Abass [60] obtiene los puntos CCB y CCT en un amplio rango de composiciones, en mezclas multicomponente, pero no a partir de resolver directamente las condiciones

matemáticas que deben satisfacerse en puntos CCB y CCT, sino extrayendo cada punto CCB y CCT de tramos calculados de isopletas para diferentes composiciones mediante la utilización de “Redes Neuronales Artificiales” (Artificial Neural Networks).

Barrufet y Eubank [61] estimaron puntos CCB y CCT binarios mediante un método que aplica cálculos flash para obtener puntos de equilibrio líquido-vapor binarios. Con ello, generaron sets de isobaras de equilibrio LV, lo cual es conveniente para obtener puntos CCB. También obtuvieron sets de isotermas de equilibrio LV, lo cual es conveniente para puntos CCT. De esta manera construyeron líneas completas CCB y CCT, aunque sólo para sistemas Tipo I, y de manera indirecta en todo el rango de composición sin resolver las ecuaciones de equilibrio especiales que se cumplen en estos puntos, lo cual conlleva una gran intervención por parte del usuario.

Por otro lado, trabajos de Whichterle [62] y Barrufet y Eubank [61] muestran que un punto CCB es también un extremo de composición de existencia de heterogeneidad a P constante, esto es, un punto Criocondencomp a P constante (CCC_P). Este tipo de punto se muestra en la Figura 2.5 en el plano Temperatura-Fracción molar de propano para la isobara de 49.74 bar del sistema propano + n-octano, calculada con la ecuación de estado (EdE) RK-PR y parámetros $k_{12}=0.01443$ y $l_{12}=-0.03298$. El punto CCC_P de fracción molar de propano 0.5 co-existe con el punto CCB de la Figura 2.4. Por otro lado, un punto CCT es un extremo en composición de existencia de heterogeneidad a T constante, esto es, un punto Cricondencomp a T constante (CCC_T). Este tipo de punto se muestra en la Figura 2.6. en el plano Presión-Fracción molar de propano para la isoterma de 523.4 K, correspondiente al mismo sistema y modelo mostrados en la Figura 2.4 y Figura 2.5. El punto CCC_T co-existe con el punto CCT de la Figura 2.4. Barrufet y Eubank [61] muestran un argumento matemático de por qué un punto CCB es un CCC_P y un punto CCT es un CCC_T basado en las ecuaciones generales de equilibrio para sistemas binarios.

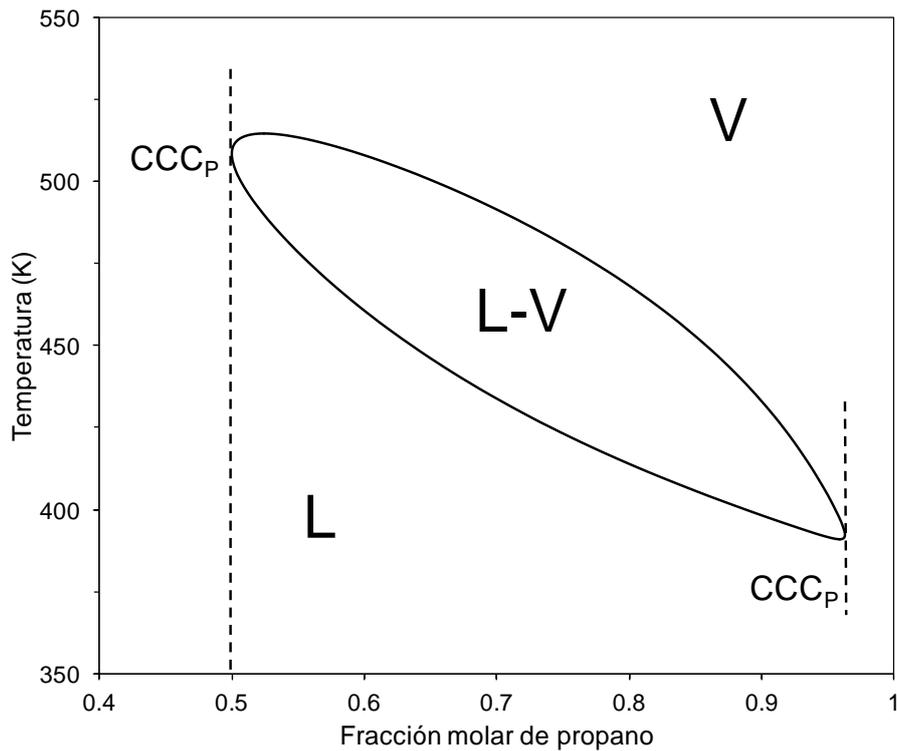


Figura 2.5. Puntos CCC_P en proyección Temperatura-Fracción molar de propano para la isobara de equilibrio L-V de 49.74 bar, correspondiente al sistema propano + n-octano, calculada con la EdE RK-PR y parámetros de interacción $k_{12}=0.01443$ y $l_{12}=-0.03298$ tomados de [57].

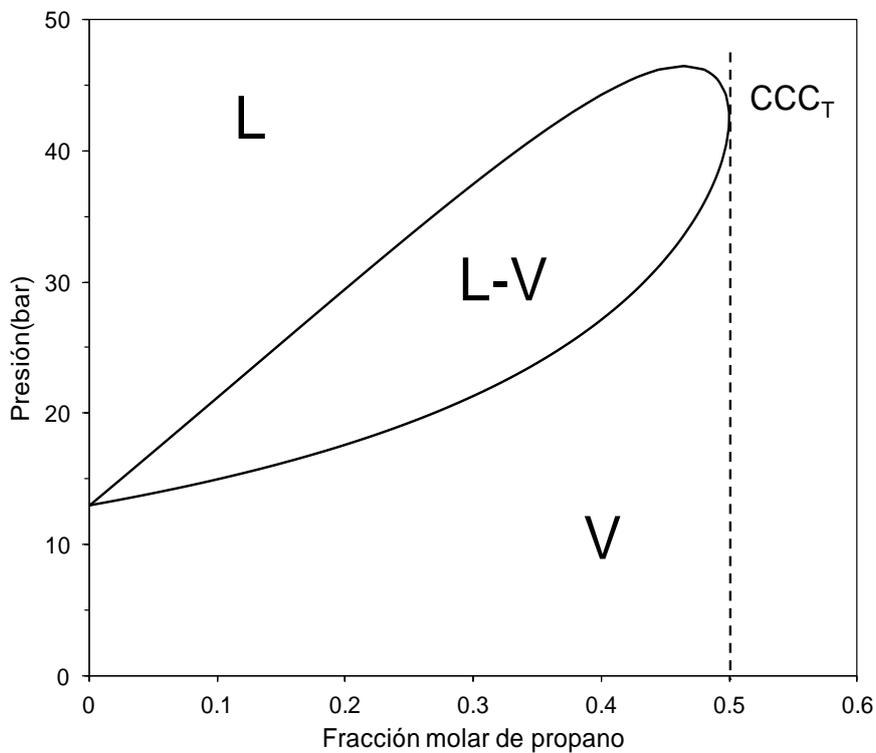


Figura 2.6. Punto CCC_T en proyección Presión-Fracción molar de propano para la isoterma de equilibrio L-V de 523.44 K, correspondiente al sistema propano + n-octano, calculada con la EdE RK-PR y parámetros de interacción $k_{12}=0.01443$ y $l_{12}=-0.03298$ tomados de [57].

Cabe aclarar que en esta tesis hemos establecido definiciones extendidas para los puntos CCB, CCT y CCC. Más específicamente, sólo consideramos aquí la condición necesaria de extremo local y no la suficiente. Las siguientes ecuaciones definen en esta tesis a los puntos CCB, CCT y CCC:

$$\begin{array}{ll} \text{Punto CCB: } \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{z_1, \sigma} = 0 & \text{Puntos CCT: } \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{z_1, \sigma} = 0 \\ \text{Puntos CCC}_P: \left(\frac{\partial z_1}{\partial T} \right)_{P, \sigma} = 0 & \text{Puntos CCC}_T: \left(\frac{\partial z_1}{\partial P} \right)_{T, \sigma} = 0 \end{array}$$

Donde el subíndice “ σ ” indica que se mantiene constante las condiciones de equilibrio bifásico.

2.5 Comportamiento Retrógrado y Doble Retrógrado

En los últimos años, se han incrementado las investigaciones respecto a la aplicación de fluidos supercríticos, en particular, como solventes de extracción. En mezclas binarias (y multicomponente), a alta temperatura y presión es normal que ocurra un fenómeno que se denomina Comportamiento Retrógrado (CR). Sin embargo, cuando las mezclas son altamente asimétricas, es decir, contienen compuestos con diferencias importantes en tamaños y/o formas y/o interacciones moleculares, sucede un fenómeno llamado Comportamiento Doble Retrógrado (CDR), en la región de alta concentración del solvente.

Según Katz y Kurata [63], el CR fue observado por primera vez por Kuenen en Leiden en 1892, mientras que el CDR fue observado por primera vez experimentalmente por Chen y col [64] en el sistema metano + n-butano. Otros sistemas en donde se observó el CDR son metano + n-pentano [65], NaCl + H₂O [66], etano + limonene [67-68], etano + linalool [69-70] y etano + orange peel oil [71]. Como lo plantean Alfradique y Castier [72], la poca información experimental en la literatura se debe a que el CDR se presenta

en rangos estrechos de temperatura, composición y también de presión. Sin embargo, se sugiere que este fenómeno es común en mezclas de alta asimetría [73].

Se han realizado estudios concernientes a dar una descripción del CDR a través de los diagramas de equilibrio bifásico isotérmicos (Pxy) y diagramas isopléticos (PT) [67]. Raeissi y Peters [74] y Deiters [75] dan un fundamento termodinámico del CDR utilizando como punto de partida la ecuación de Gibbs-Konowalow, la cual es una generalización de la ecuación de Clayperon para mezclas multicomponente.

Por otro lado, se han publicado trabajos donde se simula el CDR con diferentes modelos del tipo ecuación de estado [72-73, 76].

Si bien varios autores han definido de alguna manera el CR y CDR, creemos que no ha sido completa. Wichterle [62], basado en trabajos de Kenue (1897), define cuatro tipos de CR a través de isopleas. Por su parte, Chimowitz [77] define con una condición matemática el CR a P constante. Raeissi y Peters [67] definen el CDR sólo a T constante. Basándonos en los conceptos de los autores anteriormente mencionados y en algunos propios, definiremos los diferentes tipos de CR y CDR, limitándonos exclusivamente a los tratados en esta tesis.

1. Comportamiento Retrógrado a composición y temperatura constantes (CR x T). Sucede cuando se presentan en una isoplea dos puntos de rocío a una dada temperatura. Esto se muestra en la Figura 2.7, en la trayectoria A-B para el plano P-T. La trayectoria A-B tiene la siguiente progresión de fases: $V \rightarrow L+V \rightarrow V$. El rango de temperatura en el cual se observa CR x T es entre las líneas verticales de temperatura constante I y II.

Equivalentemente, el CR x T sucede cuando se presentan en una isoterma al menos dos puntos de rocío a una dada composición, como se muestra en la Figura 2.8, para la trayectoria C-D (isoterma supercrítica) y en la Figura 2.9, para la trayectoria F-G (isoterma subcrítica). Ambas trayectorias (C-D y F-G) tienen la siguiente progresión de fases: $V \rightarrow L+V \rightarrow V$. El rango de composición donde se observa CR x T, en la Figura 2.8 y la Figura 2.9, es entre las líneas verticales I y II. Notar en la Figura 2.8 que en el tramo de puntos de rocío que va desde el punto PC (punto crítico) al punto 1 (punto CCC $_T$), se tiene que:

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial P}\right)_{T,\sigma} \leq 0 \quad 2.3$$

donde el símbolo “ σ ” indica la permanencia de la condición de equilibrio bifásico cuando la presión varía en una magnitud diferencial, es decir, la pendiente en el tramo de existencia del CRxT en una isoterma supercrítica es negativa.

Notar en la Figura 2.9 que en el tramo de puntos de rocío que va desde el punto 3 (punto CCC_T) al punto 2 (mínimo local en composición) la pendiente es $\left(\frac{\partial x_1}{\partial P}\right)_{T,\sigma} \leq 0$. Entonces, el tramo de existencia del CRxT en

una isoterma subcrítica (Figura 2.9) está definido por una pendiente

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial P}\right)_{T,\sigma} \leq 0 \text{ negativa.}$$

Comportamientos retrógrados como el ilustrado en la Figura 2.7 se dan simultáneamente con comportamientos como los mostrados en la Figura 2.8 y la Figura 2.9, es decir, el CR observado en la línea de rocío de isopletras (Figura 2.7) y el CR presente en isotermas (Figura 2.8 y Figura 2.9) no son fenómenos independientes entre sí.

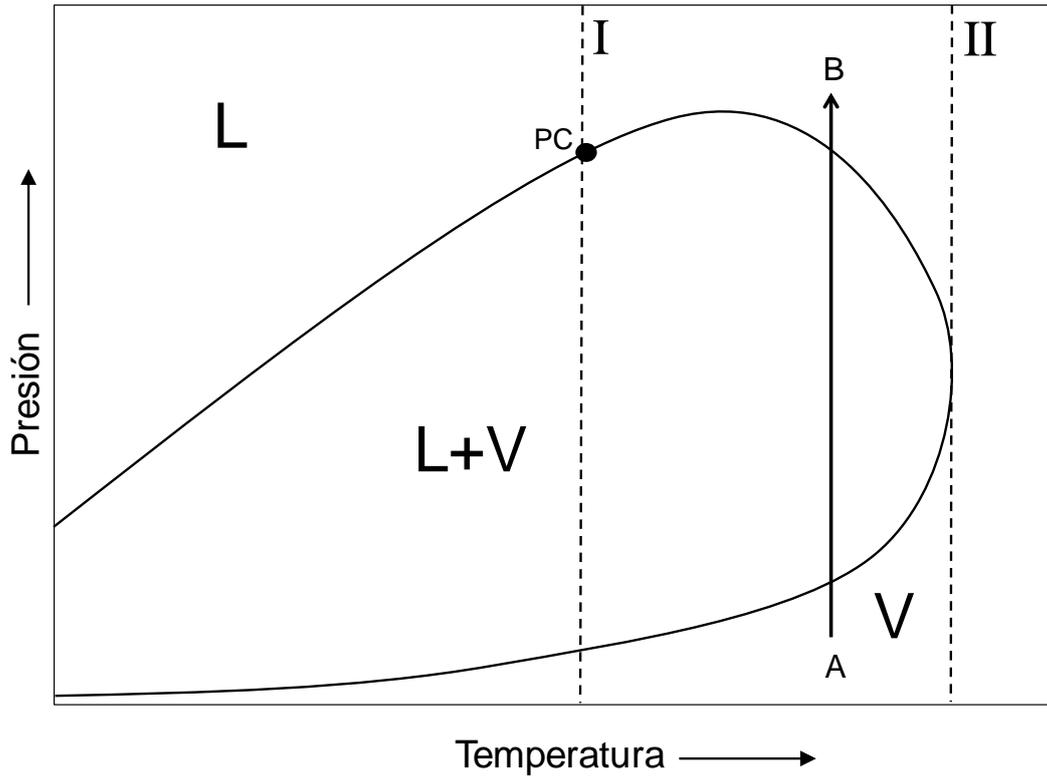


Figura 2.7. Proyección esquemática Presión-Temperatura para una isopleta de equilibrio líquido-vapor que presenta CRxT en el rango de temperatura I-II. PC: Punto Crítico.

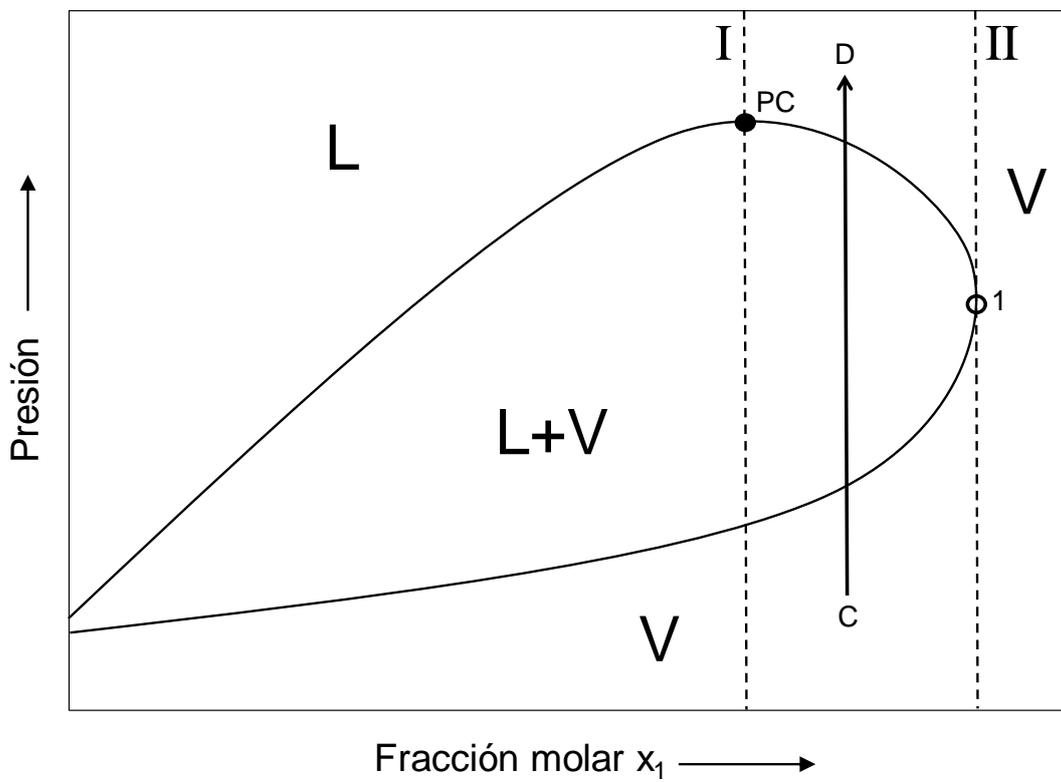


Figura 2.8. Proyección esquemática Presión-Fracción molar del compuesto 1 (diagrama P-x-y) para una isoterma supercrítica de equilibrio líquido-vapor que presenta CRxT, en el rango de composición I-II. PC: Punto Crítico. Punto 1: punto CCC_T.

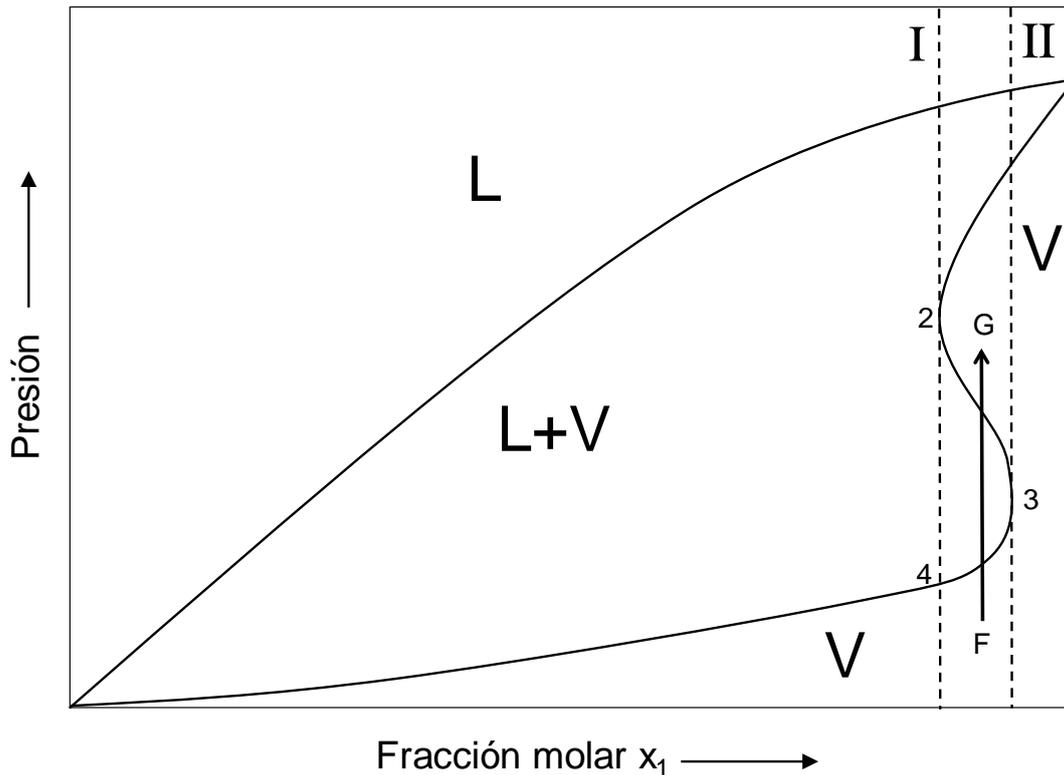


Figura 2.9. Proyección esquemática Presión-Fracción molar del compuesto 1 para una isoterma subcrítica de equilibrio líquido-vapor que presenta CRxT, en el rango de composición I-II. Puntos 2 y 3: puntos CCC_T .

- Comportamiento Doble Retrógrado a composición y temperatura constantes (CDRxT). Sucede cuando se presentan en una isopleta 4 puntos de rocío a una dada temperatura, como se muestra en la Figura 2.10, en el plano P-T, para la trayectoria A-B. La trayectoria A-B tiene la siguiente progresión de fases: $V \rightarrow L+V \rightarrow V \rightarrow L+V \rightarrow V$. El rango de temperatura en el cual se observa CDRxT es entre las líneas verticales I y II, es decir, el CDRxT está delimitado por el PC y el máximo local 1, el cual es el máximo local de menor temperatura cuando se la compara con el máximo local 2 (Figura 2.10).

Equivalentemente, el CDRxT sucede en una isoterma cuando se presentan 4 puntos de rocío a una dada composición, como se muestra en la Figura 2.11, en el plano P-x-y, para la trayectoria C-D (abscisa no va necesariamente de $x_1=0$ a $x_1=1$). La trayectoria C-D tiene la siguiente progresión de fases: $V \rightarrow L+V \rightarrow V \rightarrow L+V \rightarrow V$.

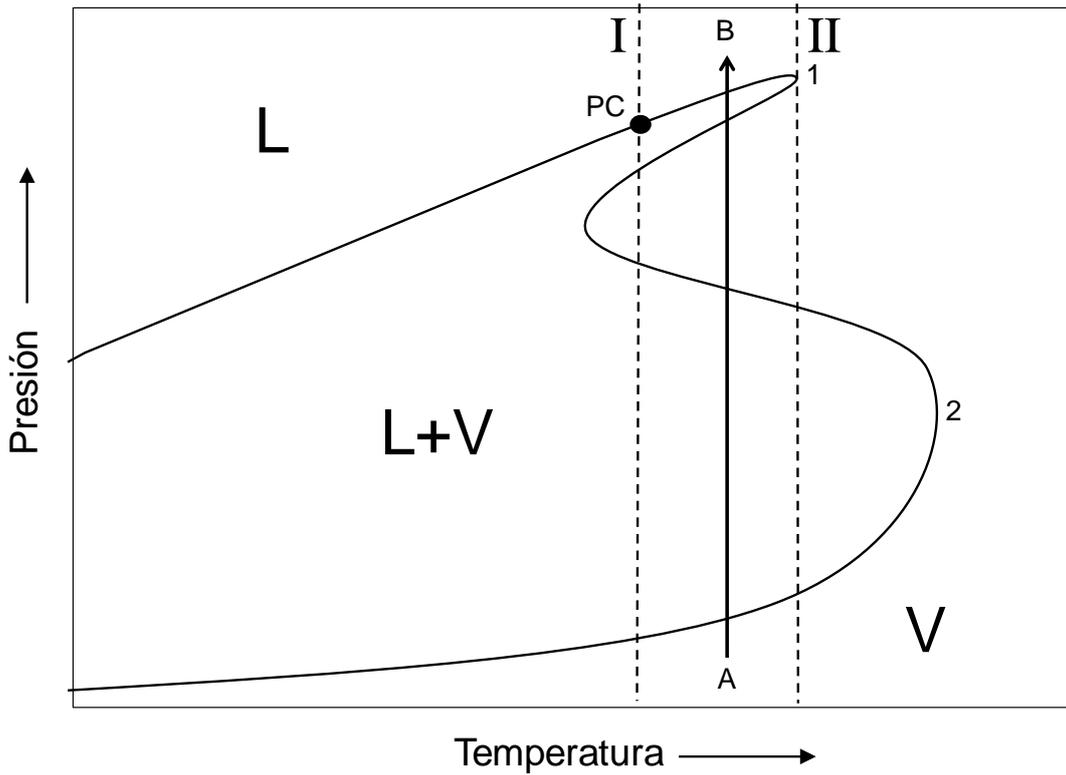


Figura 2.10. Proyección esquemática Presión-Temperatura para una isopleta de equilibrio líquido-vapor que presenta CDRxT, en el rango de temperatura I-II. PC: Punto Crítico. Puntos 1 y 2: puntos CCT.

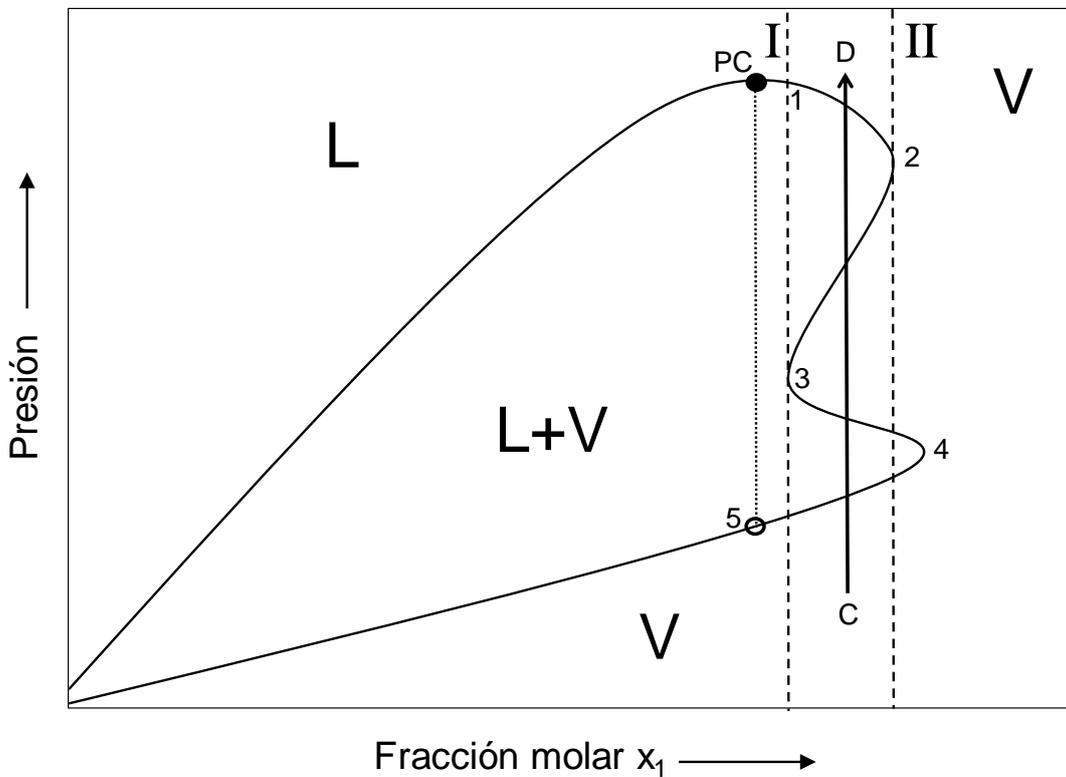


Figura 2.11. Proyección esquemática Presión-Fracción molar del compuesto 1 para una isoterma (supercrítica) de equilibrio líquido-vapor que presenta CDRxT, en el rango de composición I-II. PC: Punto Crítico. Puntos 2, 3 y 4: puntos CCC_T.

El rango de composición donde se observa CDRxT está comprendido entre las líneas verticales I y II. En este caso, el rango de existencia del CDRxT está definido por el mínimo local 3 y el máximo local 2. El CDRxT en la Figura 2.11 se da porque existen dos tramos de la línea de rocío en que se cumple la condición $\left(\frac{\partial x_1}{\partial P}\right)_{T,\sigma} \leq 0$. Ellos son los tramos (1, 2) y (3, 4). En los mismos se produce una transición $L+V \rightarrow V$ característica del comportamiento retrógrado cuando se incrementa la presión.

3. Comportamiento Retrógrado Dual a composición y temperatura constantes (CR2xT). Se da cuando existe CRxT en una isopleta en dos rangos de temperatura diferentes, como se muestra en el plano P-T de la Figura 2.12, para los rangos I-II y III-IV.

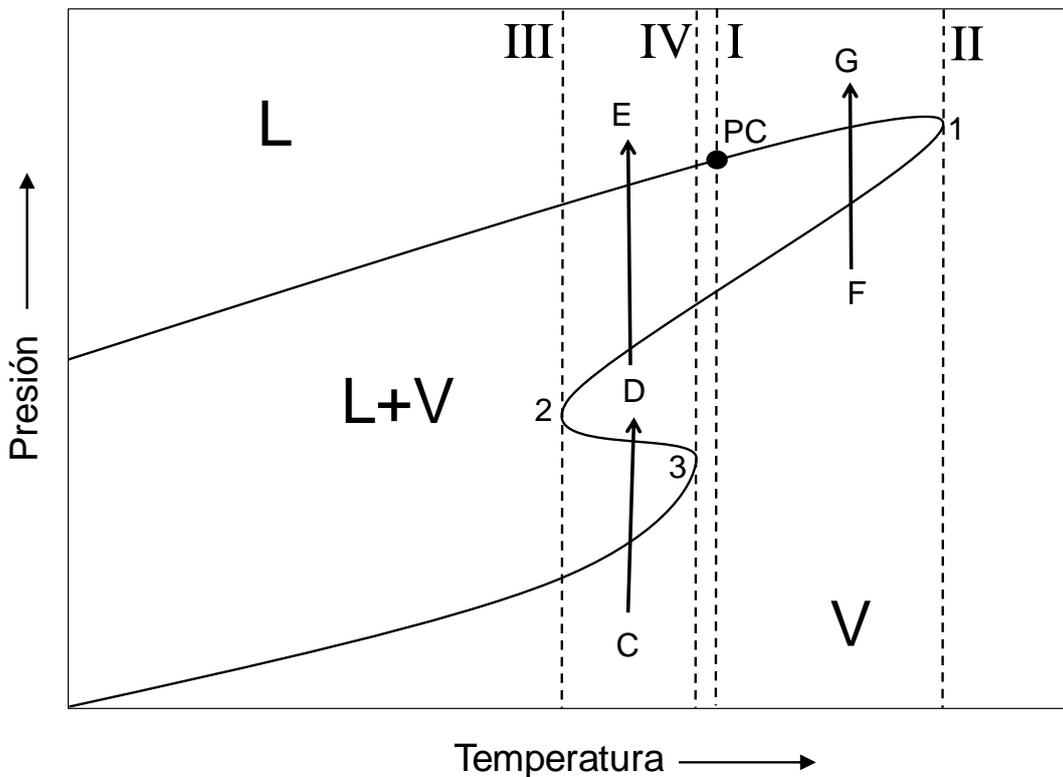


Figura 2.12. Proyección esquemática Presión-Temperatura para una isopleta de equilibrio líquido-vapor que presenta CR2xT por CRxT, en los rangos de temperatura I-II y III-IV. PC: Punto Crítico. Puntos 1, 2 y 3: puntos CCT.

La trayectoria F-G tiene la siguiente progresión de fases: $V \rightarrow L+V \rightarrow V$. Uno de los CRxT del CR2xT está delimitado por el PC y el máximo local 1 (rango I-II), el cual es el máximo local de mayor temperatura (comparar con el punto 3). Se podría pensar que existe CDRxT en el rango III-IV, es decir, entre la temperatura del punto 2 (mínimo local en temperatura) y la del punto 3 (máximo local en temperatura de menor temperatura), por ejemplo, en el trayecto C-D-E. Esto no es así, ya que se tiene la siguiente progresión de fases en tal trayecto: $V \rightarrow L+V \rightarrow V \rightarrow L+V \rightarrow L$. Sin embargo, existe CRxT en el trayecto C-D. Notar que en la Figura 2.10 ambos máximos locales (puntos 1, 2) tienen temperaturas mayores que la del PC, en tanto que, en la Figura 2.12, el PC tiene una temperatura intermedia con respecto a las de los puntos 1 y 3.

4. Comportamiento Retrógrado a composición y presión constantes (CRxP). Se da cuando una isopleta presenta dos puntos de rocío a una dada presión como se muestra en la Figura 2.13, en el plano P-T, para la trayectoria A-B. La trayectoria A-B tiene la siguiente progresión de fases: $V \rightarrow L+V \rightarrow V$. El rango de presión en el cual se observa CRxP es el definido por las líneas horizontales I y II.

Equivalentemente, el CRxP se da cuando una isobara presenta dos puntos de rocío a una dada composición como se muestra en la Figura 2.14, en el plano T-x-y para la trayectoria C-D (Aclaración: el eje de la abscisa no va necesariamente de $x_1=0$ a $x_1=1$). La trayectoria C-D tiene la siguiente progresión de fases: $V \rightarrow L+V \rightarrow V$. El rango de composición donde se observa CRxP es entre las líneas verticales I y II.

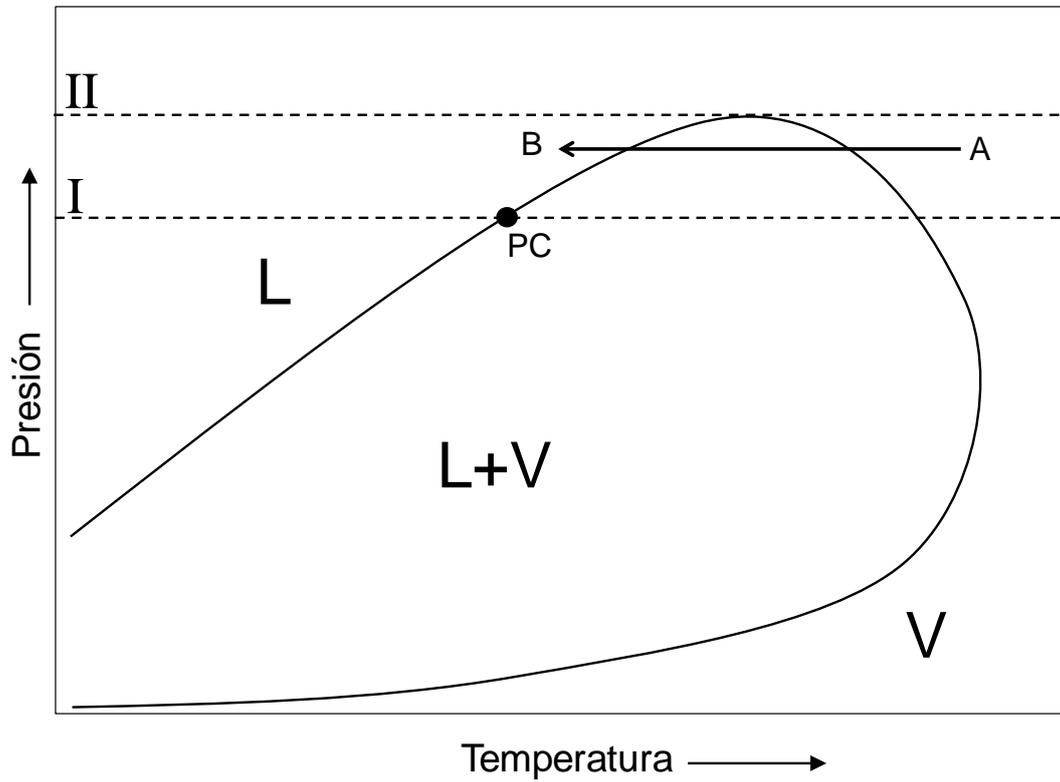


Figura 2.13. Proyección esquemática Presión-Temperatura para una isopleta de equilibrio líquido-vapor que presenta CRxP, en el rango de presión I-II. PC: Punto Crítico.

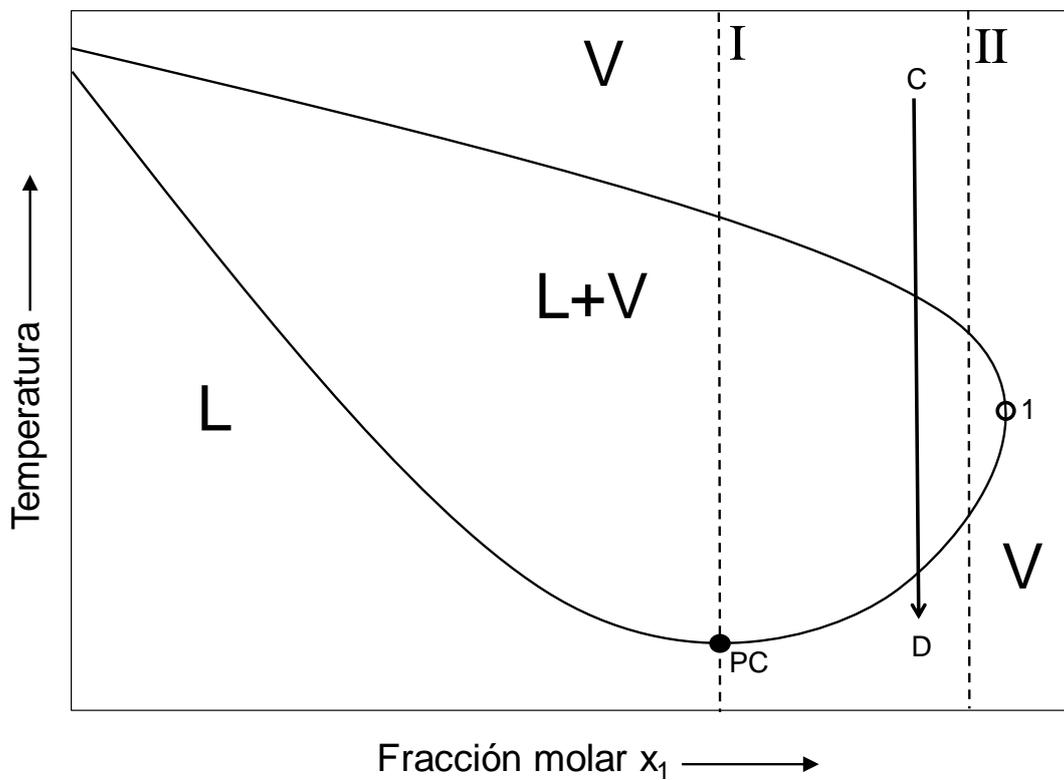


Figura 2.14. Proyección esquemática Temperatura-Fracción molar del compuesto 1 para una isobara supercrítica de equilibrio líquido-vapor que presenta CRxP, en el rango de composición I-II. PC: Punto Crítico. Punto 1: punto CCC_p .

Notar en la Figura 2.14 que en el tramo de la curva de rocío que va desde el punto PC (punto crítico) al punto 1 (punto CCC_p), se tiene que:

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial T}\right)_{P,\sigma} \geq 0 \quad 2.4$$

Lo anterior indica que la pendiente en una isobara supercrítica del tramo de la línea de rocío en el que se produce la transición retrógrada L+V→V, es positiva cuando disminuye la temperatura (Figura 2.14).

5. Comportamiento Doble Retrógrado a composición y presión constantes (CDRxP). Sucede cuando se presentan en una isopleta 4 puntos de rocío a una dada presión, como se muestra en la Figura 2.15, en el plano P-T, para la trayectoria A-B, la cual tiene la siguiente progresión de fases: V→L+V→V→L+V→V. El rango de presión en el cual se observa CDRxP es entre las líneas horizontales I y II, es decir, el CDRxP está delimitado por el punto 2 (mínimo local en presión) y punto 1, el cual, es el máximo local en presión de menor presión (comparar con el máximo local 3)

Equivalentemente el CDRxP sucede en una isobara cuando se presentan 4 puntos de rocío a una dada composición, como se muestra en la Figura 2.16, en el plano T-x-y, para la trayectoria C-D (Aclaración: la el eje de la abscisa no va necesariamente de $x_1=0$ a $x_1=1$). La trayectoria C-D tiene la siguiente progresión de fases: V→L+V→V→L+V→V. El rango de composición donde se observa CDRxP es entre las líneas verticales I y II. En este caso, el rango de existencia del CDRxP está definido por el mínimo local en composición 5 y el máximo local en composición 4 (máximo local en composición de menor composición).

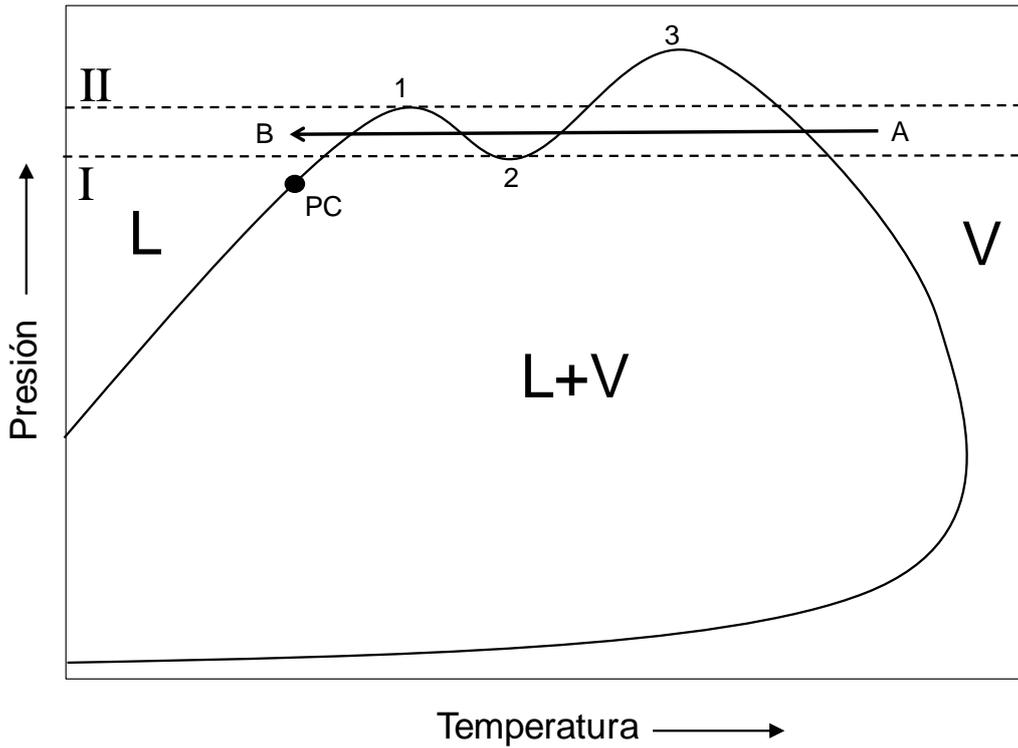


Figura 2.15. Proyección esquemática Presión-Temperatura para una isopleta de equilibrio líquido-vapor que presenta CDRxP, en el rango de temperatura I-II. PC: Punto Crítico. Puntos 1, 2 y 3: puntos CCB.

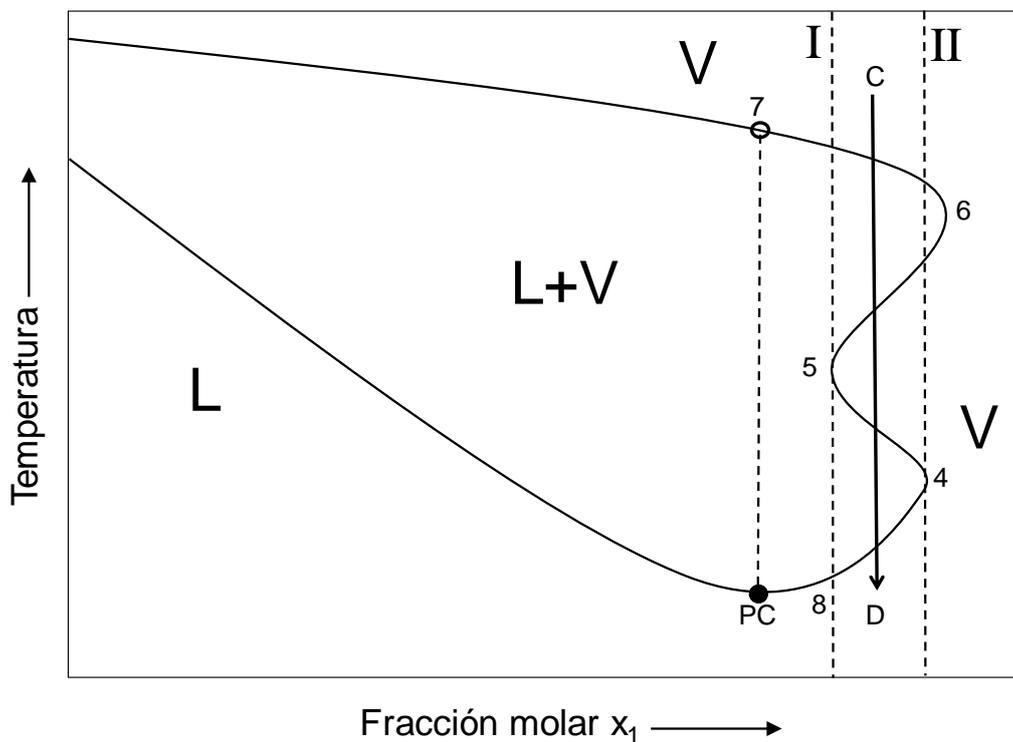


Figura 2.16. Proyección esquemática Temperatura-Fracción molar del compuesto 1 para una isobara supercrítica de equilibrio líquido-vapor que presenta CDRxP en condiciones supercríticas, en el tramo de temperatura I-II. PC: Punto Crítico. Punto 4, 5 y 6: puntos CCC_p.

Notar en la Figura 2.16 que en los tramos de la línea de rocío 5-6 y 4-8, se

tiene que: $\left(\frac{\partial x_1}{\partial T}\right)_{P,\sigma} \geq 0$. Esto es, existe CRxP localmente en los tramos en

donde la pendiente de una isobara es positiva.

- Comportamiento Retrógrado Dual a composición y presión constantes (CR2xP). Se da cuando existe CRxP en una isopleta pero en dos rangos de presión diferentes, como se muestra en la Figura 2.17, en el plano P-T, para los rangos I-II y IV-III.

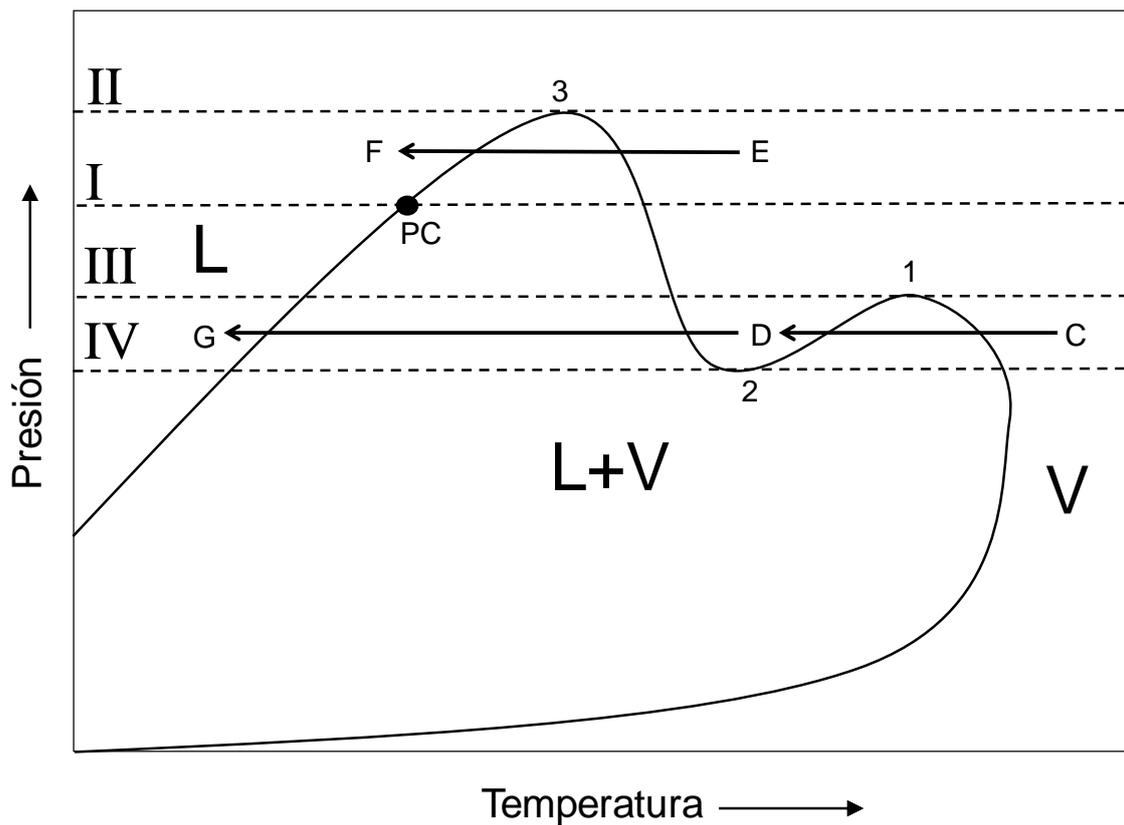


Figura 2.17. Proyección esquemática Presión-Temperatura para una isopleta de equilibrio líquido-vapor que presenta CR2xP por CRxP, en los rangos de presión I-II y IV-III. PC: Punto Crítico. Punto 1, 2 y 3: puntos CCB.

La trayectoria E-F tiene la siguiente progresión de fases: $V \rightarrow L+V \rightarrow V$. Uno de los CRxP del CR2xP está delimitado por el PC y el máximo local 3 (rango I-II), el cual, es el máximo local de mayor presión (comparar con el punto 1). Se podría pensar que existe CDRxP en el rango IV-III, entre el punto 2 (mínimo local en presión) y el punto 1 (máximo local en presión de menor presión), en, por ejemplo, el trayecto C-D-G. Esto no es así, ya que se tiene la siguiente progresión de fases: $V \rightarrow L+V \rightarrow V \rightarrow L+V \rightarrow L$. Sin embargo, existe CRxP en el trayecto C-D. Este es el segundo CRxP del CR2xP.

CAPÍTULO 3

Modelos de Ecuaciones de Estado

3.1 Introducción

Este capítulo tiene la sólo intención de dar una descripción breve de las Ecuaciones de Estado (EdE), es decir, los modelos termodinámicos utilizados en esta tesis para el cálculo del equilibrio entre fases fluidas. Primero, se definen a las EdE como modelos de la energía de Helmholtz. Luego, se da una descripción general de las EdE, definiendo variables y parámetros de atracción y repulsión. En particular, se describen las EdE de la familia de Van der Waals (EsdE-VdW), discutiendo las ventajas y limitaciones de este tipo de modelos. Por último, se definen las reglas de mezclado, las cuales son necesarias para extender la aplicación de EsdE a mezclas y también se define una dependencia respecto a la temperatura, del parámetro de interacción atractivo que será usada en esta tesis.

La elección de estos modelos estuvo basada fundamentalmente, por un lado, en usar modelos ampliamente utilizados no sólo a nivel académico sino también a nivel industrial, como son las EsdE cúbicas de la familia de Van der Waals. Por otro lado, dentro de esta gran familia adoptamos modelos de los representativos de la familia de los pocos flexibles (reglas cuadráticas) y modelos de los representativos de los muy flexibles (reglas cúbicas). Las dos razones expuestas anteriormente fueron suficientes para nuestros propósitos y por esto, no fue necesario considerar otros modelos (por lo menos en una primera instancia).

3.2 Cálculo del equilibrio entre fases

Un sistema de dos fases se encuentra en equilibrio termodinámico, si existe equilibrio térmico, equilibrio mecánico y equilibrio difusional [46], es decir:

$$T^\alpha = T^\beta \quad 3.1$$

$$P^\alpha = P^\beta \quad 3.2$$

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad i = 1, NC \quad 3.3$$

donde T y P corresponden a la Temperatura y la Presión, f_i corresponde a la fugacidad del compuesto i , y los superíndices α y β a cada una de las fases y NC al número de componentes.

Para calcular la fugacidad se necesita calcular el coeficiente de fugacidad. La expresión para calcular el coeficiente de fugacidad de un compuesto puro o de un componente en una mezcla, se puede obtener a partir de la expresión de la A^{res} (energía residual de Helmholtz). Sin embargo, la termodinámica exacta no dice nada acerca de cómo se comporta funcionalmente la A^{res} y por lo tanto el coeficiente de fugacidad, es decir, no dice cuáles son las expresiones matemáticas de tales funciones. Es por esto, que se utilizan modelos. Las ecuaciones de estado (EsdE) son un tipo de modelos, los cuales expresan una relación explícita de la presión (P) como función de la temperatura (T), el volumen molar (v) y la composición de una mezcla (\bar{n} , vector de composición), es decir, T , v y \bar{n} son las variables independientes y P la dependiente.

Una vez adoptada una EdE queda definida la energía de Helmholtz residual, como función de T , v y \bar{n} y viceversa. En otras palabras, las EsdE se pueden ver como modelos de la energía residual de Helmholtz [78] para el cálculo de todas las propiedades termodinámicas, las cuales pueden derivarse a partir de ésta. Enfatizamos que se entiende a las EdE como modelos de la energía residual de Helmholtz para fluidos. La relación entre la energía residual de Helmholtz y una Ecuación de Estado (EdE), está dada por la siguiente expresión [78],

$$\frac{A^r}{RT} = F^{EdE}(a, b, \dots, k, l, \dots, \bar{n}, T, V) \quad 3.4$$

donde F^{EdE} es una función que se obtiene a partir de la EdE; a, b, k, l , son los parámetros que caracterizan a los compuestos puros (por ejemplo, temperatura crítica T_c , presión crítica P_c , factor acéntrico ω , etc.) y los parámetros de interacción y \bar{n} , T y V corresponden al vector de número de moles de los componentes, la temperatura y el volumen total. Para mayor detalle de esta expresión y cómo obtener cualquier propiedad termodinámica a partir de ella, consultar el libro de Mollerup y Michelsen [78]. Si se quiere profundizar en esta temática, consultar, por ejemplo, Elliot y Lira[79], O'Connell y Haile [46], Deiters y Kraska [48], entre muchos otros.

3.3 Modelos de Ecuaciones de Estado

Las EdE expresan una relación entre la presión P , la temperatura T , el volumen molar de la fase v y la composición de la mezcla \bar{n} (vector de composición). Entre ellas, podemos encontrar aquellas que se desarrollaron con un fundamento puramente teórico (desde la termodinámica estadística) hasta aquellas EdE que son totalmente empíricas. En esta tesis no presentaremos una lista completa de los diferentes tipos de EdE existentes, ya que ello, se puede encontrar en la literatura. Al respecto, se pueden consultar las referencias [11, 80]. Para tener una idea de la multiplicidad de las EdE, basta decir que el número aproximado de EdE propuestas excede las 2000 [81]. Simplemente, dedicaremos esta parte a describir las EdE para compuestos puros y su extensión a mezclas a través de reglas de mezclado, las cuales serán aplicadas en esta tesis, en el parametrizado. Tales EdE son denominadas “cúbicas” y pertenecen a la familia de EdE de Van der Waals. Las EdE permiten calcular propiedades de líquidos, vapores y fluidos supercríticos, a diferencia de, por ejemplo, los modelos de coeficientes de actividad.

3.3.1 Ecuaciones de la familia de Van der Waals: Ecuaciones de estado cúbicas

La primera ecuación que dio una descripción cualitativa de las fases líquida y vapor y la transición entre ellas, fue la ecuación de Van der Waals (VdW),

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad 3.5$$

donde P , T y v son la presión absoluta, la temperatura absoluta y el volumen molar del compuesto puro o mezcla, R es la constante universal de los gases, y a y b son dos parámetros propios que caracterizan o bien a un compuesto o a una mezcla.

El parámetro a se conoce como parámetro energético atractivo y el término correspondiente, esto es, el segundo término del lado derecho de la ec. 3.5, se denomina término atractivo, pues el mismo contribuye negativamente a la presión del sistema. El parámetro b , denominado co-volumen, es el volumen molar mínimo posible, y corresponde a la máxima compactación de un mol de moléculas. El término repulsivo, esto es, el primer término del lado derecho de la ec. 3.5, contribuye a aumentar la presión con respecto a la del gas ideal a la misma temperatura y volumen molar [2].

La EdE de VdW es una ecuación de dos parámetros (a y b). Estos parámetros se fijan a partir de datos experimentales de compuestos puros. Una posibilidad es usar presiones de vapor o densidades de líquido experimentales, aunque generalmente estos parámetros se fijan a partir de información experimental sobre el punto crítico. Normalmente P_c (presión crítica) y T_c (temperatura crítica) experimentales son elegidas para ser reproducidas por la EdE, por lo tanto, el v_c queda predicho por la EdE. Una vez definidos los valores de los parámetros a y b el comportamiento de fases fluidas del compuesto puro queda totalmente definido.

Es conocido que la EdE de VdW, no representa cuantitativamente el comportamiento de fases experimental. Por esto, se han propuesto ecuaciones de 2 parámetros que son

modificaciones a la ecuación de VdW original. Por otro lado, se sabe que las EsdE de dos parámetros presentan limitaciones para representar el comportamiento de compuestos de elevados tamaño molecular y complejidad [12]. Por esta razón, se han propuesto ecuaciones de 3 parámetros (y, eventualmente, de cuatro parámetros) para aumentar la flexibilidad de la EdE.

Las EdE utilizadas en esta tesis (y, en general, las EdE cúbicas), conservan el término repulsivo original de VdW y modifican el término atractivo. En la Tabla 3.1, se muestran los términos atractivos de las tres ecuaciones que se utilizarán en esta tesis. La primera columna corresponde al acrónimo de cada modelo, esto es, Soave-Redlich-Kwong (SRK)[3], Peng-Robinson (PR) [4] y Redlich-Kwong-Peng-Robinson (RK-PR)[20]; la segunda columna corresponde al término atractivo de la EdE (ya que el término repulsivo es igual al de la ec. 3.5 para todas las EdE, esto es, $RT/v-b$). Para el caso de RK-PR se observa un tercer parámetro δ_1 ; la tercera columna corresponde a la dependencia del parámetro energético a con la temperatura, donde ω es el factor acéntrico.

Tabla 3.1. Término atractivo y dependencia del parámetro atractivo “a” con la temperatura, para las EsdE de SRK, PR y RK-PR.

Modelo	Término atractivo	Dependencia del parámetro “a” con la temperatura para compuestos puros
SRK	$\frac{a(T)}{v(v+b)}$	$a(T) = a_c \left[1 + m \left(1 - (T/T_c)^{1/2} \right) \right]^2$ $m = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$
PR	$\frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)}$	$a(T) = a_c \left[1 + m \left(1 - (T/T_c)^{1/2} \right) \right]^2$ $m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$
RK-PR	$\frac{a(T)}{v(v + \delta_1 b) + \left(v \frac{1 - \delta_1}{1 + \delta_1} b \right)}$	$a(T) = a_c \left(\frac{3}{2 + T/T_c} \right)^k$

Las EdE son muy utilizadas en la industria petroquímica ya que requieren de un número limitado de datos experimentales (habitualmente P_c , T_c y ω) para caracterizar a un

compuesto dado, no requiere mucho tiempo de cómputo reproducen muy bien las propiedades de los hidrocarburos [80].

3.3.2 Extensión a mezclas: Reglas de mezclado.

Para el cálculo de propiedades de mezclas, habitualmente se adopta el enfoque de Van der Waals de un fluido, donde la relación entre T , P , v y parámetros de una mezcla, tiene la misma forma que para un compuesto puro. Para el cálculo se promedian, de alguna manera apropiada, los parámetros de los compuestos puros a efectos de computar los parámetros a y b de la mezcla. Las expresiones matemáticas para el cálculo de parámetros de mezcla a partir de la composición y de los parámetros de los compuestos puros reciben el nombre de reglas de mezclado. Las reglas de mezclado que más se utilizan, son las clásicas reglas de mezclado cuadráticas (RMQ), introducidas originalmente por Van der Waals [47]:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij} \quad i, j = 1, N \quad 3.6$$

$$b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j b_{ij} \quad i, j = 1, N \quad 3.7$$

donde a_{ij} y b_{ij} son los parámetros cruzados que se calculan aplicando reglas de combinación como las siguientes, las cuales se utilizaron en esta tesis:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{(1/2)} (1 - k_{ij}) \quad 3.8$$

$$b_{ij} = \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) (1 - l_{ij}) \quad 3.9$$

donde k_{ij} y l_{ij} son parámetros de interacción binarios. La regla de combinación aplicada para el parámetro a_{ij} (ec. 3.8), se basa en una media geométrica y la regla de combinación aplicada al parámetro cruzado b_{ij} en una media aritmética. Notar que si los parámetros de los compuestos puros y de interacción toman valores definidos, quedan definidos todos los equilibrios multifásicos en el universo del modelo, tanto para los compuestos puros como para la mezcla. Notar además, que al introducir los parámetros de interacción k_{ij} y l_{ij} , estos de alguna manera “distorsionan” las medias geométrica y aritmética. Cuando $l_{ij}=0$, se obtiene:

$$b = \sum_{i=1}^N x_i b_i \tag{3.10}$$

lo que indica que la regla 3.9 se reduce a una regla de mezclado lineal. Al respecto, Milanésio y col.[82] presentan un trabajo muy interesante en el cual analizan el comportamiento de fases en mezclas lineales, tanto para el parámetro a como para el parámetro b .

Las reglas de mezclado cuadráticas han contribuido al entendimiento del comportamiento de fases y aún siguen siendo de gran utilidad en el modelado. Sin embargo, cuando las mezclas presentan gran asimetría, se necesitan reglas de mezclado de mayor flexibilidad para poder representar adecuadamente el comportamiento de fases observado experimentalmente y otras propiedades termodinámicas. Las reglas de mezclado cúbicas (RMC)[83], las cuales son una extensión natural de las reglas cuadráticas, son una alternativa relativamente simple, a los muchos enfoques de cierta complejidad que existen en la literatura.

Las RMC están definidas por las siguientes ecuaciones:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N x_i x_j x_k a_{ijk} \quad i, j, k = 1, N \quad 3.11$$

$$b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N x_i x_j x_k b_{ijk} \quad i, j, k = 1, N \quad 3.12$$

Las reglas de combinación [22, 83] para los parámetros de interacción son:

$$a_{ijk} = (a_i a_j a_k)^{(1/3)} (1 - k_{ijk}) \quad 3.13$$

$$b_{ijk} = \left(\frac{b_i + b_j + b_k}{3} \right) (1 - l_{ijk}) \quad 3.14$$

donde N es el número de componentes, a_i , b_i y x_i son el parámetro energético atractivo, el parámetro repulsivo (co-volumen) y la fracción molar en la mezcla del compuesto i , respectivamente, y k_{ijk} y l_{ijk} son los parámetros de interacción atractivo y repulsivo. Para un sistema binario con componentes 1 y 2, las RMC proveen de cuatro parámetros de interacción: k_{112} , k_{122} , l_{112} y l_{122} . Notar que estos parámetros tienen tres índices pero son binarios. En un sistema ternario aparecerán parámetros de tres índices tanto binarios como ternarios (k_{123} , l_{123}) [83]. Las RMC han sido evaluadas [22-23] consiguiendo buenos resultados en la descripción de sistemas de alta asimetría como es el caso de las mezclas CO_2 + n-alcano.

En muchos casos suele utilizarse una dependencia con respecto a la temperatura para el parámetro de interacción atractivo. Algunos trabajos donde se muestra la necesidad de implementar una dependencia con la temperatura, son los de Polishuk y col. [37, 84-85] y Cismondi [12]. En nuestro caso utilizaremos una dependencia del parámetro de

interacción, exponencial respecto a la temperatura, como la que desarrollo e implementó Cismondi [12] y Cismondi y col. [22-23]. Para el caso de RMQ, la dependencia tiene la siguiente forma general,

$$k_{ij} = k_{ij}^{\infty} + k'_{ij} e^{-T/T_{ij}^*} \quad 3.15$$

donde k_{ij}^{∞} , k'_{ij} y T_{ij}^* son parámetros binarios.

Para RMCs se tiene,

$$k_{ijk} = k_{ijk}^{\infty} + k'_{ijk} e^{-T/T_{ijk}^*} \quad 3.16$$

donde k_{ijk}^{∞} , k'_{ijk} y T_{ijk}^* son, para sistemas binarios, parámetros binarios de tres índices.

Para dar una idea gráfica de la dependencia con respecto a la temperatura del parámetro de interacción atractivo (ec. 3.16) [22-23], en la Figura 3.1 se muestra la variación de los parámetros de interacción $k_{112}(T)$ y $k_{122}(T)$, para valores de k_{ijk}^{∞} , k'_{ijk} y T_{ijk}^* tomados de Cismondi y col. [22] para el sistema CO₂ + n-hexadecano.

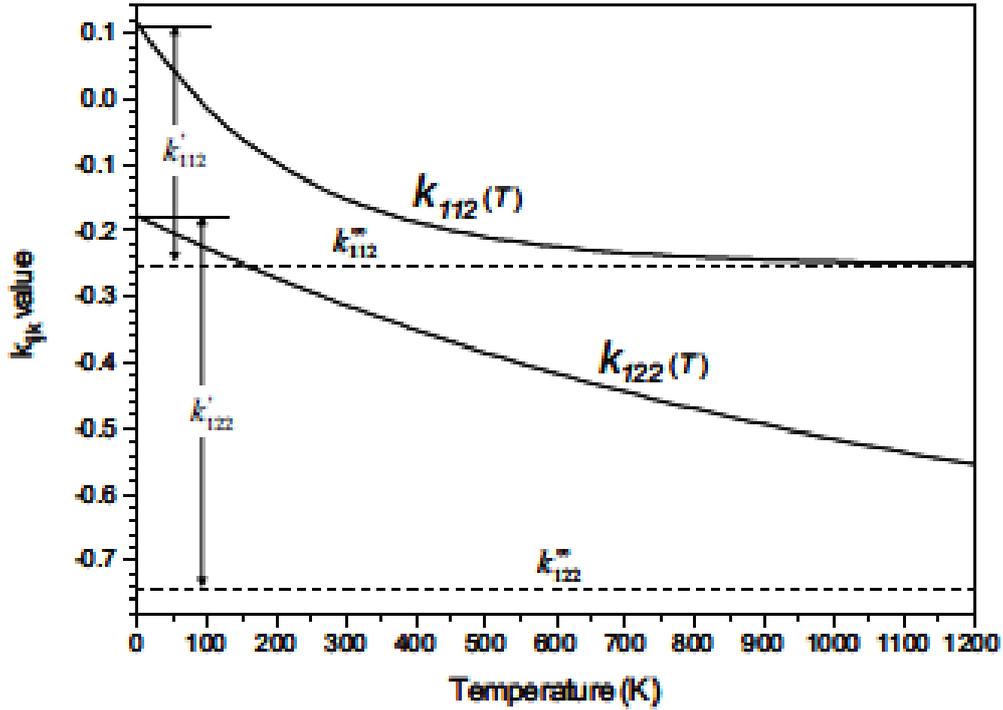


Figura 3.1. Parámetros k_{112} y k_{122} en función de la temperatura para el sistema CO₂ (1) + n-hexadecano (2)[22].

Notar, por la ec. 3.16, que cuando la temperatura tiende a infinito ($T \rightarrow \infty$), $k_{112}(T)$ y $k_{122}(T)$ tienden asintóticamente a k_{112}^{∞} y k_{122}^{∞} . Por su parte, k_{112}' y k_{122}' determinan, según su signo, si la función es creciente ó decreciente. La ventaja que presenta esta funcionalidad, respecto a otras, por ejemplo de tipo lineal o cuadrática, es que el parámetro de interacción tiene siempre valores finitos. Además, la función no presenta mínimos o máximos locales sino que es monótonicamente creciente ó monótonicamente decreciente. Finalmente, la regla de mezclado utilizada en esta tesis para el parámetro δ_1 del modelo RK-PR es la siguiente:

$$\delta_1 = \sum_{i=1}^N x_i \delta_{1,i} \tag{3.17}$$

es decir una regla de mezclado lineal.

3.4 Resumen

En este capítulo se presentó a las EdE como modelos de la energía residual de Helmholtz (A^{res}). Se definieron a las EdE como una relación entre P , T , v y \bar{n} resaltando las ventajas que presentan respecto a otros modelos, como los modelos de coeficientes de actividad. Básicamente, estas ventajas son su relativa simpleza matemática y conceptual y que se pueden aplicar tanto a líquidos como vapores y fluidos supercríticos. Seguidamente, se presentaron a las ecuaciones de la familia de Van der Waals, esto es, las EdE cúbicas que siguen siendo muy utilizadas en la actualidad. La extensión de las EdE a mezclas se logra a través de la incorporación de la variable composición en las denominadas reglas de mezclado, las cuales son expresiones matemáticas que promedian los parámetros de interacción atractivo y repulsivo de alguna manera apropiada y parámetros adicionales en EdE de tres o más parámetros. En particular, se definieron las clásicas reglas cuadráticas y las reglas de mezclado cúbicas (ver pág. 41), las cuales tienen la ventaja de presentar una mayor flexibilidad, indispensable para el ajuste de parámetros en sistemas altamente asimétricos. Finalmente, se presentó una forma funcional para la dependencia con respecto a la temperatura del parámetro de interacción atractivo (k_{ij} ó k_{ijk}), la cual presenta las ventajas de establecer límites finitos a temperatura infinita y temperatura igual a cero y de tener un comportamiento monótono.

CAPÍTULO 4

Parametrizado en Ecuaciones de Estado

4.1 Introducción

En este capítulo de tesis se tratarán dos aspectos fundamentales que tienen que ver con el modelado de mezclas con ecuaciones de estado (EdE). El primer aspecto, el cual se trata en la sección 4.2, tiene que ver con la presentación y discusión de los diferentes enfoques de estimación de parámetros, de la literatura y propios.

El segundo aspecto, tratado en la sección 4.3, se refiere a la estrategia de selección de datos experimentales que se utilizan en la estimación de parámetros en ecuaciones de estado. En este sentido se presenta el enfoque denominado GPBA (Global Phase Behaviour Approach en inglés). Se ha visto que, en general, a estos dos aspectos suele prestársele poca atención en comparación con el estudio teórico y estructural de las ecuaciones de estado.

La estimación de parámetros o parametrizado es uno de los pasos involucrados en la validación de los modelos matemáticos que describen procesos o propiedades físicas, químicas, termodinámicas, etc., de interés. El problema que debemos resolver en la estimación de parámetros es: dado un modelo (esto es, las ecuaciones que lo definen) y un set de datos experimentales, se requiere encontrar los valores de los parámetros desconocidos de forma tal que las propiedades calculadas con dicho modelo se ajusten a los datos experimentales de alguna manera óptima. Típicamente, el ajuste de parámetros se lleva a cabo minimizando la suma de los cuadrados de ciertos residuales. Así, el problema de determinación de parámetros implica un problema de optimización.

Existen dos métodos que se aplican a la estimación de parámetros: el método de mínimos cuadrados (least square estimation) y el método de máxima verosimilitud (maximum likelihood estimation). Ambos métodos involucran la minimización de una

función objetivo que consiste en la suma ponderada de los cuadrados de ciertos residuales [44]. Con respecto a la implementación de estos métodos en la estimación de parámetros en ecuaciones de estado, cabe citar los trabajos de Englezos y col. [86-88] y Ashour y Aly [89]. Aclaremos que en esta tesis todos los métodos que implementamos corresponden al método de mínimos cuadrados.

Si bien en los problemas de estimación de parámetros debe considerarse una serie de cuestiones (ver Englezos y Kalogerakis [44]), nosotros nos centraremos en dos de ellas: por un lado, el planteo de la Función Objetivo (FO) y por otro, la selección apropiada de datos experimentales.

Con respecto a la FO, según como se planteen los residuales se puede distinguir entre los enfoques explícito, semi-implícito e implícito. El desarrollo e implementación de nuevos enfoques alternativos no convencionales para el ajuste de parámetros que sean robustos es uno de los objetivos de particular interés en esta tesis, ya que los enfoques tradicionalmente utilizados se basan generalmente en formulaciones totalmente explícitas y necesitan partir de buenas inicializaciones para lograr convergencia.

Respecto a la selección de datos experimentales, existen diferentes estrategias. Generalmente, suelen considerarse las ecuaciones de estado como meras herramientas de correlación de datos, lo que implica utilizar toda la información experimental de la cual se dispone. Además, el ajuste se orienta con cierta frecuencia a rangos relativamente acotados de condiciones y excluyendo datos experimentales de gran influencia sobre la topología del equilibrio entre fases descrita por el modelo, como por ejemplo, datos sobre puntos críticos de mezclas.

Otra estrategia consiste en considerar a las ecuaciones de estado como herramientas semi-predictivas. Esto, llevado a la práctica, implica seleccionar una limitada cantidad de datos clave altamente sensibles a los parámetros de interacción, y así lograr un adecuado balance entre los diferentes tipos de equilibrios de fases.

4.2 Estimación de parámetros con ecuaciones de estado: Enfoques

En esta tesis se propone una clasificación de los enfoques de parametrización que toma como base de referencia aquella seguida por Englezos y Kalogerakis [44], aunque diferente, por razones que se expondrán luego. Por su parte, Englezos y Kalogerakis [44] distinguen entre enfoque explícito y enfoque implícito. Aquí nos referiremos a enfoque explícito, enfoque semi-implícito y enfoque implícito.

4.2.1 Enfoque explícito

En un enfoque explícito el residual que se utiliza en la FO compara el valor experimental de alguna propiedad (o propiedades) medible de equilibrio (por ejemplo, presión, temperatura, composición de fase líquida, etc.), con el valor predicho de la misma propiedad por la EdE. Por ejemplo, la FO podría tener la siguiente forma:

$$FO = \sum_{i=1}^N Q_i (X_i^{calc} - X_i^{exp})^2 \quad 4.1$$

$$X_i^{calc} = P_i^{calc}, x_i^{calc}, T_i^{calc}, v_i^{calc}, \dots, etc. \quad 4.2$$

$$X_i^{exp} = P_i^{exp}, x_i^{exp}, T_i^{exp}, v_i^{exp}, \dots, etc. \quad 4.3$$

donde N es el número de puntos experimentales y Q_i es el factor de peso Q en el término i . Además P corresponde a la presión, x corresponde a la fracción molar, T corresponde a la temperatura y v al volumen molar. Por su parte, los superíndices $calc$ y exp , indican valor calculado y valor experimental, el subíndice i se refiere a dato número i .

Observamos que en el enfoque explícito se requiere calcular las propiedades de interés para poder evaluar la FO, es decir que debemos resolver el sistema de ecuaciones de

equilibrio termodinámico que define dichas propiedades para cada término de la FO y para cada set de parámetros propuestos en cada iteración del proceso de optimización.

A modo de ejemplo, supongamos el caso de ajuste de datos de equilibrio binario bifásico, en el que conocemos los valores experimentales de temperatura (T), presión (P), fracción molar del componente 1 en el líquido (x_1) y fracción molar del componente 1 en el vapor (y_1) experimentales. Entonces, tomando a T y P experimentales como variables independientes, definimos la siguiente FO,

$$FO = \sum_{i=1}^N \left[\left(x_1^{calc} - x_1^{exp} \right)^2 + \left(y_1^{calc} - y_1^{exp} \right)^2 \right]_i \quad 4.4$$

Como se puede observar, para evaluar la FO se requiere el cálculo de las fracciones molares del compuesto 1 en cada fase, lo que implica resolver las condiciones de equilibrio bifásico a la temperatura y presión especificadas, según el siguiente sistema de ecuaciones correspondiente a un punto:

$$\bar{F} = \begin{bmatrix} P^{exp} - h(T^{exp}, x_1, v_x, \bar{u}) \\ P^{exp} - h(T^{exp}, y_1, v_y, \bar{u}) \\ \ln \hat{f}_1(T^{exp}, x_1, v_x, \bar{u}) - \ln \hat{f}_1(T^{exp}, y_1, v_y, \bar{u}) \\ \ln \hat{f}_2(T^{exp}, x_1, v_x, \bar{u}) - \ln \hat{f}_2(T^{exp}, y_1, v_y, \bar{u}) \end{bmatrix}_i = 0$$

en donde P^{exp} es la presión experimental, T^{exp} es la temperatura experimental, y_1 y x_1 son las fracciones molares del componente 1 en la fase vapor y líquida, respectivamente, v_y y v_x , son los volúmenes molares de las fases vapor y líquida, respectivamente, y \bar{u} , es el vector de parámetros de interacción. Además, $h(T, z_1, v_z, \bar{u})$ es la relación $PvTz$ y $\ln \hat{f}_i$ es el logaritmo de la expresión de la fugacidad del compuesto i . Tanto la función

$h(T, z_1, v_z, \bar{u})$ como la función $\ln \hat{f}_i$ quedan impuestas por la EdE seleccionada. Notar que z_1 y v_z son la composición y el volumen molar de una fase genérica. Si \bar{u} se conociera, entonces el sistema 4.5 sería de dimensión 4x4 y se podría resolver. Pueden implementarse también otras variantes, por ejemplo ajustar la presión P e y_1 (se fija T y x_1 para calcular una presión de burbuja) o P y x_1 (se fija T e y_1 para calcular una presión de rocío), etc.

El ajuste de datos de equilibrio bifásico L-V con este tipo de enfoques ha sido ampliamente utilizado. Cabe citar los trabajos de Englezos y col. [87], Lopez y col. [90-91] y Papaioannou [92]. Notar que las variables de optimización en el enfoque explícito son las componentes de \bar{u} , esto es, los parámetros de interacción.

Otro ejemplo de aplicación de enfoque explícito es el ajuste de puntos críticos binarios. Si elegimos a la temperatura experimental como variable independiente, la FO puede tener la siguiente forma,

$$FO = \sum_{i=1}^{NPC} \left[\left(P_c^{calc} - P_c^{exp} \right)^2 + \left(z_{1c}^{calc} - z_{1c}^{exp} \right)^2 \right]_i \quad 4.6$$

donde NPC es el número de puntos críticos experimentales, P_c es la presión crítica y z_{1c} es la composición crítica, ambas del sistema binario, a una dada temperatura. Como se puede observar, para evaluar la FO es necesario calcular la P_c y z_{1c} resolviendo el sistema de ecuaciones determinado por la condición de criticidad (O'Connell y Haile [46]),

$$\left[\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial z_1} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}} (T_c^{exp}, z_{1c}, v_c, \bar{u}) = 0 \quad 4.7$$

$$\left[\left(\frac{\partial^2 \ln \hat{f}_1}{\partial z_1^2} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}} (T_c^{exp}, z_{1c}, v_c, \bar{u}) = 0 \quad 4.8$$

$$P_c - h(T_c^{exp}, z_{1c}, v_c, \bar{u}) = 0 \quad 4.9$$

en donde las ecuaciones 4.7 y 4.8 corresponden a la primera y segunda derivadas del logaritmo de la fugacidad del compuesto 1 con respecto a su fracción molar, a temperatura y presión constantes y la ecuación 4.9, corresponde a la relación $PvTx$.

El enfoque explícito fue aplicado al caso de puntos críticos por Cismondi y col. [22-23], aunque combinándolos con otros tipos de puntos, por ejemplo con puntos de equilibrio bifásico y/o trifásico. Notar en las ecuaciones 4.7 a 4.9, que una vez fijada $T=T_c^{\text{exp}}$ (además de todos los parámetros requeridos por la EdE), queda un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas (z_{Ic} , P_c , v_c). En otras palabras, un punto crítico binario tiene un grado de libertad.

4.2.2 Enfoque semi-implícito

Describiremos ahora el enfoque semi-implícito, denominado implícito en la literatura [43-44], planteando los mismos casos que los vistos en la sección anterior. Para la estimación de parámetros de puntos de equilibrio bifásico binario, en un enfoque semi-implícito la FO tiene, por ejemplo, la siguiente forma,

$$FO = \sum_{i=1}^{NEB} \left[\left(\ln \left(\frac{\hat{f}_1^x}{\hat{f}_1^y} \right) \right)^2 + \left(\ln \left(\frac{\hat{f}_2^x}{\hat{f}_2^y} \right) \right)^2 \right]_i^{EB} \quad 4.10$$

donde NEB es el número de puntos experimentales de equilibrio bifásico binario.

En la ecuación 4.10 se minimiza una FO en donde el residual de cada término corresponde a la condición de iso-fugacidad. Notar que si la FO fuera nula, entonces se estarían satisfaciendo exactamente las ecuaciones 4.5c y 4.5d. Notar además que en este caso la FO está definida en términos de variables no medibles, es decir, de fugacidades.

Los términos de la FO se evalúan en cada iteración del proceso de optimización, en las variables experimentales P^{exp} , T^{exp} , x_1^{exp} e y_1^{exp} (por ejemplo). Sin embargo, como la fugacidad es función explícita del volumen molar de la fase correspondiente (ecs. 4.5c y 4.5d), debemos resolver la relación $PvTz$ (ecuación 4.11) para hacer posible la evaluación de la FO. En otras palabras, se añade la restricción o el bucle interno de cálculo correspondiente a:

$$\bar{F} = \begin{bmatrix} P^{\text{exp}} - h(T^{\text{exp}}, x_1^{\text{exp}}, v_x, \bar{u}) \\ P^{\text{exp}} - h(T^{\text{exp}}, y_1^{\text{exp}}, v_y, \bar{u}) \end{bmatrix}_i = 0 \quad \begin{array}{l} 4.11 \text{ a} \\ 4.11 \text{ b} \end{array}$$

Estas ecuaciones indican que en un enfoque semi-implícito algunas de las condiciones de equilibrio se mantienen como restricciones de igualdad (ecs. 4.11a y 4.11b) y otras definen, de alguna manera, los términos de la FO (ecs. 4.5a y 4.5b).

Este tipo de enfoque ha sido ampliamente usado en el ajuste de puntos de equilibrio bifásico. Cabe citar los trabajos de Englezos y col. [43-44, 86-88, 93], el trabajo de Ashour y Aly [89] y los trabajos de López y col. [90-91]. Englezos y col. [43-44, 86], también aplicaron el enfoque semi-implícito al ajuste de puntos de equilibrio trifásicos. Para este caso, en la FO se agregan dos razones de fugacidades y una restricción adicional de igualdad por cada punto que se ajusta.

Para el caso de ajuste de puntos críticos normales, el enfoque semi-implícito tiene la siguiente FO,

$$FO = \sum_{i=1}^{NPC} \left[\left[\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial z_1} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}}^2 + \left[\left(\frac{\partial^2 \ln \hat{f}_1}{\partial z_1^2} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}}^2 \right]_i \quad 4.12$$

Los residuales de la FO corresponden a dos de las condiciones de punto crítico, las cuales se evalúan a la presión, temperatura y fracción molar críticas experimentales.

Sin embargo, también es necesario resolver la relación $PvTx$ (ec. 4.13), en cada iteración del proceso de optimización para calcular el volumen molar crítico, el cual se necesita para evaluar los términos dependientes de este en la FO,

$$P_c^{\text{exp}} - h(T_c^{\text{exp}}, z_{1c}^{\text{exp}}, v_c, \bar{u}) = 0 \quad 4.13$$

El enfoque semi-implícito para el ajuste de puntos críticos fue implementado por Englezos y col. [43-44]. Notar que las variables de optimización siguen siendo las componentes de \bar{u} . Los volúmenes molares son simplemente variables internas de módulos de cómputo que retornan los valores de los volúmenes molares.

4.2.3 Enfoque implícito

El enfoque anteriormente descrito no es implícito, ya que está sujeto a cumplir exactamente con la condición que implica resolver la ecuación de estado (ecs. 4.11 y 4.13), está sujeto a una restricción de igualdad por cada punto experimental. Esto, si bien en menor grado que en el enfoque explícito, requiere aún introducir procesos iterativos internos en cada iteración del proceso general de optimización. Tales procesos internos, corresponden a la satisfacción de restricciones de igualdad.

Plantear un enfoque que sea totalmente implícito respecto a la estimación de parámetros de puntos de equilibrio diversos implicaría eliminar cualquier restricción de igualdad. Por ejemplo, en la estimación de parámetros de interacción a partir de puntos de equilibrio binarios bifásicos, la FO podría tener la siguiente forma,

$$FO = \sum_{i=1}^{NEB} \left[\left(\frac{P_i^{\text{exp}} - h^x}{P_i^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{P_i^{\text{exp}} - h^y}{P_i^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\ln \left(\frac{\hat{f}_1^x}{\hat{f}_1^y} \right) \right)^2 + \left(\ln \left(\frac{\hat{f}_2^x}{\hat{f}_2^y} \right) \right)^2 \right]_i^{EB} \quad 4.14$$

Como podemos observar, se minimiza una FO en donde los argumentos que se elevan al cuadrado son los residuales establecidos por todas las condiciones implicadas en un equilibrio bifásico, esto es, la relación de la ecuación de estado y las condiciones de isotermicidad. Estos residuales se evalúan a la T , P , x_1 e y_1 experimentales. De esta forma, deja de estar sujeta a restricciones de igualdad.

Por otro lado, vemos para este caso particular, que los volúmenes molares quedan como variables de optimización junto a los parámetros de interacción. Esto es lo mismo que decir que son variables adicionales de optimización (ver análisis de grados de libertad en sección 4.2.4). Para el caso de estimación de parámetros de puntos críticos, la FO tendría la siguiente forma,

$$FO = \sum_{i=1}^{NPC} \left[\left[\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial z_1} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}}^2 + \left[\left(\frac{\partial^2 \ln \hat{f}_1}{\partial z_1^2} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}}^2 + \left(P_c^{\text{exp}} - h(T_c^{\text{exp}}, z_{1c}^{\text{exp}}, v_c, \bar{u}) \right)^2 \right]_i \quad 4.15$$

Tanto los residuales de las condiciones de criticidad como el de la ecuación de estado, se incorporan a la FO elevadas al cuadrado, eliminando de este modo todas las restricciones de igualdad. Los términos de la FO se evalúan a la T , P_c y z_{1c} experimentales. Por otro lado, haciendo el mismo análisis que en el caso anterior, se puede observar que el volumen molar crítico se convierte en una variable adicional de optimización que se suma a los parámetros de interacción.

Este tipo de enfoques presenta la ventaja de no introducir ningún tipo de proceso de resolución de ecuaciones, lo que lo hace por definición más robusto que el resto de los

enfoques, ya que no presentaría problemas de convergencia. Sin embargo, hay que tener en cuenta que se incrementa el número de variables de optimización (volúmenes molares para este caso). Según nuestro conocimiento, no existen trabajos en la literatura sobre el equilibrio entre fases en donde se hayan implementado enfoques de este tipo.

4.2.4 Análisis de los grados de libertad y restricciones de igualdad

Es útil hacer un análisis básico, aunque no por eso menos importante, respecto a los grados de libertad de un problema de estimación de parámetros de ecuaciones de estado desde el punto de vista de la teoría de optimización para lograr entender cuándo queda bien especificado un problema y qué variantes se pueden plantear. Para esto, vamos a tomar nuevamente el ejemplo de ajuste de puntos de equilibrio binario bifásico. Si disponemos de P , T , x_1 e y_1 experimentales para el i -ésimo punto, idealmente buscaríamos resolver el siguiente sistema de ecuaciones,

$$P_i - h(T_i, x_{1,i}, v_{x,i}, \bar{u}) = 0 \quad 4.16.1$$

$$P_i - h(T_i, y_{1,i}, v_{y,i}, \bar{u}) = 0 \quad 4.16.2$$

$$\ln \hat{f}_1(T_i, x_{1,i}, v_{x,i}, \bar{u}) - \ln \hat{f}_1(T_i, y_{1,i}, v_{y,i}, \bar{u}) = 0 \quad 4.16.3$$

$$\ln \hat{f}_2(T_i, x_{1,i}, v_{x,i}, \bar{u}) - \ln \hat{f}_2(T_i, y_{1,i}, v_{y,i}, \bar{u}) = 0 \quad 4.16.4$$

$$P_i - P_i^{\text{exp}} = 0 \quad 4.16.5$$

$$T_i - T_i^{\text{exp}} = 0 \quad 4.16.6$$

$$x_{1,i} - x_{1,i}^{\text{exp}} = 0 \quad 4.16.7$$

$$y_{1,i} - y_{1,i}^{\text{exp}} = 0 \quad 4.16.8$$

el cual correspondería, en principio, a la reproducción exacta de la información experimental. Las variables del sistema de ecs. 4.16 son P , T , x_1 , y_1 , v_x , v_y , k_{12} y l_{12} .

En el caso de un único punto bifásico y considerando dos parámetros de interacción (k_{12} y l_{12}), el número de grados de libertad está dado por la variable GL como sigue:

$$n = Np \times N_{var} + N_{param} = 1 \times 6 + 2 = 8$$

$$p = Np \times N_{ec} = 1 \times 8 = 8$$

$$GL = n - p = 0$$

donde n es el número total de variables del sistema 4.16, p el número total de ecuaciones, Np es el número de puntos experimentales que se quieren ajustar, N_{var} es el número de variables excluyendo los parámetros de interacción que describen un punto de equilibrio, N_{param} es el número de parámetros de interacción, N_{ec} es el número de ecuaciones por punto y GL el número de grados de libertad.

Como se puede observar, tenemos 8 ecuaciones (p) y 8 variables (n). En teoría, podría reproducirse exactamente toda la información experimental. Dicho de otra manera, el sistema 4.16 es un sistema cuadrado (cero grados de libertad), por lo tanto, no sería apropiado reformular el problema definido para un único punto experimental por el sistema 4.16, como uno de optimización. Notar que el análisis previo cambiaría si agregáramos las ecuaciones $v_{x,i} - v_{x,i}^{exp} = 0$ y $v_{y,i} - v_{y,i}^{exp} = 0$ al sistema 4.16.1 Supongamos ahora que queremos reproducir las coordenadas de tres puntos bifásicos binarios. Entonces:

$$n = Np \times N_{var} + N_{param} = 3 \times 6 + 2 = 20$$

$$p = Np \times N_{ec} = 3 \times 8 = 24$$

$$GL = n - p = -4$$

Como se puede observar, $GL = -4$. Si $GL < 0$, existen más restricciones de igualdad que variables libres, por lo tanto, no es posible reproducir exactamente todas las coordenadas experimentales.

Este es un problema sobredeterminado (sinónimo de “sobreespecificado”). Los problemas de estimación de parámetros son problemas sobredeterminados, es decir, aquellos en los cuales el número de restricciones (ecuaciones) es mayor que el número de variables [94]. Una manera de salvar esto, es implementando una FO basada, por ejemplo, en las dos últimas ecuaciones del sistema 4.16, correspondientes a las restricciones de imponer la reproducción de las fracciones molares en cada fase. Esto es:

$$FO = \sum_{i=1}^3 \left[\left(x_1^{calc} - x_1^{exp} \right)^2 + \left(y_1^{calc} - y_1^{exp} \right)^2 \right] \quad 4.17$$

Notar que al transferir los residuales de las ecuaciones 4.16.7 y 4.16.8 a la FO, tales ecuaciones desaparecen del sistema 4.16, con lo cual se pasa a trabajar con un sistema reducido de restricciones de igualdad.

Entonces, los grados de libertad son,

$$n = Np \times N_{var} + N_{param} = 3 \times 6 + 2 = 20$$

$$p = Np \times N_{ec} = 3 \times 6 = 18$$

$$GL = 20 - 18 = 2$$

Notar que ahora el número de restricciones por punto es 6, por haber transferido la información provista por las ecs. 4.16.7 y 4.16.8 a la FO. De esta manera, se logra especificar correctamente el problema de optimización (GL=2), puesto que queda un problema con grados de libertad disponibles [94] ó subdeterminado (sinónimo de “subespecificado”). Dicho de otra manera, eliminamos dos restricciones de igualdad. La optimización progresaría como sigue:

- a) Se asignan valores iniciales a los dos parámetros de interacción (es decir, se fijan los dos grados de libertad disponibles).
- b) Se resuelve el sistema reducido de restricciones de igualdad (constituido por 18 ecuaciones).
- c) Se evalúa la FO de la ec. 4.17.
- d) Se proponen nuevos parámetros de interacción.
- e) Se regresa al punto a).

Como se puede observar, lo anterior corresponde a plantear el enfoque explícito de la sección 4.2.1.

Haciendo el mismo análisis pero eliminado la dos restricciones de iso-fugacidad (ecs. 4.16.3 y 4.16.4) en lugar de las ecs. 4.16.7 y 4.16.8, conduce a la siguiente FO:

$$FO = \sum_{i=1}^3 \left[\left(\ln \left(\frac{\hat{f}_1^x}{\hat{f}_1^y} \right) \right)^2 + \left(\ln \left(\frac{\hat{f}_2^x}{\hat{f}_2^y} \right) \right)^2 \right]^{EB}_i \quad 4.18$$

Tenemos que:

$$n = Np \times N_{var} + N_{param} = 3 \times 6 + 2 = 20$$

$$p = Np \times N_{ec} = 3 \times 6 = 18$$

$$GL = 20 - 18 = 2$$

Observamos que tenemos nuevamente dos grados de libertad, al igual que para el enfoque explícito. Sin embargo, la diferencia radica en la naturaleza de las restricciones de igualdad eliminadas y transferidas a la FO. Esto es equivalente a implementar el enfoque semi-implícito de la sección 4.2.2.

Haciendo un análisis análogo, pero para el enfoque implícito visto en la sección 4.2.3, es decir, eliminando las 4 restricciones de igualdad (4.16.1 a 4.16.4), tenemos que:

$$n = Np \times N_{var} + N_{param} = 3 \times 6 + 2 = 20$$

$$p = Np \times N_{ec} = 3 \times 4 = 12$$

$$GL = 20 - 12 = 8$$

Para este caso, tenemos ocho grados de libertad, o sea, el enfoque implícito incorpora otras variables de optimización, además de los parámetros de interacción (en este caso correspondería a los volúmenes molares de cada fase por cada punto: total=6 volúmenes molares), como habíamos deducido anteriormente.

Esta forma de analizar el problema de estimación de parámetros de Ecuaciones de Estado, por un lado, permite definirlo correctamente y, por otro lado, permite tener una visión más amplia y flexible del problema de estimación de parámetros. De esta forma pueden estudiar distintas variantes al momento de implementar un enfoque de estimación de parámetros. Para tratar de entender qué se quiere decir con esto último, vamos a plantear un ejemplo que implica una alternativa diferente a las anteriores. Supongamos que de toda la información experimental disponible (P , T , x_1 e y_1), solo nos interesa reproducir de alguna u otra forma P , T y x_1 . Esto podría significar o bien que y_1 experimental no está disponible, o bien que, estando disponible, no nos interesa que el modelo la reproduzca. Entonces, podríamos plantear la siguiente FO y restricciones de igualdad,

$$\begin{aligned}
 FO &= \sum_i^{Np} \left[\left(x_{1,i} - x_{1,i}^{\text{exp}} \right)^2 + \left(P_i - P_i^{\text{exp}} \right)^2 \right] \\
 P_i - h(T_i, x_{1,i}, v_{x,i}, \bar{u}) &= 0 \\
 P_i - h(T_i, y_{1,i}, v_{y,i}, \bar{u}) &= 0 \\
 \ln \hat{f}_1(T_i, x_{1,i}, v_{x,i}, \bar{u}) - \ln \hat{f}_1(T_i, y_{1,i}, v_{y,i}, \bar{u}) &= 0 \\
 \ln \hat{f}_2(T_i, x_{1,i}, v_{x,i}, \bar{u}) - \ln \hat{f}_2(T_i, y_{1,i}, v_{y,i}, \bar{u}) &= 0 \\
 T_i - T_i^{\text{exp}} &= 0 \\
 i &= 1 \text{ a } 3
 \end{aligned}
 \tag{4.19}$$

Para tres puntos, implica,

$$n = Np \times N_{var} + N_{param} = 3 \times 6 + 2 = 20$$

$$p = Np \times N_{ec} = 3 \times 5 = 15$$

$$GL = 20 - 15 = 5$$

Esto indica que disponemos de 5 grados de libertad, k_{12} , l_{12} y las fracciones molares, $y_{1,i}$, de fase vapor por cada punto (tres en total). Este enfoque, sería una variante del enfoque explícito visto en la sección 4.2.1, en la cual, incorporamos variables de optimización adicionales además de los tradicionales parámetros de interacción. El mismo tipo de análisis se puede hacer con los enfoques semi-implícito e implícito. En este nuevo caso (explícito) la optimización procedería según los siguientes pasos:

- a) Asignar valores iniciales a los dos parámetros de interacción y a las variables $y_{1,1}$, $y_{1,2}$ e $y_{1,3}$, fijándose así los 5 grados de libertad disponibles.
- b) Resolver el sistema de ecuaciones definido por las 15 restricciones de igualdad (sistema reducido).
- c) Evaluar la FO dada en 4.19.
- d) Regresar al punto a).

La Tabla 4.1, informa el número de términos de la FO, restricciones y variables por cada dato que se incorpora al problema de estimación de parámetros, tanto para el caso de puntos bifásicos binarios como para el caso de puntos críticos binarios en los enfoques planteados en la presente sección 4.2, a excepción del caso 4.19. Notar que las columnas 3ª y 4ª de la Tabla 4.1 suman siempre 8 para puntos bifásicos y siempre 6 para puntos críticos.

Tabla 4.1. Número de variables, restricciones y términos en la FO, por cada punto que se incorpora al problema de optimización.

Propiedad	Enfoque	Términos FO por punto	Nº de restricciones de igualdad por punto	Nº de variables por punto
Equilibrio bifásico binario	Implícito	4	4	6
	Semi-implícito	2	6	6
	Explícito	2	6	6
Punto crítico binario	Implícito	3	3	4
	Semi-implícito	2	4	4
	Explícito	2	4	4

La 5ª columna de la Tabla 4.1, no incluye a los parámetros de interacción en la cuenta de variables. En la Tabla 4.1, se excluye a los volúmenes molares experimentales como parámetros posibles del problema de optimización. La cuenta de restricciones incluye ecuaciones como la ec. 4.16.6. Notar, a modo de ejemplo, que en el sistema de ecs. 4.5, restricciones como la 4.16.6 no se manejaron formalmente como en el sistema 4.16.

4.3 El Enfoque de parametrizado basado en el Comportamiento de Fases Global (GPBA)

En la sección anterior discutimos acerca de las diferentes formas de plantear el problema de optimización en la estimación de parámetros. Otro aspecto importante es la selección de la información experimental, es decir, qué tipo y cantidad de datos es apropiado utilizar para caracterizar las mezclas correctamente. Según Cismonti [12], generalmente se suelen ajustar datos locales, para algún rango acotado de condiciones, por ejemplo, una isoterma específica. Con frecuencia se suelen usar todos los datos experimentales disponibles. Esto es, considerar a las ecuaciones de estado como herramientas de correlación y a los parámetros de interacción como meros recursos empíricos.

Sin embargo, los trabajos de Polishuk y col [37, 85] primero y de Cismondi y col. [12, 22-23] después, mostraron que siguiendo una apropiada estrategia de parametrización basada fundamentalmente en la utilización de una limitada cantidad de puntos experimentales clave del diagrama global de fases, se pueden caracterizar mezclas binarias de forma aceptable y en un amplio rango de condiciones con ecuaciones de estado relativamente simples.

Siguiendo esta filosofía, Cismondi [12] propuso un novedoso enfoque denominado Enfoque de Comportamiento de Fases Global (GPBA por las siglas en inglés de Global Phase Behaviour Approach) para el parametrizado de ecuaciones de estado. Desde un punto de vista conceptual, el GPBA se basa en la premisa de utilizar a las ecuaciones de estado como herramientas predictivas (o semi-predictivas), entendiendo por predictivo que los parámetros obtenidos tengan la capacidad de predecir apropiadamente el comportamiento de fases en condiciones distintas a las de los datos experimentales utilizados para el ajuste. Para lograr esto, no sólo se requiere contar con ecuaciones de estado lo suficientemente flexibles y consistentes sino también con una buena estrategia de parametrización y de selección de datos experimentales.

Entonces, respecto a la determinación de los parámetros binarios, se siguen dos premisas básicas: 1) los parámetros deben determinarse a partir de la utilización de una serie de puntos clave (por ejemplo, un punto crítico que es máximo local en presión en la línea crítica, el cual será definido en el capítulo 7 y un UCEP, el cual ya fue definido en el capítulo 2, en comportamiento tipo II y IV) para asegurar la correcta predicción de las regiones de inmiscibilidad en el espacio PT. 2) Los puntos clave deben elegirse de forma tal que tengan una gran sensibilidad a los parámetros de interacción para asegurar un correcto balance de toda la información experimental.

La estrategia propuesta por Cismondi [12] fue implementada en posteriores trabajos [22-23, 52], dando muy buenos resultados para series homólogas en donde se encuentran sistemas altamente asimétricos, como por ejemplo, $\text{CO}_2 + n\text{-alcano}$.

4.4 Conclusiones

En este capítulo, en una primera parte se describieron y analizaron diferentes enfoques de estimación de parámetros, planteando ventajas y desventajas. Estos enfoques son el explícito, semi-implícito e implícito, los cuales se diferencian básicamente en la definición de la FO y en las restricciones de igualdad. Mientras que los dos primeros ya han sido implementados en trabajos anteriores en el ajuste de diferentes puntos de equilibrio (principalmente puntos bifásicos, trifásicos y críticos), el último no habría sido implementado previamente, según nuestro conocimiento.

Por otro lado, hemos descrito un abordaje relativamente general del problema de ajuste de parámetros para luego derivar los casos específicos, los diferentes enfoques de optimización estudiados. Esto, nos permitió analizar el número de grados de libertad disponibles para cada enfoque e identificar las variables que deben considerarse además de los parámetros de interacción. Por otro lado, el mencionado abordaje nos permitió determinar cuando está correctamente especificado el problema de optimización y plantear otras variantes no convencionales para el ajuste de parámetros.

En una segunda parte, se planteó conceptualmente la idea del GPBA. Este enfoque propone utilizar a las ecuaciones de estado como herramientas semi-predictivas. Para esto, se selecciona una limitada cantidad de puntos experimentales especiales en el Diagrama Global de Fases, denominados puntos clave, los cuales son muy sensibles a los parámetros de interacción, y por lo tanto tienen gran influencia en la reproducción del comportamiento de fases.

PARTE II: METODOLOGÍAS DESARROLLADAS

CAPÍTULO 5

Extremos locales de líneas de equilibrio entre fases: Condiciones matemáticas

5.1 Introducción

En este capítulo se desarrolla una metodología basada en el uso de derivación implícita [42, 95] para obtener condiciones de extremos locales en diferentes líneas de equilibrio binario. Sin embargo, aunque en esta tesis tal metodología sólo se aplica a algunos casos, la misma es válida y general para cualquier sistema de ecuaciones.

Por otro lado, en este capítulo se demuestra la equivalencia simultánea de pares de extremos locales en diferentes proyecciones. Por ejemplo, un extremo local en temperatura en una isopleta binaria (punto CCT) es a su vez, un extremo local en fracción molar en una isoterma binaria (punto CCC_T).

Como se dijo en el Capítulo 2 (sección 2.4), se conoce que un punto CCT (extremo local en temperatura en una isopleta) tiene un extremo conjugado, el cual es un punto CCC_T (extremo local en composición en una isoterma) y un punto CCB (extremo local en presión en una isopleta) tiene un extremo conjugado, el cual es un punto CCC_P (extremo local en composición en una isobara). Ahora, podríamos preguntarnos lo siguiente: ¿en cuántos planos diferentes podemos observar estos extremos conjugados? Y una pregunta más ambiciosa aún: ¿Existen, además de estos, otros pares de extremos conjugados?

Para responder a estas preguntas, vamos a comenzar analizando un ejemplo. En la Tabla 5.1, se muestran los valores calculados para las variables Presión (P), Fracción molar de CO_2 en fase líquida (x_{CO_2}), Fracción molar de CO_2 en fase vapor (y_{CO_2}), Densidad molar de fase líquida (δ_x) y Densidad molar de fase vapor (δ_y), correspondientes a la isoterma de equilibrio líquido-vapor de $T=450$ K, para el sistema CO_2 (1) + n-hexano (2), computada con el modelo de ecuación de estado (EdE) RK-PR y reglas cuadráticas

de mezclado con parámetros de interacción independientes de la temperatura ($k_{12}=0.1$ y $l_{12}=0.0$). En la misma, se resaltó en negrita la fila (fila número 24) correspondiente a un máximo local detectado para la fracción molar de CO₂ en la fase vapor ($y_1=0.6467$). (Ver la 4^a columna para las filas 23 a 25).

Tabla 5.1. Equilibrio líquido-vapor a T=450 K (isoterma), del sistema CO₂ (1) + n-hexano (2), computado con la EdE RK-PR y reglas cuadráticas de mezclado ($k_{12}=0.1$, $l_{12}=0.0$).

Punto	P (bar)	x_1	y_1	δ_x (mol/L)	δ_y (mol/L)
1	12.5170	0.0000	0.0001	5.2239	0.4633
2	12.5230	0.0001	0.0005	5.2239	0.4635
3	12.5480	0.0002	0.0020	5.2242	0.4643
4	12.6580	0.0010	0.0084	5.2252	0.4678
5	13.1320	0.0042	0.0352	5.2295	0.4833
6	14.4570	0.0132	0.1018	5.2415	0.5266
7	15.9770	0.0234	0.1662	5.2550	0.5766
8	17.6580	0.0347	0.2257	5.2697	0.6324
9	19.5150	0.0471	0.2807	5.2855	0.6947
10	21.5670	0.0607	0.3311	5.3026	0.7642
11	23.8350	0.0755	0.3774	5.3208	0.8420
12	26.3420	0.0919	0.4196	5.3403	0.9292
13	29.1130	0.1098	0.4580	5.3608	1.0270
14	32.1740	0.1295	0.4928	5.3822	1.1370
15	35.5580	0.1510	0.5240	5.4042	1.2620
16	39.2980	0.1747	0.5519	5.4263	1.4020
17	43.4310	0.2006	0.5765	5.4477	1.5620
18	47.9990	0.2292	0.5978	5.4671	1.7450
19	53.0470	0.2607	0.6158	5.4824	1.9560
20	58.6260	0.2957	0.6303	5.4903	2.2010
21	64.7910	0.3348	0.6408	5.4850	2.4890
22	67.4360	0.3519	0.6437	5.4769	2.6190
23	70.1880	0.3699	0.6457	5.4639	2.7610
24	73.0520	0.3890	0.6467	5.4444	2.9140
25	75.2770	0.4043	0.6466	5.4241	3.0400
26	77.5690	0.4204	0.6458	5.3975	3.1750
27	79.9320	0.4376	0.6439	5.3624	3.3230
28	86.5890	0.4923	0.6305	5.1937	3.8130
29	91.1300	0.5467	0.6029	4.8976	4.3310
30	91.8930	0.5659	0.5881	4.7453	4.5210
31	92.0340	0.5765	0.5783	4.6457	4.6270
32	92.0340	0.5774	0.5774	4.6365	4.6370

Tabla 5.2. Equilibrio líquido-vapor para $z_1=0.6467$ (isopleta), para el sistema CO₂ (1) + n-hexano (2), computado con la EdE RK-PR y reglas cuadráticas de mezclado ($k_{12}=0.1$, $l_{12}=0.0$).

Punto	T (K)	P (bar)	$w_1^{(*)}$	δ_w (mol/L) ^(*)	δ_z (mol/L) ^(**)	Situación
1	434.95	102.7700	0.6467	5.2724	5.2720	pto. rocío
2	444.97	92.7010	0.5403	5.3089	4.2230	pto. rocío
3	449.43	80.7480	0.4434	5.3808	3.3670	pto. rocío
4	450.00	73.0559	0.3891	5.4445	2.9148	pto. rocío
5	449.29	66.2510	0.3446	5.5124	2.5550	pto. rocío
6	447.11	58.2640	0.2959	5.6062	2.1710	pto. rocío
7	438.81	43.2390	0.2128	5.8285	1.5280	pto. rocío
8	429.23	32.9930	0.1613	6.0228	1.1350	pto. rocío
9	416.18	23.5390	0.1167	6.2467	0.7971	pto. rocío
10	404.38	17.4620	0.0891	6.4256	0.5895	pto. rocío
11	390.13	12.1140	0.0651	6.6211	0.4113	pto. rocío
12	378.16	8.8116	0.0502	6.7722	0.3024	pto. rocío
13	368.87	6.8128	0.0410	6.8828	0.2365	pto. rocío
14	361.42	5.5015	0.0347	6.9676	0.1931	pto. rocío
15	352.78	4.2497	0.0286	7.0625	0.1514	pto. rocío
16	345.02	3.3360	0.0239	7.1444	0.1206	pto. rocío
17	333.20	2.2587	0.0180	7.2642	0.0838	pto. rocío
18	323.83	1.6238	0.0143	7.3550	0.0616	pto. rocío
19	313.45	1.0994	0.0109	7.4518	0.0429	pto. rocío
20	305.22	0.7904	0.0087	7.5260	0.0315	pto. rocío
21	296.09	0.5351	0.0067	7.6056	0.0219	pto. rocío
22	288.58	0.3804	0.0053	7.6691	0.0160	pto. rocío
23	280.13	0.2528	0.0041	7.7385	0.0109	pto. rocío
24	273.41	0.1788	0.0033	7.7922	0.0079	pto. rocío
25	265.91	0.1188	0.0025	7.8506	0.0054	pto. rocío
26	259.93	0.0840	0.0020	7.8961	0.0039	pto. rocío
27	253.24	0.0558	0.0015	7.9458	0.0027	pto. rocío
28	246.94	0.0371	0.0012	7.9915	0.0018	pto. rocío
29	237.54	0.0192	0.0008	8.0577	0.0010	pto. rocío
30	231.33	0.0121	0.0006	8.1002	0.0006	pto. rocío
31	225.65	0.0077	0.0004	8.1381	0.0004	pto. rocío
32	217.88	0.0040	0.0003	8.1887	0.0002	pto. rocío
33	188.89	0.0002	0.0000	8.3638	0.0000	pto. rocío
34	169.21	0.0000	0.0000	8.4710	0.0000	pto. rocío
35	148.58	0.0000	0.0000	8.5740	0.0000	pto. rocío
36	116.88	0.0000	0.0000	8.7150	0.0000	pto. rocío

(*) Fase incipiente. (**) Fase saturada. Nota: la fase saturada es la que tiene fracción molar de CO₂ igual a 0.6467.

Continuación de la Tabla 5.2.

Punto	T (K)	P (bar)	w_1 (*)	δ_w (mol/L) (*)	δ_z (mol/L) (**)	Situación
1	434.95	102.7700	0.6467	0.3533	5.2724	pto. burbuja
2	425.21	106.8700	0.7150	0.2850	6.0345	pto. burbuja
3	415.85	108.1300	0.7655	0.2345	6.6628	pto. burbuja
4	398.41	105.8900	0.8364	0.1636	7.6802	pto. burbuja
5	390.62	103.4200	0.8613	0.1387	8.0905	pto. burbuja
6	383.08	100.3100	0.8824	0.1176	8.4693	pto. burbuja
7	367.63	92.1110	0.9179	0.0821	9.1982	pto. burbuja
8	353.65	82.9990	0.9427	0.0573	9.8147	pto. burbuja
9	341.03	73.8160	0.9601	0.0400	10.3429	pto. burbuja
10	332.35	67.1680	0.9695	0.0305	10.6934	pto. burbuja
11	326.43	62.5640	0.9749	0.0251	10.9267	pto. burbuja
12	318.65	56.5050	0.9808	0.0192	11.2266	pto. burbuja
13	311.28	50.8350	0.9854	0.0146	11.5039	pto. burbuja
14	309.29	49.3310	0.9864	0.0136	11.5775	pto. burbuja
15	297.51	40.6810	0.9915	0.0085	12.0043	pto. burbuja
16	291.00	36.1820	0.9935	0.0065	12.2324	pto. burbuja
17	284.71	32.0520	0.9950	0.0050	12.4481	pto. burbuja
18	278.59	28.2760	0.9962	0.0038	12.6528	pto. burbuja
19	272.62	24.8390	0.9971	0.0029	12.8474	pto. burbuja
20	269.05	22.8990	0.9975	0.0025	12.9617	pto. burbuja
21	261.41	19.0640	0.9983	0.0017	13.1998	pto. burbuja
22	257.37	17.2040	0.9986	0.0014	13.3226	pto. burbuja
23	254.00	15.7430	0.9988	0.0012	13.4233	pto. burbuja
24	250.07	14.1440	0.9990	0.0010	13.5386	pto. burbuja
25	248.27	13.4500	0.9991	0.0009	13.5906	pto. burbuja
26	244.43	12.0410	0.9993	0.0007	13.7003	pto. burbuja
27	241.51	11.0400	0.9994	0.0006	13.7822	pto. burbuja
28	239.78	10.4720	0.9994	0.0006	13.8303	pto. burbuja
29	237.77	9.8404	0.9995	0.0005	13.8855	pto. burbuja
30	234.65	8.9110	0.9996	0.0004	13.9701	pto. burbuja
31	228.16	7.1747	0.9997	0.0003	14.1419	pto. burbuja
32	223.90	6.1753	0.9998	0.0002	14.2514	pto. burbuja
33	219.03	5.1581	0.9998	0.0002	14.3737	pto. burbuja
34	209.27	3.4923	0.9999	0.0001	14.6095	pto. burbuja
35	201.75	2.5107	0.9999	0.0001	14.7826	pto. burbuja
36	198.64	2.1718	0.9999	0.0001	14.8522	pto. burbuja

(*) Fase incipiente. (**) Fase saturada. Nota: la fase saturada es la que tiene fracción molar de CO₂ igual a 0.6467.

Por otro lado, en la Tabla 5.2 se muestran los valores de P , T , $w\text{CO}_2$ (fracción molar de CO_2 en fase incipiente), δ_w (densidad de fase incipiente) y δ_z (densidad de fase saturada), obtenidos del cálculo de la isopleta de composición global $z_I=0.6467$ para el mismo modelo y parámetros. En la misma se puede observar, resaltada en negrita una fila (fila 4) con los valores de las variables que describen un máximo local detectado para la temperatura, en donde se ve claramente (Tabla 5.2, 2ª columna, filas 3 a 5) que esta última corresponde a $T=450$ K, es decir, al valor de temperatura de la isoterma de la Tabla 5.1. Más aún: los valores de las variables de la fila 24 de la Tabla 5.1 son los mismos que los de la fila 4 de la Tabla 5.2, si no consideramos las diferencias debidas del cálculo numérico.

En este ejemplo se verifica en forma numérica, que si se cumple la condición

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial P}\right)_{\sigma,T} = 0 \text{ (Tabla 5.1, fila 24), entonces también se cumple que } \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{\sigma,y_1} = 0$$

(Tabla 5.2, fila 4), en donde el símbolo, σ , indica que la derivada parcial es sobre la envolvente de fases. En otras palabras, el símbolo “ σ ” indica que el proceso de derivación tiene lugar manteniendo constante la condición de equilibrio bifásico.

Por otro lado, observamos en la Tabla 5.1, que la condición de máximo local en y_I (filas 23 a 25) es independiente de la naturaleza de la variable que se elija mover, es decir, se observará tal máximo en cualquiera de los planos de temperatura constante en que una de las variables sea y_I [(y_I, P) , (y_I, x_I) , (y_I, δ_x) , (y_I, δ_y)]. Dicho de otra forma: si

$$\text{se cumple que: } \left(\frac{\partial y_1}{\partial P}\right)_{\sigma,T} = 0, \text{ entonces también se cumple que: } \left(\frac{\partial y_1}{\partial \delta_x}\right)_{\sigma,T} = 0,$$

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial \delta_y}\right)_{\sigma,T} = 0 \text{ y } \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_{\sigma,T} = 0.$$

Esto mismo se muestra en la Figura 5.1, Figura 5.2 y Figura 5.3, en los planos de temperatura constante, P - x_I - y_I , δ - x_I y y_I - x_I correspondientes a $T=450$ K. En tales figuras, los extremos locales se encuentran donde las líneas punteadas intersectan a las curvas.

El mismo análisis se puede hacer en la Tabla 5.2, respecto a la isopleta. Esto es, si se cumple que: $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{\sigma, y_1} = 0$, entonces también se cumple que: $\left(\frac{\partial T}{\partial \delta_x}\right)_{\sigma, y_1} = 0$,

$\left(\frac{\partial T}{\partial \delta_y}\right)_{\sigma, y_1} = 0$ y $\left(\frac{\partial T}{\partial x_1}\right)_{\sigma, y_1} = 0$. Esto podemos verlo en la Figura 5.4, Figura 5.5 y

Figura 5.6, en los planos de composición global constante P - T , δ - T y x - T correspondientes a $z_1=0.6467$. Se enfatiza que en la Tabla 5.1, a cualquiera de las variables de las columnas de la misma se le puede asignar el carácter de variable independiente. Lo análogo es cierto también para la Tabla 5.2.

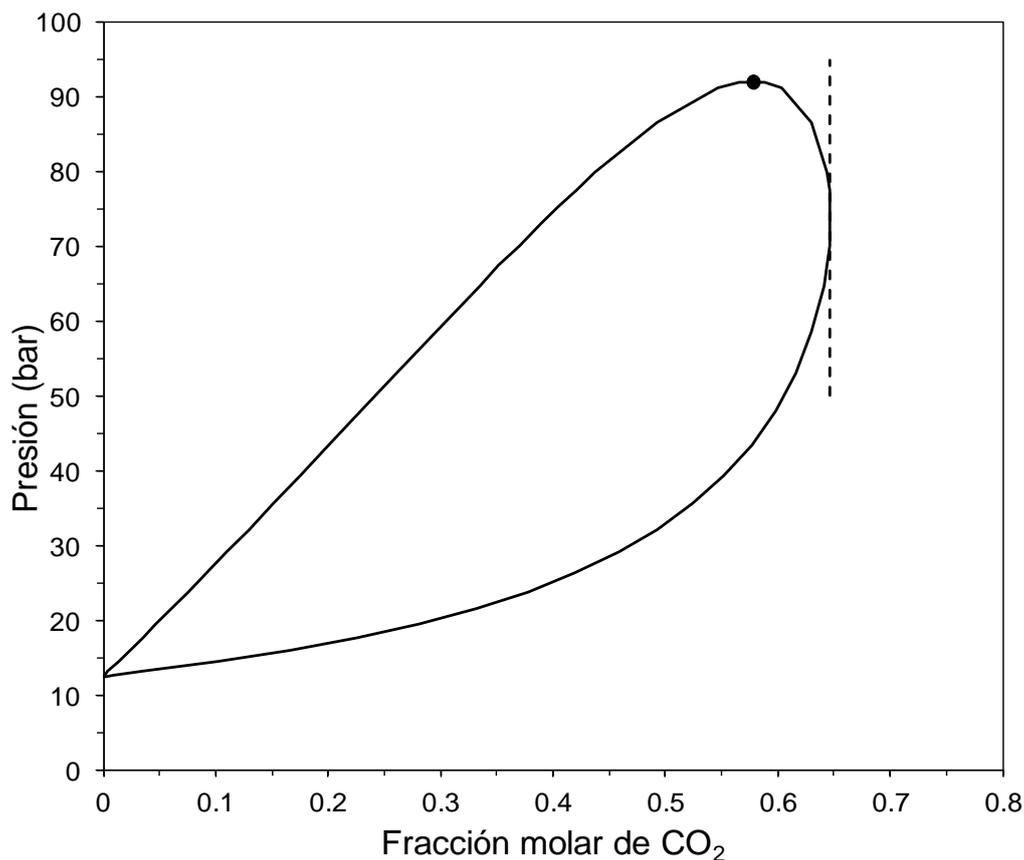


Figura 5.1. Extremo local en fracción molar de CO_2 (fase vapor) en el plano isotérmico P - y_1 . La información graficada es la de la isoterma de la Tabla 5.1.

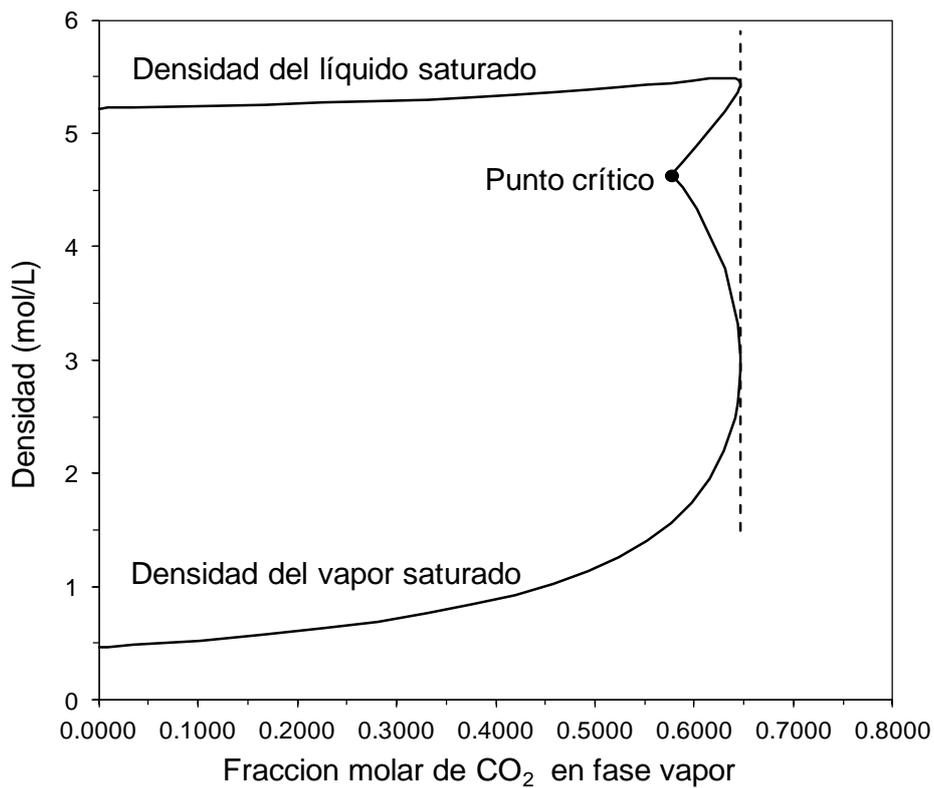


Figura 5.2. Extremo local en fracción molar de CO₂ (fase vapor) en el plano isotérmico δ - y_1 . La información graficada es la de la isoterma de la Tabla 5.1.

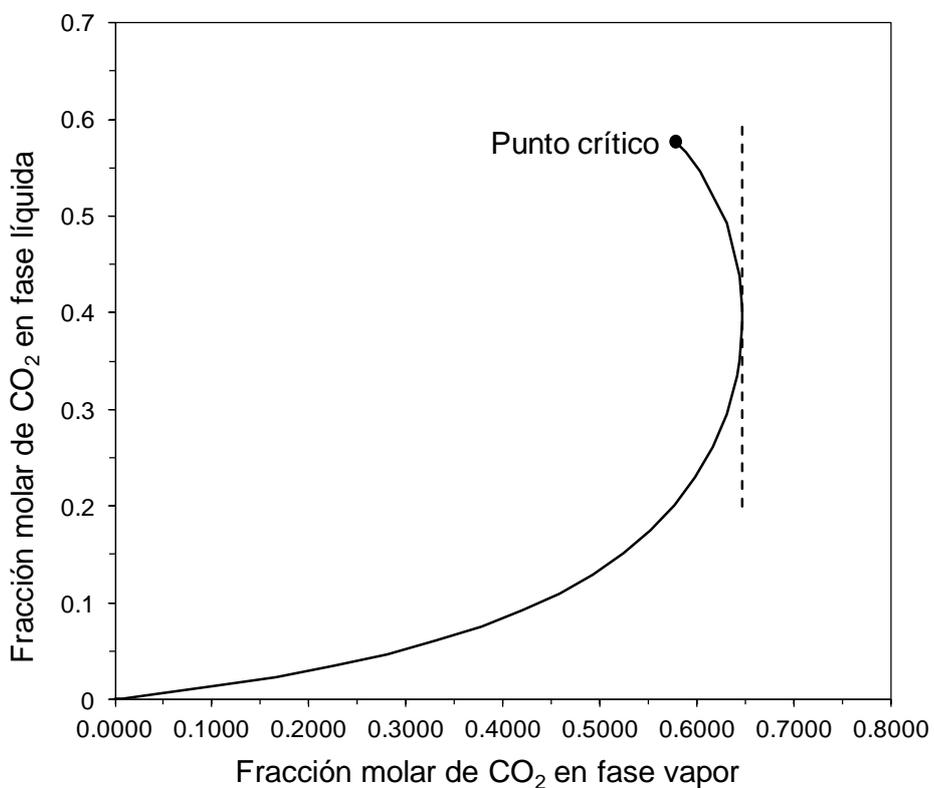


Figura 5.3. Extremo local en fracción molar de CO₂ (fase vapor) en el plano isotérmico x_1 - y_1 . La información graficada es la isoterma de la Tabla 5.1.

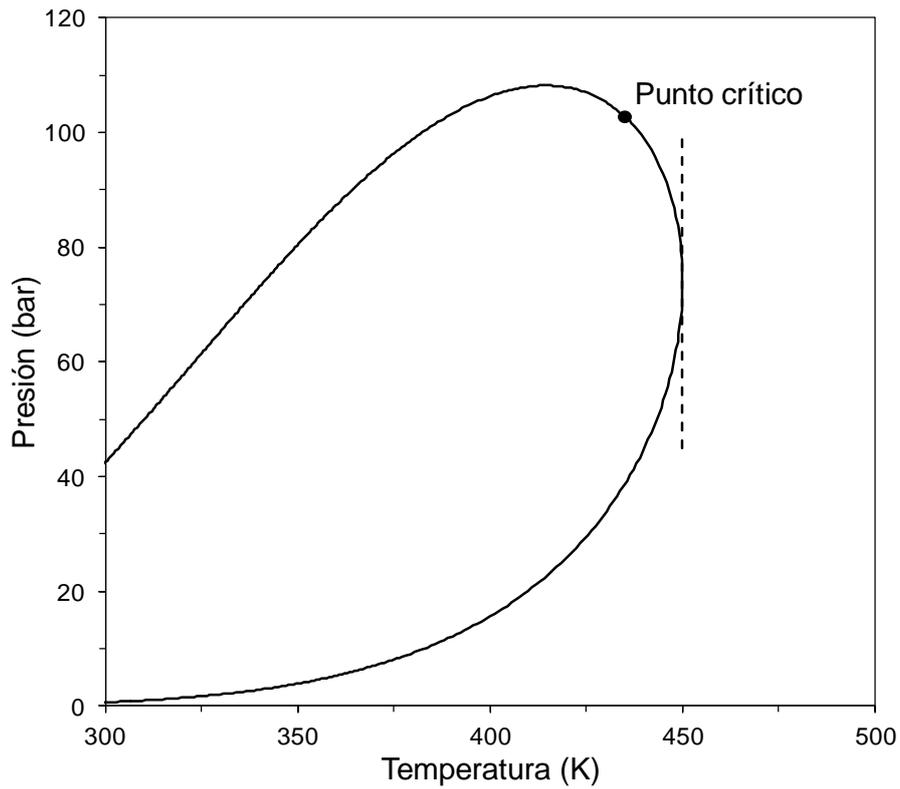


Figura 5.4. Extremo local en Temperatura en el plano isoplético P - T . La información graficada es la de isopleta de la Tabla 5.2.

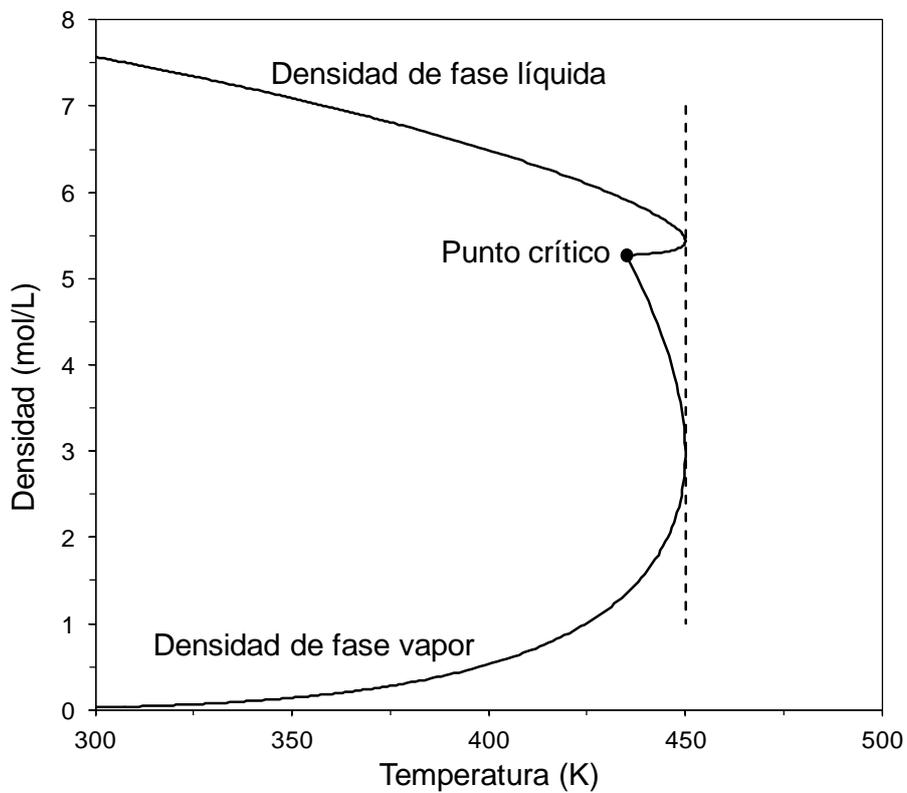


Figura 5.5. Extremo local en Temperatura en el plano isoplético δ - T . La información graficada es la de la isopleta de la Tabla 5.2.

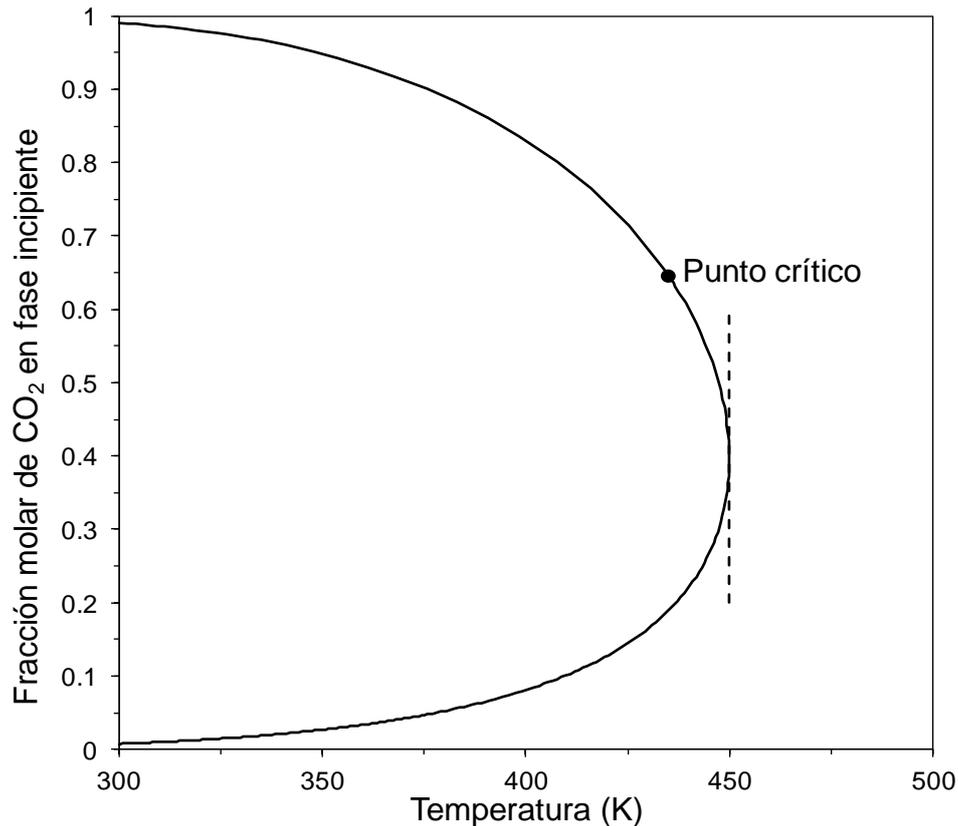


Figura 5.6. Extremo local en Temperatura en el plano isoplético x_1 - T . La información graficada es la de la isopleta de la Tabla 5.2.

En conclusión, el caso de la Tabla 5.1 y Tabla 5.2 sugiere la existencia simultánea de pares de extremos locales del equilibrio fluido en distintos cortes ($T=\text{cte.}$ y $z_1=\text{cte.}$, en este caso).

Cabe hacer notar que un equilibrio bifásico binario tiene dos grados de libertad, según la regla de las fases. En el caso de la Tabla 5.1, un grado de libertad fue fijado al imponer $T=450$ K. El segundo grado de libertad, es decir, la segunda variable independiente, asume valores que se mueven en cierto rango. Notar que cualquiera de las columnas de la Tabla 5.1 puede considerarse como la columna de la segunda variable independiente. Si esta última fuera la presión, podríamos graficar cuatro curvas (o líneas), como por ejemplo, x_1 vs. P , δ_x vs. P , etc. Esta multiplicidad de líneas bidimensionales permite designar a la isoterma de la Tabla 5.1 como una “hiper-línea” isotérmica de equilibrio bifásico. El prefijo “hiper” indica que el objeto termodinámico existe en un espacio multidimensional.

Para terminar de establecer conceptualmente la existencia simultánea de pares de extremos locales en hiper-líneas de equilibrio bifásico, vamos a analizar otro caso, el cual podríamos considerar ya clásico: el azeótropo homogéneo. Para esto, en la Tabla 5.3 y Tabla 5.4, se muestran los cálculos realizados para el sistema CO₂ (1) + etano (2) con la ecuación de estado RK-PR y regla de mezclado cuadráticas ($k_{12}=0.1$ y $l_{12}=0.0$), correspondientes a la isoterma de T=230 K y a la isobara de P=10.8090 bar. Las filas resaltadas en negrita, corresponden a los puntos azeotrópicos (punto 16, Tabla 5.3 y punto 19, Tabla 5.4), lo que puede verificarse observando que la composición de las fases es igual.

Por otro lado, se sabe que los puntos azeotrópicos son extremos locales, en presión en una isoterma y en temperatura en una isobara [46]. Esto podemos verificarlo observando la Tabla 5.3 y la Tabla 5.4, en donde el valor de presión máxima en la isoterma (10.8090 bar, Tabla 5.3, filas 15 a 17) corresponde al valor de presión que define a la isobara (Tabla 5.4, P=10.8090 bar) y viceversa, el valor de la temperatura mínima en la isobara (230 K, filas 18 a 20, Tabla 5.4) corresponde al valor de temperatura (T=230 K) que define a la isoterma.

Por otro lado, en la Tabla 5.3 podemos observar que el valor de la presión resaltada en negrita es siempre un máximo (el azeótropo), independientemente de la variable (columnas 3^a a 6^{ta}) queelijamos mover.

Es decir, se puede establecer que si se cumple que: $\left(\frac{\partial P}{\partial x_1}\right)_{\sigma,T} = 0$ (condición de

extremos local), entonces se cumple que: $\left(\frac{\partial P}{\partial y_1}\right)_{\sigma,T} = 0$, $\left(\frac{\partial P}{\partial \delta_x}\right)_{\sigma,T} = 0$ y

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \delta_y}\right)_{\sigma,T} = 0.$$

El mismo análisis podemos hacer en la Tabla 5.4 para el valor mínimo de temperatura y establecer que si se cumple $\left(\frac{\partial T}{\partial x_1}\right)_{\sigma,P} = 0$, entonces se cumple que: $\left(\frac{\partial T}{\partial y_1}\right)_{\sigma,P} = 0$,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \delta_x}\right)_{\sigma,P} = 0 \text{ y } \left(\frac{\partial T}{\partial \delta_y}\right)_{\sigma,P} = 0.$$

Tabla 5.3. Equilibrio líquido-vapor a T=230 K (isoterma), computado para el sistema CO₂ (1) + etano (2), con la EdE RK-PR y reglas de mezclado cuadráticas ($k_{12}=0.1$, $l_{12}=0.0$).

Punto	P (bar)	x_1	y_1	δ_x (mol/L)	δ_y (mol/L)
1	8.9815	1.0000	1.0000	24.9600	0.5275
2	8.9816	1.0000	1.0000	24.9600	0.5276
3	8.9816	1.0000	1.0000	24.9600	0.5276
4	8.9817	1.0000	1.0000	24.9600	0.5276
5	8.9819	1.0000	0.9999	24.9600	0.5276
6	8.9836	0.9999	0.9997	24.9600	0.5277
7	8.9902	0.9995	0.9987	24.9500	0.5281
8	9.0306	0.9973	0.9926	24.9100	0.5309
9	9.1956	0.9876	0.9679	24.7300	0.5422
10	9.5359	0.9643	0.9176	24.3000	0.5658
11	9.8706	0.9349	0.8680	23.7800	0.5896
12	10.2460	0.8881	0.8097	23.0100	0.6171
13	10.5290	0.8312	0.7586	22.1500	0.6386
14	10.7530	0.7398	0.6991	20.9200	0.6568
15	10.8040	0.6803	0.6673	20.2100	0.6618
16	10.8090	0.6537	0.6537	19.9200	0.6628
17	10.8070	0.6353	0.6445	19.7256	0.6629
18	10.7840	0.5936	0.6236	19.3075	0.6621
19	10.7320	0.5477	0.6001	18.8798	0.6593
20	10.5950	0.4775	0.5622	18.2888	0.6509
21	10.4170	0.4171	0.5263	17.8342	0.6395
22	10.1780	0.3570	0.4860	17.4250	0.6239
23	9.8700	0.2969	0.4395	17.0535	0.6036
24	9.4317	0.2293	0.3771	16.6749	0.5747
25	9.0484	0.1806	0.3230	16.4244	0.5496
26	8.4554	0.1171	0.2368	16.1223	0.5110
27	7.9702	0.0725	0.1615	15.9246	0.4799
28	7.4546	0.0302	0.0746	15.7472	0.4472
29	7.1557	0.0077	0.0201	15.6559	0.4284
30	7.0684	0.0013	0.0035	15.6307	0.4229
31	7.0558	0.0004	0.0011	15.6271	0.4221
32	7.0508	0.0001	0.0001	15.6256	0.4218
33	7.0502	0.0000	0.0000	15.6254	0.4218
34	7.0500	0.0000	0.0000	15.6254	0.4218
35	7.0500	0.0000	0.0000	15.6254	0.4218
36	7.0499	0.0000	0.0000	15.6252	0.4217

Tabla 5.4. Equilibrio líquido-vapor a P=10.8090 bar (isobara), computado para el sistema CO₂ (1) + etano (2), con la EdE RK-PR y reglas de mezclado cuadráticas ($k_{12}=0.1$, $l_{12}=0.0$).

Punto	T (K)	x_1	y_1	δ_x (mol/L)	δ_y (mol/L)
1	234.9900	1.0000	1.0000	24.4500	0.6327
2	235.0000	1.0000	1.0000	24.4500	0.6329
3	235.0000	1.0000	1.0000	24.4500	0.6329
4	235.0000	1.0000	1.0000	24.4500	0.6329
5	235.0000	1.0000	1.0000	24.4500	0.6329
6	235.0000	1.0000	0.9999	24.4500	0.6329
7	234.9900	0.9999	0.9998	24.4500	0.6329
8	234.9900	0.9998	0.9995	24.4500	0.6329
9	234.9700	0.9995	0.9988	24.4400	0.6330
10	234.9400	0.9988	0.9970	24.4300	0.6331
11	234.8500	0.9970	0.9925	24.4100	0.6335
12	234.6300	0.9924	0.9811	24.3400	0.6346
13	234.0400	0.9790	0.9511	24.1600	0.6373
14	232.7700	0.9429	0.8845	23.6400	0.6437
15	231.2900	0.8743	0.7982	22.6600	0.6520
16	230.5300	0.8063	0.7414	21.7400	0.6570
17	230.1400	0.7370	0.6978	20.8700	0.6603
18	230.0200	0.6854	0.6699	20.2700	0.6619
19	230.0000	0.6537	0.6537	19.9200	0.6627
20	230.0300	0.6146	0.6341	19.5112	0.6634
21	230.2000	0.5500	0.6014	18.8826	0.6640
22	230.9000	0.4380	0.5391	17.9098	0.6638
23	232.2500	0.3275	0.4625	17.0581	0.6618
24	234.1600	0.2306	0.3742	16.3672	0.6584
25	235.9500	0.1662	0.2987	15.9201	0.6552
26	237.9100	0.1107	0.2186	15.5344	0.6520
27	240.1500	0.0593	0.1284	15.1704	0.6488
28	241.9300	0.0244	0.0565	14.9173	0.6467
29	242.7800	0.0092	0.0219	14.8044	0.6458
30	243.1400	0.0030	0.0073	14.7583	0.6455
31	243.2400	0.0012	0.0029	14.7447	0.6454
32	243.2900	0.0004	0.0010	14.7387	0.6453
33	243.3100	0.0000	0.0000	14.7359	0.6454
34	243.3100	0.0000	0.0000	14.7358	0.6453
35	243.3100	0.0000	0.0001	14.7359	0.6453
36	243.3100	0.0001	0.0003	14.7365	0.6453

Comparando el azeótropo de la Tabla 5.3 con el de la Tabla 5.4, observamos que ambos tienen los mismos valores para todas las coordenadas $(x_1, y_1, \delta_x, \delta_y, T, P)$ que los describen. Es claro entonces, que el extremo local en presión de la Tabla 5.3, coexiste con el extremo local en temperatura de la Tabla 5.4. Entendemos aquí por “coexistencia” la condición en que dos extremos locales de equilibrio fluido-fluido, correspondientes a distintos cortes (por ejemplo, isoterma e isobara) están descritos por idénticos valores de todas sus coordenadas.

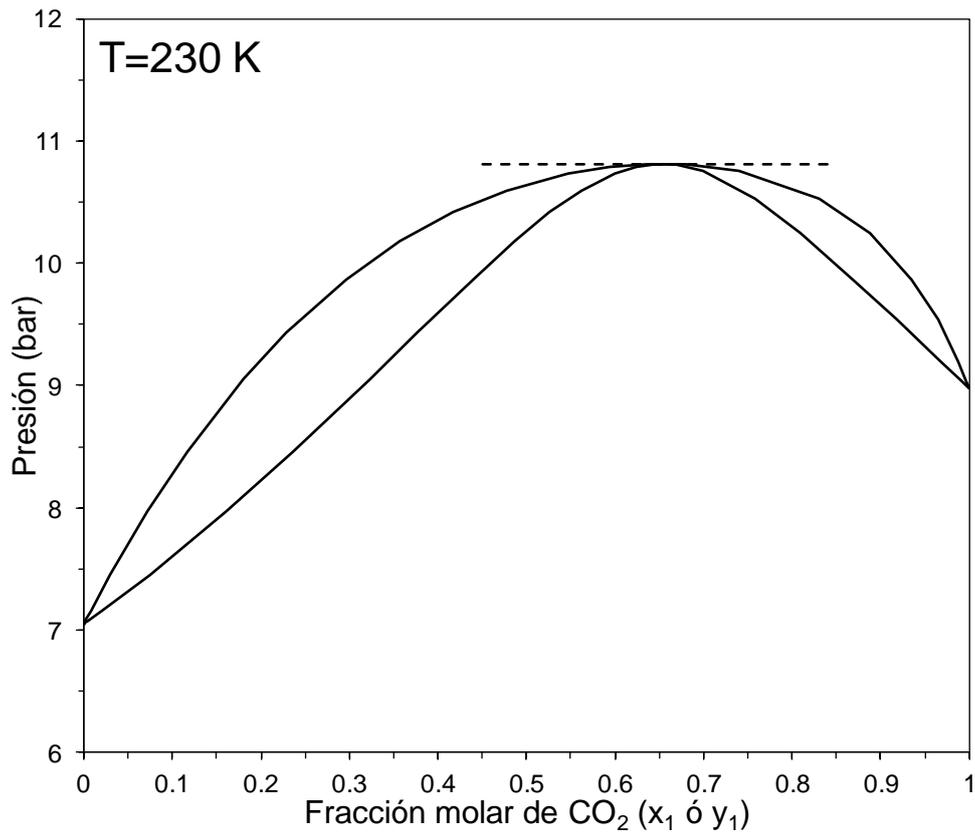
En la Figura 5.7a, Figura 5.7b y Figura 5.7c, en los planos $P-x_1-y_1$, $P-\delta_y$ y $P-\delta_x$ y en la Figura 5.8a, la Figura 5.8b y la Figura 5.8c, en los planos $T-x_1-y_1$, $T-\delta_y$ y $T-\delta_x$, se muestra la existencia del par de extremos locales (un extremo de la isoterma 230 K y el otro de la isobara de 10.8090 bar) para el caso azeotrópico (Tabla 5.3 y Tabla 5.4).

La coexistencia del par de extremos locales se ve gráficamente, en parte, como sigue:

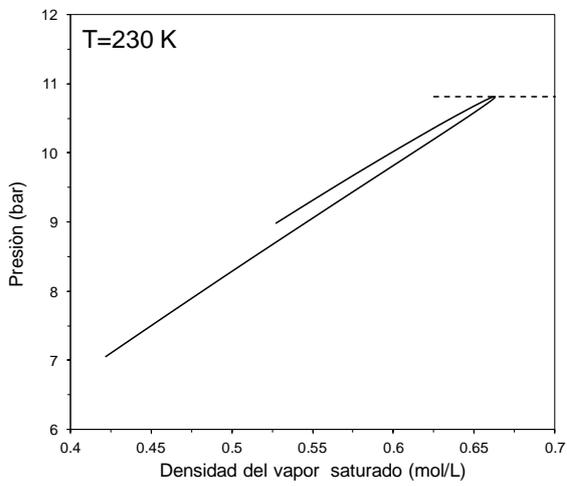
- a) La Figura 5.7a tiene, en el máximo en presión, una concentración de CO_2 igual a la del mínimo en temperatura de la Figura 5.8a.
- b) La densidad del vapor saturado en el máximo local de la Figura 5.7b, es la misma que la del mínimo local en la Figura 5.8b.
- c) Como en el inciso b) pero para la densidad del líquido saturado y la Figura 5.7c y Figura 5.8c.

Nótese que el máximo local en presión se manifiesta en los tres planos de la Figura 5.7 y el mínimo local en temperatura en los tres planos de la Figura 5.8.

a)



b)



c)

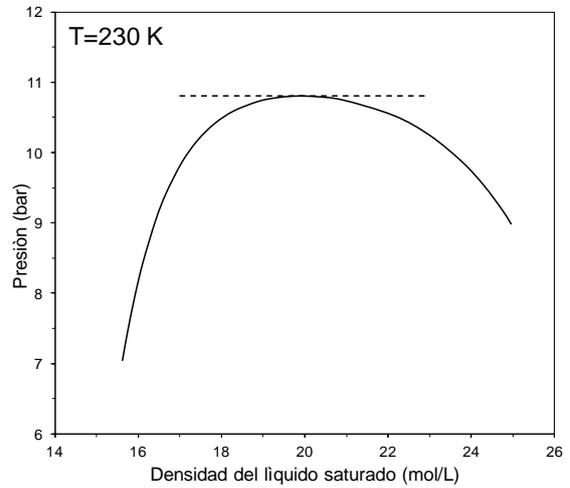
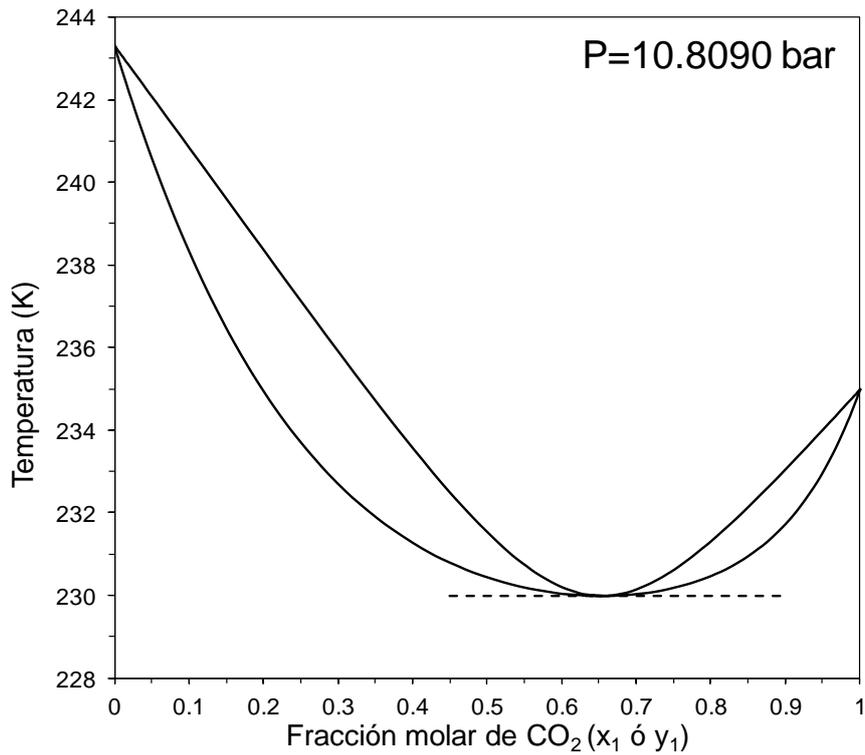
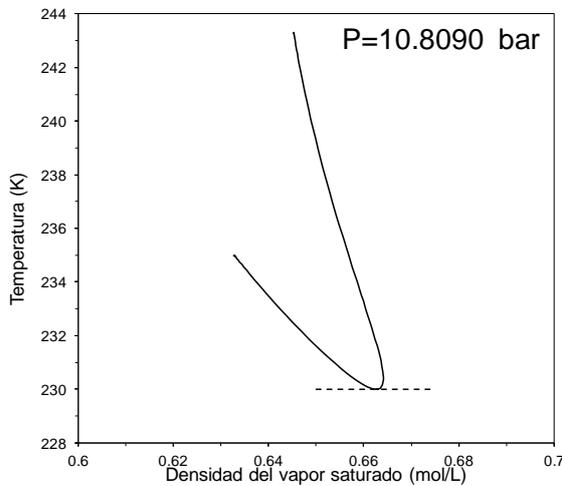


Figura 5.7. Extremo local en presión a temperatura constante en los planos a) P - x_1 - y_1 , b) P - δ_y y c) P - δ_x . La información que se grafica es la de la isoterma de la Tabla 5.3.

a)



b)



c)

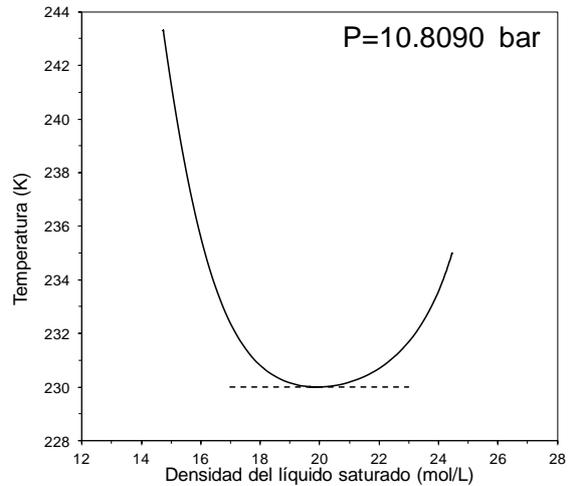


Figura 5.8. Extremo local en temperatura a presión constante en los planos a) $T-x_1-y_1$, b) $T-\delta_y$ y c) $T-\delta_x$. La información que se grafica es la de la **Tabla 5.4**.

El siguiente planteo que debemos hacernos, es si las conclusiones extraídas para los dos casos anteriormente mostrados (isoterma-isopleta e isoterma-isobara), se pueden generalizar para cualquier otro caso de extremos locales de envolventes de fases de equilibrio bifásico o, más general aún, para cualquier otro tipo de hiper-líneas de equilibrio. Además, una de las preguntas que no hemos respondido aún es la siguiente:

dato un extremo local para un corte determinado ¿cuál es el corte en el que se encuentra el extremo local que coexiste con el primero?

En la siguiente sección, y anticipando la respuesta a la pregunta previa, demostraremos

de forma general que siempre que: $\left(\frac{\partial X_r}{\partial X_l}\right)_{\sigma, X_q} = 0$, se cumple que $\left(\frac{\partial X_q}{\partial X_l}\right)_{\sigma, X_r} = 0$,

donde X_l puede ser cualquier variable distinta de X_q y X_r .

La afirmación previa, se aplica como sigue al caso de la Tabla 5.1: en la línea 24 se

observa que, $\left(\frac{\partial y_{CO_2}}{\partial P}\right)_{\sigma, T=450K} = 0$. De acuerdo con lo antedicho, ello implica que

$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{\sigma, y_{CO_2}=0.6467} = 0$, es decir, que la isopleta de fracción molar de CO_2 igual a

0.6467 tendrá un extremo local en temperatura, cuando esta última valga 450 K. Eso es lo que se ve en las líneas 3 a 5 de la Tabla 5.2. De forma análoga, en la línea 16 de la

Tabla 5.3, fila 16, se tiene que $\left(\frac{\partial P}{\partial y_{CO_2}}\right)_{\sigma, T} = 0$, lo cual implica que $\left(\frac{\partial T}{\partial y_{CO_2}}\right)_{\sigma, P} = 0$,

como se ve en la fila 19 de la Tabla 5.4.

5.2 Obtención de la condición de extremo local en líneas de equilibrio entre fases

Tal condición involucra una derivada de una variable con respecto a otra, manteniendo constante la condición de equilibrio, es decir, una derivada en que la variable independiente se mueve sobre una hiper-línea que conecta las soluciones de un sistema de ecuaciones en una magnitud diferencial.

5.2.1 Metodología General

Entonces, consideremos un sistema bifásico binario. Para tal sistema se cumplen las condiciones de equilibrio,

$$\bar{F}^{(4)} = \begin{bmatrix} P - h(T, z_1, v_z) \\ P - h(T, w_1, v_w) \\ \ln \hat{f}_1(T, z_1, v_z) - \ln \hat{f}_1(T, w_1, v_w) \\ \ln \hat{f}_2(T, z_1, v_z) - \ln \hat{f}_2(T, w_1, v_w) \end{bmatrix} = 0 \quad 5.1$$

en donde P es la presión absoluta, T es la temperatura absoluta, z_1 y v_z , son la fracción molar del componente 1 y el volumen molar en una fase y w_1 y v_w , fracción molar del componente 1 y el volumen molar en la otra fase. Además, $h(\bar{u})$ y $\hat{f}_i(\bar{s})$ (donde \bar{u} y \bar{s} son vectores que contienen las variables de las cuales dependen las funciones), corresponden, respectivamente, a la relación, $PvTx$ y las funciones que definen las dependencias de las variables con respecto a las variables temperatura, volumen molar y composición. El sistema 5.1, se puede reescribir de la siguiente manera:

$$\bar{F}^{(4)} = \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \\ F_4 \end{bmatrix} = \vec{0} \quad 5.2$$

Definiendo el vector \bar{X}_6 como aquel que contiene a las seis variables del sistema 5.1:

$$\bar{X}_6^T = [T \ P \ z_1 \ w_1 \ v_z \ v_w] = [X_1 \ X_2 \ X_3 \ X_4 \ X_5 \ X_6] \quad 5.3$$

Aquí se observa claramente que el sistema 5.1 corresponde a un sistema de 4 ecuaciones y 6 variables. Ahora vamos a definir una nueva ecuación que sirve como ecuación de especificación. Para ello, definiremos la función G_{5q} como sigue:

$$G_{5q} = X_q - K \quad 5.4$$

donde K es una constante y $q = 1 \dots 6$ (ver ec. 5.3)

La nueva ecuación es la siguiente:

$$G_{5q} = 0 \quad 5.5$$

Por ejemplo, si $q = 3$, entonces $G_{5q} = G_{53} = X_3 - K = z_1 - K = 0$, lo que implica $z_1 = K$.

Para este caso las ecuaciones 5.4 y 5.5 corresponden entonces a especificar una isopleta.

Otro ejemplo podría ser fijar $q = 1$, entonces, se tendría que $T = K$, lo cual especifica una isoterma.

A continuación, definimos un nuevo sistema de ecuaciones:

$$\bar{F}^{(5)} = \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \\ F_4 \\ F_5 \end{bmatrix} = \vec{0} \quad 5.6$$

en donde $F_5 = G_{5q}$ con G_{5q} definida por la ec. 5.4. El sistema de ecuaciones 5.6, es un sistema de 5 ecuaciones y 6 variables, es decir, posee un grado de libertad. El sistema 5.6 podría corresponder a una isobara, ó isopleta, ó isoterma, etc.

Hasta aquí lo que hemos hecho es simplemente agregar a nuestro sistema inicial 5.1 una ecuación de especificación, resultando en el sistema 5.6. con el fin de generar un sistema de ecuaciones con un grado de libertad, es decir, una hiper-línea en el espacio de variables.

Ahora, supongamos que queremos analizar como varía la solución del sistema 5.6 respecto a la variable X_l , con $l=1\dots 6$, contemplando que $l \neq q$. Por ejemplo, si $q=3$ y $l=1$, tendremos una isopleta para la cual estamos considerando a la temperatura como el grado de libertad, o variable independiente. Nos proponemos establecer cuáles son las tasas de variación (derivadas) de las variables con índices diferentes de “ q ” y “ l ”, con respecto a X_l bajo la condición de que el sistema de ecuaciones 5.6 se mantenga satisfecho en el proceso de derivación

Lo que debemos hacer es derivar implícitamente el sistema 5.6 con respecto a la variable X_l . Por ejemplo, si derivando ambos miembros de una ecuación genérica $F_i = 0$ con respecto a X_l obtenemos, aplicando la regla de la cadena, lo siguiente:

$$\left(\frac{\partial F_i}{\partial X_1}\right)_{X_{q \neq 1}} \left(\frac{dX_1}{dX_l}\right) + \left(\frac{\partial F_i}{\partial X_2}\right)_{X_{q \neq 2}} \left(\frac{dX_2}{dX_l}\right) + \left(\frac{\partial F_i}{\partial X_3}\right)_{X_{q \neq 3}} \left(\frac{dX_3}{dX_l}\right) + \left(\frac{\partial F_i}{\partial X_4}\right)_{X_{q \neq 4}} \left(\frac{dX_4}{dX_l}\right) + \left(\frac{\partial F_i}{\partial X_5}\right)_{X_{q \neq 5}} \left(\frac{dX_5}{dX_l}\right) + \left(\frac{\partial F_i}{\partial X_6}\right)_{X_{q \neq 6}} \left(\frac{dX_6}{dX_l}\right) = 0$$

5.7

En la obtención de la ec. 5.7, X_l queda fijada implícitamente en un dado valor y los valores de las otras componentes del vector \bar{X}_6 quedan definidas. Por ejemplo, si elegimos $l=1$, entonces, $X_l = X_1$ y nos queda,

$$\left(\frac{\partial F_i}{\partial X_1}\right)_{X_{q \neq 1}} + \left(\frac{\partial F_i}{\partial X_2}\right)_{X_{q \neq 2}} \left(\frac{dX_2}{dX_1}\right) + \left(\frac{\partial F_i}{\partial X_3}\right)_{X_{q \neq 3}} \left(\frac{dX_3}{dX_1}\right) + \left(\frac{\partial F_i}{\partial X_4}\right)_{X_{q \neq 4}} \left(\frac{dX_4}{dX_1}\right) +$$

$$\left(\frac{\partial F_i}{\partial X_5}\right)_{X_{q \neq 5}} \left(\frac{dX_5}{dX_1}\right) + \left(\frac{\partial F_i}{\partial X_6}\right)_{X_{q \neq 6}} \left(\frac{dX_6}{dX_1}\right) = 0$$

5.8

En la obtención de la ec. 5.8, hemos reconocido que $\left(\frac{dX_1}{dX_1}\right) = 1$ ya que $l=1$.

La ecuación 5.8, se puede expresar como el producto de una matriz por un vector de la siguiente forma,

$$\left[\begin{array}{cccccc} \left(\frac{\partial F_i}{\partial X_1}\right)_{X_{q \neq 1}} & \left(\frac{\partial F_i}{\partial X_2}\right)_{X_{q \neq 2}} & \left(\frac{\partial F_i}{\partial X_3}\right)_{X_{q \neq 3}} & \left(\frac{\partial F_i}{\partial X_4}\right)_{X_{q \neq 4}} & \left(\frac{\partial F_i}{\partial X_5}\right)_{X_{q \neq 5}} & \left(\frac{\partial F_i}{\partial X_6}\right)_{X_{q \neq 6}} \end{array} \right] \begin{bmatrix} \frac{dX_1}{dX_1} \\ \frac{dX_2}{dX_1} \\ \frac{dX_3}{dX_1} \\ \frac{dX_4}{dX_1} \\ \frac{dX_5}{dX_1} \\ \frac{dX_6}{dX_1} \end{bmatrix} =$$

5.9

Notar que el índice i va de 1 a 5 (ec. 5.6), con lo cual, la ecuación 5.9 corresponde al producto de una matriz de 5 filas por 6 columnas por un vector de 6 componentes.

Entonces, en general, derivando implícitamente el sistema $\bar{F}^{(5)}$ (5.6) respecto a la variable X_l , obtenemos,

$$\begin{bmatrix} J_{\bar{F}^{(4)}} \\ J_{G_{5q}} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} d\vec{X} \\ dX_l \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad 5.10$$

donde la letra “ J ” significa “Jacobiano”, es decir “matriz de derivadas parciales de un vector de funciones escalares”.

El sistema de ecuaciones 5.10 se ha expresado de forma tal que permita distinguir entre componentes provenientes del sistema original (5.1) y componentes de la ecuación correspondientes al corte seleccionado (ec. 5.5).

La matriz $\begin{bmatrix} J_{\bar{F}^{(4)}} \\ J_{G_{5q}} \end{bmatrix}$ es una matriz rectangular de 5×6 . Proviene de aumentar la matriz

rectangular de derivadas parciales del sistema $F^{(4)}$ (ecs. 5.2) (colocada en la parte superior), incorporando la matriz rectangular de 1×6 correspondiente a las derivadas parciales de la función G_{5q} , definida por la ecuación 5.4 (colocada en la parte inferior).

La matriz, $J_{G_{5q}}$ es la siguiente,

$$J_{G_{5q}} = [0 \quad \dots \quad \textcircled{1} \quad \dots \quad 0] \quad 5.11$$

↓
posición “ q ”

donde $q = 1 \dots 6$

Esto es así, ya que:

$$\left(\frac{\partial G_{5q}}{\partial X_i}\right)_{X_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial(X_q - K)}{\partial X_i}\right)_{X_{j \neq i}} = 0 \quad \forall i \neq q \quad 5.12$$

y

$$\left(\frac{\partial G_{5q}}{\partial X_q}\right)_{X_{j \neq q}} = \left(\frac{\partial(X_q - K)}{\partial X_q}\right)_{X_{j \neq q}} = 1 \quad 5.13$$

En definitiva, $J_{G_{5q}}$ es un vector transpuesto que tiene todos sus elementos nulos excepto el que se encuentra en la posición “ q ”, el cual es unitario.

Debemos notar, de la ec. 5.10, que el producto $\left[J_{G_{5q}} \right] \left[\left(\frac{d\bar{X}}{dX_l} \right) \right] = 0$, lo cual implica que

$\left(\frac{dX_q}{dX_l} \right) = 0$, es decir, que la variable fijada como igual a la variable K , es decir, X_q , no

cambia con X_l .

Además, se puede observar que,

$$\left(\frac{dX_m}{dX_l}\right) = 1 \quad \text{si} \quad m = l \quad 5.14$$

La información que provee la ec. 5.14 la incorporaremos aumentando el sistema 5.10.

Así, evitaremos tener que reemplazar en el sistema 5.10 la $\left(\frac{dX_m}{dX_l}\right)$ por “1” para $m = l$.

Definiendo el vector \vec{H} como sigue:

$$\vec{H} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ \textcircled{1} \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \rightarrow \text{posición "l"} \quad 5.15$$

El propósito de haber aumentado el sistema 5.9, llevándolo al sistema 5.10, fue precisamente incorporar la información que establece que X_q es independiente de X_l

evitando reemplazar en el sistema 5.9, $\left(\frac{dX_m}{dX_l}\right)$ por cero.

Ahora, definimos a la matriz J_l^* como igual al vector \vec{H}^T . Esto es,

$$J_l^* = (\vec{H})^T = [0 \quad \dots \quad \textcircled{1} \quad \dots \quad 0] \quad 5.16$$

↓
posición "l"

Ahora, considerando el producto de matrices, $J_l^* \left(\frac{d\bar{X}}{dX_l}\right)$ tenemos,

$$(0) \frac{dX_1}{dX_l} + \dots + (1) \frac{dX_l}{dX_l} + \dots + (0) \frac{dX_6}{dX_l} = \frac{dX_l}{dX_l} \quad 5.17$$

Como,

$$\frac{dX_l}{dX_l} = 1 \quad 5.18$$

Entonces, $J_l^* \left(\frac{d\bar{X}}{dX_l}\right) = 1$.

Ahora consideremos el siguiente sistema de ecuaciones, el cual es el sistema 5.10, aumentado por una ecuación adicional,

$$\begin{bmatrix} J_{\bar{F}^{(4)}} \\ J_{G_{5q}} \\ J_l^* \end{bmatrix} \begin{pmatrix} d\vec{X} \\ dX_l \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad 5.19$$

La última ecuación del sistema 5.19, es la que introduce la información que brinda la ecuación 5.18 o bien la ecuación 5.14.

El nuevo sistema de ecuaciones, depende de las matrices $J_{\bar{F}^{(4)}}$ de 4×6 , $J_{G_{5q}}$ de 1×6 (ec. 5.11) y J_l^* de 1×6 (ec. 5.16). Por lo tanto, la nueva matriz aumentada es de 6×6 , es decir, el sistema 5.19, es cuadrado.

Ahora, definimos al vector \vec{P}_6 como sigue,

$$\vec{P}_6 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad 5.20$$

Por otro lado, definiremos a la matriz $A^{(q,l)}$ como sigue:

$$A^{(q,l)} = \begin{bmatrix} J_{\bar{F}^{(4)}} \\ J_{G_{5q}} \\ J_l^* \end{bmatrix} \quad 5.21$$

Combinando las ecuaciones 5.19 a 5.21, re-escribiremos el sistema 5.19 como sigue:

$$A^{(q,l)} \frac{d\vec{X}}{dX_l} = \vec{P}_6 \quad 5.22$$

Hasta aquí, lo que hemos hecho es construir un sistema cuadrado. Para computar el vector $\frac{d\vec{X}}{dX_l}$, se requiere seguir los siguientes pasos: a) Especificar un valor de X_l , b) resolver el sistema de ecuaciones 5.6., c) computar la matriz $A^{(q,l)}$, y, d) resolver el sistema 5.22.

Desde el punto de vista topológico, resolver el sistema 5.22, implica obtener, para un punto de equilibrio binario bifásico, los valores de las pendientes $\frac{dX_i}{dX_l}$ de las envolventes de fases en los diferentes planos X_i vs. X_l a X_q constante. Por ejemplo, si $q = 3$ ($X_3=K=z_1$) y $l = 1$ ($X_1=T$), entonces, al resolver el sistema 5.22, obtendremos las derivadas $\left(\frac{dw_1}{dT}\right)_{\sigma, z_1}$, $\left(\frac{dv_z}{dT}\right)_{\sigma, z_1}$, $\left(\frac{dv_w}{dT}\right)_{\sigma, z_1}$ y $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\sigma, z_1}$, las cuales son las pendientes de las envolventes de fases respectivamente en los planos $(w_1 - T)_{\sigma, z_1}$, $(v_z - T)_{\sigma, z_1}$, $(v_w - T)_{\sigma, z_1}$ y $(P - T)_{\sigma, z_1}$. El vector $\frac{d\vec{X}}{dX_l}$ dado por la ecuación 5.22, debería estrictamente escribirse así: $\left(\frac{d\vec{X}}{dX_l}\right)_{\sigma, X_q}$, dado que hemos impuesto en este desarrollo

$X_q=K$ (ecs. 5.4 y 5.5) y la satisfacción de la condición de equilibrio en el proceso de derivación (“ σ ”). El vector $\frac{d\vec{X}}{dX_l}$ recibe el nombre de “vector de sensibilidades”, y describe cómo cambian las variables distintas de X_q y X_l cuando X_l sufre un cambio diferencial, en una transición desde un estado de equilibrio a otro.

Del álgebra lineal, sabemos que la solución del sistema 5.22, está dada por:

$$\frac{d\vec{X}}{dX_l} = \frac{adj(A^{(q,l)})}{\det(A^{(q,l)})} \vec{P}_6 \quad 5.23$$

Donde $adj(A^{(q,l)})$, es la matriz adjunta de $A^{(q,l)}$ y $\det(A^{(q,l)})$, es el determinante de $A^{(q,l)}$. Por su parte, la matriz $adj(A^{(q,l)})$ se obtiene como sigue:

$$adj(A^{(q,l)}) = [C^{(q,l)}]^T \quad 5.24$$

En donde $C^{(q,l)}$, es la matriz de cofactores,

$$C^{(q,l)} = \begin{bmatrix} C_{11}^{(q,l)} & C_{12}^{(q,l)} & \dots & C_{16}^{(q,l)} \\ C_{21}^{(q,l)} & C_{22}^{(q,l)} & \dots & C_{26}^{(q,l)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ C_{61}^{(q,l)} & C_{62}^{(q,l)} & \dots & C_{66}^{(q,l)} \end{bmatrix} \quad 5.25$$

Cada elemento de $C^{(q,l)}$, se obtiene de la siguiente forma:

$$C_{bc}^{(q,l)} = (-1)^{b+c} M_{bc}^{(q,l)} \quad 5.26$$

Donde, $M_{bc}^{(q,l)}$ es el determinante de cierto menor, es decir, de la submatriz que se obtiene eliminando la fila “ b ” y la columna “ c ” de la matriz “ $A^{(q,l)}$ ”. Enfatizamos que $C^{(q,l)}$ es una matriz y que $M_{bc}^{(q,l)}$ es un escalar. Ahora, definimos a la matriz $D^{(q,l)}$ como,

$$D^{(q,l)} = \text{adj}(A^{(q,l)}) \quad \therefore \quad D^{(q,l)} = [C^{(q,l)}]^T \quad 5.27$$

Entonces, de la ec. 5.23,

$$\begin{bmatrix} \frac{dX_1}{dX_l} \\ \vdots \\ \frac{dX_r}{dX_l} \\ \vdots \\ \frac{dX_6}{dX_l} \end{bmatrix} = \frac{\begin{bmatrix} D_{11}^{(q,l)} & D_{12}^{(q,l)} & \dots & D_{16}^{(q,l)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ D_{r1}^{(q,l)} & D_{r2}^{(q,l)} & \dots & D_{r6}^{(q,l)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ D_{61}^{(q,l)} & D_{62}^{(q,l)} & \dots & D_{66}^{(q,l)} \end{bmatrix}}{\det(A^{(q,l)})} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad 5.28$$

La solución para la variable escalar, $\frac{dX_r}{dX_l}$, es la siguiente:

$$\frac{dX_r}{dX_l} = \frac{\begin{bmatrix} D_{r1}^{(q,l)}, \dots, D_{r6}^{(q,l)} \end{bmatrix}}{\det(A^{(q,l)})} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \frac{(0)D_{r1}^{(q,l)} + (0)D_{r2}^{(q,l)} + \dots + (1)D_{r6}^{(q,l)}}{\det(A^{(q,l)})} = \frac{D_{r6}^{(q,l)}}{\det(A^{(q,l)})} \quad 5.29$$

Como $D^{(q,l)} = [C^{(q,l)}]^{-T}$ (ec. 5.27), entonces,

$$D_{r6}^{(q,l)} = C_{6r}^{(q,l)} = -1^{(6+r)} M_{6r}^{(q,l)} \quad 5.30$$

Notar que para obtener la ecuación previa, hemos utilizado la ecuación 5.26. Entonces, combinando las ecs. 5.29 y 5.30, escribimos:

$$\frac{dX_r}{dX_l} = \frac{-1^{(6+r)} M_{6r}^{(q,l)}}{\det(A^{(q,l)})} \quad 5.31$$

Recordemos que por la ecs.5.4 y 5.5, que $\frac{dX_r}{dX_l}$ es a X_q constante.

Ahora buscaremos la condición correspondiente a: $\left(\frac{dX_r}{dX_l} \right)_{\sigma, X_q} = 0$, esto es, la

condición de extremo local. De la ecuación 5.31, se puede deducir que para que,

$$\left(\frac{dX_r}{dX_l} \right)_{\sigma, X_q} = 0, \text{ entonces:}$$

$$M_{6r}^{(q,l)} = 0 \tag{5.32}$$

Donde $M_{6r}^{(q,l)}$, es el determinante de la matriz que resulta de eliminar la fila “6” y la columna “r” de la matriz $A^{(q,l)}$ como se muestra a continuación:

$$A^{(q,l)} = \begin{bmatrix} J_{\bar{F}4} \\ J_{G5q} \\ J_l^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} J_{11} & J_{1l} & \cdots & J_{1r} & \cdots & J_{16} \\ J_{21} & J_{2l} & \cdots & J_{2r} & \cdots & J_{26} \\ J_{31} & J_{3l} & \cdots & J_{3r} & \cdots & J_{36} \\ J_{41} & J_{4l} & \cdots & J_{4r} & \cdots & J_{46} \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix} \tag{5.33}$$

El resultado de eliminar la fila (fila 6) y columna (columna “r”) marcadas en la matriz previa, es una submatriz de 5×5 cuyo determinante debe ser igual a cero para que se cumpla con la condición: $\left(\frac{dX_r}{dX_l} \right)_{\sigma, X_q} = 0$ (ec. 5.32). A esta submatriz, la llamaremos

$B_{6r}^{(q,l)}$, donde:

$$B_{6r}^{(q,l)} \tag{5.34}$$

Ahora, a la ecuación 5.32 la reescribimos como sigue:

$$M_{6r}^{(q,l)} = \det\left(B_{6r}^{(q,l)}\right) = 0 \quad 5.35$$

El determinante de la matriz $B_{6r}^{(q,l)}$ se puede resolver a partir de los elementos de la quinta fila de la misma. Tal quinta fila sólo tiene el elemento “ q ” no nulo, el elemento $\left[B_{6r}^{(q,l)}\right]_{5q}$, el cual es igual a la unidad. En consecuencia, del álgebra lineal:

$$\det\left(B_{6r}^{(q,l)}\right) = \left[B_{6r}^{(q,l)}\right]_{5q} (-1)^{(5+r)} \left[M_{B_{6r}^{(q,l)}}\right]_{5q} \quad 5.36$$

donde, $\left[B_{6r}^{(q,l)}\right]_{5q} = 1$. Es decir, $\left[B_{6r}^{(q,l)}\right]_{5q}$, es el único elemento no nulo de la quinta fila de la matriz $B_{6r}^{(q,l)}$, que además es igual a la unidad.

Entonces, $\left[M_{B_{6r}^{(q,l)}}\right]_{5q}$ es el determinante de la matriz de 4×4 que queda al eliminar de

la matriz, $A^{(q,l)}$, las filas 5 y 6 y las columnas “ r ” y “ q ” ó, más simplemente,

$\left[M_{B_{6r}^{(q,l)}}\right]_{5q}$, es el determinante de la submatriz de 4×4 , que se obtiene de eliminar de

la matriz $J_{\bar{F}^4}$, las columnas “ r ” y “ q ”. A la matriz de 4×4 resultante la llamaremos

“ $J_{\bar{F}^4, Red}^{(r,q)}$ ”. El subíndice “*Red*” indica que la matriz $J_{\bar{F}^4}$ fue “reducida” por la

eliminación de dos de sus columnas. De las ecuaciones 5.35 y 5.36:

$$\det\left(B_{6r}^{(q,l)}\right) = (1)(-1)^{(5+r)} \left[M_{B_{6r}^{(q,l)}}\right]_{5q} = 0 \quad 5.37$$

Lo que implica que:

$$\left[M_{B_{6r}^{(q,l)}} \right]_{5q} = 0 \quad 5.38$$

Sabiendo que:

$$\left[M_{B_{6r}^{(q,l)}} \right]_{5q} = \det(J_{\bar{F}^4, \text{Red}}^{(r,q)}) \quad 5.39$$

Concluimos que:

$$\det(J_{\bar{F}^4, \text{Red}}^{(r,q)}) = 0 \quad 5.40$$

La ecuación 5.40 es la condición que implica $\left(\frac{dX_r}{dX_l} \right)_{\sigma, X_q} = 0$.

Entonces, una conclusión importante es que *la derivada*, $\left(\frac{dX_r}{dX_l} \right)_{\sigma, X_q}$ *es igual a cero,*

si es cero el determinante de la matriz $J_{\bar{F}^{(4)}, \text{Red}}^{(r,q)}$, la cual se obtiene eliminando las columnas “r” y “q” del jacobiano, $J_{\bar{F}^{(4)}}$, donde \bar{F}^4 es el vector de funciones de equilibrio (ec. 5.1).

Notar que el índice “ l ” no aparece en la ecuación 5.40. Ello implica que si se cumple la ecuación 5.40, entonces la derivada $\left(\frac{dX_r}{dX_l}\right)_{\sigma, X_q}$ es cero cualquiera sea la variable X_l , siempre que $X_l \neq X_q$ y $X_l \neq X_r$. Esta situación se ilustra, por ejemplo en la Figura 5.8 donde $X_q = P$ y $X_r = T$.

Notar que la nulidad del determinante de la matriz $J_{\bar{F}^{(4)}, Red}^{(r,q)}$, establecida por la ecuación 5.40, implica que tal matriz es singular cuando $\left(\frac{dX_r}{dX_l}\right)_{\sigma, X_q} = 0$, es decir, en extremo local en una hiper-línea de equilibrio binario bifásico sucede cuando cierta submatriz del jacobiano asociado a las ecuaciones de equilibrio es singular.

5.2.2 Coexistencia de pares de extremos locales en el equilibrio entre fases

Ahora, lo que haremos es demostrar, aprovechando la condición de extremo local 5.40, la coexistencia de pares de extremos locales en las envolventes de fases. Como dijimos,

si $\left(\frac{dX_r}{dX_l}\right)_{\sigma, X_q} = 0$ entonces $\det(J_{\bar{F}^{(4)}, Red}^{(r,q)}) = 0$. Consecuentemente, si $\left(\frac{dX_q}{dX_l}\right)_{\sigma, X_r} = 0$

entonces $\det(J_{\bar{F}^{(4)}, Red}^{(q,r)}) = 0$. En el primer caso, la variable que presenta un extremo local es X_r , y la variable que permanece constante es X_q . En el segundo caso, el extremo local lo presenta X_q , permaneciendo constante X_r . Pero, debemos notar lo siguiente,

$$J_{\bar{F}^{(4)}, Red}^{(r,q)} = J_{\bar{F}^{(4)}, Red}^{(q,r)} \quad 5.41$$

Ya que ambas matrices surgen de eliminar las mismas columnas de la matriz $J_{\bar{F}^{(4)}}$.

Esto implica que, el determinante de la matriz que impone la condición

$$\left(\frac{dX_r}{dX_l} \right)_{\sigma, X_q} = 0 \text{ (ec. 5.40), es igual al determinante de la matriz que impone la}$$

$$\text{condición } \left(\frac{dX_q}{dX_l} \right)_{\sigma, X_r} = 0.$$

Para comprender esto más acabadamente, consideremos que los índices “ r ”, “ l ” y “ q ” tienen los siguientes valores:

$$r = b \tag{5.42}$$

$$l = c \tag{5.43}$$

$$q = d \tag{5.44}$$

Haciendo,

$$\left(\frac{dX_b}{dX_c} \right)_{\sigma, X_d} = 0 \tag{5.45}$$

Entonces,

$$\det \left(J_{\bar{F}^{(4), \text{Red}}}^{(b,d)} \right) = 0 \tag{5.46}$$

Ahora, nos interesa la condición,

$$\left(\frac{dX_d}{dX_c} \right)_{\sigma, X_b} = 0 \quad 5.47$$

En este caso, tenemos,

$$r = d \quad 5.48$$

$$l = c \quad 5.49$$

$$q = b \quad 5.50$$

Entonces:

$$\det \left(J_{\bar{F}^{(4)}, \text{Red}}^{(d,b)} \right) = 0 \quad 5.51$$

Como,

$$\det \left(J_{\bar{F}^{(4)}, \text{Red}}^{(b,d)} \right) = \det \left(J_{\bar{F}^{(4)}, \text{Red}}^{(d,b)} \right) \quad 5.52$$

La ecuación 5.52 corresponde entonces a lo siguiente:

$$\text{Si } \left(\frac{dX_b}{dX_c} \right)_{\sigma, X_d} = 0 \text{ entonces } \left(\frac{dX_d}{dX_c} \right)_{\sigma, X_b} = 0 \quad 5.53$$

Entonces, concluimos que un punto donde se satisfaga la condición, $\left(\frac{dX_b}{dX_c}\right)_{\sigma, X_d} = 0$,

es un punto donde se satisface la condición, $\left(\frac{dX_d}{dX_c}\right)_{\sigma, X_b} = 0$. Las coordenadas de tal

punto se obtienen de la ecuación 5.46, $\det\left(J_{\bar{F}^{(4), \text{Red}}}^{(b,d)}\right) = 0$ adicionada al sistema 5.1 al cual también debe adicionarse la condición $X_d = K$.

La conclusión que establece que $\left(\frac{dX_b}{dX_c}\right)_{\sigma, X_d} = 0$ implica que $\left(\frac{dX_d}{dX_c}\right)_{\sigma, X_b} = 0$,

significa que si en un equilibrio bifásico binario en un corte de $X_d = \text{constante}$ existe un extremo local en X_b , entonces existe un extremo local en X_d , en un equilibrio bifásico binario en un corte a $X_b = \text{constante}$. En otras palabras, si existe el primer extremo local también existe el segundo. Hemos demostrado así. La existencia simultánea, o coexistencia, de extremos locales correspondientes a distintos cortes del equilibrio bifásico binario.

5.3 Obtención de las condiciones de extremo local correspondientes a puntos CCB, CCT y CCC.

Ahora aplicaremos la metodología desarrollada en la sección anterior, para obtener las condiciones de extremos locales correspondientes a los puntos CCB, CCT y CCC, los cuales fueron descriptos en el Capítulo 2. Además, demostraremos que un punto CCB coexiste con un punto CCC_P y que un punto CCT coexiste con un punto CCC_T.

Primero, vamos a obtener la condición de punto CCB. Entonces, si suponemos (ver ec. 5.3 y 5.45),

$$b = 2 \quad 5.54$$

$$c = 1 \quad 5.55$$

$$d = 3 \quad 5.56$$

Luego, introducimos tal especificación en la ec. 5.45:

$$\left(\frac{dX_2}{dX_1} \right)_{\sigma, X_3} = 0 \quad 5.57$$

Además, por la conclusión 5.53, también se cumple la restricción

$$\left(\frac{dX_3}{dX_1} \right)_{\sigma, X_2} = 0 \quad 5.58$$

Por la ecuación 5.3, observamos que,

$$X_2 = P \quad 5.59$$

$$X_1 = T \quad 5.60$$

$$X_3 = z_1 \quad 5.61$$

De las ecuaciones 5.57 y 5.59 a 5.61 obtenemos,

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\sigma, z_1} = 0 \quad 5.62$$

y de las ecuaciones 5.58 y 5.59 a 5.61, obtenemos,

$$\left(\frac{dz_1}{dT}\right)_{\sigma,P} = 0 \quad 5.63$$

La ecuación 5.62, corresponde a la condición de extremo local en presión en una isopleta ó punto CCB y la ecuación 5.63, corresponde a la condición de extremo local en composición en una isobara ó punto CCC_P.

Tanto para un punto CCB como para un punto CCC_P, la condición de extremo local se obtiene haciendo, $\det\left(J_{\bar{F}^{(4),\text{Red}}}^{(2,3)}\right) = 0$, obteniéndose la matriz $J_{\bar{F}^{(4),\text{Red}}}^{(2,3)}$ de eliminar de $J_{\bar{F}^{(4)}}$, las columnas correspondientes a X_2 y X_3 , es decir, a “ P ” y “ z_1 ”. Esto es (ver ec. 5.1),

$$J_{\bar{F}^{(4)}} = \begin{bmatrix} -\left(\frac{\partial h^z}{\partial T}\right)_{v_z, z_1} & 1 & -\left(\frac{\partial h^z}{\partial z_1}\right)_{v_z, T} & 0 & -\left(\frac{\partial h^z}{\partial v_z}\right)_{z_1, T} & 0 \\ -\left(\frac{\partial h^w}{\partial T}\right)_{v_w, w_1} & 1 & 0 & -\left(\frac{\partial h^w}{\partial w_1}\right)_{v_w, T} & 0 & -\left(\frac{\partial h^w}{\partial v_w}\right)_{w_1, T} \\ \left[\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^z}{\partial T}\right)_{v_z, z_1} \quad -\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^w}{\partial T}\right)_{v_w, w_1}\right] & 0 & \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^z}{\partial z_1}\right)_{v_z, T} & -\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^w}{\partial w_1}\right)_{v_w, T} & \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^z}{\partial v_z}\right)_{z_1, T} & -\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^w}{\partial v_w}\right)_{w_1, T} \\ \left[\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^z}{\partial T}\right)_{v_z, z_1} \quad -\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^w}{\partial T}\right)_{v_w, w_1}\right] & 0 & \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^z}{\partial z_1}\right)_{v_z, T} & -\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^w}{\partial w_1}\right)_{v_w, T} & \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^z}{\partial v_z}\right)_{z_1, T} & -\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^w}{\partial v_w}\right)_{w_1, T} \end{bmatrix} \quad 5.64$$

En la matriz previa, las columnas corresponden, respectivamente, a T , P , z_1 , w_1 , v_z y v_w . Eliminando las columnas correspondientes P y z_1 , las cuales, son las encerradas por la línea gruesa en la ec. 5.64 queda la matriz de 4x4 siguiente:

$$J_{\bar{F}^{(4)},\text{Red}}^{(P,z_1)} = \begin{bmatrix} -\left(\frac{\partial h^z}{\partial T}\right)_{v_z,z_1} & 0 & -\left(\frac{\partial h^z}{\partial v_z}\right)_{z_1,T} & 0 \\ -\left(\frac{\partial h^w}{\partial T}\right)_{v_w,w_1} & -\left(\frac{\partial h^w}{\partial w_1}\right)_{v_w,T} & 0 & -\left(\frac{\partial h^w}{\partial v_w}\right)_{w_1,T} \\ \left[\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^z}{\partial T}\right)_{v_z,z_1} - \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^w}{\partial T}\right)_{v_w,w_1}\right] & -\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^w}{\partial w_1}\right)_{v_w,T} & \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^z}{\partial v_z}\right)_{z_1,T} & \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^w}{\partial v_w}\right)_{w_1,T} \\ \left[\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^z}{\partial T}\right)_{v_z,z_1} - \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^w}{\partial T}\right)_{v_w,w_1}\right] & -\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^w}{\partial w_1}\right)_{v_w,T} & \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^z}{\partial v_z}\right)_{z_1,T} & \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^w}{\partial v_w}\right)_{w_1,T} \end{bmatrix} \quad 5.65$$

Finalmente, el determinante de $J_{\bar{F}^{(4)},\text{Red}}^{(P,z_1)}$, se acopla al sistema de ecuaciones 5.1 para dar:

$$\bar{F}_{CCB/CCC_P}^{(5)} = \begin{bmatrix} P - h(T, z_1, v_z) \\ P - h(T, w_1, v_w) \\ \ln \hat{f}_1(T, z_1, v_z) - \ln \hat{f}_1(T, w_1, v_w) \\ \ln \hat{f}_2(T, z_1, v_z) - \ln \hat{f}_2(T, w_1, v_w) \\ \det\left(J_{\bar{F}^{(4)},\text{Red}}^{(P,z_1)}\right) \end{bmatrix} = 0 \quad 5.66$$

El sistema 5.66, es un sistema de 5 ecuaciones y 6 variables, es decir, con un grado de libertad. Para obtener un punto CCB/CCC_P, debemos agregar una ecuación de especificación,

$$\bar{F}_{CCB/CCC_P}^{(6)} = \begin{bmatrix} P - h(T, z_1, v_z) & 5.67 \\ P - h(T, w_1, v_w) & 5.68 \\ \ln \hat{f}_1(T, z_1, v_z) - \ln \hat{f}_1(T, w_1, v_w) & 5.69 \\ \ln \hat{f}_2(T, z_1, v_z) - \ln \hat{f}_2(T, w_1, v_w) & 5.70 \\ \det\left(J_{\bar{F}^{(4)},\text{Red}}^{(P,z_1)}\right) & 5.71 \\ g(T, P, z_1, w_1, v_z, v_w) - K & 5.72 \end{bmatrix} = 0$$

donde la función “ g ” es la función de especificación y K es una constante.

En el contexto de isopleas, la búsqueda de un punto CCB implica definir la función “ g ” como $g(T, P, z_1, w_1, v_z, v_w) = z_1$ y K como el valor que se quiere que tenga z_1 . Si tal valor fuera, por ejemplo, 0.38, entonces la ec. 5.72 sería $[z_1 - 0.38=0]$. En el contexto de isobaras $g(T, P, z_1, w_1, v_z, v_w) = P$ y K tendría el valor deseado de presión. En la búsqueda de un punto CCC_P a una presión de, por ejemplo, 15.36 bar, la ec. 5.72 sería $[P - 15.36 = 0]$. En realidad, la variable especificada podría ser cualquier otra. En tal caso, una vez resuelto el sistema de ecs. 5.67 a 5.72, la solución obtenida, es decir los valores T^{sol} , P^{sol} , z_1^{sol} , w_1^{sol} , v_z^{sol} y v_w^{sol} serán las coordenadas de un punto CCB de la isoplea con $z_1 = z_1^{sol}$ y las de un punto CCC_P de una isobara con $P = P^{sol}$.

El sistema 5.67 a 5.72, es el que debe resolverse para un punto CCB/CCC_P. Enfatizamos, que la ecuación de especificación, no corresponde necesariamente a especificar “ P ” ó “ z_1 ”, sino, que puede especificarse cualquiera de las variables del sistema si lo que se pretende es computar una hiper-línea de puntos CCB (o puntos CCC_P), como veremos en el Capítulo 6, cuando desarrollemos los Métodos de Continuación Numérica (MCN).

Ahora, vamos a obtener la condición de extremo local, correspondiente a un punto CCT. Entonces, efectuamos la siguiente especificación (ver ecs. 5.3 y 5.45), la cual identifica a tres variables:

$$b = 1 \quad 5.73$$

$$c = 2 \quad 5.74$$

$$d = 3 \quad 5.75$$

Por la ecuación 5.3,

$$X_b = X_1 = T \quad 5.76$$

$$X_c = X_2 = P \quad 5.77$$

$$X_d = X_3 = z_1 \quad 5.78$$

Ahora imponemos la condición de CCT,

$$\left(\frac{dX_b}{dX_c}\right)_{\sigma, X_d} = \left(\frac{dX_1}{dX_2}\right)_{\sigma, X_3} = \left(\frac{dT}{dP}\right)_{\sigma, z_1} = 0 \quad 5.79$$

Por la ec. 5.53, la ec. 5.79 implica lo siguiente:

$$\left(\frac{dX_d}{dX_c}\right)_{\sigma, X_b} = \left(\frac{dX_3}{dX_2}\right)_{\sigma, X_1} = \left(\frac{dz_1}{dP}\right)_{\sigma, T} = 0 \quad 5.80$$

La ecuación 5.79, corresponde a la condición de extremo local en temperatura en una isopleta (punto CCT) y la ecuación 5.80, corresponde a la condición de extremo local en composición en una isoterma (punto CCC_T).

Tanto para un punto CCT como para un punto CCC_T, la condición de extremo local se obtiene, por la ecuación 5.40, haciendo, $\det\left(J_{\bar{F}^{(4)}, \text{Red}}^{(1,3)}\right) = \det\left(J_{\bar{F}^{(4)}, \text{Red}}^{(T, z_1)}\right) = 0$, el cual se obtiene de eliminar de $J_{\bar{F}^{(4)}}$ (ec. 5.64), las columnas correspondientes a X_1 y X_3 , es decir, a “ T ” y “ z_1 ”. Esto es:

$$J_{\bar{F}^{(4)}} = \begin{bmatrix} \left[\begin{array}{cc} -\left(\frac{\partial h^z}{\partial T}\right)_{v_z, z_1} & -\left(\frac{\partial h^w}{\partial T}\right)_{v_w, w_1} \\ \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^z}{\partial T}\right)_{v_z, z_1} & -\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^w}{\partial T}\right)_{v_w, w_1} \\ \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^z}{\partial T}\right)_{v_z, z_1} & -\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^w}{\partial T}\right)_{v_w, w_1} \end{array} \right] & 1 & \left[\begin{array}{c} -\left(\frac{\partial h^z}{\partial z_1}\right)_{v_z, T} \\ 0 \\ \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^z}{\partial z_1}\right)_{v_z, T} \\ \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^z}{\partial z_1}\right)_{v_z, T} \end{array} \right] & 0 & -\left(\frac{\partial h^z}{\partial v_z}\right)_{z_1, T} & 0 \\ & 1 & 0 & -\left(\frac{\partial h^w}{\partial w_1}\right)_{v_w, T} & 0 & -\left(\frac{\partial h^w}{\partial v_w}\right)_{w_1, T} \\ & 0 & \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^z}{\partial z_1}\right)_{v_z, T} & -\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^w}{\partial w_1}\right)_{v_w, T} & \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^z}{\partial v_z}\right)_{z_1, T} & -\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^w}{\partial v_w}\right)_{w_1, T} \\ & 0 & \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^z}{\partial z_1}\right)_{v_z, T} & -\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^w}{\partial w_1}\right)_{v_w, T} & \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^z}{\partial v_z}\right)_{z_1, T} & -\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^w}{\partial v_w}\right)_{w_1, T} \end{bmatrix}$$

5.81

Quedando la matriz reducida siguiente:

$$J_{\bar{F}^{(4)}, \text{Red}}^{(T, z_1)} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & -\left(\frac{\partial h^z}{\partial v_z}\right)_{z_1, T} & 0 \\ 1 & -\left(\frac{\partial h^w}{\partial w_1}\right)_{v_w, T} & 0 & -\left(\frac{\partial h^w}{\partial v_w}\right)_{w_1, T} \\ 0 & -\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^w}{\partial w_1}\right)_{v_w, T} & \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^z}{\partial v_z}\right)_{z_1, T} & \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1^w}{\partial v_w}\right)_{w_1, T} \\ 0 & -\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^w}{\partial w_1}\right)_{v_w, T} & \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^z}{\partial v_z}\right)_{z_1, T} & \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2^w}{\partial v_w}\right)_{w_1, T} \end{bmatrix}$$

5.82

Como para el caso anterior, el determinante de $J_{\bar{F}^{(4)}, \text{Red}}^{(T, z_1)}$ se acopla al sistema 5.1 para dar:

$$\bar{F}_{CCT/CCC_T}^{(5)} = \begin{bmatrix} P - h(T, z_1, v_z) \\ P - h(T, w_1, v_w) \\ \ln \hat{f}_1(T, z_1, v_z) - \ln \hat{f}_1(T, w_1, v_w) \\ \ln \hat{f}_2(T, z_1, v_z) - \ln \hat{f}_2(T, w_1, v_w) \\ \det\left(J_{\bar{F}^{(4)}, \text{Red}}^{(T, z_1)}\right) \end{bmatrix} = 0 \quad 5.83$$

Luego, para resolver un punto, se agrega una ecuación de especificación, como se explico para el caso CCB/CCC_P:

$$\bar{F}_{CCT/CCC_T}^{(6)} = \begin{bmatrix} P-h(T, z_1, v_z) \\ P-h(T, w_1, v_w) \\ \ln \hat{f}_1(T, z_1, v_z) - \ln \hat{f}_1(T, w_1, v_w) \\ \ln \hat{f}_2(T, z_1, v_z) - \ln \hat{f}_2(T, w_1, v_w) \\ \det \left(J_{\bar{F}^{(4)}, \text{Red}}^{(T, z_1)} \right) \\ g(T, P, z_1, w_1, v_z, v_w) - K \end{bmatrix} = 0 \quad 5.84$$

Un tercer caso podría ser, aquel en que el volumen molar v_z tiene un valor extremo local en una isobara. Teniendo en cuenta la ec. 5.3 escribimos:

$$\left(\frac{dX_5}{dX_1} \right)_{\sigma, X_2} = \left(\frac{dv_z}{dT} \right)_{\sigma, P} = 0 \quad 5.85$$

Lo que implica que:

$$\left(\frac{dX_2}{dX_1} \right)_{\sigma, X_5} = \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\sigma, v_z} = 0 \quad 5.86$$

Ambas condiciones se obtienen resolviendo, $\det \left(J_{\bar{F}^{(4)}, \text{Red}}^{(2,5)} \right) = \det \left(J_{\bar{F}^{(4)}, \text{Red}}^{(P, v_z)} \right) = 0$, es decir, del determinante de la matriz que se obtiene de eliminar las columnas correspondientes a “ P ” y “ v_z ” de la matriz $J_{\bar{F}_4}$. Luego, esta ecuación se adiciona, junto con una ecuación de especificación al sistema 5.1.

La ecuación 5.40 es simple y general para sistemas binarios bifásicos modelados con EdsE explícitas en presión y se puede usar para todo tipo de extremos locales en

diferentes tipos de proyecciones, esto es, a temperatura constante, presión constante, volumen molar de la fase w constante, etc.

Por otro lado, en la ec. 5.53 (coexistencia de extremos locales), la cual es válida si se satisface la ec. 5.51, se puede observar a tres variables involucradas X_b , X_c y X_d . Sin embargo, en la ecuación que determina la condición de extremo local (ecuación 5.51) no aparece el efecto de la variable X_c , pues solo se eliminan del jacobiano, $J_{\bar{F}^{(4)}}$, las

columnas correspondientes a las variables X_b y X_d . Esto significa que si se cumple, $\left(\frac{dX_b}{dX_c}\right)_{X_d} = 0$, entonces la variable X_c puede ser cualquiera mientras difiera de X_b y X_d .

Por ejemplo, si se cumple $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\sigma, z_1} = 0$ (punto CCB, ec. 5.62), entonces también se cumplirá lo siguiente:

$$\left(\frac{dP}{dw_1}\right)_{\sigma, z_1} = 0 \quad 5.87$$

$$\left(\frac{dP}{dv_z}\right)_{\sigma, z_1} = 0 \quad 5.88$$

$$\left(\frac{dP}{dv_w}\right)_{\sigma, z_1} = 0 \quad 5.89$$

Es decir, si existe un extremo local en Presión en el plano $(P-T)_z$, también existirán extremos locales en Presión en los planos $(P, w_1)_z$, $(P, v_z)_z$ y $(P, v_w)_z$, para la isopleta. Un caso análogo al de las ecs. 5.87, 5.88 y 5.89, es el ilustrado para el caso de un punto

CCT $\left[\left(\frac{dT}{dP}\right)_{\sigma, z_1} = 0\right]$, en la Figura 5.2].

Resumiendo, hemos alcanzado las siguientes conclusiones generales: la condición,

$$\det \left(J_{\bar{F}^{(4)}, \text{Red}}^{(b,d)} \right) = 0 \quad 5.46$$

implica que se cumplan las condiciones:

$$\left(\frac{dX_b}{dX_c} \right)_{\sigma, X_d} = 0 \quad 5.45$$

$$\left(\frac{dX_d}{dX_c} \right)_{\sigma, X_b} = 0 \quad 5.47$$

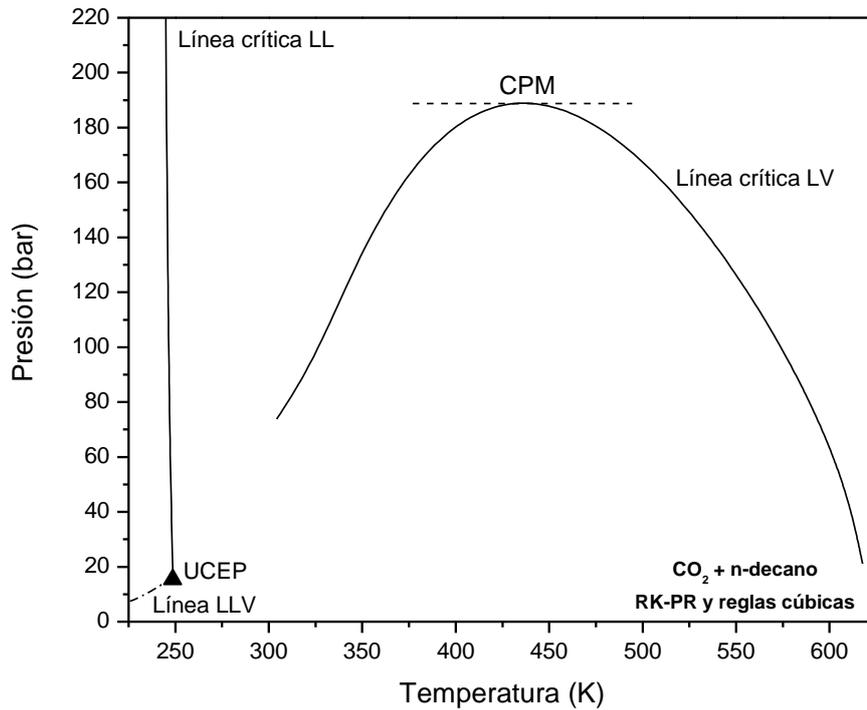
donde, $c=1 \dots 6$, pero $c \neq b$ y $c \neq d$

El hecho de que las ecuaciones 5.45 y 5.47 se satisfagan simultáneamente implica que dos extremos locales se dan simultáneamente (coexisten) estando, cada uno de ellos, localizado en distintos cortes de las superficies que separan la condición de homogeneidad de la de heterogeneidad.

5.4 Extremos locales en Diagramas de Fases Globales

En esta sección, vamos a aplicar la metodología desarrollada en la sección 5.2.1, respecto a la obtención de condición de extremo local, pero en el contexto de los Diagramas de Fases Globales. Por un lado, porque será objeto de aplicación en el parametrizado de ecuaciones de estado y, por otro lado, porque es una forma de mostrar la generalidad de los resultados obtenidos.

a)



b)

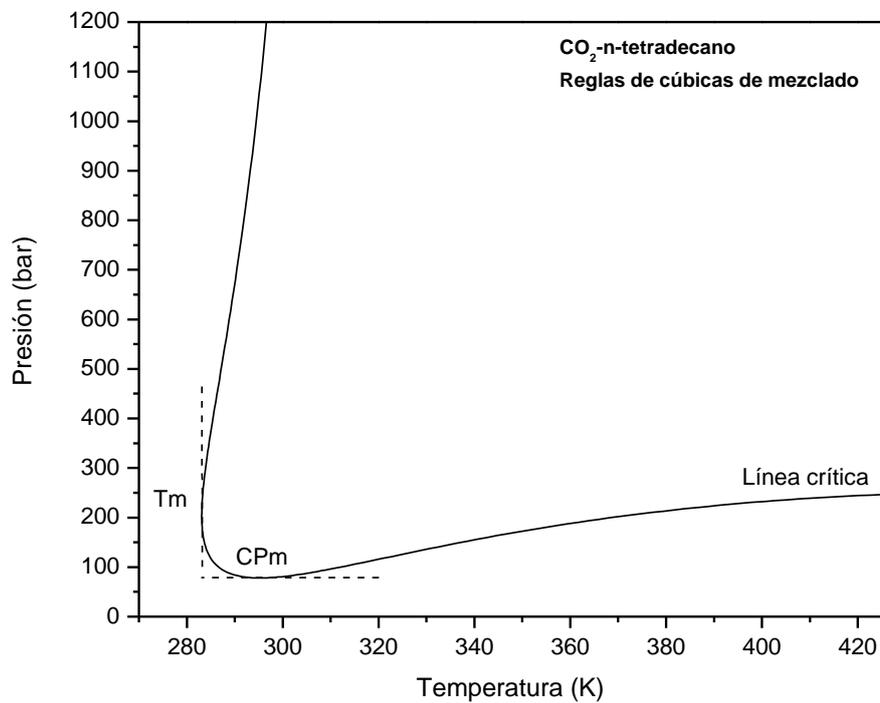


Figura 5.9. Ilustración de extremos locales en diagramas de fases Globales. a) Máximo local en presión en la línea crítica (CPM) en diagrama global tipo II. b) Mínimo local en presión en la (CPm) y mínimo local en temperatura (Tm) en la línea crítica en diagrama global tipo III.

En la Figura 5.9, se ilustran dos ejemplos, correspondientes a diagramas de fases globales diferentes, en donde aparecen extremos locales en las líneas críticas. En la Figura 5.9-a), en el plano P-T, se observa un máximo local en presión para la línea crítica en un diagrama global tipo II, denominado CPM [85] y en la Figura 5.9-b), en el plano P-T, se observa un mínimo local en presión y un mínimo local en temperatura, denominados CPm y Tm [12].

Como ya se ha discutido en trabajos anteriores [12, 85], estos y otros puntos clave son importantes, en el contexto del parametrizado de ecuaciones de estado, si se quiere asegurar la reproducción razonable del comportamiento global de fases. Por lo tanto, obtener las condiciones de extremo local que deben adicionarse a las condiciones críticas regulares en estos puntos es de utilidad en el modelado con ecuaciones de estado y en el estudio topológico de los diagramas de fases globales.

Entonces, aplicando la metodología desarrollada en la sección 5.2.1, para obtener la condición de extremo local, en la línea crítica, primero planteamos el sistema de ecuaciones críticas:

$$\bar{F}_{PC}^{(3)} = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial z_1} \right)_{T,P} \\ \left(\frac{\partial^2 \ln \hat{f}_1}{\partial z_1^2} \right)_{T,P} \\ P - h(T, z_1, v) \end{bmatrix} = 0 \quad 5.90$$

Cuyas variables son las siguientes:

$$\bar{X} = \begin{bmatrix} T \\ P \\ z_1 \\ v \end{bmatrix} \quad 5.91$$

donde $\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial z_1}\right)_{T,P}$ es la derivada del logaritmo de la fugacidad del compuesto 1

respecto a la fracción molar del compuesto 1 y $\left(\frac{\partial^2 \ln \hat{f}_1}{\partial z_1^2}\right)_{T,P}$ es la derivada segunda del

logaritmo de la fugacidad del compuesto 1 respecto a la fracción molar del compuesto 1.

Ambas derivadas, son funciones explícitas de T , z_1 y v . En la tercer ecuación, $h(T, z_1, v)$ corresponde a la ecuación de estado explícita en presión. Las tres ecuaciones igualadas a cero corresponden a las condiciones de punto crítico binario. El sistema 5.90 tiene 3 ecuaciones y 4 variables. En conclusión, un punto crítico tiene un grado de libertad.

El siguiente paso, consiste en obtener el Jacobiano (matriz de derivadas parciales de las funciones respecto a las variables) del vector $\bar{F}_{PC}^{(3)}$,

$$J_{\bar{F}_{PC}^{(3)}} = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial z_1}\right)_{P,T}\right)_{v,z_1} & 0 & \left(\frac{\partial}{\partial z_1} \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial z_1}\right)_{P,T}\right)_{v,T} & \left(\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial z_1}\right)_{P,T}\right)_{z_1,T} \\ \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial^2 \ln f_1}{\partial z_1^2}\right)_{P,T}\right)_{v,z_1} & 0 & \left(\frac{\partial}{\partial z_1} \left(\frac{\partial^2 \ln f_1}{\partial z_1^2}\right)_{P,T}\right)_{v,T} & \left(\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial^2 \ln f_1}{\partial z_1^2}\right)_{P,T}\right)_{z_1,T} \\ -\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{v,z_1} & 1 & -\left(\frac{\partial h}{\partial z_1}\right)_{v,T} & -\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_{z_1,T} \end{bmatrix}$$

5.92

Como el sistema 5.90, posee un único grado de libertad, se debe extraer una única columna del $J_{\bar{F}_{PC}^{(3)}}$ al efecto de encontrar un extremo local. La eliminación de una sola columna hace que quede un sistema cuadrado. Esto significa, que la condición de extremo local que se obtenga, no estará bajo ninguna restricción que implique mantener constante a alguna de las variables del vector \bar{X} . Sin embargo, y sin entrar en demasiados detalles, se podría decir que sí existen variables adicionales que se mantienen constantes, lo que permitiría establecer equivalencias de extremos locales.

Estos son los parámetros de interacción u otros parámetros del modelo. Desde un punto de vista matemático, los parámetros de interacción, son variables indistinguibles del resto de las otras variables. Desde el punto de vista habitual de la termodinámica del equilibrio entre fases, es evidente que no se consideran de la misma manera que el resto de las variables. Por ejemplo, para obtener la condición de T_m (ver Figura 5.9-b), es decir, $\left(\frac{dT}{dP}\right)_{CC} = 0$, en donde el subíndice CC indica “condición crítica”, tenemos que extraer la columna correspondiente a T de la matriz de la ec. 5.92, es decir la primera columna, obteniendo la matriz cuadrada:

$$J_{\bar{F}_{PC}^{(3)}}^T = \begin{bmatrix} 0 & \left(\frac{\partial}{\partial z_1} \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial z_1}\right)_{P,T}\right)_{v,T} & \left(\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial z_1}\right)_{P,T}\right)_{z_1,T} \\ 0 & \left(\frac{\partial}{\partial z_1} \left(\frac{\partial^2 \ln f_1}{\partial z_1^2}\right)_{P,T}\right)_{v,T} & \left(\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial^2 \ln f_1}{\partial z_1^2}\right)_{P,T}\right)_{z_1,T} \\ 1 & -\left(\frac{\partial h}{\partial z_1}\right)_{v,T} & -\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_{z_1,T} \end{bmatrix} \quad 5.93$$

Luego, obtenemos el determinante, a partir del tercer elemento de la 1ª columna:

$$\det(J_{\bar{F}_{PC}^{(3)}}^T) = \left(\frac{\partial}{\partial z_1} \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial z_1}\right)_{P,T}\right)_{v,T} \left(\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial^2 \ln f_1}{\partial z_1^2}\right)_{P,T}\right)_{z_1,T} - \left(\frac{\partial}{\partial z_1} \left(\frac{\partial^2 \ln f_1}{\partial z_1^2}\right)_{P,T}\right)_{v,T} \left(\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial z_1}\right)_{P,T}\right)_{z_1,T} = 0 \quad 5.94$$

En conclusión:

$$\text{Si } \left(\frac{dT}{dP}\right)_{CC} = 0 \text{ entonces } \det(J_{\bar{F}_{PC}^{(3)}}^T) = 0 \quad 5.95$$

La condición que involucra al determinante se adiciona al sistema original (5.90), quedando:

$$\bar{F}_{Tm}^{(4)} = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial z_1} \right)_{T,P} \\ \left(\frac{\partial^2 \ln \hat{f}_1}{\partial z_1^2} \right)_{T,P} \\ P - h(T, z_1, v) \\ \det(J_{\bar{F}_{PC}}^T)(T, z_1, v) \end{bmatrix} = 0 \quad \begin{array}{l} 5.96 \\ 5.97 \\ 5.98 \\ 5.99 \end{array}$$

donde la matriz de la ec. 5.99 está dada por la ec. 5.93.

Para el caso de extremo local en presión en la línea crítica, tanto para CPM como para CPm, se resuelve un sistema de ecuaciones que difiere del sistema de ecs. 5.96 a 5.99 sólo en la última ecuación. La condición adicional se obtendrá, como primer paso, de eliminar del $J_{\bar{F}_{PC}}^{(3)}$, la segunda columna, de obtener la expresión del determinante y de igualarla a cero. En definitiva, según la columna que se elimine del Jacobiano $J_{\bar{F}_{PC}}^{(3)}$ es la condición de extremo local que obtendremos en la línea crítica. Luego, se adiciona la condición de extremo local al sistema original que resuelve un punto crítico (5.90).

Por otro lado, se observa que el sistema de ecuaciones 5.96 a 5.99, posee cero grados de libertad, es decir, los puntos críticos que son extremos locales de una línea crítica son invariantes.

Otro posible extremo que podemos encontrar en un diagrama global, es un extremo local en composición en la línea LLV, como se muestra en la Figura 5.10, en el plano Temperatura-fracción molar de alcano, para el caso de un sistema agua + n-alcano. Las líneas corresponden a las fases ricas en alcano.

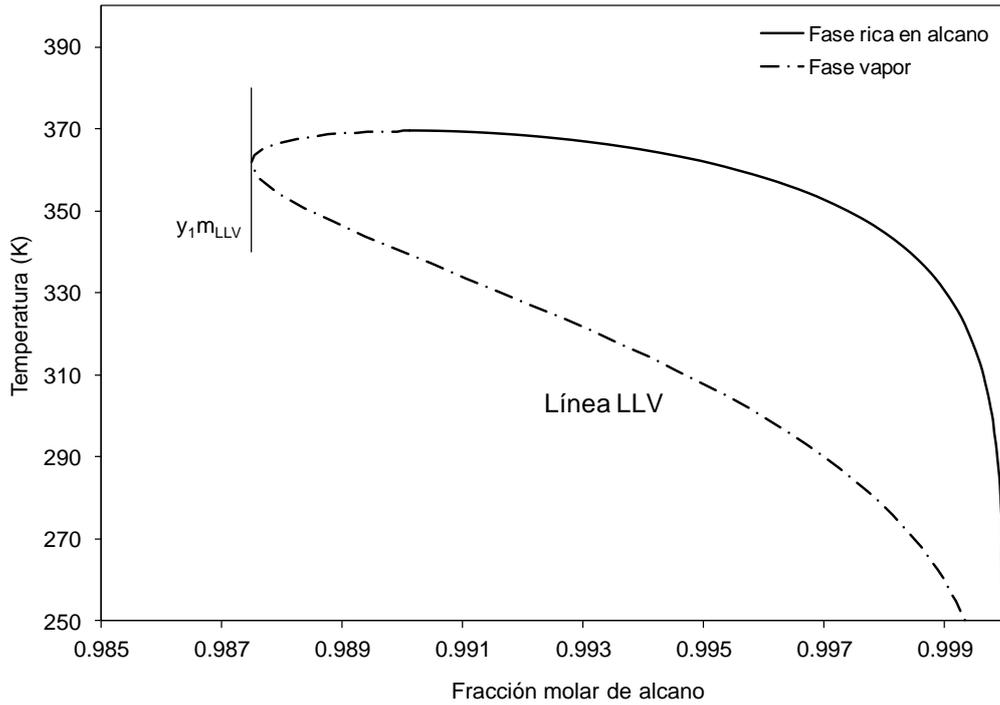


Figura 5.10. Ilustración de extremo local en fracción de un componente en fase vapor (y_{1mLLV}), en la línea LLV en el plano T-x-y para un sistema agua + n-alcano. Solo se muestran dos de las fases en equilibrio (fases ricas en n-alcano).

Entonces, primero planteamos las ecuaciones que definen un equilibrio trifásico binario,

$$\bar{F}_{LLV}^{(7)} = \begin{bmatrix} \ln \hat{f}_1(T, x_1, v_x) - \ln \hat{f}_1(T, y_1, v_y) \\ \ln \hat{f}_2(T, x_1, v_x) - \ln \hat{f}_2(T, y_1, v_y) \\ \ln \hat{f}_1(T, y_1, v_y) - \ln \hat{f}_1(T, w_1, v_w) \\ \ln \hat{f}_2(T, y_1, v_y) - \ln \hat{f}_2(T, w_1, v_w) \\ P - h(T, x_1, v_x) \\ P - h(T, y_1, v_y) \\ P - h(T, w_1, v_w) \end{bmatrix} = 0 \quad 5.100$$

El sistema 5.100, tiene 7 ecuaciones y 8 variables, es decir, un grado de libertad. Repetimos el mismo procedimiento que para los casos anteriores, respecto a puntos críticos, es decir, obtenemos el Jacobiano y removemos la columna correspondiente a la fracción molar y_1 (es decir, a la variable que alcanza un extremo local) para luego obtener el determinante que igualado a cero implica la condición de extremo local en composición. Así, obtenemos el sistema cuadrado siguiente, el cual debe ser resuelto para encontrar el punto invariante de eq. LLV en que y_1 se encuentra en un extremo local:

$$\bar{F}_{LLV, y_1 m}^{(8)} = \begin{bmatrix} \ln \hat{f}_1(T, x_1, v_x) - \ln \hat{f}_1(T, y_1, v_y) \\ \ln \hat{f}_2(T, x_1, v_x) - \ln \hat{f}_2(T, y_1, v_y) \\ \ln \hat{f}_1(T, y_1, v_y) - \ln \hat{f}_1(T, w_1, v_w) \\ \ln \hat{f}_2(T, y_1, v_y) - \ln \hat{f}_2(T, w_1, v_w) \\ P - h(T, x_1, v_x) \\ P - h(T, y_1, v_y) \\ P - h(T, w_1, v_w) \\ \text{Det}(J_{\bar{F}_{LLV}^{(7)}}^{y_1})(T, x_1, y_1, w_1, v_x, v_y, v_w) \end{bmatrix} = 0 \quad 5.101$$

5.5 Conclusiones

En este capítulo, se desarrolló una metodología, basada en derivación implícita, que, por un lado, permite demostrar la existencia simultánea (o coexistencia) de extremos locales correspondientes a distintos cortes del equilibrio bifásico binario, por ejemplo, los pares de extremos locales CCB/CCC_P y los pares de extremos locales CCT/CCC_T. Por otro lado, nos permitió (y nos permite) obtener, de forma simple, la condición de extremo local de otras hiper-línea de equilibrio, como por ejemplo, en la hiper-línea crítica o la hiper-línea LLV.

Cabe destacar que esta metodología posee un potencial de aplicación a otros tipos de hiper-línea de equilibrio, no solo en mezclas binarias sino en mezclas multicomponente, ya que, en principio, es válida y general para cualquier sistema de ecuaciones.

CAPÍTULO 6

Algoritmos de cálculo de hiper-líneas de equilibrio en sistemas binarios

6.1 Introducción

En este capítulo de tesis, se presenta la metodología seguida para la construcción de las hiper-líneas de equilibrio entre fases. Esta incluye, por un lado, el método numérico utilizado para el cálculo de las hiper-líneas, el cual se basa en los métodos de continuación numérica (MCN). Por otro lado, incluye la identificación y cálculo de los puntos de iniciación/terminación de las hiper-líneas, es decir, de los puntos terminales.

Como ya hemos visto en varios capítulos, la termodinámica del equilibrio entre fases provee las ecuaciones que permiten describir matemáticamente las diversas situaciones de equilibrio de un dado material. Todo punto de equilibrio está representado por un sistema no lineal de ecuaciones algebraicas. El número de grados de libertad de tal sistema puede conocerse rápidamente aplicando la llamada Regla de las Fases de Gibbs (Capítulo 2, sección 2.1). Con frecuencia se imponen valores fijos para todos los grados de libertad excepto uno. Ello define una hiper-línea en un espacio multidimensional. Ejemplos de tales hiper-líneas son, para el caso de mezclas de dos compuestos químicos (sistemas binarios), las siguientes: isotermas de equilibrio líquido-vapor, isobaras de equilibrio líquido-líquido, líneas de equilibrio líquido-líquido-vapor, líneas críticas, líneas de equilibrio sólido-líquido-vapor, etc. Las hiper-líneas de interés pueden tener un comportamiento altamente no lineal. Las mismas con frecuencia se calculan en forma incompleta en la literatura. Ello se debe al uso de métodos numéricos enfocados en el cálculo de puntos individuales (ej. Método de Newton-Raphson) sin aprovecharse en forma inteligente la información que un dado punto (convergiendo) de la hipercurva contiene, para facilitar el cómputo del siguiente punto de la misma.

Tal aprovechamiento es característico de los llamados métodos de continuación numérica (MCN), cuyo uso es habitual en nuestro grupo de investigación [7-10, 12-13, 15, 17-19, 25, 96-99] pero no lo es en general en la comunidad de investigadores de la termodinámica del equilibrio entre fases.

Una excelente descripción de los métodos de continuación, se puede encontrar en Seydel [42]. Allí, plantea y define las principales características de los mismos. Si se quiere profundizar aún más, se puede consultar el trabajo de Allgower [95]. El prefijo “hiper” en esta tesis significa “existente en el espacio multidimensional”.

6.2 Cálculo de hiper-líneas Criocondensar y Criocondenterm

En el capítulo 5, se definieron los sistemas de ecuaciones que determinan la condición de extremo local para diferentes envolventes de fases en equilibrio, es decir, las condiciones de puntos CCB/CCC_P y CCT/CCC_T (sistemas de ecuaciones 5.66 para punto CCB y sistema de ecuaciones 5.83 para punto CCT). Ambos sistemas de ecuaciones, poseen un grado de libertad, es decir, para resolver un punto, debemos especificar alguna de las variables del sistema (sistemas de ecuaciones 5.67-5.72 para un punto CCB y sistema de ecuaciones 5.84 para un punto CCT).

Uno de los objetivos propuestos en esta tesis, consiste en construir eficientemente líneas (o hiper-líneas) de puntos de extremos locales (CCB/CCT) en todo el rango de existencia de las mismas con el fin de analizar su comportamiento para una variedad de casos diferentes. Por lo tanto, en esta sección desarrollaremos una descripción del método de cálculo empleado, basado en los métodos de continuación. Estos tipos de métodos ya han sido implementados para otras hiper-líneas por Cismondi y col. [12, 17-19, 97] por Rodríguez-Reartes y col. [7, 10, 99] y recientemente por Pisoni y col. [25-26]. Además, los MCN son la base de los algoritmos implementados en GPEC (Global Phase Equilibrium Calculations) un software que computa diagramas globales de fases y diferentes cortes (isotermas, isobaras e isopletras) en sistemas binarios.

Como se dijo anteriormente, en los sistemas 5.66 y 5.83, debemos especificar una variable, para poder resolver un punto. Como ambos sistemas son análogos, es decir, solo cambia la ecuación que implica la condición de extremo local, utilizaremos el siguiente sistema de ecuaciones genérico, el cual engloba a los casos CCB/CCC_P y CCT/CCC_T

$$\bar{F}_{r,q}^{(5)} = \begin{bmatrix} P - h(T, z_1, v_z) & 6.1 \\ P - h(T, w_1, v_w) & 6.2 \\ \ln \hat{f}_1(T, z_1, v_z) - \ln \hat{f}_1(T, w_1, v_w) & 6.3 \\ \ln \hat{f}_2(T, z_1, v_z) - \ln \hat{f}_2(T, w_1, v_w) & 6.4 \\ \det \left(J_{\bar{F}^{(4)}, \text{Red}}^{(r,q)} \right) & 6.5 \end{bmatrix} = 0$$

Donde, $\bar{F}_{r,q}^{(5)}$ es el sistema de ecuaciones que define un extremo local en la variable r , dejando constante la variable q y $\det \left(J_{\bar{F}^{(4)}, \text{Red}}^{(r,q)} \right)$, es el determinante del jacobiano reducido que resulta de eliminar las columnas r y q del jacobiano 5.81. Este último jacobiano es el del vector de funciones con componentes idénticas a las cuatro primeras del vector de funciones que aparece en las ecs. 6.1 a 6.5. Por su parte, P es la presión absoluta, T la temperatura absoluta, z_1 y v_z son, respectivamente, la fracción molar del compuesto 1 (liviano) y el volumen molar en fase saturada y w_1 y v_w son la fracción molar del compuesto 1 (liviano) y volumen molar en la fase incipiente, respectivamente.

Cabe hacer aquí una aclaración: en la implementación del algoritmo de cálculo, se eligió usar a la variable w_2 en lugar de la variable w_1 , es decir, el sistema considerado realmente surge de reemplazar en el sistema de ecs. 6.1 a 6.5 w_1 por $(1-w_2)$. Por otro lado, todas las variables se escalaron logarítmicamente, con el fin de robustecer el algoritmo, principalmente en los casos en que determinadas variables, como por ejemplo w_2 , adoptan valores muy bajos. Sin embargo, podrían sugerirse maneras más apropiadas de especificación según el rango de condiciones, es decir, si el cálculo de la

hiper-línea comienza en el punto crítico del compuesto pesado [2] (ver sección 6.3), lo conveniente sería especificar $\ln(z_1)$ o bien $\ln(w_1)$ ya que si se utiliza z_2 y w_2 , estos tendrán valores cercanos a 1 ($z_2 \approx 1$ y $w_2 \approx 1$), lo cual, podría generar errores significativos de redondeo (al respecto, consultar [78]).

Entonces, escalando logarítmicamente, se tiene:

$$T^* = \ln(T), P^* = \ln(P), z_1^* = \ln(z_1), w_2^* = \ln(w_2), v_z^* = \ln(v_z), v_w^* = \ln(v_w) \quad 6.6$$

Notar que, por ejemplo, la ecuación $P - h(T, z_1, v_z) = 0$ es equivalente a la ecuación $\ln P - \ln h(T, z_1, v_z) = 0$.

Al utilizar escalado logarítmico de las variables, el sistema 6.1 a 6.5, se reescribe como sigue:

$$\bar{F}_{r,q}^{(5)} = \begin{bmatrix} P^* - \ln h(\exp(T^*), \exp(z_1^*), \exp(v_z^*)) \\ P^* - \ln h(\exp(T^*), 1 - \exp(w_2^*), \exp(v_w^*)) \\ \ln \hat{f}_1(\exp(T^*), \exp(z_1^*), \exp(v_z^*)) - \ln \hat{f}_1(\exp(T^*), 1 - \exp(w_2^*), \exp(v_w^*)) \\ \ln \hat{f}_2(\exp(T^*), \exp(z_1^*), \exp(v_z^*)) - \ln \hat{f}_2(\exp(T^*), 1 - \exp(w_2^*), \exp(v_w^*)) \\ \det(J_{\bar{F}^{4, \text{Red}}}^{(r,q)})(\exp(T^*), \exp(z_1^*), 1 - \exp(w_2^*), \exp(v_z^*), \exp(v_w^*)) \end{bmatrix} = 0 \quad 6.7$$

El vector de variables del sistema **6.7** es el siguiente:

$$\bar{X} = [T^* \ P^* \ z_1^* \ w_2^* \ v_z^* \ v_w^*]^T = [X_1 \ X_2 \ X_3 \ X_4 \ X_5 \ X_6]^T \quad 6.8$$

El determinante $\det(J_{\bar{F}^{(4)}, \text{Red}}^{(r,q)})$, es también función en general de T^* , P^* , z_1^* , w_2^* , v_z^* y v_w^* , ya que se obtiene de una matriz que contiene las derivadas parciales de las funciones sistema de ecuaciones 5.1 (condiciones de equilibrio bifásico), pero la estructura de tal sistema hace que el determinante no dependa de P^* .

Hasta aquí, sólo hemos reescrito el sistema original en términos de variables escaladas. Ahora, el siguiente paso consiste en agregar al sistema de ecuaciones 6.7, una ecuación de especificación, quedando como sigue:

$$\bar{F}_{r,q}^{(6)} = \begin{bmatrix} P^* - \ln h(\exp(T^*), \exp(z_1^*), \exp(v_z^*)) \\ P^* - \ln h(\exp(T^*), 1 - \exp(w_2^*), \exp(v_w^*)) \\ \ln \hat{f}_1(\exp(T^*), \exp(z_1^*), \exp(v_z^*)) - \ln \hat{f}_1(\exp(T^*), 1 - \exp(w_2^*), \exp(v_w^*)) \\ \ln \hat{f}_2(\exp(T^*), \exp(z_1^*), \exp(v_z^*)) - \ln \hat{f}_2(\exp(T^*), 1 - \exp(w_2^*), \exp(v_w^*)) \\ \det(J_{\bar{F}^{(4)}, \text{Red}}^{(r,q)})(\exp(T^*), \exp(z_1^*), 1 - \exp(w_2^*), \exp(v_z^*), \exp(v_w^*)) \\ g_{Spec}(T^*, P^*, z_1^*, w_2^*, v_z^*, v_w^*) - S_{Spec} \end{bmatrix} = 0 \quad 6.9$$

En donde en la última ecuación, la ecuación de especificación, g_{Spec} , se denomina “función de especificación” y se define como,

$$g_{Spec} = K_T T^* + K_P P^* + K_{z_1} z_1^* + K_{w_2} w_2^* + K_{v_z} v_z^* + K_{v_w} v_w^* + K_{z_1, w_2} [1 - \exp(w_2^*) - \exp(z_1^*)] + K_{v_w, v_z} (v_w^* - v_z^*) \quad 6.10$$

donde:

$$K_j \in \{0,1\} \quad \forall j \quad \text{y} \quad \sum K_j = 1 \quad 6.11$$

Por otro lado, el parámetro S_{Spec} se denomina “parámetro de especificación”. Cada K_j puede tomar el valor 0 ó 1 y la suma de todos los K_j debe ser igual a 1, por lo que, cuando se resuelve un punto CCB o CCT, g_{Spec} tiene la expresión de sólo uno de sus términos (especificación elegida). Según las ecuaciones 6.10 y 6.11, las especificaciones posibles o bien involucran a una única variable o bien a una diferencia entre fracciones molares o entre los logaritmos de los volúmenes molares de las fases. Estas últimas dos especificaciones son convenientes para evitar la solución trivial. En la Tabla 6.1, se muestran cuáles fueron las funciones de especificación usadas para calcular las líneas CCB y CCT en este trabajo.

Tabla 6.1. Funciones de especificación usada en este trabajo para el cálculo de líneas CCB y CCT. NS: Número de especificación.

NS	g_{Spec}
0	$1 - \exp(w_2^*) - \exp(z_1^*) = 1 - w_2 - z_1$
1	z_1^*
2	w_2^*
3	v_z^*
4	v_w^*
5	T^*
6	P^*
7	$v_w^* - v_z^* = \ln v_w - \ln v_z$

Por ejemplo, si se quiere computar un punto CCB (ó CCT) a 300 K, se establece $K_T = 1$, $K_P = 0$, $K_{z_1} = 0$, $K_{w_2} = 0$, $K_{v_z} = 0$, $K_{v_w} = 0$, $K_{z_1, w_2} = 0$, $K_{v_w, v_z} = 0$, es decir, $g_{Spec} = T^* = \ln(T)$ y se impone $S_{Spec} = \ln(300 \text{ K})$. De esta manera, el sistema 6.9 queda totalmente especificado, ya que el número de ecuaciones y variables es el mismo.

Notar que, además de poder especificarse alguna de las variables del sistema (NS de 1 a 6), también se agregaron como posibles especificaciones, la diferencia entre las fracciones molares del compuesto 1 en cada fase (saturada e incipiente) y la diferencia entre los logaritmos de los volúmenes molares en cada fase (saturada e incipiente). Como explicaremos luego, estas especificaciones son útiles y apropiadas cuando las fases saturada e incipiente de un punto de equilibrio bifásico son parecidas, es decir, tienen valores similares en composición y volumen.

Por otro lado, si bien, el hecho de que estemos hablando del cálculo de un punto CCB ó CCT, hace pensar que siempre se debe especificar $\ln(z_1)$, por estar estos puntos asociados a isopletas, en realidad, podemos especificar cualquiera de las variables ó relación entre ellas.

Para resolver el sistema 6.9, se utiliza el método de Newton multidimensional.

$$J_{\bar{F}_{r,q}^{(6)}} \left[\Delta T^* \quad \Delta P^* \quad \Delta z_1^* \quad \Delta w_2^* \quad \Delta v_z^* \quad \Delta v_w^* \right]^T + \bar{F}_{r,q}^{(6)} = 0 \quad 6.12$$

donde Δ indica diferencias entre estimaciones sucesivas del vector raíz del sistema 6.9. El jacobiano $J_{\bar{F}_{r,q}^{(6)}}$, está compuesto por el jacobiano correspondiente al sistema de ecuaciones de equilibrio bifásico (5.1) $J_{\bar{F}^{(4)}}$, aumentado por el jacobiano de la función $\det(J_{\bar{F}^{(4)}, Red}^{(r,q)})(\exp(T^*), \exp(z_1^*), 1 - \exp(w_2^*), \exp(v_z^*), \exp(v_w^*))$ y por el jacobiano de la función de especificación 6.10.

De forma genérica el jacobiano del sistema de ecuaciones 6.9 es:

$$J_{\bar{F}^{(6)}} = \begin{bmatrix} -\left(\frac{\partial \ln h}{\partial T^*}\right)_{v_z^*, z_1^*} & 1 & -\left(\frac{\partial \ln h}{\partial z_1^*}\right)_{T^*, v_z^*} & 0 & -\left(\frac{\partial \ln h}{\partial v_z^*}\right)_{T^*, z_1^*} & 0 \\ -\left(\frac{\partial \ln h}{\partial T^*}\right)_{w_2^*, v_w^*} & 1 & 0 & -\left(\frac{\partial \ln h}{\partial w_2^*}\right)_{T^*, v_w^*} & 0 & -\left(\frac{\partial \ln h}{\partial v_w^*}\right)_{T^*, w_2^*} \\ \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial T^*}\right)_{v_z^*, z_1^*} & -\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial T^*}\right)_{w_2^*, v_w^*} & 0 & \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial z_1^*}\right)_{T^*, v_z^*} & -\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial w_2^*}\right)_{T^*, v_w^*} & \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial v_z^*}\right)_{T^*, z_1^*} & -\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial v_w^*}\right)_{T^*, w_2^*} \\ \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial T^*}\right)_{v_z^*, z_1^*} & -\left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial T^*}\right)_{w_2^*, v_w^*} & 0 & \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial z_1^*}\right)_{T^*, v_z^*} & -\left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial w_2^*}\right)_{T^*, v_w^*} & \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial v_z^*}\right)_{T^*, z_1^*} & -\left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial v_w^*}\right)_{T^*, w_2^*} \\ \left(\frac{\partial \det(J_{\bar{F}^4, \text{Red}}^{(r,q)})}{\partial T^*}\right)_{z_1^*, w_2^*, v_z^*, v_w^*} & 0 & \left(\frac{\partial \det(J_{\bar{F}^4, \text{Red}}^{(r,q)})}{\partial z_1^*}\right)_{T^*, v_z^*} & \left(\frac{\partial \det(J_{\bar{F}^4, \text{Red}}^{(r,q)})}{\partial w_2^*}\right)_{T^*, v_w^*} & \left(\frac{\partial \det(J_{\bar{F}^4, \text{Red}}^{(r,q)})}{\partial v_z^*}\right)_{T^*, z_1^*} & \left(\frac{\partial \det(J_{\bar{F}^4, \text{Red}}^{(r,q)})}{\partial v_w^*}\right)_{T^*, w_2^*} \\ K_T & K_P & K_{z_1} - K_{z_1, w_2} \exp(z_1^*) & K_{w_2} - K_{z_1, w_2} \exp(w_2^*) & K_{v_z} - K_{v_w, v_z} & K_{v_w} + K_{v_w, v_z} \end{bmatrix}$$

6.13

donde las columnas contienen derivadas parciales con respecto a T^* , P^* , z_1^* , w_2^* , v_z^* y v_w^* , respectivamente, y en ese orden. La fila 6 del jacobiano 6.13 corresponde a las derivadas parciales de la función de especificación g_{Spec} . Por lo tanto, el valor de la derivada parcial con respecto a una dada variable dependerá de qué se haya especificado para resolver el sistema 6.9. Si se especifica el valor de alguna de las variables del sistema (NS=1 a 6 [Tabla 6.1]), entonces $J_{6, \text{NS}}=1$ y $J_{6, i}=0$ para $i \neq \text{NS}$. Si se especifica $v_w^* - v_z^*$, (i.e., NS=7 en la Tabla 6.1), entonces $J_{6,5}=-1$ y $J_{6,6}=1$ y $J_{6,1}=J_{6,2}=J_{6,3}=J_{6,4}=0$. Si se especifica $1 - \exp(w_2^*) - \exp(z_1^*)$ (i.e., NS=0), entonces, $J_{6,3} = -\exp(z_1^*)$ y $J_{6,4} = -\exp(w_2^*)$ y $J_{6,1}=J_{6,2}=J_{6,5}=J_{6,6}=0$.

Hasta aquí, se desarrollaron las condiciones matemáticas y la metodología para el cálculo de un punto aislado CCB o CCT. Lo distintivo en este trabajo, además, fue la aplicación de un método automatizado e inteligente para el cálculo de líneas CCB y CCT completas con mínima intervención por parte del usuario. Esto se logró gracias a la utilización de un método de continuación numérica. Los métodos de continuación numérica permiten, una vez que se convergió un punto, por un lado, predecir adecuadamente el siguiente punto de la hiper-línea en construcción y, por otro lado, determinar cuál es la mejor especificación para el cálculo del mismo. Gracias a estas características, con los métodos de continuación numérica se pueden calcular curvas altamente no lineales, como es el caso de las líneas CCB y CCT. Esto se logra con el

cálculo directo del vector de sensitividades $\left(\frac{dX}{dS_{Spec}} \right)$. Para esto, se resuelve el siguiente

sistema de ecuaciones:

$$J_{\bar{F}_{r,q}^{(6)}} \left(\frac{d\bar{X}}{dS_{Spec}} \right) + \frac{\partial \bar{F}_{r,q}^{(6)}}{\partial S_{Spec}} = 0 \quad 6.14$$

Para este caso particular, el sistema 6.14 es:

$$J_{\bar{F}_{r,q}^{(6)}} \left[\frac{dT^*}{dS_{Spec}} \quad \frac{dP^*}{dS_{Spec}} \quad \frac{dz_1^*}{dS_{Spec}} \quad \frac{dw_2^*}{dS_{Spec}} \quad \frac{dv_z^*}{dS_{Spec}} \quad \frac{dv_w^*}{dS_{Spec}} \right]^T + [0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad -1]^T = 0 \quad 6.15$$

El vector de sensitividades da información sobre como varía cada variable del sistema con respecto a “ S_{Spec} ”, o sea, al parámetro de especificación, cuando nos movemos por la hiper-línea definida por el sistema 6.9.

Aquí deberíamos decir que los valores de las derivadas contenidas en el vector de sensitividades son las que permiten seleccionar la variable a especificar para computar el siguiente punto de la línea CCB o CCT. Sin embargo, tal vector no contempla todas las especificaciones posibles, como se muestra en la Tabla 6.1. La ecuación 6.10 agrega dos posibles especificaciones adicionales que tienen que ver con diferencias entre variables.

La sensibilidad de $(v_w^* - v_z^*)$ con respecto a S_{spec} se calcula por simple sustracción

$$\frac{dX_6}{dS_{Spec}} - \frac{dX_5}{dS_{Spec}} \quad (\text{ver ec. 6.8}) \quad \text{y de la } 1 - \exp(w_2^*) - \exp(z_1^*) \quad \text{como}$$

$$\left[1 - \exp(w_2^*)\right] \frac{dX_4}{dS_{Spec}} - \exp(z_1^*) \frac{dX_3}{dS_{Spec}}.$$

En realidad las especificaciones no convencionales podrían manejarse en forma más sistemática agregando, al sistema 6.9, las siguientes ecuaciones definitorias de dos nuevas variables (u^* y q^*): $u^* - (1 - \exp w_2^* - \exp z_1^*) = 0$ y $q^* - (v_w^* - v_z^*) = 0$, con lo cual

aparecerán dos componentes de sensibilidades: $\frac{du^*}{dS_{Spec}}$ y $\frac{dq^*}{dS_{Spec}}$.

El vector de sensibilidades se utiliza con dos fines:

- 1) Determinar cuál será la especificación para el cómputo del siguiente punto de la hiper-línea, seleccionando la especificación correspondiente a la sensibilidad de máximo valor absoluto.

El nuevo valor del parámetro de especificación S_{spec} se obtiene de la siguiente ecuación:

$$S_{Spec} = S_{spec,old} + \Delta S_{Spec} \tag{6.16}$$

donde $S_{spec,old}$ es el valor del parámetro de especificación en el punto ya convergido, y ΔS_{Spec} , es el paso a dar en el parámetros de especificación y se obtiene por comparación entre el valor obtenido a través de la ecuación 6.17 (la cual se muestra a continuación) y un valor empírico máximo o mínimo, considerando el vector de variables

$$\bar{Y} = [T^* \ P^* \ z_1^* \ w_2^* \ v_z^* \ v_w^* \ u^* \ q^*]^T :$$

$$\Delta S_{Spec} = \left(\frac{dY_i}{dS_{Spec}} \right) \Delta S_{Spec_Old} \frac{nid}{niter} \tag{6.17}$$

donde ΔS_{Spec_Old} es el paso en el parámetro S_{Spec} correspondiente a la variable del vector \bar{Y} especificada para converger el punto anterior, nid es el número de iteraciones deseado y, $niter$, el número de iteraciones que se necesitó para la convergencia del punto anterior.

2) Inicializar el siguiente punto de la hiper-línea a ser computado, por extrapolación lineal, como sigue:

$$\bar{Y}_{new,0} = \bar{Y}_{pto.convergado} + \left. \frac{d\bar{Y}_i}{dS_{Spec}} \right|_{pto.convergado} \Delta S_{Spec} \quad 6.18$$

Aquí debe hacerse una consideración. Una vez convergido un punto, en el caso en que se requiera cambiar la variable a ser especificada (elegida entre las variables del vector \bar{Y}), será necesario recalcular las sensitividades a ser utilizadas para predecir el siguiente punto. Para ello, se divide cada sensibilidad por la sensibilidad correspondiente a la variable del vector \bar{Y} que será especificada para el siguiente punto.

6.3 Puntos terminales de hiper-líneas CCB y CCT.

En este trabajo, las líneas CCB y CCT se construyeron siguiendo una estrategia basada en el cálculo de sub-líneas o segmentos de líneas. Para esto fue necesario, la identificación de determinados puntos que se tomaron como puntos extremos terminales de dichos segmentos. La mencionada estrategia se implementó, básicamente, por razones de convergencia en la región cercana a determinados puntos terminales, los cuales serán descriptos más adelante.

Punto crítico de compuesto puro (PCCP). Si bien, para un compuesto puro, en el máximo de presión y de temperatura para el equilibrio líquido-vapor, que es el punto crítico, no se cumplen las condiciones $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\sigma = 0$ ni $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_\sigma = 0$ (ver, por ejemplo, referencias [61, 100]), sí se cumple para isopletas de equilibrio bifásico de mezclas

binarias bajo condiciones muy cercanas a las del punto crítico del compuesto puro (en cuanto a temperatura, presión y composición), es decir, las líneas CCB y CCT tienden al punto crítico de compuesto puro como se observa en la Figura 8.1 (Capítulo 8) para líneas CCB y en la Figura 8.9 para líneas CCT (Capítulo 8). Por esta razón, los puntos PCCP son puntos terminales, tanto para líneas CCB como para líneas CCT. Las EsdE utilizadas en esta tesis reproducen por construcción los valores de la temperatura y presión críticas experimentales de los compuestos puros. Tales valores, se tomaron de la base de datos (DIPPR 2003) del software GPEC [12-13, 15, 17-19, 96-97].

Punto de Presión crítica máxima local (PCMaxL). En los diagramas globales en sistemas binarios [41] pueden existir máximos locales en presión en la línea crítica. Aquí, para este tema en particular, lo denominaremos PCMaxL. Estos puntos son puntos CPM en la línea crítica (Capítulo 5, sección 5.4), como se observa en la Figura 8.1 (punto A, Capítulo 8), para diagramas tipo I y, en la Figura 8.17 (punto A, Capítulo 8, para diagramas tipo III.

Un punto de PCMaxL es, a su vez, un punto CCB, correspondiente a la isopleta de composición igual a la de dicho punto crítico (Fig. 8.1, Cap. 8). En las figuras 8.1. a 8.5 (Capítulo 8), se observa que los puntos PCMaxLs son puntos de cotangencia entre la línea CCB y la línea crítica. En este punto existe una transición, esto es, la fase saturada pasa de estar en su punto de burbuja, viniendo desde el PCCP del octano (compuesto pesado), a estar en su punto de rocío, yendo hacia el PCCP del CO₂ (compuesto liviano). En la región cercana a un punto PCMaxL existen problemas de convergencia en el cálculo de líneas CCB. Por esta razón, los puntos PCMaxLs, se tomaron como puntos terminales de segmentos CCB. Estos puntos, se calcularon previamente con ayuda del software GPEC [12-13, 15, 17-19, 96-97].

Punto de Presión crítica mínima local (PCMinL). En los diagramas globales tipo I y tipo III en sistemas binarios pueden existir puntos críticos cuya presión es localmente mínima, cuando se recorre la línea crítica binaria. Aquí, para este tema en particular, a tales puntos lo denominaremos puntos PCMinL. Estos puntos son puntos CPM como se definió en el Capítulo 5, en la sección 5.4. Un ejemplo para diagramas tipo I con PCMinL, es el sistema CO₂ + n-butano [23] y para diagrama tipo III es el sistema CO₂ + n-hexadecano [23]. Para el caso de CO₂ + n-hexadecano (tipo III), el punto PCMinL es a la vez un mínimo local en presión para la isopleta que intersecta dicho punto, como se

observa, por ejemplo, en la Figura 8.17, en el plano P-T (punto C, Capítulo 8). Como en la zona cercana a puntos PCMinL, se observaron habitualmente problemas de convergencia, también se tomaron a los puntos PCMinL como terminales de líneas CCB. Los puntos PCMinL se calcularon con ayuda del software GPEC [12-13, 15, 17-19, 96-97].

Punto de Temperatura crítica mínima local (TCMinL). En los diagramas tipo III y en algunos casos en los diagramas tipo I, la línea crítica puede poseer un mínimo local en temperatura, el cual aquí lo denominaremos TCMinL. Estos puntos son puntos Tm como se los definió en el Capítulo 5, en la sección 5.4. Un ejemplo para diagramas tipo I, es el sistema CO₂ + etano y, para tipo III, el sistema CO₂ + n-hexadecano. Para este último, el punto TCMinL se puede observar en la Figura 8.20 (Capítulo 8, punto E). El TCMinL corresponde a un punto de temperatura mínima local para la isopleta que interseca a dicho punto. Los puntos TCMinL se tomaron como puntos terminales de líneas CCT, ya que también hubo problemas de convergencia en cercanías de los mismos. Los puntos TCMinL se computaron con ayuda del software GPEC [12-13, 15, 17-19, 96-97].

6.4 Obtención de un primer punto convergido en el cálculo de segmentos de líneas CCB y CCT.

Para converger un primer punto de la línea CCB ó CCT, cercano a cualquiera de los puntos terminales previamente definidos, fue necesario utilizar algunas de las siguientes especificaciones, las cuales ya fueron descritas en relación con la ec. 6.10, a saber: $S_{Spec} = 1 - \exp(w_2^*) - \exp(z_1^*)$ ó $S_{Spec} = v_w^* - v_z^*$, es decir, se especificó la diferencia entre las fracciones molares de las fases o la diferencia entre los logaritmos de los volúmenes molares de las fases. De esta manera, se asegura evitar caer en la solución trivial, ya que, dichos puntos terminales son o bien un punto crítico de compuesto puro (PCCP) o bien, un punto crítico binario (PCMaxL, PCMinL ó TCMinL), en donde tanto las composiciones como los volúmenes molares de las fases en equilibrio son iguales entre sí. Por ejemplo, para converger un punto CCB cercano al PCCP del octano (2) (ver punto B en figuras Figura 8.1 a Figura 8.5), se podría utilizar la siguiente inicialización:

$$T^* = \ln(T_2^c) \quad , \quad P^* = \ln(P_2^c) \quad , \quad z_1^* = \ln(0.005) \quad , \quad w_2^* = \ln(0.998) \quad , \quad v_z^* = \ln(v_2^c \times 0.99) \quad \text{y}$$

$$v_w^* = \ln(v_2^c \times 1.01) \quad \text{y} \quad \text{especificar} \quad S_{Spec} = v_w^* - v_z^* = \ln\left(\frac{v_2^c \times 1.01}{v_2^c \times 0.99}\right) = 0.02 \quad . \text{Aquí, los}$$

subíndices 1 y 2 indican propano y octano respectivamente y el superíndice “c” indica valor crítico, es decir, son los valores de las coordenadas de un punto crítico de compuesto puro.

En el Capítulo 10, se muestra el cálculo de ciertas hiper-líneas que existen en un espacio multidimensional que no sólo incluye a las variables como: presión P , temperatura T , fracción molar z y volumen molar v , sino también a los parámetros de interacción (considerados también como variables) de los modelos de Ecuación de Estado (por ejemplo, los parámetros k_{12} y l_{12} en reglas de mezclado cuadráticas). Si bien no se describirá en esta tesis, cabe mencionar que estas hiper-líneas también se calcularon implementando un MCN análogo al descrito en este capítulo.

CAPÍTULO 7

Estrategias de Parametrizado de Ecuaciones de Estado

7.1 Introducción

En la primera parte del capítulo 4, discutimos acerca de los diferentes enfoques de estimación de parámetros existentes en la literatura y otros propios (explícito, semi-implícito e implícito) y analizamos de una manera sistemática el número de grados de libertad y restricciones que se imponen en uno u otro enfoque.

En una segunda parte, planteamos sintéticamente y de forma conceptual una estrategia de parametrizado de ecuaciones de estado: el Enfoque de Comportamiento de Fases Global (GPBA) [12]. Este enfoque, se basa en la premisa de considerar las ecuaciones de estado (EdE) como herramientas semi-predictivas. Para esto, se utiliza una limitada cantidad de datos experimentales de equilibrio entre fases, los cuales caracterizan a distintos tipos de comportamiento de fases y son bastante sensibles a los parámetros de interacción, cubriendo además un amplio rango de condiciones. Estos puntos se denominan “puntos clave”.

La reproducción de coordenadas clave, fue propuesta y utilizada por Polishuk y col. [37, 85]. Ellos, definieron a la CPM (máximo local en presión en una línea crítica) y al UCEP (punto crítico terminal superior de una línea LLV) como puntos clave y mostraron que se puede lograr una buena reproducción del comportamiento de fases reproduciendo exactamente ciertas coordenadas experimentales de estos puntos clave. Para lograr esto, implementaron el Diagrama Global k-l (klGPD, [85]), es decir, un diagrama en donde las coordenadas son los parámetros de interacción y se grafican hiper-líneas de puntos k-l en la cual se mantiene constante la reproducción de cierta coordenada experimental de algún punto clave. Basándose en los trabajos de Polishuk y

col.[37, 85], Cismondi [12] y Cismondi y col. [22-23] definieron y utilizaron otros puntos clave, además de los utilizados por Polishuk y col. [37, 85], como por ejemplo la T_m (temperatura de un mínimo local en temperatura en una línea crítica) o la $CT_{P=994}$ (temperatura de un punto crítico a una presión de 994 bar). Además, usaron los puntos clave para el ajuste de parámetros en EdE con enfoques de optimización explícitos, en distintos sistemas binarios de alta asimetría (el enfoque GPBA).

En este capítulo, al cual podemos considerar una continuación del capítulo 4, por un lado, y marcando una diferencia respecto a los trabajos anteriormente citados de Polishuk y col. [37, 85], Cismondi [12] y Cismondi y col. [22-23], definiremos de una forma más rigurosa y sistemática (planteando las condiciones matemáticas) los tipos de puntos clave que se utilizaron en esta tesis, tomando como base la clasificación hecha por Cismondi y col [22]. Para esto, analizaremos los grados de libertad y restricciones de igualdad de cada punto clave, de una manera similar a la realizada en la sección 4.2.4. Este tipo de análisis, nos permitirá englobar las dos estrategias seguidas en esta tesis para el parametrizado de EsdE: por un lado, el cálculo de parámetros que reproducen exactamente coordenadas de puntos clave; por otro lado, la estimación de parámetros mediante diferentes enfoques de optimización.

Marcando otra diferencia con respecto a los trabajos de Polishuk y col. [37, 85] es que aquí se obtendrán resultados (Capítulo 10) de parámetros de interacción que logran reproducir exactamente y simultáneamente más de una coordenada clave en distintos sistemas binarios. También se mostrará (Capítulo 10) cómo se comportan hiper-líneas en que se mantiene constante la reproducción de más de una coordenada clave simultáneamente, analizando la flexibilidad de los modelos de EdE utilizados.

Respecto a los trabajos de Cismondi y col. [22-23] otra marcada disimilitud es que si bien utilizaremos el mismo enfoque de parametrizado, es decir el enfoque GPBA, lo haremos implementado enfoques de optimización no convencionales, los cuales son de tipo implícito y semi-implícito.

7.2 Definición de puntos clave

Polishuk y col. [101] primero, y Cismondi y col. [22-23] después, investigaron y definieron en sus trabajos, respecto al parametrizado de ecuaciones de estado, puntos de equilibrio específicos sensibles a los parámetros de interacción, a los cuales llamaron puntos clave (“key points” en inglés). En este trabajo seguiremos una clasificación similar a la seguida por Cismondi y col. [22-23], aunque levemente distinta. Los puntos clave considerados en el parametrizado de ecuaciones de estado pueden ser clasificados en cuatro grupos principales: puntos críticos, puntos críticos terminales, puntos de equilibrio trifásico y puntos de equilibrio bifásico.

Si bien en la literatura dedicada a esta temática, ya se han definido los puntos clave [12, 22, 85], en esta parte de la tesis se planteará la definición de los mismos de una forma más sistemática y siguiendo una metodología que permita englobar conceptos tales como grados de libertad, restricciones adicionales, variables, etc.

La clave para englobar dentro de un mismo análisis, tanto la reproducción exacta de coordenadas de puntos clave como el ajuste de coordenadas de puntos clave mediante enfoques de optimización, consistirá en analizar el número de grados de libertad y restricciones de igualdad, como ya se hizo en la sección 4.2.4, es decir, convertiremos problemas sobredeterminados (mayor número de restricciones de igualdad que de variables) en problemas determinados (igual número de restricciones de igualdad que de variables) o problemas subdeterminados (mayor número de variables que de restricciones de igualdad).

7.2.1 Puntos críticos

Las ecuaciones que definen un punto crítico ya fueron dadas en el capítulo 4 (ecs. 4.7 a 4.9). Sin embargo, por razones prácticas, aquí las plantearemos nuevamente:

$$\bar{F}_{PC}^{(3)} = \begin{bmatrix} \left[\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial z_1} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}} \\ \left[\left(\frac{\partial^2 \ln \hat{f}_1}{\partial z_1^2} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}} \\ P_c - h(T_c, z_{1c}, v_c, \bar{u}) \end{bmatrix} = 0 \quad 7.1$$

donde, recordemos que \bar{u} , es un vector que contiene al conjunto de parámetros de interacción binaria. De aquí en adelante, a no ser que indiquemos lo contrario, consideraremos para nuestro análisis a \bar{u} como igual a $\bar{u}^T = (k_{12}, l_{12})$.

Para empezar con el análisis respecto al número de grados de libertad, recordemos (Capítulo 4) que n , es el número total de variables (el cual incluye a los parámetros de interacción), p el número total de restricciones de igualdad, Np es el número de puntos que se quieren ajustar, N_{var} es número de variables que aporta cada punto, N_{param} , el número de parámetros de interacción, N_{ec} , el número de ecuaciones por punto y GL , el número de grados de libertad.

El sistema 7.1, considerando sólo un punto crítico, es un sistema de 3 ecuaciones ($p=N_{ec}=3$) y 4 variables ($n= N_{var}=4$, considerando a los parámetros de interacción constantes), es decir, con un grado de libertad ($GL=n - p = 1$). Especificando cualquiera de las variables, P_c , T_c , z_{1c} ó v_c se resuelve un sistema 7.1, es decir, se computan las coordenadas de un punto crítico binario.

Ahora, definimos la coordenada $CP_{T=fija}$ como la presión experimental crítica a temperatura experimental fija ó especificada. De forma análoga, definimos la coordenada $CT_{P=fija}$, como la temperatura crítica experimental a presión experimental fija ó especificada. En este trabajo entenderemos por “punto $CP_{T=fija}$ ” a un punto crítico binario para el que queremos reproducir la coordenada $CP_{T=fija}$ y por “punto $CT_{P=fija}$ ” a

un punto crítico binario para el que queremos reproducir la coordenada $CT_{P=fija}$. Debe notarse que, para ambos casos, podemos plantear el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\bar{F}_{PC}^{(5)} = \begin{bmatrix} \left[\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial z_1} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}} \\ \left[\left(\frac{\partial^2 \ln \hat{f}_1}{\partial z_1^2} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}} \\ P_c - h(T_c, z_{1c}, v_c, \bar{u}) \\ T_c - T_c^{\text{exp}} \\ P_c - P_c^{\text{exp}} \end{bmatrix} = 0 \quad 7.2$$

donde T_c^{exp} y P_c^{exp} , corresponden a los valores experimentales de temperatura y presión críticas. Es decir, tanto T como P experimentales, se introducen en ecuaciones de especificación que se suman al sistema de ecuaciones 7.1. El número de grados de libertad (GL) para el sistema de ecuaciones 7.2, para un punto crítico binario particular ($i=1$) se obtiene como sigue:

$$n = Np \times N_{var} = 1 \times 4 = 4$$

$$p = Np \times N_{ec} = 1 \times 5 = 5$$

$$GL = n - p = -1$$

es decir, es un sistema sobredeterminado. Esto, podemos resolverlo liberando un parámetro de interacción (k_{12} ó l_{12}). Así, el sistema queda determinado ($n = Np \times N_{var} + N_{param} = 1 \times 4 + 1 = 5$ y $GL = 0$).

En conclusión, con un parámetro de interacción podemos reproducir exactamente las coordenadas $CT_{P=fija}$ o $CP_{T=fija}$. Otra forma de decirlo es: una coordenada ($CT_{P=fija}$ o $CP_{T=fija}$) consume un parámetro de interacción.

Resolver el sistema 7.2 liberando un parámetro implica reproducción exacta de una coordenada crítica (como P_c) habiendo especificado otra (como T_c). También, podríamos liberar los dos parámetros, k_{12} y l_{12} , y reproducir exactamente dos puntos de este tipo. (Sin extender demasiado el análisis, otra opción sería liberar los dos parámetros, k_{12} y l_{12} , para reproducir exactamente dos coordenadas experimentales de un mismo punto crítico. Por ejemplo, para un punto $CT_{P=fija}$ se podría reproducir, además de la temperatura crítica experimental, una fracción molar crítica experimental (6 ecuaciones y 6 variables). Así, podemos plantear una variedad de alternativas que dependerá del número de parámetros y coordenadas que se quieran reproducir).

Debe notarse que, para el caso de reproducción exacta de información experimental, plantear ecuaciones de especificación para las coordenadas que se quieren reproducir (ver sistema 7.2), hace que sea inapropiado distinguir entre $CP_{T=fija}$ y $CT_{P=fija}$. Sin embargo, la distinción es apropiada cuando planteamos un problema de optimización, como veremos a continuación.

Entonces, supongamos un ejemplo en el cual nos interesa reproducir tres coordenadas $CP_{T=fija}$ de tres puntos críticos binarios distintos. Para esto, tenemos,

$$n = Np \times N_{var} + N_{param} = 3 \times 4 + 2 = 14$$

$$p = Np \times N_{ec} = 3 \times 5 = 15$$

$$GL = n - p = -1$$

Como GL es negativo, no es posible reproducir exactamente las tres coordenadas experimentales. Entonces, al problema de reproducción exacta lo convertimos en un problema de optimización, por ejemplo, de la siguiente forma,

$$FO = \sum_{i=1}^{NPC} \left[\left[\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial z_1} \right)_{T,P} \right]_{z_{1c}} + \left[\left(\frac{\partial^2 \ln \hat{f}_1}{\partial z_1^2} \right)_{T,P} \right]_{z_{1c}} + \left(P_c - h(T_c, z_{1c}, v_c, \bar{u}) \right)^2 + \left(P_c - P_c^{\text{exp}} \right)^2 \right]_i \quad 7.3$$

Sujeto a las siguientes restricciones de igualdad:

$$\left(T_c - T_c^{\text{exp}} \right)_i = 0 \quad i = 1, NPC \quad 7.4$$

donde NPC es el número de puntos críticos, en este caso $NPC=3$.

Para este enfoque de optimización, tenemos,

$$n = Np \times N_{var} + N_{param} = 3 \times 4 + 2 = 14$$

$$p = Np \times N_{ec} = 3 \times 1 = 3$$

$$GL = n - p = 11$$

es decir, los parámetros de interacción, k_{12} y l_{12} , las tres fracciones molares del compuesto 1, los tres volúmenes molares y las presiones, son variables de optimización. A este tipo de enfoque de optimización lo denominamos implícito, ya que no se resuelve (como restricción de igualdad) ninguna condición de equilibrio.

Ahora vamos a definir otro tipo de punto crítico clave. Para esto, vamos a recordar que en el Capítulo 5 mostramos como obtener la condición adicional de extremo local en la línea crítica. Particularmente, mostramos como obtener el sistema de ecuaciones que define un extremo local en Temperatura (sistema de ecuaciones 5.96 a 5.99). Este es un sistema de cero grados de libertad ($GL = n - p = 4 - 4 = 0$) si k_{12} y l_{12} tienen valores fijos.

Si ahora consideramos los parámetros de interacción fijos tenemos, para un punto crítico binario con una de sus coordenadas teniendo el carácter de extremo local en la línea crítica (e imponiendo la reproducción de sólo una de sus coordenadas experimentales), lo siguiente:

$$n = Np \times N_{var} = 1 \times 4 = 4$$

$$p = Np \times N_{ec} = 1 \times 5 = 5$$

$$GL = n - p = -1$$

es decir, el sistema es sobredeterminado ($GL < 0$). Entonces, liberando un parámetro de interacción, $GL=0$ y el sistema de ecuaciones queda determinado. Esto implica reproducir la condición de extremo local en la línea crítica con una de las coordenadas teniendo un valor exactamente igual al experimental.

Supongamos nuevamente que queremos reproducir las coordenadas de 3 puntos críticos con condición de extremo local (una coordenada por punto), por ejemplo, T_m , P_{CPM} y P_{CPm} , en una línea crítica de tipo III. Entonces, considerando liberados los parámetros de interacción,

$$n = Np \times N_{var} + N_{param} = 3 \times 4 + 2 = 14$$

$$p = Np \times N_{ec} = 3 \times 5 = 15$$

$$GL = n - p = -1$$

es decir, no es posible reproducir exactamente las tres coordenadas experimentales (bajo la condición de extremo local), ya que $GL < 0$. Por lo tanto, lo convertimos en un problema de optimización, por ejemplo, de la siguiente forma: Minimizar FO, donde:

$$FO = \sum_{i=1}^{NPC} \left[\left[\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial z_1} \right)_{T,P} \right]_{z_{1c}} \right]^2 + \left[\left[\left(\frac{\partial^2 \ln \hat{f}_1}{\partial z_1^2} \right)_{T,P} \right]_{z_{1c}} \right]^2 + (P_c - h(T_c, z_{1c}, v_c, \bar{u}))^2$$

$$+ \left(\text{Det}(J_{\bar{F}_{PC}}^r)(T_c, z_{c1}, v_c, \bar{u}) \right)^2 \Bigg]_i^{PC}$$
7.10

Sujeto a las siguientes restricciones de igualdad,

$$(X - X^{\text{exp}})_i = 0 \quad i = 1, NPC$$
7.11

donde las X^{exp} corresponderán a T_m , P_{CPM} y P_{CPm} .

Para este enfoque de optimización tenemos,

$$n = Np \times N_{\text{var}} + N_{\text{param}} = 3 \times 4 + 2 = 14$$

$$p = Np \times N_{\text{ec}} = 3 \times 1 = 3$$

$$GL = n - p = 11$$

es decir, los parámetros de interacción, k_{12} y l_{12} , las tres fracciones molares del compuesto 1 y los tres volúmenes molares, la presión de T_m y las temperaturas de CPM y CPm corresponden a variables de optimización.

En la Tabla 7.1 se listan los puntos clave críticos definidos anteriormente. En la misma, se detalla en qué tipos de comportamientos se encuentran [41], el número de ecuaciones y variables involucradas, las restricciones adicionales que involucran y la coordenada que se intenta reproducir.

Tabla 7.1. Número de ecuaciones, variables, restricciones adicionales y naturaleza de las coordenadas que se reproducen por punto, para los diferentes puntos clave críticos definidos en el parametrizado de EdE.

Punto	Comp. global [41]	N° de ecuaciones	N° de variables	Restricciones Adicionales	Coordenada reproducida
CP _{T=fija}	I,II, IV,V,III	5 (sist. 7.2)	4 (P _c ,T _c ,v _c ,z _{1c})	1 (T _c)	P _c
CT _{P=fija}	I,II, IV,V,III	5 (sist. 7.2)	4 (P _c ,T _c ,v _c ,z _{1c})	1 (P _c)	T _c
T _m	III, II	5 (sist. 7.5)	4 (P _c ,T _c ,v _c ,z _{1c})	1 (dT _c /dP _c =0)	T _m
P _{CPM}	I,II, IV,V,III	5 (sist. 7.5)	4 (P _c ,T _c ,v _c ,z _{1c})	1 (dP _c /dT _c =0)	P _{CPM}
P _{CPm}	III,II	5 (sist. 7.5)	4 (P _c ,T _c ,v _c ,z _{1c})	1 (dP _c /dT _c =0)	P _{CPm}

7.2.2 Puntos críticos terminales

Como vimos en el Capítulo 2 (sección 2.2), en un punto crítico terminal (CEP) una fase crítica se encuentra en equilibrio con otra fase no crítica. Las ecuaciones que definen un CEP binario son:

$$\bar{F}_{T_{CEP}}^{(6)} = \begin{bmatrix} \left[\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial z_1} \right)_{T,P} \right]_{z_{1c}} \\ \left[\left(\frac{\partial^2 \ln \hat{f}_1}{\partial z_1^2} \right)_{T,P} \right]_{z_{1c}} \\ \ln \hat{f}_1^c - \ln \hat{f}_1^w \\ \ln \hat{f}_2^c - \ln \hat{f}_2^w \\ P - h(T, v_c, z_{1c}) \\ P - h(T, v_w, w_1) \end{bmatrix} = 0 \quad 7.12$$

donde, las dos primeras ecuaciones, corresponden a las condiciones de criticidad, las cuatro siguientes a las condiciones de equilibrio bifásico entre la fase crítica y la fase no crítica. Por otro lado, P y T , son la presión y temperatura, v_c y v_w son los volúmenes molares de la fase crítica y de la fase no crítica y z_{1c} y w_1 son a las fracciones molares del componente 1 en la fase crítica y en la fase no crítica.

El superíndice “c” indica que la \hat{f}_i se evalúa en T , v_c y z_{1c} , y el superíndice “w” indica que \hat{f}_i se evalúa en T , v_w y w_1 .

Vemos que el sistema 7.12 tiene 6 ecuaciones y 6 variables, es decir es un sistema cuadrado. Ahora, si imponemos la reproducción de una coordenada del CEP, cuyo valor experimental es conocido, como por ejemplo, la Temperatura de CEP (T_{CEP}), tenemos el siguiente sistema de ecuaciones,

$$\bar{F}_{CEP}^{(7)} = \begin{bmatrix} \left[\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial z_1} \right)_{T,P} \right]_{z_{1c}} \\ \left[\left(\frac{\partial^2 \ln \hat{f}_1}{\partial z_1^2} \right)_{T,P} \right]_{z_{1c}} \\ \ln \hat{f}_1^c - \ln \hat{f}_1^w \\ \ln \hat{f}_2^c - \ln \hat{f}_2^w \\ P - h(T, v_c, z_{1c}) \\ P - h(T, v_w, w_1) \\ X - X^{\text{exp}} \end{bmatrix}_i = 0 \quad 7.13$$

donde X^{exp} , corresponde al valor de alguna coordenada experimental. Aquí, planteamos una diferencia, respecto a lo definido por Cismondi y col [22], ya que, ellos definen a T_{UCEP} . La forma planteada en 7.13, deja abierta la posibilidad de reproducir cualquier otra coordenada experimental y no específicamente la T_{UCEP} , aunque, en la mayoría de las ocasiones se utilice la T_{UCEP} .

Entonces, para un CEP, y considerando los parámetros de interacción fijos, tenemos, en virtud del sistema de ecuaciones 7.13, lo siguiente

$$n = Np \times N_{var} = 1 \times 6 = 6$$

$$p = Np \times N_{ec} = 1 \times 7 = 7$$

$$GL = n - p = -1$$

es decir, es un sistema sobredeterminado ($GL < 0$). En consecuencia, se debe liberar un parámetro de interacción para poder reproducir una coordenada experimental especificada de un CEP.

Ahora, supongamos, por ejemplo, que queremos ajustar tres coordenadas de los sendos CEP existentes en un sistema binario tipo IV [41]. Entonces, según 7.13,

$$n = Np \times N_{var} + N_{param} = 3 \times 6 + 2 = 20$$

$$p = Np \times N_{ec} = 3 \times 7 = 21$$

$$GL = n - p = -1$$

es decir, no es posible reproducir exactamente las tres coordenadas experimentales seleccionadas, ya que $GL < 0$. Entonces, debemos transformar el problema en uno de optimización, por ejemplo, de la siguiente forma, si se quieren representar apropiadamente las tres temperaturas de los CEPs (T_{CEP}): Minimizar FO, donde FO es:

$$FO = \sum_{i=1}^{N_{CEP}} \left[\left[\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial z_1} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}}^2 + \left[\left(\frac{\partial^2 \ln \hat{f}_1}{\partial z_1^2} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}}^2 + \left(\ln \left(\frac{\hat{f}_1^c}{\hat{f}_1^w} \right) \right)^2 + \left(\ln \left(\frac{\hat{f}_2^c}{\hat{f}_2^w} \right) \right)^2 + (P - h(T, v_c, z_{1c}))^2 + (P - h(T, v_w, w_1))^2 \right]_{i}^{CEP}$$

7.14

Bajo las siguientes restricciones de igualdad,

$$(T - T_{CEP})_i = 0 \quad i = 1, 3 \quad 7.15$$

Para este enfoque de optimización, tenemos,

$$n = Np \times N_{var} + N_{param} = 3 \times 6 + 2 = 20$$

$$p = Np \times N_{ec} = 3 \times 1 = 3$$

$$GL = n - p = 17$$

es decir, los parámetros de interacción, k_{12} y l_{12} (2 variables), las fracciones molares del compuesto 1 (6 variables) en cada fase y para cada punto, los volúmenes molares en cada fase (6 variables) y las presiones (3 variables) son las variables de optimización.

Puede notarse que, para este tipo de enfoque, es decir, de tipo implícito, la cantidad de variables de optimización es elevada. Como veremos en el Capítulo 10, para tener cierto control sobre este gran número de variables de optimización, una de las estrategias a seguir, será utilizar información experimental adicional disponible, incluyéndola en la FO como diferencias elevadas al cuadrado, por ejemplo, el término $(P - P^{\text{exp}})^2$, etc. De esta manera, la variable de optimización P , se encontrará limitada a no alejarse demasiado del valor experimental y, así, no contribuir al aumento de la FO.

En la Tabla 7.2 se establece para un CEP en qué tipo de comportamiento global se encuentra [41], el número de ecuaciones, el número y naturaleza de las variables que lo definen, las restricciones adicionales y la coordenada reproducida.

Tabla 7.2. Número de ecuaciones, variables, restricciones adicionales y coordenadas reproducibles, para la reproducción de una coordenada en puntos clave de tipo CEP definidos en el parametrizado de EdE.

Punto	Comp. global	N° de ecuaciones	N° de variables	Restricciones adicionales	Coordenada reproducida
CEP	II, IV,V,III	7 (sist. 7.13)	6 ($P, T, z_{1c}, v_c, w_1, v_w$)	0	X_{CEP} ($P, T, z_{1c}, v_c, w_1, v_w$)

7.2.3 Puntos de equilibrio trifásico

Según Cismondi [12], el ajuste de parámetros en un rango amplio de condiciones para mezclas asimétricas CO_2 + alcano, requiere la utilización de datos de equilibrio líquido-líquido-vapor (LLV) a relativamente bajas temperaturas. Por ejemplo, Cismondi [12], muestra, claramente, la sobreestimación de la fracción molar de CO_2 en fase pesada en el equilibrio LLV, para el sistema CO_2 + n-tetradecano, con RK-PR y reglas de mezclado cuadráticas en composición, cuando no se tiene en cuenta información en esta región.

Comenzamos planteando las ecuaciones que definen un punto de equilibrio LLV binario cuando se especifica una variable como igual al valor experimental, de un punto LLV experimental que nos interesa comparar con el modelo utilizado:

$$\bar{F}_{X_{LLV}}^{(8)} = \begin{bmatrix} \ln \hat{f}_1^x - \ln \hat{f}_1^y(T, y_1, v_y) \\ \ln \hat{f}_2^x - \ln \hat{f}_2^y \\ \ln \hat{f}_1^y - \ln \hat{f}_1^w \\ \ln \hat{f}_2^y - \ln \hat{f}_2^w \\ P - h(T, x_1, v_x) \\ P - h(T, y_1, v_y) \\ P - h(T, w_1, v_w) \\ X_{LLV} - X_{LLV}^{exp} \end{bmatrix} = 0 \quad 7.16$$

En donde, las primeras cuatro ecuaciones corresponden a la igualdad de fugacidades para cada componente en cada fase, las tres ecuaciones siguientes corresponden a la satisfacción de la relación $PvTx$ (ecuación de estado) en cada fase y la última ecuación corresponde a la especificación de una coordenada, como por ejemplo de la Temperatura. Por otro lado, P y T , son la presión y temperatura absolutas, x_1 , y_1 y w_1 , son las fracciones molares del componente 1 en cada fase y v_x , v_y y v_w , son los volúmenes molares de cada fase.

Debe notarse, que este es un sistema (7.16) de cero grados de libertad ($GL = 0$).

Ahora, supongamos que imponemos la restricción de reproducir alguna coordenada experimental a T especificada. Entonces,

$$\bar{F}_{X_{LLV}, T_{LLV}}^{(9)} = \begin{bmatrix} \ln \hat{f}_1^x - \ln \hat{f}_1^y \\ \ln \hat{f}_2^x - \ln \hat{f}_2^y \\ \ln \hat{f}_1^y - \ln \hat{f}_1^w \\ \ln \hat{f}_2^y - \ln \hat{f}_2^w \\ P - h(T, x_1, v_x) \\ P - h(T, y_1, v_y) \\ P - h(T, w_1, v_w) \\ T_{LLV} - T_{LLV}^{\text{exp}} \\ X_{LLV} - X_{LLV}^{\text{exp}} \end{bmatrix} = 0 \quad 7.17$$

donde X_{LLV}^{exp} corresponde a la variable experimental que se quiere reproducir, por ejemplo, la fracción molar del componente 1 en fase pesada, $x_{1T_{\text{low}}LLV}$ ó, la fracción molar del componente 1 en fase media, $y_{1T_{\text{low}}LLV}$. Nótese, que para el sistema 7.17, $GL = -1$, por lo que, debemos liberar un parámetro de interacción para poder resolver un punto donde se reproduzca X_{LLV}^{exp} a T_{LLV}^{exp} .

$$\bar{F}_{LLV y_{1m}}^{(9)} = \begin{bmatrix} \ln \hat{f}_1^x - \ln \hat{f}_1^y \\ \ln \hat{f}_2^x - \ln \hat{f}_2^y \\ \ln \hat{f}_1^y - \ln \hat{f}_1^w \\ \ln \hat{f}_2^y - \ln \hat{f}_2^w \\ P - h(T, x_1, v_x) \\ P - h(T, y_1, v_y) \\ P - h(T, w_1, v_w) \\ Det(J_{\bar{F}_{LLV}^{(7)}}^{y_1})(T, x_1, y_1, w_1, v_x, v_y, v_w) \\ X - X^{\text{exp}} \end{bmatrix} = 0 \quad 7.26$$

Para el sistema 7.26, escribimos

$$n = Np \times N_{var} = 1 \times 8 = 8$$

$$p = Np \times N_{ec} = 1 \times 9 = 9$$

$$GL = n - p = -1$$

Por lo tanto, debemos liberar un parámetro de interacción para que el sistema quede determinado.

El planteo de un enfoque de optimización, implica un desarrollo análogo al descrito previamente para otros objetos binarios de equilibrio entre fases, en donde se eliminan restricciones de igualdad, transfiriendo los residuales correspondientes a FO, como términos elevados al cuadrado. Esto lo veremos en el capítulo 10, en ajuste de parámetros para los sistemas agua + n-alcano. En la Tabla 7.3, se listan los puntos clave anteriormente definidos, en qué tipos de comportamientos globales se encuentran [41], el número de ecuaciones y el número y naturaleza variables que los definen, las restricciones adicionales y las coordenadas reproducidas.

Tabla 7.3. Número de ecuaciones, variables, restricciones adicionales y naturaleza de las coordenadas a reproducir, para los diferentes puntos clave LLV definidos en el parametrizado de EdE.

Punto	Comp. global	N° de ecuaciones	Variables	Restricciones adicionales	Coordenada reproducida
X_{TLLV}	II, IV, V, III	9 (sist. 7.17)	8 $(P, T, x_1, v_x, y_1, v_y, w_1, v_w)$	T_{LLV}^{exp}	X_{LLV}^{exp} (Ej: P, x_1, y_1, w_1)
LLV_{y1m}	II, IV, V, III	9 (sist. 7.26)	8 $(P, T, x_1, v_x, y_1, v_y, w_1, v_w)$	$(dy_1/dT)_{LLV}=0$	X_{LLV}^{exp} (Ej: P, x_1, y_1, w_1)

7.2.4 Puntos de equilibrio bifásico.

La inclusión de puntos de equilibrio bifásico, también es necesaria en el parametrizado de ecuaciones de estado, para lograr un buen balance de datos ó simplemente cuando no se dispone de otro tipo de datos experimentales. Entonces, planteamos el siguiente sistema de ecuaciones,

$$\bar{F}_{X_{EB}}^{(7)} = \begin{bmatrix} \ln \hat{f}_1^x - \ln \hat{f}_1^y \\ \ln \hat{f}_2^x - \ln \hat{f}_2^y \\ P - h(T, x_1, v_x) \\ P - h(T, y_1, v_y) \\ T - T_{EB}^{exp} \\ P - P_{EB}^{exp} \\ X_{EB} - X_{EB}^{exp} \end{bmatrix} = 0 \quad 7.27$$

Para este caso impusimos reproducir alguna coordenada experimental (X_{EB}^{exp}) a la T_{exp} y P_{exp} (las cuales se agregaron como restricciones adicionales (ver Tabla 7.4). En consecuencia, $GL = -1$ (para el sistema 7.27), por lo que debemos liberar un parámetro para poder resolver el sistema 7.27. Los diferentes enfoques de optimización, ya fueron

planteados extensamente en el capítulo 5, para este tipo de puntos. En la Tabla 7.4, se muestran para un equilibrio bifásico, en qué tipos de comportamiento global se encuentran [41], el número de ecuaciones, el número y naturaleza de las variables que los definen, las restricciones adicionales y coordenadas reproducidas.

Tabla 7.4. Características particulares que definen a un punto de equilibrio bifásico a T y P especificadas, cuando se toma a una de sus coordenadas como punto clave en el parametrizado de EdE.

Punto	Comp. global	N° de ecuaciones	Variables	Restricciones Adicionales	Coordenada reproducida
Equilibrio Bifásico	I,II, IV,V,III	7 (sist. 7.27)	6 (P, T, x_1, v_x, y_1, v_y)	$T_{EB}^{exp}, P_{EB}^{exp}$	X_{EB} (x_1, y_1, v_x, v_y)

Si bien las funciones objetivos (FsO) como las de las ecuaciones 7.3, 7.10 y 7.14 corresponden, cada una de ellas, a puntos de una única naturaleza, tales FsO pueden ser combinadas entre sí para considerar simultáneamente puntos clave de distintos tipos en el ajuste de parámetros, como de hecho, lo haremos en el Capítulo 10, donde mostraremos resultados con respecto al ajuste de parámetros en diferentes mezclas binarias de distinto grado de asimetría.

7.3 Conclusiones

En este capítulo se definieron cuatro grupos de puntos clave, los cuales se utilizaron en el parametrizado de EdE. Además, planteamos las dos estrategias seguidas para obtener parámetros de interacción que permiten reproducir de alguna manera el comportamiento de fases: la reproducción exacta de coordenadas clave y la estimación de parámetros mediante enfoques de optimización. Esto lo hicimos siguiendo una metodología general, la cual parte de considerar ambos problemas como una misma cosa, esto es, convertir problemas que son subdeterminados ($GL < 0$) en problemas determinados (reproducción exacta, $GL = 0$) o sobredeterminados (problemas de optimización, $GL > 0$).

PARTE III: RESULTADOS

CAPÍTULO 8

Resultados del cálculo de hiper-líneas CCB y CCT

8.1 Introducción

En el Capítulo 5, desarrollamos una metodología para obtener las condiciones de extremo local en hiper-líneas de equilibrio bifásico binario, entre ellas, los de los puntos CCB y CCT. Además, establecimos la coexistencia de pares de extremos locales en diferentes planos, por ejemplo, la de los puntos CCB y CCC_P y la de los puntos CCT y CCC_T .

Por otro lado, en el capítulo 6, desarrollamos una metodología para el cálculo completo de líneas CCB y CCT, basada en los métodos de continuación numérica y en la definición de puntos terminales.

En este capítulo, mostramos y discutimos los resultados obtenidos respecto al cálculo de las hiper-líneas CCB y CCT, en sistemas tipo I y III, en diferentes planos. Se eligieron los sistemas propano + n-octano y CO_2 + n-hexadecano, como representativos de los comportamientos tipo I y tipo III, según la clasificación de Scott y Van Konynenburg [41]. Por su parte, todos los cálculos fueron realizados con la ecuación de estado (EdE) RK-PR [20] y, alternativamente, reglas de mezclado cuadráticas (RMQ) y reglas de mezclado cúbicas (RMC) [83], las cuales fueron descritas en el capítulo 3.

8.2 Resultados para comportamiento Tipo I.

8.2.1 Líneas CCB

En la Figura 8.1, se muestra el comportamiento de la línea CCB, en el plano Presión-Temperatura, para el sistema propano + octano, calculado con RK-PR y reglas de mezclado cuadráticas (RMQ), correspondiente a un comportamiento tipo I, según Scott y Van Konynenburg [41]. Los parámetros de interacción se obtuvieron de Milanesio y col. [57]. Además, se muestra la línea crítica, las líneas de presión de vapor de los compuestos puros y tres isopletras de composiciones definidas. Notar que la línea CCB intersecta los extremos locales en presión de las isopletras como es de esperar (por ejemplo puntos 1 y 2).

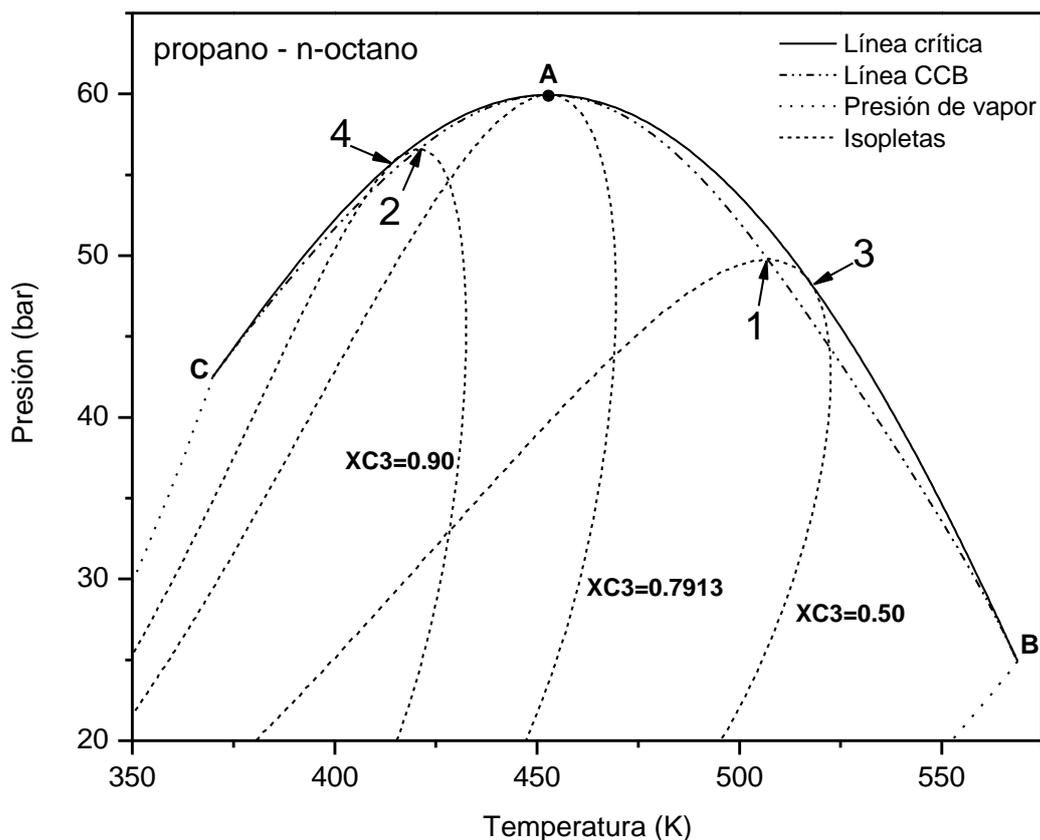


Figura 8.1. Línea CCB, línea crítica, líneas de presión de vapor de compuestos puros y distintas isopletras, en el plano Presión-Temperatura, para el sistema propano – n-octano. RK-PR con parámetros $k_{12}=0.01443$ y $l_{12}=-0.03298$ (comportamiento tipo I). [57]. Puntos C y B: PCCP; punto A: PCmaxL.

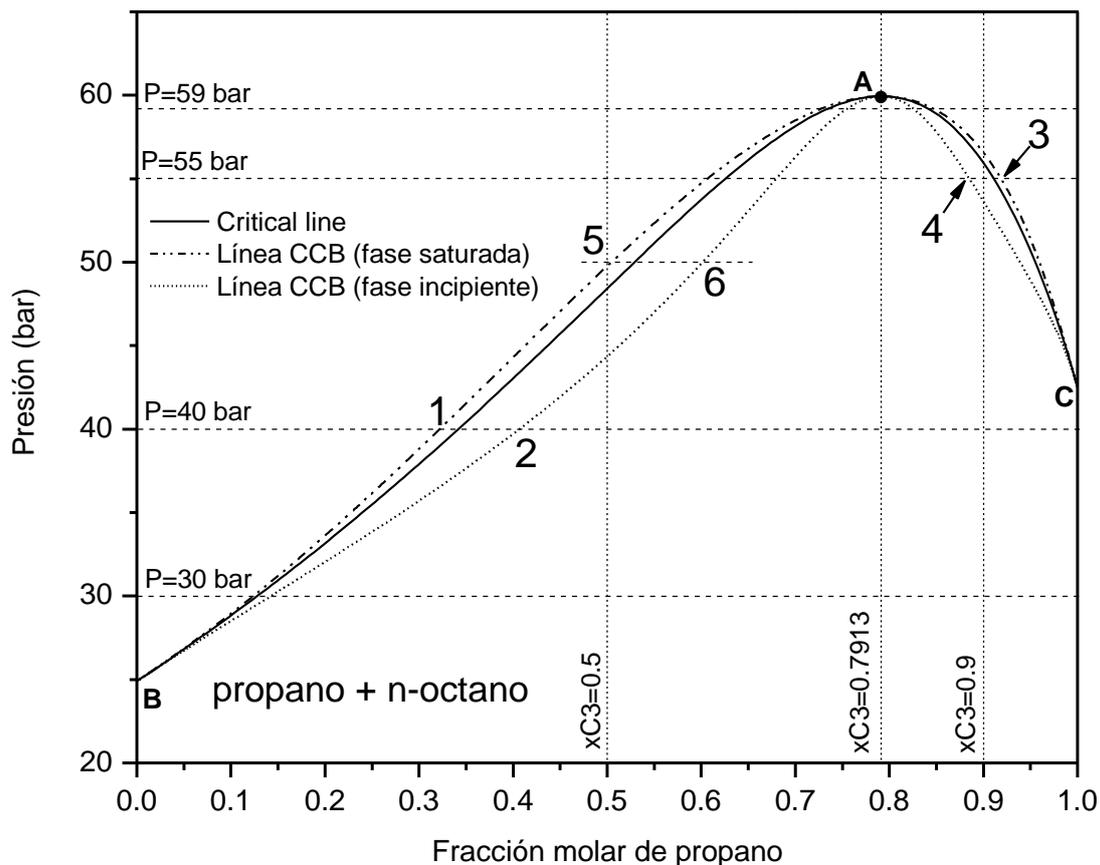


Figura 8.2. Línea CCB (fase saturada y fase incipiente) y línea crítica, en el plano Presión-Fracción molar de propano, para el sistema propano – n-octano. RK-PR con parámetros $k_{12}=0.01443$ y $l_{12}=-0.03298$ (comportamiento tipo I) [57]. Puntos C y B: PCCP; punto A: PCmaxL. Líneas verticales: isopletas. Líneas horizontales: isobaras.

En la Figura 8.2, se muestra la misma línea CCB en sus proyecciones Presión vs. Composición de fase saturada, y Presión vs. Composición de fase incipiente, en el plano Presión-Fracción molar de propano. Además, se muestra la línea crítica y diferentes cortes de composición constante (líneas verticales) y presión constantes (líneas horizontales), correspondientes a las isopletas de la Figura 8.1 y a las isobaras de la Figura 8.6. Esta proyección en particular, permite observar, en un punto CCB, como varía la composición de la fase incipiente que está en equilibrio con la fase saturada, con respecto a la presión, es decir, se puede observar claramente que la línea CCB es una hiper-línea en el espacio multidimensional de sus variables.

La hiper-línea CCB de la Figura 8.2, tiene un aspecto análogo al de una isoterma de un sistema azeotrópico, pero no tiene nada que ver con la misma. Notar que todas las posibles isoplejas del sistema propano + n-octano están consideradas en la Figura 8.2.

En la Figura 8.3, se muestra la línea CCB, la línea crítica y las líneas de presión de vapor de los compuestos puros en el plano Presión-Densidad. En la Figura 8.4, se muestra la línea CCB y la línea crítica, en el plano Temperatura-Fracción molar de propano. En la Figura 8.5, se muestra la línea CCB, la línea crítica y las líneas de presión de vapor de los compuestos puros, en el plano Temperatura-Densidad.

Entonces, se observa que la línea CCB es una única hiper-línea continua que conecta los puntos críticos de los compuestos puros (puntos B y C). (ver, e.g., Figura 8.1 a Figura 8.5). En la Figura 8.1 a la Figura 8.3, en los planos Presión-Temperatura (P-T), Presión-Fracción molar de propano (P-x) y Presión-Densidad (P-rho), se observa que la línea CCB pasa por un máximo en presión (A), el cual corresponde al PCmaxL, definido en el Capítulo 6. En otras palabras, la línea CCB presenta un máximo local en presión que tiene coordenadas idénticas a las del máximo local en presión de la línea crítica binaria.

En cambio, en la Figura 8.4 y la Figura 8.5., en los planos Temperatura-densidad (T-rho) y Temperatura-fracción molar de propano (T-x), se observa un comportamiento decreciente de la temperatura de la línea CCB, desde el punto crítico de octano puro (compuesto pesado) hasta el punto crítico del propano puro (compuesto liviano) atravesando el punto A (BAC).

En el punto A (PCMaxL), se tocan tangencialmente la línea CCB y la línea crítica, como puede observarse en la Figura 8.1. Este punto, divide en dos segmentos la línea CCB: el segmento BA, el cual conecta el punto crítico del octano (B) con el punto PCMaxL (A) y el segmento AC, el cual conecta el punto de PCMaxL (A) con el punto crítico del compuesto puro liviano (C).

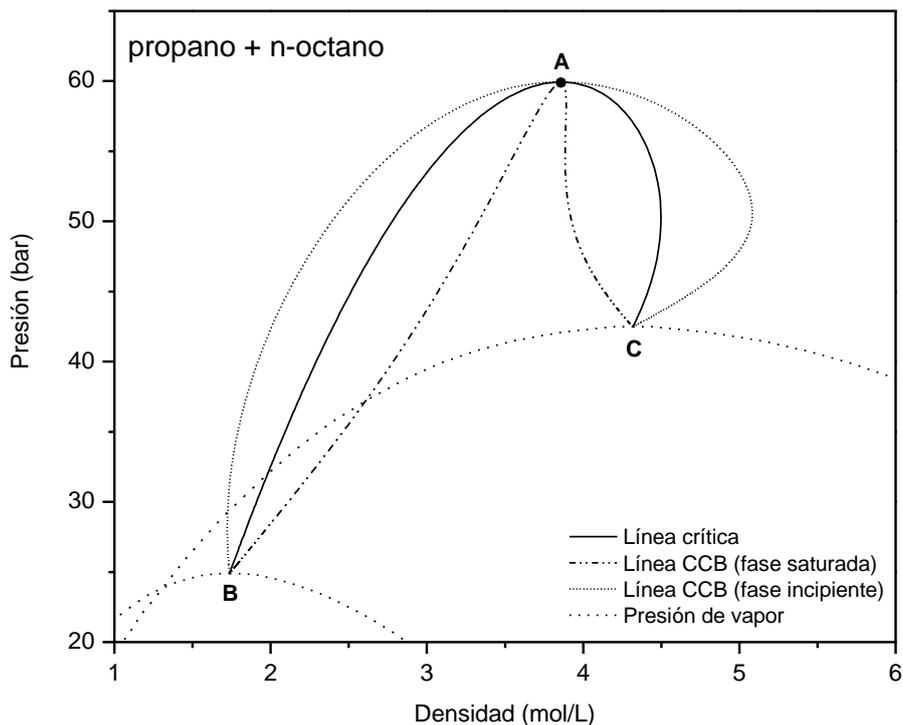


Figura 8.3. Línea CCB (fase saturada e incipiente), línea crítica y líneas de presión de vapor de compuestos puros, en el plano Presión-Densidad, para el sistema propano–n-octano. RK-PR con parámetros $k_{12}=0.01443$ y $l_{12}=-0.03298$ [57] (comportamiento tipo I). Puntos C y B: PCCP; punto A: PCmaxL.

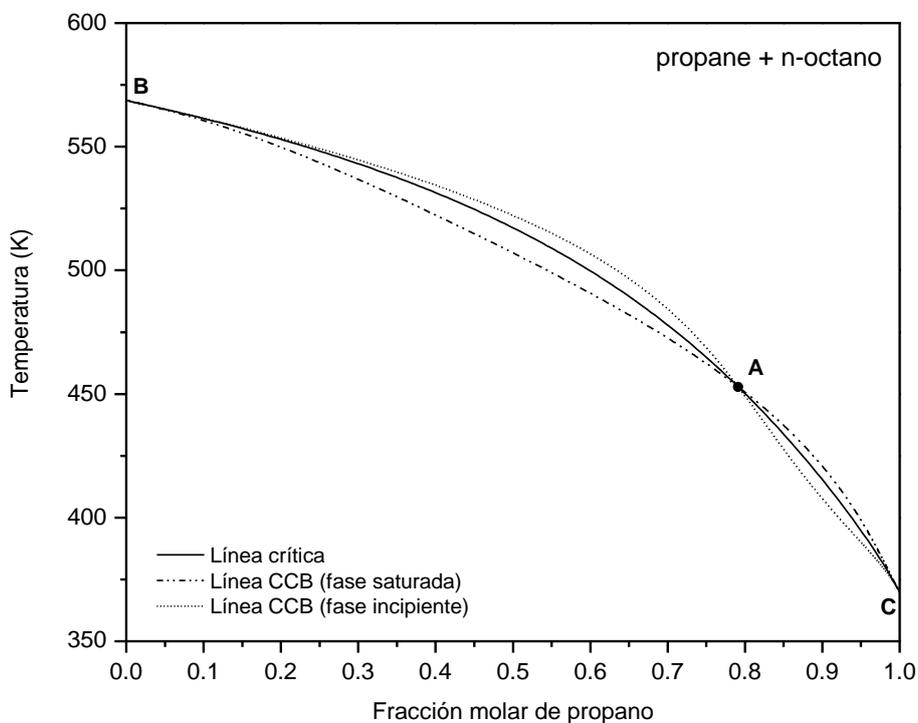


Figura 8.4. Línea CCB (fase saturada e incipiente) y línea crítica, en el plano Temperatura-fracción molar de propano, para el sistema propano – n-octano. RK-PR con parámetros $k_{12}=0.01443$ y $l_{12}=-0.03298$ [57] (comportamiento tipo I). Puntos C y B: PCCP; punto A: PCmaxL.

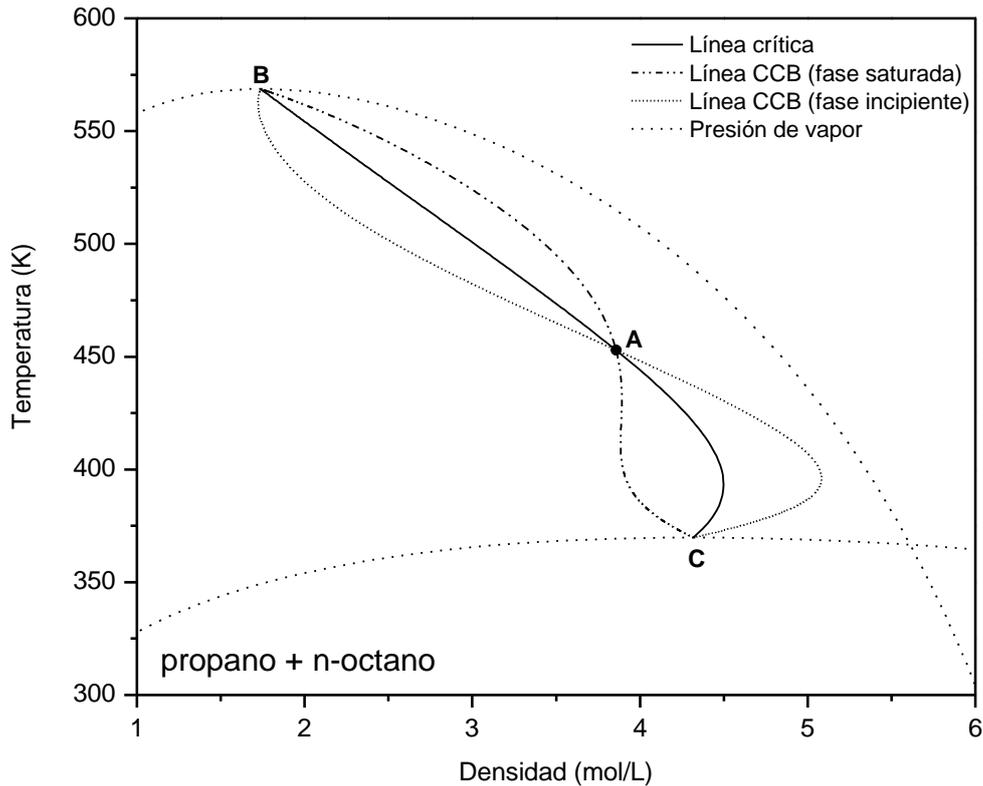


Figura 8.5. Línea CCB (fase saturada e incipiente), línea crítica y líneas de presión de vapor de compuestos puros, en el plano Temperatura-Densidad, para el sistema propano – n-octano. RK-PR con parámetros $k_{12}=0.01443$ y $l_{12}=-0.03298$ [57] (comportamiento tipo I). Puntos C y B: PCCP; punto A: PmaxL.

El segmento BA, corresponde a puntos CCB en los cuales, la fase saturada (extremo en P en isopleta) es más rica en octano que la incipiente. El octano es el compuesto más pesado. Esto, puede verse claramente en la Figura 8.2, en donde para una dada presión, por ejemplo 40 bar, la fracción molar de propano de la fase saturada (punto 1) es menor que la de la fase incipiente (punto 2), es decir, todos los puntos de fase saturada del segmento BA, corresponden a puntos de burbuja ya que la fase más pobre en propano, es siempre la fase líquida para este sistema no azeotrópico.

Por su parte, el segmento AC, corresponde a puntos CCB en los cuales, la fase saturada es rica en propano, es decir, en el compuesto más liviano. Esto, también se ve claramente en la Figura 8.2, por ejemplo a la presión de 55 bar (puntos 3 y 4). Es decir, todos los puntos de fase saturada del segmento AC corresponden a puntos de rocío.

El cambio, en la naturaleza de la fase saturada a lo largo de la línea CCB (burbuja o punto de rocío) puede observarse, también, en las demás figuras: en la Figura 8.1 (P-T) a través de la posición relativa del punto CCB con respecto al punto crítico para cada isopleta. Por ejemplo, para la isopleta de fracción molar de propano de 0.50, el punto CCB (punto 1) está a menor temperatura que el punto crítico, es decir, el punto 3 (el punto CCB corresponde a un punto de burbuja) mientras que, para la isopleta de fracción molar de propano de 0.90, el punto CCB está a una mayor temperatura que el punto crítico (punto 4).

En la Figura 8.3, para el segmento BA y a una dada presión, la densidad de la fase saturada del punto CCB es mayor que la densidad de la fase incipiente (punto de burbuja). Ocurre lo contrario en el segmento AC: a una dada presión es menor la densidad de la fase saturada del punto CCB que la de su correspondiente fase incipiente (punto de rocío). En las Figura 8.4 (T-x) y Figura 8.5 (T- ρ) se puede hacer un análisis similar al de la Figura 8.2 y la Figura 8.3.

Entonces, se puede establecer que un máximo local en presión en una línea crítica, es un punto en donde ocurre un cambio en la naturaleza de los puntos CCB.

Por su parte y en particular, debe notarse que la Figura 8.2 (plano P-x) es útil para observar cómo la línea CCB establece el límite entre la zona de homogeneidad y la zona de heterogeneidad. Es decir, establece la presión, para cada composición de fase saturada, por encima de la cual existirá (al menos localmente) una única fase homogénea. Por ejemplo, para la isopleta de fracción molar de propano 0.50, la presión por encima de la cual habrá una única fase homogénea es de 49.8 bar aproximadamente (punto 5). A la misma presión, puede ser leída la composición de la fase incipiente, correspondiente al punto CCB de una isopleta de 50 % de propano, en la Figura 8.2 (punto 6).

Por otro lado, ya vimos en el capítulo 5 (sección 5.2.2), que un punto CCB coexiste con un punto CCC_p. Esto, se muestra en la Figura 8.6, en el plano T-x, donde, además de la línea crítica y la línea CCB, se agregaron las isobaras correspondientes a los cortes de presión constante (líneas horizontales) de la Figura 8.2.

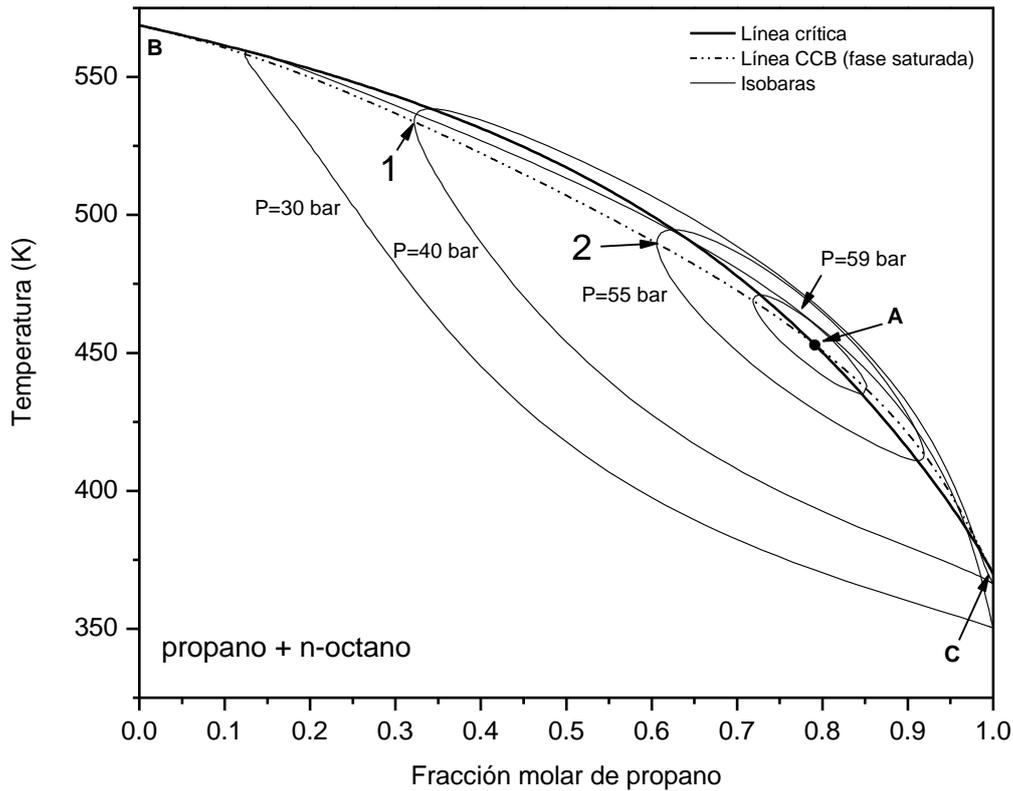


Figura 8.6. Proyección Temperatura-Composición de fase saturada de las líneas CCB, crítica y varias isobaras de equilibrio bifásico, para el sistema propano – n-octano. RK-PR con parámetros $k_{12}=0.01443$ y $l_{12}=-0.03298$ [57] (comportamiento tipo I). Se observa como la línea CCB de fase saturada intersecta los puntos CCC_P de las distintas isobaras. Puntos C y B: $PCCP$; punto A: $PmaxL$.

Se puede observar que, la línea CCB intersecta a las isobaras en los puntos CCC_P de las mismas (por ejemplo, puntos 1 y 2, mínimo local para la fracción molar de propano como función de la temperatura), reflejando que los puntos CCB tienen idénticas coordenadas que los puntos CCC_P .

La hiper-línea CCB de la Figura 8.1 fue calculada en dos corridas. Una de ellas permitió computar el tramo BA, y la otra el tramo CA. Para ambos tramos, el punto A es un punto terminal.

Una pregunta que debemos hacernos es si necesariamente todo punto $PCmaxL$ (A) corresponderá siempre a un punto terminal de la línea CCB. Para responder esta pregunta, en la Figura 8.7 se muestra la línea crítica, la línea CCB y varios cortes de

presión constante (líneas horizontales de guiones), correspondientes a las isobaras de la Figura 8.2. Por ejemplo, a $P=40$ bar se observa que la isobara intersecta un punto de presión de vapor (PV), un punto CCB (CCC_P) y un punto crítico (PC). El PV y el PC establecen un amplio rango de temperatura de la región heterogénea de la isobara de 40 bar (ver Figura 8.6). A una presión más elevada, por ejemplo, a $P=55$ bar, se intersectan (Figura 8.7) dos puntos críticos y dos puntos CCB. Se puede notar que el rango de temperatura de la región heterogénea a 55 bar se reduce con respecto al caso de la isobara de 40 bar (ver Figura 8.6). A medida que nos acercamos al punto A, la dimensión de la región heterogénea de las isobaras (ver por ejemplo isobara $P=59$ bar en la Figura 8.6 y la Figura 8.7) se reduce necesariamente, ya que por encima del punto A, sólo observamos homogeneidad (Figura 8.7).

Como las isobaras de presión (constante) suficientemente cercana a la del punto A de la Figura 8.7, sólo tienen un par de puntos críticos como sus puntos terminales, las mismas son del tipo “closed loop”, es decir, la línea que delimita a la zona heterogénea no contiene puntos sobre los ejes verticales de $x_{C3}=0.0$ y $x_{C3}=1.0$ (Figura 8.6). Esto implica que cada una de tales isobaras presentará un par de puntos CCC_P , los cuales son a la vez puntos CCB. Como la dimensión de la región heterogénea decrece con el incremento de la presión de la isobara, los 4 puntos característicos de la isobara (2 puntos críticos más 2 puntos CCB) se acercan entre sí cuando la presión aumenta, hasta colapsar en un único punto (a la presión del punto A) que tiene simultáneamente el carácter de punto crítico y de punto CCB. En conclusión, todo punto que sea un máximo local en presión de la línea crítica es a la vez un punto CCB. En otras palabras, un punto PC_{MaxL} es siempre un punto terminal de la línea CCB.

En la Figura 8.8, se muestra para el mismo sistema, en el plano P-T, la sensibilidad de la línea CCB con respecto al parámetro k_{12} , para la EdE RK-PR manteniendo el parámetro l_{12} constante. La línea continua, es la calculada con los parámetros de Milanésio y col. [57]. Las líneas discontinuas, son las obtenidas perturbando el parámetro k_{12} . Así, se puede observar que, partiendo de valores altos del parámetro de interacción, k_{12} , la PC_{maxL} de la curva CCB disminuye al disminuir el valor de este hasta un mínimo. Luego, la PC_{maxL} vuelve a aumentar al disminuir el parámetro k_{12} hacia valores negativos.

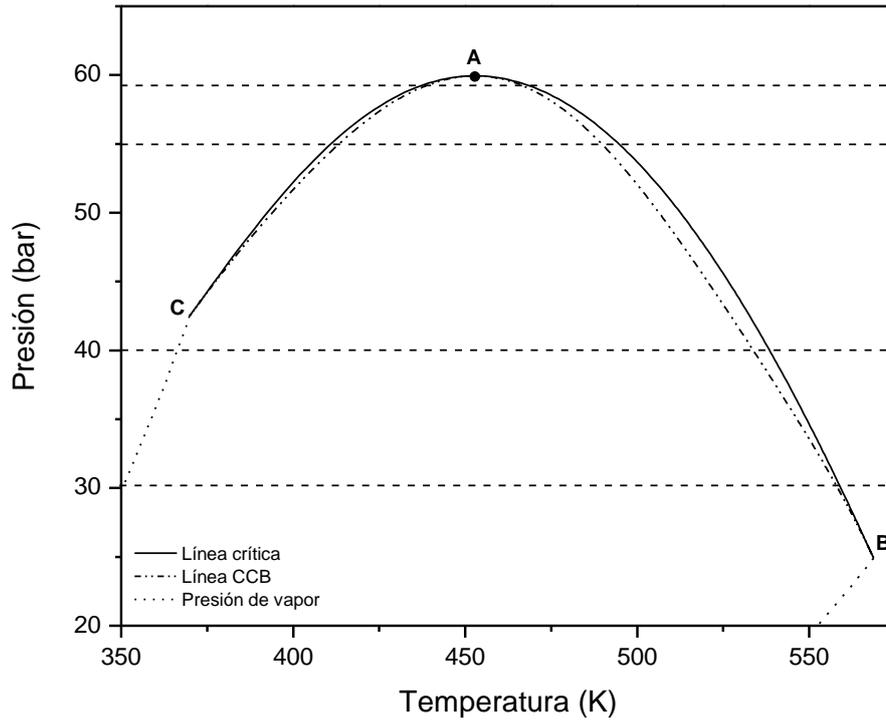


Figura 8.7. Línea crítica, línea CCB y líneas horizontales de presión constante para propano + n-octano. RK-PR, $k_{12}=0.01443$, $l_{12}=-0.03298$ [57].

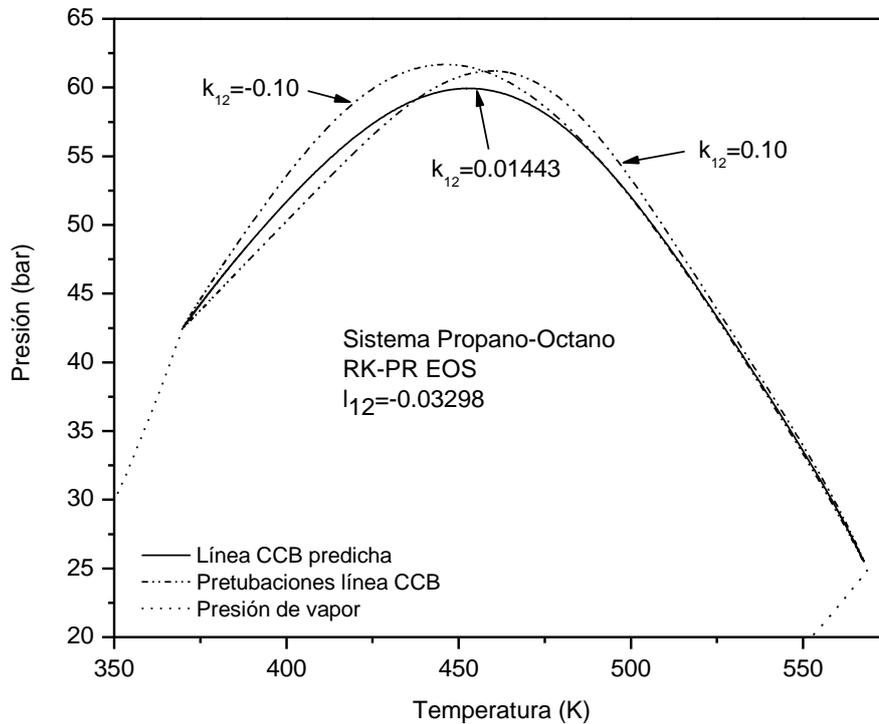


Figura 8.8. Análisis de sensibilidad de las líneas CCB (fase saturada). Líneas calculadas para el sistema propano-octano, con RK-PR EOS. Línea CCB continua: parámetros k_{12} y l_{12} obtenidos de Milanésio y col. [57]. Líneas CCB discontinuas: perturbación del parámetro k_{12} respecto al k_{12} obtenidos de [57] manteniendo l_{12} constante.

8.2.2 Líneas CCT

En la Figura 8.9 se muestra el comportamiento de la línea CCT, en el plano Presión-Temperatura, para el sistema propano + n-octano, representado con RK-PR y RMQ con parámetros de interacción [57], correspondientes a un diagrama global tipo I, según la clasificación de Scott y Van Konynenburg [41]. Además, se muestran la línea crítica, las líneas de presión de vapor de los compuestos puros y tres isopletras. La línea CCT intersecta a las isopletras en los puntos en que la temperatura es máxima para una dada isopletra (puntos 1, 2 y 3). Otras aparentes intersecciones son espurias (puntos D, E y F), es decir, las mismas no existen en el espacio multidimensional de las variables de la hiper-línea CCT.

En la Figura 8.10, se muestra la línea CCT, en el plano Temperatura-Fracción molar de propano. Además, se agregaron la línea crítica, tres cortes verticales de composición constante y cuatro cortes horizontales de temperatura constante correspondientes, respectivamente, a las isopletras de la Figura 8.9 y las isoterms de la Figura 8.14. Esta proyección (Figura 8.10), permite observar la composición de la fase incipiente como función de la Temperatura. Tal fase, está en equilibrio con la fase saturada del punto CCT. Es decir, se puede notar claramente, que la línea CCT es una hiper-línea en el espacio de sus variables.

En la Figura 8.11, se muestra la línea CCT, la línea crítica y las líneas de presión de vapor de los compuestos puros en el plano Temperatura-Densidad. En Figura 8.12, se muestra la línea CCT y la línea crítica, en el plano Presión-Fracción molar de propano. En la Figura 8.13, se muestra la línea CCT, la línea crítica y las líneas de presión de vapor de los compuestos puros (curvas campana), en el plano Presión-Densidad.

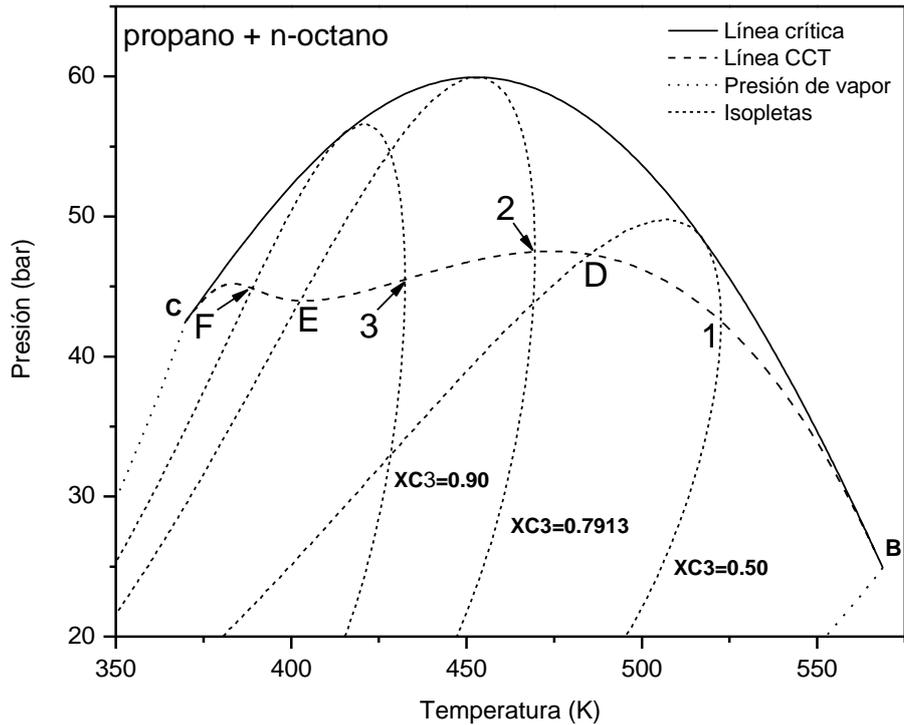


Figura 8.9. Línea CCT, línea crítica, líneas de presión de vapor de compuestos puros y distintas isopletas, en el plano Presión-Temperatura, para el sistema propano – n-octano. RK-PR con parámetros $k_{12}=0.01443$ y $l_{12}=-0.03298$ [57] (comportamiento tipo I). Puntos C y B: PCCP.

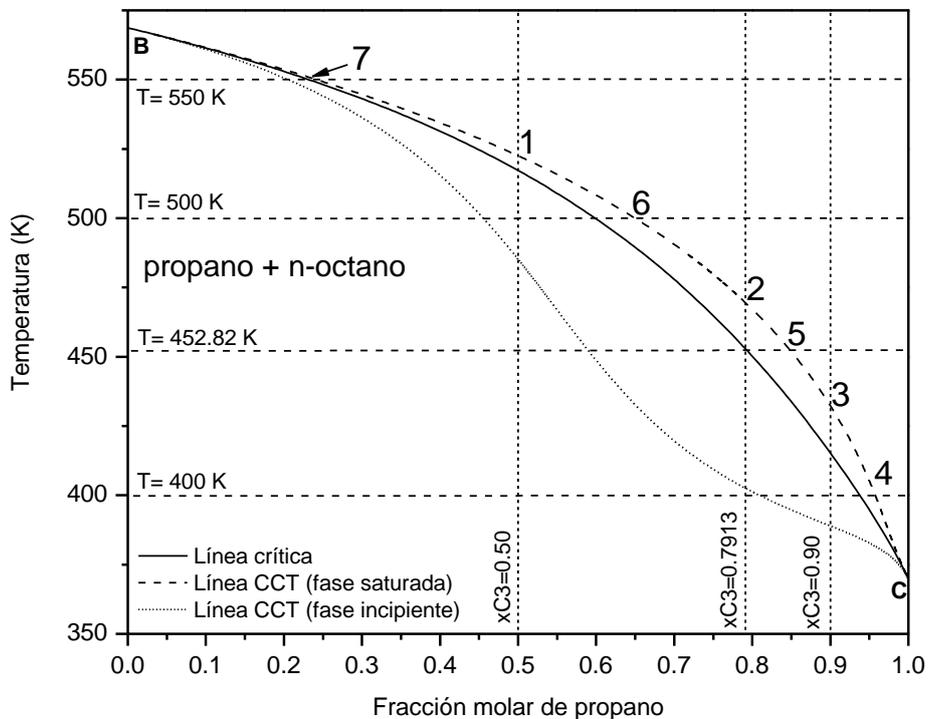


Figura 8.10. La línea CCT (fases saturada e incipiente), línea crítica, en el plano Temperatura-Fracción molar de propano, para el sistema propano – n-octano. RK-PR con parámetros $k_{12}=0.01443$ y $l_{12}=-0.03298$ [57] (comportamiento tipo I).

En la Figura 8.10 y la Figura 8.11 (planos T-x y T-rho), se observa que la temperatura del punto CCT decrece con el aumento de la fracción molar de propano y de la densidad de la fase saturada, respectivamente, mientras que en la Figura 8.9 (P-T), la Figura 8.12 (P-x) y la Figura 8.13 (P-rho), se observan dos máximos relativos y un mínimo relativo en presión.

En este caso particular, la línea CCT no se toca con la línea crítica en ningún punto exceptuando los puntos críticos de los compuestos puros (Figura 8.9). Esto ocurriría si existiese un mínimo o un máximo local en temperatura en la línea crítica binaria (TCminL o TCmaxL), como sucede para el caso de comportamiento tipo III con mínimo local en temperatura. Esto, se puede deducir haciendo un razonamiento análogo al que condujo a la conclusión de que el punto PCMaxL debe pertenecer a la línea CCB.

Si miramos cualquiera de las figuras Figura 8.9 a Figura 8.13, se puede observar que para todos los puntos CCT la fase saturada es más rica en propano, es decir, en el compuesto liviano que la fase incipiente (puntos de rocío).

En la Figura 8.9 (P-T). El punto crítico está a la izquierda del punto CCT para todas las isopletras, es decir, el punto CCT es siempre un punto de rocío.

En la Figura 8.10 (T-x), para cualquier corte de temperatura constante (línea horizontal), la fracción molar de propano, siempre será mayor en la fase saturada que en la fase incipiente. En la Figura 8.11 (T-rho), para cualquier corte de temperatura constante, la densidad de la fase saturada, siempre será menor que la densidad de la fase incipiente, lo cual es característico de los puntos de rocío.

El mismo análisis que se hace en la Figura 8.10 y en la Figura 8.11, se puede hacer con un poco más de dificultad con la Figura 8.12 y la Figura 8.13 (P-x y P-rho) para cualquier corte de presión constante.

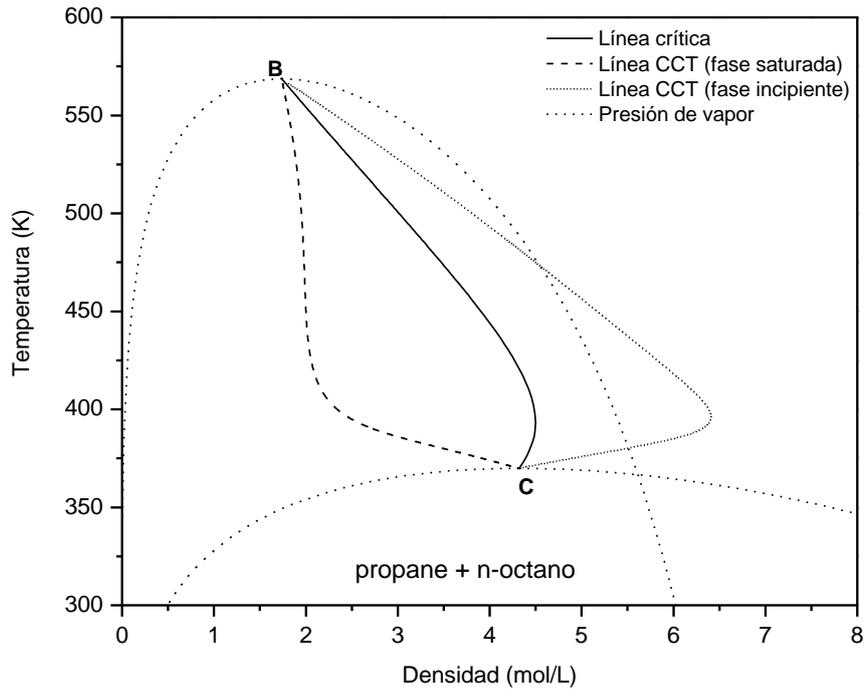


Figura 8.11. Línea CCT (fases saturada e incipiente), línea crítica y líneas de presión de vapor de compuestos puros, en el plano Temperatura-Densidad, para el sistema propano – n-octano. RK-PR con parámetros $k_{12}=0.01443$ y $l_{12}=-0.03298$ [57] (comportamiento tipo I). Puntos C y B: PCCP.

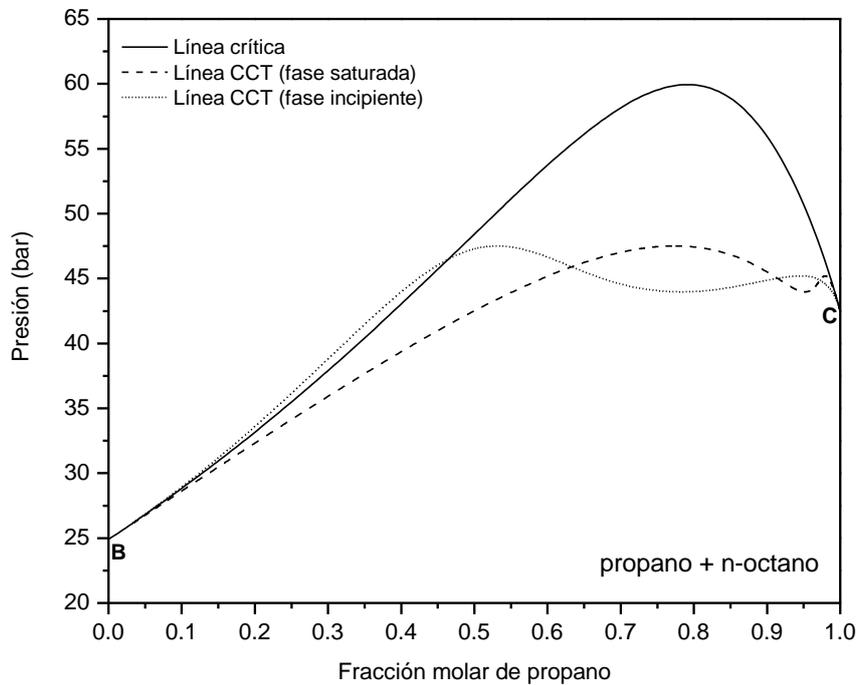


Figura 8.12. Línea CCT (fases saturada e incipiente), línea crítica, en el plano Presión-Fracción molar de propano, para el sistema propano–n-octano. RK-PR con parámetros $k_{12}=0.01443$ y $l_{12}=-0.03298$ [57] (comportamiento tipo I). Puntos C y B: PCCP.

En particular, la Figura 8.10 es útil para observar como la línea CCT delimita las zonas de homogeneidad total y de heterogeneidad, estableciendo un límite de temperatura, para cada composición (recordar que cada composición sobre un punto de la línea llamada “Línea CCT” define una isopleta), por encima del cual existirá una única fase homogénea. Por ejemplo, para la isopleta de composición 0.50 de propano la temperatura por encima de la cual habrá una única fase homogénea es de 522.4 K aproximadamente (punto 1 en la Figura 8.10 y la Figura 8.11). Notar que los puntos 1, 2 y 3 son los mismos en la Figura 8.9 y la Figura 8.10

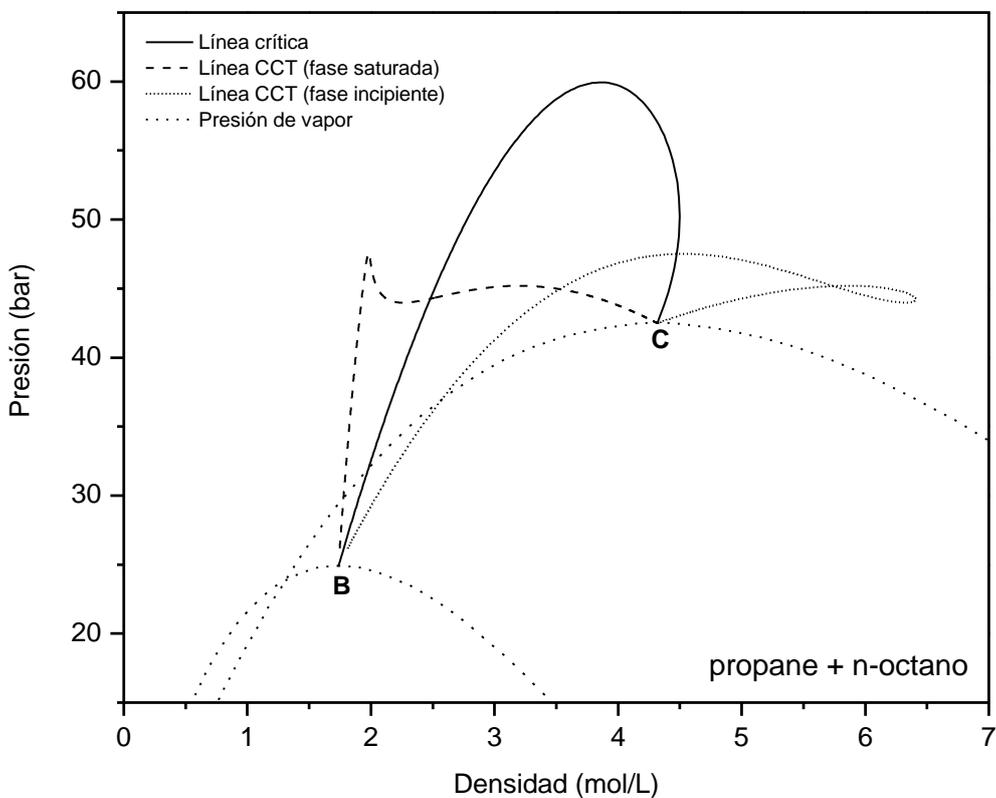


Figura 8.13. La línea CCT (fases saturada e incipiente), línea crítica y líneas de presión de vapor de compuestos puros, en el plano Presión-Densidad, para el sistema propano – n-octano. RK-PR con parámetros $k_{12}=0.01443$ y $l_{12}=-0.03298$ [57] (comportamiento tipo I). Puntos C y B: PCCP.

Por otro lado, como ya se demostró en el capítulo 5 (sección 5.2.2), un punto CCT es a la vez un punto CCC_T (extremo local de la fracción molar como función de la presión a temperatura constante). Esto se muestra en la Figura 8.14 (P-x), donde se observa, además de la línea crítica y la línea CCT, diferentes isoterms que corresponden a las

indicadas en la la Figura 8.10. Cada punto CCC_T de las isothermas mostradas, tienen idénticas coordenadas que un punto de la línea CCT, o sea, pertenecen a la misma hiper-línea. Los puntos CCT (= CCC_T) se indican con los números 4 a 7 en la Figura 8.14. Los mismos puntos aparecen también indicados en la Figura 8.10.

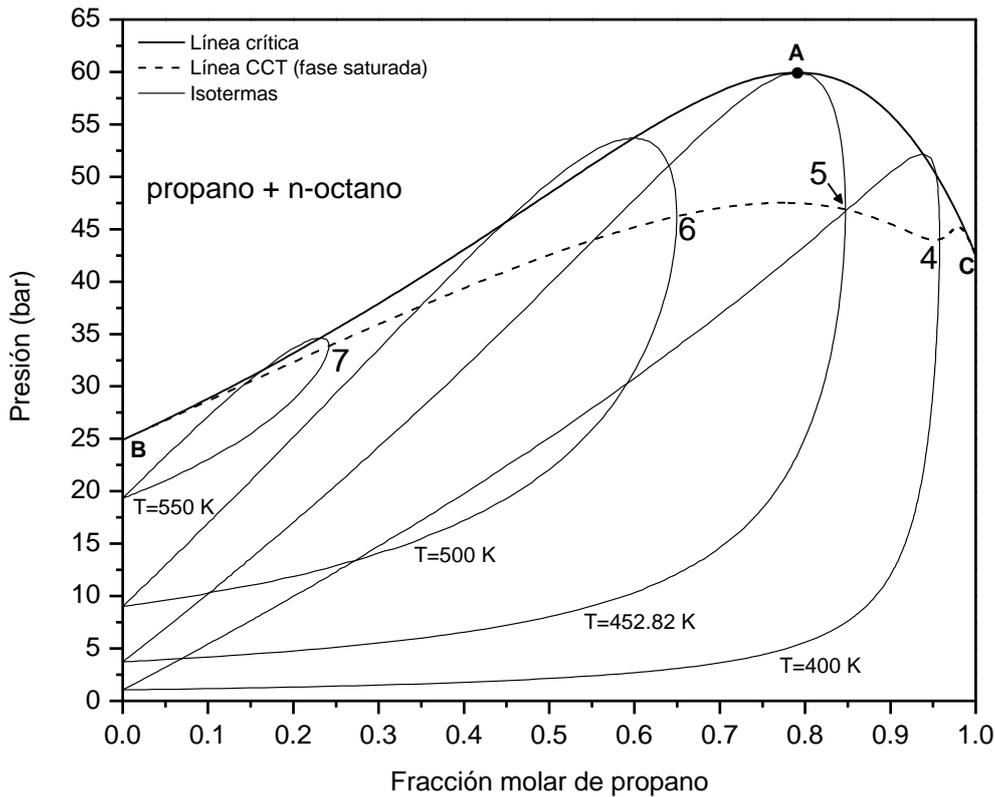


Figura 8.14. Línea CCT (fase saturada), línea crítica y distintas isothermas, en el plano Presión-Fracción molar de propano, para el sistema propano–n-octano. RK-PR con parámetros $k_{12}=0.01443$ y $l_{12}=-0.03298$ [57] (tipo I). Se observa como la línea CCT intersecta los puntos CCC_T para las diferentes isothermas. Puntos C y B: PCCP; punto A: PmaxL.

Por otro lado, en la Figura 8.15, se muestra para el mismo sistema, en el plano P-T, la sensibilidad de la línea CCT con respecto al parámetro k_{12} . Las líneas fueron calculadas con la EdE RK-PR, manteniendo el parámetro l_{12} constante. La línea CCT sólida, es la calculada con los parámetros obtenidos de Milanésio y col. [57]. Las líneas CCT de guiones, son las obtenidas al perturbar el parámetro k_{12} . Para valores altos del parámetro de interacción, k_{12} , se observan dos máximos y un mínimo locales en presión y, al disminuir el parámetro k_{12} hacia valores negativos, el mínimo y máximo locales

cercanos en su localización al punto crítico del propano (compuesto liviano), desaparecen.

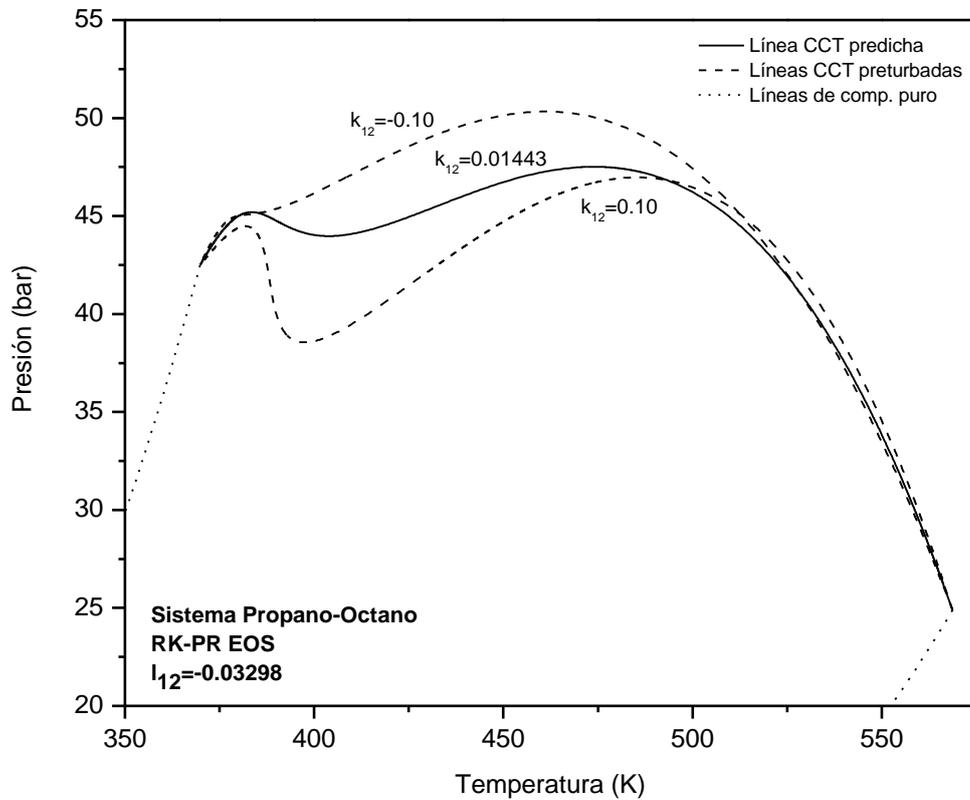


Figura 8.15. Análisis de sensibilidad de las líneas CCT. Sistema propano-octano. EdE RK-PR. Línea CCT sólida: parámetros k_{12} y l_{12} obtenidos ref. [57]. Líneas CCT de guiones: perturbación del parámetro k_{12} manteniendo l_{12} constante.

Por último, en la Figura 8.16, se muestran las líneas CCB y CCT computadas para el sistema propano-octano con RK-PR EOS. Los puntos triangulares son datos experimentales de puntos CCB y los puntos redondos son datos experimentales de puntos CCT. Todos los datos experimentales fueron obtenidos de de Kay y col. [102]. El modelo describe aceptablemente los datos experimentales.

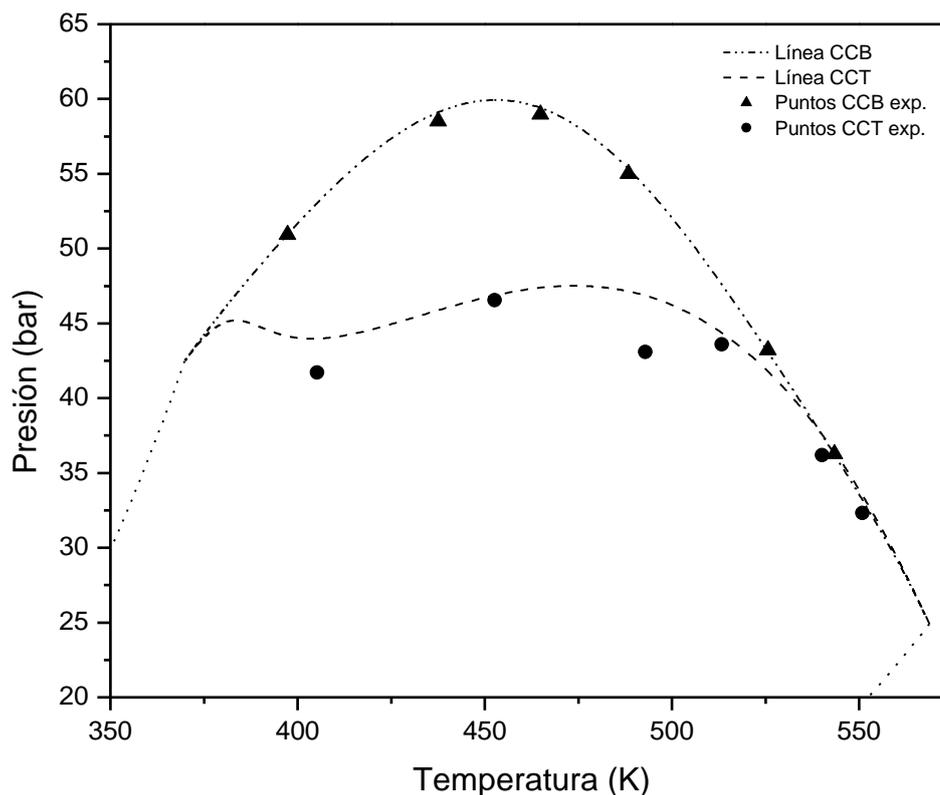


Figura 8.16. Líneas CCB y CCT para el sistema propano-octano. EdE RK-PR con parámetros de interacción $k_{12}=0.01443$ y $l_{12}=-0.03298$ obtenidos de ref. [57]. Datos experimentales de ref. [102].

8.3 Resultados para comportamiento Tipo III

Todas las líneas mostradas en esta sección, fueron calculadas con la EdE RK-PR [20], utilizando RMC [83] con parámetros dependientes de la temperatura tomados de ref. [23], para el sistema CO_2 + n-hexadecano, de comportamiento en el diagrama global tipo III, según la clasificación de Scott y Van Konynenburg [41].

En la referencia [23] se muestra que los valores de los parámetros allí informados implican una excelente reproducción del comportamiento de fases experimentales del sistema CO_2 + n-hexadecano.

8.3.1 Líneas CCB

En este puntos cabe aclarar que para los fines de este trabajo, sólo se muestran las líneas CCB que poseen tramos globalmente estables. Existen otras líneas de extremos locales en presión (líneas CCB), parcialmente metaestables e inestables, que no se muestran, ya que exceden el objeto de este trabajo, por lo que se analizarán y discutirán en un trabajo futuro. Se computaron para $\text{CO}_2 + \text{n-hexadecano}$, dos líneas CCB [L(1) y L(2)] las cuales no tienen puntos comunes.

En la Figura 8.17 se muestra el comportamiento de las líneas CCB L(1) y CCB L(2), de las líneas críticas, y de la línea LLV binaria y de las líneas de presión de vapor del los compuestos puros. Se observa que la línea L(1) conecta los puntos críticos de los compuestos puros (tramo BAD), pasando por un punto de PCMaxL (punto A), luego por un mínimo y un máximo local en presión antes de finalizar en el punto D (punto crítico de CO_2 puro). Es difícil visualizar el máximo local en la Figura 8.18, no así el mínimo local. En la Figura 8.18, se muestra el comportamiento de la línea CCB L(1), en el plano Presión-Temperatura, en rangos de condiciones más estrechos que incluyen la zona del compuesto liviano y, como veremos en el capítulo 9, tal comportamiento tiene relación con la aparición de Comportamiento Doble Retrógado potencial. Además, se observa en la Figura 8.18 la línea de presión de vapor del CO_2 , la línea crítica y la línea LLV.

Por otro lado, la línea CCB L(2) va desde baja presión hasta el punto C (PCminL) y luego se dirige nuevamente hacia bajas presiones. Ello sucede en un rango relativamente estrecho de temperatura.

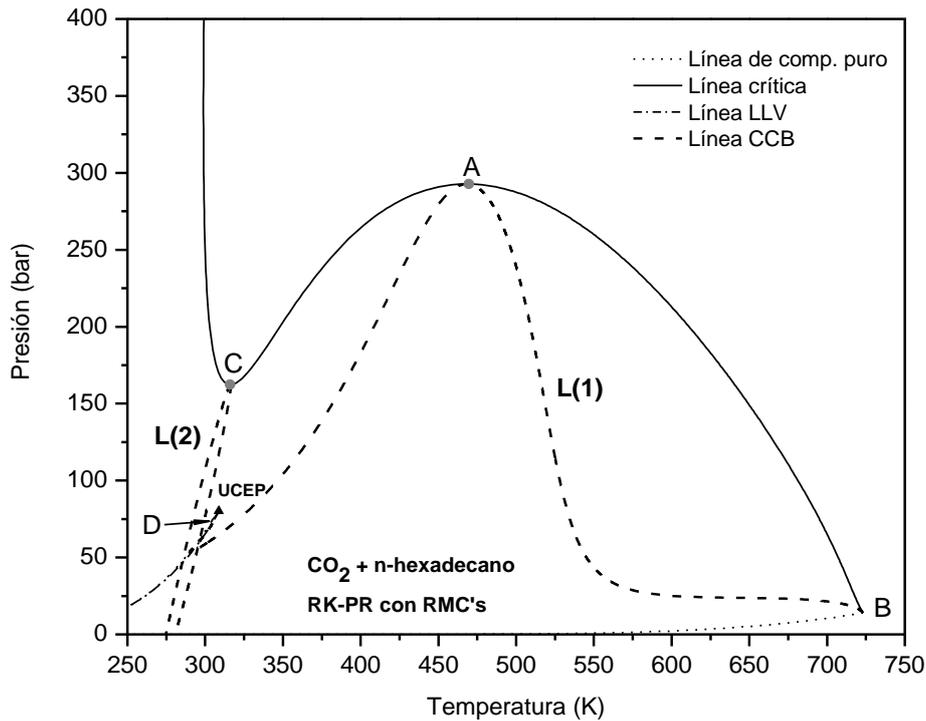


Figura 8.17. Líneas CCB [L(1) y L(2)], línea crítica, la línea LLV y líneas de presión de vapor de compuestos puros, en el plano Presión-Temperatura, para el sistema CO_2 -n-hexadecano. RK-PR (tipo III) [23]. Puntos D y B: PCCP de CO_2 y hexadecano; Punto A: P_{MaxL} ; Punto C: P_{minL} ; UCEP: Upper critical end point.

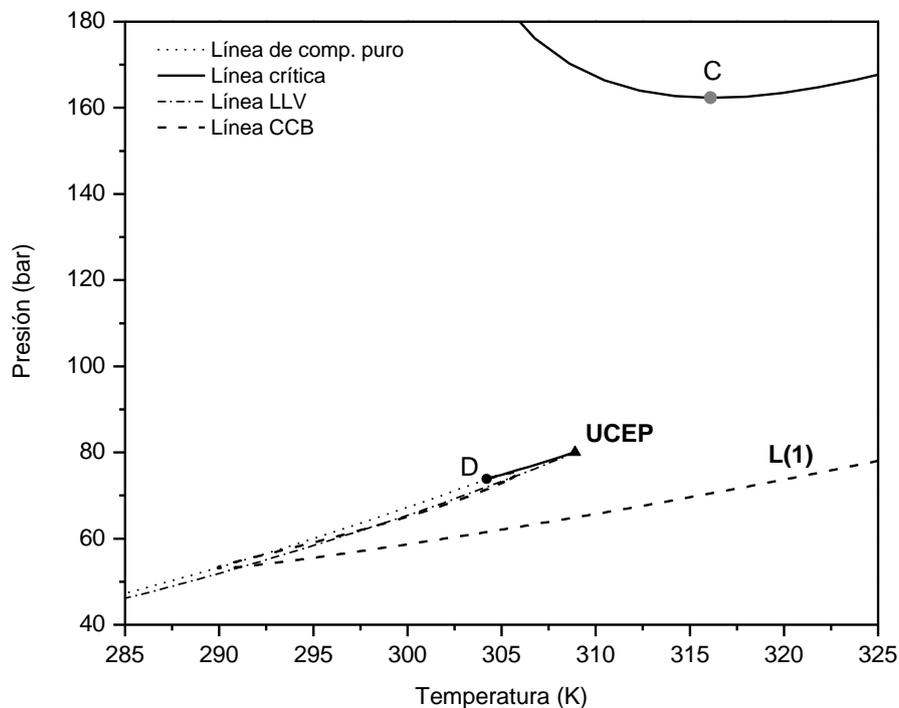


Figura 8.18. Línea CCB [L(1)], línea crítica, línea LLV y línea de presión de vapor de CO_2 , en el plano Presión-Temperatura, en la zona cercana al punto crítico del CO_2 , calculado para el sistema CO_2 -n-hexadecano. RK-PR (tipo III) [23]. Punto D: PCCP de CO_2 ; punto C: P_{minL} ; UCEP: Upper critical end point.

En la Figura 8.19 se muestran las líneas CCB, L(1) y L(2), las líneas de presión de vapor de los compuestos puros y dos isopletras, en el plano Presión-Temperatura. Se observa cómo las líneas CCB intersectan los máximos locales (puntos 1 y 2, L(1)) y los mínimos locales (puntos 3 y 4, L(2)) en presión de las diferentes isopletras.

Por otro lado, se puede decir que la línea L(1) corresponde a puntos de máximos locales en presión para una composición dada (puntos 1 y 2), mientras que la línea L(2), corresponde a puntos de mínimos locales en presión (punto 3 y 4) para una composición dada, como se observa para las isopletras de fracción molar de CO_2 de 0.85 y de 0.95, que se muestran en la Figura 8.19.

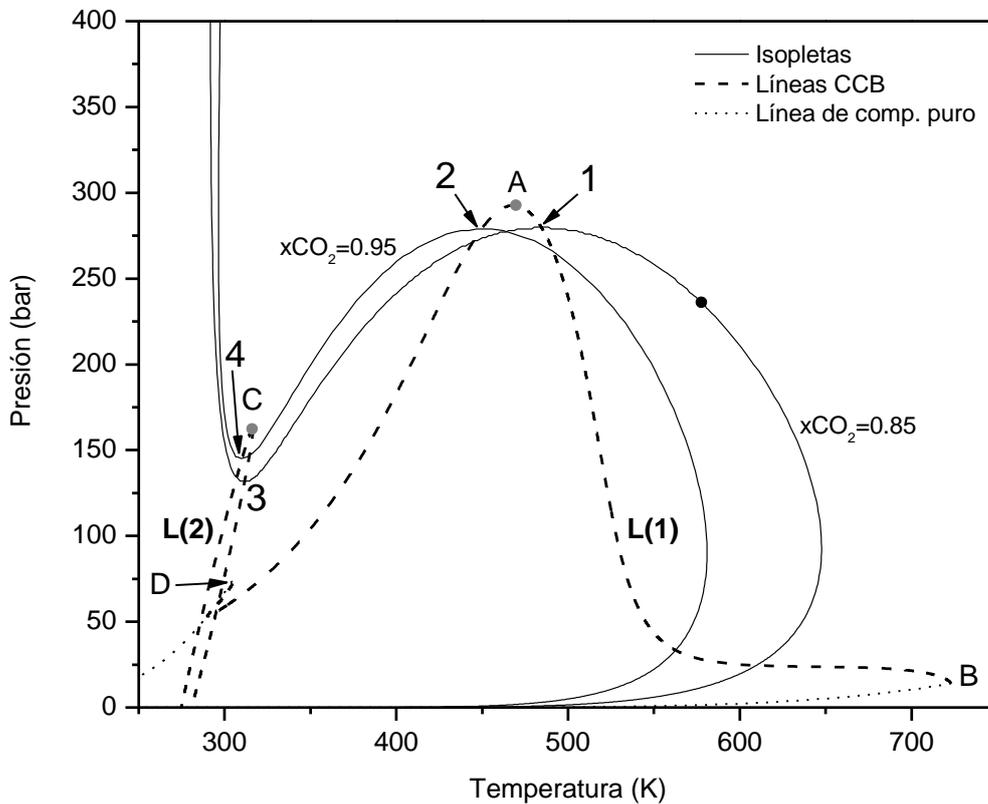


Figura 8.19. Proyección Presión-Temperatura de las líneas CCB [L(1) y L(2)], líneas de presión de vapor de compuestos puros y diferentes isopletras, para el sistema CO_2 -n-hexadecano. RK-PR [23] (tipo III). Puntos D y B: PCCP; punto A: PCmaxL; punto C: PCminL. Se puede observar cómo las líneas CCB intersectan los máximos y mínimos locales en presión para las diferentes isopletras.

8.3.2 Líneas CCT

Cabe aclarar aquí también que, para los fines de este trabajo, sólo se muestran las líneas CCT que poseen tramos globalmente estables. Existen otras líneas de extremos locales en temperatura (líneas CCT) metaestables e inestables que no se muestran, ya que, exceden el objeto de este trabajo, por lo que se dejará como trabajo a futuro.

En la Figura 8.20, se muestra el comportamiento de las líneas CCT [L(1) y L(2)], de las líneas críticas, de la línea LLV y de las líneas de presión de vapor de los compuestos puros. Se observan dos líneas CCT, las cuales son independientes una de la otra. La línea CCT L(1), conecta los puntos críticos de los compuestos puros (tramo BD), pasando por un mínimo y un máximo locales en temperatura (Figura 8.21) antes de terminar en el punto crítico del CO₂ puro. Esto último, se puede observar claramente en la Figura 8.21, donde se muestra el comportamiento de la línea CCT L(1), en el plano Presión-Temperatura, en la zona de alta concentración de CO₂, es decir, en la región cercana al compuesto liviano. Además, se observa la línea de presión de vapor del CO₂, la línea crítica y la línea LLV.

Notar que las etiquetas L(1) y L(2) en esta sección se refieren a “objetos” que son distintos de los etiquetados de igual forma en la sección anterior.

Por otro lado, la línea L(2), va desde baja temperatura y presión hacia alta presión, pasando por el punto E (TCminL), manteniéndose en un rango de temperatura acotado.¹ Vemos que el punto E, es un máximo local en temperatura para la línea CCT L(2), y, simultáneamente, es un mínimo local en temperatura de la línea crítica.

¹ En realidad, la línea L(2) va hacia alta presión, hasta un máximo en presión y luego vuelve hacia baja presión, pero, a los fines de este trabajo, solo se muestra el tramo que aparece en la Figura 8.20.

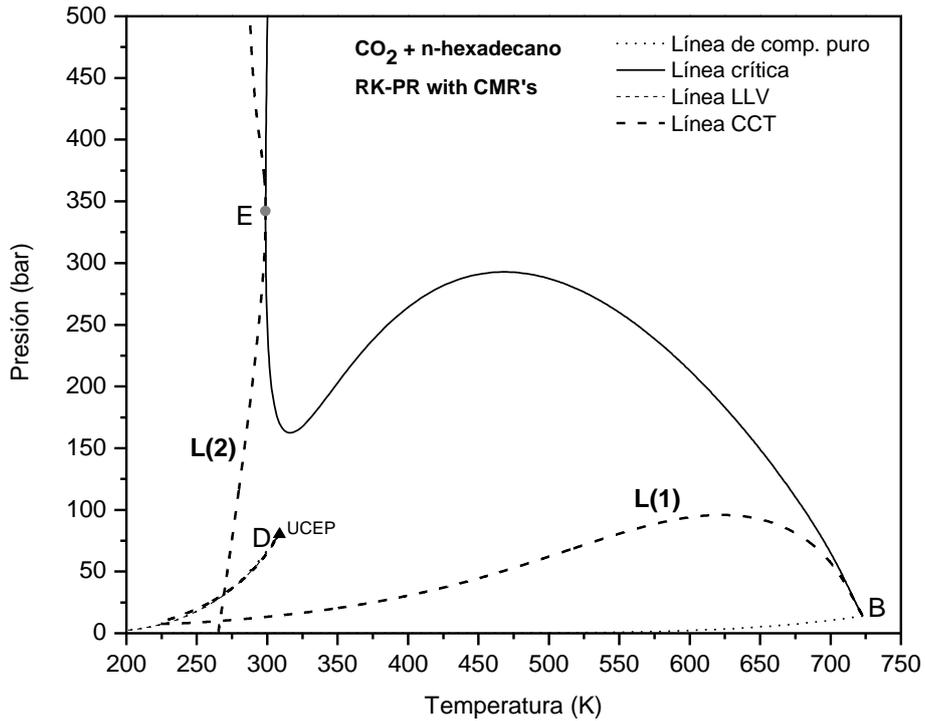


Figura 8.20. Líneas CCT [L(1) yL(2)], línea crítica, línea LLV y líneas de presión de vapor de compuestos puros, en el plano Presión-Temperatura, para el sistema CO₂-n-hexadecano. RK-PR [23] (tipo III). Puntos D y B: PCCP de CO₂ y hexadecano; punto E: TminL; UCEP: Upper critical end point.

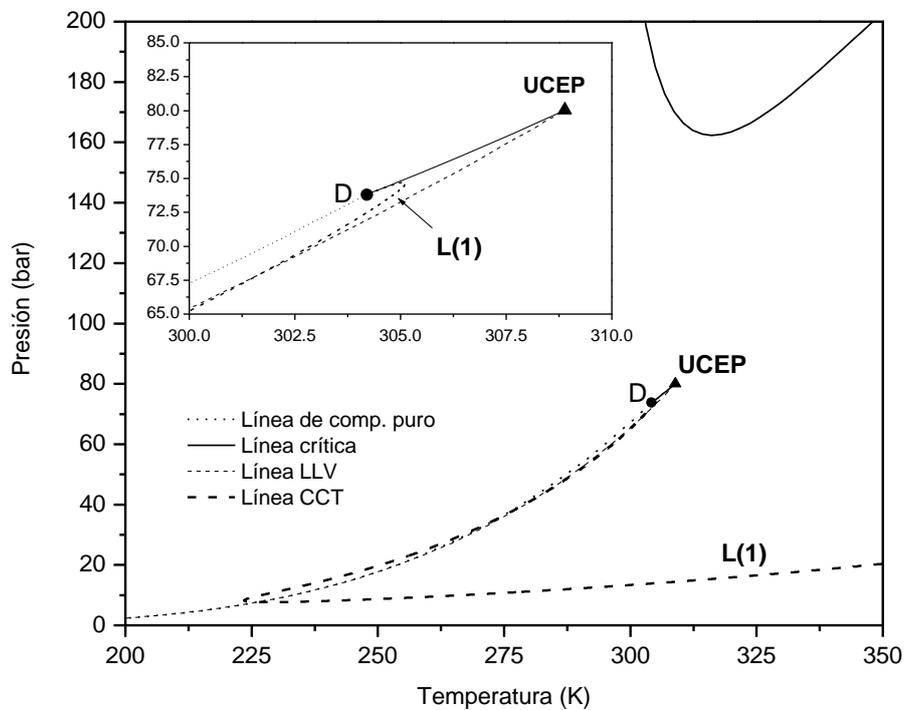


Figura 8.21. Línea CCT [L(1)], línea crítica, línea LLV y línea de presión de vapor de CO₂, en el plano Presión-Temperatura, en la zona cercana al punto crítico del CO₂, para el sistema CO₂-n-hexadecano. RK-PR [23] (tipo III). Punto D: PCCP de CO₂; UCEP: Upper critical end point.

Por último, en la Figura 8.22, se muestran las líneas CCT [L(1) y L(2)], las líneas de presión de vapor de los compuestos puros y dos isopletras, en el plano Presión-Temperatura. Se puede observar que, la línea L(1), corresponde a puntos de máximos locales en temperatura para una composición dada. (Figura 8.22). Por ejemplo, para la isopletra de fracción molar de $\text{CO}_2=0.85$, se observa un máximo en temperatura a 640 K aprox. (punto 1, altas temperaturas) y un mínimo (punto 4) a baja temperatura y alta presión, aproximadamente a 290 K. La situación es análoga para la isopletra de fracción molar de $\text{CO}_2=0.95$ (puntos 2 y 3).

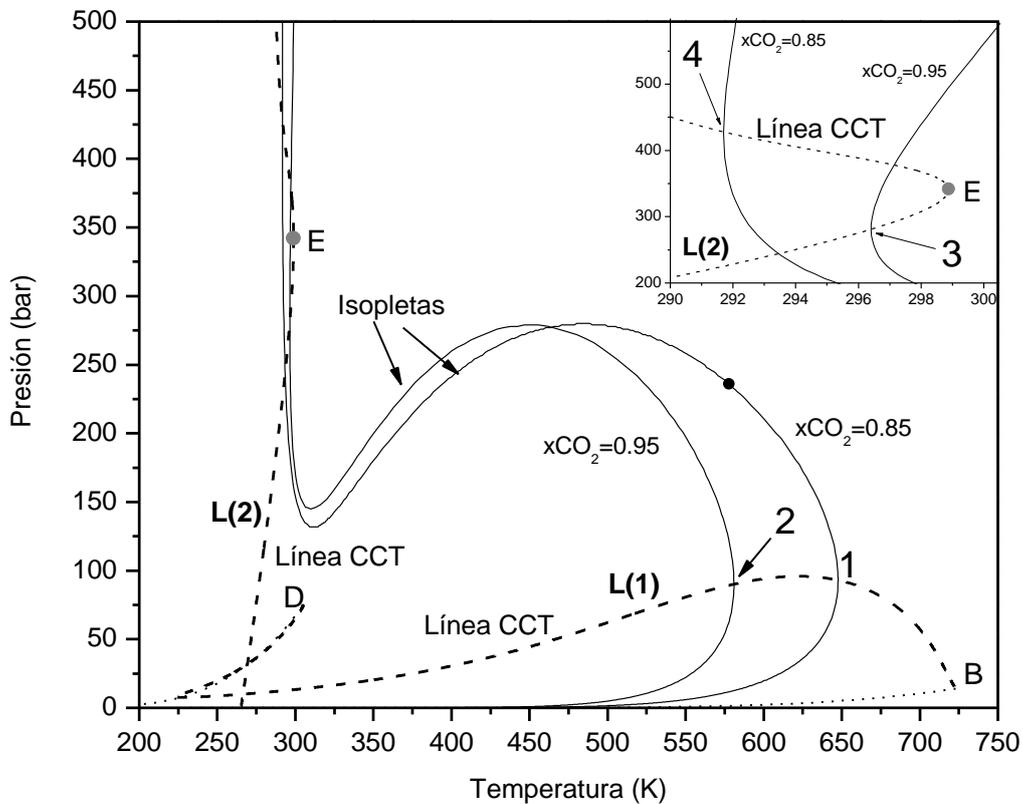


Figura 8.22. Proyección Presión-Temperatura de la línea CCT, L(1) y L(2), las líneas de presión de vapor de los compuestos puros y diferentes isopletras, en diagrama de equilibrio global tipo III, calculado para el sistema CO_2 -n-hexadecano con RK-PR y regla de mezclado cúbicas [23]. Puntos D y B: PCCP; punto E: T_{minL} . Se puede observar cómo la línea CCT intersecta los máximos y mínimos locales en temperatura para las diferentes isopletras.

8.4 Conclusiones

En este capítulo, se realizó una descripción del comportamiento de las líneas CCB y CCT para un caso de comportamiento tipo I y para otro de comportamiento tipo III.

Con respecto al comportamiento tipo I, se demostró, al menos de forma conceptual, realizando cortes de presión constante, que un PC_{maxL} es, necesariamente, un punto donde convergen la línea crítica y la línea CCB, ya que, por encima de la presión de este punto, desaparece la región de heterogeneidad.

Por otro lado, verificamos en distintos diagramas (Figura 8.6 y Figura 8.14), que puntos CCB y CCC_P y puntos CCT y CCC_T son, respectivamente, pares de extremos locales coexistentes, lo cual, se demostró rigurosamente y en forma general en el capítulo 5.

Además, se ilustró (Figura 8.8 y Figura 8.15) la sensibilidad de las líneas CCB y CCT con respecto al parámetro k_{12} . Por último, mostramos la descripción hecha con RK-PR y parámetros de referencia [57], de los puntos CCB y CCT del sistema propano + n-octano.

Con respecto al comportamiento tipo III, observamos que existen pares de líneas CCB y CCT, los cuales son independientes entre sí (L1 y L2). Se mostró que estas líneas CCB y CCT corresponden no solo a máximos locales en presión y temperatura, sino también, a mínimos locales en presión y temperatura en isopletras, extendiendo de alguna manera, el concepto de puntos CCB y CCT. Esto se debe a que las líneas CCB y CCT calculadas, sólo consideran la condición necesaria de extremo local.

Por otro lado, se mostró que las líneas CCB deben incluir los puntos de PC_{minL} y PC_{maxL} y las líneas CCT deben incluir los puntos de TC_{minL} .

CAPÍTULO 9

Comportamiento Retrógrado y Doble Retrógrado

9.1 Introducción

En el Capítulo 2, describimos los distintos tipos de comportamiento retrógrado (CR) y doble retrógrado (CDR) observados en la literatura. En cada caso, se mostró la topología específica de las diferentes envolventes de fases, en diagramas P-T, P-x-y y T-x-y, de forma cualitativa. Además, se resaltó las dificultades que presentan las metodologías utilizadas para determinar con un modelo de ecuación de estado, el rango de condiciones del CDR potencial. Estas, se han realizado en la literatura, en forma indirecta, a través del cálculo de isoterma ó isopleta.

En este capítulo, mostraremos y discutiremos los resultados obtenidos, en relación al CR y CDR, a partir del cálculo de las hiper-líneas de extremos locales (líneas CCB y CCT) de envolventes de fases, para distintos sistemas binarios, utilizando las metodologías desarrolladas en los capítulos 5 y 6, basadas en derivación implícita y en métodos de continuación numérica (MCN). Como veremos, estas hiper-líneas permiten determinar de una manera directa y eficiente el rango de existencia del CR y CDR. Por otro lado, quedará demostrada la alta capacidad y robustez de los MCN, ya que, las líneas CCB y CCT son altamente no lineales.

Por otro lado, cabe recordar que, en el Capítulo 5, se demostró en forma general, la simultaneidad de los extremos locales, es decir, la existencia simultánea de extremos locales en diferentes planos de corte de las superficies de equilibrio termodinámico, lo cual será de gran utilidad en el análisis del CR y CDR.

Primero, presentaremos resultados del cálculo de líneas CCB y CCT con la ecuación de estado (EdE) RK-PR y reglas cúbicas de mezclado (RCM) con parámetros tomados de Cismondi y col. [23], para el sistema CO₂ + n-decano, los cuales servirán para describir

el CR y CDR en ausencia del equilibrio líquido-líquido-vapor (comportamientos Tipo I y Tipo II). Estos son los tipos de comportamiento en que se enfocan la mayoría de los trabajos de la literatura sobre CR y CDR [62, 67, 70-74]. Luego, presentaremos resultados parciales para los sistemas CO_2 + n-hexadecano y metano + n-hexano, en los cuales se observa CR y CDR con interferencia de inmiscibilidad líquido-líquido-vapor (LLV). Este caso, prácticamente, no se ha tratado hasta el momento, a excepción del trabajo Espinosa y col. [76]. En todos los casos, excepto para CR y CDR con interferencia del equilibrio LLV, analizaremos y discutiremos la topología de las líneas CCB y CCT, en proyecciones P-T, P-x-y y T-x-y.

Por último, se utilizan estas líneas para analizar cómo varía el CR y CDR en función de la asimetría del sistema para la serie homóloga CO_2 + n-alcano. Esto ilustrará el potencial de la metodología desarrollada para emprender el estudio sistemático de estos fenómenos en otras series homólogas de interés.

9.2 CR y CDR en ausencia del equilibrio líquido-líquido-vapor

9.2.1 Resultados para el sistema CO_2 + n-decano

En la Figura 9.1, se muestra el comportamiento de las líneas CCB y CCT para el sistema CO_2 + n-decano (comportamiento tipo II) en el plano Presión-Temperatura, en la región concentrada en CO_2 . Además, se muestra la línea crítica y la línea de presión de vapor del CO_2 puro. Todas las líneas fueron calculadas con la EdE RK-PR y RMC con parámetros obtenidos de Cismondi y col. [23].

Si bien el sistema CO_2 + n-decano es de tipo II, sus CR y CDR son cualitativamente iguales a los de los sistemas tipo I, ya que, como se verá para este caso particular, la línea líquido-líquido-vapor (LLV) y la línea crítica líquido-líquido (LL) no interfieren en el CR ni en el CDR.

Se observa que la línea CCB (la cual conecta los puntos críticos de los compuestos puros. Ver Capítulo 8) posee un máximo y mínimo locales en presión (puntos B y C) y

la línea CCT (la cual conecta los puntos críticos de los compuestos puros. Ver Capítulo 8) posee un máximo y un mínimo locales en temperatura (puntos B' y C').

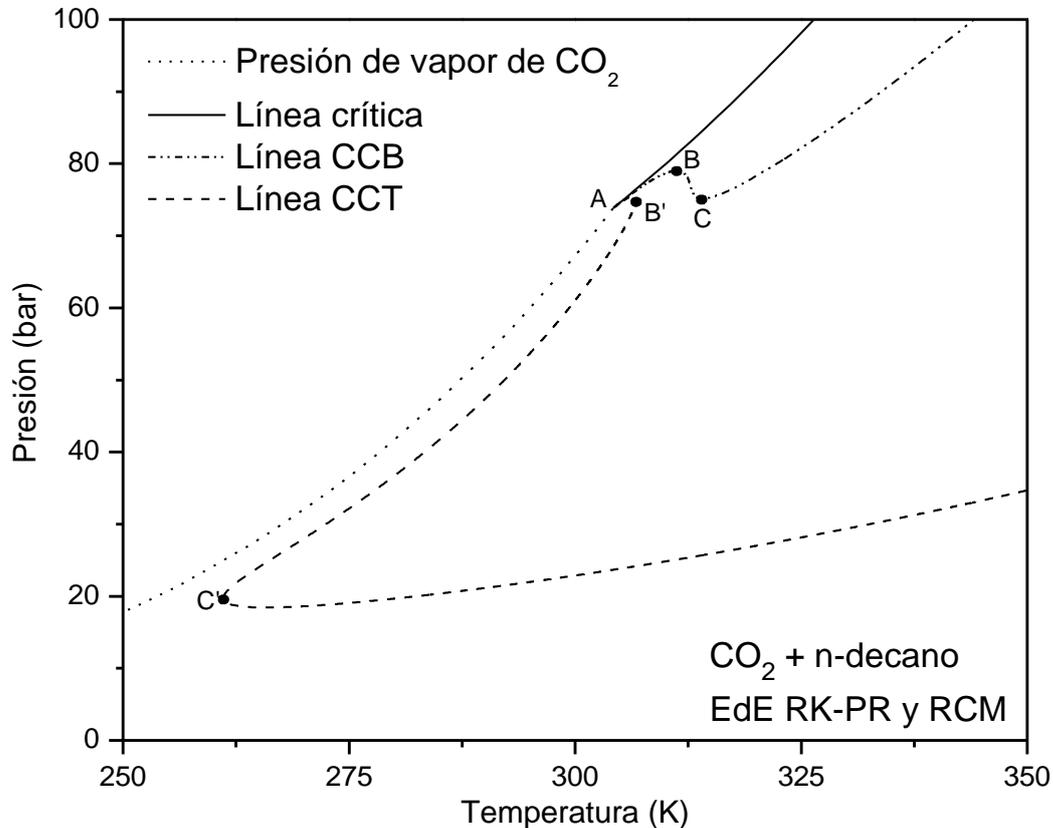


Figura 9.1. Proyección Presión-Temperatura de líneas CCB y CCT, en la región concentrada en CO_2 , para el sistema $\text{CO}_2 + \text{n-decano}$ (comportamiento tipo II). Puntos B y C: máximo y mínimo locales en presión. Puntos B' y C': máximo y mínimo locales en temperatura. Punto A: punto crítico del CO_2 puro. Todas las líneas se calcularon con EdE RK-PR y RCM con parámetros obtenidos de Cismondi y col. [23].

9.2.1.1 Comportamientos Retrógrados CRxP, CDRxP y CR2xP.

En la Figura 9.2, se muestra el comportamiento de la línea CCB y la línea crítica, en la región de alta concentración de CO_2 , en el plano Presión-Fracción molar de CO_2 , en fase saturada. Esta proyección, es la ideal para analizar los diferentes tipos de Comportamiento Retrógrados (ver definición en Capítulo 2, sección 2.2.4), ya que, permite determinar cuántos puntos CCB estarán presentes en una dada isopleta y/o

cuántos puntos CCC_P estarán presentes en una dada isobara (recordar que si $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\sigma, x_1} = 0$ entonces $\left(\frac{\partial x_1}{\partial T}\right)_{\sigma, P} = 0$). Además de agregaron algunas isopletras e isobaras.

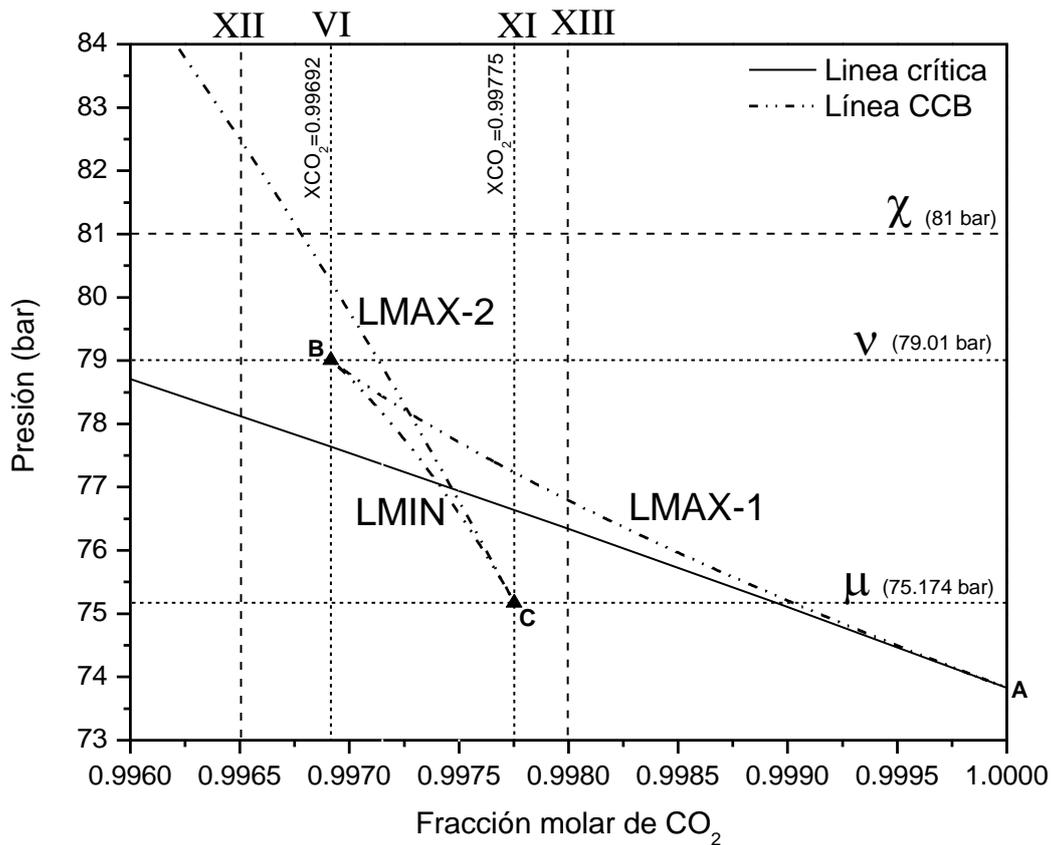


Figura 9.2. Proyección Presión-Fracción molar de CO₂ en la fase saturada de la línea CCB y línea crítica, calculada para el sistema CO₂ + n-decano con RK-PR y RCM [23]. Punto B: máximo local en Presión y mínimo local en Fracción molar de CO₂. Punto C: mínimo local en Presión y máximo local en Fracción molar de CO₂. Líneas horizontales: cortes de Presión constante. Líneas verticales: cortes de Fracción molar de CO₂ constante.

En la Figura 9.2, partiendo desde A (punto crítico de CO₂ puro), la línea CCB va hasta el punto B (el cual es, simultáneamente, un máximo local en Presión y un mínimo local en Fracción molar de CO₂); luego, la línea sigue hasta el punto C (el cual es, simultáneamente, un máximo local en Fracción molar de CO₂ y un mínimo local en Presión) para, finalmente, ir hacia altas presiones y más baja fracción molar de CO₂.

Los puntos B y C son cúspides, es decir, la proyección P- z_{CO_2} de la línea CCB presenta discontinuidad en sus derivadas en los puntos B y C. Sin embargo, mirando la Figura 9.1 y Figura 9.6 (planos P-T y T-x), podemos comprobar que, en las mismas, los puntos B y C, no corresponden a cúspides en el espacio multidimensional en el que existe la línea CCB.

En la Figura 9.2, se observa que la isopleta XII ($x_{CO_2}=0.9965$), intersecta a la línea CCB sólo en un punto. Esto implica, que la rama de puntos CCB a la que denominamos LMAX-2, debe corresponder a máximos locales de Presión en isopletas, como se muestra en la Figura 9.4. Esta isopleta, presenta CRxP, es decir Comportamiento Retrógrado a composición y presión constantes. Lo mismo se aplica a isopletas que se ubican a la derecha del punto C (por ejemplo, la isopleta XIII), en la Figura 9.2, es decir, al intersectar sólo un punto de la línea CCB, la rama correspondiente de puntos CCB, debe corresponder a máximos locales de presión en isopletas (rama LMAX-1), presentando CRxP, como se muestra en la Figura 9.4 para la misma isopleta.

La Figura 9.3, es un zoom de la Figura 9.2, en donde se agregaron otros cortes de Fracción molar de CO_2 en fase saturada constante, para analizar los diferentes tipos de comportamientos retrógrados a través de isopletas.

En el caso de isopletas como la VII, VIII, IX y X, hay 3 intersecciones (Figura 9.3). Todas tienen dos máximos locales en presión, porque intersectan las 2 ramas de máximos locales de la línea CCB (LMAX-1 y LMAX-2). La única forma continua de conectarlos es a través de un mínimo local en presión, el cual corresponde a la tercera intersección de, por ejemplo, la isopleta VII, es decir, a la intersección con la rama de la línea CCB que conecta los puntos B y C (LMIN). Tal rama, es una rama de mínimos locales en presión.

Una isopleta como la VI, intersecta a la línea CCB intersecta en dos puntos (Figura 9.2 y Figura 9.3), uno de ellos, el punto B y corresponderá a un punto de inflexión horizontal para esta isopleta (isopleta VI en Figura 9.4), marcando que el Comportamiento Doble Retrógrado a composición y presión constantes (CDRxP) es incipiente.

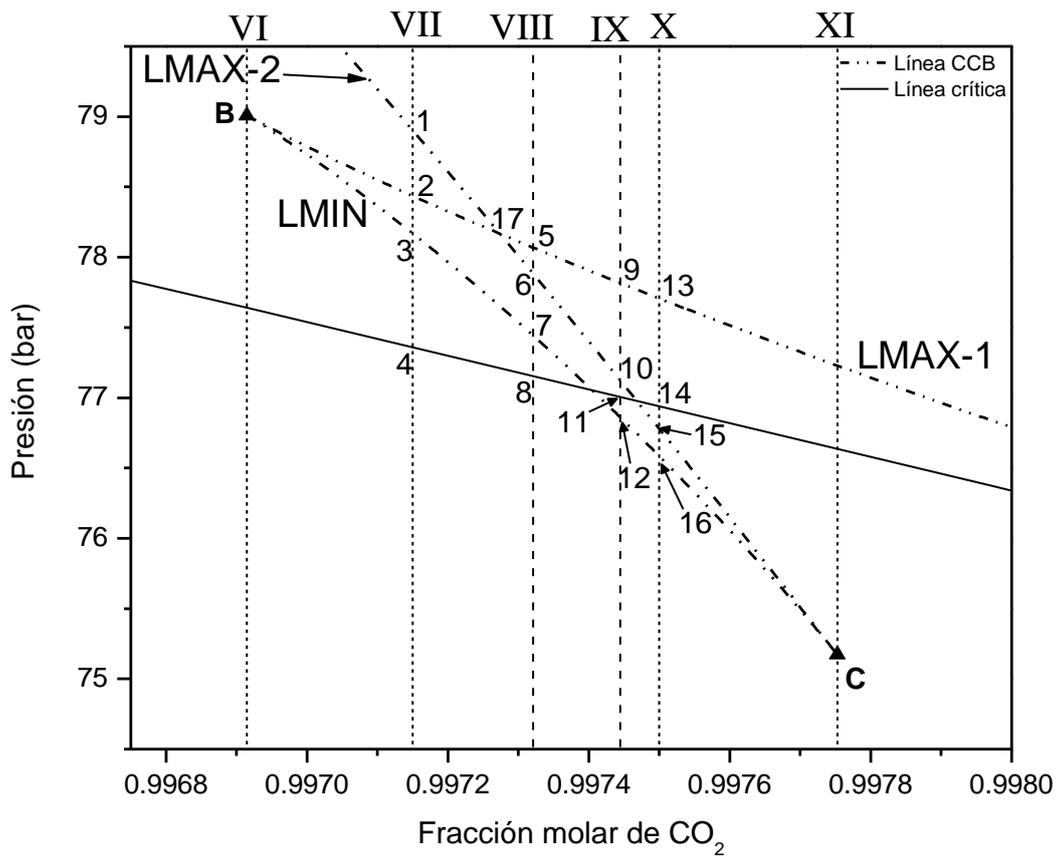


Figura 9.3. Proyección Presión-Fracción molar de CO₂ en la fase saturada de la línea CCB y línea crítica, calculada para el sistema CO₂ + n-decano con RK-PR y RCM [23]. Punto B: máximo local en Presión y mínimo local en Fracción molar de CO₂. Punto C: mínimo local en Presión y máximo local en Fracción molar de CO₂. Líneas verticales: cortes de composición constante.

Por su parte, la isopleta XI interseca dos puntos de la línea CCB (Figura 9.3), uno de los cuales, es el punto C y también corresponde a un punto de inflexión horizontal en la isopleta XI, como puede observarse en la Figura 9.4.

Notar que la inflexión horizontal del punto B, se produce al fundirse dos extremos locales correspondientes a las ramas LMAX-1 y LMIN (ver Figura 9.2 y Figura 9.4), mientras que la inflexión horizontal del punto C, se produce al fundirse dos extremos locales provenientes de las ramas LMAX-2 y LMIN.

Por otro lado, la isopleta VII, en la Figura 9.3, interseca a la línea CCB en los puntos 1, 2 y 3 y a la línea crítica en el punto 4. Como las presiones (P), $P_4 < P_3 < P_2 < P_1$, la isopleta VII presenta CDRxP, es decir, Comportamiento Doble retrógrado a

composición global y presión constantes, como se ve en la Figura 9.4. Tal CDRxP sucede en el rango de presión $[P_2, P_3]$.

La isopleta VIII, también presenta CDRxP, en el rango $[P_6, P_7]$, ya que $P_8 < P_7 < P_6$. Una diferencia entre la isopleta VII y la VIII, es que en la isopleta VII, el máximo local de menor presión (punto 2) se encuentra sobre la línea LMAX-1, mientras que en la isopleta VIII, se encuentra sobre la línea LMAX-2 (punto 6). El punto 17, es el punto en que las líneas LMAX-2 y LMAX-1 intercambian sus roles. La isopleta (no indicada en la Figura 9.3) que contiene el punto 17, también presenta CDRxP con la particularidad de que ambos máximos locales en presión tienen el mismo valor de presión, es decir, P_{17} .

Para la isopleta X (ver Figura 9.3 y Figura 9.4), el CDRxP que podría esperarse en el rango de presión $[P_{15}, P_{16}]$ no es tal, porque a una presión P^* en tal rango $[P_{16} < P^* < P_{15}]$, tendríamos, viniendo desde altas temperaturas, la siguiente progresión de fases: $V \rightarrow V+L \rightarrow V \rightarrow V+L \rightarrow L$. Esto porque, como se ve en la Figura 9.3, el punto 15 y el punto 16, están a una presión menor que el punto crítico (punto 14), es decir, cualquier presión $[P_{16} < P^* < P_{15}]$ y tal como lo indica la Figura 9.4, el punto de intersección, de mínima temperatura, entre la envolvente de fases de la isopleta y la línea horizontal de presión P^* , sucede sobre la línea de burbuja. En conclusión: a P^* sólo habrá CR simple (CRxP).

En la misma isopleta (X), para una presión P^{**} , tal que $P_{14} < P^{**} < P_{13}$ (ver Figura 9.3), se observará la siguiente progresión de fases, al disminuir la temperatura: $V \rightarrow V+L \rightarrow V$, es decir, CRxP. Claramente, la isopleta X presenta CR en dos rangos de presión distintos. A este fenómeno, lo denominamos Comportamiento Retrógrado Dual a composición y presión constantes (CR2xP).

Un análisis análogo al hecho con isopletas, puede hacerse con isobaras. En la Figura 9.2, una isobara como la χ ($P=81$ bar) interseca a la línea CCB en solo un punto, con lo cual, tiene un solo extremo en composición. Por nuestro conocimiento del comportamiento de isobaras binarias, sabemos que es un máximo local para x_{CO_2} . Por lo tanto, la rama correspondiente, es una rama de máximos locales en x_{CO_2} (LMAX-2). En estos casos se observa CRxP. El mismo razonamiento se puede hacer para isobaras entre la presión de

CO₂ puro y el punto C, esto es, las isobaras intersectan sólo un punto CCB, lo que implica un máximo en composición de CO₂.

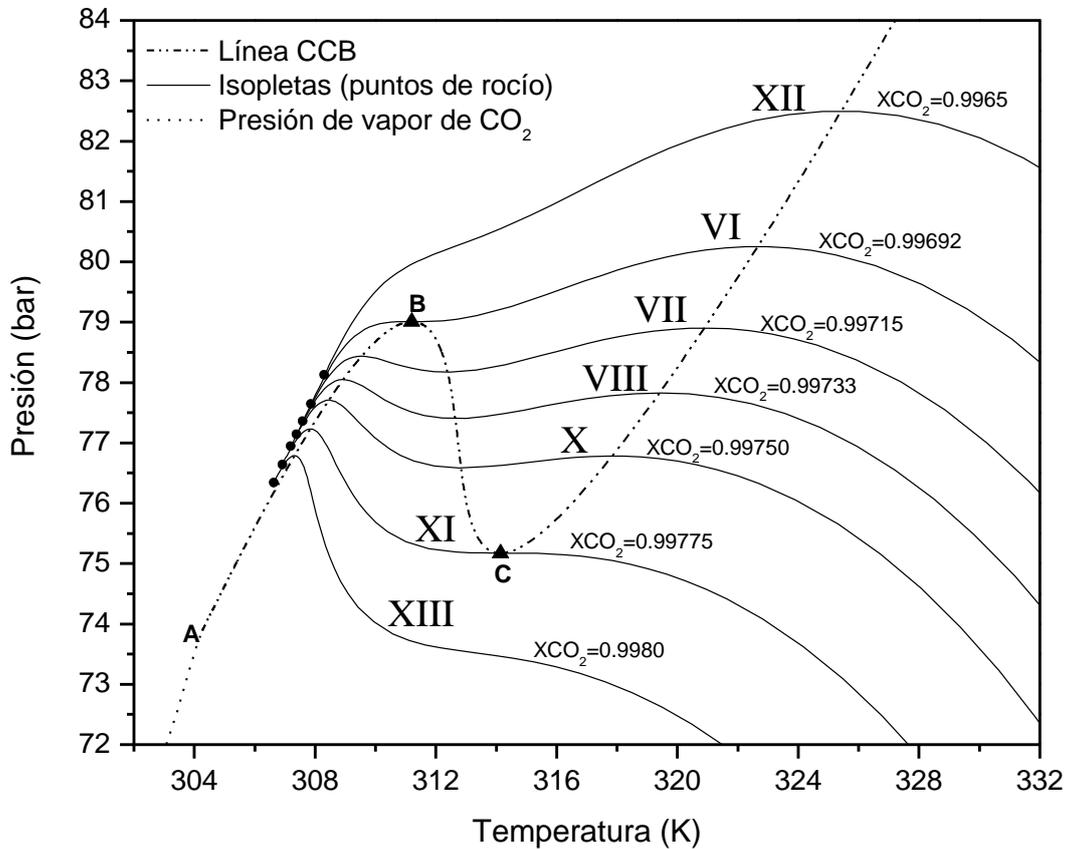


Figura 9.4. Proyección Presión-Temperatura de la línea CCB, para el sistema CO₂ + n-decano, calculado con RKPR-EOS y RCM [23]. Se agregaron diferentes isopletras que muestran la progresión del CRxP, CRDxP y CR2xP.

En la Figura 9.5 (la cual es un zoom de la Figura 9.2), se observa que la isobara μ ($P=75.174$ bar) contiene al punto C. A esta presión, que está por encima de la presión crítica de CO₂, es decir, en condiciones supercríticas, el CDRxP potencial es incipiente (Figura 9.6). El punto C corresponde a un punto de inflexión vertical en la isobara μ , como puede observarse en la Figura 9.6, en el plano Temperatura-Fracción molar de n-decano. Por debajo de la isobara μ , cualquier corte de presión constante sólo intersecta a la línea CCB una vez. En consecuencia, las envolventes de fases isobáricas tendrán un extremo local en composición (es decir, un punto CCC_P) y se observará CRxP en diagramas isobáricos de equilibrio líquido-vapor.

Notar que en la Figura 9.6, el punto C es un punto CCC_P doble (lo cual equivale a afirmar que el punto C es también un punto CCB doble). En un punto CCC_P doble, dos extremos locales y un punto de inflexión se funden en un único punto.

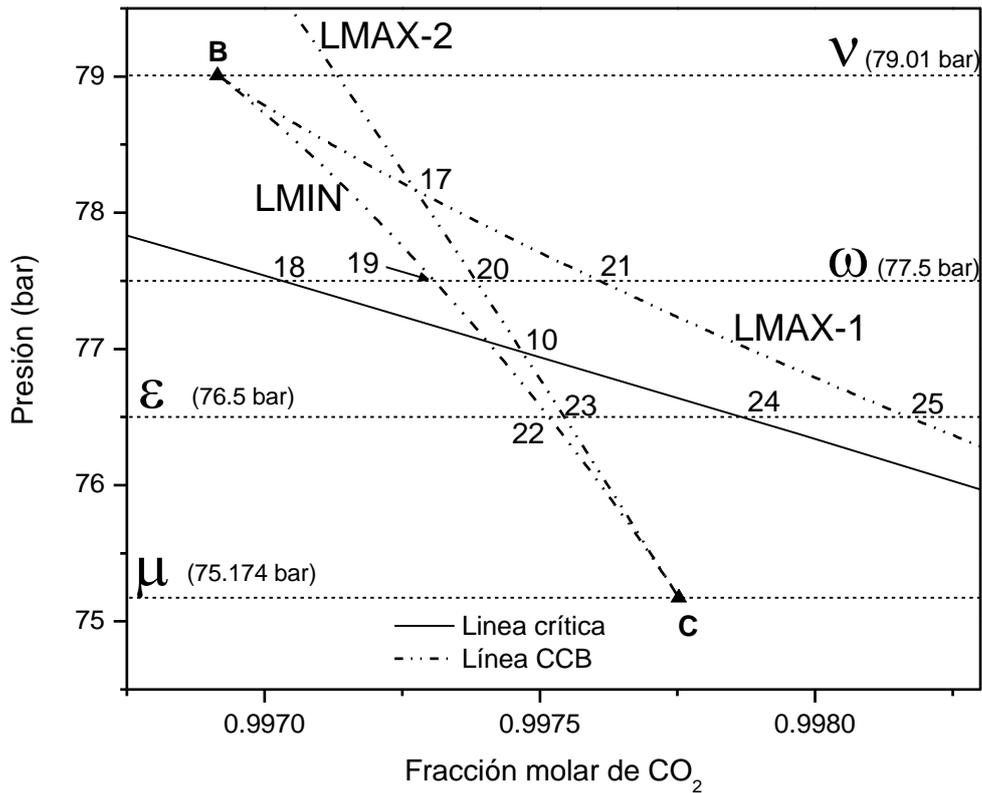


Figura 9.5. Proyección Presión-Fracción molar de CO_2 en la fase saturada de la línea CCB y línea crítica, calculada para el sistema $CO_2 + n$ -decano con RK-PR y RCM [23]. Punto B: máximo local en Presión y mínimo local en Fracción molar de CO_2 . Punto C: mínimo local en Presión y máximo local en Fracción molar de CO_2 . Líneas horizontales: cortes de presión constante.

Por otro lado, en la Figura 9.5, las isobaras ω y ε intersectan la línea CCB tres veces. Como dos de las intersecciones, corresponden a un máximo local (ramas LMAX-1 y LMAX-2), la tercera debe ser un mínimo local en composición (rama LMIN), de acuerdo con nuestro conocimiento del comportamiento de las isobaras binarias (ver Figura 9.6). Esto se ve mejor, considerando que en el punto B, dos extremos locales de una isobara, se funden en uno solo. Eso solo es posible, si uno de los extremos es un máximo local y el otro un mínimo local.

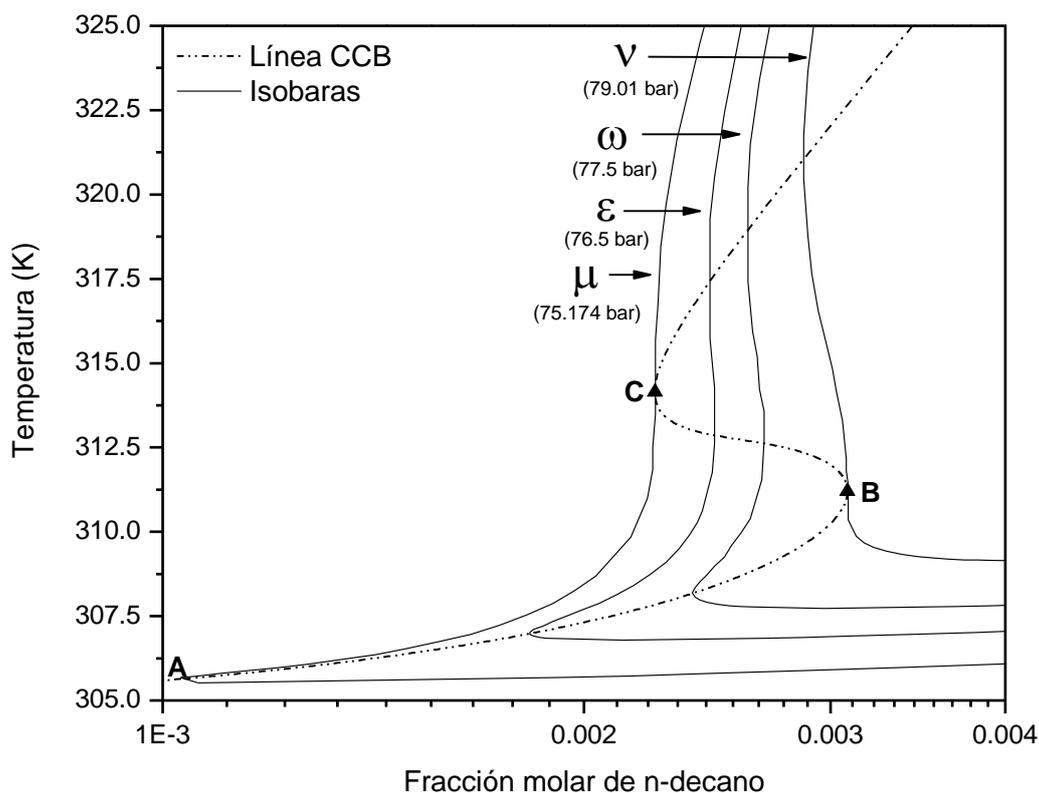


Figura 9.6. Proyección Temperatura-Fracción molar de n-decano de la línea CCB, para el sistema $\text{CO}_2 + \text{n-decano}$, calculada con RKPR-EOS y RCM [23]. Se agregaron diferentes isobaras que muestran la progresión del CRxP, CRDxP y CR2xP.

Como ya observamos, la isobara ω en la Figura 9.5, tiene 3 puntos CCC_P (puntos 19, 20 y 21) y un punto crítico (punto 18). La x_{CO_2} a T_{18} , es decir, $x_{\text{CO}_2,18}$, es tal que $x_{\text{CO}_2,18} < x_{\text{CO}_2,19} < x_{\text{CO}_2,20} < x_{\text{CO}_2,21}$ ($x_{\text{CO}_2,18}$ es la composición crítica a la presión de la isobara). Consecuentemente, existe CDRxP para la isobara ω , como se muestra en la Figura 9.6.

La isobara ε , es tal que, $x_{\text{CO}_2,22} < x_{\text{CO}_2,23} < x_{\text{CO}_2,24} < x_{\text{CO}_2,25}$. La composición crítica de la isobara ε es $x_{\text{CO}_2,24}$ y como la misma está fuera del rango $[x_{\text{CO}_2,22}, x_{\text{CO}_2,23}]$, no hay CRDxP (ver Figura 9.6), pero sí hay CR2xP, en los rango $[x_{\text{CO}_2,22}, x_{\text{CO}_2,23}]$ y $[x_{\text{CO}_2,24}, x_{\text{CO}_2,25}]$.

Por otro lado, observar que la isobara que contiene al punto 10, marca el límite entre el CDRxP $[P_{10}, P_B]$ y el CR2xP $[P_C, P_{10}]$, ya que, para que exista CDRxP es condición necesaria que dos puntos CCC_P estén a composiciones mayores en CO_2 (menores para

n-decano) que la composición del punto crítico. Notar que para este caso particular, no existe CRxP en condiciones subcríticas.

9.2.1.2 Comportamientos Retrógrados CRxT, CDRxT y CR2xT.

En la Figura 9.7, se muestra el comportamiento de la línea CCT, en la región de alta concentración de CO₂, en el plano Temperatura-Fracción molar de CO₂, en fase saturada. Esta proyección, es la ideal para los diferentes tipos de Comportamientos Retrógrados (ver definición en Capítulo 2, sección 2.5), ya que, permite determinar cuántos puntos CCT estarán presentes en una dada isopleta y/o cuántos puntos CCC_T estarán presentes en una dada isoterma (recordar que si $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{\sigma, x_1} = 0$ entonces

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial P}\right)_{\sigma, T} = 0).$$

En la Figura 9.7, partiendo desde A (punto crítico de CO₂ puro), la línea CCT va hasta el punto B' (el cual es, simultáneamente, un máximo local en Temperatura y un mínimo local en Fracción molar de CO₂); luego, la línea sigue hasta el punto C' (el cual es, simultáneamente, un máximo local en fracción molar de CO₂ y un mínimo local en temperatura) para, finalmente, ir hacia altas temperaturas y más baja fracción molar de CO₂. Los puntos B' y C' son cúspides, es decir, la proyección T-z_{CO₂} de la línea CCT presenta discontinuidad en sus derivadas en los puntos B' y C'. Sin embargo, mirando la Figura 9.1 y Figura 9.12 (planos P-T y P-x), podemos comprobar que, en las mismas, los puntos B' y C', no corresponden a cúspides. En conclusión, las cúspides observadas en la Figura 9.7, no son cúspides en el espacio multidimensional en el que existe la línea CCT.

En la Figura 9.8, en el plano T-x, se agregaron cortes de Temperatura constante y de Fracción molar de CO₂ en fase saturada constante, para analizar los diferentes tipos de Comportamientos retrógrados.

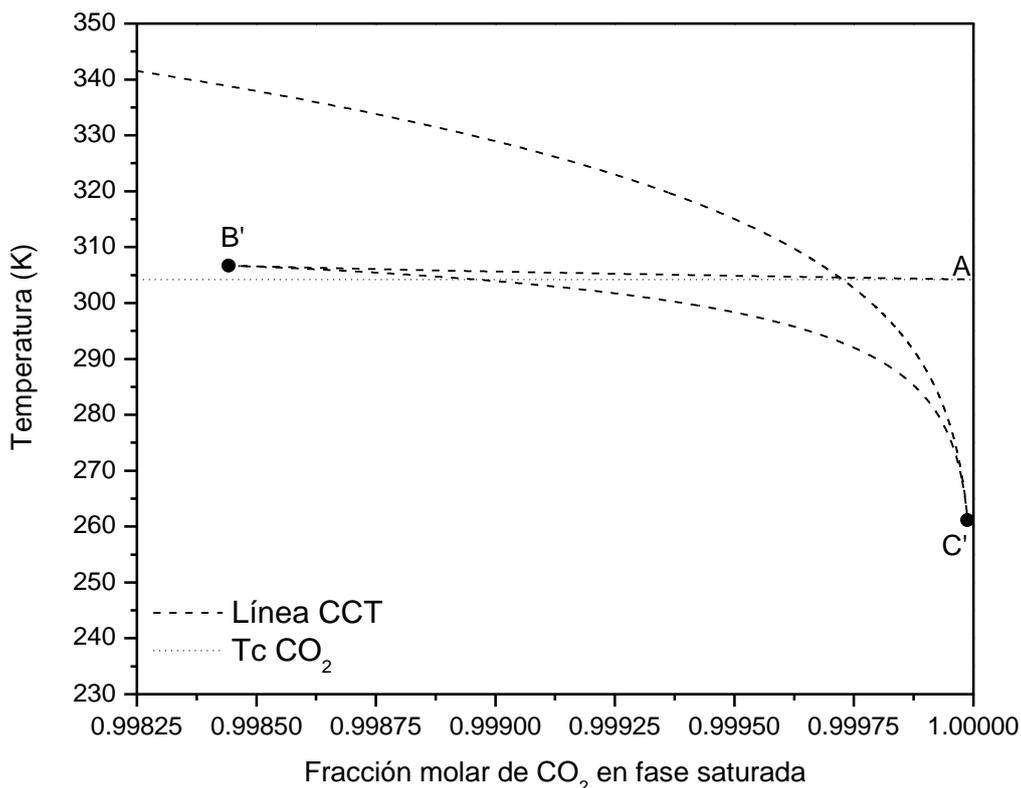


Figura 9.7. Proyección Temperatura-Fracción molar de CO₂ en la fase saturada de la línea CCT, calculada para el sistema CO₂ + n-decano con RK-PR y RCM [23]. Punto B': máximo local en Temperatura y mínimo local en Fracción molar de CO₂. Punto C': mínimo local en Temperatura y máximo local en Fracción molar de CO₂.

En la Figura 9.8, se observa que la isopleta I ($x_{CO_2}=0.9982$), interseca a la línea CCT sólo en un punto. Esto implica, que la rama correspondiente de puntos CCT (LMAX-2), debe corresponder a máximos locales de Temperatura en isopletas., como se muestra en la Figura 9.11-a). Esta isopleta, presenta CRxT, es decir Comportamiento Retrógrado a composición y temperatura constantes. Lo mismo se aplica a isopletas que se ubican a la derecha del punto C' (isopleta V), en la Figura 9.8, es decir, al intersectar sólo un punto de la línea CCT, la rama correspondiente de puntos CCT, debe corresponder a máximos locales de Temperatura en isopleta (rama LMAX-1), presentando CRxT.

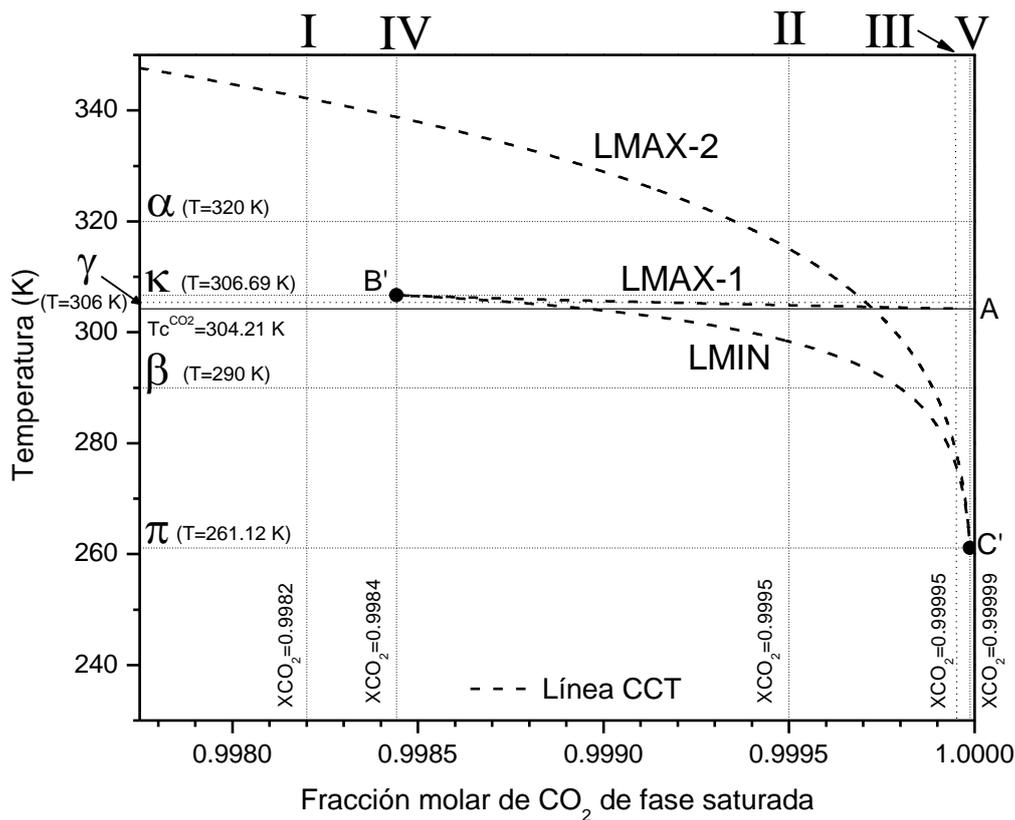


Figura 9.8. Proyección Temperatura-Fracción molar de CO₂ en la fase saturada de la línea CCT, calculada para el sistema CO₂ + n-decano con RK-PR y RCM [23]. Punto B': máximo local en Temperatura y mínimo local en Fracción molar de CO₂. Punto C': mínimo local en Temperatura y máximo local en Fracción molar de CO₂. Líneas horizontales: cortes de Temperatura constante. Líneas verticales: cortes de Fracción molar de CO₂ constante.

Una isopleta como la IV, intersecta a la línea CCT intersecta en dos puntos (Figura 9.8), uno de ellos, el punto B' y corresponderá a un punto de inflexión vertical en la isopleta IV (Figura 9.11b), marcando que el CDRxT, es decir, Comportamiento retrógrado doble a composición y temperatura constantes, es incipiente.

En el caso de isopletas como la II y III, hay 3 intersecciones. Como dos de ellas son máximos locales en temperatura (uno de tales extremos en un máximo local leve, como se muestra en la Figura 9.11b), entonces la tercera tiene que ser un mínimo local, pues, de otra manera, no sería posible unir los dos máximos locales con una línea continua.

La Figura 9.9, es un zoom de la Figura 9.8 que muestra además la línea crítica binaria. Notar que la abscisa es ahora la fracción molar de n-decano en la fase saturada.

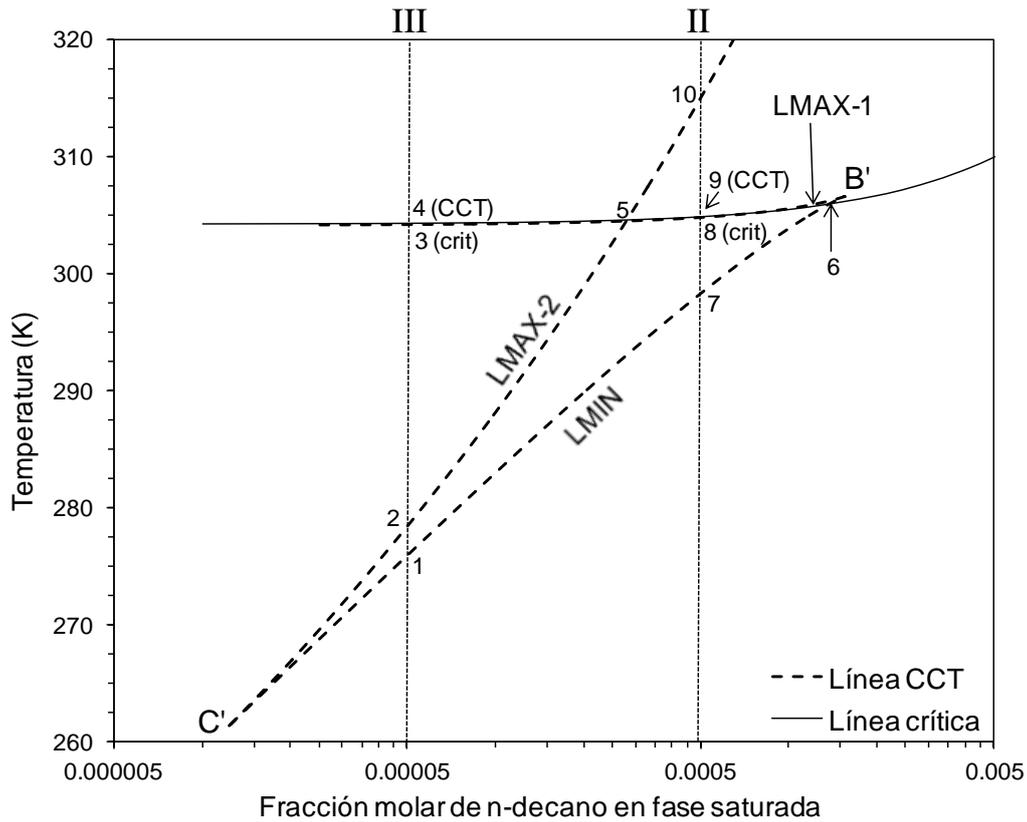


Figura 9.9. Proyección Temperatura-Fracción molar de n-decano en la fase saturada de la línea CCT y la línea crítica, calculadas para el sistema $\text{CO}_2 + \text{n-decano}$ con RK-PR y RCM [23]. Punto B': máximo local en Temperatura y máximo local en Fracción molar de n-decano. Punto C': mínimo local en Temperatura y mínimo local en Fracción molar de n-decano.

Se puede observar que la isopleta II intersecciona a la línea CCT en 7, 9 (CCT) y 10 y a la línea crítica en 8 (crit) y se tiene que $T_7 < T_{8(\text{crit})} < T_{9(\text{CCT})}$, por lo tanto, presenta CDRxT en el estrecho rango de $[T_{8(\text{crit})}, T_9]$, como se muestra en la Figura 9.11. Por su parte, la isopleta III intersecciona a la línea CCT en los puntos 1, 2 y 4 (CCT) y a la línea crítica en el punto 3 (crit). Como $T_{3(\text{crit})} > T_2$, la isopleta III no tiene CDRxT , pero sí tiene CR2xT , es decir, Comportamiento Retrógado Dual a composición y temperatura constantes. Esto es, no existe un rango de temperatura donde manteniendo T y z constante, se observe CDR pero sí se observará, para la isopleta III, CR en rangos de temperatura y presión distintos (Figura 9.11a y Figura 9.11b). En la Figura 9.10, se muestra un zoom de la Figura 9.9. Aquí, se observa claramente que la línea crítica se encuentra debajo de la línea LMAX-1.

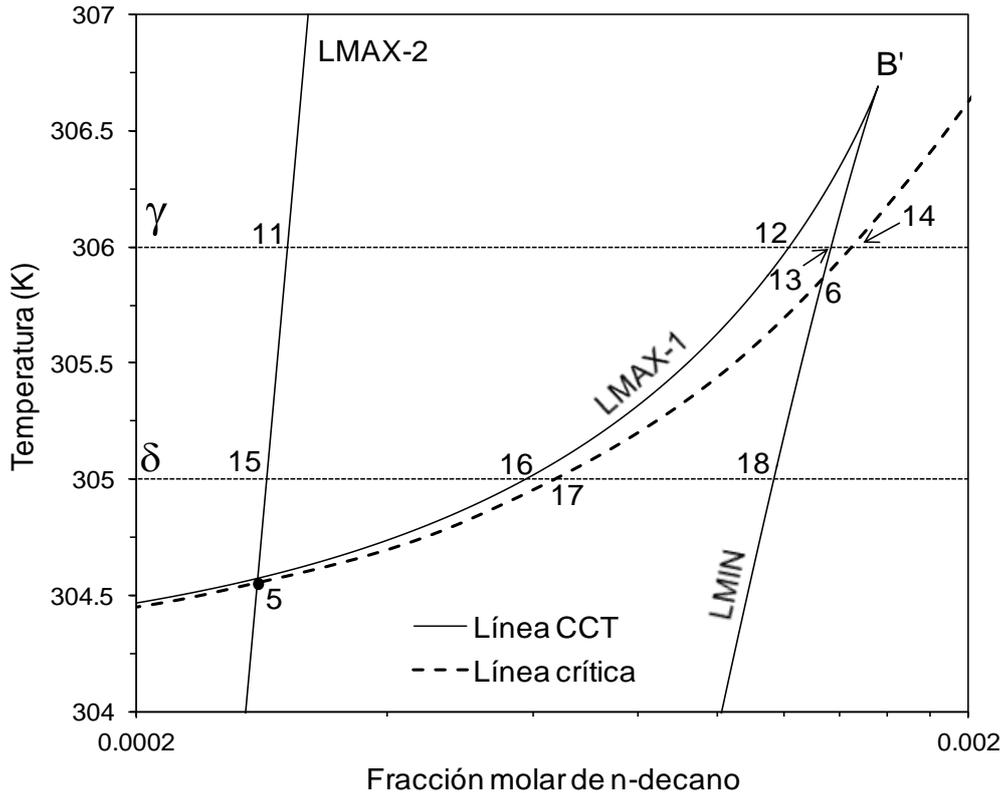
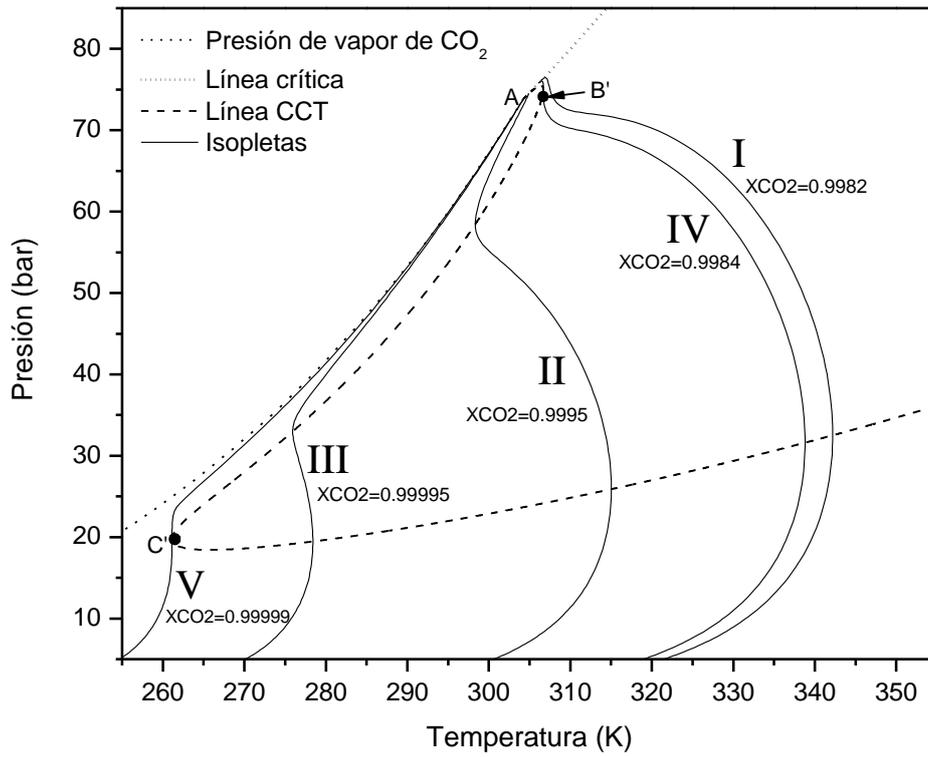


Figura 9.10. Proyección Temperatura-Fracción molar de n-decano en la fase saturada de la línea CCT y la línea crítica, calculadas para el sistema $\text{CO}_2 + \text{n-decano}$ con RK-PR y RCM [23]. Punto B': máximo local en Temperatura y máximo local en Fracción molar de n-decano.

Notar que el rango de condiciones donde se observará CDR_{xT} , está definido por el punto 5, es decir, el punto de intersección entre la rama LMAX-2 y la línea crítica. En el rango de composición $[z_{B'}, z_5]$, es decir, desde el punto 5 hacia la derecha, se tiene siempre a LMAX-2 y LMAX-1 a temperaturas superiores que la línea crítica, lo que implica, que las isopleteras dentro de este rango (por ejemplo, la isopletera II) tendrán dos extremos locales a temperaturas mayores que el punto crítico, condición necesaria para que exista CDR_{xT} . En cambio, en el rango de composición $[z_{C'}, z_5]$, es decir, desde el punto 5 hacia la izquierda, se tiene que LMAX-2 está a temperaturas menores que la línea crítica, lo que implica, que las isopleteras dentro de este rango (por ejemplo, la isopletera III), tendrán dos extremos locales a temperatura menores que el punto crítico. Esto, imposibilita encontrar CDR_{xT} aunque sí se tiene CR_{2xT} . La isopletera V intersecciona dos puntos de la línea CCT (Figura 9.8), uno de los cuales, es el punto C' y corresponde a un punto de inflexión vertical en la isopletera V, como puede observarse en la Figura 9.11a.

a)



b)

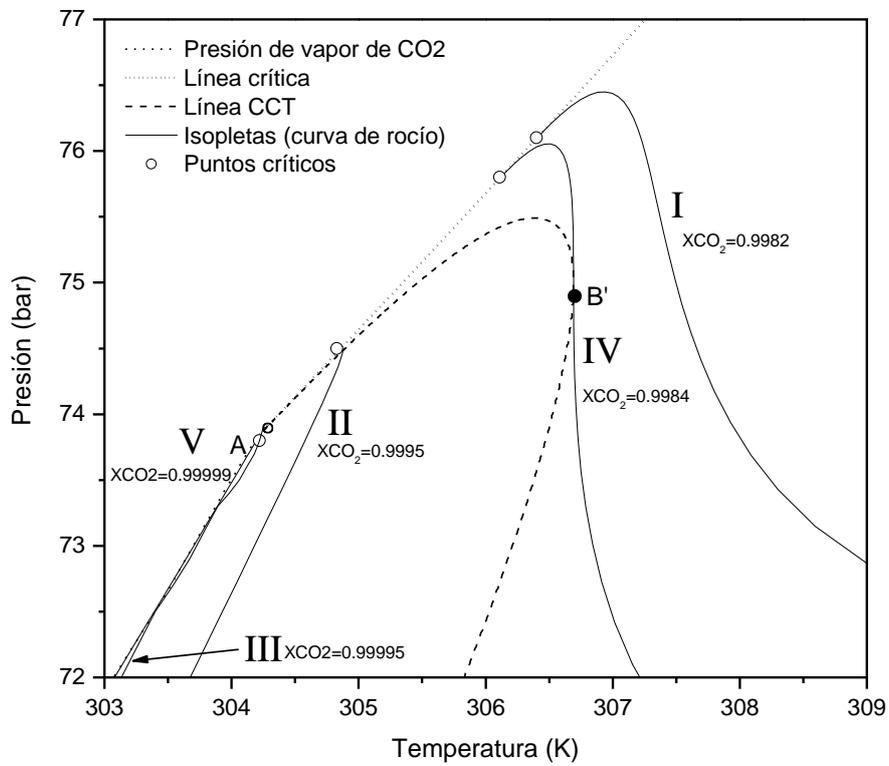


Figura 9.11. Proyección Presión-Temperatura de la línea CCT, para el sistema $\text{CO}_2 + n\text{-decano}$, calculada con RKPR-EOS y RCM [23]. Se agregaron diferentes isopletas que muestran la progresión del CRxT, CRDxT y CR2xT.

Un análisis análogo al hecho con isopletas, puede hacerse con isotermas. En la Figura 9.8, se observa que la isoterma π ($T=261.12$ K) contiene al punto C' . A esta temperatura, que está por debajo de la temperatura crítica de CO_2 ($T=304.21$ K), es decir, en condiciones subcríticas, el CRxT es incipiente (Figura 9.12a). El punto C' , corresponde a un punto de inflexión vertical en la isoterma π , como puede observarse en la Figura 9.12, en el plano Presión-Fracción molar de n-decano.

Por debajo de 261.12 K (isoterma π), cualquier corte de temperatura constante no intersecta la línea CCT. En consecuencia, las envolventes de fases isotérmicas no tendrán extremos locales en composición (es decir, puntos CCT) y no se observará CRxT en diagramas isotérmicos de equilibrio líquido-vapor.

Notar que en la Figura 9.12a, el punto C' , es un punto CCC_T doble (lo cual equivale a afirmar que el punto C' es también un punto CCT doble). En un punto CCC_T doble, dos extremos locales y un punto de inflexión se funden en un único punto.

Observar en la Figura 9.8, que una isoterma como la α ($T=320$ K) intersecta a la línea CCT en solo un punto, con lo cual, tiene un solo extremo en composición. Por nuestro conocimiento del comportamiento de isotermas binarias supercríticas, sabemos que es un máximo local para x_{CO_2} . Por lo tanto, la rama correspondiente, es una rama de máximos locales en x_{CO_2} (LMAX2), como se muestra en la Figura 9.12a. En estos casos se observa CRxT.

Por otro lado, observamos en la Figura 9.8, que una isoterma como la β ($T=290$ K), es decir, en condiciones subcríticas, intersecta dos veces la línea CCT. Esto quiere decir, que la isoterma de equilibrio líquido-vapor correspondiente, tiene dos extremos locales en composición. Como una de las intersecciones, ya sabemos que es un máximo local en x_{CO_2} (rama LMAX2), la otra, necesariamente, debe ser un mínimo local en x_{CO_2} (rama LMIN), ya que, es la única forma en que puedan conectarse las presiones de vapor de los compuestos puros, como se muestra en la Figura 9.12a, es decir, se observa CRxT en condiciones subcríticas.

Notar en la Figura 9.12a, que los dos puntos en que la línea de guiones intersecta la rama de vapor de la isoterma β , son extremos locales (puntos $\text{CCC}_T=\text{CCT}$) y que, entre los mismos, se halla un punto de inflexión. Los tres puntos mencionados, son los que se

funden en un único punto cuando la temperatura se reduce desde 290 K (isoterma β) a 261.1225 K.

Por otro lado, en la Figura 9.8, la isoterma γ ($T=306$ K) interseca la línea CCT tres veces. Como dos de las intersecciones, corresponden a un máximo local (rama LMAX2) y a un mínimo local (rama LMIN), la tercera debe ser un máximo local en composición (rama LMAX1), de acuerdo con nuestro conocimiento del comportamiento de las isotermas supercríticas binarias (ver Figura 9.12a y Figura 9.12b). Esto se ve mejor, considerando que en el punto B', dos extremos locales de una isoterma, se funden en uno solo. Eso solo es posible, si uno de los extremos es un máximo local y el otro un mínimo local.

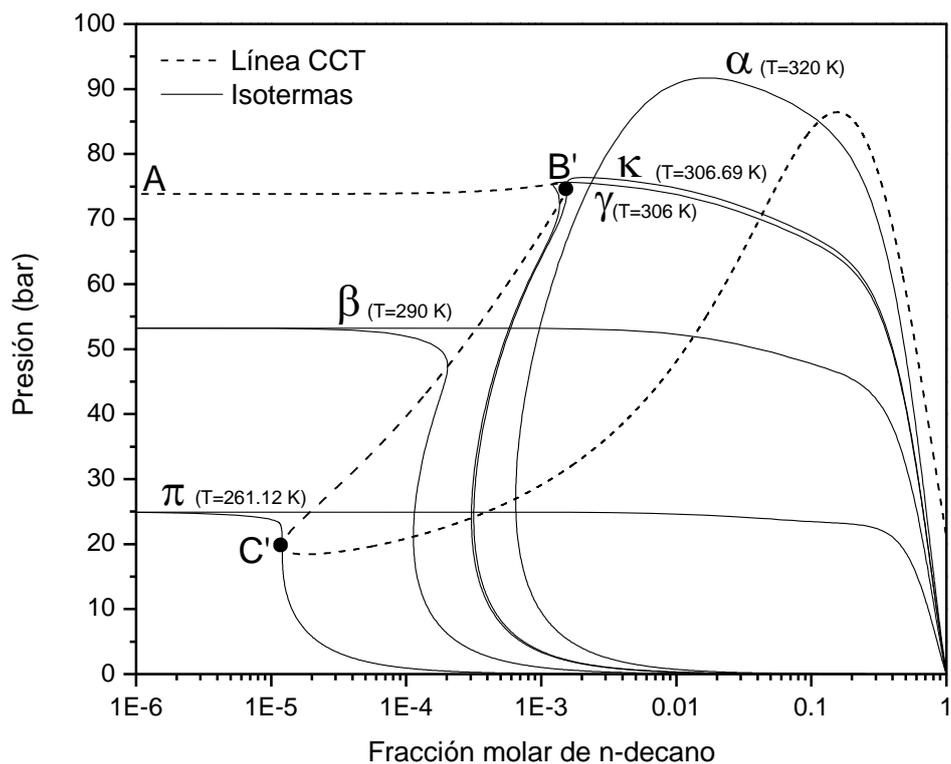
En la Figura 9.10, también se muestran las 3 intersecciones de la isoterma γ (puntos 11, 12 y 13) con la línea CCT, ubicadas todas a la izquierda de la intersección con la línea crítica (punto 14). Como $x_{c10, 14} > x_{c10, 13} > x_{c10, 12} > x_{c10, 11}$, la isoterma γ presenta CDRxT en el rango de composición $[x_{c10, 12}, x_{c10, 13}]$.

Por su parte, se observa en la Figura 9.10, que la isoterma δ (la cual no fue incluida en ninguna otra Figura), interseca a la línea CCT en los puntos 15, 16 y 18 y a la línea crítica en el punto 17, tal que $x_{c10, 16} > x_{c10, 17} > x_{c10, 18}$. Por lo tanto, la isoterma δ presenta CDRxT en el rango $[x_{c10, 16}, x_{c10, 17}]$.

La isoterma κ ($T=306.69$ K), de la Figura 9.8, interseca la línea CCT en dos puntos, uno de los cuales es el punto B'. Esto, ocurre a una temperatura por encima de la temperatura crítica de CO₂ puro ($T=304.21$ K), es decir, en condiciones supercríticas.

En la Figura 9.12-a), se observa que la isoterma correspondiente, posee un mínimo local en fracción molar de n-decano (lo que es equivalente a observar un máximo local en Fracción molar de CO₂) y un punto de inflexión vertical, correspondiente al punto B' de la Figura 9.8. A esta temperatura, finaliza el CDR, por lo que, a mayor temperatura, solo se habrá CR como se observa en la Figura 9.8 y Figura 9.12-a).

a)



b)

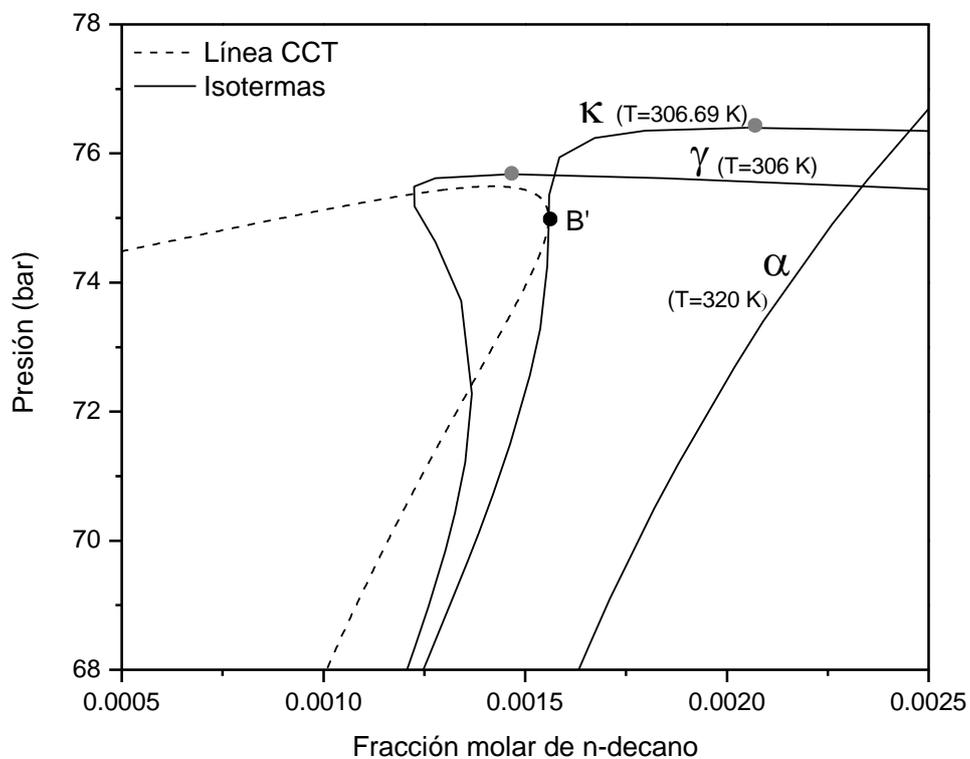


Figura 9.12. a) y b) Comportamiento de la línea CCT, en el plano Presión-Fracción molar de n-decano, para el sistema $\text{CO}_2 + \text{n-decano}$, calculado con RKPR-EOS y RCM [23]. Se agregaron diferentes isothermas que muestran la progresión del CR y CRD a temperatura constante.

Notar que el punto 5 (Figura 9.10) establece el límite entre el CDRxT y el CR2xT, es decir, en el rango $[T_{B'}, T_5]$ se tiene CDRxT, ya que siempre encontramos que cualquier isoterma (por ejemplo la isoterma δ) tiene dos puntos CCT (puntos 15 y 16) a composiciones menores en n-decano (mayores en CO_2) que el punto crítico (punto 17), condición necesaria para que exista CDRxT. En el rango $[T_5, T_{\text{CO}_2 \text{ puro}}]$ sólo un extremo de la línea CCT está a composiciones menores que la composición del punto crítico, por lo tanto, encontramos CR2xT, es decir, para una misma isoterma dos rango de composición y presión en el cual existe CR.

Por otro lado, el rango $[T_{\text{CO}_2 \text{ puro}}, T_{C'}]$ (ver Figura 9.8), establece los límites de existencia del CRxT en condiciones subcríticas.

9.3 CR y CDR con interferencia de inmiscibilidad líquido-líquido-vapor.

En esta sección se muestran resultados parciales en sistema tipo III y tipo IV-V, es decir, en sistema donde interfiere la línea trifásica LLV. Estos resultados están siendo sometidos a un análisis más exhaustivo, ya que requiere implementar análisis de estabilidad a las líneas CCT y CCB ya que la interferencia de la línea LLV hace que las líneas CCT y CCB se vuelvan parcialmente inestables globalmente.

9.3.1 Resultados para el sistema CO_2 + n-hexadecano: comportamiento tipo III

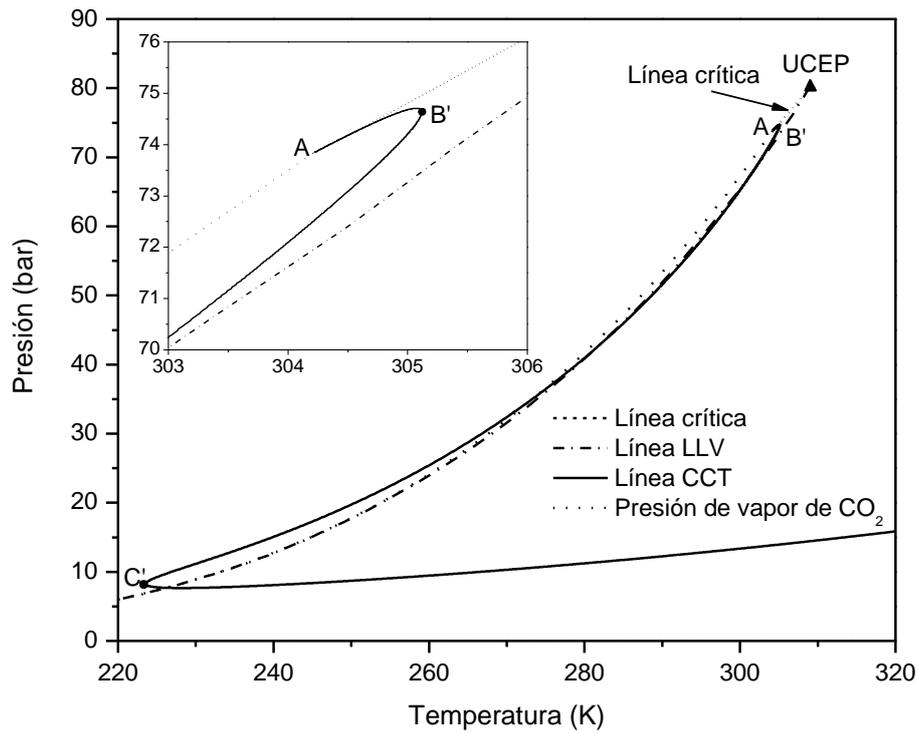
Todos los resultados mostrados en esta sección, corresponden al sistema CO_2 + n-hexadecano (C16). Los cálculos fueron realizados con la ecuación de estado EdE RKPR y RMC con parámetros obtenidos de [23]. Respecto a las líneas CCB y CCT, únicamente se incluyen los resultados del cálculo de la línea CCT L(1) y la línea CCB L(1) mostradas en el capítulo 8.

En la Figura 9.13a, se muestra la línea CCT, en el plano P-T, en la región de alta concentración de CO_2 . También se muestra la línea crítica, la línea de presión de vapor del CO_2 puro y la línea LLV. En la Figura 9.13b, se muestra la línea CCT, la línea

crítica y la línea LLV, en el plano Temperatura-Fracción molar de n-hexadecano. Como se puede observar, la topología de la línea CCT para comportamiento tipo III, no difiere de la observada para comportamiento tipo I y II, es decir, en ambos casos, la línea conecta los puntos críticos de los compuestos puros (ver capítulo 8) y posee, en la región de alta concentración de solvente puro, dos extremos locales tanto en temperatura como en composición (puntos B' y C' en Figura 9.1 y Figura 9.13a y Figura 9.8 y Figura 9.13b). La distinción, respecto al comportamiento tipo I y tipo II, es la aparición de la región de inmiscibilidad LLV.

En la Figura 9.14a, se muestra la línea CCB, en el plano P-T, en la región de alta concentración de CO₂. También se muestra la línea crítica, la línea de presión de vapor del CO₂ puro y la línea LLV. En la Figura 9.14b, se muestra la línea CCB, la línea crítica y la línea LLV, en el plano Temperatura-Fracción molar de n-hexadecano. Aquí también se observa que la topología de la línea CCB para comportamiento tipo III no difiere de la observada para comportamiento tipo I y II, es decir, en ambos casos, la línea conecta los puntos críticos de los compuestos puros (ver capítulo 8) y posee, en la región de alta concentración de solvente puro, dos extremos locales tanto en presión como en composición (puntos B y C en Figura 9.1 y Figura 9.14a y Figura 9.2 y Figura 9.13b). La distinción, respecto al comportamiento tipo I y tipo II, es la aparición de la región de inmiscibilidad LLV.

a)



b)

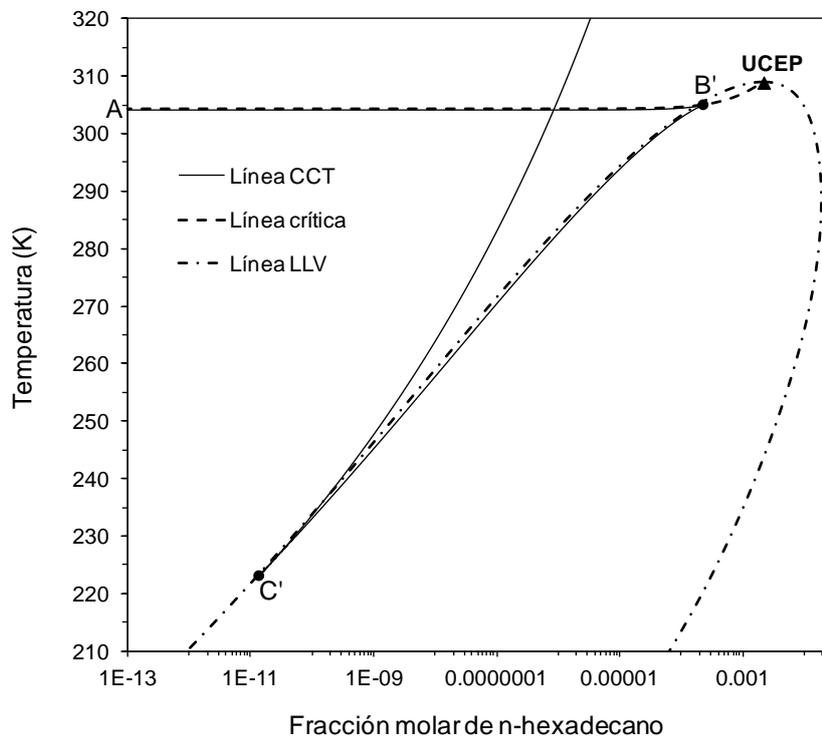
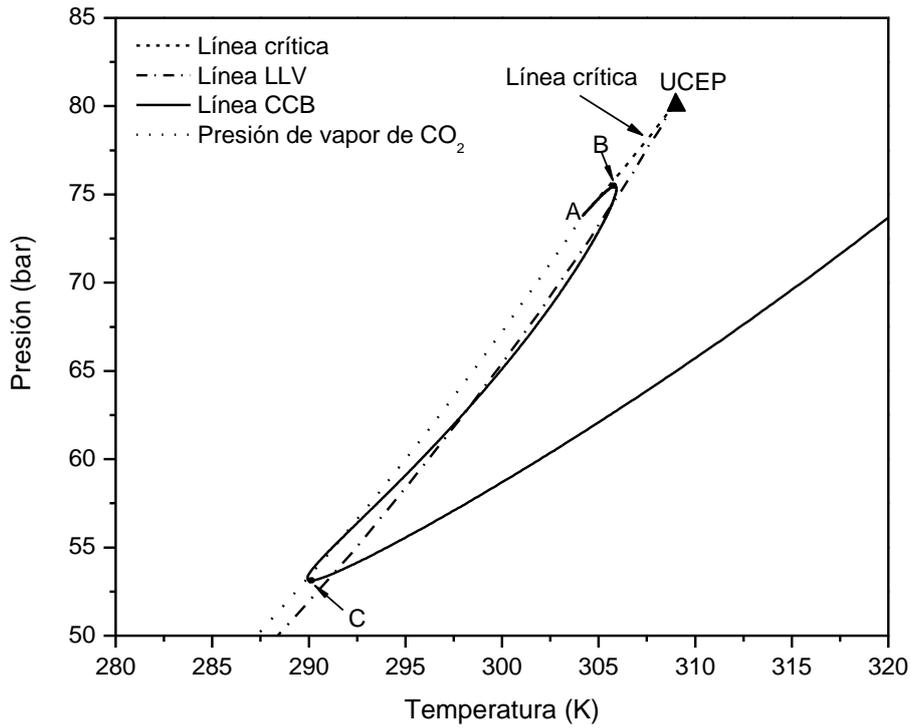


Figura 9.13. Proyección a) Presión-Temperatura y b) Temperatura-fracción molar de n-hexadecano de la línea CCT, línea crítica, línea LLV y línea de presión de vapor de CO_2 puro, para el sistema $\text{CO}_2 + \text{C16}$ (tipo III), en la región de alta concentración de CO_2 donde se observa CDRxT potencial acoplado al equilibrio LLV. Los cálculos se realizaron RK-PR [23]. Pto. B': máximo local en temperatura y máximo local en fracción molar de C16. Pto. C': mínimo local en temperatura y mínimo local en fracción molar de C16. Pto. A: pto. crítico de CO_2 puro.

a)



b)

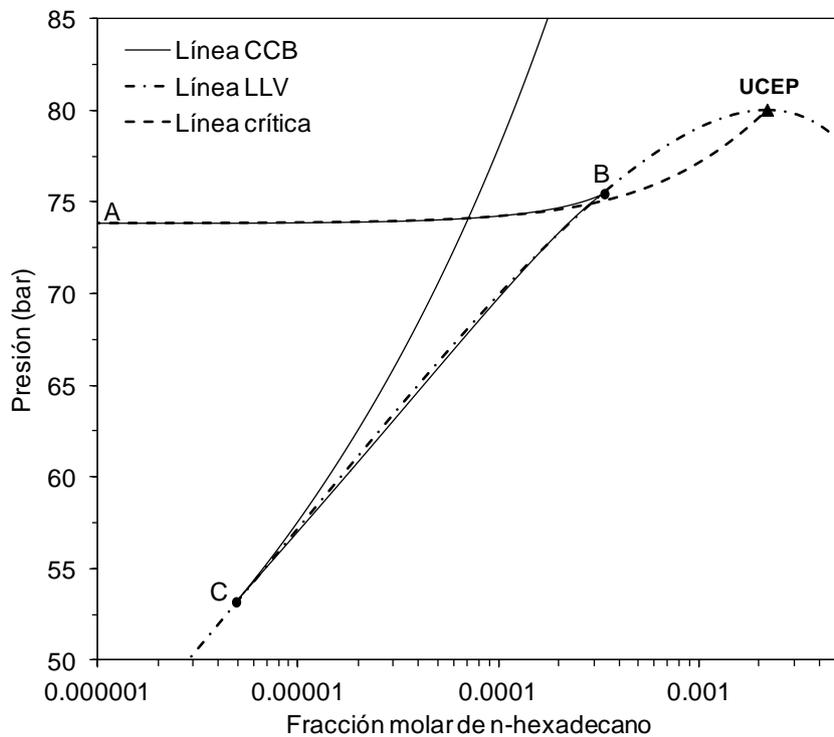


Figura 9.14. Proyección a) Presión-Temperatura y b) Presión-fracción molar de n-hexadecano de la línea CCB, línea crítica, línea LLV y línea de presión de vapor de CO₂ puro, para el sistema CO₂ + C16 (tipo III), en la región de alta concentración de CO₂ donde se observa CDRxP potencial acoplado al equilibrio LLV. Los cálculos se realizaron RK-PR [23]. Pto. B: máximo local en presión y máximo local en fracción molar de C16. Pto. C: mínimo local en presión y mínimo local en fracción molar de C16. Pto. A: pto. crítico de CO₂ puro.

9.3.2 Resultados para el sistema CO₂ + n-hexano: Aparición de LCEP.

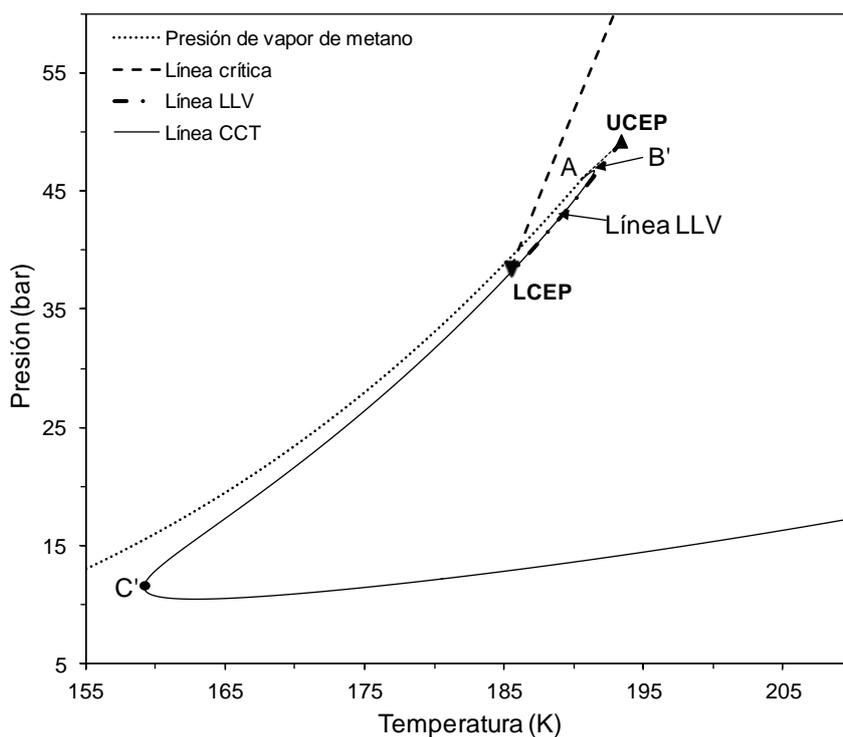
Todos los resultados mostrados en esta sección, corresponden al sistema metano + n-hexano. Los cálculos fueron realizados con la ecuación de estado PR-EOS y reglas de mezclado cuadráticas (RMQ) con parámetros dependientes de la temperatura, obtenidos de [52].

En la Figura 9.15 se muestra la línea CCT, la línea crítica y la línea de presión de vapor de metano puro en los planos P-T y T-x, en la región de alta concentración de metano. Puede observarse que la topología de la línea CCT no difiere de la observada en los casos mostrados anteriormente, para comportamientos tipo I- II y III, es decir, aparece un máximo y un mínimo local en temperatura.

Por otro lado, al igual que para comportamiento de tipo III, aquí también aparece el equilibrio LLV, aunque, la diferencia está en que la misma finaliza en un LCEP en vez de continuar hacia bajas temperaturas.

En la Figura 9.16 se muestra la región de alta concentración de metano puro en el plano P-T. En la misma se observa la línea CCB, la línea crítica, la línea de presión de vapor de metano y la línea LLV con los correspondientes UCEP y LCEP.

a)



b)

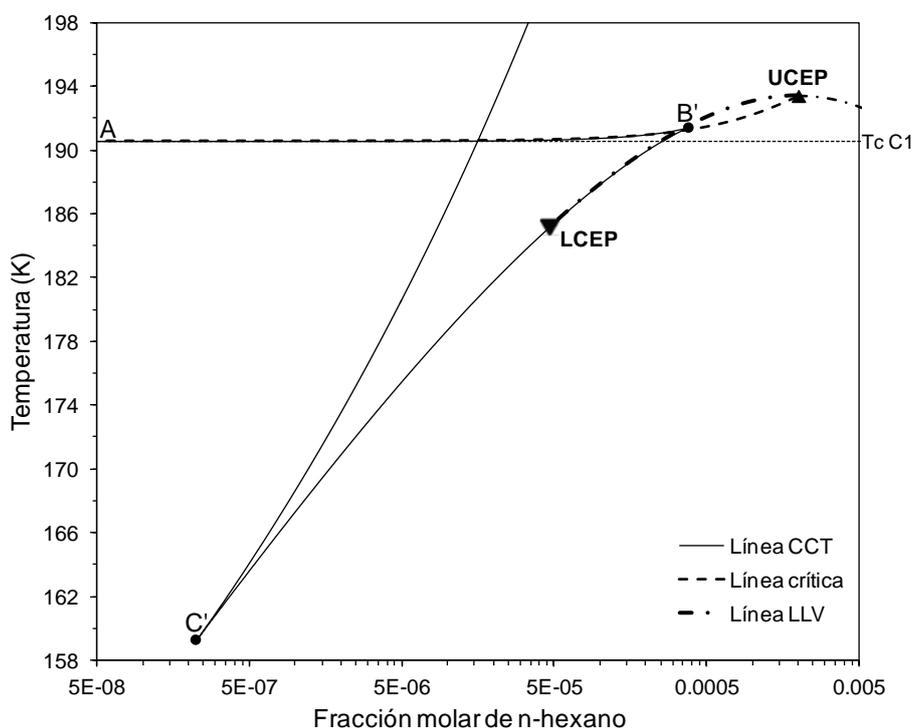


Figura 9.15. Proyección a) Presión-Temperatura y b) Temperatura-fracción molar de n-hexano de la línea CCT, línea crítica, línea LLV y línea de presión de vapor de metano puro, para el sistema C1 + C6 (tipo IV-V), en la región de alta concentración de metano donde se observa CDRxT potencial acoplado al equilibrio LLV. Cálculos realizados con PR y parámetros de [52]. Pto. B': máximo local en temperatura y máximo local en fracción molar de C6. Pto. C': mínimo local en temperatura y mínimo local en fracción molar de C1. Pto. A: pto. crítico de CO₂ puro.

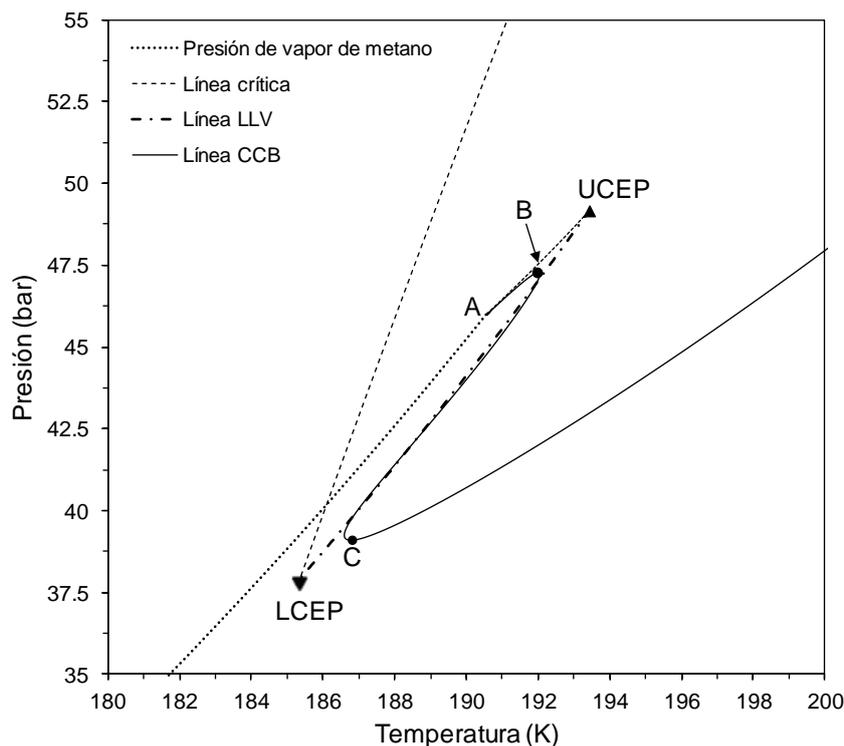


Figura 9.16. Proyección Presión-Temperatura de la línea CCB, línea crítica, línea LLV y línea de presión de vapor de metano puro, para el sistema C1 + C6 (comportamiento tipo IV-V), en la región de alta concentración de metano donde se observa CDRxP potencial acoplado al equilibrio LLV. Los cálculos se realizaron PR y parámetros tomados [52]. Pto. B: máximo local en presión. Pto. C: mínimo local en presión Pto. A: pto. crítico de CO₂ puro.

9.4 Resultados de la serie homóloga CO₂ + n-alcano: Influencia de la asimetría

Las metodologías desarrolladas en los capítulos 5 y 6, abren la posibilidad de estudiar de una manera más eficiente y sistemática el CR y CDR en series homólogas. Aquí, a modo de ejemplo, se muestra la evolución del CR y CDR de la serie homóloga CO₂ + n-alcano (desde C5 hasta C12), calculado con la EdE RK-PR y RCM con parámetros tomados de Cismondi y col. [23].

Según Fall y Luks [53], hasta carbono C6 el comportamiento es de tipo I (según la clasificación de Scott y Van Konynenburg [41]). A partir de C7 y hasta C12 corresponde a comportamiento tipo II, por lo que aquí sólo se muestra la evolución del CR y CDR sin interferencia del equilibrio LLV. Quedará como trabajo a futuro hacer un

estudio más abarcativo sobre el CR y CDR con interferencia del equilibrio LLV para esta y otras series homólogas.

En la Figura 9.17, se muestran las líneas CCT, en el plano Presión-Temperatura, para CO_2 + n-alcano, desde C5 hasta C12. Se observa que para C5 no existe CDRxT, ya que la línea CCT correspondiente no posee extremos locales en Temperatura. Esto también puede apreciarse observando la Figura 9.19, en el plano Temperatura-Fracción molar de n-alcano en fase saturada, en la cual, la línea CCT para CO_2 + C5 tampoco posee el típico bucle característico. El CDRxT potencial aparece a partir de C6, como se observa en la Figura 9.17, Figura 9.18 (plano Temperatura-Fracción molar de CO_2) y Figura 9.19, ya que aparecen los extremos locales en temperatura (Figura 9.17, Figura 9.18 y Figura 9.19), Fracción molar de CO_2 (Figura 9.18) y Fracción molar de n-alcano (Figura 9.19). La predicción hecha por el modelo, es decir, la aparición de CDRxT a partir de C6, coincide con lo informado en el trabajo de Espinosa y col. [76].

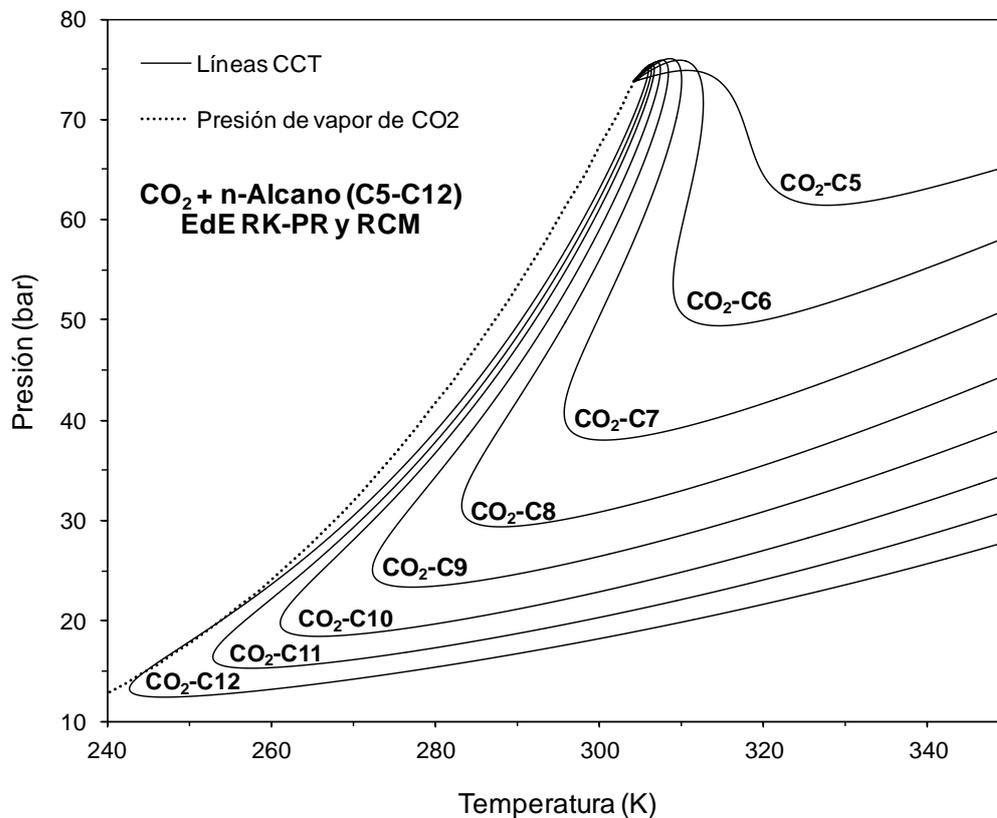


Figura 9.17. Comportamiento de las líneas CCT en la serie CO_2 -n-Alcanos (C5-C12), en el plano Presión-Temperatura, calculadas con la EdE RK-PR y reglas de mezclado cúbicas [23], en donde se observa como varía el rango del CDRxT potencial al aumentar la asimetría del sistema.

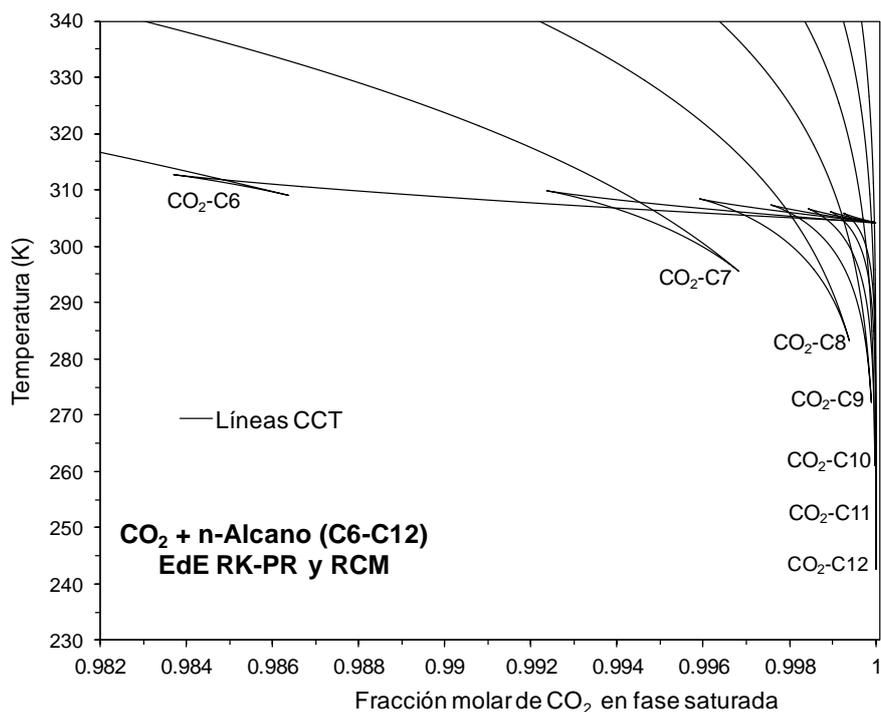


Figura 9.18. Comportamiento de las líneas CCT en la serie CO₂-n-Alcanos (C6-C12), en el plano Temperatura-Fracción molar de CO₂ en fase saturada, calculadas con EdE RK-PR y RMC [23], en donde se observa como varía el rango del CRD_{xT} potencial al aumentar la asimetría del sistema.

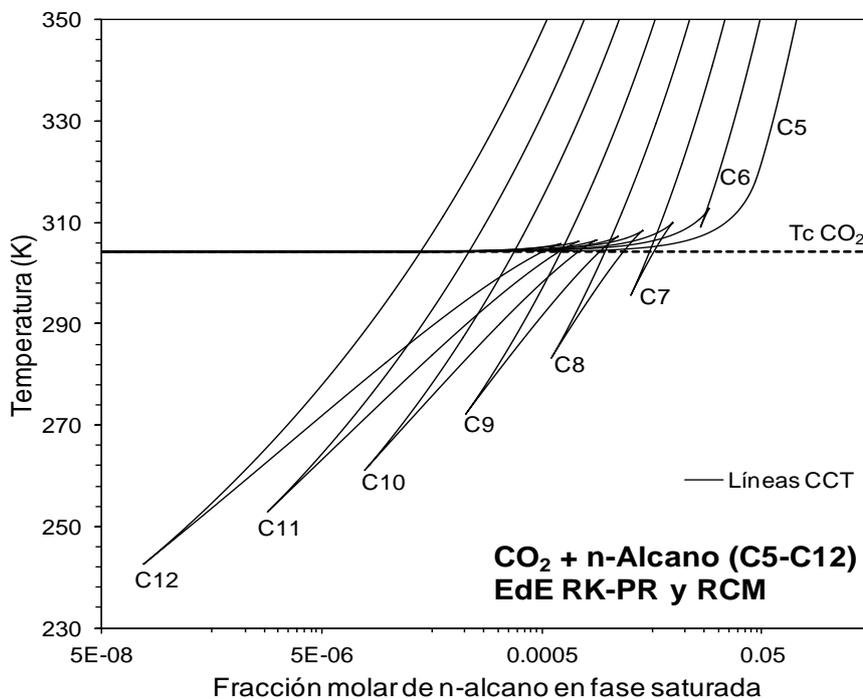


Figura 9.19. Comportamiento de las líneas CCT en la serie CO₂-n-Alcanos (C5-C12), en el plano Temperatura-Fracción molar de n-Alcano en fase saturada, calculadas con EdE RK-PR y RMC [23], en donde se observa como varía el rango del CRD_{xT} al aumentar la asimetría del sistema.

Al aumentar la asimetría del sistema, se observa, por un lado, que el rango de temperatura de existencia del CDRxT potencial se hace más amplio. Además, se observa que las fracciones molares de n-alcano a las que aparece y desaparece el CDRxT potencial disminuyen con el peso molecular del n-alcano (ver Figura 9.19).

Por otra parte, el sistema CO_2 + n-hexano es el único que presenta CDRxT potencial sólo a temperaturas mayores que $T_{c\text{CO}_2}$, mientras que, desde C7 hasta C12 se observa CDRxT potencial a temperaturas tanto menores como mayores que $T_{c\text{CO}_2}$.

Un análisis similar puede hacerse respecto al CDRxP potencial. En la Figura 9.20 y Figura 9.21, se observan las líneas CCB, en los planos Presión-Temperatura y Presión-Fracción molar de CO_2 en fase saturada, desde carbono C8 hasta C12. El CDRxP potencial aparece a partir de C9, por la aparición de extremos locales en Presión y Fracción molar de CO_2 (Figura 9.20 y Figura 9.21). Cabe destacar aquí, que la robustez de los Métodos de Continuación Numérica permitió detectar rangos de CDR muy pequeños como en el caso de C9, en donde el bucle característico del plano Presión-Fracción molar de CO_2 , es tan pequeño que debe hacerse una ampliación de esa región para poder observarlo (ver Figura 9.21).

Entonces, a medida que la asimetría del sistema aumenta, también se observa, que aumenta el rango de presión de existencia del CDRxP potencial (Figura 9.20 y Figura 9.21). Además, existe un corrimiento del CDRxP hacia mayor concentración de CO_2 (Figura 9.21), es decir, hacia mayor concentración de solvente, cuando se incrementa el peso molecular de n-alcano (Figura 9.21).

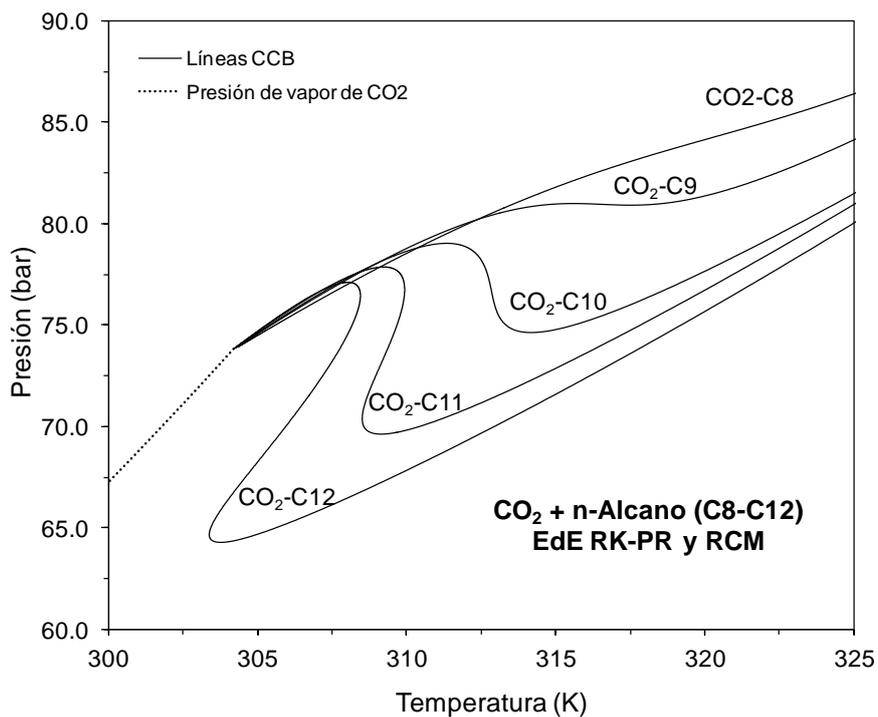


Figura 9.20. Comportamiento de las líneas CCB en la serie CO_2 -n-Alcanos (C8-C12), en el plano Presión-Temperatura, calculadas con EdE RK-PR y RCM [23], en donde se observa como varía el rango del CDRxP potencial al aumentar la asimetría del sistema.

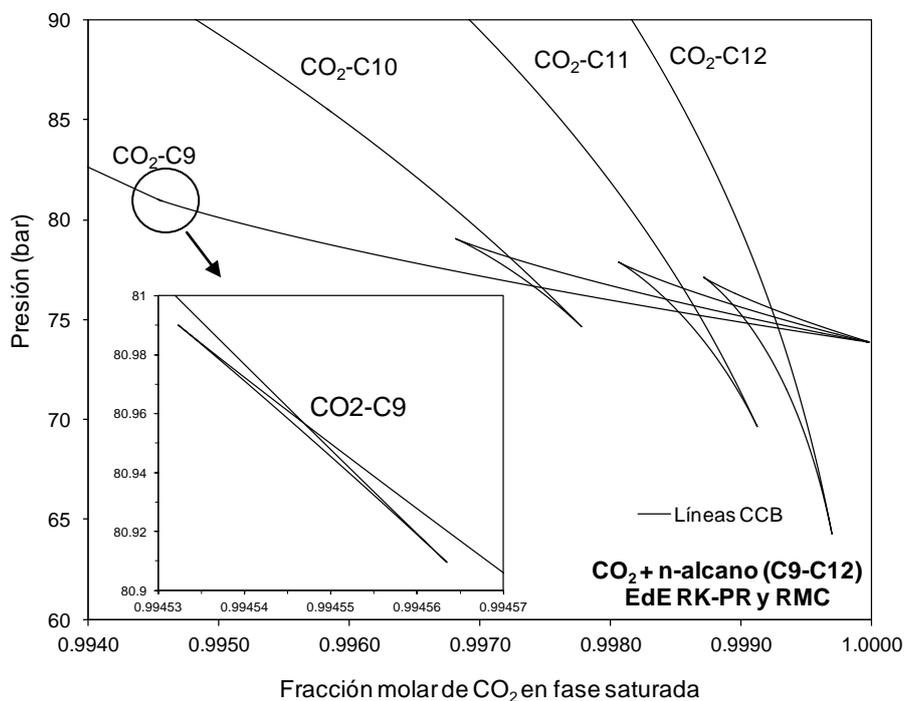


Figura 9.21. Comportamiento de las líneas CCB en la serie CO_2 -n-Alcanos (C9-C12), en el plano Presión-Fracción molar de CO_2 , calculadas con EdE RK-PR y RCM [23], en donde se observa como varía el rango del CDRxP al aumentar la asimetría del sistema.

9.5 Conclusiones

En este capítulo se presentaron resultados obtenidos del cómputo de distintas hiperlíneas de extremo local (líneas CCT y CCB) en la región de alta concentración del compuesto liviano (o solvente). Se describió de forma sistemática los distintos tipos de Comportamiento Retrógrados (CRxT, CDRxT, CR2xT, CRxP, CDRxP y CR2xP) en ausencia de equilibrio LLV. En particular, los fenómenos de CDRxP y CR2xP, no se han descrito previamente en la literatura.

Con éstas hiperlíneas, se puede detectar la región de CR y CDR potencial en ausencia del equilibrio LLV y también con interferencia de equilibrio LLV (para éste último se presentaron resultados parciales, ya que están siendo sometidos a un análisis más riguroso).

Por otro lado, los métodos de continuación numérica (MCN) implementados (Capítulo 6) demostraron su gran capacidad y robustez para el cómputo de las hiperlíneas de extremo local ya que éstas son altamente no lineales y pueden existir en rangos estrechos de composición, temperatura y presión (ver, por ejemplo, línea CCB para el sistema $\text{CO}_2 + \text{C}_9$ en Figura 9.21).

Por último, se analizó la evolución del CDRxT y CDRxP en la serie homóloga $\text{CO}_2 + n$ -alcano, estableciendo una relación entre el aumento de la asimetría del sistema y los rangos de existencia en temperatura, presión y composición del CDR.

Los resultados mostrados en este capítulo permiten concluir que las metodologías desarrolladas en los capítulos 5 y 6 se pueden aplicar a cualquier modelo del tipo Ecuación de Estado (EdE), permitiendo lo siguiente:

- Utilizando las condiciones matemáticas apropiadas, ajuste de extremos locales experimentales de envoltentes de fases.
- Comparación de la predicción del CR y CDR por parte de diferentes modelos de forma más eficiente.
- Detección del CDR. Esto permitiría establecer rangos de condiciones de medición experimental. Evidentemente, dependerá de la capacidad de predicción del modelo utilizado.
- Estudiar de forma eficiente y sistemática la evolución del CR y CDR en series homólogas.

CAPÍTULO 10

Resultados del parametrizado de ecuaciones de estado en sistemas binarios asimétricos

10.1 Reproducción exacta de coordenadas seleccionadas de puntos clave: Resultados

En esta sección mostramos los resultados correspondientes al parametrizado en ecuaciones de estado (EdE) obtenidos a partir de la reproducción exacta de coordenadas clave, en sistemas de comportamiento tipo II y III.

Si bien Polishuk y col. [37, 85] y Cismondi [12] utilizaron la reproducción de puntos clave para el parametrizado de EdE, cabe recordar que la distinción principal respecto al trabajo realizado en esta tesis, tiene que ver con la metodología implementada para encontrar los valores de los parámetros de interacción y la aplicación a un mayor número de casos. Por su parte Polishuk y col. [85] no explicitan la metodología implementada para el cálculo de puntos clave y sólo consideran la reproducción de CPM.

Por otro lado, Cismondi [12] amplía la reproducción de coordenadas clave a los casos CPm, T_{UCEP} , $CT_{P=fijo}$ y $CP_{T=fijo}$. Sin embargo, utiliza una metodología en la que requiere el cómputo parcial de líneas críticas y en la que no utiliza las condiciones adicionales de extremos locales, por ejemplo, de T_m . En este trabajo hemos considerado no sólo reglas cuadráticas de mezclado, sino también, reglas cúbicas [83]. Estas últimas, permiten reproducir exactamente un número significativamente mayor de coordenadas clave.

Para poder comparar ambas metodologías, en la Figura 10.1 (extraída de Cismondi [12]) se muestra para el sistema $CO_2 + n$ -decano, la Temperatura de UCEP (T_{UCEP}) como

función del parámetro de interacción atractivo (k_{12}), para distintos valores constantes del parámetro repulsivo (l_{12}).

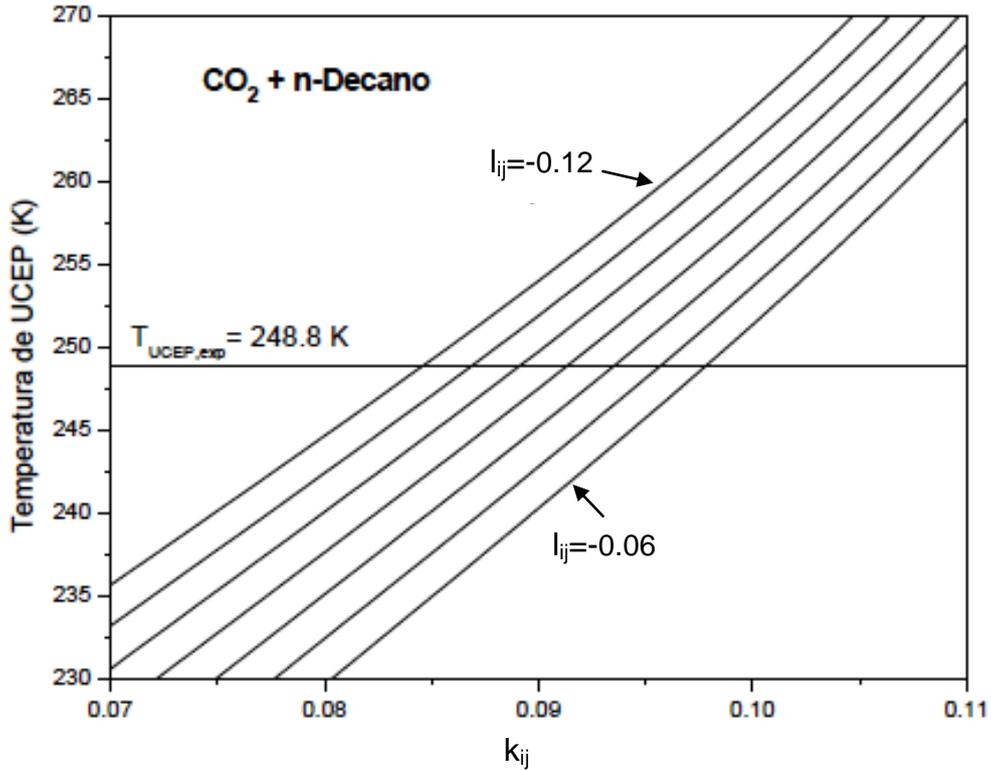


Figura 10.1. Dependencia de la temperatura del UCEP con los parámetros de interacción. Sistema: $\text{CO}_2 + \text{n-decano}$. Modelo: EdE RK-PR y reglas de mezclado cuadráticas. Figura tomada de Cismondi [12].

Cada línea de la figura se construyó calculando la T_{UCEP} para distintos valores de k_{12} fijando el l_{12} . Todos los puntos intersectados con la línea horizontal corresponden a valores de los parámetros k_{12} y l_{12} que reproducen exactamente la Temperatura de UCEP experimental ($T_{\text{UCEP,exp}}$).

En la Figura 10.2 se muestra en el plano k_{12} - l_{12} la línea resultante de la intersección (Figura 10.1) de la línea de T_{UCEP} experimental con las líneas de l_{12} constante (línea continua en Figura 10.2) junto a otra línea (línea de guiones) correspondiente a combinaciones de valores de parámetros de interacción que reproducen el valor experimental de la presión en el máximo de presión de la línea crítica LV ($P_{\text{CPM,exp}}$).

Ésta se construyó a través del cómputo parcial de la línea crítica para extraer el valor de la presión correspondiente al máximo de presión en la línea crítica. El punto de intersección entre ambas líneas de la Figura 10.2 corresponde a los valores de k_{12} y l_{12} que reproducen exactamente $P_{CPM,exp}$ y $T_{UCEP,exp}$ simultáneamente.

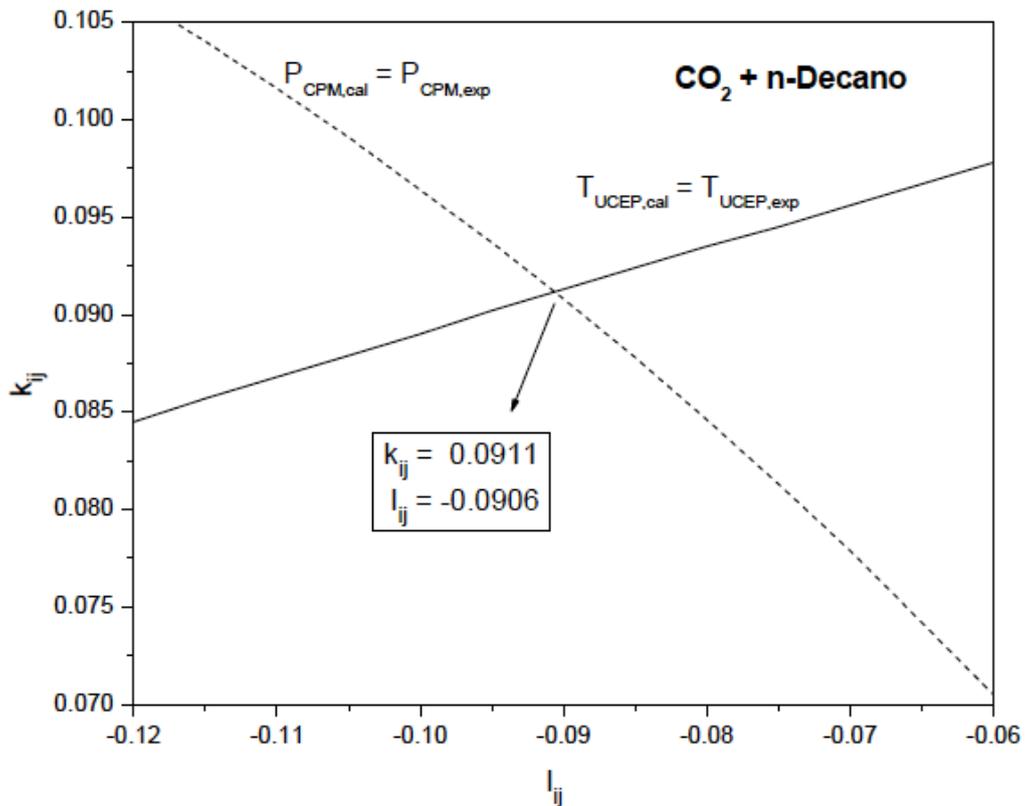


Figura 10.2. Parámetros de interacción, k_{ij} y l_{ij} , necesarios para la reproducción exacta de la T_{UCEP} y de la P_{CPM} . Línea sólida: T_{UCEP} . Línea cortada: P_{CPM} . Sistema: $CO_2 + n\text{-decano}$. Modelo: EdE RK-PR y reglas de mezclado cuadráticas. Figura tomada de Cismondi [12].

En un sistema de comportamiento global Tipo III se define una mayor cantidad de puntos clave (Cismondi [12]). Es deseable contar con métodos más directos para obtener los valores de los parámetros de interacción que reproducen exactamente un dado número de coordenadas seleccionadas.

En la siguiente sección evaluaremos el desempeño de la metodología implementada en esta tesis considerando los resultados obtenidos con diferentes modelos.

10.1.1 Sistemas de Tipo II.

10.1.2 Reproducción de dos coordenadas clave: P_{CPM} y T_{UCEP}

En la Tabla 10.1 se muestran los distintos puntos clave seleccionados, para diferentes sistemas de la serie $CO_2 + n$ -alcano. Cabe aclarar que no todas las coordenadas fueron extraídas en forma directa de datos experimentales (ver columna “Referencias” en Tabla 10.1), sino que algunas se obtuvieron de la correlación desarrollada por Cismondi y col. [23], en la cual se utilizó EdE RK-PR con reglas de mezclado cúbicas (RMC) y parámetros dependientes de la temperatura, es decir, se utilizaron datos cuidadosamente interpolados, a partir de información experimental. El objetivo es evaluar el desempeño del método propuesto en esta tesis para obtener valores de parámetros que reproduzcan coordenadas clave.

Tabla 10.1. Puntos clave característicos seleccionados y valores experimentales de sus coordenadas para algunos sistemas de la serie $CO_2 + n$ -alcano, de comportamiento tipo II. Compuesto 1: CO_2 . CN: número de carbonos del n-alcano.

CN	T_{UCEP} (K)	P_{CPM} (bar)	T_{lowLLV} (K)	$x_{1TlowLLV}$	$y_{1TlowLLV}$	Referencias
7	229.5571	132.7847	-	-	-	Cismondi y col. [23] ^(**)
8	231.5000	151.1043	216	0.4440	0.9780	Hottovy y col.[103] y Cismondi y col.[23] ^(**)
9	241.5880	169.5518	-	-	-	Cismondi y col.[23] ^(**)
10	248.7000	188.8700	238.15	0.6020	0.9700	Kulkarni y col. [104] y Reamer y Sage [105]

^(**) Valores interpolados a partir de información experimental.

En la Tabla 10.2 se muestran los valores de los parámetros de interacción binarios independientes de la temperatura para tres modelos distintos de ecuaciones de estado (RK-PR [20], PR [4] y SRK [3]), obtenidos para los sistemas de la Tabla 10.1, los

cuales, permiten la reproducción exacta de dos coordenadas experimentales, P_{CPM} y T_{UCEP} . En todos los casos se inicializaron los parámetros con valores nulos.

Tabla 10.2. Valores de los parámetros de interacción binarios independientes de la temperatura, obtenidos resolviendo sistemas apropiados de ecuaciones con diferentes modelos (RK-PR, PR y SRK) para algunos sistemas de la serie $\text{CO}_2 + n\text{-alcano}$ de comportamiento Tipo II, que reproducen exactamente la P_{CPM} y T_{UCEP} experimentales. CN: número de carbonos de n-alcano.

Modelo	CN	Convergencia	
		k_{12}	l_{12}
RK-PR	C7	0.0925	0.0111
	C8	0.0864	0.0117
	C9	0.0869	0.0055
	C10	0.0862	0.0057
PR	C7	0.0879	-0.0032
	C8	0.0819	0.0065
	C9	0.0831	0.0077
	C10	0.0833	0.0157
SRK	C7	0.0899	-0.0176
	C8	0.0840	-0.0096
	C9	0.0861	-0.0100
	C10	0.0869	-0.0040

Se puede observar que con los tres modelos se logró reproducir exactamente ambas coordenadas clave para todos los sistemas, usando reglas cuadráticas de mezclado.

Notar que los resultados de la Tabla 10.2 se obtuvieron uniendo el sistema de ecuaciones 7.5 a 7-9 (las que se resuelven para un extremo local en una línea crítica) con el sistema 7.13. La solución de tal sistema extendido incluye a los valores de los parámetros de los datos en la Tabla 10.2 y a valores predichos para todas las variables del CEP y del punto crítico extremo distintas de la P_{CPM} y la T_{UCEP} . Por ejemplo para el punto CPM se obtuvo los valores de temperatura y fracción molar.

En la Figura 10.3, se muestran las líneas críticas y líquido-líquido-vapor (LLV), en el plano Presión-Temperatura (P-T), solo para el sistema CO_2 + n-decano, calculadas con los tres modelos y parámetros de la Tabla 10.2, en donde se observa la reproducción de los valores de P_{CPM} y T_{UCEP} . Se puede notar, una buena reproducción de la línea crítica en coordenadas presión y temperatura. Notar en la Figura 10.3 que a la presión P_{CPM} , los modelos presentan una recta tangente horizontal.

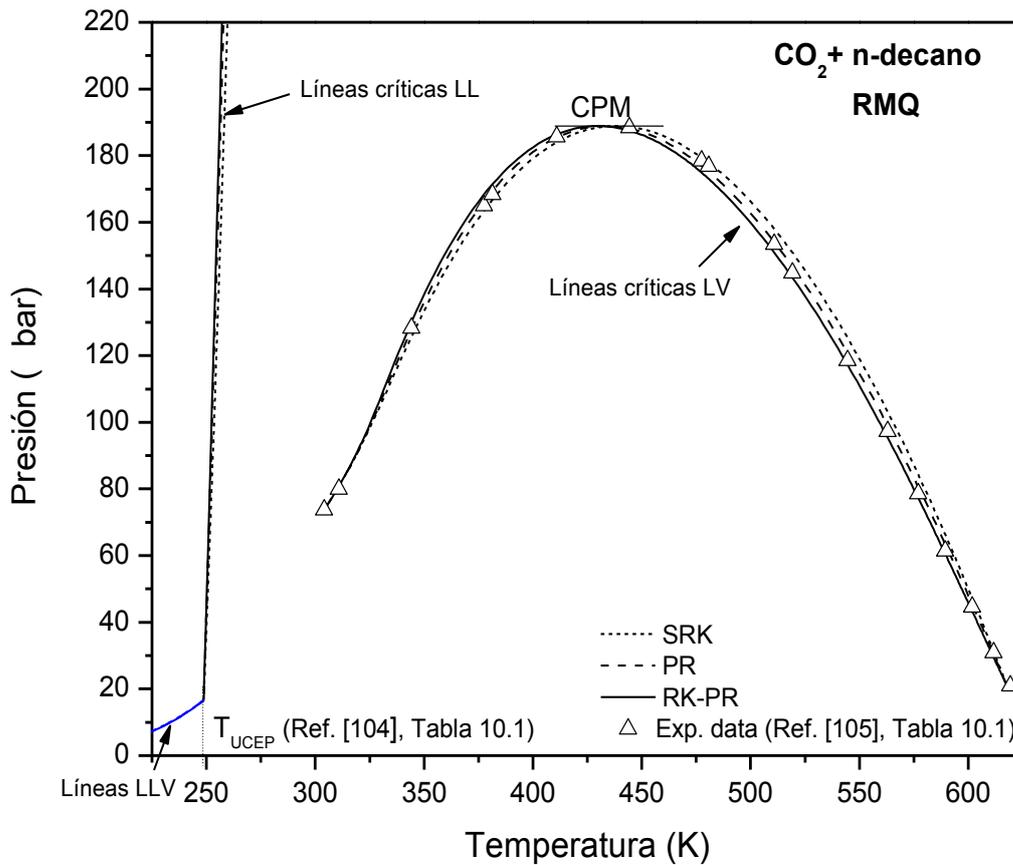


Figura 10.3. Comportamiento de las líneas críticas y LLV calculadas con los modelos y parámetros de la Tabla 10.2, en el plano Presión-Temperatura, para el sistema CO_2 -n-decano, en donde se observa la reproducción de P_{CPM} , T_{UCEP} . Datos experimentales: Referencias en Tabla 10.1.

Por otro lado, en la Figura 10.4, en el plano P-x-y, se observa la predicción del equilibrio bifásico a alta temperatura correspondiente a la isoterma de 344.3 K. Se observa una subestimación de la presión para los tres modelos. La descripción es, sin embargo, aceptable considerando que sólo se utilizaron 2 puntos clave para obtener los

parámetros de la Tabla 10.2 y que esto se logró sin haber calculado ni líneas críticas ni líneas LLV.

Por su parte, en la Figura 10.5, en el plano Temperatura-Fracción molar de CO_2 , se observa una sobreestimación de la fracción molar de CO_2 en la fase pesada en condiciones de equilibrio LLV.

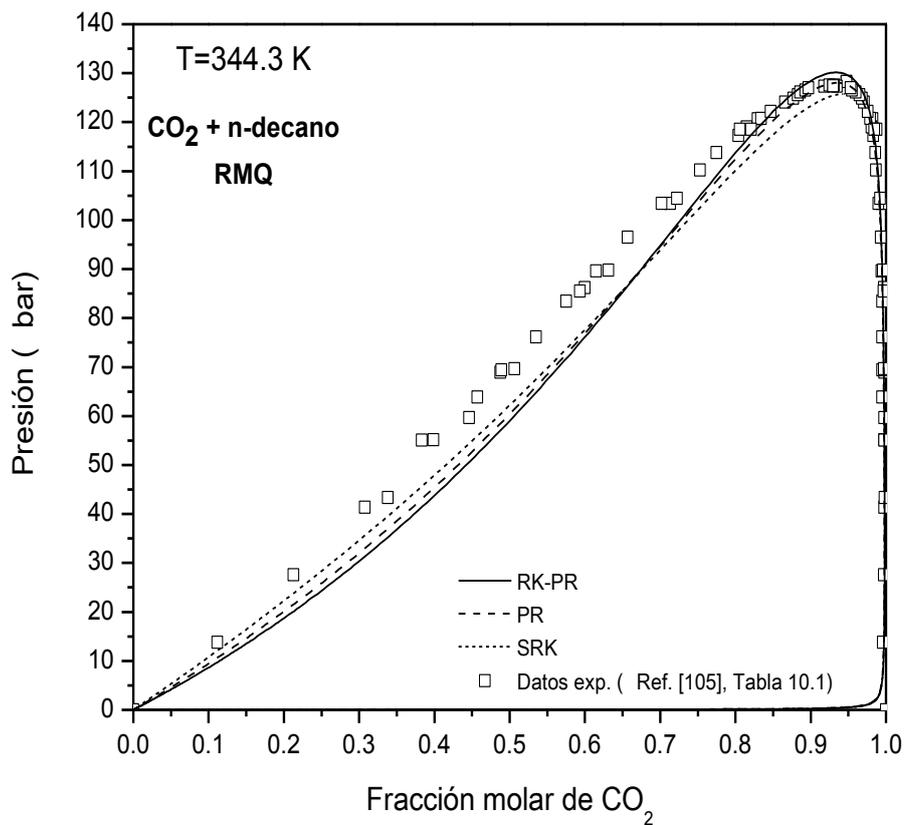


Figura 10.4. Predicción de la isoterma de equilibrio líquido-vapor a $T=344.3 \text{ K}$, con los tres modelos y parámetros de interacción de la Tabla 10.2. Datos experimentales: Referencia [105], Tabla 10.1.

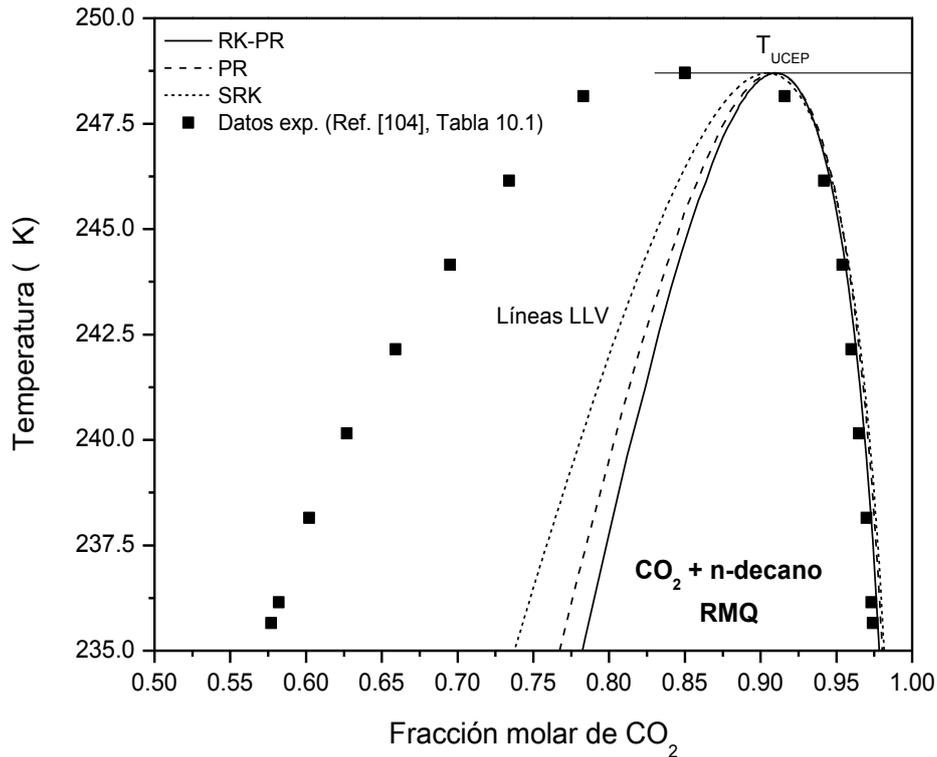


Figura 10.5. Comportamiento de las líneas LLV calculadas con los modelos y parámetros de la Tabla 10.2, en el plano Temperatura-Fracción molar de CO₂, para el sistema CO₂-n-decano, en donde se observa la reproducción exacta de la T_{UCEP}. Datos experimentales: Referencia [104], Tabla 10.1. No se muestra información de la fase liviana.

10.1.2.1 Reproducción de cuatro coordenadas clave: P_{CMP}, T_{UCEP}, x_{1T_{low}LLV} e y_{1T_{low}LLV}

En la Tabla 10.1, además de la P_{CMP} y la T_{UCEP}, se muestran, para los sistemas CO₂ + C8 y CO₂ + C10, otras dos coordenadas clave, x_{1T_{low}LLV} e y_{1T_{low}LLV}, es decir, las dos fracciones molares de CO₂ en las fases líquidas de un punto de equilibrio LLV a baja temperatura (T_{lowLLV}). Como ya analizamos en el capítulo 7, para poder reproducir estas dos coordenadas adicionales, se necesitan dos parámetros de interacción extra. Notar que el sistema de ecuaciones a resolver surge de la unión de los sistemas 7.5-7.9, 7.13 y 7.16, con el agregado, en el caso del sistema 7.16 de una ecuación de especificación adicional. Los mismos, se obtuvieron utilizando reglas cuadráticas de mezclado con

parámetros dependientes de la temperatura [12] y reglas cúbicas con parámetros independientes de la temperatura [83]. Las ecuaciones fueron descritas en el Capítulo 3. En las Tablas Tabla 10.3 y Tabla 10.4, se muestran los valores de inicialización y convergencia de los parámetros de interacción.

Tabla 10.3. Valores de inicialización y valores de convergencia de los parámetros de interacción binarios dependientes de la temperatura, obtenidos con diferentes modelos acoplados a RMQ (RK-PR, PR y SRK), para los sistemas CO₂ (1) + C8 (2) y CO₂ (1) + C10 (2), de comportamiento Tipo II, que reproducen P_{CPM}, T_{UCEP}, X_{ITlowLLV} para C10 y P_{CPM}, T_{UCEP}, X_{ITlowLLV} y Y_{ITlowLLV} para C8.

CN	Modelo	Inicialización				Convergencia			
		k'_{12}	k^{∞}_{12}	l_{12}	T_{12}^*	k'_{12}	k^{∞}_{12}	l_{12}	T_{12}^*
8	RKPR	0.00	0.00	0.00	300	-0.3935	0.2627	-0.0912	387.96
	PR	0.00	0.00	0.00	300	-0.3765	0.1817	-0.0866	229.03
	SRK	0.00	0.00	0.00	300	-0.3865	0.1642	-0.0820	180.92
10	RKPR	0.00	0.00	0.00	300	-0.3308	0.1986	-0.1018	300 ^(*)
	PR	0.00	0.00	0.00	300	-0.2992	0.1844	-0.0777	300 ^(*)
	SRK	0.00	0.00	0.00	300	-0.2521	0.1774	-0.0718	300 ^(*)

^(*) Parámetros fijos

Tabla 10.4. Valores de inicialización y valores de convergencia de los parámetros de interacción binarios independientes de la temperatura, obtenidos con diferentes modelos acoplados a RMC (RK-PR, PR y SRK) para los sistemas CO₂ (1) + C8 (2) y CO₂ (1) + C10 (2), de comportamiento Tipo II, que reproducen P_{CPM}, T_{UCEP} y X_{ITlowLLV}.

CN	Modelo	Inicialización				Convergencia			
		k_{112}	k_{122}	l_{112}	l_{122}	k_{112}	k_{122}	l_{112}	l_{122}
C8	RKPR	0.00	0.00	0.00	0.00 ^(*)	0.0077	-0.0970	0.1197	0.00 ^(*)
	PR	0.00	0.00	0.10 ^(*)	0.00	-0.0111	-0.1119	0.10 ^(*)	0.0014
	SRK	0.00	0.00	0.10 ^(*)	0.00	-0.0046	-0.1281	0.10 ^(*)	-0.0214
C10	RKPR	0.00	0.00	0.10 ^(*)	0.00	-0.0700	-0.1516	0.10 ^(*)	0.0491
	PR	0.00	0.00	0.10 ^(*)	0.00	-0.0757	-0.1689	0.10 ^(*)	0.0443
	SRK	0.00	0.00	0.10 ^(*)	0.00	-0.0678	-0.1801	0.10 ^(*)	0.0284

^(*) Parámetros fijos

En el único caso en que se pudieron reproducir las cuatro coordenadas clave, es para el sistema $\text{CO}_2 + \text{C8}$ con reglas cuadráticas de mezclado dependientes de temperatura. Para el resto de los casos, sólo se pudieron reproducir P_{CMP} , T_{UCEP} y $x_{1\text{TlowLLV}}$. La eliminación de la restricción correspondiente a la reproducción de $y_{1\text{TlowLLV}}$ implica la necesidad de un parámetro de interacción menos.

En la Figura 10.6 y Figura 10.7 se muestran en el plano P-T, las líneas críticas y líneas LLV calculadas sólo para el sistema $\text{CO}_2 + \text{n-decano}$ con RMQ y parámetros dependientes de la temperatura y RMC con parámetros independientes de la temperatura. Se observa que no existe una diferencia apreciable respecto al comportamiento P-T reproducido con RMQ independientes de temperatura (Figura 10.3).

Respecto al comportamiento bifásico a alta temperatura, en la Figura 10.8 se muestra, en el plano P-x-y, la predicción hecha con los tres modelos y RMQ dependientes de temperatura (Figura 10.8a) y RMC (Figura 10.8b), para la isoterma de $T=344.3 \text{ K}$. La mejor reproducción de los datos experimentales, se logra con RK-PR y RMC, mientras que para el resto de los casos, se puede observar una sobreestimación de presión; más importante a menores concentraciones de CO_2 .

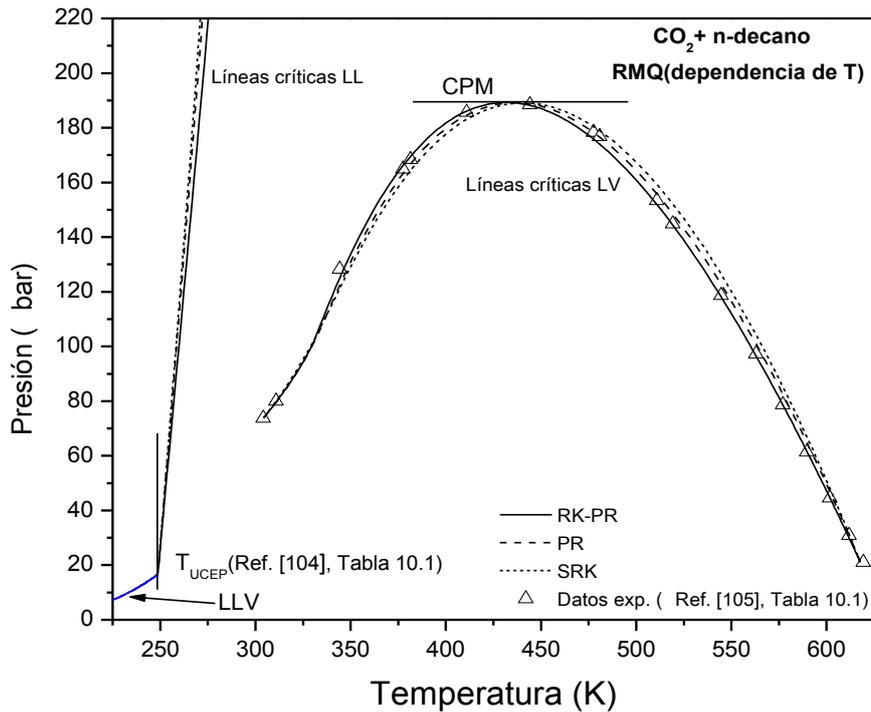


Figura 10.6. Comportamiento de las líneas críticas y LLV calculadas con los modelos y parámetros de la Tabla 10.3 (RMQ), en el plano Presión-Temperatura, para el sistema CO_2 -n-decano, en donde se reproducen P_{CPM} , T_{UCEP} y $x_{ITlowLLV}$. Datos exp.: Ref. [104] y [105], Tabla 10.1.

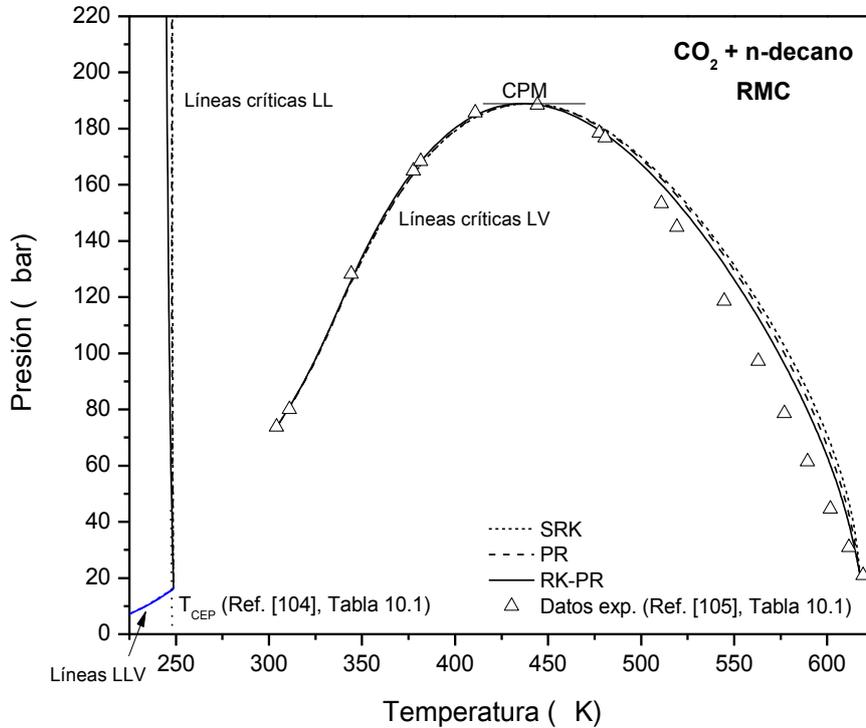
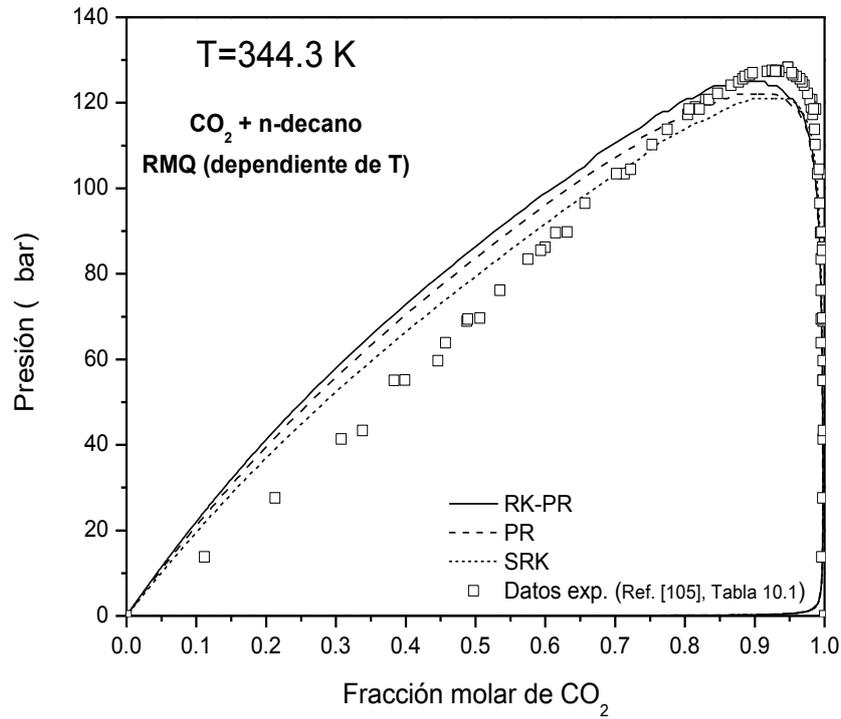


Figura 10.7. Comportamiento de las líneas críticas y LLV calculadas con los modelos y parámetros de la Tabla 10.4 (RMC), en el plano Presión-Temperatura, para el sistema CO_2 -n-decano, en donde se reproducen P_{CPM} , T_{UCEP} y $x_{ITlowLLV}$. Datos exp.: Ref. [104] y [105], Tabla 10.1.

a)



b)

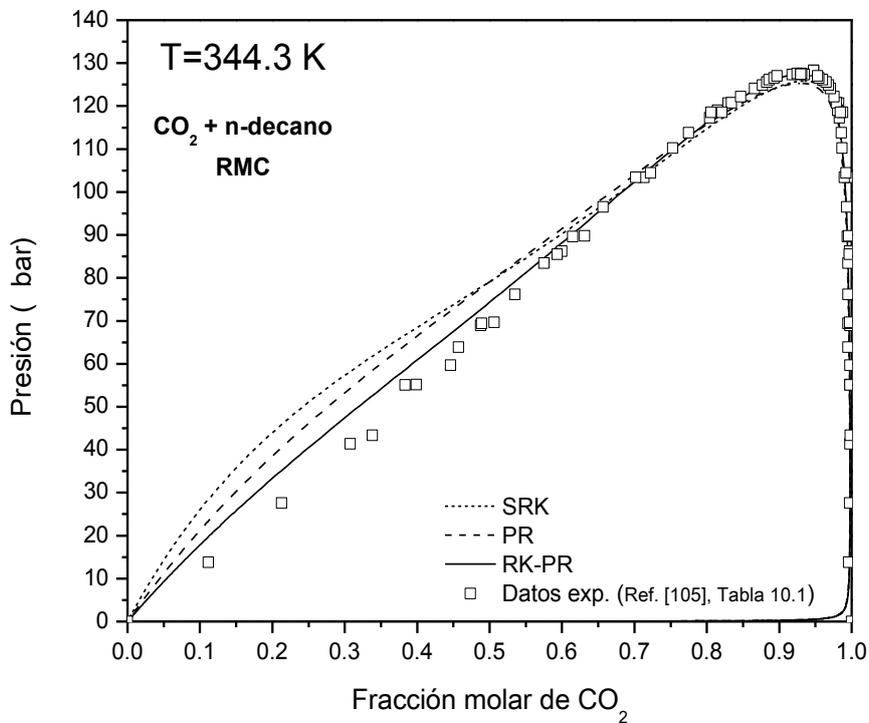


Figura 10.8. Predicción de la isoterma de equilibrio líquido-vapor $T=344.3 \text{ K}$, con los tres modelos y parámetros de interacción de a) Tabla 10.3 (RMQ) y b) Tabla 10.4 (RMC). Datos experimentales: Referencia [105], Tabla 10.1.

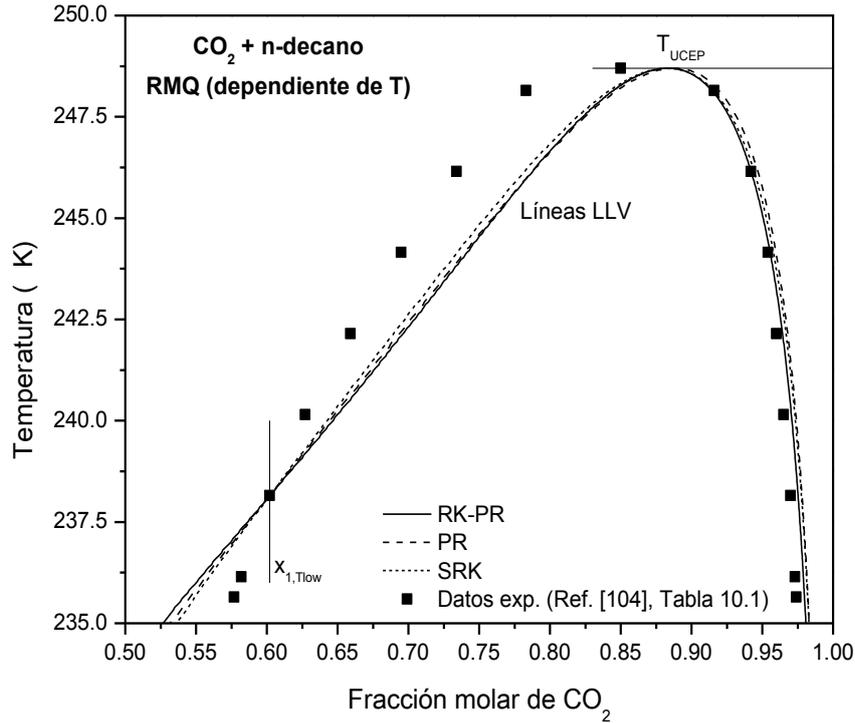


Figura 10.9. Comportamiento de las líneas LLV calculadas con los modelos y parámetros de la Tabla 10.3 (RMQ), en el plano Temperatura-Fracción molar de CO_2 , para el sistema CO_2 -n-decano, en donde se reproducen P_{CPM} , T_{UCEP} y $x_{1,T\text{lowLLV}}$. Datos exp.: Ref. [104], Tabla 10.1.

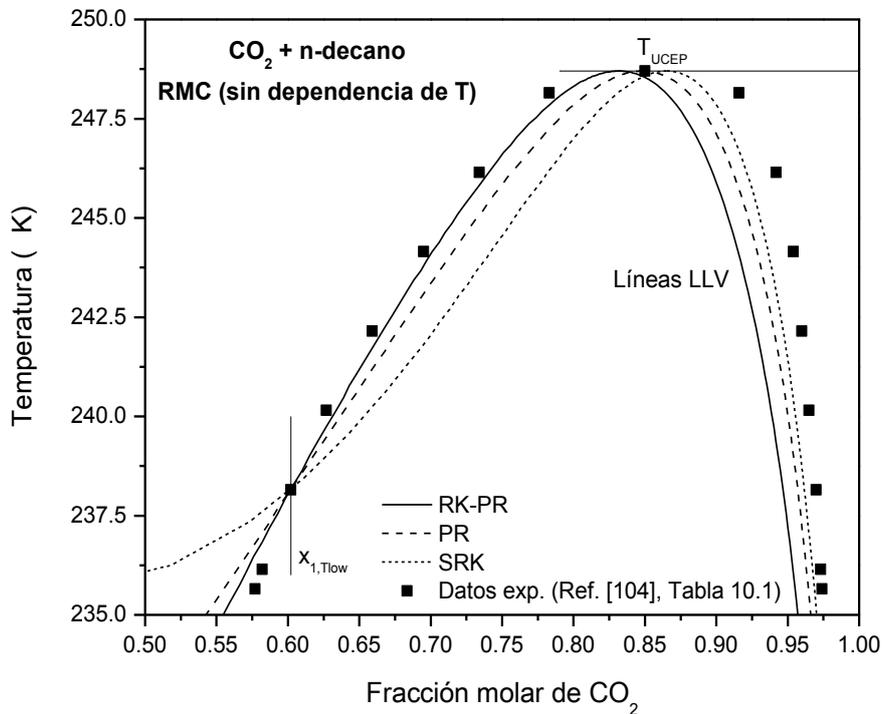


Figura 10.10. Comportamiento de las líneas LLV calculadas con los modelos y parámetros de la Tabla 10.4 (RMC), en el plano Temperatura-Fracción molar de CO_2 , para el sistema CO_2 -n-decano, en donde se reproducen P_{CPM} , T_{UCEP} y $x_{1,T\text{lowLLV}}$. Datos experimentales: Ref. [104], Tabla 10.1.

Por otro lado, se observa una diferencia apreciable al comparar la Figura 10.9 y la Figura 10.10 con la Figura 10.5, en el plano T - x - y , respecto a las líneas LLV (en la Figura 10.10 se mejora la reproducción en x aunque en perjuicio de la reproducción en y). Esto se debe a que se utilizaron reglas de mezclado con un mayor número de parámetros en la Figura 10.9 y Figura 10.10, los cuales, permitieron la reproducción de $x_{1TlowLLV}$.

Como mencionamos anteriormente, se observó que en la mayoría de los casos no se pudo reproducir las cuatro coordenadas clave simultáneamente (sólo para $CO_2 + C_8$ con RMQ y dependencia de T). Esto plantea cuestionarse: 1) ¿no se encontró una solución para los 4 parámetros de interacción debido a que la inicialización no fue apropiada? o, 2) ¿existe una limitación intrínseca de los modelos para poder reproducir las cuatro coordenadas clave simultáneamente?

Para responder a esto, analizamos el caso de la EdE RK-PR con RMC tanto para $CO_2 + C_8$ como para $CO_2 + C_{10}$ (Tabla 10.4). En ambos casos, solo se pudo reproducir P_{CPM} , T_{UCEP} y $x_{1TlowLLV}$, esto es, se consumieron tres de los cuatro parámetros del modelo. El parámetro restante de debió fijar en un valor arbitrario (ver Capítulo 7). Ahora, debemos notar que liberando el parámetro que se había fijado arbitrariamente, obtenemos un grado de libertad adicional, lo cual implica una hiper-línea en el espacio de variables donde se mantiene constante la reproducción de las tres coordenadas P_{CPM} , T_{UCEP} y $x_{1TlowLLV}$.

Por ejemplo, para el caso del sistema $CO_2 + C_8$ con la EdE RK-PR (Tabla 10.4), el parámetro l_{122} se mantuvo fijo e igual a cero y se resolvió el sistema de ecuaciones apropiado para, entre otras variables, los otros tres parámetros los cuales reproducen P_{CPM} , T_{UCEP} y $x_{1TlowLLV}$ experimentales.

Por otro lado, el conjunto de los cuatro valores de los parámetros de interacción (los tres parámetros calculados más el que quedó fijo) determinan un valor de $y_{1TlowLLV}$, es decir, estos valores de parámetros junto con los valores de todas las variables de la solución del sistema de ecuaciones que permitió encontrar los valores de tres parámetros de interacción, definen un punto multidimensional el cual se puede tomar como punto convergido inicial para el cálculo de una hiper-línea con una metodología análoga a la

implementada en el capítulo 6 para el computo de líneas CCB y CCT, basada en los métodos de continuación numérica (MCN).

En la Figura 10.11, se muestra a $y_{1TlowLLV}$ como función del parámetro I_{122} (se podría graficar en función de cualquiera de los otros parámetros de interacción y variables involucradas, por ejemplo, k_{112} , T_{CPM} , etc.) calculada con la EdE RK-PR. Se observa que, tanto para C8 como para C10, las hiper-líneas pasan por un valor máximo de $y_{1TlowLLV}$ para luego ir hacia valores menores. Como se puede notar, ninguna de las líneas alcanza a intersectar el valor de $y_{1TlowLLV}$ experimental, es decir, no existe un conjunto de valores de los parámetros de interacción que permita reproducir las cuatro coordenadas experimentales simultáneamente lo cual implica una limitación del modelo.

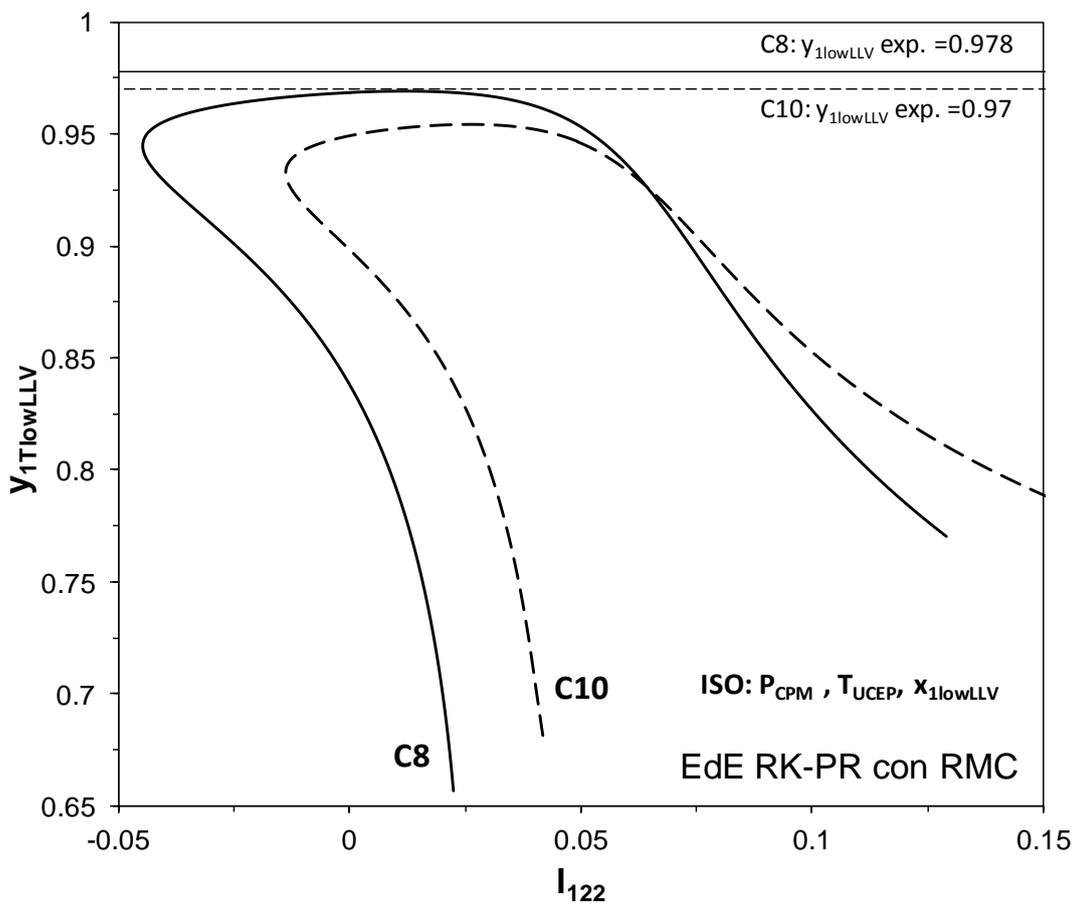


Figura 10.11. Hiper-líneas para los sistemas CO_2 (1) + C8 (2) y CO_2 (1) + C10 (2) donde se mantiene constante la reproducción de P_{CPM} y T_{UCEP} y $x_{1TlowLLV}$, en el plano Fracción molar de fase líquida liviana del equilibrio LLV vs. Parámetro de interacción I_{122} ($y_{1TlowLLV}-I_{122}$). Ecuación de Estado RK-PR con reglas cúbicas de mezclado. Líneas horizontales: valores de $y_{1TlowLLV}$ experimentales. Referencias en Tabla 10.1.

En la Tabla 10.5 se muestran los valores de los parámetros de interacción que reproducen el valor más cercano al valor experimental de $y_{1TlowLLV}$, correspondiente al máximo de las hiper-líneas de la Figura 10.11. Es claro que para el modelo RK-PR, los valores de los parámetros de interacción tienen un mejor desempeño que los de la Tabla 10.4, en cuanto a la medida en que reproducen las cuatro coordenadas clave seleccionadas.

Tabla 10.5. Valores de los parámetros de interacción binarios de RMC que mejor reproducen la $y_{1TlowLLV}$, manteniendo la reproducción de P_{CPM} , T_{UCEP} y $x_{1TlowLLV}$ experimentales, para los sistemas CO_2 (1) + C8 (2) y CO_2 (1) + C10 (2)

Modelo	CN	k_{112}	k_{122}	l_{112}	l_{122}	$y_{1TlowLLV}$
RKPR	8	-0.0059	-0.0984	0.1059	0.0116	0.9692 ^(*)
	10	-0.0114	-0.1078	0.1562	0.0262	0.9543 ^(**)

^(*) Valor exp.: 0.9780. ^(**) Valor exp.: 0.9700

10.1.3 Sistemas Tipo V

10.1.3.1 Reproducción P_{CPM} , T_{UCEP} y T_{LCEP} .

En el capítulo 2 vimos que los diagramas globales de Tipo V [41] poseen dos CEP (LCEP y UCEP). En muchas ocasiones, cuando se realiza el ajuste local de datos experimentales, por ejemplo datos isotérmicos (P-x-y), no se tiene en cuenta la reproducción, al menos cualitativa, del comportamiento global es decir el modelo no predice correctamente el comportamiento de fases a nivel global aunque si pueda hacerlo a nivel local. Por lo tanto, tener en cuenta este tipo de puntos en el parametrizado es importante ya que, son los que caracterizan el comportamiento cualitativo.

En la Tabla 10.6 se muestran los puntos clave elegidos para el sistema metano + n-hexano (representativo de comportamiento Tipo V), esto es, P_{CPM} , T_{LCEP} y T_{UCEP} .

Para este caso se utilizaron reglas de mezclado cuadráticas con dependencia de la temperatura en donde T_{12}^* se fijó en T_{c1} , al igual que Cismondi y col [52].

Tabla 10.6. Puntos clave característicos seleccionados para su reproducción, para el sistema metano + n-hexano, de comportamiento tipo V.

CN	P_{CPM} (bar)	T_{LCEP} (K)	T_{UCEP} (K)	Referencias
6	208.6414	182.46	195.91	Chen et al., 1976 [106]

En la Tabla 10.7, se muestran los valores de los parámetros de interacción de inicialización y convergencia obtenidos para tres modelos distintos (RK-PR, PR y SRK). Se puede notar que solo se consumieron dos parámetros, con los cuales, se reprodujo P_{CPM} y T_{LCEP} , es decir, no se logró reproducir los tres puntos clave de la Tabla 10.6. Notar que el sistema de ecuaciones resuelto surge de la unión de los sistemas 7.5-7.9 y 7.13, con los dos parámetros de interacción tratados como variables.

Aquí, nuevamente, se plantea la cuestión referida a si el problema tiene que ver con una mala inicialización de los valores de las variables o a una limitación de los modelos para poder reproducir estas tres coordenadas clave. Entonces, se calcularon las hiper-líneas en las cuales se mantiene constante la reproducción de P_{CPM} y T_{LCEP} , para cada modelo, con el objetivo de dilucidar esto.

Tabla 10.7. Valores de inicialización y valores de convergencia de los parámetros de interacción binarios dependientes de temperatura, obtenidos con diferentes modelos acoplados a reglas de mezclado cuadráticas (RK-PR, PR y SRK) para el sistema tipo V metano + n-hexano, que reproducen la P_{CPM} y T_{LCEP} .

CN	Modelo	Inicialización				Convergencia			
		k'_{12}	k^{∞}_{12}	l_{12}	T_{12}^*	k'_{12}	k^{∞}_{12}	l_{12}	T_{12}^*
C6	RKPR	0.00	0.00	0.00 ^(*)	190.56 ^(*)	0.1682	-0.1207	0.00 ^(*)	190.56 ^(*)
	PR	0.00	0.00	0.00 ^(*)	190.56 ^(*)	0.1007	-0.0273	0.00 ^(*)	190.56 ^(*)
	SRK	0.00	0.00	0.00 ^(*)	190.56 ^(*)	0.1270	-0.0501	0.00 ^(*)	190.56 ^(*)

^(*)Parámetros fijos.

En la Figura 10.12, se muestran las hiper-líneas calculadas para los tres modelos, en el plano Temperatura de UCEP (T_{UCEP})-Parámetro de interacción repulsivo (l_{12}), en las cuales se mantiene constante la reproducción de P_{CPM} y T_{LCEP} . Se puede concluir que, en ningún caso, se logra reproducir la T_{UCEP} experimental. Los valores que mejor logran reproducir la T_{UCEP} , son los correspondientes a los extremos de las hiper-líneas (extremo de mayor T_{UCEP}), los cuales, se muestran en la Tabla 10.8. Se observa que EdE PR logra la mejor reproducción de la T_{UCEP} experimental, aunque, prácticamente, no se observa diferencia apreciable.

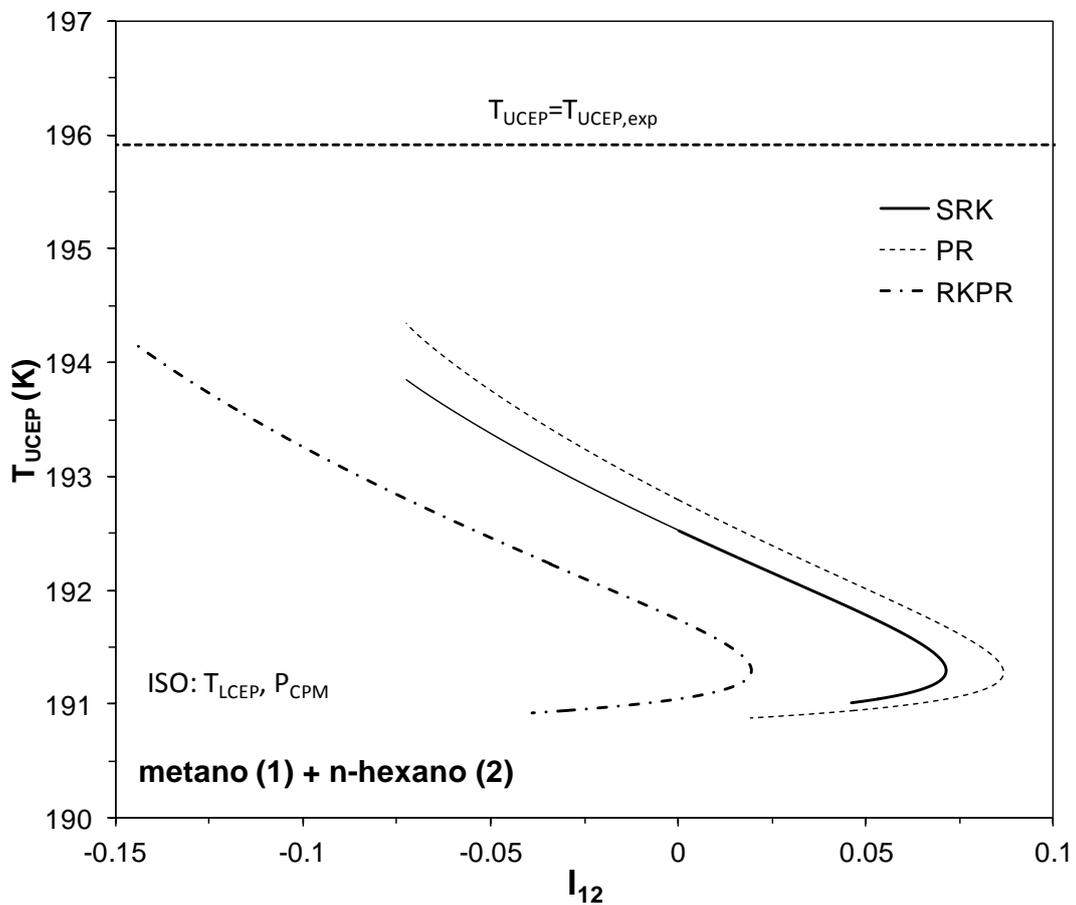


Figura 10.12. Hiper-líneas para el sistema metano (1) + n-hexano (2) donde se mantiene constante la reproducción de P_{CPM} y T_{LCEP} , en el plano Temperatura de UCEP-Parámetro de interacción l_{12} (T_{UCEP} - l_{12}). Línea horizontal: valores experimentales de T_{UCEP} .

Tabla 10.8. Valores de los parámetros de interacción que mejor reproducen la T_{UCEP} , manteniendo la reproducción de P_{CPM} y T_{LCEP} experimentales en el sistema metano (1) + n-hexano (2). También se muestran los valores de T_{UCEP} predichos.

Modelo	k_{12}^i	k_{12}^∞	l_{12}	T_{12}^*	T_{UCEP} (K)
SRK	0.0229	0.0084	-0.0723	190.56 ^(*)	193.8455 ^(*)
PR	0.00002	0.0206	-0.0725	190.56 ^(*)	194.3433 ^(*)
RK-PR	0.0058	0.0203	-0.1464	190.56 ^(*)	194.2032 ^(*)

^(*) T_{UCEP} exp.: 195.91 K

Cabe aclarar dos aspectos relacionados entre sí: por un lado, los valores de los parámetros de interacción de la Tabla 10.8, los cuales logran la mejor reproducción de la T_{UCEP} , determinan un comportamiento global Tipo IV, en el cual, el UCEP correspondiente a la línea crítica LL, está próximo al LCEP, como se muestra a modo de ejemplo en la Figura 10.13., en el plano P - T , para el sistema metano + n-hexano con SRK y los parámetros de la Tabla 10.8. Esto, no sería correcto ya que implica inmiscibilidad LLV a bajas temperaturas.

Por otro lado, en la Figura 10.12 sólo se muestran tramos parciales de las hiper-líneas ya que, para valores menores del parámetro l_{12} , esto es, al seguir disminuyendo el parámetro l_{12} y aumentar la T_{UCEP} , ocurre una transición continua en las hiper-líneas en la cual, los valores de cada punto de las mismas, pasan de mantener constante la reproducción de la T_{LCEP} en el valor $T_{LCEP, exp}=182.46$ K a mantener constante la reproducción de la T_{UCEP} correspondiente a la línea crítica LL (comportamiento tipo IV) en el valor 182.46 K, mientras que el valor de la T_{LCEP} comienza a aumentar. Esto quiere decir que existe un punto en donde ambas son iguales, es decir un Punto Crítico Terminal Doble (DCE, por sus siglas en inglés de “Double Critical Endpoint”)[107]. Este tipo de punto (DCE) representa la transición de comportamiento Tipo IV a comportamiento Tipo III.

Si bien esto merecería una especial atención, aquí sólo nos limitaremos a lo discutido anteriormente para no extender nuestro estudio en temas que exceden los propósitos

propuestos en esta tesis. Sin embargo, quedará como trabajo a futuro realizar un análisis más en detalle de este tipo de transiciones.

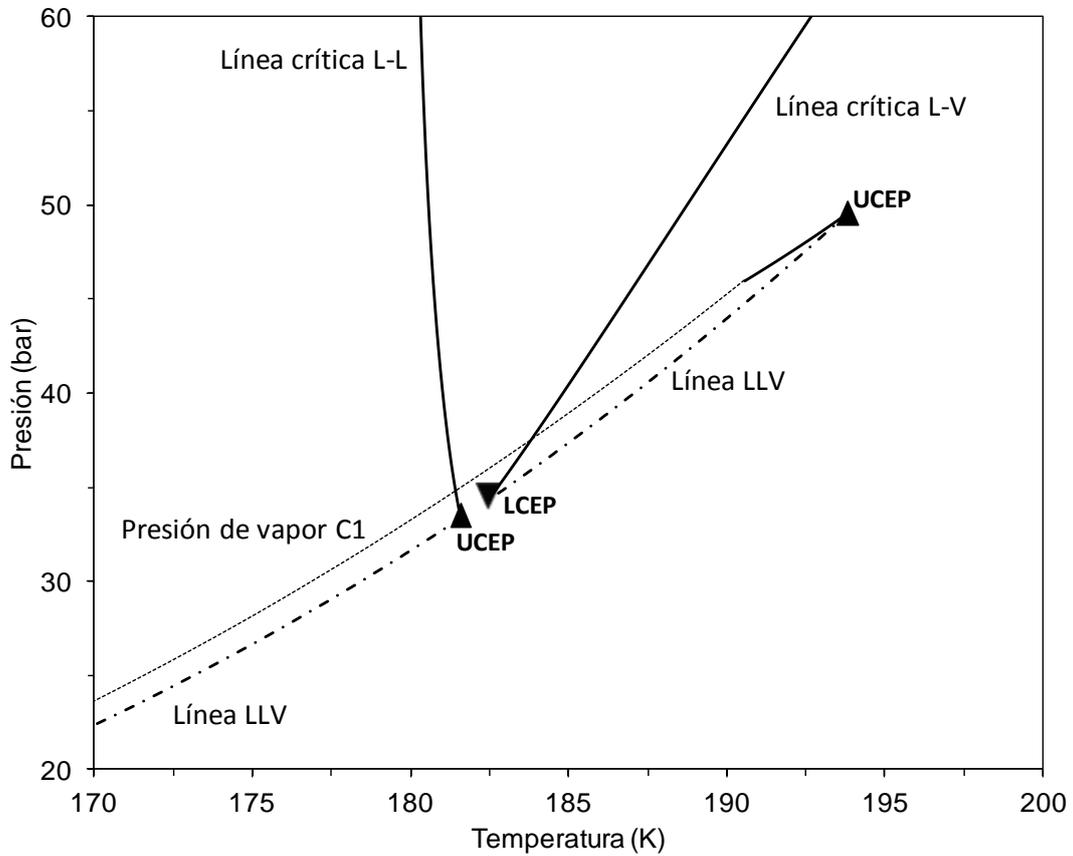


Figura 10.13. Comportamiento global Tipo IV obtenido con SRK y parámetros tomados de la Tabla 10.8, para el sistema metano + n-hexano, en el plano Presión-Temperatura, en donde se observa la proximidad del UCEP correspondiente a la línea crítica L-L respecto al LCEP.

Para este sistema sólo se utilizaron reglas de mezclado cuadráticas con parámetros dependientes de temperatura (ver Capítulo 3), ya que nos basamos en el criterio seguido por Cismonti y col. [52]. Estos autores afirman que se puede lograr una buena representación del comportamiento de fases con reglas cuadráticas de mezclado si se utiliza una dependencia con la temperatura adecuada.

10.1.4 Sistemas Tipo III: Reproducción de seis puntos clave

En esta parte, para sistemas Tipo III, vamos a tomar el criterio seguido por Cismondi [12], que dice que la línea crítica se puede representar por cuatro puntos clave: P_{CPm} , T_m , $CP_{393.3}$, CT_{994} . En el capítulo 7 fueron presentados los sistemas de ecuaciones que describen a estos puntos clave.

Por otro lado, Cismondi y col. [22-23] también incluyen las coordenadas clave T_{UCEP} y $x_{1,TlowLLV}$, para la región de equilibrio LLV. En la Tabla 10.9 se muestran las seis coordenadas de puntos clave seleccionadas para intentar su reproducción exacta, correspondientes al sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2).

Tabla 10.9. Puntos clave característicos seleccionados para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2), de comportamiento tipo III.

CN	P_{CPm} (bar)	T_m (K)	$CP_{T=393.3}$ (bar)	$CT_{P=994}$ (K)	T_{UCEP} (K)	$x_{1lowLLV}$ ($T_{low}=270K$)	Referencias
14	78.0	283.1	226.6	294.4	311.2	0.707	Scheidgen [108], van der Steen y col. [109], Hottovy y col. [110]

En este caso se necesitan seis parámetros de interacción para poder reproducir las seis coordenadas clave (al menos en teoría). Para esto, consideramos el uso de RMC [83] con dependencia de temperatura, las cuales fueron descritas en el capítulo 3.

El sistema de ecuaciones que permite obtener valores de los seis parámetros surge de la unión del sistema de ecuaciones 7.5-7.9, para P_{CPm} , 7.5-7.9 para T_m , 7.2 para $CP_{T=393.3}$, 7.2 para $CT_{P=994}$, 7.13 para T_{UCEP} y 7.16 para $x_{1,Tlow}$. Tal sistema tiene un total de 36 ecuaciones y 36 variables (las cuales incluyen los 6 parámetros de interacción).

En la Tabla 10.10 y Tabla 10.11, se muestran los valores de los parámetros de interacción, obtenidos con RK-PR, PR y SRK. Debe notarse, que sólo se pudo reproducir hasta un máximo de cinco coordenadas clave. En la Tabla 10.10, se muestran los valores que reproducen P_{CPm} , T_m , $CP_{393.3}$, CT_{994} y $x_{1,Tlow}$ y en la Tabla 10.11, se muestran los valores que reproducen P_{CPm} , T_m , $CP_{393.3}$, CT_{994} y T_{UCEP} .

Tabla 10.10. Valores de los parámetros de interacción binarios dependientes de temperatura, obtenidos con diferentes modelos (RK-PR, PR y SRK) para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2), de comportamiento global tipo III, los cuales reproducen CP_m , T_m , $CP_{393.3}$, CT_{994} y $x_{1TlowLLV}$.

Reglas de mezclado cúbicas (parámetros dependientes de T)								
Modelo	$(P_{CPm}, T_m, CP_{393.3}, CT_{994}, x_{1TlowLLV})$							
	k_{112}^∞	k_{122}^∞	k'_{112}	k'_{122}	l_{112}	l_{122}	T_{112}^*	T_{122}^*
SRK	-0.1286	-0.4604	-0.0539	0.1907	0.1080	0.02 ^(*)	300 ^(*)	600 ^(*)
PR	-0.1255	-0.4487	-0.0543	0.2057	0.1133	0.02 ^(*)	300 ^(*)	600 ^(*)
RK-PR	-0.2153	-0.5456	0.1292	0.3423	0.0663	0.02 ^(*)	300 ^(*)	600 ^(*)

^(*) Parámetros fijos

Tabla 10.11. Valores de los parámetros de interacción binarios dependientes de temperatura, obtenidos con diferentes modelos (RK-PR, PR y SRK) para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2), de comportamiento global tipo III, los cuales reproducen CP_m , T_m , $CP_{393.3}$, CT_{994} y T_{UCEP} .

Reglas de mezclado cúbicas (parámetros dependientes de T)								
Modelo	$(P_{CPm}, T_m, CP_{393.3}, CT_{994}, T_{UCEP})$							
	k_{112}^∞	k_{122}^∞	k'_{112}	k'_{122}	l_{112}	l_{122}	T_{112}^*	T_{122}^*
SRK	-0.3465	-0.2940	0.2475	-0.2798	0.1154	0.15 ^(*)	300 ^(*)	600 ^(*)
PR	-0.3570	-0.2699	0.2520	-0.3356	0.1121	0.15 ^(*)	300 ^(*)	600 ^(*)
RK-PR	-0.3774	-0.3046	0.3274	-0.1993	0.0818	0.15 ^(*)	300 ^(*)	600 ^(*)

^(*) Parámetros fijos

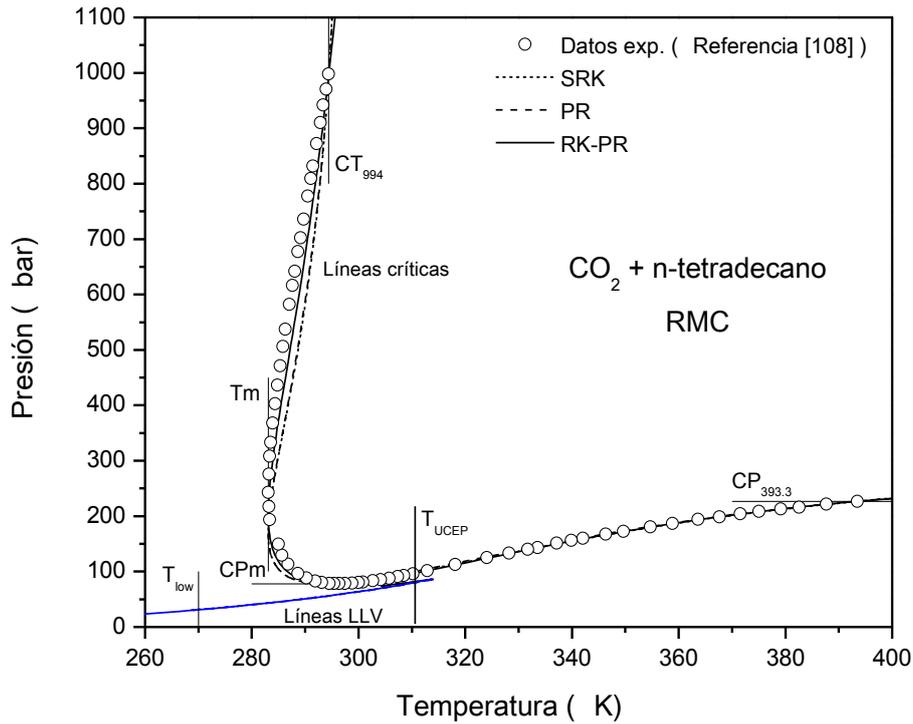


Figura 10.14. Comportamiento de las líneas críticas y LLV calculadas con los modelos y parámetros de la Tabla 10.10, en el plano Presión-Temperatura, para el sistema CO_2 + n-tetradecano, en donde se reproducen exactamente P_{CPm} , T_m , $\text{CP}_{393.3}$, CT_{994} y $x_{1,\text{Tlow}}$. Datos experimentales: Referencia [108].

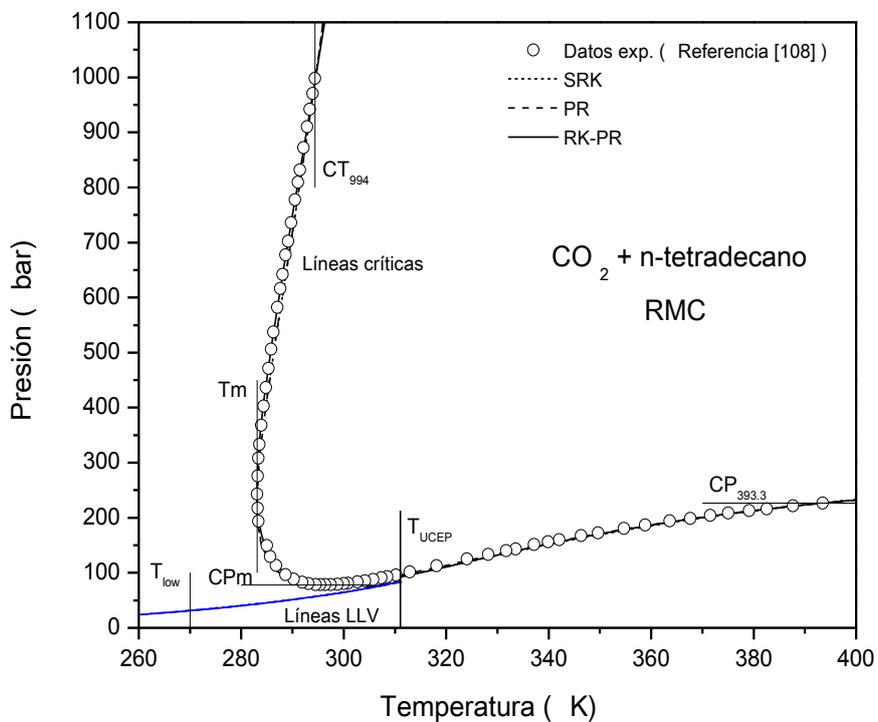


Figura 10.15. Comportamiento de las líneas críticas y LLV calculadas con los modelos y parámetros de la Tabla 10.11, en el plano Presión-Temperatura, para el sistema CO_2 + n-tetradecano, en donde se reproducen exactamente P_{CPm} , T_m , $\text{CP}_{393.3}$, CT_{994} y T_{UCEP} . Datos experimentales: Referencia [108].

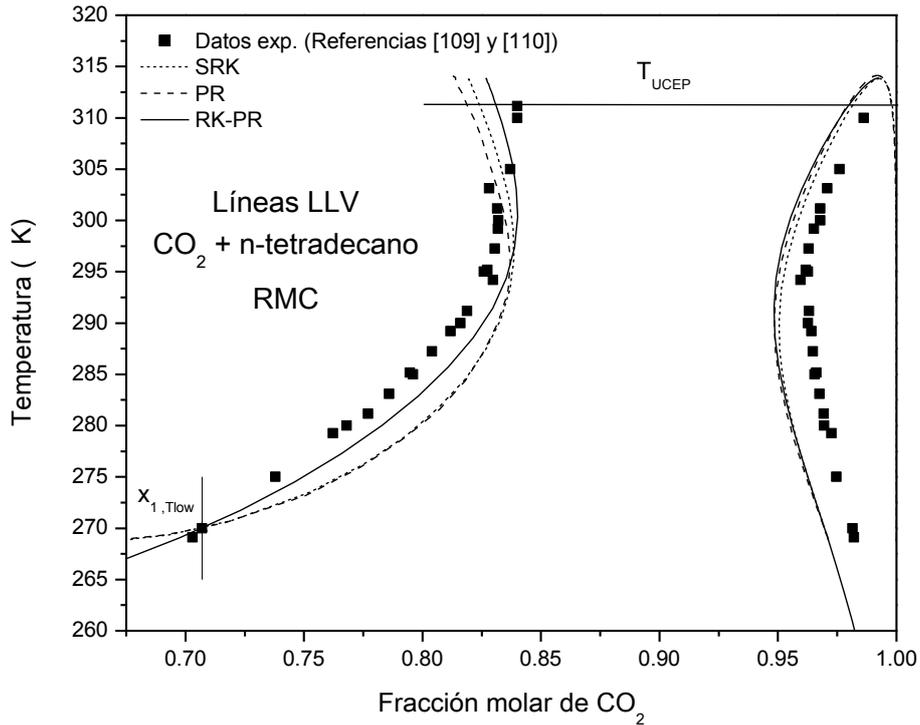


Figura 10.16. Comportamiento de las líneas LLV calculadas con los modelos y parámetros de la Tabla 10.10, en el plano Temperatura-Fracción molar de CO_2 , para el sistema CO_2 -n-tetradecano, en donde se reproducen exactamente P_{CPm} , T_m , $\text{CP}_{393.3}$, CT_{994} y $x_{1,T\text{low}}$. Datos experimentales: Referencias [109] y [110].

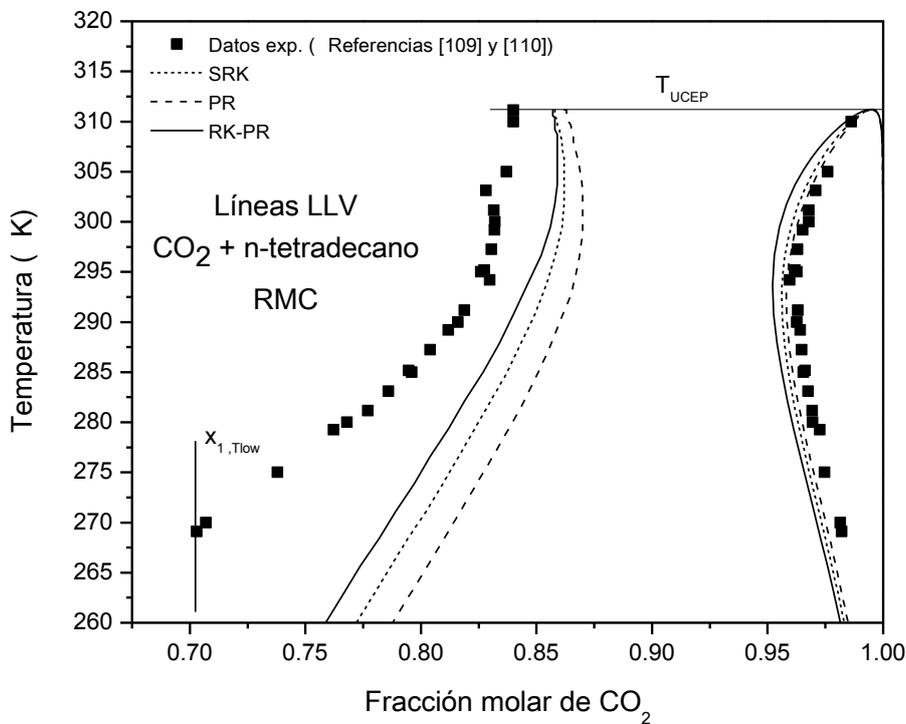
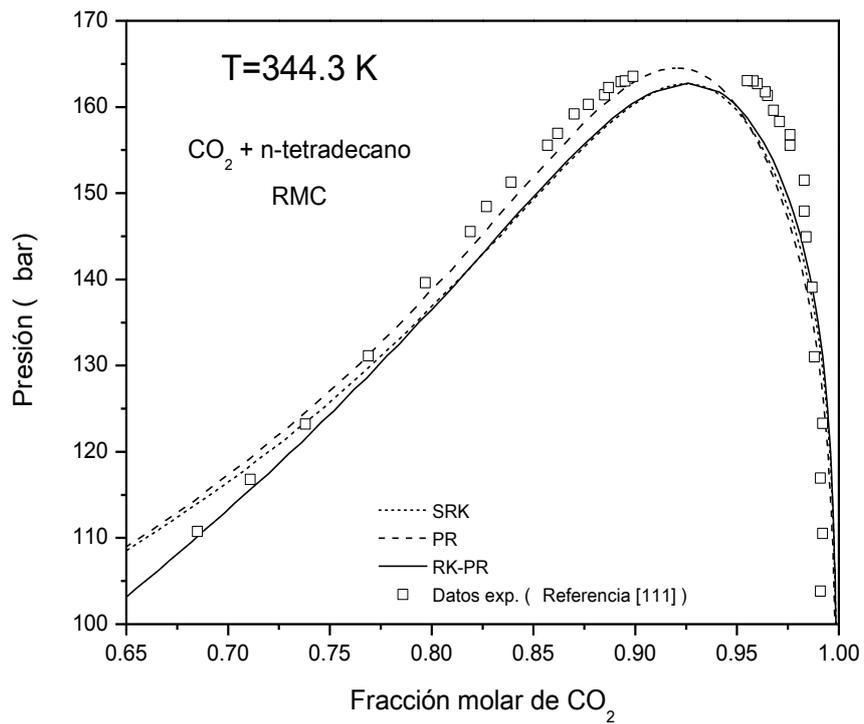


Figura 10.17. Comportamiento de las líneas LLV calculadas con los modelos y parámetros de la Tabla 10.11, en el plano Temperatura-Fracción molar de CO_2 , para el sistema CO_2 -n-tetradecano, en donde se reproducen exactamente P_{CPm} , T_m , $\text{CP}_{393.3}$, CT_{994} y T_{UCEP} . Datos experimentales: Referencia [109] y [110].

a)



b)

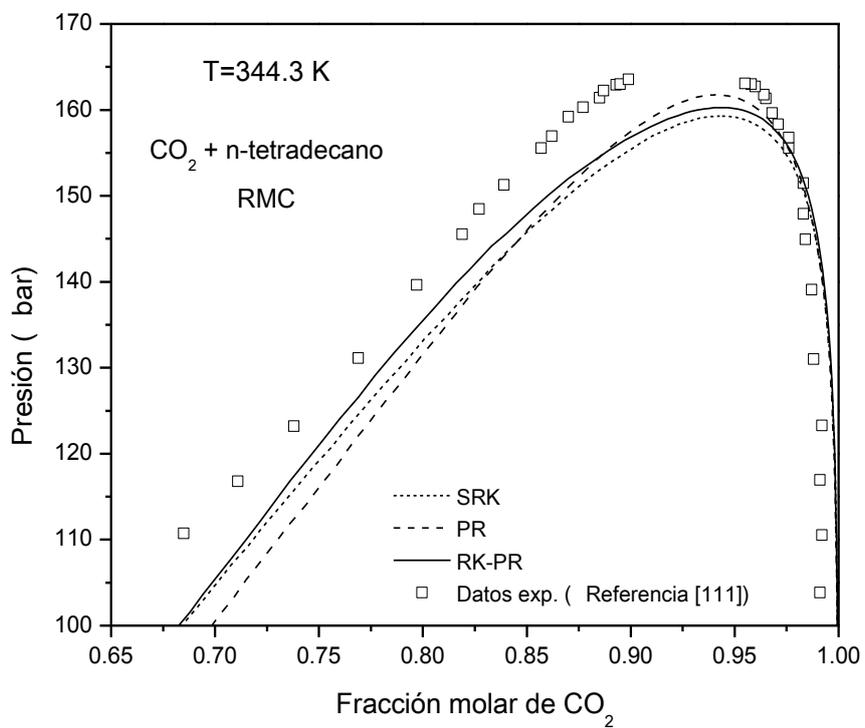


Figura 10.18. Predicción de la isoterma de equilibrio líquido-vapor de $T=344.3 \text{ K}$, con los tres modelos y parámetros de interacción de a) Tabla 10.10 y b) Tabla 10.11. Datos experimentales: Referencia: Gasem y col. [111]

En la Figura 10.14 y Figura 10.15, se muestran las líneas críticas y las líneas LLV, en el plano P-T, obtenidas con los parámetros de la Tabla 10.10 y la Tabla 10.11, respectivamente, para los tres modelos. En ambos casos, se puede observar, una buena reproducción de la línea crítica. (Notar en la Figura 10.14 que las líneas críticas de PR y SRK están superpuestas por lo que es difícil distinguir una de otra). Sin embargo, no ocurre lo mismo respecto a la línea LLV, en el plano T-x-y. En la Figura 10.16, en la cual se muestra la línea LLV obtenida con los valores de los parámetros que reproducen exactamente $x_{1T_{lowLLV}}$ (Tabla 10.10), se observa una mejor reproducción de las fracciones molares de CO_2 en fase pesada logrando, además, una aceptable reproducción de la T_{UCEP} . Por su parte, en la Figura 10.17, se observa una considerable sobreestimación de la concentración en CO_2 en la fase líquida pesada cuando se reproduce exactamente la T_{UCEP} .

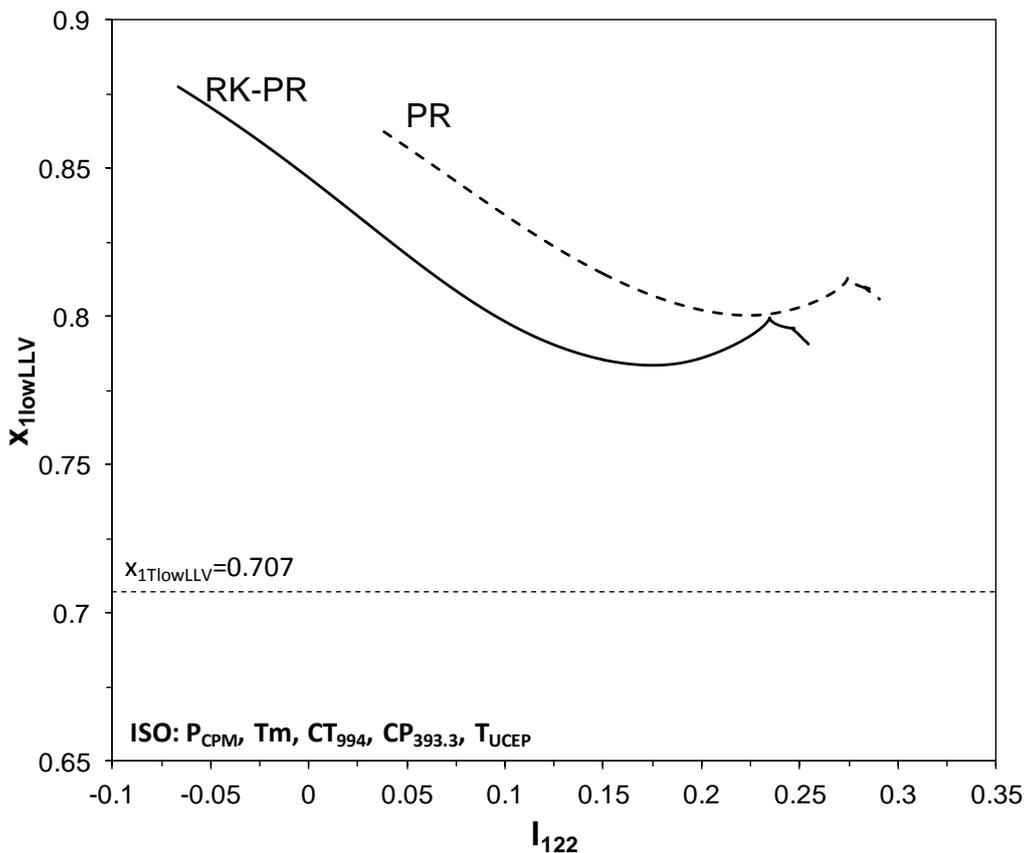


Figura 10.19. Hiper-líneas para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) en las cuales se mantiene constante la reproducción exacta de P_{CPM} , T_m , $CP_{393.3}$, CT_{994} y T_{UCEP} , en el plano Fracción molar de fase líquida pesada (bajo equilibrio LLV)-Parámetro de interacción I_{122} ($x_{1lowLLV} - I_{122}$), calculadas con RK-PR y PR y RMC. Línea horizontal: valor de $x_{1lowLLV}$ experimental (Referencia: Tabla 10.9.).

Por último, en la Figura 10.18 se muestra la predicción hecha por los tres modelos para la isoterma de $T=344.3$ K con los parámetros de a) Tabla 10.10 y b) Tabla 10.11, observándose una mejor predicción en la Figura 10.18a que en la Figura 10.18b. Aquí, surge otra vez el mismo problema que el observado en la sección anterior, es decir, una aparente limitación de los modelos en su capacidad de reproducir simultáneamente las seis coordenadas seleccionadas. Para dilucidar esto, calculamos las hiper-líneas, en las cuales, se mantiene constante la reproducción de cinco coordenadas clave. Esto, sólo se hizo para RK-PR y PR.

En la Figura 10.19 se muestra cómo varía $x_{1TlowLLV}$ en función del parámetro de interacción l_{122} , manteniendo constante la reproducción de P_{CPm} , T_m , $CP_{393.3}$, CT_{994} y T_{UCEP} para la EdE RK-PR. Para construir estas hiper-líneas, se partió de los valores de los parámetros de interacción convergidos (RK-PR) de la Tabla 10.11. Se puede observar, que ningún modelo logra alcanzar el valor experimental, obteniéndose un valor de $x_{1TlowLLV}$ más cercano al experimental, como se muestra en la Tabla 10.12. Estos valores, corresponden a los mínimos locales de las hiper-líneas de la Figura 10.19. Notar que en ambas hiper-líneas, se observa para valores altos de l_{122} , una especie de discontinuidad. No vamos a entrar en detalles con respecto a esto, ya que excede el objetivo propuesto para esta tesis y se necesitaría hacer un análisis más riguroso. Sin embargo, quedará como trabajo a futuro investigar con mayor profundidad es tema. En principio, no se tiene certeza del fenómeno que ocurre.

Tabla 10.12. Valores de los parámetros de interacción binarios que mejor reproducen $x_{1TlowLLV}$, manteniendo la reproducción exacta de P_{CPm} , T_m , $CP_{393.3}$, CT_{994} y T_{UCEP} experimentales, para el sistema $CO_2 + n$ -tetradecano, con RK-PR y PR y reglas cúbicas de mezclado.

CN	Modelo	k_{112}^{∞}	k_{122}^{∞}	k'_{112}	k'_{122}	l_{112}	l_{122}	$x_{1TlowLLV}$
14	RK-PR	0.3321	-0.3074	-0.3891	-0.2371	0.0900	0.1752	0.7834 ^(*)
	PR	0.2975	-0.6338	-0.4086	-0.0904	0.1304	0.2239	0.8006 ^(*)

^(*) Valor de $x_{1TlowLLV}$ exp.: 0.707

Por otro lado, en la Figura 10.20 se muestra como varía la T_{UCEP} en función del parámetro de interacción I_{122} , manteniendo constante la reproducción de P_{CPm} , T_m , $CP_{393.3}$, CT_{994} y $x_{1TlowLLV}$. Para construir estas hiper-líneas, se partió de los valores convergidos de la Tabla 10.10. Se puede observar que ningún modelo logra alcanzar el valor experimental, obteniéndose un valor más cercano al mismo con la EdE RK-PR (Tabla 10.13) marcando que existe una limitación del modelo para reproducir las seis coordenadas simultáneamente. Por otro lado, sólo se muestran tramos parciales de las hiper-líneas de la Figura 10.20 ya que a valores menores del parámetro de interacción I_{122} , cada punto de estas hiper-líneas (los cuales no se graficaron) determina un comportamiento distinto del comportamiento de tipo III el cual se cree, puede corresponder a uno de los comportamientos de tipo IV descritos en [107], en las Figuras 7-i) y 7-j).

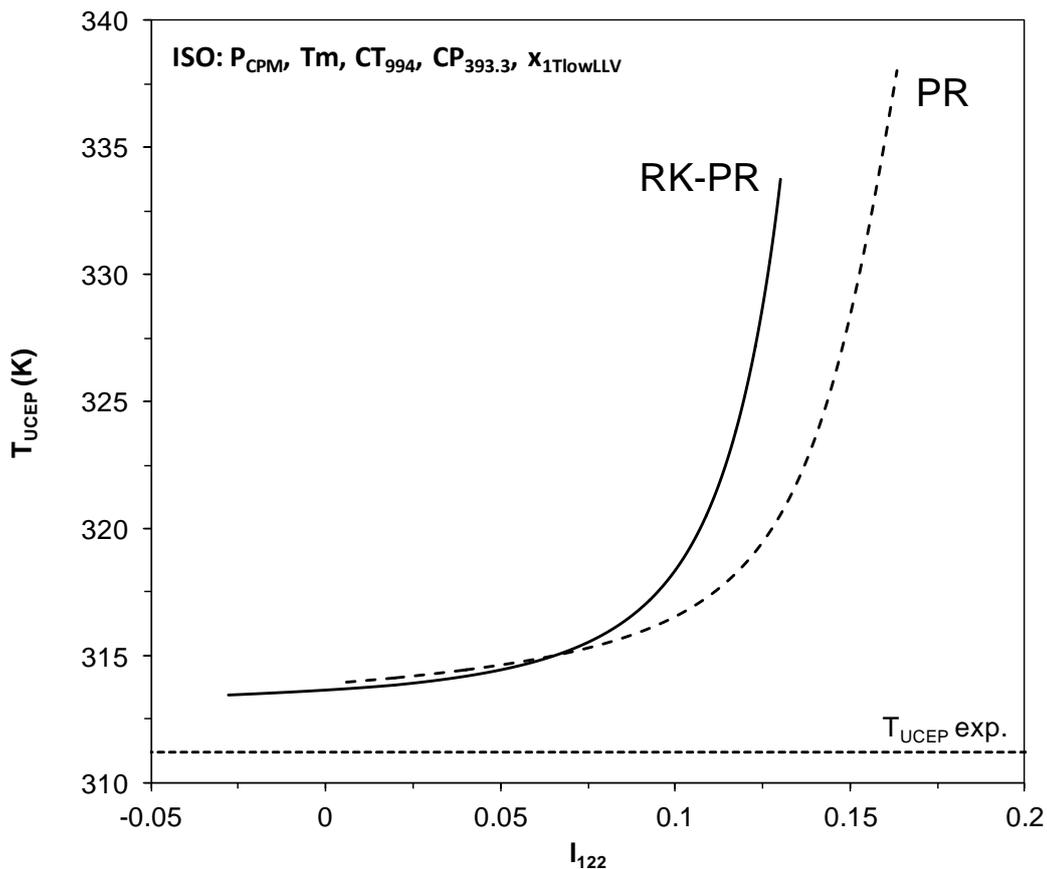


Figura 10.20. Hiper-líneas para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) en las cuales se mantiene constante la reproducción de P_{CPm} , T_m , $CP_{393.3}$, CT_{994} y $x_{1TlowLLV}$, en el Temperatura de UCEP-Parámetro de interacción I_{122} ($T_{UCEP}-I_{122}$), calculadas con RK-PR y PR y RMC. Línea horizontal: valor experimental de T_{UCEP} (Referencia en Tabla 10.9).

Tabla 10.13. Valores de los parámetros de interacción binarios que mejor reproducen T_{UCEP} , manteniendo la reproducción exacta de P_{CPm} , T_m , $CP_{393.3}$, CT_{994} y $x_{ITlowLLV}$ experimentales, para el sistema $CO_2 + n$ -tetradecano, con RK-PR y PR.

CN	Modelo	k_{112}^∞	k_{122}^∞	k'_{112}	k'_{122}	l_{112}	l_{122}	T_{UCEP} (K)
14	RK-PR	0.0232	0.3677	-0.1472	-0.5410	0.0671	-0.0280	313.4256 ^(*)
	PR	-0.1050	0.1807	-0.0971	-0.4258	0.1140	0.0058	313.9363 ^(*)

^(*) Valor de T_{UCEP} exp.: 311.2 K

Se puede concluir que si bien en ocasiones aparecen limitaciones por parte de los modelos para reproducir el total de coordenadas clave, es posible imponer la reproducción de coordenadas clave del equilibrio entre fases binario resolviendo sistemas de ecuaciones apropiados. Ello permite obtener sets de parámetros que consiguen capturar la topología del comportamiento de fases de sistemas binarios en amplios rangos de condiciones.

10.2 Estimación de parámetros: Resultados.

En la sección anterior se presentaron resultados correspondientes a reproducción exacta de coordenadas clave, es decir, respecto a problemas determinados (ver Capítulo 4 y Capítulo 7), en los cuales, existe una clara limitación de los puntos clave que se pueden utilizar para reproducir el comportamiento de fases, ya que depende del número de parámetros disponibles (recordar que una coordenada clave consume un parámetro de interacción). En esta parte, presentamos los resultados obtenidos en la estimación de parámetros u optimización de parámetros en EdE, es decir, a problemas que son sobredeterminados, los cuales se transforman en problemas subdeterminados para poder resolverse. La estimación de parámetros se llevó a cabo en diferentes sistemas con distinto grado de asimetría, utilizando los diferentes enfoques de optimización desarrollados en los capítulos 4 y 7, en los cuales se utilizan los puntos clave definidos en el capítulo 7.

En una primera parte se presentan los resultados del parametrizado de EdE en dos sistemas de la serie homóloga agua + n-alcano (propano y butano), utilizando un enfoque semi-implícito con T_m , UCEP, puntos críticos y puntos bifásicos como puntos clave.

En una segunda parte se muestran los resultados del parametrizado con EsdE para mezclas de la serie metano + n-alcano. Para esto, sólo se utilizan puntos críticos sin ninguna condición de extremo y puntos de equilibrio bifásico. Para metano + n-hexano, también se incorporaron los CEP.

Por último se muestran resultados correspondientes al parametrizado en EdE en tres sistemas de la serie CO_2 + n-alcano, con enfoques implícitos y semi-implícitos. Para esto se utilizan reglas de mezclado cúbicas con parámetros de interacción dependientes de la temperatura. Aquí se usaron puntos críticos, puntos bifásicos y el UCEP, como puntos clave.

Notar que para los sistemas agua + n-alcano se utilizó un enfoque de optimización que incluye puntos clave con condiciones de extremo local y que para los casos de metano + n-alcano y CO_2 + n-alcano, no se incluyeron como puntos clave, puntos con condiciones de extremo local (CPM, T_m , etc.). Esto tiene que ver fundamentalmente con el desempeño de los enfoques de optimización implícito y semi-implícito que incluyen términos de condiciones de extremo local en la FO, como por ejemplo CPM ó T_m . En base a ajustes hechos para los dos sistemas agua + n-alcano y a pruebas posteriores con datos pseudo-experimentales en sistemas CO_2 + n-decano y CO_2 + n-tetradecano, se determinó que las condiciones de extremo local agregan complejidad matemática en la FO generando múltiples mínimos locales, lo que dificulta llegar a un resultado aceptable. Esto, nos condujo a replantear y reformular las estrategias a seguir en el parametrizado en EdE. Sin embargo, esto no implica que deba descartarse de lleno el uso de condiciones de extremo local de diferentes líneas de equilibrio sino que, en base a los resultados obtenidos, a la experiencia ganada en esta etapa y a las herramientas desarrolladas en esta tesis quedará como trabajo a futuro, realizar un estudio más sistemático que implique llegar a elaborar una estrategia de parametrizado que incluya este tipo de condiciones ya que, como se mencionó en varias oportunidades, son importantes a tener en cuenta en el parametrizado.

Por otro lado, también cabe decir que esto no implica que cambie el objetivo principal y fundamental de esta tesis, que es proponer un método alternativo de optimización de parámetros que minimice significativamente la intervención por parte del usuario. En ese sentido, los enfoques implementados para los sistemas metano + n-alcano y CO₂ + n-alcano cumplen en parte con el objetivo propuesto.

10.2.1 Sistemas agua (1) + n-alcano (2)

En esta sección mostramos los resultados obtenidos del ajuste con EdE RK-PR y reglas cúbicas de mezclado con dependencia de la temperatura (RMC), en los sistemas agua + propano y agua + n-butano, de comportamiento tipo III, según la clasificación de Scott y Van Konynenburg [41] y de subtipo III según Brunner [45].

Si bien se han realizado estudios con modelos de tipo de EdE completos a nivel global, estos han sido más bien de tipo cualitativo (Bidart y col.[54]). Otros trabajos, muestran resultados más bien de tipo local, es decir, en rangos relativamente estrechos de condiciones (Papaioannou y col. [92]).

Cabe recordar que los sistemas agua + n-alcano, son altamente asimétricos, por lo que requieren del uso de modelos de gran flexibilidad en composición y temperatura, para obtener una reproducción del comportamiento de fases experimental aceptable.

Para esto se implementó un enfoque semi-implícito, en donde se incluyeron puntos clave como T_m (extremo local en temperatura) y y_{1mLLV} (extremo local en la fase de composición intermedia en la línea LLV, en este caso la fase vapor) incorporando los términos correspondientes a las condiciones de extremos locales en la FO.

En la Tabla 10.14 y la Tabla 10.15, se muestran las coordenadas experimentales de los diferentes puntos clave utilizadas en la estimación de parámetros. La Tabla 10.16 muestra los valores de los parámetros de los compuestos puros utilizados en el modelo RK-PR.

Tabla 10.14. Coordenadas experimentales de los puntos clave utilizados en el parametrizado de los sistemas agua + n-alcano. CN: número de carbonos del alcano.

CN	T _m (K)	Puntos críticos		T _{UCEP} (K)	y _{1mLLV}	Referencias
		T _{crit} (K)	P _{crit} (bar)			
3	621.7964 ^a	635.5	262	369.7	0.9872 ^a	Brunner [45] y Kobayashi y Katz [112]
4	623.2997 ^a	626.2	498	424.1	0.9293 ^a	Brunner [45] y Reamer [113]

^a Valores obtenidos por interpolación de datos experimentales

Tabla 10.15. Coordenadas experimentales de puntos de equilibrio bifásico utilizados en el parametrizado de los sistemas agua (1) + n-alcano (2).

CN	T (K)	P (bar)	x ₂	y ₂	Referencias
	288.70	7.48	0.000264	0.9978	Kobayashi and Katz [112]
4	477.59	120.66	0.000709	0.8770	Reamer et al. [113]
	444.26	120.66	0.000417	0.9540	Reamer et al. [113]

Tabla 10.16. Parámetros de los compuestos puros usados para la EdE RK-PR.

Componente	a _c (bar.L ² /mol ²)	b (L/mol)	δ ₁	k
Agua	6.64551	0.01578	4.69499	1.91228
n-propano	9.61330	0.06173	1.25000	2.04972
n-butano	14.31220	0.07857	1.40000	2.21155

La FO utilizada fue la siguiente:

$$\begin{aligned}
FO = & \left[\mathcal{Q}_1 \left(\left[\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial z_1} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}} \right)^2 + \mathcal{Q}_2 \left(\left[\left(\frac{\partial^2 \ln \hat{f}_1}{\partial z_1^2} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{i=2} \mathcal{Q}_3^i \ln \left(\frac{\hat{f}_i^c}{\hat{f}_i^y} \right)^2 \right]^{CEP} \\
& + \left[\mathcal{Q}_4 \left(\left[\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial z_1} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}} \right)^2 + \mathcal{Q}_5 \left(\left[\left(\frac{\partial^2 \ln \hat{f}_1}{\partial z_1^2} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}} \right)^2 + \mathcal{Q}_6 \left(\left(\frac{dT}{dP} \right)_{CC} \right)^2 \right]^{Tm} \\
& + \left[\sum_{i=1}^{i=2} \mathcal{Q}_7^i \ln \left(\frac{\hat{f}_i^x}{\hat{f}_i^y} \right)_{y_1^{mLLV}}^2 + \sum_{i=1}^{i=n} \mathcal{Q}_8^i \ln \left(\frac{\hat{f}_i^w}{\hat{f}_i^y} \right)_{y_1^{mLLV}}^2 + \mathcal{Q}_9 \left(\left(\frac{dy_1}{dT} \right)_{LLV} \right)_{y_1^{mLLV}}^2 \right]^{y_1^{mLLV}} \\
& + \left[\mathcal{Q}_{10} \left(\left[\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial z_1} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}} \right)^2 + \mathcal{Q}_{11} \left(\left[\left(\frac{\partial^2 \ln \hat{f}_1}{\partial z_1^2} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}} \right)^2 \right]^{PC} + \sum_{j=1}^{NEB} \left[\sum_{i=1}^{i=n} \mathcal{Q}_{12}^i \ln \left(\frac{\hat{f}_i^x}{\hat{f}_i^y} \right)^2 \right]^{EB}_j
\end{aligned}$$

10.1

Sujeta a las siguientes restricciones de igualdad:

$$[P - h(T^{\text{exp}}, v_c, z_{1c})]^{CEP} = 0 \quad 10.2$$

$$[P - h^x(T^{\text{exp}}, v_x, x_1)]^{CEP} = 0 \quad 10.3$$

$$[P - h(T^{\text{exp}}, v, z)]^{Tm} = 0 \quad 10.4$$

$$[P - h(T, v_x, x_1)]^{y_1^{mLLV}} = 0 \quad 10.5$$

$$[P - h(T, v_y, y_1^{\text{exp}})]^{y_1^{mLLV}} = 0 \quad 10.6$$

$$[P - h(T, v_w, w_1)]^{y_1^{mLLV}} = 0 \quad 10.7$$

$$[P^{\text{exp}} - h(T^{\text{exp}}, v_c, z_{1c})]^{PC} = 0 \quad 10.8$$

$$[P^{\text{exp}} - h(T^{\text{exp}}, v_x, x_1^{\text{exp}})]_i^{EB} = 0 \quad 10.9$$

$$[P^{\text{exp}} - h(T^{\text{exp}}, v_y, y_1^{\text{exp}})]_i^{EB} = 0 \quad 10.10$$

En la Tabla 10.17 se informa el número ecuaciones, restricciones y variables por cada punto clave que se incorpora al problema de estimación de parámetros para el enfoque planteado.

Teniendo en cuenta que se utilizaron RMC, las cuales aportan 6 parámetros de interacción (los parámetros T_{112}^* y T_{122}^* se mantuvieron fijos) los grados de libertad (GL) para el ajuste de estos sistemas son: ,

$$n = 6 + 4 + 8 + 4 + 2 \times 6 + 6 = 40$$

$$p = 3 + 2 + 4 + 3 + 2 \times 6 = 24$$

$$GL = 40 - 24 = 16$$

Para este caso tenemos 16 variables de optimización, los seis parámetros de interacción k'_{112} , k'_{122} , k^∞_{112} , k^∞_{122} , l_{112} , l_{122} , las tres variables, P , z_1 , x_I del UCEP, las dos variables P y z_1 de la Tm, la variable z_1 del punto crítico, las cuatro variables P , T , x_1 , w_1 del y_{1mLLV} y ninguna para los puntos bifásicos.

Tabla 10.17. Número de variables, restricciones y términos en la FO, por cada punto que se incorpora al problema de optimización.

Punto clave	N° de ecuaciones por punto	N° de restricciones por punto	N° de variables por punto
T_{ucep}	6	3 (ecs. 10.2-10.3 y T^{exp})	6 (P , T , z_1 , y_2 , v_x , v_y)
Tm	4	2 (ec. 10.4 y T^{exp})	4 (P , T , z_1 , v_c)
y_{1mLLV}	8	4 (ecs. 10.5 a 10.7 y y_1^{exp})	8 (P , T , x_1 , y_1 , w_2 , v_x , v_y , v_w)
Pto. Critic	3	3 (ec. 10.8, P^{exp} y T^{exp})	4 (P , T , z_1 , v_c)
Pto. de equilibrio bifásico	4	6 (ecs. 10.9-10.10, P^{exp} , T^{exp} , x_1^{exp} y y_1^{exp})	6 (P , T , x_1 , y_1 , v_x , v_y)

Tabla 10.18. Factores de peso de cada término de la FO, utilizados para la estimación de parámetros de los sistemas agua + n-alcano. CN: número de carbono del alcano.

Factor de peso	CN	
	3	4
Q ₁	1	1
Q ₂	1	1
Q ₃ ¹	1	1
Q ₃ ²	1	1
Q ₄	1	1
Q ₅	1	1
Q ₆	0.001	0.001
Q ₇ ¹	1	1
Q ₇ ²	1	1
Q ₈ ¹	1	1
Q ₈ ²	1	1
Q ₉	0.002	0.001
Q ₁₀	1	1
Q ₁₁	1	1
Q ₁₂ ¹	1	1
Q ₁₂ ²	1	1

Como se puede observar en la FO (10.1), para este caso se usaron factores de peso. En la Tabla 10.18 se muestra los factores de peso utilizados en el ajuste. Se puede observar que se adoptaron (luego de realizar varias pruebas) factores de peso menores a uno para los términos correspondientes a las condiciones de extremo local para T_m e y_{1mLLV} con el objetivo de escalarlos apropiadamente. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 10.19. Los valores de los parámetros T^* se fijaron en $T_{112}^* = 300$ K y $T_{122}^* = 500$ K en todos los casos.

Para obtener los valores finales de la Tabla 10.19, en una primera instancia se intentó seguir la siguiente estrategia: a) Aplicar reproducción exacta de las coordenadas clave de la Tabla 10.14 y b) Aplicar el resultado a) como inicialización del ajuste de parámetros que usa la información experimental de la Tabla 10.14 y de la Tabla 10.15. Con este procedimiento no se obtuvo un buen resultado, esto es, no se logró converger a un resultado correcto en el punto a) por lo tanto nunca se pudo aplicar el punto b). Esto, implicó descartar (por lo menos momentáneamente) esta estrategia.

Finalmente, se implementó un ajuste de parámetros utilizando los datos de la Tabla 10.14 y Tabla 10.15 aplicando directamente un enfoque de optimización. Este procedimiento requirió de un esfuerzo mayor al esperado puesto que se debió probar con diferentes inicializaciones (la manera de hacerlo fue con un criterio arbitrario) para lograr un resultado aceptable, ya que en muchos casos se llegaba a mínimos locales no aceptables. El hecho de aplicar un enfoque semi-implícito se debió a que se hicieron pruebas que determinaron la conveniencia de utilizar este tipo de enfoques y no un implícito total. De esta manera se logró un resultado que logra buena reproducción del comportamiento de fases como se verá a continuación.

Tabla 10.19. Valores finales convergidos de los parámetros de interacción obtenidos, para los sistemas agua (1) + n-alcano (2), con un enfoque semi-implícito. Los valores de los parámetros T^* se fijaron en $T_{112}^* = 300$ K y $T_{122}^* = 500$ K en todos los casos. CN: número de carbono del alcano.

CN	k'_{112}	k'_{122}	k^{∞}_{112}	k^{∞}_{122}	l_{112}	l_{122}	Valor FO
3	-0.0593	-1.1661	0.4882	0.0504	0.1057	-0.1361	0.93698
4	-0.6101	-1.0961	0.6970	0.0346	0.2598	-0.0916	0.69912

En la Figura 10.21, se muestran las líneas críticas calculadas con RK-PR con los valores de los parámetros de interacción de la Tabla 10.19, en el plano P-T, para H₂O + C3 y H₂O + C4. Para H₂O + C4, se observa una muy buena reproducción de los puntos críticos. En el caso de H₂O + C3, la reproducción es aceptable.

Por otro lado, en la Figura 10.22, se muestran las líneas LLV, en el plano Temperatura-Fracción molar de alcano. Se observa, una muy buena reproducción del comportamiento experimental en ambos casos, tanto para las fases livianas como para la fase pesada.

Debe enfatizarse que los resultados de la Figura 10.21 y de la Figura 10.22, surgen de parámetros obtenidos con el enfoque semi-implícito (10.1 a 10.10). Tales resultados, son el efecto de combinar un modelo suficientemente flexible con un adecuado esquema de ajuste de sus parámetros de interacción.

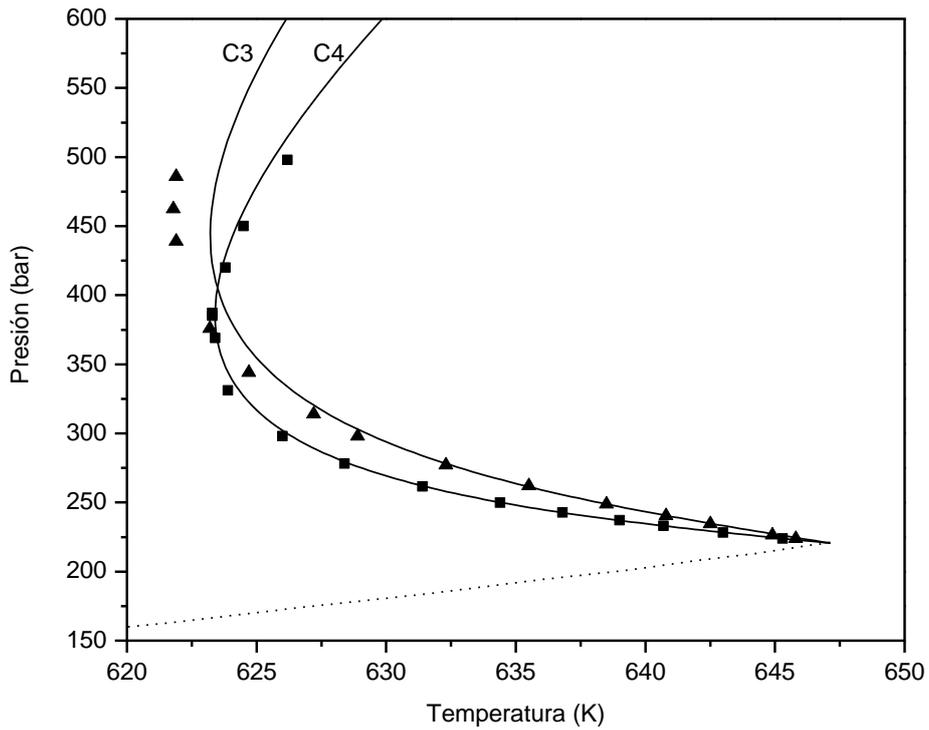


Figura 10.21. Proyección de las líneas críticas, en el plano Presión-Temperatura para los sistemas propano + H₂O y n-butano + H₂O, de comportamiento global tipo IIIa [54]. Datos experimentales (cuadrados y triángulos): Referencia [45]. Líneas: EdE RK-PR y RMC con parámetros de la Tabla 10.19.

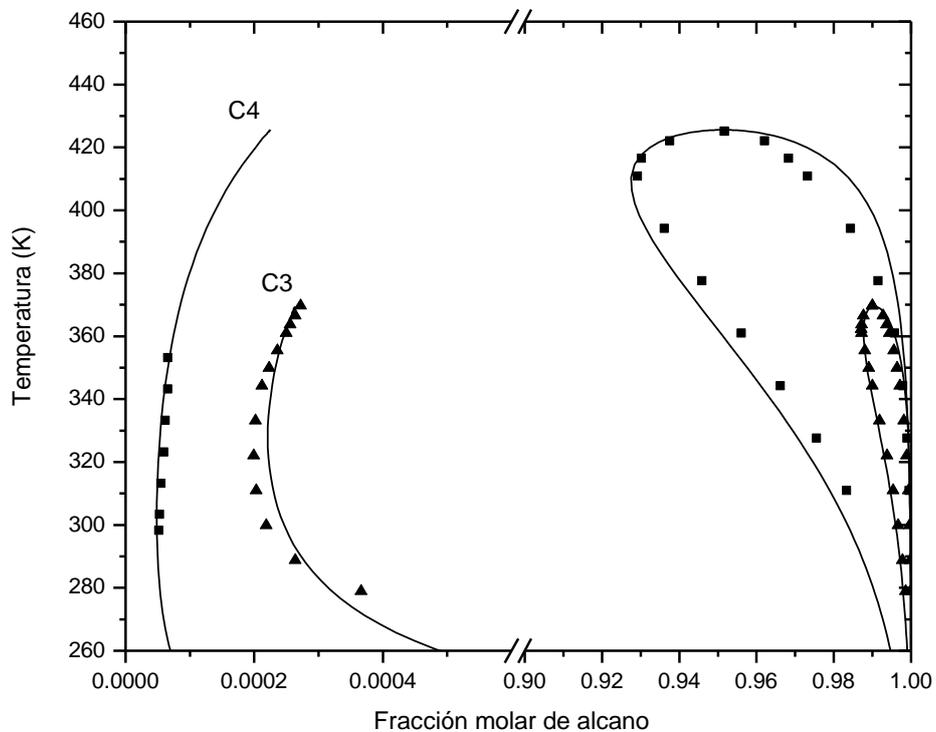


Figura 10.22. Proyección de las líneas LLV, en el plano Temperatura-Fracción molar de n-alcano, para los sistemas H₂O (1) + propano (2) y H₂O (1) + n-butano (2), de comportamiento global tipo IIIa [54]. Datos experimentales (cuadrados y triángulos): Referencias [112-113]. Líneas: EdE RK-PR y RMC con parámetros obtenidos de la Tabla 10.19.

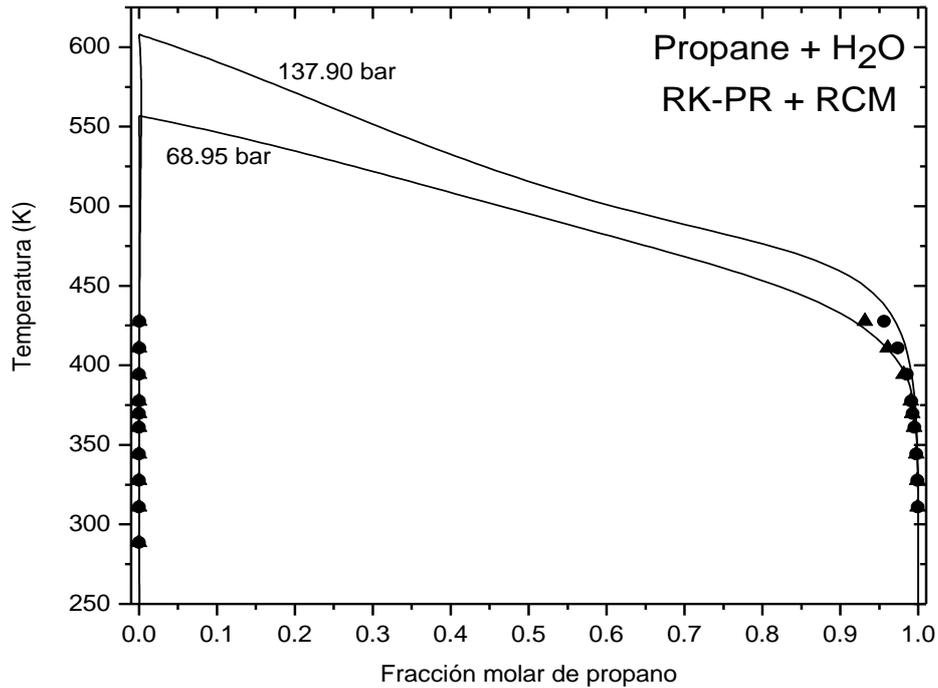


Figura 10.23. Isobaras de equilibrio fluido-fluido de $P=137.90$ bar y $P=68.95$ bar, en el plano T-x-y, correspondientes al sistema propano + H_2O . Las líneas fueron calculadas con RK-PR y parámetros de interacción binarios obtenidos con el enfoque semi-implícito (Tabla 10.19). Datos experimentales tomados de [112]. Puntos triangulares: datos exp. a $P=68.95$ bar. Puntos circulares: datos exp. $P=137.90$ bar.

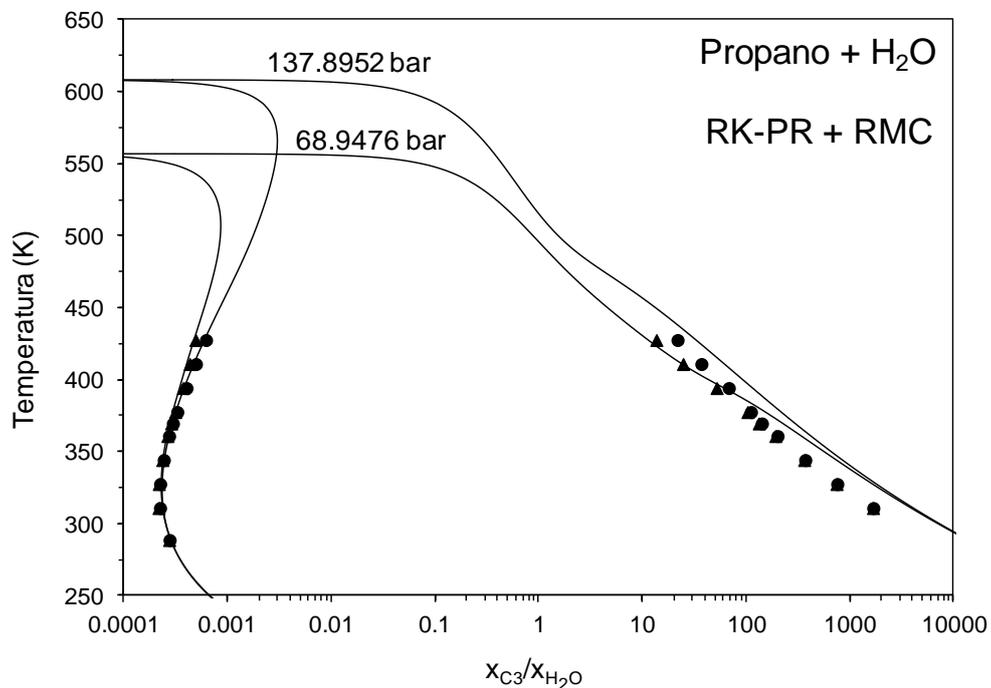


Figura 10.24. Isobaras de equilibrio fluido-fluido de $P=137.90$ bar y $P=68.95$ bar, en el plano T- x_{C_3}/x_{H_2O} , correspondientes al sistema propano + H_2O . Las líneas fueron calculadas con RK-PR y parámetros de interacción binarios obtenidos con el enfoque semi-implícito (Tabla 10.19). Datos experimentales tomados de [112]. Puntos triangulares: datos exp. a $P=68.95$ bar. Puntos circulares: datos exp. $P=137.90$ bar.

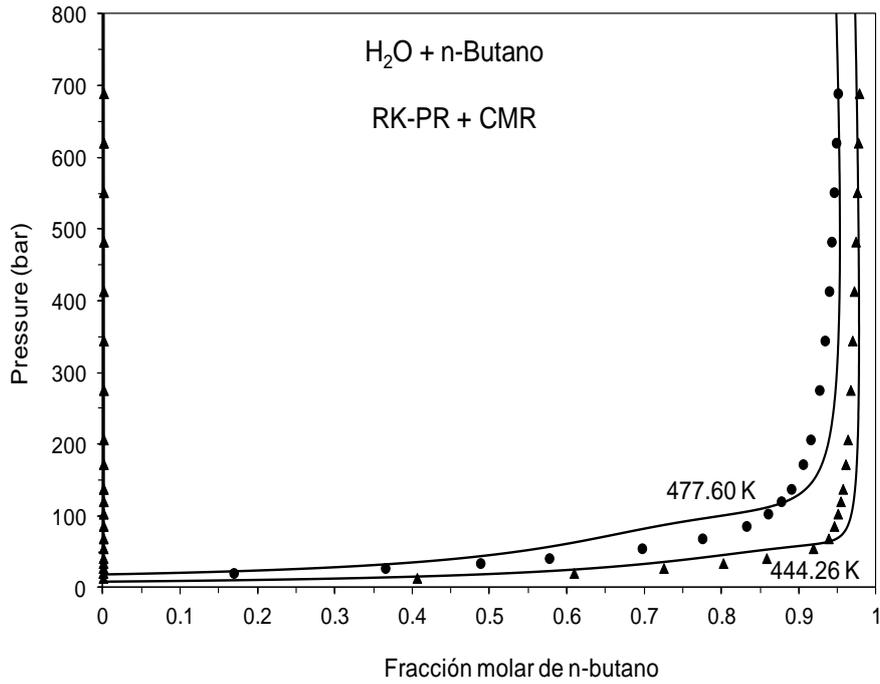


Figura 10.25. Isotermas de equilibrio fluido-fluido de $T=477.60\text{ K}$ y $T=444.26\text{ K}$, en el plano P - x - y , correspondientes al sistema butano + H_2O . Las líneas fueron calculadas con RK-PR y parámetros de interacción binarios obtenidos con el enfoque semi-implícito (Tabla 19). Datos experimentales tomados de [113]. Puntos triangulares: datos exp. a $T=444.2611\text{ K}$. Puntos circulares: datos exp. $T=477.60\text{ K}$.

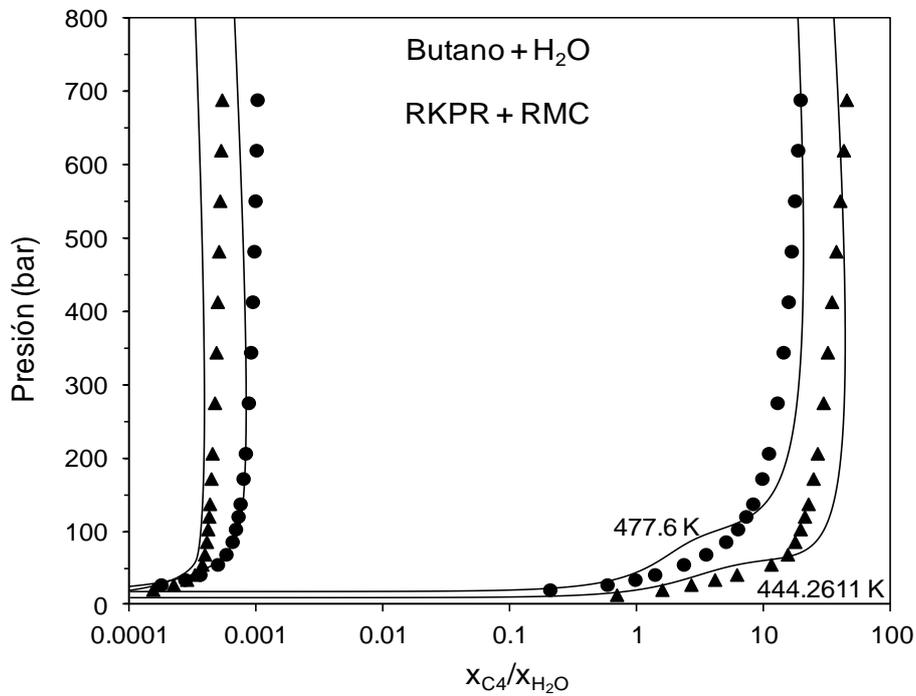


Figura 10.26. Isotermas de equilibrio fluido-fluido de $T=477.60\text{ K}$ y $T=444.26\text{ K}$, en el plano $P/x_{\text{C}_4}/x_{\text{H}_2\text{O}}$, correspondientes al sistema butano + H_2O . Las líneas fueron calculadas con RK-PR y parámetros de interacción binarios obtenidos con el enfoque semi-implícito (Tabla 10.19). Datos experimentales tomados de [113]. Puntos triangulares: datos exp. a $T=444.2611\text{ K}$. Puntos circulares: datos exp. $T=477.60\text{ K}$.

En la Figura 10.23 y la Figura 10.24, se muestran dos isobaras de $P=137.90$ bar y $P=68.95$ bar, en el plano T - x - y y en un plano, P - x_{C3}/x_{H2O} , para poder apreciar mejor el nivel de reproducción de los datos experimentales, ya que, tanto la fase líquida como la fase vapor están, cada una de ellas, muy concentradas en uno de los componentes. Se observa una buena reproducción del equilibrio líquido-vapor en estas isobaras. Los triángulos corresponden a datos experimentales de la isobara $P=68.9476$ bar y los círculos a la isobara de $P=137.8952$ bar.

Por otro lado, en la Figura 10.25 y la Figura 10.26, se muestran dos isotermas de $T=477.60$ K y $T=444.26$ K, en el plano P - x - y y, también, en un plano P - x_{C4}/x_{H2O} , para apreciar mejor la reproducción de los datos experimentales. Si se observa la Figura 10.25, se puede decir que la reproducción del comportamiento de fases es aceptable. Sin embargo, mirando la Figura 10.26, se puede notar que existe, para el modelo, un máximo local en fracción molar de n-butano en la fase pesada, mientras que esto no ocurre con los datos experimentales, los cuales muestran que, al aumentar la presión la fase pesada se vuelve más rica en butano. Aunque aquí no lo trataremos, esto merece un análisis más exhaustivo de las causas. Notar que en las figuras Figura 10.23 a Figura 10.26 no se incluyó la incertidumbre de los datos experimentales, lo cual es importante en estos casos. Considerar la incertidumbre experimental quedará como trabajo a futuro.

Debe enfatizarse que los resultados mostrados en esta sección fueron obtenidos con un enfoque semi-implícito. Estos resultados pueden servir para inicializar un ajuste de parámetros con un enfoque explícito en donde se incluya mayor cantidad de información experimental.

10.2.2 Resultados de la estimación de parámetros en sistemas metano + n-alcano

En esta parte se muestran los resultados obtenidos de la estimación de parámetros utilizando enfoques de tipo implícito y semi-implícito para tres sistemas de la serie homóloga: metano + n-hexano, metano + hexadecano y metano + hexatriacontano. En el Capítulo 2, en la sección 2.3.1, se dio una descripción breve de cómo evoluciona el comportamiento de la serie homóloga a medida que aumenta el número de carbonos del

alcano pesado y la bibliografía que se puede consultar con respecto a esta serie homóloga. Respecto al modelado de estas mezclas con EdE, entre los más destacados, se pueden citar Polishuk y col. [51] y Cismonti y col. [52].

Como ya lo mencionamos en la sección 10.2 la experiencia adquirida en la implementación y utilización de enfoques de tipo implícito y semi-implícito que incluyen condiciones de extremos local, nos llevó a replantear la estrategia a seguir para el parametrizado en EdE. Esto se tradujo principalmente en estudiar enfoques de tipo implícito y semi-implícito en donde no se incluyan este tipo de puntos clave, lo que en principio le restaría complejidad matemática al problema de optimización. Por esta razón, el objetivo en esta sección, consistió en analizar el desempeño y la robustez de este tipo de enfoques de optimización (implícito y semi-implícito), haciendo variar los parámetros de interacción iniciales en amplios rangos, utilizando como puntos clave en el ajuste, puntos críticos sin condiciones especiales y puntos de equilibrio bifásico. Para el sistema metano + n-hexano también se incluyó CEPs.

Los modelos seleccionados fueron las EsdE PR y RK-PR con reglas de mezclado cuadráticas en composición con dependencia de la temperatura (ver Capítulo 3, sección 3.3.2), siguiendo el mismo criterio adoptado por Cismonti y col [52], en el cual se fija $k_{12}^{\infty} = 0$ y $T_{12}^* = T_{1c}$, es decir, igual a la temperatura crítica del metano. La elección del tipo de punto clave y de los modelos, tiene que ver con que los resultados obtenidos en esta parte pueden ser comparados con los resultados del trabajo hecho por Cismonti y col. [52], quienes modelaron gran parte de la serie homóloga metano + n-alcano, aunque, aplicando un enfoque de optimización de tipo explícito.

Por su parte, la elección de estos tres sistemas de la serie homóloga metano + n- alcano, tiene que ver con analizar la performance de los enfoques de optimización implementados con sistemas de distinto grado de asimetría (C1-C6: moderada asimetría, C1-C16: alta asimetría y C1-C36: muy alta asimetría). En las Tabla 10.20 a 10.22 se muestran los diferentes datos experimentales utilizados.

Tabla 10.20. Coordenadas críticas binarias experimentales usadas en los sistemas metano + n-alcano para el ajuste de parámetros. CN: número de carbono de alcano pesado.

CN	Tc (K)	Pc (bar)	$z_{C(CH_4)}$	Referencias
6	273.16	184.3075	0.929	Chen y col. (1976) [106]
	323	201.6	0.81	Marteau y col. (1997) [114]
16	293.15	695.5	0.94	Rijkers y col. (1993) [115]
	350	593.2	0.93	Glaser y col. (1985) [116]
36	373	1274	0.972	Marteau y col.(1998) [117]
	453	945	0.965	

Tabla 10.21. Coordenadas experimentales de equilibrio bifásico utilizadas en los diferentes sistemas metano + n-alcano. CN: número de carbono de alcano pesado.

CN	T (K)	P (bar)	x_{CH_4}	y_{CH_4}	Referencias	
6	273.15	61.1	0.315	0.9958	Kandil y col. (2011) [118]	
	273.15	142.3	0.61	0.973		
	373.15	59.8	0.2199	0.9158	Marteau y col. (1997) [114]	
	373.15	177	0.6178	0.8176		
	423	30	0.0826	0.6695		
		423	90	0.304	0.76	Shim y col. (1962) [119]
		190.5	43.988	0.7438	0.9695	Lin y col. (1977) [120]
16	361.36	515.6	0.824	-	Rijkers y col. (1993) [115]	
	292.72	369.4	0.703	-	Glaster y col. (1985) [116]	
	361.44	361.8	0.703	-		
	293.22	156.9	0.497	-		
	347.37	179.4	0.497	-		
	323.12	45.33	0.184	-		
		313.15	150	-	0.9999409	
	326.95	582	-	0.977		
36	373	1003	0.89956	0.99699	Marteau y col. (1998) [117]	
	423	803	0.90334	0.9973		
	453	399	0.77685	0.99977		

Tabla 10.22. Coordenadas de UCEP y LCEP experimentales utilizadas para el sistema metano + n-hexano. CN: número de carbono de alcano pesado.

CN	T (K)	P (bar)	z_{CH_4c}	w_{CH_4}	Referencias
6	182.46	34.149	0.9286	0.99995	Chen y col. [106]
	195.91	52.0554	0.99763	0.7177	

Si bien no se utilizan en todos los casos los mismos que los que los utilizados por Cismondi y col. [52], los resultados obtenidos en este trabajo sirven, de alguna manera, para comparar el desempeño de los enfoques de optimización implementados como ya mencionamos anteriormente.

Para los sistemas metano + n-hexadecano y metano +n- hexatriacontano se utilizaron puntos críticos y puntos de equilibrio bifásicos (Tabla 10.20 y Tabla 10.21). Para el caso de metano + n-hexano se utilizaron además, el UCEP y el LCEP (Tabla 10.22).

Para el sistema metano + n-hexano, en el enfoque implícito, se utilizó la siguiente FO, la cual debe ser minimizada:

$$\begin{aligned}
 FO = & \sum_{i=1}^{NEB} \left[\left(\frac{P^{\text{exp}} - h^x}{P^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{P^{\text{exp}} - h^y}{P^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\ln \left(\frac{\hat{f}_1^x}{\hat{f}_1^y} \right) \right)^2 + \left(\ln \left(\frac{\hat{f}_2^x}{\hat{f}_2^y} \right) \right)^2 \right. \\
 & + \left. \left(\ln \left(\frac{x_1}{x_1^{\text{exp}}} \right) \right)^2 + \left(\ln \left(\frac{y_1}{y_1^{\text{exp}}} \right) \right)^2 \right]_i^{EB} + \sum_{i=1}^{NPC} \left[\left(\left[\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial z_1} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}} \right)^2 + \left(\left[\left(\frac{\partial^2 \ln \hat{f}_1}{\partial z_1^2} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}} \right)^2 \right. \\
 & + \left. \left(\frac{P - h^{z_c}}{P} \right)^2 + (P - P^{\text{exp}})^2 + (T - T^{\text{exp}})^2 + \left(\ln \left(\frac{z_{1c}}{z_{1c}^{\text{exp}}} \right) \right)^2 \right]_i^{PC} \\
 & + \sum_{i=1}^{NCEP} \left[\left(\left[\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial z_1} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}} \right)^2 + \left(\left[\left(\frac{\partial^2 \ln \hat{f}_1}{\partial z_1^2} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}} \right)^2 + \left(\ln \left(\frac{\hat{f}_1^{z_c}}{\hat{f}_1^w} \right) \right)^2 + \left(\ln \left(\frac{\hat{f}_2^{z_c}}{\hat{f}_2^w} \right) \right)^2 \right. \\
 & + \left. \left(\frac{P - h^{z_c}}{P} \right)^2 + \left(\frac{P - h^w}{P} \right)^2 + (P - P^{\text{exp}})^2 + \left(\ln \left(\frac{z_{1c}}{z_{1c}^{\text{exp}}} \right) \right)^2 + \left(\ln \left(\frac{w_1}{w_1^{\text{exp}}} \right) \right)^2 \right]_i^{CEP}
 \end{aligned}$$

donde NEB , NPC y $NCEP$ son el número de puntos de equilibrio bifásico, puntos críticos y puntos críticos terminales (critical end points). Por otro lado, los seis primeros términos, corresponden a las condiciones de equilibrio bifásico, los seis segundos términos, corresponden a las condiciones de puntos críticos y, los nueve últimos, corresponden a las condiciones de CEP (ver Capítulo 7). Todos estos términos fueron definidos y analizados en los capítulos 5 y 8. Por su parte, los cuatro primeros términos de las condiciones de equilibrio bifásico, se evalúan a la T^{exp} y los seis primeros términos de las condiciones de CEP, se evalúan a la T_{CEP} experimental. Notar que el término $(P - P^{\text{exp}})^2$ en la ec. 10.11 implica que los términos que dependen de h^{z_c} y los términos que dependen de las fugacidades en puntos críticos no sean evaluados a la presión experimental. Sin embargo, la presencia del término $(P - P^{\text{exp}})^2$ no permitirá que el valor de presión utilizado en las evaluaciones mencionadas se aleje significativamente de P^{exp} . Lo análogo sucede en el caso de los términos $(T - T^{\text{exp}})^2$ y $\left(\ln\left(\frac{z_{1c}}{z_{1c}^{\text{exp}}}\right)\right)^2$. La presencia de este tipo de términos en la FO implica relajar el problema de optimización. Para el enfoque semi-implícito se utilizó la siguiente FO (en el caso de metano + n-hexano),

$$\begin{aligned}
FO = & \sum_{i=1}^{NEB} \left[\left(\ln \left(\frac{\hat{f}_1^x}{\hat{f}_1^y} \right) \right)^2 + \left(\ln \left(\frac{\hat{f}_2^x}{\hat{f}_2^y} \right) \right)^2 + \left(\ln \left(\frac{x_1}{x_1^{\text{exp}}} \right) \right)^2 + \left(\ln \left(\frac{y_1}{y_1^{\text{exp}}} \right) \right)^2 \right]_i^{EB} \\
& + \sum_{i=1}^{NPC} \left[\left(\left[\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial z_1} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}} \right)^2 + \left(\left[\left(\frac{\partial^2 \ln \hat{f}_1}{\partial z_1^2} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}} \right)^2 + (P - P^{\text{exp}})^2 \right. \\
& \left. + (T - T^{\text{exp}})^2 + \left(\ln \left(\frac{z_{1c}}{z_{1c}^{\text{exp}}} \right) \right)^2 \right]_i^{PC} \\
& + \sum_{i=1}^{NCEP} \left[\left(\left[\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial z_1} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}} \right)^2 + \left(\left[\left(\frac{\partial^2 \ln \hat{f}_1}{\partial z_1^2} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}} \right)^2 + \left(\ln \left(\frac{\hat{f}_1^{z_c}}{\hat{f}_1^w} \right) \right)^2 + \left(\ln \left(\frac{\hat{f}_2^{z_c}}{\hat{f}_2^w} \right) \right)^2 \right. \\
& \left. + \left(\ln \left(\frac{T}{T^{\text{exp}}} \right) \right)^2 + \left(\ln \left(\frac{P}{P^{\text{exp}}} \right) \right)^2 + \left(\ln \left(\frac{z_{1c}}{z_{1c}^{\text{exp}}} \right) \right)^2 + \left(\ln \left(\frac{w_1}{w_1^{\text{exp}}} \right) \right)^2 \right]_i^{CEP}
\end{aligned}$$

10.12

La FO previa debe ser minimizada sujeta a las siguientes restricciones de igualdad,

$$\left[P^{\text{exp}} - h(T^{\text{exp}}, y_1, v_y) \right]_i^{\text{EB}} = 0 \quad i = 1 \dots \text{NEB} \quad 10.13$$

$$\left[P^{\text{exp}} - h(T^{\text{exp}}, x_1, v_x) \right]_i^{\text{EB}} = 0 \quad i = 1 \dots \text{NEB} \quad 10.14$$

$$\left[P - h(T, z_{1c}, v_c) \right]_i^{\text{PC}} = 0 \quad i = 1 \dots \text{NPC} \quad 10.15$$

$$\left[P - h(T, z_{1c}, v_c) \right]_i^{\text{CEP}} = 0 \quad i = 1 \dots \text{NCEP} \quad 10.16$$

$$\left[P - h(T, w_1, v_w) \right]_i^{\text{CEP}} = 0 \quad i = 1 \dots \text{NCEP} \quad 10.17$$

Como se puede observar, la diferencia entre ambos enfoques es que, las restricciones de igualdad 10.13 a 10.17 del enfoque semi-implícito no existen en el enfoque implícito porque los residuales de las mismas se incluyen como términos de la FO en el enfoque implícito. Esto, implica que los volúmenes molares se utilicen como variables de optimización. Otra diferencia, es que en el enfoque semi-implícito se agregó el término

$\left(\ln \left(\frac{T}{T^{\text{exp}}} \right) \right)^2$, es decir el error en la temperatura de CEP escalado logarítmicamente y,

por otro lado, el término del error en presión se escaló logarítmicamente. Para el sistema metano + n-hexadecano, en el enfoque implícito, se utilizó la siguiente FO:

$$\begin{aligned} FO = & \sum_{i=1}^{\text{NEB}} \left[\left(\frac{P^{\text{exp}} - h^x}{P^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{P^{\text{exp}} - h^y}{P^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\ln \left(\frac{\hat{f}_1^x}{\hat{f}_1^y} \right) \right)^2 + \left(\ln \left(\frac{\hat{f}_2^x}{\hat{f}_2^y} \right) \right)^2 \right]_i^{\text{EB}} \\ & + \sum_{i=1}^{\text{NPC}} \left[\left(\left[\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial z_1} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}} \right)^2 + \left(\left[\left(\frac{\partial^2 \ln \hat{f}_1}{\partial z_1^2} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}} \right)^2 + \left(\frac{P - h^{z_c}}{P} \right)^2 \right. \\ & \left. + \left(P - P^{\text{exp}} \right)^2 + \left(T - T^{\text{exp}} \right)^2 + \left(\ln \left(\frac{z_{1c}}{z_{1c}^{\text{exp}}} \right) \right)^2 \right]_i^{\text{PC}} \end{aligned}$$

10.18

Debe notarse que, para este caso particular, se utilizaron puntos burbuja y rocío, es decir, no se dispuso de la totalidad de las composiciones experimentales de las fases en equilibrio (ver Tabla 10.21). Esto, implica que las fracciones molares de metano experimentalmente desconocidas se usen como variables de optimización (y_1 para puntos de burbuja y x_1 para puntos de rocío).

Por otro lado, en este caso particular, se optó por no incluir los términos correspondientes a los errores respecto a las fracciones molares. Por ejemplo, para un

punto de burbuja, se eliminó el término $\left(\ln \left(\frac{x_1}{x_1^{\text{exp}}} \right) \right)^2$, a diferencia del caso de las

funciones objetivo 10.11 y 10.12. Es decir, en la ecuación 10.18, los términos que dependen de las fracciones molares, como por ejemplo, los correspondientes a las iso-fugacidades, directamente se computan usando sus valores experimentales.

Por su parte, en el enfoque semi-implícito, se utilizó para metano + n- hexadecano la siguiente FO:

$$\begin{aligned}
 FO = & \sum_{i=1}^{NEB} \left[\left(\ln \left(\frac{\hat{f}_1^x}{\hat{f}_1^y} \right) \right)^2 + \left(\ln \left(\frac{\hat{f}_2^x}{\hat{f}_2^y} \right) \right)^2 \right]_i^{EB} + \sum_{i=1}^{NPC} \left[\left(\left[\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial z_1} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}} \right)^2 \right. \\
 & \left. + \left(\left[\left(\frac{\partial^2 \ln \hat{f}_1}{\partial z_1^2} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}} \right)^2 + (P - P^{\text{exp}})^2 + (T - T^{\text{exp}})^2 + \left(\ln \left(\frac{z_{1c}}{z_{1c}^{\text{exp}}} \right) \right)^2 \right]_i^{PC}
 \end{aligned}
 \tag{10.19}$$

Sujeta a las siguientes restricciones de igualdad,

$$\left[P^{\text{exp}} - h(T^{\text{exp}}, y_1, v_y) \right]_i^{EB} = 0 \quad i = 1 \dots NEB \tag{10.20}$$

$$\left[P^{\text{exp}} - h(T^{\text{exp}}, x_1, v_x) \right]_i^{EB} = 0 \quad i = 1 \dots NPC \tag{10.21}$$

$$\left[P - h(T, z_{1c}, v_c) \right]_i^{PC} = 0 \quad i = 1 \dots NCEP \tag{10.22}$$

Para este caso, por un lado, también se utilizaron a las fracciones molares experimentalmente desconocidas como variables de optimización y, por otro lado, no se incluyeron en la FO los términos correspondientes a los errores en fracción molar de los puntos de burbuja y rocío para las fracciones molares conocidas experimentalmente, sino que también se evaluaron los términos dependientes de las fracciones molares directamente en sus valores experimentales.

A modo de ejemplo, en el caso de un punto de burbuja, “ x_i^{exp} ” en la ec. 10.21; y, en el de un punto de rocío, “ y_i^{exp} ” en la ec. 10.20. Lo mismo se hace con los términos de la FO correspondientes.

Para el sistema metano + hexatriacontano, en el enfoque implícito, se utilizó la siguiente FO:

$$\begin{aligned}
 FO = & \sum_{i=1}^{N_{EB}} \left[\left(\frac{P^{\text{exp}} - h^x}{P^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{P^{\text{exp}} - h^y}{P^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\ln \left(\frac{\hat{f}_1^x}{\hat{f}_1^y} \right) \right)^2 + \left(\ln \left(\frac{\hat{f}_2^x}{\hat{f}_2^y} \right) \right)^2 \right]_i^{EB} \\
 & + \sum_{i=1}^{N_{EB}} \left[\left(\ln \left(\frac{x_1}{x_1^{\text{exp}}} \right) \right)^2 + \left(\ln \left(\frac{y_1}{y_1^{\text{exp}}} \right) \right)^2 \right]_i^{EB} + \sum_{i=1}^{N_{PC}} \left[\left(\left[\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial z_1} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}} \right)^2 + \right. \\
 & \left. \left(\left[\left(\frac{\partial^2 \ln \hat{f}_1}{\partial z_1^2} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}} \right)^2 + \left(\frac{P - h^{z_c}}{P} \right)^2 + (P - P^{\text{exp}})^2 + (T - T^{\text{exp}})^2 + \left(\ln \left(\frac{z_{1c}}{z_{1c}^{\text{exp}}} \right) \right)^2 \right]_i^{PC}
 \end{aligned}
 \tag{10.23}$$

Notar que la FO de la ec. 10.23 es la que se obtendría excluyendo los términos “CEP” de la ec. 10.11.

Por su parte, en el enfoque semi-implícito, se utilizó la siguiente FO:

$$\begin{aligned}
FO = & \sum_{i=1}^{NEB} \left[\left(\ln \left(\frac{\hat{f}_1^x}{\hat{f}_1^y} \right) \right)^2 + \left(\ln \left(\frac{\hat{f}_2^x}{\hat{f}_2^y} \right) \right)^2 + \left(\ln \left(\frac{x_1}{x_1^{\text{exp}}} \right) \right)^2 + \left(\ln \left(\frac{y_1}{y_1^{\text{exp}}} \right) \right)^2 \right]_i^{EB} \\
& + \sum_{i=1}^{NPC} \left[\left(\left[\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial z_1} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}} \right)^2 + \left(\left[\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2}{\partial z_1} \right)_{T,P} \right]_{z_1=z_{1c}} \right)^2 + (P - P^{\text{exp}})^2 \right. \\
& \left. + (T - T^{\text{exp}})^2 + \left(\ln \left(\frac{z_{1c}}{z_{1c}^{\text{exp}}} \right) \right)^2 \right]_i^{PC}
\end{aligned}$$

10.24

Sujeto a las restricciones de igualdad 10.20 a 10.22.

En la Tabla 10.23, la Tabla 10.24 y la Tabla 10.25, se muestran los resultados obtenidos, partiendo de diferentes valores iniciales de los parámetros de interacción, para los diferentes sistemas, enfoques de optimización y modelos.

Por su parte, respecto al sistema metano + n-hexadecano (Tabla 10.24), en el cual se utilizaron puntos de burbuja y rocío (Tabla 10.21), los valores de inicialización para las fracciones molares desconocidas experimentalmente fueron los mismos para todos los casos. Para y_{CH_4} (puntos de burbuja), se usaron valores alrededor de 0.99 y para x_1 (puntos de rocío), se usaron valores entre 0.50 y 0.80. Por otro lado, en el enfoque implícito, los volúmenes molares (los cuales son variables de optimización) se inicializaron resolviendo la EdE utilizando la totalidad o parte de los valores experimentales y/o iniciales de T, P y composición.

Se debe notar que, al utilizar puntos de burbuja y/ó rocío en la estimación de parámetros, se corre el riesgo de obtener la solución trivial, ya que la fracción molar en una de las fases se libera completamente, es decir, no está sujeta a ningún tipo de restricción. En este caso en particular, no se obtuvo la solución trivial. Sin embargo, este es un tema al que debiera prestársele atención en futuros trabajos ya que muchas veces se dispone únicamente de este tipo de datos de equilibrio bifásico. Se entiende por solución trivial a

aquella en que las fases en equilibrio tienen idéntica composición y densidad. Al respecto se puede consultar el trabajo de Michelsen [121].

Tabla 10.23. Valores de inicialización y convergencia de los parámetros de interacción y valores de la FO obtenidos con diferentes enfoques de optimización y modelos de EdE, para el sistema metano + n-hexano, utilizando reglas de mezclado cuadráticas según Cismonti y col. [52].

Enfoque	Modelo	Inicialización		Convergencia		FO
		k'_{12}	l_{12}	k'_{12}	l_{12}	
Implícito (FO 10.11)	PR	0.00	0.00	0.0375	-0.0396	0.0303
		0.50	0.50	0.0374	-0.0396	0.0303
		-0.50	-0.50	0.0174	-0.0465	0.0359
		0.50	-0.50	0.0158	-0.0316	0.1085
		-0.50	0.50	0.0360	-0.0373	0.0428
	RK-PR	0.00	0.00	-0.0091	-0.0924	0.0471
		0.50	0.50	0.0164	-0.0837	0.0332
		-0.50	-0.50	-0.0256	-0.0933	1.9435
		0.50	-0.50	-0.0043	-0.0780	0.0944
		-0.50	0.50	0.0539	0.0000	0.0446
Semi-implícito (FO 10.12)	PR	0.00	0.00	0.0130	-0.0323	0.0165
		0.50	0.50	0.0167	-0.0776	0.0427
		-0.50	-0.50	0.0167	-0.0776	0.0427
		0.50	-0.50	0.0167	-0.0776	0.0427
		-0.50	0.50	0.0167	-0.0776	0.0427
	RK-PR	0.00	0.00	0.0015	-0.0852	0.0254
		0.50	0.50	-0.1948	-1.4246	8.2212
		-0.50	-0.50	-0.0130	-0.0942	0.0763
		0.50	-0.50	0.0171	-0.0802	0.0304
		-0.50	0.50	0.0167	-0.0776	0.0427

En general, se observa, para los dos enfoques de optimización la existencia de más de un mínimo local de la FO en el rango de valores iniciales de parámetros de interacción testeados. Se puede notar una muy buena performance para ambos enfoques de optimización.

Tabla 10.24. Valores de inicialización y convergencia de los parámetros de interacción y valores de la FO obtenidos con diferentes enfoques de optimización y modelos de EdE, para el sistema metano + n-hexadecano, utilizando reglas de mezclado cuadráticas según Cismondi y col. [52].

Enfoque	Modelo	Inicialización		Convergencia		FO
		k'_{12}	l_{12}	k'_{12}	l_{12}	
Implícito (FO 10.18)	PR	0.00	0.00	0.2919	0.0032	0.0592
		0.50	0.50	0.2945	-0.0020	0.0796
		-0.50	-0.50	0.2921	0.0032	0.0592
		0.50	-0.50	0.1922	-0.0675	0.5215
		-0.50	0.50	0.2942	-0.0048	0.0918
	RK-PR	0.00	0.00	0.1397	-0.1250	0.0482
		0.50	0.50	0.1430	-0.1255	0.0187
		-0.50	-0.50	0.1373	-0.1206	0.0322
		0.50	-0.50	0.1402	-0.1211	0.0032
		-0.50	0.50	0.1440	-0.1280	0.0277
Semi-implícito (FO 10.19)	PR	0.00	0.00	0.3301	0.0125	0.1814
		0.50	0.50	0.3277	0.0126	0.1809
		-0.50	-0.50	0.3300	0.0125	0.1814
		0.50	-0.50	0.3238	-0.0690	1.5510
		-0.50	0.50	0.3301	0.0125	0.1814
	RK-PR	0.00	0.00	0.1553	-0.1184	0.0150
		0.50	0.50	0.1553	-0.1184	0.0150
		-0.50	-0.50	-0.2899	-0.1687	3.2669
		0.50	-0.50	0.1432	-0.1553	0.3712
		-0.50	0.50	0.1553	-0.1184	0.0150

Tabla 10.25. Valores de inicialización y convergencia de los parámetros de interacción y valores de la FO obtenidos con diferentes enfoques de optimización y modelos de EdE, para el sistema metano + n-hexatriacontano, utilizando reglas de mezclado cuadráticas según Cismondi y col. [52].

Enfoque	Modelo	Inicialización		Convergencia		FO
		k'_{12}	l_{12}	k'_{12}	l_{12}	
Implícito (FO 10.23)	PR	0.00	0.00	0.3682	0.1317	0.0032
		0.50	0.50	0.3683	0.1316	0.0032
		-0.50	-0.50	0.3681	0.1318	0.0032
		0.50	-0.50	0.3762	-0.0799	0.0753
		-0.50	0.50	0.3682	0.1317	0.0032
	RK-PR	0.00	0.00	0.1125	-0.0300	0.0007
		0.50	0.50	0.1097	-0.0281	0.0011
		-0.50	-0.50	0.1641	-0.0954	0.0314
		0.50	-0.50	0.1784	-0.0959	0.0425
		-0.50	0.50	0.1097	-0.0281	0.0011
Semi-implícito (FO 10.24)g	PR	0.00	0.00	0.3601	0.1379	0.0040
		0.50	0.50	0.3601	0.1379	0.0040
		-0.50	-0.50	0.3650	-0.0776	0.0522
		0.50	-0.50	0.3601	0.1379	0.0040
		-0.50	0.50	0.3601	0.1379	0.0040
	RK-PR	0.00	0.00	0.1099	-0.0284	0.0014
		0.50	0.50	0.0000	0.0424	0.0283
		-0.50	-0.50	0.1099	-0.0284	0.0014
		0.50	-0.50	0.1099	-0.0284	0.0014
		-0.50	0.50	-0.6497	0.2174	0.3017

En la Tabla 10.26 y la Tabla 10.27 se muestran los valores convergidos de las otras variables de optimización para un único caso de inicialización, el cual está remarcado con negrita e itálica en la Tabla 10.24. Este caso, el cual es representativo del resto, corresponde al enfoque implícito para el sistema C1 + C16 y con el modelo de EdE PR con inicialización de los parámetros de interacción $k'_{12}=0.0$ y $l_{12}=0.0$. Si bien es

importante analizar la convergencia de estas variables, aquí mostraremos este único caso para no abrumar al lector.

Notar en la Tabla 10.26, que el error porcentual de la variable z_{1c} es mayor que el de variables T y P , los cuales son prácticamente nulos. Esto tiene lógica ya que T y P son de mayor magnitud que z_{1c} (a pesar de haber sido escalada. Ver ecs. 10.23). Por lo tanto, los términos que miden el error de T y P tienen mayor peso en la FO. Una opción podría haber sido escalar logarítmicamente a T y P , lo que implicaría equiparar el peso de estos términos con el peso del término correspondiente a z_{1c} .

Por otro lado, notar en la Tabla 10.27 que el volumen molar de la fase líquida (v_x) en cada punto bifásico, es mayor que el volumen molar en la fase vapor en cada punto de equilibrio bifásico. Esto ocurre porque se da el fenómeno de isopignicidad o barotropía molar, en el cual ocurre una inversión en volúmenes molares de las fases. Al respecto, consultar el trabajo de Flores y col.[122].

Tabla 10.26. Valores obtenidos de las variables de optimización que corresponden a los puntos críticos utilizados para el ajuste del sistema C1 + C16 con el enfoque implícito e inicialización $k'_{12}=0.0$ y $l'_{12}=0.0$ (Tabla 10.24).

z_{1c}	v_c	T	P
0.94351 (0.37 ^(*))	0.06148	293.15034 (1.16E-04 ^(*))	695.50005 (7.19E-06 ^(*))
0.93880 (0.95 ^(*))	0.07259	349.99998 (5.71E-06 ^(*))	593.19998 (3.37E-06 ^(*))

^(*) Error porcentual respecto al valor experimental.

Tabla 10.27. Valores obtenidos de las variables de optimización que corresponden a los puntos de equilibrio bifásicos utilizados para el ajuste del sistema C1 + C16 con el enfoque implícito e inicialización $k'_{12}=0.0$ y $l'_{12}=0.0$ (Tabla 10.24).

$y_1^{(*)}$	$x_1^{(*)}$	v_x	v_y
0.95872	-	0.10708	0.07313
0.99543	-	0.13710	0.06313
0.99074	-	0.14609	0.08431
0.99990	-	0.20322	0.12307
0.99941	-	0.21065	0.14514
0.99999	-	0.30522	0.56465
-	0.45745	0.21874	0.17213
-	0.88978	0.08273	0.06047

^(*) Las variables utilizadas en el ajuste fueron $\ln(1-y_1)$ y $\ln(1-x_1)$.

En la Tabla 10.28 se muestran los sets de valores de los parámetros de interacción con los cuales se obtuvo el mínimo local de menor valor, para los enfoques implícito y semi-implícito. Además, se muestran los parámetros obtenidos por Cismondi y col. [52], ajustados utilizando un enfoque explícito. Los valores de la FO dados en la última columna de la Tabla 10.28 no son comparables entre sí, pues corresponden a definiciones diferentes de la FO.

Para el sistema metano + n-hexano se obtuvieron resultados similares para todos los enfoques y para ambos modelos, tanto para el parámetro k'_{12} como el parámetro l_{12} . Para el caso de metano + n-hexadecano también se observa resultados similares para todos los enfoques y modelos, excepto en el valor del parámetro l_{12} de la EdE PR, ya que con el enfoque implícito y semi-implícito se obtuvo un valor positivo (en el implícito el valor es cercano a cero), mientras que en el enfoque explícito el valor obtenido es negativo. Respecto al sistema metano + n-hexatriacontano, se observan diferencias apreciables en los valores de ambos parámetros k'_{12} y l_{12} , para PR pero como veremos, todos los resultados son válidos.

Tabla 10.28. Comparación de los parámetros de interacción de los diferentes enfoques de optimización para los sistemas metano + n-alcano.

Alcano pesado	Enfoque	PR EOS			RKPR EOS		
		k'_{12}	l_{12}	min. FO	k'_{12}	l_{12}	min. FO
C6	Implícito	0.0375	-0.0396	0.0303	0.0164	-0.0837	0.0332
	Semi-imp.	0.0130	-0.0323	0.0130	0.0015	-0.0852	0.0254
	Explícito ^(*)	0.0375	-0.0299	4.848	0.01248	-0.0668	5.577
C16	Implícito	0.2919	0.0032	0.0592	0.1402	-0.1211	0.0032
	Semi-imp.	0.3277	0.0126	0.1809	0.1553	-0.1184	0.0150
	Explícito ^(*)	0.22471	-0.0204	40.922	0.14031	-0.1244	5.511
C36	Implícito	0.3682	0.1317	0.0032	0.1125	-0.0300	0.1125
	Semi-imp.	0.3601	0.1379	0.0040	0.1099	-0.0284	0.0014
	Explícito ^(*)	0.41036	0.02878	70.220	0.1105	-0.0253	12.902

^(*)Datos tomados de Cismondi y col. [52]

En la Figura 10.27, se muestran las líneas críticas, en el plano P-T, para el sistema metano + n-hexano, calculadas con la EdE PR y los valores de la Tabla 10.28 obtenidos con los enfoques implícito, semi-implícito y explícito [52]. Se puede observar una buena reproducción de los puntos críticos experimentales (puntos circulares) para los tres enfoques. Por otro lado, se observa que mientras los tres enfoques reproducen prácticamente el mismo UCEP, el enfoque explícito logra reproducir mejor el LCEP, seguido por el implícito. Las líneas críticas correspondientes a la EdE RK-PR no se calcularon (no se pudo computar los diagramas globales completos).

En la Figura 10.28, se muestran las líneas críticas, en el plano P-T, para los sistemas metano + n-hexadecano y metano + n-hexatriacontano, calculadas con PR y los valores de los parámetros de interacción de la Tabla 10.28. Respecto al sistema metano + n-hexadecano, puede notarse que, con los valores obtenidos con el enfoque implícito, se logra, levemente, una mejor reproducción de los datos experimentales. En cuanto al sistema metano + n-hexatriacontano, tanto el enfoque implícito como el semi-implícito, logran una mejor reproducción de datos experimentales respecto al explícito. Sin embargo, cabe recordar que, en el ajuste hecho con el enfoque explícito [52], se utilizó una mayor cantidad de datos de equilibrio bifásico, además de los utilizados en esta tesis para los enfoques implícito y semi-implícito, los cuales [52], abarcan un mayor rango de condiciones.

En la Figura 10.29, se muestran las líneas críticas, en el plano P-T, para los sistemas metano + n-hexadecano y metano + n-hexatriacontano, calculadas con RK-PR y los valores de los parámetros de interacción de la Tabla 10.28. Para este caso, prácticamente no existen diferencias en el desempeño del modelo entre los enfoques de optimización, excepto, para el enfoque semi-implícito con el sistema metano + n-hexadecano. Debemos notar aquí, que con RK-PR, a pesar de no haber incluido en esta tesis todos los datos de equilibrio bifásico considerados en el enfoque explícito implementado por Cismondi y col.[52], no se observó diferencias apreciables en la descripción de la línea crítica.

Los datos experimentales no utilizados en esta tesis que sí se utilizaron en el trabajo de Cismondi y col.[52], corresponden a puntos de burbuja y/o puntos de rocío para los sistemas metano + n-hexano y metano + n-hexatriacontano. Esto se hizo así debido a que

en ensayos hechos previos se observó que para algunos puntos se obtenía la solución trivial ($x=y=z$)[121]. En consecuencia, se decidió desechar este tipo de puntos para evitar caer en la solución trivial, ya que al liberar totalmente la fracción molar de una de las fases se abre esta posibilidad. Para el sistema metano + n-hexadecano sólo se disponía de puntos de rocío y burbuja (como puntos de equilibrio bifásico), por lo tanto, sí se usó este tipo de puntos. Este caso, sirve para mostrar que también se pueden incluir este tipo de puntos y no necesariamente se obtiene la solución trivial. Quedará como trabajo a futuro, estudiar alternativas que aseguren poder utilizar puntos de burbuja y rocío sin caer en la solución trivial, ya que, muchas veces se dispone de este tipo de puntos de equilibrio bifásico.

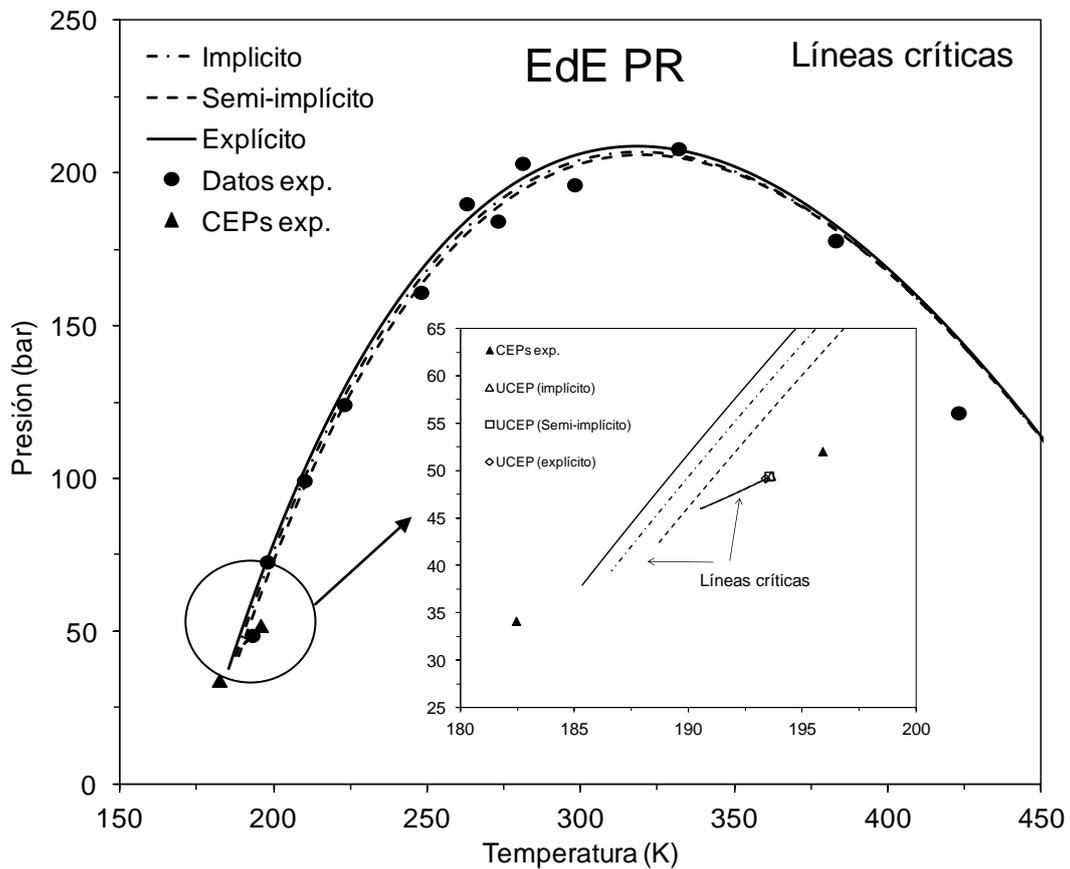


Figura 10.27. Líneas críticas y CEPs, en el plano Presión-Temperatura, calculadas con PR y los valores de los parámetros para los enfoques implícito, semi-implícito y explícito de la Tabla 10.28 para el sistema metano + n-hexano. Datos experimentales tomados de referencias de la Tabla 10.20, la Tabla 10.21 y la Tabla 10.22.

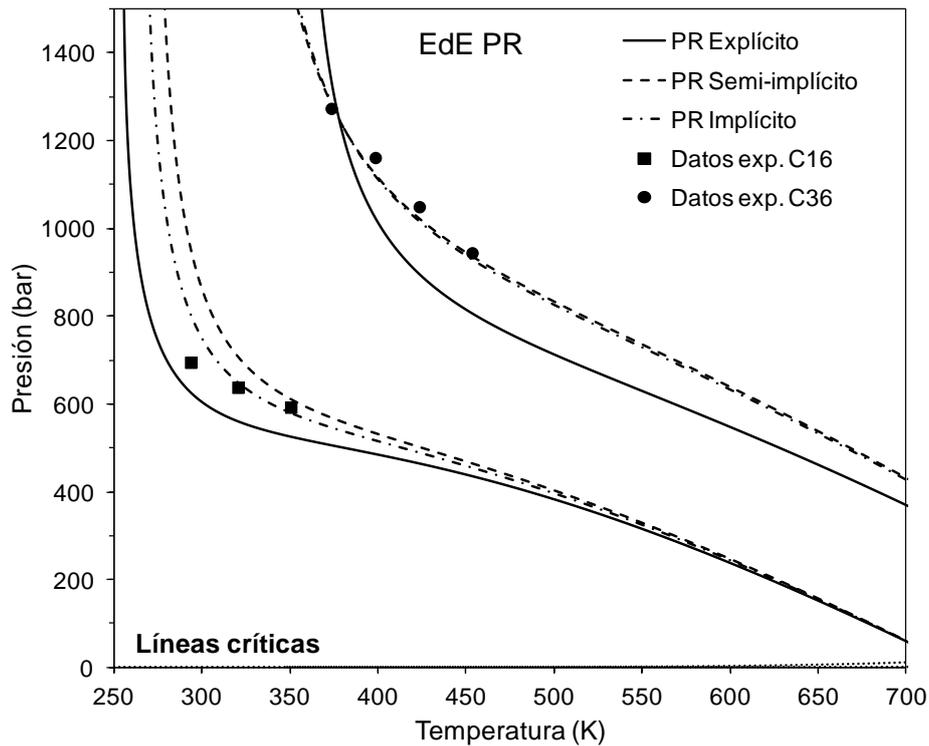


Figura 10.28. Líneas críticas, en el plano Presión-Temperatura, calculadas con PR y los valores de los parámetros para los enfoques implícito, semi-implícito y explícito de la Tabla 10.28, para los sistemas metano + C16 y metano + C36. Datos experimentales: tomados de referencias de la Tabla 10.20..

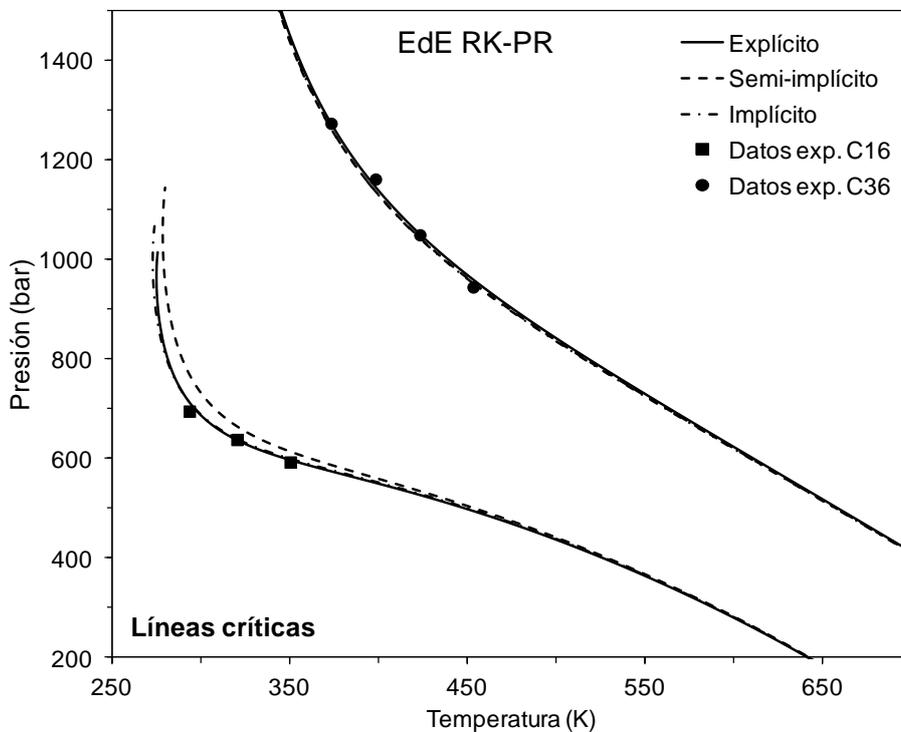


Figura 10.29. Líneas críticas, en el plano P-T, calculadas con RK-PR y los valores de los parámetros para los enfoques implícito, semi-implícito y explícito de la Tabla 10.28, para los sistemas metano + C16 y metano + C36. Datos experimentales: tomados de referencias de la Tabla 10.20.

En la Figura 10.30, la Figura 10.31, la Figura 10.32 y la Figura 10.33, se muestra la reproducción del comportamiento de equilibrio bifásico, correspondiente a las isothermas de $T=293.15\text{ K}$ y $T=313.15\text{ K}$, en el plano P-x-y, para el sistema metano + n-hexadecano. En general se observa que con todos los enfoques se logra una reproducción análoga. Sólo para el caso de PR, pueden apreciarse leves diferencias de desempeño, y ello sucede en la región crítica. En el caso de RK-PR, no existen diferencias. Cabe enfatizar una vez más que en el enfoque implícito siempre es posible evaluar la FO por la ausencia de restricciones de igualdad, las cuales podrían preentar el problema de no convergencia.

Por otro lado, en las Figura 10.34 a Figura 10.37, se muestra la reproducción del comportamiento de equilibrio bifásico, en el plano P-x-y, correspondiente a las isothermas de $T=453\text{ K}$ y $T=373.15\text{ K}$, para el sistema metano + n-hexatriacontano.

En este caso, se puede notar una apreciable diferencia para PR. Para $T=453\text{ K}$ (Figura 10.34), con el enfoque explícito se logra una mejor reproducción del comportamiento de fases a bajas presiones, mientras que se subestima la presión crítica. Esto, concuerda con lo observado en la Figura 10.28, respecto a la reproducción de la línea crítica, en donde se ve para C1 + C36, que la línea continua subestima la presión crítica a 453 K. Por su parte, con los enfoques semi-implícito e implícito, se observa un efecto contrario, es decir, una subestimación de la presión lejos de la región crítica, mientras que se observa una mejor reproducción de la presión crítica (Figura 10.34 y Figura 10.35). Para el caso de RK-PR, no se observan diferencias entre los distintos enfoques (Figura 10.36 y Figura 10.37).

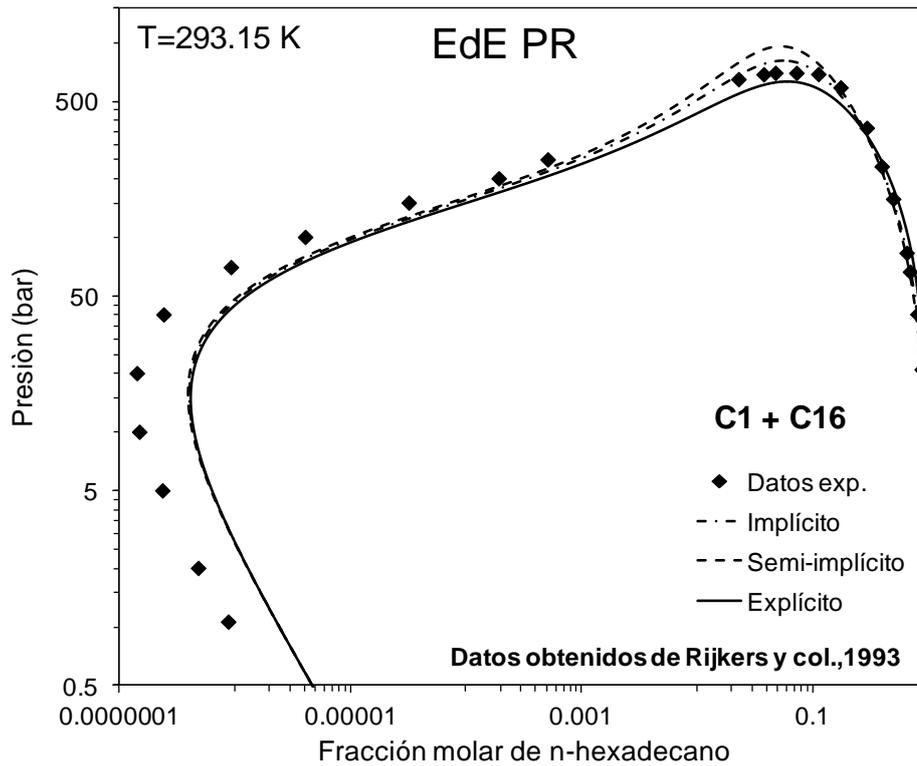


Figura 10.30. Isotherma de equilibrio bifásico de $T= 293.15$ K, en el plano P-x-y, calculada con PR para los diferentes enfoques de optimización, con los valores de los parámetros de interacción de la Tabla 10.28. Sistema: C1 + C16.

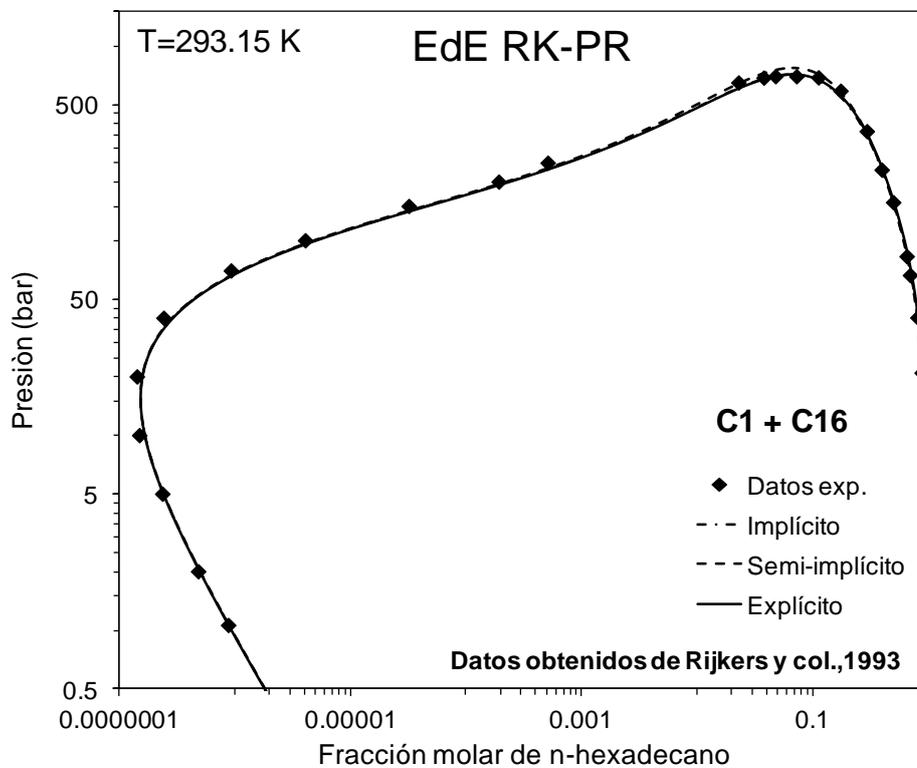


Figura 10.31. Isotherma de equilibrio bifásico de $T= 293.15$ K, en el plano P-x-y, calculada con RK-PR para los diferentes enfoques de optimización, con los valores de los parámetros de interacción de la Tabla 10.28. Sistema: C1 + C16.

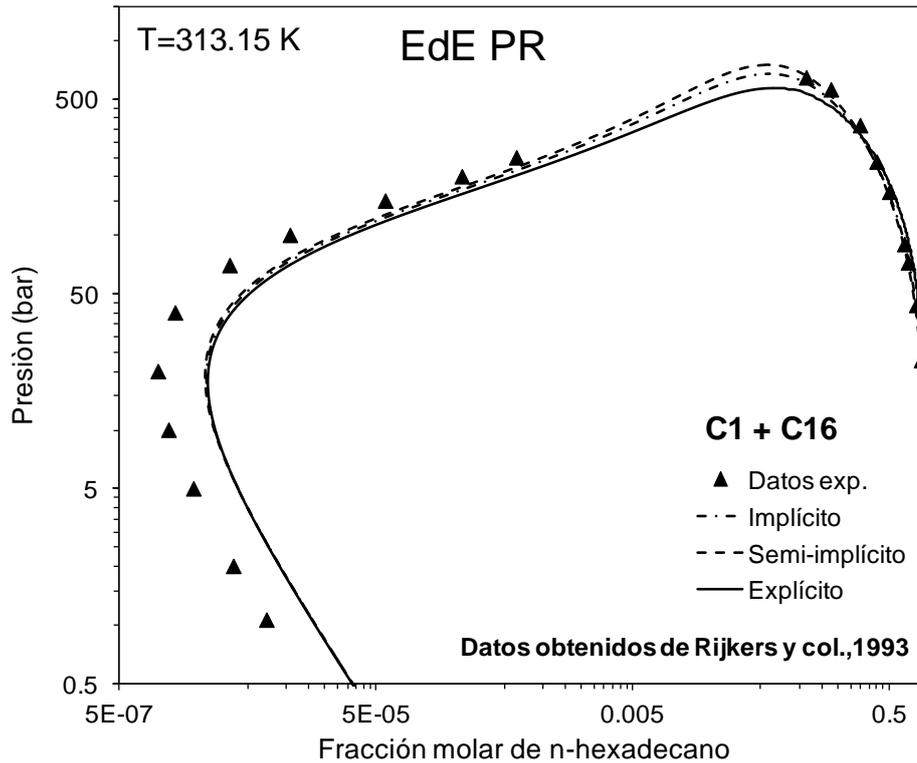


Figura 10.32. Isotherma de equilibrio bifásico de $T= 313.15$ K, en el plano P-x-y, calculada con PR para los diferentes enfoques de optimización, con los valores de los parámetros de interacción de la Tabla 10.28. Sistema: C1 + C16.

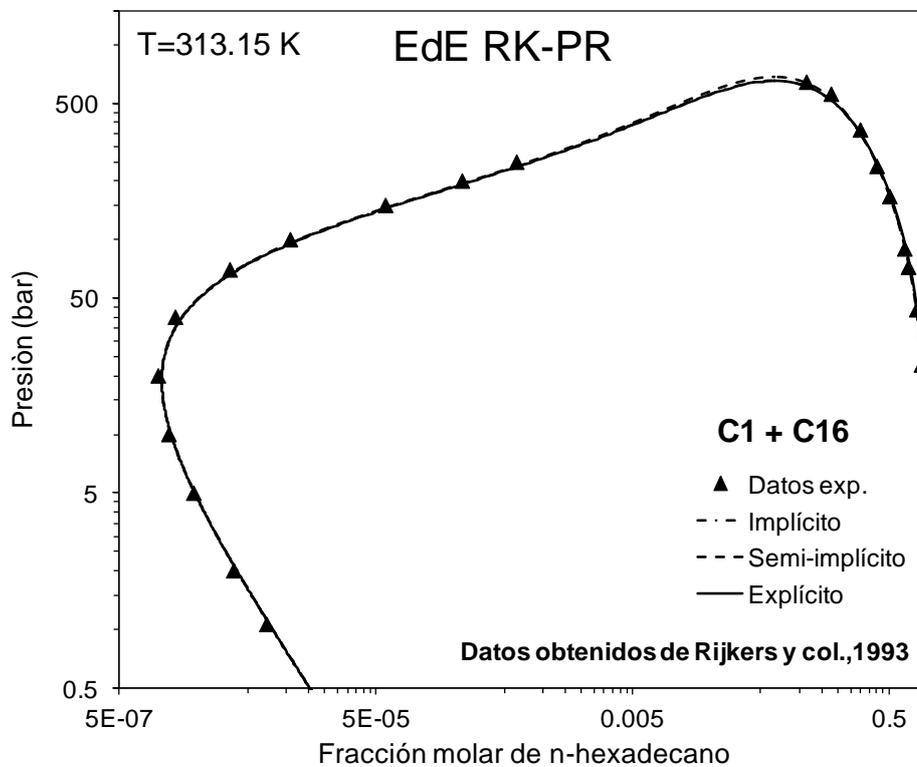


Figura 10.33. Isotherma de equilibrio bifásico de $T= 313.15$ K, en el plano P-x-y, calculada con RK-PR para los diferentes enfoques de optimización, con los valores de los parámetros de interacción de la Tabla 10.28. Sistema: C1 + C16.

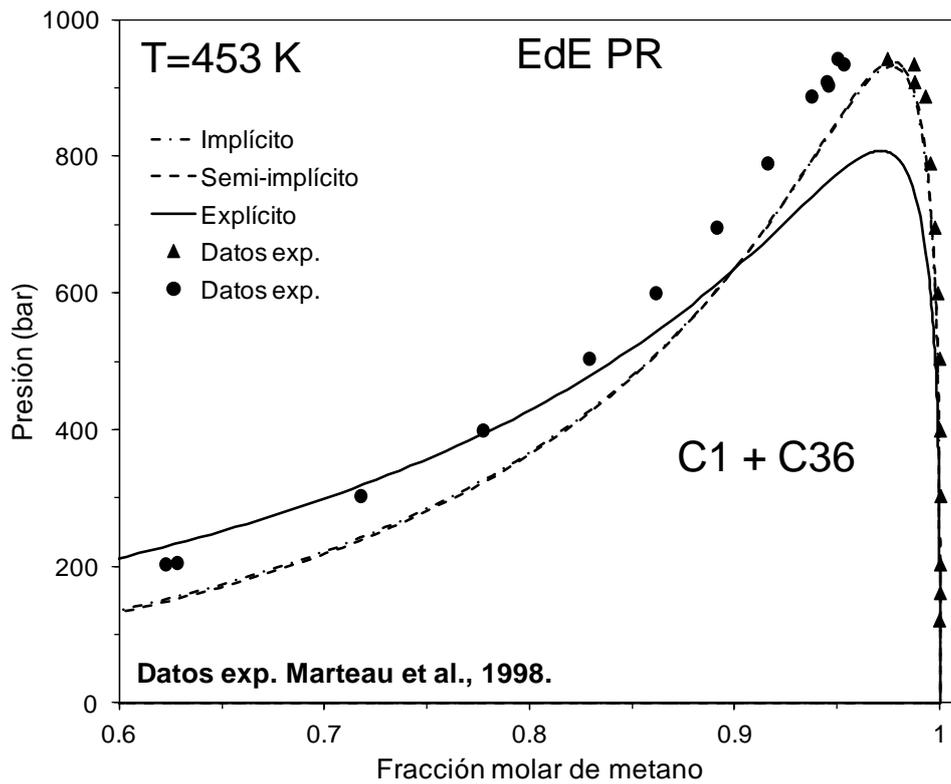


Figura 10.34. Isotherma de equilibrio bifásico de $T= 453$ K, en el plano P-x-y, calculada con PR para los diferentes enfoques de optimización con los valores de los parámetros de interacción de la Tabla 10.28. Sistema: C1 + C36.

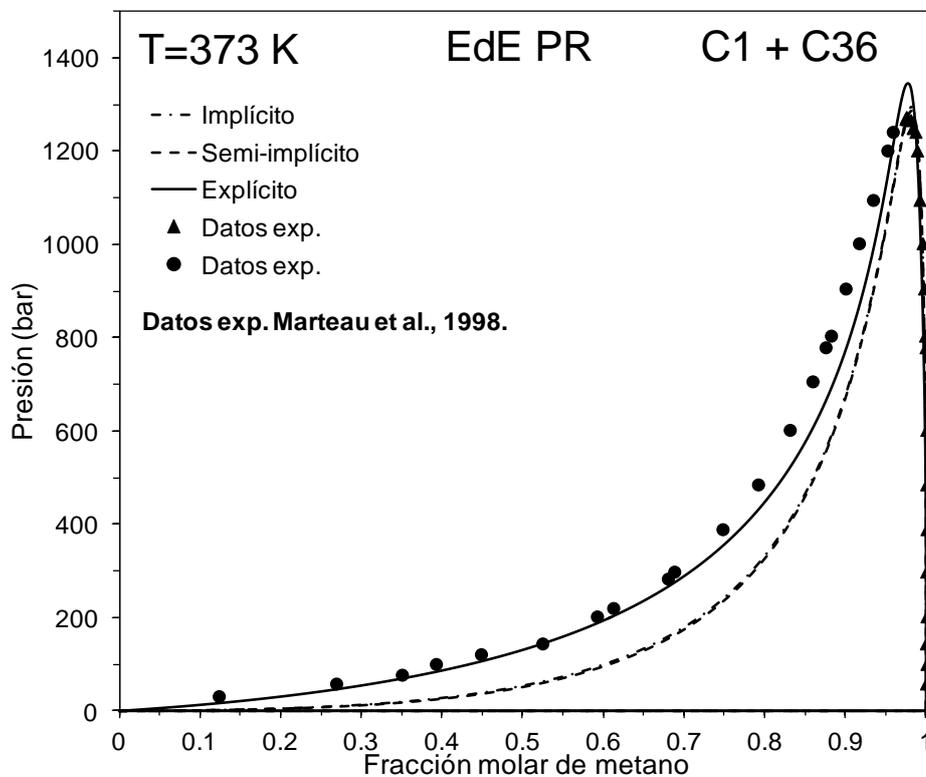


Figura 10.35. Isotherma de equilibrio bifásico de $T= 373$ K, en el plano P-x-y, calculada con PR para los diferentes enfoques de optimización con los valores de los parámetros de interacción de la Tabla 10.28. Sistema: C1 + C36.

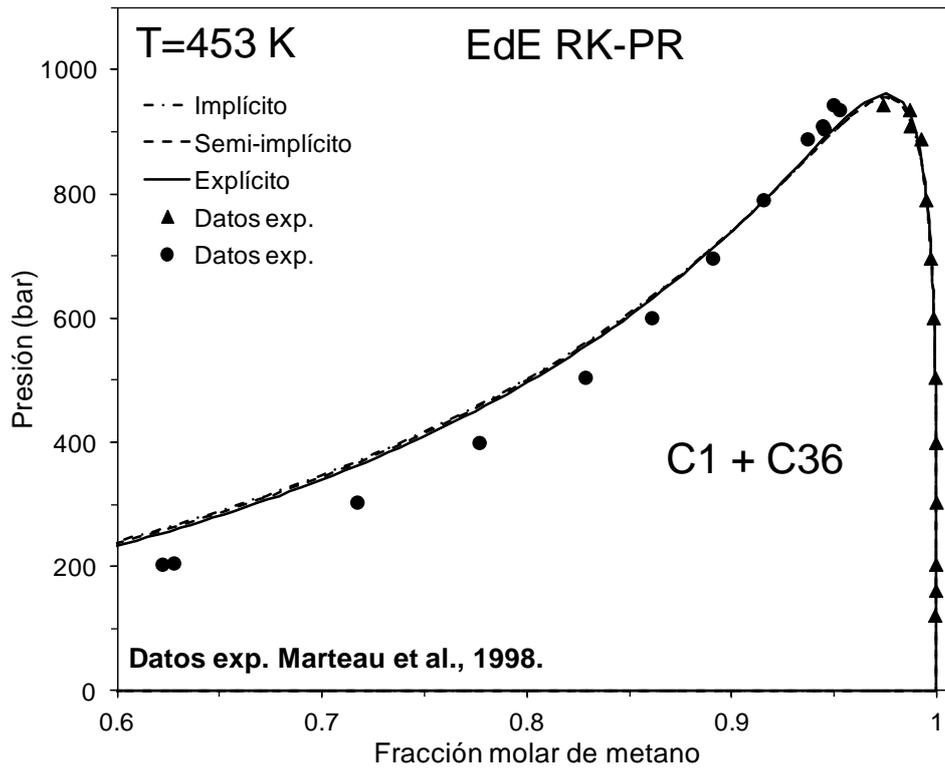


Figura 10.36. Isotherma de equilibrio de $T= 453$ K, en el plano P-x-y, calculada con RK-PR para los diferentes enfoques de optimización con los valores de los parámetros de interacción de la Tabla 10.28. Sistema: C1 + C36.

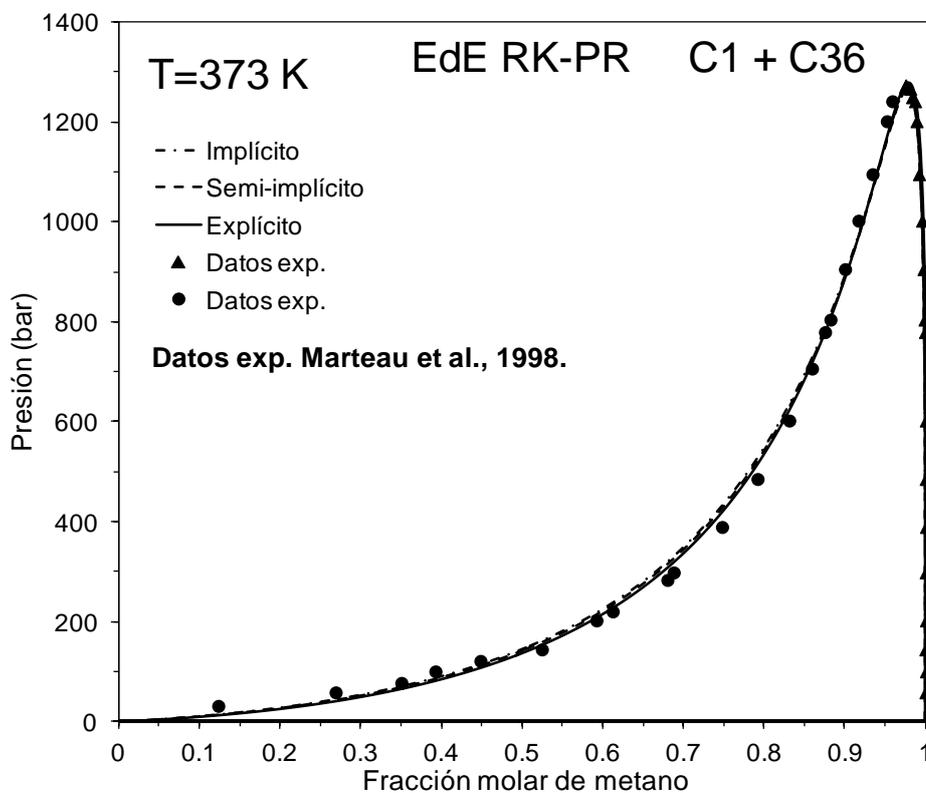


Figura 10.37. Isotherma de equilibrio de $T= 373$ K, en el plano P-x-y, calculada con RK-PR para los diferentes enfoques de optimización con los valores de los parámetros de interacción de la Tabla 10.28. Sistema: C1 + C36.

10.2.3 Sistemas CO₂ + n-alcano: Resultados

Ahora, presentamos los resultados del ajuste de parámetros, para tres sistemas de la serie CO₂ + n-alcano con RK-PR y reglas de mezclado cúbicas con parámetros de interacción dependientes de la temperatura. Los sistemas son CO₂ + n-tetradecano (C14), CO₂ + n-hexadecano (C16) y CO₂ + n-nonadecano (C19). Para esto se siguió una estrategia en la cual primero se ajustaron los parámetros de interacción para el sistema CO₂ + n-hexadecano utilizando como puntos clave, puntos críticos (Tabla 10.29) y algunos puntos de equilibrio bifásico (Tabla 10.31). Los parámetros fueron ajustados con un enfoque implícito y un enfoque semi-implícito los cuales, como veremos, arrojaron resultados similares.

Luego, usamos estos parámetros obtenidos a partir de puntos críticos y bifásicos como inicializaciones para estimar en el caso de CO₂ + C14 y CO₂ + C19 y re-estimar en el caso de CO₂ + C16, los parámetros de interacción de los tres sistemas, ahora incluyendo información sobre el UCEP y puntos de equilibrio líquido-líquido (bajo condiciones de equilibrio LLV), es decir, teniendo en cuenta otros puntos clave y un rango de condiciones más amplio.

En la Tabla 10.29, la Tabla 10.30, la Tabla 10.31 y la Tabla 10.32, se muestran los puntos clave utilizados para el ajuste y sus referencias. Los puntos T_m y C_{Pm}, ya fueron definidos en los Capítulos 5 y 7. Si bien, se incluyeron los puntos clave críticos T_m y C_{Pm} (Tabla 10.29), cabe aclarar, sin embargo, que no se utilizaron las condiciones adicionales de extremos locales que los definen. La razón de esto, ya se justificó en las secciones anteriores.

Tabla 10.29. Puntos clave críticos usados para el parametrizado de los sistemas CO₂ + n-alcano. CN: número de carbonos del alcano.

Punto Clave	CN	Tc (K)	Pc (bar)	Referencias
CT _{P=994}	14	294.4	994	Scheidgen [108]
	16	305.45	994	Scheidgen [123] y Spee y Schneider [124]
	19	321.51	994	Scheidgen [108]
Tm	14	283.1	201.49	Scheidgen [108]
	16	297.6	348.2	Scheidgen [123] y Spee y Schneider [124]
	19	317.22	603.5	Scheidgen [108]
CPm	14	294.25	78.00	Scheidgen [108]
	16	312.96	166	Scheidgen [123] y Spee y Schneider [124]
	19	346.25	269.2	Scheidgen [108]
CP _{T=393.3}	14	393.3	226.6	Scheidgen [108]
	16	393.3	256	Scheidgen [123] y Spee y Schneider [124]
	19	393.3	304	Scheidgen [108]

Tabla 10.30. Coordenadas de UCEP utilizadas en el parametrizado de los sistemas CO₂ + n-alcano. CN: número de carbonos de alcano.

Punto Clave	CN	T (K)	P (bar)	w _{CO2} (fase no crítica)	Referencias
UCEP	14	311.2	83.24	0.820 ^(*)	van der Steen y col.[109] y Hottovy y col. [110]
	16	307.9	78.51	0.749 ^(*)	van der Steen y col.[109]
	19	321.51	994	0.722 ^(*)	Fall y col. [125]

^(*) Valores interpolados a partir de datos experimentales de equilibrio LLV por Cismondi y col.[22].

Tabla 10.31. Puntos clave de equilibrio bifásico usados en el parametrizado del sistema CO₂ + n-hexadecano.

T (K)	P (bar)	x _{CO2}	y _{CO2}	Referencias
393.2	101	0.4968	0.9982	Spee y Schneider [124]
393.2	200	0.7473	0.9909	Spee y Schneider [124]
573.2	101	0.428	0.962	Brunner y col. [126]
573.2	201	0.7	0.938	Brunner y col. [126]

Tabla 10.32. Puntos clave de equilibrio bifásico líquido-líquido (bajo condiciones de eq. LLV) usados en el parametrizado de los sistemas CO₂ + n-alcano. CN: número de carbonos del alcano.

CN	T (K)	P (bar)	x _{CO2}	y _{CO2}	Referencias
14	291.2	52.9	0.819	0.9631	van der Steen y col.[109]
	270.0	31.1	0.707	0.9815	y Hottovy y col. [110]
16	283.2	44.40	0.716	0.9868	van der Steen y col.[109]
	298.1	63.04	0.751	0.9898	
19	292.9	56.7	0.704	0.9958	Fall y col. [125]
	298.5	64.4	0.716	0.9966	

Los enfoques implícito y semi-implícito implementados para obtener el primer ajuste para el sistema CO₂ + hexadecano (puntos críticos y puntos bifásicos de la Tabla 10.29 y la Tabla 31), fueron los mismos que los implementados para el sistema metano + n-hexatriacontano (ecs. 10.23 y 10.24), excepto que, en este caso, las fracciones molares de CO₂ críticas se liberaron totalmente por no disponer de los valores experimentales (ver Tabla 10.29), es decir, no se incluyeron en las FO, los términos que miden el error en las fracciones molares críticas para CO₂ (términos dependientes de $\frac{z_{1c}}{z_{1c}^{exp}}$).

Podemos detenernos un momento aquí, ya que, este caso sirve como ejemplo para mostrar la potencialidad de utilizar los enfoques implícito y semi-implícito, los cuales son más robustos que el enfoque explícito, por no requerir resolver equilibrios termodinámicos. En la Tabla 10.33, se muestran los valores de los parámetros de interacción con los que se inicializaron ambos enfoques. En la Figura 10.38., se muestra, en el plano P-T, el diagrama global que genera el modelo de EdE RK-PR con los parámetros de interacción de la Tabla 10.33 para el sistema CO₂ + n-hexadecano. En un enfoque de optimización explícito, en el cual se incluyen puntos críticos, debemos conocer a priori cuál es la variable que debemos especificar, ya que, recordemos, se requiere resolver las tres condiciones de puntos críticos para evaluar los residuales de la FO. Por ejemplo, si elegimos la temperatura como variable a especificar (variable independiente), al resolver las condiciones de punto crítico a la temperatura de CP_{393.3} (T=393.3 K), observamos en la Figura 10.38, que no existe solución, ya que, para los

valores de inicialización, la línea crítica calculada no existe en ese rango de temperatura. Al no existir solución, no es posible evaluar la FO. Esto no ocurre en enfoques de tipo semi-implícito e implícito, ya que, no es necesario resolver los equilibrios y, por lo tanto, la FO se puede evaluar siempre.

Tabla 10.33. Valores de inicialización de los parámetros de interacción (EdE RK-P y RCM) para los diferentes enfoques de optimización aplicado al sistema CO₂ + n-hexadecano con los datos experimentales de la Tabla 10.29 (puntos críticos) y la Tabla 31 (puntos de eq. bifásico). T_{112}^* y T_{122}^* se mantuvieron fijos en 300 K y 600 K .

Enfoque	k_{112}^∞	k_{122}^∞	k'_{112}	k'_{122}	l_{112}	l_{122}
Implícito	0.0000	0.0000	-0.5000	-0.5000	0.0000	0.0000
Semi-implícito	0.0000	0.0000	-0.5000	0.5000	0.0000	0.0000

Por su parte, también hubo que inicializar las fracciones molares de los puntos críticos (recordar que se liberaron completamente). Estas se inicializaron con valores entre 0.90 a 0.50. Para el caso del enfoque implícito, los volúmenes molares se inicializaron resolviendo la EdE RK-PR con los valores iniciales de los parámetros de interacción (Tabla 10.33) y los valores iniciales de las fracciones molares (entre 0.50 y 0.90).

En la Tabla 10.34, se muestran los valores de los parámetros de interacción convergidos para el sistema CO₂ + n-hexadecano. T_{112}^* se fijó en 300 K y T_{122}^* se fijó en 600 K, para todos los casos, es decir, se utilizaron seis parámetros ajustables (n° 8).

Tabla 10.34. Valores finales convergidos de los parámetros de interacción (RK-PR y RCM) con los diferentes enfoques de optimización para el sistema CO₂ + n-hexadecano con los datos experimentales de la Tabla 10.29 y la Tabla 10.31. T_{112}^* y T_{122}^* se mantuvieron fijos e igual a 300 K y 600 K, respectivamente.

Enfoque	k_{112}^∞	k_{122}^∞	k'_{112}	k'_{122}	l_{112}	l_{122}	FO
Implícito	0.1929	0.4110	-0.2961	-0.6414	0.0780	0.0795	0.00008
Semi-implícito	0.1994	0.4222	-0.2969	-0.6472	0.0781	0.0776	0.00011

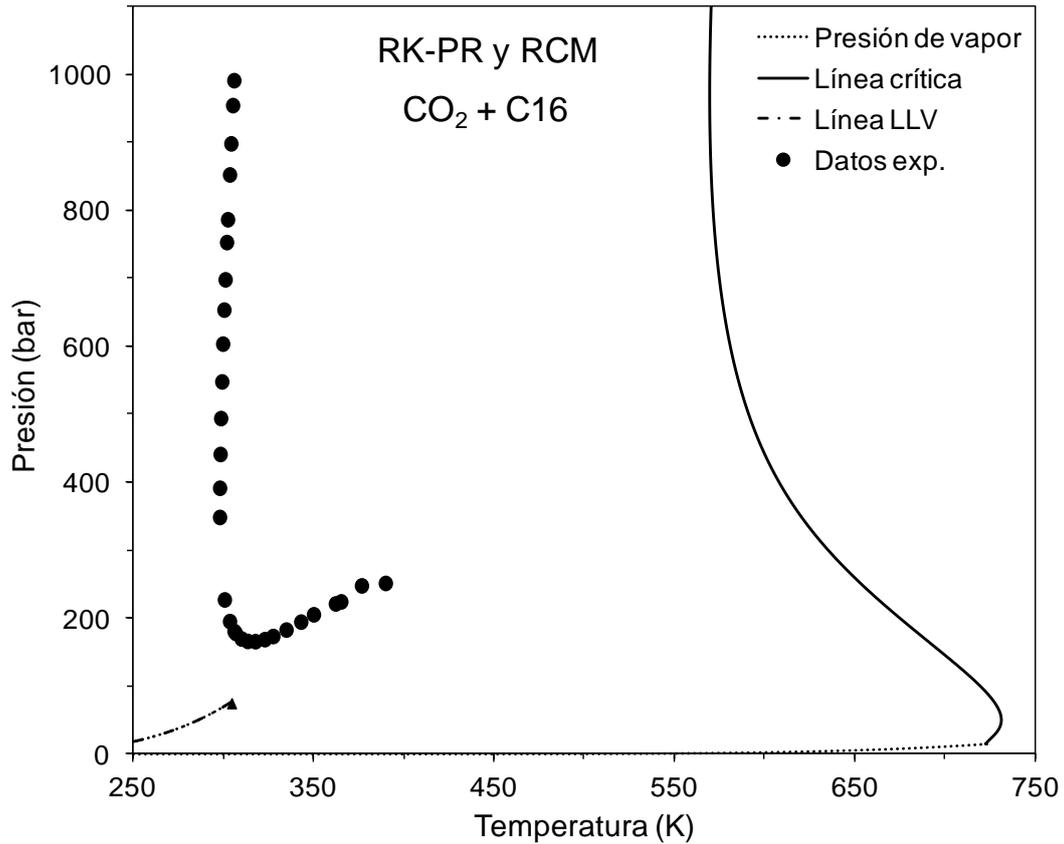


Figura 10.38. Diagrama global de fases en el plano Presión-Temperatura predicho con los valores de inicialización de la Tabla 10.33 (EdE RK-PR y RCM) para el sistema $\text{CO}_2 + \text{n-hexadecano}$ (C_{16}). Puntos circulares: puntos críticos experimentales (Referencia en Tabla 10.29).

En la Figura 10.39 y la Figura 10.40, se muestran las líneas críticas, en el plano P-T, calculadas con los valores de los parámetros de interacción estimados con los enfoques implícito y semi-implícito (Tabla 10.34). En ambos casos, se observa una muy buena correlación con los datos experimentales del sistema $\text{CO}_2 + \text{n-hexadecano}$. Notar que con ambos enfoques se obtuvo, prácticamente, el mismo resultado.

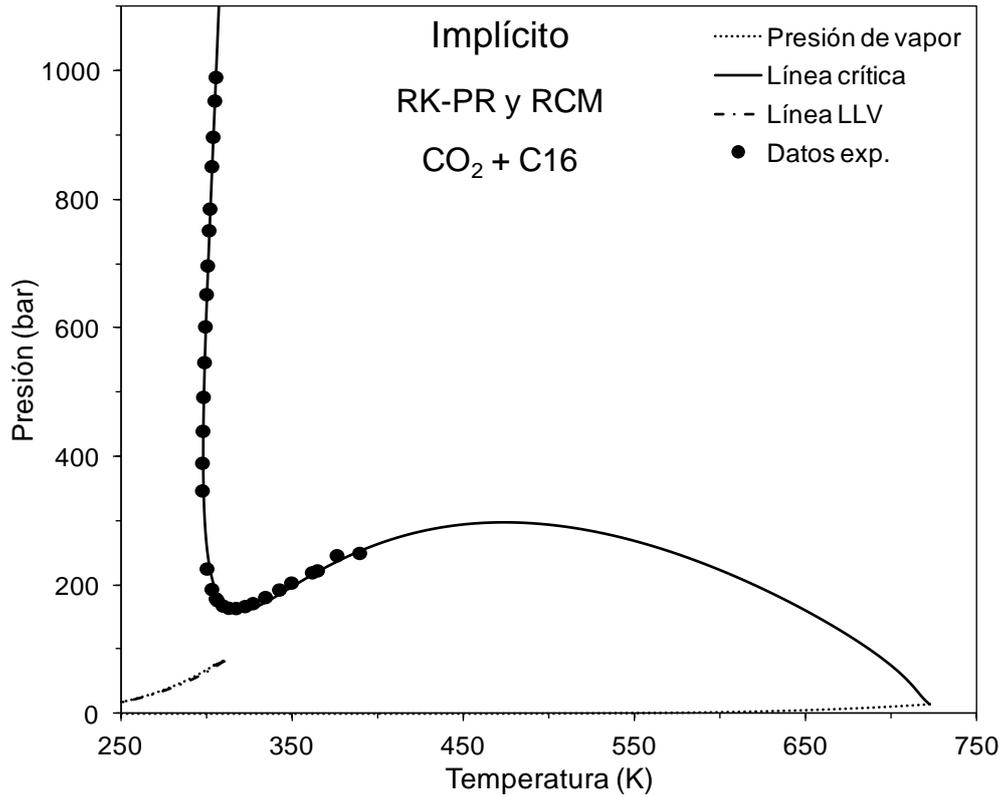


Figura 10.39. Línea crítica calculada con RK-PR y los parámetros obtenidos con el enfoque implícito (Tabla 10.34) para el sistema CO₂ + n-hexadecano. Referencia en Tabla 10.29

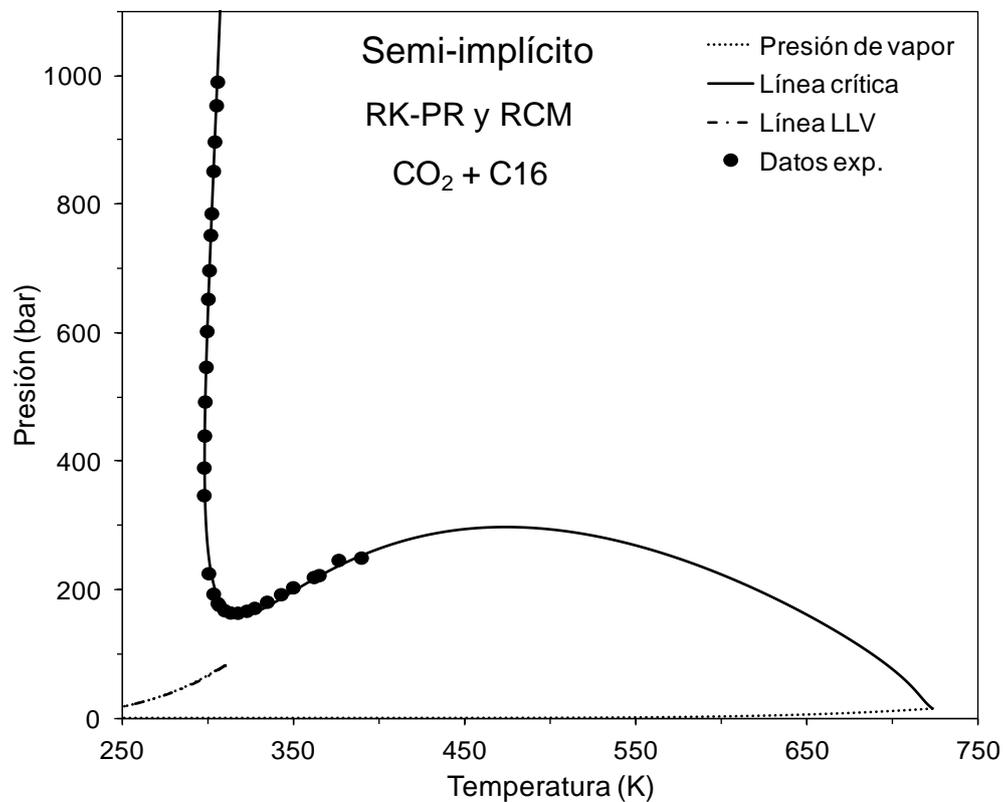


Figura 10.40. Línea crítica calculada con RK-PR y los parámetros obtenidos con el enfoque semi-implícito (Tabla 10.34) para el sistema CO₂ + n-hexadecano. Referencia en Tabla 10.29.

Los valores de los parámetros de interacción obtenidos en el ajuste del sistema CO₂ + C16 (Tabla 10.34), se usaron como inicialización del re-ajuste del sistema CO₂ + C16 y el ajuste de los sistemas CO₂ + C14 y CO₂ + C19. Para el sistema CO₂ + C16, además de los datos experimentales de la Tabla 10.29 (puntos críticos) y la Tabla 10.31 (puntos de eq. bifásico) se adicionaron a la FO los datos experimentales de la Tabla 10.30 (UCEP experimental) y la Tabla 10.32 (puntos de equilibrio bifásico LL bajo condiciones de eq. LLV). Para los sistemas CO₂ + C14 y CO₂ + C19, se utilizaron los datos experimentales de la Tabla 10.29 (puntos críticos), la Tabla 10.30 (UCEP experimental) y la Tabla 10.32 (puntos de eq. LLV).

Se implementaron enfoques implícito y semi-implícito como en el caso del sistema metano + n-hexano (sección 10.2.2, ecs. 10.11 y 10.12, respectivamente), con la diferencia de que en estos casos, no se dispuso de las fracciones molares experimentales críticas ni de la fracción molar experimental en la fase crítica del UCEP (Tabla 10.30). Esto, implicó que estas variables quedasen totalmente libres en el proceso de optimización.

En la Tabla 10.35, se muestran los valores de los parámetros de interacción binarios, obtenidos con ambos enfoques y para diferentes sistemas.

Tabla 10.35. Valores de los parámetros de interacción obtenidos^(*), con el correspondiente valor de la FO para el sistema CO₂ + n-alcano con la EdE RK-PR y RCM. $T_{112}^* = 300$ K y $T_{122}^* = 600$ K. CN: número de carbono del alcano.

Enfoque	CN	k_{112}^∞	k_{122}^∞	k'_{112}	k'_{122}	l_{112}	l_{122}	FO
Implícito	14	0.3781	0.2263	-0.3645	-0.5361	0.0791	0.1088	0.0026
	16	0.1963	-0.0006	-0.3094	-0.4222	0.0925	0.1069	0.0019
	19	0.1548	0.2736	-0.4098	-0.6621	0.1199	0.2028	0.0013
Semi-implícito	14	0.2998	0.1773	-0.3170	-0.4939	0.0772	0.0805	0.0031
	16	0.2295	0.3892	-0.2826	-0.6612	0.0687	0.0062	0.0384
	19	0.1482	0.1986	-0.4102	-0.6223	0.1204	0.2056	0.0019

^(*) Este ajuste se hizo con los datos experimentales de la Tabla 10.29, la Tabla 30, la Tabla 31 y la Tabla 32.

Se puede observar en la Tabla 10.35, que se obtuvieron resultados diferentes si se compara ambos enfoques en todos los casos. Esto, puede explicarse, considerando que las RCM son de mayor flexibilidad y, por lo tanto, es posible encontrar más de una solución, es decir, más de un set de valores de parámetros correspondientes a valores muy parecidos de la FO.

En la Figura 10.41, se muestran las líneas críticas computadas con RK-PR con los valores de los parámetros de interacción de la Tabla 10.35, en el plano P-T, para los tres sistemas y se comparan con los valores experimentales. En general, se observa una buena reproducción del comportamiento experimental en todos los casos, excepto con el enfoque semi-implícito, para el sistema CO₂ + n-hexadecano, en donde se ve una sobreestimación de la dimensión de la región de inmiscibilidad líquido-líquido.

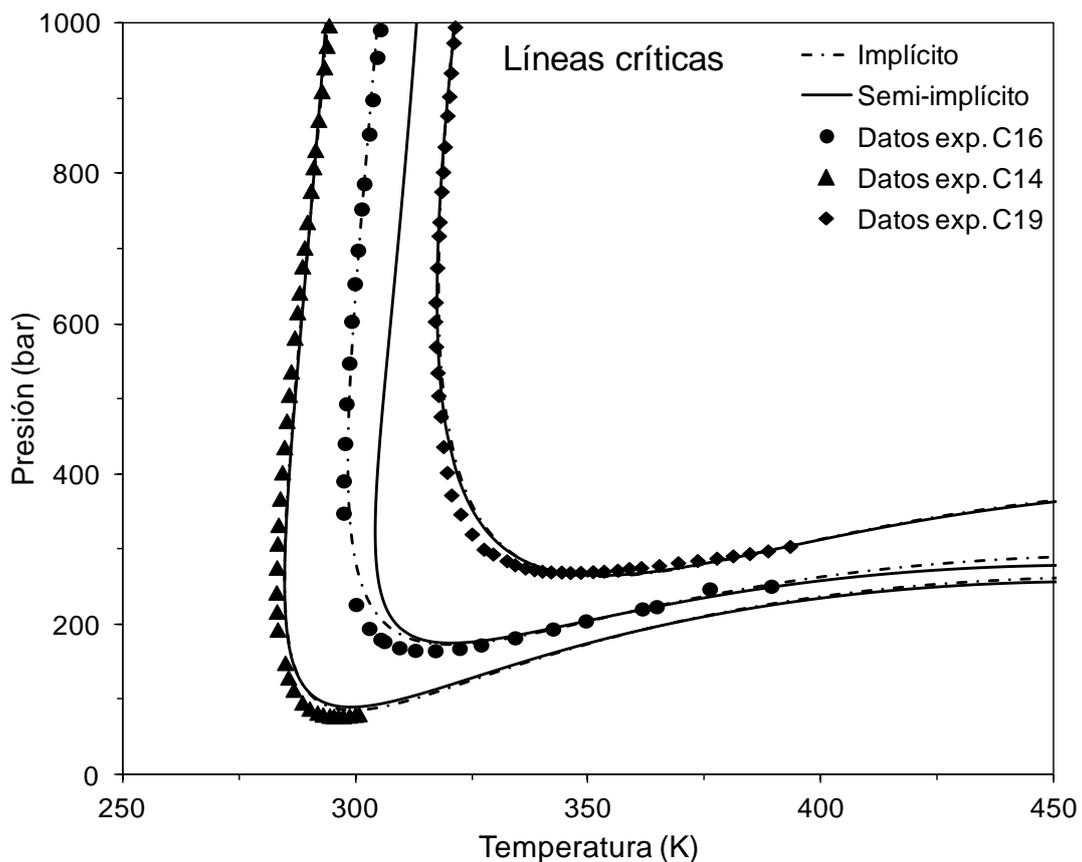


Figura 10.41. Líneas críticas, en el plano P-T, correspondientes a los sistemas CO₂ + n-alcano calculadas con RK-PR con parámetros obtenidos de la Tabla 10.35. Referencias en Tabla 10.29.

Por otro lado, en la Figura 10.42, se muestran las líneas LLV, en el plano T-x-y, para los tres sistemas binarios y se comparan con los valores experimentales. Aquí, los resultados son algo dispares. En el caso de C14, se observa una sobre estimación apreciable de la concentración de CO₂ en fase pesada a bajas temperaturas. En el caso de C16, se observa una buena reproducción del comportamiento experimental, excepto para el enfoque semi-implícito, para el cual se observa una sobreestimación de la concentración de CO₂ en la fase pesada. Para el caso de C19, se observa una aceptable reproducción del comportamiento de la fase pesada, aunque existe una subestimación importante de la concentración de CO₂ en la fase líquida liviana.

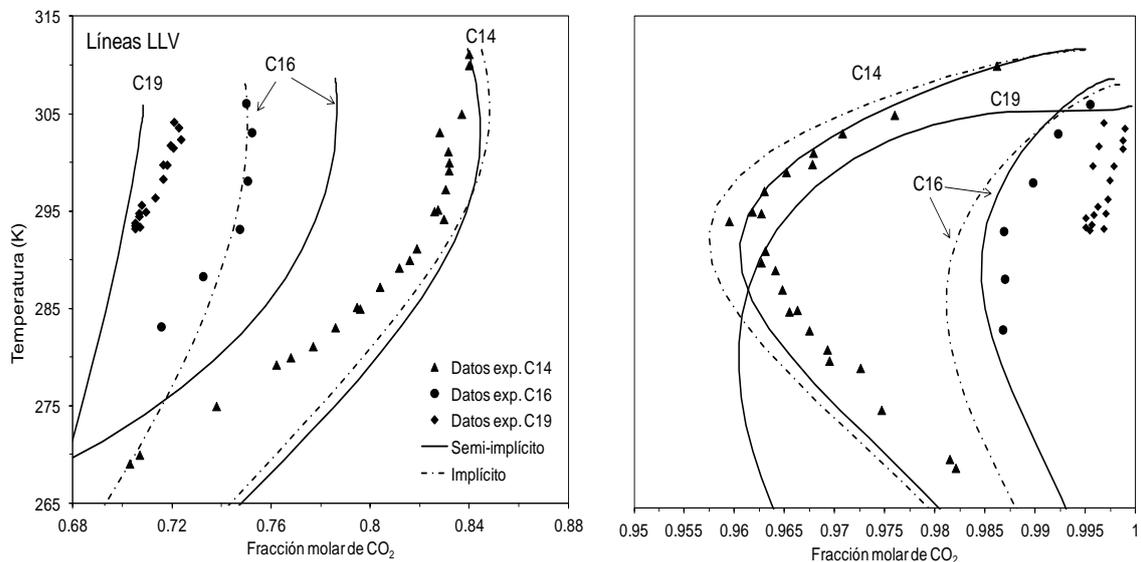


Figura 10.42. Líneas de equilibrio LLV, en el plano T-x-y, correspondientes a los sistemas CO₂ + n-alcano, calculadas con RK-PR y parámetros de la Tabla 10.35. Datos experimentales tomados de van der Steen y col. [109] (C14-C16) y Fall y col. [125]. Sólo se muestran las composiciones de las fases líquidas.

En la Figura 10.43 y la Figura 10.44, se muestran dos isoterma (T=313.2 K y 393.2 K), en el plano P-x-y, para el sistema CO₂ + n-hexadecano, correspondientes a los parámetros obtenidos con el primer ajuste (líneas continuas, Tabla 10.34) y con el segundo ajuste (líneas discontinuas, Tabla 10.35), en donde se puede notar la influencia de haber incluido puntos de equilibrio líquido-líquido (bajo condiciones de eq. LLV (Tabla 10.32) a bajas temperaturas.

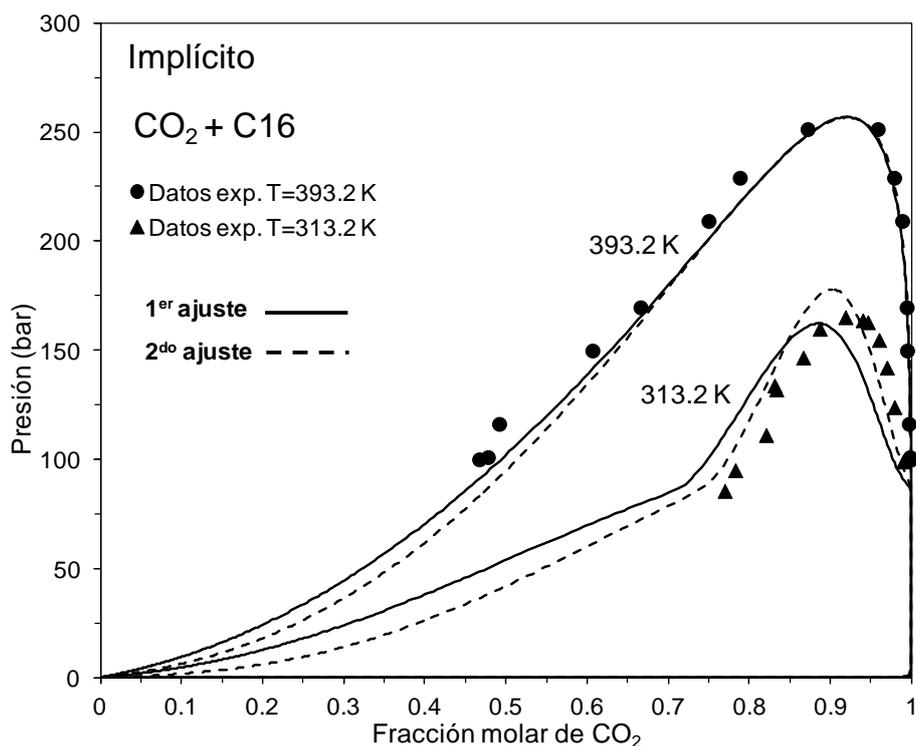


Figura 10.43. Isothermas de equilibrio fluido-fluido $T= 393.2\text{ K}$ y $T=313.2\text{ K}$, en el plano P-x-y, del sistema $\text{CO}_2 + \text{C16}$, calculadas con RK-PR con parámetros de interacción binarios obtenidos con el enfoque implícito. Líneas continuas: parámetros de la Tabla 10.34. Líneas discontinuas: parámetros de la Tabla 10.35. Referencias en Tabla 10.31.

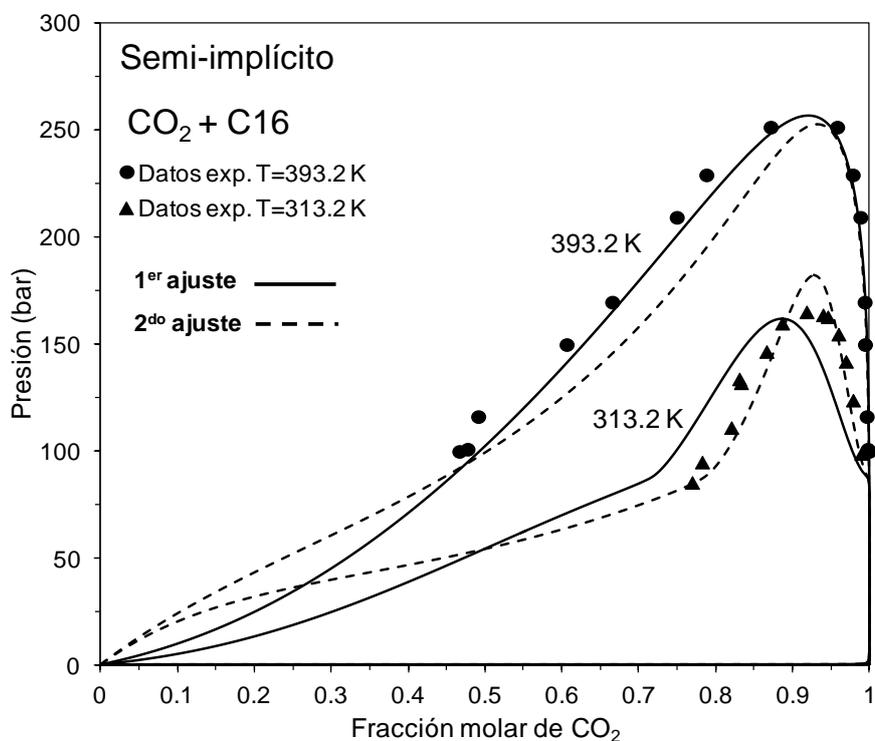


Figura 10.44. Isothermas de equilibrio fluido-fluido de $T= 393.2\text{ K}$ y $T=313.2\text{ K}$, en el plano P-x-y, del sistema $\text{CO}_2 + \text{C16}$ calculadas con RK-PR parámetros de interacción binarios obtenidos con el enfoque semi-implícito. Líneas continuas: parámetros de la Tabla 10.34. Líneas discontinuas: parámetros de la Tabla 10.35. Referencias en Tabla 10.31.

La Figura 10.43 corresponde a valores de parámetros binarios obtenidos aplicando el enfoque implícito, y la Figura 10.44 a los obtenidos con el enfoque semi-implícito. Por un lado, se aprecia para el 2° ajuste una mejora en la reproducción de la isoterma de $T=313.2$ K. Para el caso del enfoque implícito, el 2° ajuste mantiene una buena reproducción a $T=393.3$ K, mientras que, para el caso del ajuste semi-implícito, se observa a 393.2 K una subestimación de la dimensión de la región de líquido-vapor.

10.3 Conclusiones.

Los sistemas de ecuaciones que cuentan, entre sus variables, coordenadas de puntos clave combinadas con el cálculo de hiper-líneas, en las cuales se mantiene constante la reproducción exacta de cierto número de coordenadas clave (ej. Figura 10.11), resultan útiles, ya que, permiten estudiar de manera sistemática el comportamiento de los modelos, tanto a nivel cualitativo como a nivel cuantitativo. Por ejemplo, para el caso del sistema metano + n-hexano, ello permitió observar, por un lado, que los modelos y reglas de mezclado utilizadas, no permiten reproducir simultáneamente la P_{CPM} , T_{LCEP} y T_{UCEP} (Figura 10.12). Por otro lado, ello nos permitió observar también que los sets de valores de parámetros de interacción que más se acercan a reproducir la T_{UCEP} , manteniendo constante la reproducción de P_{CPM} y T_{LCEP} , generan un comportamiento de tipo IV (Figura 10.13), en el cual el UCEP correspondiente a la línea crítica L-L, está muy cercano al LCEP, y genera una línea LLV no deseada.

Por otro lado, los resultados presentados respecto a la estimación de parámetros en EsdE con reglas de mezclado apropiadas y utilizando enfoques de tipo implícito y semi-implícito, es decir, enfoques menos convencionales (sobre todo el enfoque implícito), han demostrado tener un considerable potencial, ya que, no presentaron problemas de convergencia y, en general, se lograron resultados aceptables en cuanto a la reproducción del comportamiento de fases para sistemas de distinto grado de asimetría. Por ejemplo, los valores finales de los parámetros de interacción de reglas de mezclado cuadráticas dependientes de temperatura en los sistemas metano + n-alcano, se obtuvieron sin que se hayan presentado problemas de convergencia a pesar de las numerosas inicializaciones diferentes consideradas.

Para los casos de los sistemas $\text{CO}_2 + \text{n-alcano}$ y agua + n-alcano, si bien, los enfoques implementados mostraron gran robustez en cuanto a convergencia, fue necesario implementar estrategias de ajuste diferentes a la estrategia considerada en el Capítulo 1, en la cual se pretendía incluir en la FO puntos clave con condiciones de extremo local. Por la experiencia adquirida en el desarrollo de esta tesis, se concluyó, en principio, que este tipo de puntos clave genera un incremento en el número de mínimos locales en la FO. También influye en el incremento del número de mínimos locales por un lado, el modelo utilizado para los sistemas $\text{H}_2\text{O} + \text{n-alcano}$ y $\text{CO}_2 + \text{n-alcano}$, esto es, reglas cúbicas de mezclado las cuales presentan mayor flexibilidad y por lo tanto deben manejarse con mayor precaución. Otro factor influyente, está relacionado con los sistemas considerados, es decir, la mayor asimetría que presentan los sistemas $\text{H}_2\text{O} + \text{n-alcano}$ y $\text{CO}_2 + \text{n-alcano}$.

CAPÍTULO 11

Conclusiones y trabajo a futuro

11.1 Conclusiones

En esta tesis se abordaron diferentes temáticas relacionadas con el comportamiento de fases fluidas en sistemas binarios asimétricos, el cual es fundamental en diversas aplicaciones de la ingeniería química.

El objetivo principal fue desarrollar estrategias de parametrizado utilizando modelos termodinámicos apropiados, esto es, modelos tipo Ecuación de Estado, considerando sistemas de alta asimetría, con una metodología de ajuste de parámetros no convencional que tuviera en cuenta puntos clave de equilibrio y que permitiera minimizar el nivel de intervención por parte del usuario. Los puntos clave incluyeron puntos de equilibrio bifásico y trifásico, puntos críticos y críticos terminales y también puntos como los mencionados anteriormente, pero imponiendo, además de las ecuaciones que los definen, condiciones de extremo local, por ejemplo, la condición de extremo local en presión en una línea crítica (CPM y/o CPm).

Para poder llegar a implementar estrategias de parametrizado como las mencionadas en el párrafo anterior, fue necesario considerar tres aspectos fundamentales del comportamiento entre fases: 1) Estudio de la fenomenología del comportamiento entre fases, en particular en sistemas de alta no idealidad; 2) Desarrollo de herramientas matemáticas para obtener condiciones especiales de equilibrio e implementación de algoritmos de cálculo de hiper-líneas de equilibrio; 3) Estudio y análisis de enfoques de optimización empleados en la literatura y estudio, análisis y desarrollo de enfoques de optimización propios.

En relación con el aspecto 1) (“Estudio de la fenomenología del comportamiento entre fases, en particular en sistemas de alta no idealidad”), en una primera parte (Capítulo 2), se describió el comportamiento global de fases en sistemas binarios fluido-fluido, según la clasificación de Scott y van Konynenburg [41]. También se explicó brevemente (Capítulo 2) la evolución del comportamiento de fases de sistemas binarios conteniendo un n-alcano al aumentar el número de carbono del n-alcano, esto es, al aumentar la asimetría, para tres series homólogas de gran interés, en general tanto a nivel académico como a nivel industrial, y de particular interés en esta tesis, en el parametrizado de EsdE, esto es, metano (1) + n-alcano (2), CO₂ (1) + n-alcano (2) y agua (1) + n-alcano (2). Se consideró en más detalle la serie agua (1) + n-alcano (2), ya que esta presenta una transición particular denominada “transición de tipo IIIa a tipo IIIb” [45].

Por otro lado, en esta tesis se estudiaron dos tipos de fenómenos característicos del comportamiento entre fases en sistemas de alta no idealidad. El primer fenómeno tiene que ver con los puntos CCB, CCT y CCC (Capítulos 2, 5, 6 y 8). Primero se mostró (Capítulo 2) que estos puntos son extremos locales en diferentes envolventes de fases de equilibrio bifásico (por ejemplo, un punto CCT es un extremo local en temperatura en una isopleta). También se mostró (Capítulo 2) y luego se demostró en forma rigurosa (Capítulo 5), que un punto CCB (extremo local en presión en una isopleta) coexiste con un punto CCC_P (extremo local en composición en una isobara) y que un punto CCT coexiste con un punto CCC_T (extremo local en composición en una isoterma).

Se mostraron resultados del cómputo de hiper-líneas CCB y CCT para los sistemas propano (1) + n-octano (2) y CO₂ (1) + n-hexadecano (2) (Capítulo 8), representativos de los comportamientos tipo I y tipo III [41], dando una descripción de la topología de las mismas. En el caso de comportamiento tipo III se mostró que existen 2 líneas CCB y 2 líneas CCT independientes entre sí.

El segundo fenómeno tiene que ver con los denominados comportamientos “Retrógrado” (CR), “Retrógrado Dual” (CR2) y “Doble Retrógrado” (CDR) (Capítulos 2 y 9). En base a conceptos tomados de la literatura y propios, se desarrolló una descripción de los diferentes tipos de Comportamiento Retrógrado estudiados en esta tesis: CR_xT, CDR_xT, CR2_xT, CR_xP, CDR_xP y CR2_xP. Se puede observar que los diferentes tipos de Comportamiento Retrógrado están relacionados con la existencia de uno o más extremos locales en isopletas, isotermas e isobaras.

Se mostraron y analizaron los resultados del cálculo de hiper-líneas CCT y CCB en la región de alta concentración de solvente para los sistemas CO_2 (1) + n-decano (2) (representativo de los comportamientos tipo I y II), lo cual corresponde a CR en ausencia del equilibrio LLV (Capítulo 9). Se mostraron además resultados del cálculo de hiper-líneas CCT y CCB en la región de alta concentración del solvente para el sistema CO_2 (1) + n-hexadecano (2) (tipo III) y metano (1) + n-hexano (2) (IV-V) los cuales presentan CR con interferencia del equilibrio LLV (Capítulo 9).

En relación con el aspecto 2) (“Desarrollo de herramientas matemáticas para obtener condiciones especiales de equilibrio e implementación de algoritmos de cálculo de hiper-líneas de equilibrio”), se desarrolló una metodología general (Capítulo 5), basada en derivación implícita [42], para obtener de una manera simple las condiciones que definen un extremo local en una hiper-línea de equilibrio. Con esta metodología, además, se puede demostrar en forma rigurosa la coexistencia de pares de extremos locales en distintos planos de corte de las superficies de equilibrio entre fases, estableciendo una forma sencilla de determinar dichas coexistencias.

Esta herramienta matemática permitió obtener las condiciones de extremo local en diversas líneas de equilibrio binario, como por ejemplo, isopletas (puntos CCB, CCT), líneas críticas (puntos CPM, CPm, Tm) y líneas LLV (punto y_{1mLLV}).

La metodología desarrollada tiene un alcance general, es decir, se puede aplicar a cualquier tipo de hiper-línea existente en un espacio multidimensional, lo que demuestra su potencial como herramienta matemática para el estudio de diversos temas, como por ejemplo, hiper-líneas en sistemas en equilibrio fluido-fluido ternarios.

Se desarrolló un Método de Continuación Numérica (MCN) para el cómputo de hiper-líneas de equilibrio CCB y CCT (Capítulo 6) y un MCN no descrito en esta tesis para el cómputo de hiper-líneas como las mostradas en el Capítulo 10 (ver por ejemplo Figura 10.12). Las hiper-líneas del Capítulo 10 existen en un espacio multidimensional que involucra tanto a variables medibles como presión, temperatura, composición y volumen molar, como a los parámetros de interacción, los cuales también varían a lo largo de la hiper-línea.

Uno de los objetivos de computar las hiper-líneas CCB y CCT, fue introducirnos en el estudio de puntos de equilibrio con naturaleza de extremo local que luego fueron considerados en el parametrizado de EsdE. El estudio de extremos locales del equilibrio

entre fases fluidas redundó en contribuciones en temáticas más allá del parametrizado de EsdE, esto es, la descripción de las topologías de líneas CCB y CCT, la detección de los fenómenos de CR, CR2 y CDR y la cuantificación de la capacidad límite de reproducción por parte de un modelo de coordenadas clave (algunas correspondientes a extremos locales. Ver Capítulo 10).

Los Métodos de Continuación Numérica han demostrado una gran robustez en el cómputo de hiper-líneas altamente no lineales. Un buen ejemplo de esto, se puede apreciar particularmente en el Capítulo 9 (CR y CDR), para el cómputo de hiper-líneas CCB y CCT en la región de alta concentración de solvente.

Con respecto al aspecto 3) (“Estudio y análisis de enfoques de optimización empleados en la literatura y estudio, análisis y desarrollo de enfoques de optimización propios”), se describieron brevemente los modelos de Ecuaciones de Estado (EsdE) utilizados en esta tesis (Capítulo 3). Además, se introdujeron los enfoques de optimización existentes en la literatura y otros propios, para la estimación de parámetros de modelos tipo EsdE, esto es, los enfoques implícito, semi-implícito y explícito (Capítulo 4). En relación a esto, se estableció una forma sistemática de plantear los diferentes enfoques de optimización, la cual permitió englobarlos dentro de un análisis unificado, en el que se determina, el número de grados de libertad del problema y cuáles son las variables de optimización (Capítulo 4). Por otro lado, se introdujo el enfoque GPBA [12] (Capítulo 4). Este enfoque propone utilizar a las ecuaciones de estado como herramientas semi-predictivas. Para esto, se selecciona una limitada cantidad de puntos experimentales claves del Diagrama Global de Fases [12, 22, 85]. Se consideraron (Capítulo 7): A) La definición y clasificación de puntos clave [22] y B) La parametrización por reproducción exacta de coordenadas clave o por estimación de parámetros vía optimización. Esto último se hizo con base en el Capítulo 4, sección 4.2.4.

Se mostraron resultados de parametrización aplicando enfoques implícito y semi-implícito a sistemas binarios de las serie metano (1) + n-alcano (2), CO₂ (1) + n-alcano (2) y agua (1) + n-alcano (2) (Capítulo 10).

En general, se observó un muy buen desempeño de los enfoques implícito y semi-implícito, en cuanto a robustez y también en cuanto la reproducción del comportamiento experimental. Según nuestro conocimiento, el enfoque totalmente implícito no había

sido utilizado previamente en la literatura del equilibrio entre fases, considerado en amplios rangos de condiciones.

Más sucintamente, parte de esta tesis son las conclusiones siguientes:

- Un dado extremo local de una hiper-línea de equilibrio entre fases fluidas coexiste con otro correspondiente a otro corte de las superficies termodinámicas.
- Para mezclas binarias es posible condensar en un único gráfico toda la información sobre extremos locales en presión (CCB), para todas las isopleas posibles, para una dada combinación modelo más valores de parámetros del mismo.
- Como la conclusión previa pero para extremos locales en temperatura (CCT).
- Para mezclas binarias toda la información sobre comportamientos retrógrados CR, CR2 y CDR, también puede ser condensada en un único gráfico.
- Las reglas cúbicas de mezclado permiten reproducir un mayor número de coordenadas experimentales clave de equilibrio entre fases, en comparación con otros modelos [85].
- Las condiciones obtenidas vía derivación implícita, para extremos locales del equilibrio entre fases son de utilidad tanto en la reproducción exacta de coordenadas clave como, en principio, en el ajuste de parámetros.
- El cálculo de hiper-líneas a lo largo de las cuales se mantiene satisfecha la reproducción exacta de cierto número de coordenadas clave, permite establecer la aproximación máxima posible entre un modelo e información experimental distinta a aquella que se reproduce exactamente.
- El enfoque totalmente implícito de estimación de parámetros puede ser de gran utilidad en el ajuste de modelos termodinámicos.

11.2 Trabajo a futuro

Con base en los resultados obtenidos y la experiencia ganada en esta tesis, proponemos las siguientes líneas de trabajo a futuro:

- Uso de mejores Métodos de Continuación Numérica (MCN) en donde se utilice a la “longitud de arco” (ó “pseudo-longitud de arco”) como variable independiente. Esta variable tiene la ventaja de ser monotónicamente creciente a lo largo de la hiper-línea a ser calculada y, por lo tanto, especificar su valor es siempre adecuado. Además, se propone estudiar variantes de “correctores” [42] (métodos para converger a un punto) y de “predictores” [42] (métodos para predecir el siguiente punto).
- Desarrollar algoritmos de cálculo, basados en los MsCN, de líneas isopleto-isocóricas multifásicas de sistemas asimétricos. Esto permitirá implementar el ajuste de parámetros a partir de datos experimentales obtenidos a volumen y composición globales constantes [127].
- Incorporación de un test de estabilidad al cálculo de hiper-líneas CCB y CCT. Esto, permitirá determinar qué tramos de las hiper-líneas CCB y CCT son globalmente inestables y posibilitará profundizar los estudios sobre el comportamiento global de fases de sistemas binarios en los cuales interfiere el equilibrio LLV, es decir, en comportamientos tipo IV, V y III.
- En relación al ítem anterior, profundizar el estudio del fenómeno de CR y CDR en sistemas tipo IV, V y III, es decir, con interferencia del equilibrio LLV.
- Estudiar de forma más rigurosa y sistemática la evolución del CR, CR₂ y CDR en series homólogas de interés (por ejemplo, metano + n-alcano, CO₂ + n-alcano, etano + n-alcano, etc.). Esto se puede hacer, derivando las condiciones que definen el umbral del CDR potencial, es decir, obtener por derivación implícita la condición de derivada segunda de un extremo local, cuyo valor define si se trata de un máximo local, mínimo local ó punto de inflexión (vertical u horizontal. Ver Figuras 9.4 y 9.11). Como vimos en el Capítulo 9, los puntos de inflexión vertical u horizontal marcan la insipiencia del CDR potencial. Luego, se puede calcular una hiper-línea de puntos de inflexión (vertical u horizontal) que dependa del número de carbono de n-alcano. De esta forma se podrían

establecer los límites de existencia del CDR potencial en forma automatizada, para una dada combinación de modelo y valores de sus parámetros, aplicados a una dada serie homóloga. Un trabajo que aplica una metodología análoga a la propuesta aquí, es el de Bidart y col. [54], quienes analizan para la serie agua + n-alcano la relación entre el fenómeno de barotropía y la transición de tipo IIIa a tipo IIIb.

- Realizar, considerando la incertidumbre en la información experimental, un estudio comparativo riguroso de las variantes implícita, semi-implícita y explícita ajuste de parámetros de modelos termodinámicos del tipo Ecuación de Estado, que permitan obtener, tales variantes, la incertidumbre en los parámetros ajustados.
- Extender el trabajo previo al caso de equilibrios que involucren fases sólidas y fluidas, y al caso de sistemas ternarios.
- Estudiar alternativas robustas para evitar la solución trivial en los enfoques de optimización implementados.
- Incorporar restricciones de desigualdad que eviten la optimización caiga en soluciones inconsistentes.
- Estudiar con mayor profundidad la flexibilidad de los modelos termodinámicos considerados en esta tesis y la de otros, usando como herramienta el cálculo de las hiper-líneas como las mostradas en el Capítulo 10.
- Estudiar las denominadas “homotopías” [42] como herramientas para la reproducción de coordenadas clave. Estas homotopías son métodos de continuación que introducen una variable adicional (habitualmente denominada lambda “ λ ”) que varía entre cero y uno. Cuando λ vale cero, la solución se conoce exactamente por ser extraída del propio modelo. Cuando λ vale uno, se consigue arribar a la solución buscada (reproducción de coordenadas experimentales).
- Mejoramiento de los algoritmos de cálculo de líneas críticas y LLV del software GPEC [13, 17-19].

NOMENCLATURA

Lista de Símbolos y Acrónimos

<i>adj</i>	Matriz adjunta
CCB	Criocondenbar
CCC	Criocondencomp
CCC _P	Criocondencomp a P =constante
CCC _T	Criocondencomp a T =constante
CCT	Criocondenterm
CDR	Comportamiento Doble Retrógrado
CDR _{xP}	Comportamiento Doble Retrógrado a composición constante y a presión constante
CDR _{xT}	Comportamiento Doble Retrógrado a composición constante y a temperatura constante
CEP	Punto crítico terminal (critical end point)
CR	Comportamiento Retrógrado
CR2	Comportamiento Retrógrado Dual
CR2 _{xP}	Comportamiento Retrógrado Dual a composición constante y a presión constante
CR2 _{xT}	Comportamiento Retrógrado Dual a composición constante y a temperatura constante
CR _{xP}	Comportamiento Retrógrado a composición constante y a presión constante
CR _{xT}	Comportamiento Retrógrado a composición constante y a temperatura constante

Det	Determinante de una matriz
EdE	Ecuación de Estado
EdE-VdW	Ecuaciones de Estado de la familia de Van der Waals
<i>FO</i>	function objetivo
<i>GL</i>	número de grados de libertad
GPBA	Global Phase Behaviour Approach (enfoque de Comportamiento Global de Fases)
GPD	Diagrama Global de Fases (Global Phase Diagrams)
LCEP	Punto crítico terminal inferior (lower critical end point)
LL	Líquido-líquido
LLLV	Líquido-líquido-líquido-vapor
LLV	Líquido-líquido-vapor
LV	Líquido-vapor
MCN	Método de Continuación Numérica
<i>NEB</i>	número de puntos de equilibrio bifásico binario experimentales
<i>NPC</i>	número de puntos críticos binarios experimentales
PCCP	punto crítico de compuesto puro (Capítulos 6 y 8)
PCMaxL	punto de Presión crítica máxima local (Capítulos 6 y 8)
PCMinL	punto de Presión crítica mínima local (Capítulos 6 y 8)
PR	Peng-Robinson
RK-PR	Redlich-Kwong-Peng-Robinson
RMC	Reglas de mezclado cúbicas
RMQ	Reglas de mezclado cuadráticas
SRK	Soave-Redlich-Kwong

TCMinL	Punto de Temperatura crítica mínima local (Capítulos 6 y 8)
UCEP	punto crítico terminal superior (upper critical end point)
VdW	Van der Waals
a	parámetro atractivo en ESDÉ cúbicas
A^{res}	energía residual de Helmholtz
b	co-volumen
CPM	punto crítico de máxima presión local a lo largo de una línea crítica
CPm	punto crítico de mínima presión local a lo largo de en una línea crítica
$CP_{T=fija}$	presión crítica experimental a temperatura experimental fija ó especificada
$CT_{P=fija}$	temperatura crítica experimental a presión experimental fija ó especificada
\bar{F}	vector de funciones
F	función genérica
f_i	fugacidad del compuesto i
G	función de especificación
G_{5q}	función de especificación relacionada con la variable identificada con el índice “ q ”
h	Función que define relación $PvTz$, impuesta por la EDE seleccionada
J	matriz jacobiana
k_{ij}	parámetro de interacción atractivo en RMQ
k_{ijk}	parámetro de interacción atractivo en RMC

l_{ij}	parámetro de interacción repulsivo en RMQ
l_{ijk}	parámetro de interacción repulsivo en RMC
n	número total de variables (Capítulo 4 y Capítulo 7)
\bar{n}	vector de fracciones molares
N_{ec}	número de ecuaciones por punto (Capítulo 4 y Capítulo 7)
N_p	número de puntos experimentales que se quieren ajustar (Capítulo 4 y Capítulo 7)
N_{param}	número de parámetros de interacción (Capítulo 4 y Capítulo 7)
N_{var}	número de variables (excluyendo los parámetros de interacción) que describen un punto de equilibrio (Capítulo 4 y Capítulo 7)
p	número total de ecuaciones
P	presión absoluta
$\rightarrow \text{o} -$	Aparecen sobre una variable para indicar que la misma es un vector
Q	factor de peso en un término de una función objetivo
R	constante universal de los gases
T	temperatura absoluta
T_m	extremo local en temperatura en una línea crítica
\bar{u}	vector de parámetros de interacción
v	volumen molar
y_{lmLLV}	extremo local (en una hiper-línea de equilibrio LLV) en la fracción molar de un componente en fase vapor
x_i, y_i, z_i, w_i	fracciones molares del componente i en distintas fases
\bar{X}	vector de variables
X	variable genérica

Sub-índices

<i>C</i>	propiedad crítica
<i>CC</i>	condición crítica
<i>EB</i>	equilibrio binario
<i>i</i>	número de dato experimental
<i>Red</i>	Indica que es la matriz reducida
<i>Spec</i>	especificada
<i>x</i>	fase líquida
<i>y</i>	fase vapor
<i>w</i>	fase incipiente
<i>z</i>	fase saturada

Super-índices

<i>Calc</i>	valor calculado con un determinado modelo
<i>Exp</i>	valor experimental de la variable
<i>(q,l)</i>	Indica que se mantiene constante la variable “ <i>q</i> ” y la variable “ <i>l</i> ” es la variable independiente, la cual varía en un dado rango
<i>PC</i>	punto crítico
<i>sol</i>	Solución
*	variable escalada logarítmicamente

Letras griegas

σ (sub-índice)	Indica que se mantiene constante la condición de equilibrio bifásico, o de criticidad, o de equilibrio LLV, etc
α	Identifica a una fase fluida
β	Identifica a una fase fluida
δ_1	tercer parámetro de la EdE RK-PR
ω	factor acéntrico
∂	Operador para la primera derivada parcial
∂^2	Operador para la segunda derivada parcial
δ	densidad molar

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E. Brignole, S. Pereda, Phase Equilibrium Engineering, Elsevier, 2013.
- [2] Models for Thermodynamics and Phase Equilibria Calculations, Stanley I. Sandler, New York, 1994.
- [3] G. Soave, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, Chemical Engineering Science, 27 (1972) 1197-1203.
- [4] D.Y. Peng, D.B. Robinson, A new two-constant equation of state, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 15 (1976) 59-64.
- [5] S. Skjold-Jørgensen, P. Rasmussen, A. Fredenslund, On the concentration dependence of the UNIQUAC/UNIFAC models, Chemical Engineering Science, 37 (1982) 99-111.
- [6] S. Skjold-Jørgensen, P. Rasmussen, A.A. Fredenslund, On the temperature dependence of the UNIQUAC/UNIFAC models, Chemical Engineering Science, 35 (1980) 2389-2403.
- [7] S.B. Rodriguez-Reartes, EQUILIBRIO ENTRE FASES SOLIDAS Y FLUIDAS EN MEZCLAS ASIMÉTRICAS, in, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, 2010, pp. 346.
- [8] S.B. Rodriguez-Reartes, M. Cismondi, E. Franceschi, M.L. Corazza, J.V. Oliveira, M.S. Zabaloy, High-pressure phase equilibria of systems carbon dioxide + n-eicosane and propane + n-eicosane, Journal of Supercritical Fluids, 50 (2009) 193-202.
- [9] S.B. Rodriguez-Reartes, M. Cismondi, M.S. Zabaloy, Modeling Approach for the High Pressure Solid-Fluid Equilibrium of Asymmetric Systems, Industrial & Engineering Chemistry Research, 50 (2011) 3049-3059.
- [10] S.B. Rodriguez-Reartes, M. Cismondi, M.S. Zabaloy, Computation of solid-fluid-fluid equilibria for binary asymmetric mixtures in wide ranges of conditions, The Journal of Supercritical Fluids, 57 (2011) 9-24.
- [11] Equations of State for Fluids and Fluids Mixtures. Part I, J.V. Sengers, R.F. Kayser, C.J. Peters, H.J. White, Jr., Amsterdam, 2000.
- [12] M. Cismondi, INGENIERIA DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES: DIAGRAMAS GLOBALES Y MODELADO DE MEZCLAS ASIMÉTRICAS CON CO₂, in, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 2006.
- [13] M. Cismondi, Nuñez, D. N., Zabaloy, M. S., Brignole, E. A., Michelsen, M. L., Mollerup, J. M. , GPEC: A Program for Global Phase Equilibrium Calculations in Binary Systems. , in: EQUIFASE 2006: VII Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design, Morelia, Michoacán, México. , 2006.

- [14] M. Cismondi, Mollerup, J., Zabaloy, M. S. , Performance of Cubic Mixing Rules on the Description of High Pressure Fluid Phase Equilibria, in: 1st Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids PROSCIBA 2007, Foz do Iguazú, Brazil, 2007.
- [15] M. Cismondi, Gaitán, M., www.gpec.efn.uncor.edu GPEC (Global Phase Equilibrium Calculations), in: M.S. Zabaloy, Brignole, E. A. (Ed.), Bahía Blanca and Córdoba, 2010.
- [16] M. Cismondi, E.A. Brignole, J. Mollerup, Rescaling of three-parameter equations of state: PC-SAFT and SPHCT, Fluid Phase Equilibria, 234 (2005) 108-121.
- [17] M. Cismondi, M. Michelsen, Automated calculation of complete Pxy and Txy diagrams for binary systems, Fluid Phase Equilibria, 259 (2007) 228-234.
- [18] M. Cismondi, M.L. Michelsen, Global phase equilibrium calculations: Critical lines, critical end points and liquid-liquid-vapour equilibrium in binary mixtures, The Journal of Supercritical Fluids, 39 (2007) 287-295.
- [19] M. Cismondi, M.L. Michelsen, M.S. Zabaloy, Automated generation of phase diagrams for binary systems with azeotropic behavior, Industrial and Engineering Chemistry Research, 47 (2008) 9728-9743.
- [20] M. Cismondi, J. Mollerup, Development and application of a three-parameter RK-PR equation of state, Fluid Phase Equilibria, 232 (2005) 74-89.
- [21] M. Cismondi, J. Mollerup, E.A. Brignole, M.S. Zabaloy, Modeling the high-pressure phase equilibria of carbon dioxide-triglyceride systems: A parameterization strategy, Fluid Phase Equilibria, 281 (2009) 40-48.
- [22] M. Cismondi, J.M. Mollerup, M.S. Zabaloy, Equation of state modeling of the phase equilibria of asymmetric CO₂ + n-alkane binary systems using mixing rules cubic with respect to mole fraction, Journal of Supercritical Fluids, 55 (2010) 671-681.
- [23] M. Cismondi, S.B. Rodríguez-Reartes, J.M. Milanesio, M.S. Zabaloy, Phase equilibria of CO₂ + n-alkane binary systems in wide ranges of conditions: Development of predictive correlations based on cubic mixing rules, Industrial and Engineering Chemistry Research, 51 (2012) 6232-6250.
- [24] G. Pisoni, Cismondi, M., Zabaloy, M.S., The Influence of Ternary Interaction Parameters on the Representation of the High-Pressure Fluid Phase Equilibria of Ternary Systems in: C.G. Pereira, Chiavone-Filho, O. (Ed.) II Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids (PROSCIBA 2010), Natal, Brazil, 2010.
- [25] G. Pisoni, M. Cismondi, L. Cardozo-Filho, M.S. Zabaloy, Generation of characteristic maps of the fluid phase behavior of ternary systems, Fluid Phase Equilibria, 362 (2014) 213-226.
- [26] G. Pisoni, M. Cismondi, L. Cardozo-Filho, M.S. Zabaloy, Critical end line topologies for ternary systems, The Journal of Supercritical Fluids, 89 (2014) 33-47.

- [27] G.O. Pisoni, Rodriguez-Reartes S.B., Cismondi, M., Zabaloy, M.S., Calculation Of Critical Lines Of Ternary Systems, in: 25th ESAT, European Symposium on Applied Thermodynamics, Saint Petersburg, Russia, 2011.
- [28] I. Polishuk, Novel four-parameter EOS with temperature-independent parameters, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 9248-9256.
- [29] I. Polishuk, Generalized cubic equation of state adjusted to the virial coefficients of real gases and its prediction of auxiliary thermodynamic properties, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 10708-10717.
- [30] I. Polishuk, I. Kapry, M. Madar, Implementation of mathematica for development and application of EOS models. II: Derivation of the generalized expression for the fugacity coefficients of compounds in a mixture, *Chemical Engineering Communications*, 196 (2009) 448-453.
- [31] I. Polishuk, M. Katz, N. Pavlov, Prediction of phase equilibria in the systems carbon dioxide (1)-fatty acids (2) by two cubic EOS models and classical mixing rules without binary adjustable parameters, *Fluid Phase Equilibria*, 289 (2010) 90-93.
- [32] I. Polishuk, R.P. Stateva, J. Wisniak, H. Segura, Prediction of high-pressure phase equilibria using cubic EOS: What can be learned?, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 80 (2002) 927-942.
- [33] I. Polishuk, R.P. Stateva, J. Wisniak, H. Segura, Simultaneous prediction of the critical and sub-critical phase behavior in mixtures using equations of state IV. Mixtures of chained n-alkanes, *Chemical Engineering Science*, 59 (2004) 633-643.
- [34] I. Polishuk, J.H. Vera, A novel EOS that combines van der waals and dieterici potentials, *AIChE Journal*, 51 (2005) 2077-2088.
- [35] I. Polishuk, J.H. Vera, A novel equation of state for the prediction of thermodynamic properties of fluids, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 5977-5984.
- [36] I. Polishuk, J. Wisniak, H. Segura, Novel approach for defining parameters in a four-parameter EOS, *Chemical Engineering Science*, 55 (2000) 5705-5720.
- [37] I. Polishuk, J. Wisniak, H. Segura, Simultaneous prediction of the critical and sub-critical phase behavior in mixtures using equation of state I. Carbon dioxide-alkanols, *Chemical Engineering Science*, 56 (2001) 6485-6510.
- [38] I. Polishuk, J. Wisniak, H. Segura, Estimation of phase behavior in mixtures of CO₂ and C_{20+n}-Alkanes using predictive EOS models, *Physics and Chemistry of Liquids*, 41 (2003) 623-637.
- [39] I. Polishuk, J. Wisniak, H. Segura, Simultaneous prediction of the critical and sub-critical phase behavior in mixtures using equations of state III. Methane-n-alkanes, *Chemical Engineering Science*, 58 (2003) 4363-4376.

- [40] R. Privat, R. Gani, J.-N. Jaubert, Are safe results obtained when the PC-SAFT equation of state is applied to ordinary pure chemicals?, *Fluid Phase Equilibria*, 295 (2010) 76-92.
- [41] R.L. Scott, P.H. Van Konynenburg, Static properties of solutions: Van der Waals and related models for hydrocarbon mixtures, *Discussions of the Faraday Society*, 49 (1970) 87-97.
- [42] R. Seydel, *Practical Bifurcation and Stability Analysis*, Third ed., Springer, New York, 2010.
- [43] P. Englezos, G. Bygrave, N. Kalogerakis, Interaction Parameter Estimation in Cubic Equations of State Using Binary Phase Equilibrium and Critical Point Data†, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37 (1998) 1613-1618.
- [44] P. Englezos, N. Kalogerakis, *Applied Parameter Estimation for Chemical Engineers*, Marcel Dekker, New York, 2001.
- [45] E. Brunner, Fluid mixtures at high pressures IX. Phase separation and critical phenomena in 23 (n-alkane + water) mixtures, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 22 (1990) 335-353.
- [46] J.P. O'Connell, J.M. Haile, *THERMODYNAMICS: Fundamentals for Applications*, Cambridge University Press, New York, 2005.
- [47] J.D. van der Waals, Over de continuïteit van den gas- en vloeistoftoestand., in, Leiden University, 1873.
- [48] U.K. Deiters, T. Kraska, *High-Pressure Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, 2012.
- [49] H.J. van der Kooi, E. Flöter, T.W.d. Loos, High-pressure phase equilibria of $\{(1-x)\text{CH}_4+x\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3\}$, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 27 (1995) 847-861.
- [50] E. Flöten, T.W. de Loos, J. de Swaan Arons, Hyperbaric reservoir fluids: High-pressure phase behavior of asymmetric methane +n-alkane systems, *International Journal of Thermophysics*, 16 (1995) 185-194.
- [51] I. Polishuk, J. Wisniak, H. Segura, Prediction of the critical locus in binary mixtures using equation of state: I. Cubic equations of state, classical mixing rules, mixtures of methane-alkanes, *Fluid Phase Equilibria*, 164 (1999) 13-47.
- [52] M. Cismondi Duarte, M.V. Galdo, M.J. Gomez, N.G. Tassin, M. Yanes, High pressure phase behavior modeling of asymmetric alkane+alkane binary systems with the RKPR EOS, *Fluid Phase Equilibria*, 362 (2014) 125-135.
- [53] D.J. Fall, K.D. Luks, Liquid-liquid-vapor phase equilibria of the binary system carbon dioxide + n-tridecane, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 30 (1985) 276-279.
- [54] C. Bidart, H. Segura, J. Wisniak, Phase equilibrium behavior in water (1) + n-alkane (2) mixtures, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 947-954.

- [55] J.M.H. Levelt Sengers, *How Fluids Unmix*, Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences, Amsterdam, 2002.
- [56] R. Dohrn, G. Brunner, High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1988-1993), *Fluid Phase Equilibria*, 106 (1995) 213-282.
- [57] J.M. Milanesio, R. Srivastava, J.C. Hassler, E. Kiran, Continuous Density Measurements and Volumetric Properties of Mixtures of Propane and n-Octane at High Pressures, in: 18th Symposium on Thermophysical properties, Boulder, Colorado, 2012.
- [58] R. Taraf, R. Behbahani, M. Moshfeghian, Direct Prediction of Cricondentherm and Cricondenbar Coordinates of Natural Gas Mixtures using Cubic Equation of State, *International Journal of Thermophysics*, 29 (2008) 1954-1967.
- [59] M.L. Michelsen, Saturation point calculations, *Fluid Phase Equilibria*, 23 (1985) 181-192.
- [60] Y.A. Abass, DETERMINATION OF CRICONDENTHERM, CRICONDENBAR AND CRITICAL POINTS OF NATURAL GASES USING ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS, in: Department of Energy and Mineral Engineering, The Pennsylvania State University, Pennsylvania, 2009, pp. 110.
- [61] M.A. Barrufet, P.T. Eubank, New physical constraints for fluid mixture equations of state and mixture combining rules, *Fluid Phase Equilibria*, 37 (1987) 223-240.
- [62] I. Wichterle, High pressure vapour-liquid equilibrium. I. Phenomenological description. Part 1, *Fluid Phase Equilibria*, 1 (1977) 161-172.
- [63] D.L. Katz, F. Kurata, RETROGRADE CONDENSATION, *Industrial & Engineering Chemistry*, 32 (1940) 817-827.
- [64] R.J.J. Chen, P.S. Chappelaar, R. Kobayashi, Dew-point loci for methane-n-butane binary system, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 19 (1974) 53-58.
- [65] R.J.J. Chen, P.S. Chappelaar, R. Kobayashi, Dew-point loci for methane-n-pentane binary system, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 19 (1974) 58-61.
- [66] J.L. Bischoff, R.J. Rosenbauer, K.S. Pitzer, The system NaCl-H₂O: Relations of vapor-liquid near the critical temperature of water and of vapor-liquid-halite from 300° to 500°C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50 (1986) 1437-1444.
- [67] S. Raeissi, C.J. Peters, On the phenomenon of double retrograde vaporization: multi-dew point behavior in the binary system ethane + limonene, *Fluid Phase Equilibria*, 191 (2001) 33-40.
- [68] S. Raeissi, C.J. Peters, Phase behaviour of the binary system ethane+limonene, *The Journal of Supercritical Fluids*, 22 (2002) 93-102.
- [69] S. Raeissi, J.C. Asensi, C.J. Peters, Phase behavior of the binary system ethane+linalool, *The Journal of Supercritical Fluids*, 24 (2002) 111-121.

- [70] S. Raeissi, C.J. Peters, Double retrograde vaporization in the binary system ethane + linalool, *Journal of Supercritical Fluids*, 23 (2002) 1-9.
- [71] S. Raeissi, C.J. Peters, Double retrograde vaporization in a multi-component system: ethane+orange peel oil, *The Journal of Supercritical Fluids*, 29 (2004) 69-75.
- [72] M.F. Alfradique, M. Castier, Effect of combining rules for cubic equations of state on the prediction of double retrograde vaporization, *Fluid Phase Equilibria*, 230 (2005) 1-8.
- [73] S. Raeissi, C.J. Peters, Simulation of double retrograde vaporization using the Peng-Robinson equation of state, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 35 (2003) 573-581.
- [74] S. Raeissi, C.J. Peters, Thermodynamic analysis of the phenomenon of double retrograde vaporization, *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 13771-13776.
- [75] U.K. Deiters, Some comments on the double retrograde vaporization, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 35 (2003) 583-589.
- [76] S. Espinosa, S. Raeissi, E.A. Brignole, C.J. Peters, Prediction of double retrograde vaporization: Transitions in binary mixtures of near critical fluids with components of homologous series, *Journal of Supercritical Fluids*, 32 (2004) 63-71.
- [77] E.H. Chimowitz, *Introduction to Critical Phenomena in Fluids*, Oxford University Press, New York, 2005.
- [78] M.L. Michelsen, J. Mollerup, *Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects*, 2nd ed., Tie-Line Publications, Holte, 2007.
- [79] J.R. Elliott, C.T. Lira, *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*, Prentice-Hall PTR. Upper Saddle River, NJ. , 1999.
- [80] S.I. Sandler, *Chemical and engineering thermodynamics*, Wiley, 1999.
- [81] U.K. Deiters, Remarks on publications dealing with equations of state, *Fluid Phase Equilibria*, 161 (1999) 205-219.
- [82] J.M. Milanesio, M. Cismondi, L. Cardozo-Filho, L.M. Quinzani, M.S. Zabaloy, Phase behavior of linear mixtures in the context of equation of state models, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 2943-2956.
- [83] M.S. Zabaloy, Cubic mixing rules, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 5063-5079.
- [84] I. Polishuk, Comments on "VLE predictions with the Peng-Robinson equation of state and temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method" by J.-N. Jaubert and F. Mutelet [*Fluid Phase Equilibria*, 224 (2004) 285-304], *Fluid Phase Equilibria*, 249 (2006) 198-199.
- [85] I. Polishuk, J. Wisniak, H. Segura, L.V. Yelash, T. Kraska, Prediction of the critical locus in binary mixtures using equation of state. II. Investigation of van der

Waals-type and Carnahan-Starling-type equations of state, *Fluid Phase Equilibria*, 172 (2000) 1-26.

[86] P. Englezos, N. Kalogerakis, P.R. Bishnoi, Simultaneous regression of binary VLE and VLLE data, *Fluid Phase Equilibria*, 61 (1990) 1-15.

[87] P. Englezos, N. Kalogerakis, M.A. Trebble, P.R. Bishnoi, Estimation of multiple binary interaction parameters in equations of state using VLE data. application to the Trebble-Bishnoi equation of state, *Fluid Phase Equilibria*, 58 (1990) 117-132.

[88] P. Englezos, N. Kalogerakis, P.R. Bishnoi, Systematic approach for the efficient estimation of interaction parameters in equations of state using binary VLE data, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 71 (1993) 322-326.

[89] I. Ashour, G. Aly, Effect of computation techniques for equation of state binary interaction parameters on the prediction of binary VLE data, *Computers & Chemical Engineering*, 20 (1996) 79-91.

[90] J.A. López, V.M. Trejos, C.A. Cardona, Objective functions analysis in the minimization of binary VLE data for asymmetric mixtures at high pressures, *Fluid Phase Equilibria*, 248 (2006) 147-157.

[91] J.A. López, V.M. Trejos, C.A. Cardona, Parameters estimation and VLE calculation in asymmetric binary mixtures containing carbon dioxide + n-alkanols, *Fluid Phase Equilibria*, 275 (2009) 1-7.

[92] V. Papaioannou, C.S. Adjiman, G. Jackson, A. Galindo, Simultaneous prediction of vapour-liquid and liquid-liquid equilibria (VLE and LLE) of aqueous mixtures with the SAFT- γ group contribution approach, *Fluid Phase Equilibria*, 306 (2011) 82-96.

[93] P. Englezos, N. Kalogerakis, P.R. Bishnoi, Estimation of binary interaction parameters for equations of state subject to liquid phase stability requirements, *Fluid Phase Equilibria*, 53 (1989) 81-88.

[94] U. Diwekar, *Introduction to Applied Optimization*, New York, 2008.

[95] E.L. Allgower, Georg K., *Introduction to Numerical Continuation Methods*, First ed., Society for Industrial and Applied Mathematics (SIAM), Philadelphia, 2003.

[96] M. Cismondi, Nuñez, D. N., Zabaloy, M. S. , A WINDOWS-BASED COMPUTER PROGRAM FOR GLOBAL PHASE EQUILIBRIA CALCULATIONS FOR BINARY SYSTEMS., in: XXII CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA QUÍMICA - XXII INTERAMERICAN CHEMICAL ENGINEERING CONGRESS., Buenos Aires - Argentina., 2006.

[97] M. Cismondi, Michelsen, M. L., Zabaloy, M.S., AUTOMATED GENERATION OF PHASE DIAGRAMS FOR SUPERCRITICAL FLUIDS FROM EQUATIONS OF STATE, in: 11th European Meeting on Supercritical Fluids, Barcelona, 2008.

[98] G. Pisoni, M. Cismondi, L. Cardozo-Filho, M.S. Zabaloy, Critical End Line Topologies for Ternary Systems, *The Journal of Supercritical Fluids*.

- [99] S.B. Rodriguez-Reartes, M. Cismondi, M.S. Zabaloy, Computation of solid-fluid-fluid equilibria for binary asymmetric mixtures in wide ranges of conditions, *Journal of Supercritical Fluids*, 57 (2011) 9-24.
- [100] J.M.H. Levelt Sengers, Solubility near the solvent's critical point, *The Journal of Supercritical Fluids*, 4 (1991) 215-222.
- [101] I. Polishuk, J. Wisniak, H. Segura, Simultaneous prediction of the critical and sub-critical phase behavior in mixtures using equations of state II. Carbon dioxide-heavy n-alkanes, *Chemical Engineering Science*, 58 (2003) 2529-2550.
- [102] W.B. Kay, J. Genco, D.A. Fichtner, Vapor-liquid equilibrium relations of binary systems propane-n-octane and butane-n-octane, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 19 (1974) 275-280.
- [103] J.D. Hottovy, J.P. Kohn, K.D. Luks, Partial miscibility behavior of the ternary systems methane-propane-n-octane, methane-n-butane-n-octane, and methane-carbon dioxide-n-octane, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 27 (1982) 298-302.
- [104] A.A. Kukarni, B.Y. Zarah, K.D. Luks, J.P. Kohn, Phase-equilibria behavior of system carbon dioxide-n-decane at low temperatures, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 19 (1974) 92-94.
- [105] H.H. Reamer, B.H. Sage, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric and Phase Behavior of the n-Decane-CO₂ System, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 8 (1963) 508-513.
- [106] R.J.J. Chen, P.S. Chappellear, R. Kobayashi, Dew-point loci for methane-n-hexane and methane-n-heptane binary systems, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 21 (1976) 213-219.
- [107] Nomenclature for phase diagrams with particular reference to vapour-liquid and liquid-liquid equilibria (Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 70 (1998) 2234-2248.
- [108] A. Scheidgen, Fluidphasengleichgewichte binärer und ternärer Kohlendioxidmischungen mit schwerflüchtigen organischen Substanzen bis 100 Mpa. Cosolvency effect, Miscibility windows und Löcher in der kritischen Fläche, in, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, 1997.
- [109] J. van der Steen, T.W. de Loos, J. de Swaan Arons, The volumetric analysis and prediction of liquid-liquid-vapor equilibria in certain carbon dioxide + n-alkane systems, *Fluid Phase Equilibria*, 51 (1989) 353-367.
- [110] J.D. Hottovy, K.D. Luks, J.P. Kohn, Three-phase liquid-liquid-vapor equilibria behavior of certain binary CO₂-n-paraffin systems, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 26 (1981) 256-258.
- [111] K.A.M. Gasem, K.B. Dickson, P.B. Dulcamara, N. Nagarajan, R.L. Robinson, Equilibrium phase compositions, phase densities, and interfacial tensions for carbon dioxide + hydrocarbon systems. 5. Carbon dioxide + n-tetradecane, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 34 (1989) 191-195.

- [112] R. Kobayashi, D. Katz, Vapor-Liquid Equilibria For Binary Hydrocarbon-Water Systems, *Industrial & Engineering Chemistry*, 45 (1953) 440-446.
- [113] H.H. Reamer, R.H. Olds, B.H. Sage, W.N. Lacey, Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. n-Butane–Water System in Three-Phase Region, *Industrial & Engineering Chemistry*, 36 (1944) 381-383.
- [114] P. Marteau, J. Obriot, A. Barreau, V. Ruffier-Meray, E. Behar, Experimental determination of the phase behavior of binary mixtures: methane • hexane and methane • benzene, *Fluid Phase Equilibria*, 129 (1997) 285-305.
- [115] M.P.W.M. Rijkers, C.J. Peters, J. de Swaan Arons, Measurements on the phase behavior of binary mixtures for modeling the condensation behavior of natural gas: Part III. The system methane + hexadecane, *Fluid Phase Equilibria*, 85 (1993) 335-345.
- [116] M. Glaser, C.J. Peters, H.J. Van Der Kool, R.N. Lichtenthaler, Phase equilibria of (methane + n-hexadecane) and (p, Vm, T) of n-hexadecane, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 17 (1985) 803-815.
- [117] P. Marteau, P. Tobaly, V. Ruffier-Meray, J.C. De Hemptinne, High-pressure phase diagrams of methane + squalane and methane + hexatriacontane mixtures, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 43 (1998) 362-366.
- [118] M.E. Kandil, M.J. Thoma, T. Syed, J. Guo, B.F. Graham, K.N. Marsh, S.H. Huang, E.F. May, Vapor-liquid equilibria measurements of the methane + pentane and methane + hexane systems at temperatures from (173 to 330) K and pressures to 14 MPa, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56 (2011) 4301-4309.
- [119] J. Shim, J.P. Kohn, Multiphase and volumetric equilibria of methane-n-hexane binary system at temperatures between -110° and 150° C, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 7 (1962) 3-8.
- [120] Y.N. Lin, R.J.J. Chen, P.S. Chapplelear, R. Kobayashi, Vapor-liquid equilibrium of the methane-n-hexane system at low temperature, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 22 (1977) 402-408.
- [121] M.L. Michelsen, Phase equilibrium calculations. What is easy and what is difficult?, *Computers and Chemical Engineering*, 17 (1993) 431-439.
- [122] M.E. Flores, M.J. Tardón, C. Bidart, A. Mejía, H. Segura, A topological approach to mass barotropic phenomena in asymmetric mixtures, *Fluid Phase Equilibria*, 313 (2012) 171-181.
- [123] A. Scheidgen, Fluidphasengleichgewichte von CO₂ + 1-Nonanol + Pentadecan und CO₂ + 1-Nonanol + Hexadecan bis 100MPa. Cosolvency effect und Miscibility windows., in, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, 1994.
- [124] M. Spee, G.M. Schneider, Fluid phase equilibrium studies on binary and ternary mixtures of carbon dioxide with hexadecane, 1-dodecanol, 1,8-octanediol and dotriacontane at 393.2 K and at pressures up to 100 MPa, *Fluid Phase Equilibria*, 65 (1991) 263-274.

[125] D.J. Fall, J.L. Fall, K.D. Luks, Liquid-liquid-vapor immiscibility limits in carbon dioxide + n-paraffin mixtures, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 30 (1985) 82-88.

[126] G. Brunner, J. Teich, R. Dohrn, Phase equilibria in systems containing hydrogen, carbon dioxide, water and hydrocarbons, *Fluid Phase Equilibria*, 100 (1994) 253-268.

[127] A. Velez, S. Pereda, E.A. Brignole, Isochoric lines and determination of phase transitions in supercritical reactors, *The Journal of Supercritical Fluids*, 55 (2010) 643-647.