



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Mapas Característicos del Equilibrio entre Fases para
Sistemas Ternarios

Gerardo Oscar Pisoni

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 abril del 2009 y febrero 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.

Gerardo Oscar Pisoni



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

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

Agradecimientos

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a todas aquellas personas que me acompañaron en estos años de doctorado. En primer lugar, a mi director el Dr. Marcelo Zabaloy, por su compromiso, dedicación y predisposición no solo con esta tesis, sino también en cuestiones, que en ocasiones, estaban más allá del ámbito laboral. A mi director en Córdoba, el Dr. Martín Cismondi, quien me abrió la puerta al maravilloso mundo de la Termodinámica, y me ayudó a dar los primeros pasos en esta materia.

Al Dr. Esteban Brignole por todo su compromiso y dedicación, y quién fue el primero en abrirme las puertas de PLAPIQUI allá por febrero 2008.

A Romina Cobiaga, Andrea Bel y Walter Reartes del Departamento de Matemática de la UNS, por su amistosa disponibilidad y ayuda en relación con los Métodos de Continuación Numérica, y por las interesantes discusiones científicas.

A todo el personal de la Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI), en especial a Nora, Any, Adriana y Elsa quienes están siempre atentas y predispuestas a solucionar cualquier problema con los siempre tediosos trámites administrativos.

Al grupo de Termo en general, por todo el cariño y amistad que me brindaron en estos años: Susana, Gloria, Selva y Clari. También a todo el IDTQ por su hospitalidad en mis viajes a Córdoba. Gracias.

A quienes comenzaron siendo compañeros de trabajo pero con el transcurso del tiempo se transformaron en personas importantes para mi vida: Juan Milanesio, Alexis, Nico, José, Juan Ramello, Guillote, Pablito, Francisco, Pocho, Belén, Jime, Vani, Ceci, Mariana, Nati, Luz, Raquel y Ticiania.

A mi “viejo” amigo Willy Mabe por el tiempo, compromiso y el cariño que nos brindó siempre, no solo a mí, sino a todo el grupo de cordobeses en tierras bahienses.

A mis amigos del alma Diego, Tatán, Paco y mi PRIMO Pedro Matich, que a la distancia siempre estuvieron presentes brindándome su apoyo.

A la familia Echaniz (mi familia postiza: Camila, Sebas, Mariel, Moni y Gera) por ser siempre incondicionales para conmigo. Los quiero!

A la familia Ghiggino y a la familia Ritta por el sostén, el cariño y el apoyo que me brindaron durante estos cinco años de doctorado.

Finalmente, quiero especialmente agradecerles a las cuatro personas que son la razón de mi vida: a mi esposa Florencia, a mi hermana Silvina, a mi mamá Gladis, y a mi papá Eduardo. Gracias!!!

*A la memoria de
mi abuelo
Alfredo Fava.*

Resumen

Comprender, analizar y modelar el comportamiento de fases de mezclas fluidas a altas presiones es fundamental en el desarrollo de procesos de separación y en las distintas aplicaciones de fluidos supercríticos. Con el fin de simular y optimizar los procesos que involucren equilibrios de fases fluidas en amplios rangos de condiciones, son de gran utilidad las herramientas de software para el cálculo y visualización de diagramas de fases de mezclas, utilizando ecuaciones de estado (EDE). En esta tesis se propusieron e implementaron algoritmos de cálculo para distintos objetos termodinámicos del equilibrio entre fases de sistemas ternarios. Tales objetos incluyen superficies y líneas (divariantes) críticas, superficies y líneas (divariantes) trifásicas, líneas (univariantes) críticas terminales, y líneas (univariantes) tetrafásicas. Para cada tipo de línea se identificaron los puntos terminales correspondientes, y se propusieron procedimientos para la obtención de un primer punto convergido, a partir del cual iniciar la construcción altamente automatizada de la línea considerada. Esta automatización se debe a la implementación de un método de continuación numérica (MCN), que se aplicó a todas las líneas computadas en esta tesis. El MCN permite calcular curvas multidimensionales altamente no lineales, minimizando la necesidad de intervención por parte del usuario. En este trabajo se propuso una nomenclatura para los objetos ternarios de equilibrio entre fases fluidas la cual se considera más sistemática y expresiva que las utilizadas hasta el momento en la literatura. Las líneas univariantes de un sistema ternario se conectan entre sí formando, en el plano presión-temperatura, redes de complejidad variable, dependiendo de los valores de los parámetros de la ecuación de estado adoptada. En este trabajo se propuso y aplicó un procedimiento que permite sistemáticamente computar las mencionadas redes. Una red de líneas univariantes de un sistema ternario, junto con las líneas univariantes de los subsistemas binarios y de los compuestos puros, conforman el “mapa característico del comportamiento de fases fluidas de un sistema ternario”. El procedimiento de generación de mapas característicos se plasmó en un algoritmo de aplicación general para construirlos. Se computaron numerosos mapas característicos en amplios rangos de condiciones, los cuales muestran topologías no observadas previamente en la literatura.

Abstract

The understanding, analysis and modeling of the phase behavior of fluid mixtures at high pressure is of fundamental importance in the development of separation processes and in applications of supercritical fluids. Software tools for the computation and visualization of phase diagrams of mixtures based on equations of state (EoS), are very useful for the simulation and optimization of processes involving fluid phase equilibria over wide ranges of conditions. In this work, algorithms for calculating phase equilibrium thermodynamic objects of ternary systems were proposed and implemented. The objects considered were (divariant) critical surfaces and lines, (divariant) three-phase surfaces and lines, (univariant) critical end lines and (univariant) four-phase lines. Endpoints were identified for each type of equilibrium line. Besides, procedures for obtaining a first converged point, to be used for starting off the highly automated building of the considered line, were proposed. Such automation is due to the implementation of a numerical continuation method (NCM) which was applied to all lines computed in this work. The NCM makes possible to calculate highly nonlinear multidimensional curves, minimizing the need for user intervention. In this work, a naming system for ternary fluid phase equilibrium objects was proposed, which is considered to be more systematic and suggestive than those used so far in the literature. The univariant lines of a ternary system connect to each other, in a network of a level of complexity that depends on the values of the parameters of the adopted EoS. The network is best seen on a pressure-temperature chart. In this work, a procedure that makes possible to systematically compute the mentioned networks was proposed and applied. A “characteristic map of the fluid phase behavior of a ternary system” is made of a network of ternary, binary and unary univariant lines, where the binary and unary lines correspond, respectively, to the binary subsystems and to the pure compounds of the considered ternary system. The procedure for the generation of characteristic maps led to the definition of an algorithm of general applicability for building them. Several characteristic maps showing topologies not previously reported in the literature were computed over wide ranges of conditions.

Índice de contenido

Prefacio.....	I
Agradecimientos.....	III
Resumen.....	VII
Abstract.....	IX

Capítulo 1. Introducción

1.1 Introducción.....	1
1.2 Objetivos.....	4
1.2.1 Objetivo General.....	4
1.2.2 Objetivos específicos.....	4
1.3 Organización de la tesis.....	4
1.4 Referencias.....	6

Capítulo 2. Representación gráfica del comportamiento de fases fluidas

2.1 Introducción.....	9
2.2 Representación gráfica de equilibrio de fases.....	10
2.2.1 Compuestos puros.....	10
2.2.2 Sistemas binarios.....	12
2.3 Grados de libertad de un objeto termodinámico.....	21
2.4 Representación gráfica en sistemas ternarios.	25
2.4.1 Representación gráfica de dos grados de libertad.....	25
2.4.2 Representación gráfica de un grado de libertad.....	29
2.4.3 Representación gráfica de cero grados de libertad.....	32
2.4.4 Representación gráfica mixta.....	35
2.5 Conclusiones.....	36
2.6 Referencias.....	37

Capítulo 3. Fenomenología y cálculo del equilibrio en sistemas ternarios.

3.1 Introducción.....	39
3.2 Fenomenología. Sistemas de ecuaciones para el cálculo de equilibrios ternarios.....	43
3.2.1 Equilibrio bifásico ternario: T-2PP, T-2PL y T-2PS.....	43
3.2.2 Equilibrio trifásico ternario: T-3PP, T-3PL y T-3PS.....	47

3.2.3 Equilibrio tetrafásico ternario: T-4PP y T-4PL.....	50
3.2.4 Equilibrio crítico ternario: T-CP, T-CL y T-CS.....	53
3.2.5 Equilibrio en un punto crítico terminal ternario: T-CEP y T-CEL.....	57
3.2.6 Equilibrio en un punto crítico terminal de línea tetrafásica ternaria: T-CEP-4PL.....	63
3.2.7 Equilibrio en un punto tricrítico ternario: T-TCP.....	67
3.3 Conclusiones.....	71
Apéndice A.3.....	72
3.4 Referencias.....	75

Capítulo 4. Estrategias para el cálculo de líneas trifásicas ternarias completas

4.1 Introducción.....	77
4.2 Límites de una T-3PS.....	79
4.3 Inicio y finalización del cálculo de una “Ternary three phase line” (T-3PL).....	80
4.3.1 Desde o hasta un “Binary three phase point” (B-3PP).....	80
4.3.2 Desde o hasta un “Ternary four phase point” (T-4PP).....	81
4.3.3 Desde o hasta un “Ternary critical end point” (T-CEP).....	82
4.3.4 Desde o hasta un “Binary-critical end point” (B-CEP).....	85
4.3.5 Desde o hasta un “Ternary critical end point of a four phase line” (T- CEP-4PL).....	86
4.3.6 Desde o hasta un “Ternary tricritical point” (T-TCP).....	87
4.4 Resultados.....	88
4.5 Conclusiones.....	105
Apéndice A.4.....	106
4.6 Referencias.....	107

Capítulo 5. Estrategias para el cálculo de líneas críticas en sistemas ternarios

5.1 Introducción.....	109
5.2 Límites de una T-CS.....	111
5.3 Inicio y finalización del cómputo de una “Ternary critical line” (T-CL).....	111
5.3.1 Desde o hasta un objeto termodinámico ternario.....	111
5.3.2 Desde o hasta un “Critical point of pure compound” (P-CP).....	113
5.3.3 Desde o hasta un “Binary critical end point” (B-CEP) o un “Binary critical point” (B-CP).....	114

5.4 Cálculo de la “Ternary critical line” (T-CL).....	114
5.5 Resultados.....	117
5.6 Conclusiones.....	126
5.7 Referencias.....	143

Capítulo 6. Estrategias para el cálculo de líneas críticas terminales en sistemas ternarios

6.1 Introducción.....	145
6.2 Tipos de “Ternary critical end lines” (T-CELS).....	148
6.3 Cálculo de “Ternary critical end lines” (T-CEL).....	150
6.4 Resultados.....	152
6.5 Conclusiones.....	159
6.6 Referencias.....	177

Capítulo 7. Generación de mapas característicos del comportamiento de fases fluidas en sistemas ternarios

7.1 introducción.....	179
7.2 Cálculo de líneas univariantes ternarias y puntos invariantes ternarios.....	181
7.2.1 “Ternary critical end point of a four phase line” (T-CEP-4PL)	182
7.2.2 “Ternary tricritical point” (T-TCP).....	182
7.2.3 “Ternary four phase line” (T-4PL).....	182
7.3 Estrategias para la generación de mapas característicos del comportamiento de fases fluidas en sistemas ternarios.....	183
7.3.1 Algoritmo para la generación de T-CMs y estrategias de inicialización.....	184
7.3.2 Validación de las sub-rutinas de cálculo.....	188
7.4 Resultados.....	191
7.5 Conclusiones.....	197
Apéndice A.7.....	221
7.6 Referencias.....	224

Capítulo 8. Conclusiones y trabajo futuro

8.1 Conclusiones.....	227
8.2 Trabajo futuro.....	231

8.3 *Referencias*.....233

Capítulo 1

Introducción

1.1 Introducción

El entendimiento, análisis y modelado del comportamiento de fases de mezclas fluidas a altas presiones juega un rol fundamental en el desarrollo de procesos de separación y de distintas aplicaciones de fluidos supercríticos [1-5], los cuales se consideran solventes amigables con el medio ambiente. En este marco, son de gran utilidad tanto las clasificaciones del comportamiento de fases como las herramientas de software para el cálculo y visualización de diagramas de fases de mezclas utilizando ecuaciones de estado (EDE). Las EDE constituyen el tipo de modelo apropiado para representar el comportamiento de fases fluidas (equilibrio entre fases) en amplios rangos de presión y temperatura, pues tienen en cuenta el efecto de la densidad sobre las propiedades termodinámicas. El desarrollo de las mencionadas herramientas de software no es, sin embargo, simple si se busca un alto nivel de automatización de los procedimientos, que libere al usuario de tener que especificar los valores iniciales de las variables, el tipo de comportamiento de fases global, la cantidad y naturaleza de las regiones de equilibrio (p.ej. líquido-líquido, líquido-vapor) en un diagrama específico, etc.

La automatización del cálculo de diagramas de equilibrio de fases es compleja debido a que los sistemas de ecuaciones a resolver son altamente no lineales, con lo cual los cálculos requeridos se vuelven iterativos, y debido también a que existen distintos posibles tipos de comportamientos [6]. Cada tipo corresponde a un patrón cuyos diagramas asociados de fases deben construirse con un procedimiento específico para tal patrón según ciertos enfoques [6]. Como no puede conocerse de antemano qué tipo de comportamiento se obtendrá para una dada mezcla, todos los tipos de comportamientos deben ser considerados como posibles.

Scott y van Konynenburg [7] propusieron una clasificación del comportamiento de fases (fluidas) en amplios rangos de condiciones para sistemas con dos componentes (sistemas binarios). Tal clasificación es ampliamente utilizada. La misma se basa en el

número y tipo de líneas univariantes y de puntos invariantes del sistema binario. Las líneas de equilibrio univariantes dependen de un único grado de libertad, mientras que los puntos invariantes no tienen grados de libertad. Ejemplos, para sistemas binarios, de líneas univariantes son las líneas críticas y las líneas de equilibrio trifásico; y, de puntos invariantes, los puntos críticos terminales y los puntos crítico-azeotrópicos.

Bluma y col. [8] propusieron una clasificación del comportamiento de fases de sistemas ternarios basada en el comportamiento de los sub-sistemas binarios. Tales autores [8] no consideraron las líneas univariantes y los puntos invariantes propios del sistema ternario, lo cual marca una clara diferencia de enfoque con respecto al trabajo pionero de Scott y van Konynenburg [7]. Ello [8] resultó en una clasificación difícil de dilucidar, extensa e incompleta. Este es también el caso de la clasificación propuesta por Valyashko [9] quien no muestra diagramas para sistemas ternarios análogos a los binarios de Scott y van Konynenburg. Por otra parte Adrian y col. [10-11] muestran líneas univariantes y puntos invariantes, pero sólo para unos pocos sistemas ternarios fluidos en particular, sin intentar definir una clasificación general del comportamiento de fases ternario.

El enfoque apropiado para establecer una clasificación de sistemas ternarios sería el basado en el número y tipo de líneas univariantes y de puntos invariantes ternarios, como los mostrados por Adrian y col. [10-11]. Tal enfoque debería adoptarse a fin de sentar las bases de una clasificación del comportamiento de fases fluidas en sistemas ternarios.

Los diagramas de fases de sistemas ternarios pueden corresponder a tres niveles distintos, según el número de grados de libertad de las líneas que los componen. Cada punto de una línea de un diagrama ternario que depende de un grado de libertad (línea univariante), y cada punto invariante corresponden a un tipo de representación gráfica, donde ninguna variable, o relación entre variables, se mantiene constante. Este tipo de diagramas suele denominarse “diagrama de fases global”, aunque desde el punto de vista de esta tesis se prefiere reservar dicha denominación para el tipo de diagrama descrito, por ejemplo, por Flores y col [12-13]. Otro tipo de diagrama, el cual a menudo se caracteriza por la imposición de una presión o de una temperatura constante, cada punto de una línea (p.ej. de una línea crítica ternaria) depende de dos grados de libertad.

Finalmente existe otro tipo de representación gráfica de sistemas ternarios, la cual se la define más comúnmente imponiendo una presión y una temperatura constantes, cada punto de una línea (p.ej. de una línea de equilibrio líquido-líquido ternaria) depende de tres grados de libertad. En algunos casos pueden aparecer en un mismo diagrama objetos termodinámicos ternarios con distintos números de grados de libertad [10-11].

Una clasificación del comportamiento de fases de sistemas ternarios, debería basarse en el comportamiento de líneas univariantes y puntos invariantes ternarios, ello resultaría en una clasificación compacta y clara en comparación con las clasificaciones propuestas hasta el momento [8-9]. Para definir una mejor clasificación del comportamiento de fases fluidas de sistemas ternarios es necesario computar de manera robusta y rápida las líneas univariantes y los puntos invariantes de los mismos.

Para ello, es necesario implementar métodos apropiados de cálculo y definir algoritmos capaces de obtener, sin intervención por parte del usuario, todas las líneas y puntos característicos antes mencionados, una vez especificados la ecuación de estado y los valores de sus parámetros. Para sistemas binarios fluidos ello fue desarrollado por Cismondi y Michelsen [6, 14]. Esos trabajos fueron extendidos al caso de equilibrios binarios con presencia de fases fluidas y sólidas por Rodríguez-Reartes y col [15-16]. Para computar un punto de equilibrio sólido-fluido o fluido-fluido, utilizando ecuaciones de estado, se requiere resolver iterativamente un sistema de ecuaciones multivariable altamente no lineal. La evolución del proceso iterativo (convergencia o divergencia) depende fuertemente de la inicialización de las variables y de cómo se especifiquen los grados de libertad.

Ambos problemas se resuelven fácilmente cuando se calculan líneas completas de equilibrio entre fases en lugar de puntos aislados de equilibrio, si se utilizan los llamados métodos de continuación numérica (MCN) [17-18], los cuales han resultado muy eficaces en la construcción de líneas y puntos de equilibrio en sistemas binarios [6, 14-16]. Si se dispone un punto convergido de la línea en construcción, los MCN, tienen la capacidad de proveer excelentes estimaciones iniciales de la variable del siguiente punto de la línea a ser computado, y de identificar la variable que debe ser especificada a efectos de computarlo evitando la no convergencia.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

Contribuir a una comprensión más profunda del equilibrio entre fases fluidas en sistemas altamente asimétricos y generar herramientas de cálculo y modelado que permitan describirlo, a efectos de facilitar la síntesis, simulación y optimización de procesos tecnológicos de separación de bajo impacto ambiental.

1.2.2 Objetivos específicos

- Sentar las bases de un nuevo enfoque para la clasificación de los distintos tipos de comportamientos de fases, en amplios rangos de condiciones, para sistemas fluidos de tres componentes (sistemas ternarios).
- Sentar las bases y la estructura general de un algoritmo de cálculo de diagramas de fases completos de sistemas ternarios.
- Desarrollar herramientas de cálculo robustas que permitan computar, para modelos tipo Ecuación de Estado (EdE), distintos tipos de líneas y de puntos de equilibrio de fases de sistemas ternarios, correspondientes tales puntos y líneas a representaciones gráficas de distintos niveles, según los grados de libertad fijados para construirlas.

1.3 Organización de la tesis

La presente tesis se ha organizado en 8 capítulos. El primero es el presente capítulo que además de una breve introducción establece los objetivos generales y específicos de esta tesis. En el capítulo 2 se realiza un repaso de lo que significan los diagramas de equilibrio de fases en sistemas mono-componente, binarios y ternarios. Además se establece el número de grados de libertad de cada tipo de puntos de equilibrio entre fases fluidas que puede aparecer en los sistemas antes mencionados. En este mismo capítulo se establece lo que en esta tesis se entiende por “mapa característico”.

En el capítulo 3 se presenta la fenomenología del equilibrio entre fases fluidas de sistemas ternarios, y se describen los sistemas de ecuaciones para calcular puntos de equilibrios de distintos tipos.

En el capítulo 4 se consideran los posibles límites de las superficies trifásicas ternarias, luego se describen las estrategias generales desarrolladas en esta tesis para el cálculo de una línea trifásica ternaria, y se establecen los posibles puntos en los que el cálculo de una línea trifásica ternaria puede ser iniciado o finalizado.

En el capítulo 5 se consideran también los posibles límites de las superficies críticas ternarias, y se describen las estrategias generales desarrolladas en esta tesis para el cálculo de una línea crítica ternaria, a la vez que se establecen los posibles puntos en los que el cálculo de una línea crítica ternaria puede ser iniciado o finalizado. Por otra parte, se enfatiza la flexibilidad del algoritmo implementado, el cual permite computar una gran variedad de líneas críticas ternarias manteniendo alguna de las variables del sistema constante, o manteniendo válida una dada relación lineal entre las variables.

En el capítulo 6 se realiza un profundo estudio sobre las líneas críticas terminales en los sistemas ternarios. En dicho capítulo se establece una clasificación de dichas líneas basados fundamentalmente en los puntos extremos entre los que la línea crítica terminal puede existir. Finalmente en base a esta clasificación se sientan las bases para el cálculo de dichas líneas de equilibrio.

En el capítulo 7 se desarrolla un algoritmo que establece un procedimiento sistemático para computar “mapas característicos del equilibrio de fases fluidas de sistemas ternarios”, y mediante la aplicación de dicho algoritmo, se calculan mapas característicos de diversos sistemas ternarios, que van desde comportamientos de equilibrio sencillos a comportamientos de equilibrio altamente complejos.

En el capítulo 8 se presentan las conclusiones generales de este trabajo, se dejan planteados los inconvenientes encontrados, como también el trabajo a futuro que resta desarrollar y que se origina a partir de la experiencia adquirida durante el desarrollo de esta tesis.

1.4 Referencias

- [1] Y. Arai, T. Sako, Y. Takebayashi, *Supercritical Fluids: Molecular Interactions, Physical Properties and New Applications*, 2002.
- [2] E. Brignole, S. Pereda, Chapter 1 - Phase Equilibrium and Process Development, in: B. Esteban, P. Selva (Eds.) *Supercritical Fluid Science and Technology*, Elsevier, 2013, pp. 1-9.
- [3] E. Brignole, S. Pereda, Chapter 2 - Intermolecular Forces, Classes of Molecules, and Separation Processes, in: B. Esteban, P. Selva (Eds.) *Supercritical Fluid Science and Technology*, Elsevier, 2013, pp. 11-31.
- [4] E. Brignole, S. Pereda, Chapter 6 - Phase Equilibrium Engineering Principles, in: B. Esteban, P. Selva (Eds.) *Supercritical Fluid Science and Technology*, Elsevier, 2013, pp. 127-151.
- [5] R. Smith, H. Inomata, C.J. Peters, *Introduction to Supercritical Fluids*, 1st ed., Elsevier Science, 2013.
- [6] M. Cismondi, M.L. Michelsen, Global phase equilibrium calculations: Critical lines, critical end points and liquid-liquid-vapour equilibrium in binary mixtures, *Journal of Supercritical Fluids*, 39 (2007) 287-295.
- [7] 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.
- [8] M. Bluma, U. K. Deiters, A classification of phase diagrams of ternary fluid systems, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1 (1999) 4307-4313.
- [9] V.M. Valyashko, Derivation of complete phase diagrams for ternary systems with immiscibility phenomena and solid-fluid equilibria., *Pure Appl. Chem.*, 74, No. 10 (2002) 1871-1884.
- [10] T. Adrian, S. Opreacu, G. Maurer, Experimental investigation of the multiphase high-pressure equilibria of carbon dioxide+water+(1-propanol), *Fluid Phase Equilibria*, 132 (1997) 187-203.
- [11] T. Adrian, M. Wendland, H. Hasse, G. Maurer, High-pressure multiphase behaviour of ternary systems carbon dioxide-water-polar solvent: review and modeling with the Peng-Robinson equation of state, *The Journal of Supercritical Fluids*, 12 (1998) 185-221.

- [12] M. Flores, H. Segura, M.J. Tardón, J. Wisniak, I. Polishuk, Limiting conditions for the critical pressure step point behavior in the Global Phase Diagram of binary mixtures composed by spherical molecules of equal sizes, *The Journal of Supercritical Fluids*, 48 (2009) 108-119.
- [13] 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.
- [14] M. Cismondi, M. Michelsen, Automated calculation of complete Pxy and Txy diagrams for binary systems, *Fluid Phase Equilibria*, 259 (2007) 228-234.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] E.L. Allgower, K. Georg, *Introduction to Numerical Continuation Methods*, SIAM. *Classics in Applied Mathematics*, Philadelphia, 2003.
- [18] R. Seydel, *Interdisciplinary Applied Mathematics: Practical Bifurcation and Stability Analysis*, Third Edition ed., Springer, 2010.

Capítulo 2

Representación gráfica del comportamiento de fases fluidas

2.1 Introducción

Un sistema de uno o más componentes, que presenta dos o más fases, se encuentra en equilibrio cuando [1]:

$$T^j = T^\alpha, \quad j \neq \alpha \quad (1)$$

$$P^j = P^\alpha, \quad j \neq \alpha \quad (2)$$

$$\mu_i^j = \mu_i^\alpha, \quad j \neq \alpha, \quad j = 1, \dots, \pi \quad \text{y} \quad i = 1, \dots, C \quad (3)$$

Donde T es la temperatura del sistema, P es la presión del sistema y μ es el potencial químico de un componente en una fase determinada, i denota los componentes del sistema, y C es el número de componentes totales del sistema, j denota una de las fases presentes en el sistema, y π es el número total de fases totales en equilibrio presentes en el sistema, α denota una fase del sistema distinta de j .

Cuando se cumple la ecuación (1) el sistema alcanzó el equilibrio térmico, el cumplimiento de la ecuación (2) implica que se ha alcanzado el equilibrio mecánico, y la ecuación (3) implica que se ha alcanzado el equilibrio material. Cuando las ecuaciones (1), (2) y (3) se cumplen simultáneamente, se cumple la condición necesaria de equilibrio (condición de mínimo local de energía de Gibbs), si además el sistema se encuentra en un mínimo global de energía de Gibbs, se puede decir que el sistema está en equilibrio, y es globalmente estable.

Una manera de representar distintos estados de equilibrio de un sistema determinado, para distintas condiciones de presión, volumen, temperatura o composición, es a través de un diagrama de equilibrio de fases.

Pero, ¿Qué es un diagrama de equilibrio de fases? En términos generales, un diagrama de equilibrio de fases es una representación gráfica en un espacio bi-dimensional o tri-dimensional, que mediante una serie de líneas, las cuales representan las fronteras entre

los distintos estados de la materia, nos permiten identificar el tipo de equilibrio (ej.: sólido-sólido, sólido-líquido, líquido-líquido, líquido-vapor, sólido homogéneo, líquido homogéneo, etc.) en el que el sistema se encuentra cuando fijamos un determinado número de variables o grados de libertad.

2.2 Representación gráfica de equilibrio de fases

2.2.1 Compuestos puros

Los compuestos puros en estado fluido, tienen un comportamiento termodinámico cualitativo único, es decir, un tipo de comportamiento universal. En el estado sólido, un compuesto puro puede presentar alotropía, que es la cualidad de algunos elementos para presentar dos o más estructuras diferentes en estado sólido, y depende exclusivamente de las características de las moléculas de cada componente puro en particular. Un diagrama de equilibrio de un componente puro es como el de la figura 2.1. Aquí, la región “L” representa el estado líquido, la región “V” representa el estado vapor, y la región “S” representa el estado sólido. Cada punto de la línea L-V representa un equilibrio entre un líquido y un vapor. En particular, a la línea L-V se la llama “línea de presión de vapor de componente puro”. Cada punto de la línea S-L representa un equilibrio entre un sólido y un líquido, y cada punto de la línea S-V representa un equilibrio entre un sólido y un vapor.

El punto S-L-V representa un estado de equilibrio en el cual coexisten en equilibrio un sólido, un líquido y un vapor, este punto es también llamado punto triple. El punto PC es el punto crítico, este punto queda definido por una temperatura crítica (T_c), una presión crítica (P_c) y una densidad crítica. El punto PC es un punto terminal de la línea L-V, por tanto, cuando un equilibrio líquido-vapor tiende a este punto, las densidades del líquido y del vapor se vuelven iguales, por lo que ambas fases se tornan indistinguibles, precisamente a este fenómeno se lo denomina punto crítico.

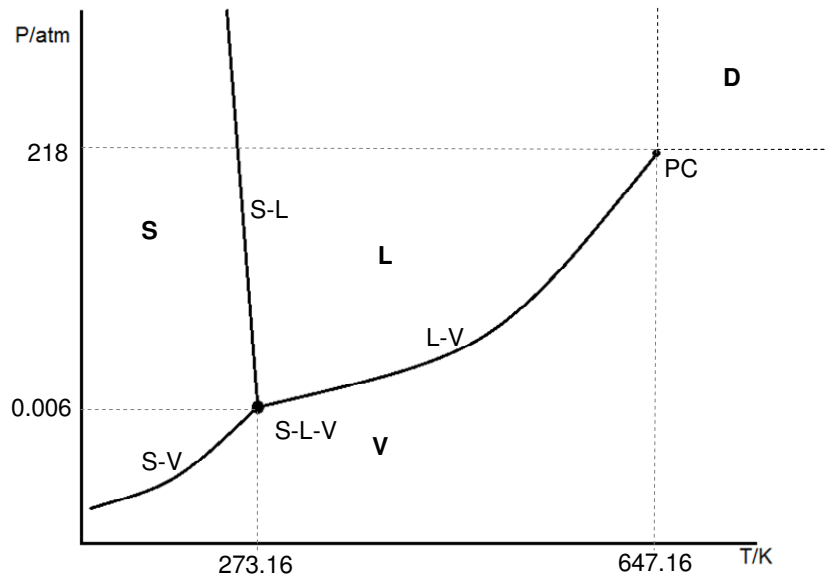


Figura 2.1: Diagrama cualitativo de equilibrio de fases para una sustancia pura A (en este caso $A = \text{H}_2\text{O}$).

La región “D”, es la región de fluido supercrítico. Si el sistema se encuentra en un punto por encima de la T_c , no tendrá lugar una transición liquido-vapor por más que se comprima o descomprima el sistema.

Las variables naturales más comunes para representar este tipo de diagramas son la presión (P) y la temperatura (T), aunque también podemos encontrar diagramas de T vs. densidad (d), P vs. d , etc. En adelante llamaremos “variables naturales” del sistema a la temperatura T , la presión P , el volumen molar v ó volumen total V , la densidad d , y la fracción molar z_i ó x_i , o número de moles n_i de cada componente en cada una de las fases del sistema. A menudo se hará referencia a puntos, a líneas, a superficies en el plano o en el espacio tri-dimensional, y a regiones en un espacio tri-dimensional, como “objetos termodinámicos”, todos ellos correspondientes a la condición de equilibrio.

Los equilibrios que involucren fases sólidas, no serán tenidos en cuenta en esta tesis, sólo se considerará el comportamiento del equilibrio entre fases fluidas. En consecuencia, nos centraremos en aquellos puntos, líneas, superficies, etc. que involucran un equilibrio entre fases fluidas, como por ejemplo, la línea L-V de la figura 2.1.

2.2.2 Sistemas binarios

Si se desea representar el equilibrio fluido para un sistema conformado por los componentes A y B (sistema binario), este podría ser como el representado por la figura 2.2. Un diagrama de equilibrio de fases de un sistema binario, puede representarse en un espacio tri-dimensional donde además de las variables P y T , podemos agregar un tercer eje, que representa la fracción molar (x) de uno de los componentes en el sistema, esto es lo que se observa en la figura 2.2.

Aquí, en el plano PT donde la fracción molar del componente A tiene un valor igual a cero, encontramos la curva de presión de vapor del componente B [curva L-V(B)], y su punto crítico PC(B).

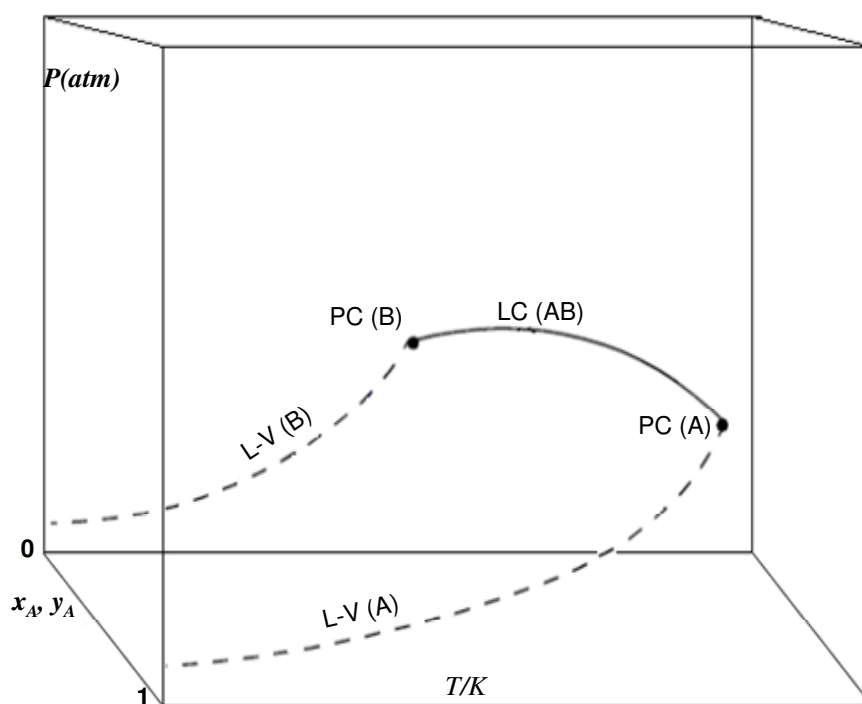


Figura 2.2: Diagrama cualitativo de equilibrio de fases de un sistema binario. x_A : fracción molar del componente A en el líquido. y_A : fracción molar del componente A en el vapor. L-V (A): Curva de presión de vapor de A . L-V (B): Curva de presión de vapor de B . PC(A): Punto crítico de A . PC(B): Punto crítico de B . LC(AB): Línea crítica binaria.

En el plano PT , donde la fracción molar del componente A tiene un valor igual a uno, encontramos la curva de presión de vapor del componente A [curva L-V(A)], y su punto crítico PC(A). La línea crítica binaria, curva LC(AB), recorre todo el rango de composiciones y une los puntos críticos PC(A) y PC(B) de los componentes puros, un punto sobre esta línea representa una fase crítica binaria a una composición, densidad,

presión y temperatura determinadas. Cuando un equilibrio entre dos fases (equilibrio bifásico) tiende a un punto crítico binario, entonces las fracciones molares de cada componente en cada una de las fases se hacen idénticas, lo mismo ocurre con las densidades de ambas fases en equilibrio, esto se observa a la presión del punto crítico, en la figura 2.4 (d) que se presenta más adelante. Notar que para un componente puro existe un único punto crítico, mientras que para un sistema binario existe un número infinito de puntos críticos.

La figura 2.2 muestra un objeto termodinámico, la curva $LC(AB)$, que no se observa en un diagrama de equilibrio de fases de un componente puro. Podríamos pensar que el comportamiento de fases fluidas de un sistema binario, al igual que el de un componente puro, es único (universal), pero esto no es así, ya que desde hace mucho tiempo se tiene conocimiento, a través del trabajo experimental, que por ejemplo, una línea crítica binaria no presenta siempre la misma topología.

En 1970, Scott y van Konynenburg[2], utilizando la ecuación de estado de Van der Waals [3] computaron distintos comportamientos de equilibrio para sistemas binarios, luego, en base a los resultados, realizaron una clasificación de los comportamientos observados para dichos sistemas. A partir de las topologías que presentaban los diversos objetos termodinámicos presentes en un sistema binario, tipificaron cinco comportamientos distintos para estos sistemas. Los cinco comportamientos son los que se muestran en la figura 2.3. En este caso se elimina el eje correspondiente a la fracción molar de uno de los componentes y se proyectan las líneas y puntos de equilibrio sobre un plano PT . Scott y van Konynenburg[2] basaron su clasificación, en el comportamiento topológico de líneas críticas binarias, líneas de equilibrio trifásico binarias (en un punto de esta línea coexisten tres fases no críticas en equilibrio: líquido-líquido-vapor), y puntos críticos terminales binarios (en un punto crítico terminal coexisten dos fases en equilibrio, una fase crítica y una fase no crítica). En un punto crítico terminal binario se encuentra una línea crítica binaria con una línea trifásica binaria.

El comportamiento Tipo I, se muestra en la figura 2.3 (a). Este es el comportamiento más simple que puede presentar un sistema binario, y es el mismo de la figura 2.2, sólo que proyectado sobre el plano PT .

El comportamiento Tipo II, figura 2.3 (b), presenta una segunda línea crítica (LC-2), además de la ya descrita en el comportamiento Tipo I. La línea LC-2 comienza a altas presiones y se extiende hasta el punto crítico terminal binario. Desde el punto crítico terminal comienza una línea de equilibrio trifásico líquido-líquido-vapor que se extiende hacia bajas presiones y bajas temperaturas. Cabe hacer notar que la línea LC-2 corresponde a puntos críticos en que dos fases líquidas en equilibrio se hacen idénticas, mientras que en la línea LC-1, tales fases son un líquido y un vapor.

La figura 2.3 (c) muestra el comportamiento Tipo III, este comportamiento presenta una línea crítica (LC-1) que nace en el punto crítico del componente puro A y se extiende a altas presiones.

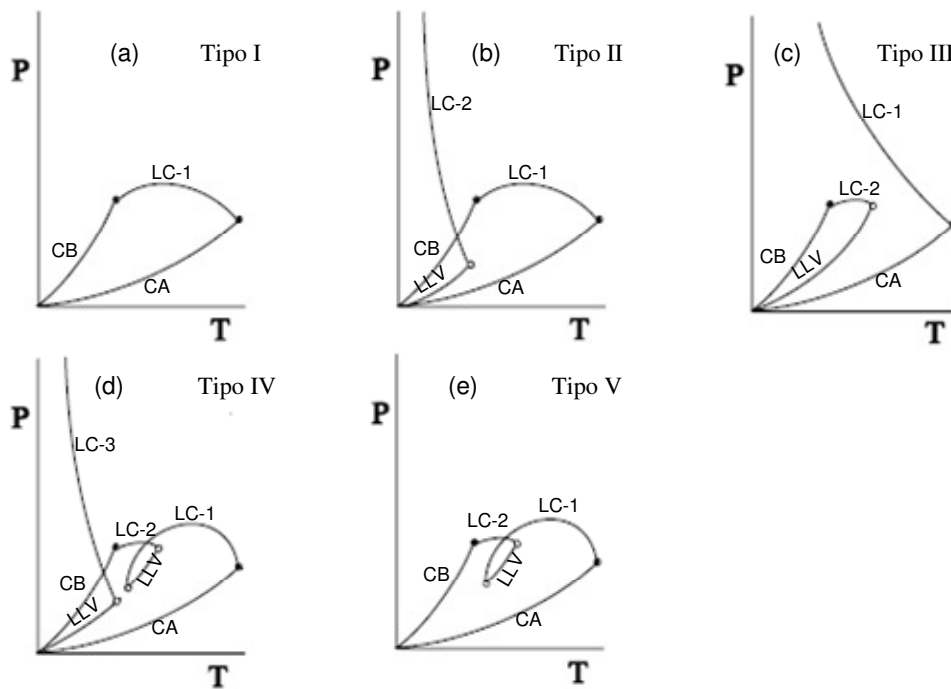


Figura 2.3: Tipos de comportamientos de fases fluidas para sistemas binarios. Diagramas cualitativos. CA: Componente A. CB: Componente B. LC: Línea crítica. LLV: Línea de equilibrio líquido-líquido-vapor. Punto lleno: Punto crítico del componente puro. Punto vacío: Punto crítico terminal.

Desde el punto crítico del componente puro B, nace una segunda línea crítica (LC-2) que termina en un punto crítico terminal, a partir del cual nace una línea de equilibrio trifásico líquido-líquido-vapor que se extiende a bajas presiones y bajas temperaturas. La figura 2.3 (d) muestra el comportamiento Tipo IV, este comportamiento muestra una

línea crítica (LC-1) que nace en el punto crítico del componente puro A y termina en un punto crítico terminal de baja presión (en términos relativos), mientras que desde el punto crítico del componente B nace una línea crítica (LC-2) que termina en un punto crítico terminal de alta presión. Ambos puntos críticos terminales están unidos por una línea de equilibrio trifásico líquido-líquido-vapor, finalmente este comportamiento presenta una tercera línea crítica (LC-3), la cual nace a altas presiones y termina en el punto crítico terminal de más baja presión dando lugar a una segunda línea de equilibrio líquido-líquido-vapor que se extiende hacia bajas presiones y bajas temperaturas.

La figura 2.3 (e) muestra el comportamiento Tipo V, este comportamiento es similar al comportamiento Tipo IV, aunque carece de la línea crítica que nace a altas presiones, y de la línea de equilibrio trifásico asociada.

Finalmente, y aunque no son mostrados aquí, existen dos tipos de comportamiento adicionales que completan esta clasificación, que son el tipo VI descrito por Furman y Griffiths[4] y el tipo VII descrito por M. Gençalzan[5]. Por otra parte la clasificación completa de Scott y van Konynenburg[2], contempla además la presencia de líneas azeotrópicas. Si alguno de los comportamientos descritos anteriormente presentara azeotropía, al número romano que identifica al tipo básico de comportamiento, se lo acompaña de la letra “A” (p. ej.: para un comportamiento Tipo I con azeotropía denotaríamos “Tipo IA”).

Cabe aclarar que todos los comportamientos de la figura 2.3 también pueden ser representados en un espacio tri-dimensional como el de la figura 2.2. En este punto, también debemos mencionar que cada objeto termodinámico descrito anteriormente, tiene asociado un número de variables que depende exclusivamente de la naturaleza del objeto en cuestión, por ejemplo, un punto crítico de un componente puro tendrá asociadas una temperatura (T en Kelvin), una presión (P , generalmente en “bar”) y un volumen molar v (en L/mol), mientras que un punto crítico de un sistema binario tendrá asociada una temperatura, una presión, un volumen molar, y la concentración de cada componente en la fase crítica (generalmente se utiliza la fracción molar “ x_i ” para expresar la concentración del componente “ i ” en una fase).

En general, un dado objeto termodinámico está descrito por un considerable número de variables, además, el número de variables depende de la naturaleza fenomenológica de dicho objeto y del número de componentes presentes en el sistema. Esto implica que, por ejemplo, para proyectar un punto crítico de un componente puro, o una línea crítica, o un punto crítico de un sistema binario en un espacio bi-dimensional (2D), podemos seleccionar dos de las variables que describen el objeto termodinámico y proyectarlas en el plano de tales variables, p. ej.: T vs. P , P vs. v , T vs. x , etc. De la misma manera podemos seleccionar tres variables del objeto termodinámico y proyectarlas en un espacio tri-dimensional (3D), p. ej.: T vs. P y v , T vs. P y x , T vs. v y x , etc. En conclusión, cuando vemos un diagrama de equilibrio que presenta un punto crítico (de un componente puro o un sistema binario) o una línea crítica (de un sistema binario o multi-componente) podemos decir que ese punto o esa línea de equilibrio es una proyección, de determinadas variables, del objeto termodinámico en un espacio 2D ó 3D. Por el carácter multi-dimensional de los diversos objetos termodinámico, es que a menudo llamaremos “hiper-punto” a un punto de equilibrio de cualquier naturaleza, “hiper-línea” a una línea de equilibrio de cualquier naturaleza ó “hiper-superficie” una superficie de equilibrio de cualquier naturaleza.

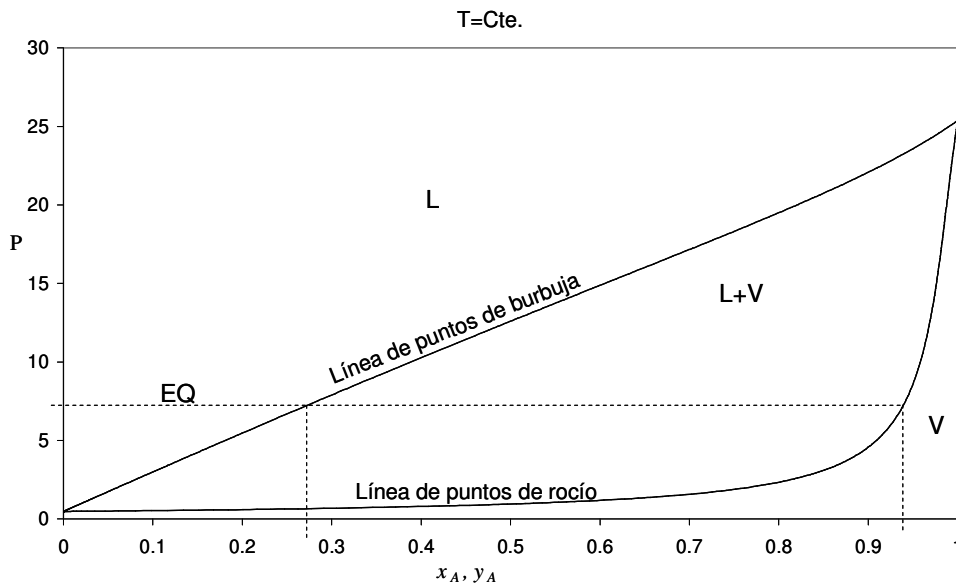


Figura 2.4 (a) Isoterma de eq. entre fases del sistema A + B (figura 2.2). x_A : fracción molar del componente A en el líquido. y_A : fracción molar del componente A en el vapor. L: Líquido. V: Vapor. L+V: Líquido-vapor.

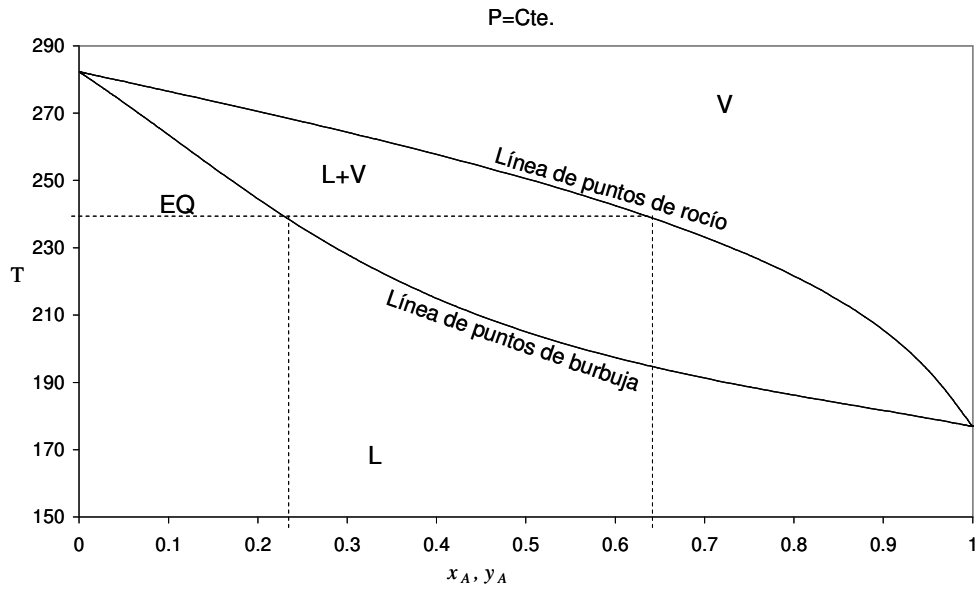


Figura 2.4 (b) Isobara de eq. entre fases del sistema A + B (figura 2.2). x_A : fracción molar del componente A en el líquido. y_A : fracción molar del componente A en el vapor. L: Líquido. V: Vapor. L+V: Líquido-vapor.

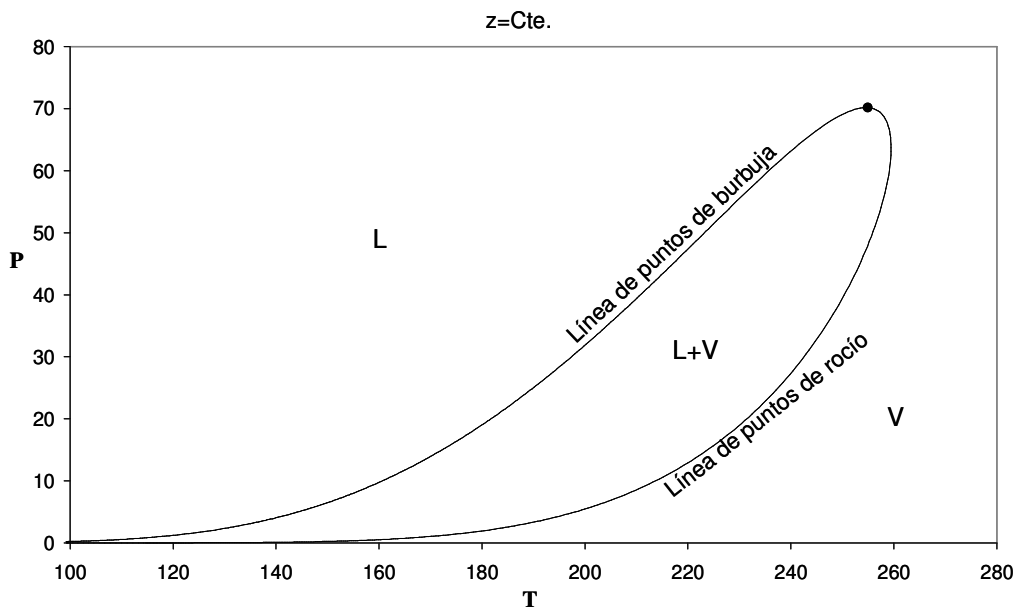


Figura 2.4 (c) Isopleta de eq. entre fases del sistema A + B (figura 2.2). L: Líquido. V: Vapor. L+V: Líquido-vapor. Punto lleno: Punto crítico binario.

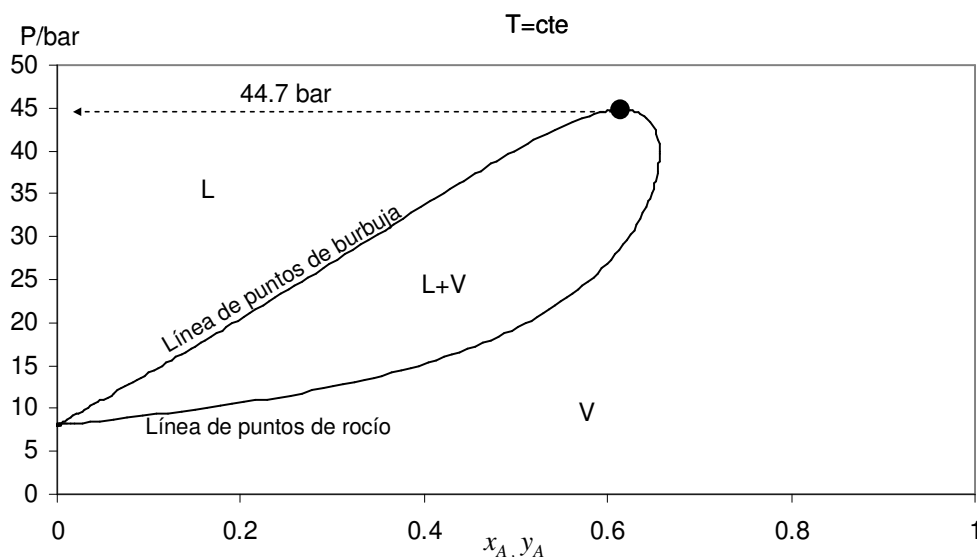


Figura 2.4 (d) Isoterma de eq. entre fases del sistema A + B (figura 2.2). x_A : fracción molar del componente A en el líquido. y_A : fracción molar del componente A en el vapor. L: Líquido. V: Vapor. L+V: Líquido-vapor. Punto lleno: Punto crítico binario.

Enfoquémoslo nuevamente en la figura 2.2. Desde este diagrama tri-dimensional, si se agregan las superficies de burbuja y rocío, es posible generar diagramas bi-dimensionales, estableciendo distintos planos de corte, para los cuales, una de las variables del sistema permanece constante. El resultado de fijar una de las variables del sistema es la obtención de una nueva variedad de diagramas que permiten apreciar mejor algunas zonas, como por ejemplo, la región heterogénea.

Uno de los cortes más usuales, es un gráfico bi-dimensional a temperatura constante, también llamado isoterma, o proyección Pxy (x es la fracción molar de uno de los componentes en el líquido e y es la fracción molar del mismo componente en el vapor). Un ejemplo de esta proyección se muestra en la figura 2.4 (a), aquí se observa el comportamiento isotérmico del equilibrio entre fases para el sistema de la figura 2.2 ó 2.3 (a), como una función de la presión y la fracción molar del componente A (los volúmenes molares de las fases son variables, y no permanecen constantes en los equilibrios de la fig. 2.4 (a), mientras mantenemos la temperatura constante. En el diagrama 2.4 (a) se distinguen distintos objetos termodinámicos. Pueden apreciarse tres regiones, una región homogénea de estado líquido denominada “L”, que se extiende a altas presiones, una región donde coexisten en equilibrio un líquido y un vapor

denominada “L+V”, y una región homogénea de estado vapor denominada “V”, a bajas presiones.

Otro posible corte de la figura 2.2 es en un plano a presión constante, también llamado diagrama isobárico, o proyección Txy . Esta proyección se ilustra en la figura 2.4 (b), y al igual que en la figura 2.4 (a), se distinguen las mismas tres regiones, la principal diferencia es que ahora las variables son la temperatura y la fracción molar del componente “A” (nuevamente el volumen molar de cada una de las fases también es variable), mientras la presión se mantiene constante. Esto hace que la región de líquido homogéneo ahora esté por debajo de la región heterogénea “L+V”, y la región de vapor homogéneo esté por encima de la región heterogénea “L+V”.

Otro corte podría ser en un plano a composición global z constante, a este tipo de gráficos se los denomina isopléticos, una de sus posibles proyecciones (en un espacio bi-dimensionales) es sobre plano P vs. T , tal proyección PT difiere en su naturaleza de las proyecciones PT de la figura 2.3, ya que en la figura 2.3, ninguna de las variables naturales del sistema binario, a lo largo de cualquiera de las líneas proyectadas se mantiene constante. Una isopleta se muestra en la figura 2.4 (c), donde se distinguen nuevamente la región líquida “L”, la región vapor “V” y la región heterogénea “L+V”, aunque aparece un punto crítico producto de que el plano de corte a composición global z , intersecta la línea crítica “LC” en la figura 2.2. Las líneas de la figura 2.4 (c) corresponden a la situación en que una de las fases tiene composición igual a “ z ”, pero en esta proyección no es posible leer la composición de la otra fase en equilibrio. La figura 2.4 (d) muestra una isoterma a una temperatura constante distinta a la de la figura 2.4 (a). En este último caso, la isoterma es a una temperatura tal que dicho plano intersecta la línea crítica LC de la figura 2.2, por consiguiente también presenta un punto crítico. A pesar de las similitudes cualitativas entre en las figuras 2.4 (c) y 2.4 (d), no se tratan de proyecciones equivalentes, ya que una de ellas es a temperatura constante y la otra a composición global constante.

En las tres proyecciones (a), (b), (c) y (d) de la figura 2.4 la línea que separa la región heterogénea “L+V” de la región líquida “L”, se la denomina “línea de puntos de burbuja”, esto significa que si desde una condición donde el sistema se encuentre en estado líquido homogéneo (región “L”) se modifican las condiciones en forma continua

en el sentido apropiado, hasta intersectar la línea de puntos de burbuja, tendrá lugar la aparición de la primer burbuja de vapor que coexistirá en equilibrio con el líquido. La línea que separa la región heterogénea “L+V” de la región de vapor “V”, se la denomina “línea de puntos de rocío”, esto significa que si desde una condición donde el sistema se encuentre en estado vapor (región “V”), se modifican las condiciones en forma continua en el sentido apropiado, hasta intersectar la línea de puntos de rocío, tendrá lugar la aparición de la primera gota de líquido en equilibrio con el vapor.

Finalmente, tanto en las proyecciones (a) y (b) de la figura 2.4, es posible leer la composición del líquido y del vapor en equilibrio, si nos encontramos a una presión especificada [Fig. 2.4 (a)] o a una temperatura especificada [Fig. 2.4 (b)] como la correspondiente a la línea punteada “EQ” en la figura 2.4 (b). A tal temperatura y a una composición global z apropiada de tal forma que nos encontremos en algún punto de la región heterogénea “L+V”, es posible leer, sobre el eje de las abscisas, la fracción molar del componente A en el vapor sobre la línea de puntos de rocío, exactamente donde la línea “EQ” intersecta a esta. Mientras que la fracción molar del componente A en el líquido la podemos leer en la línea de puntos de burbuja, exactamente donde la línea “EQ” intersecta a esta. En la proyección PT de una isopleta [figura 2.4(c)] no es posible leer concentraciones de equilibrio, pero sí en otras proyecciones.

Las proyecciones mostradas anteriormente son las más comunes y con las que estamos más familiarizados, posiblemente por la aplicación práctica que estas tienen, pero podrían plantearse proyecciones más complejas que no serán mostradas en esta sección para sistemas binarios, un ejemplo podría ser un diagrama de equilibrio donde el plano de corte mantenga una relación lineal entre la presión y la temperatura.

Por otra parte, los comportamientos cualitativos de los diagramas de equilibrio de la figura 2.4 se encuentran entre los más sencillos, dado que estos cortes provienen del comportamiento más simple para un sistema binario, el Tipo I [Fig. 2.2 y 2.3 (a)]. Pero si el comportamiento es más complejo, como los de las figuras 2.3 (b), (c) y (d), entonces los distintos cortes presentarán un grado de complejidad mayor.

2.3 Grados de libertad de un objeto termodinámico

En los párrafos anteriores se estableció el significado de un diagrama o una representación gráfica de un equilibrio de fases, y de las líneas y puntos de equilibrio que en estos diagramas pueden aparecer. Pero, ¿Cuál es la diferencia entre las líneas y puntos de las figuras 2.2 y 2.3 (líneas críticas, líneas trifásicas y puntos críticos terminales), y las líneas y puntos (líneas de puntos de rocío, líneas de puntos de vapor, puntos críticos, etc.) de la figura 2.4? Existen dos cuestiones fundamentales que distinguen dichas líneas y puntos. Por un lado, y como es obvio, el fenómeno de equilibrio que se sucede sobre los mismos, y en segundo lugar, los grados de libertad que se deben especificar para que cada uno de estos puntos y líneas de equilibrio quede definido.

En termodinámica, la regla de las fases de Gibbs[6] describe los grados de libertad “ F ” de un sistema de C componentes y P fases en equilibrio como sigue:

$$F = C - P + 2 \quad (4)$$

La ecuación (4) resulta de contar ecuaciones y variables del sistema de ecuaciones definido por las ecuaciones (1), (2) y (3). Donde C es el número de componentes, P el número de fases presentes en el equilibrio, y F es el número de grados de libertad. Aplicando la regla de las fases a un punto en la región homogénea de la figura 2.4 (a), por ejemplo a la región del líquido, puede observarse que es preciso fijar tres grados de libertad para que dicho punto quede definido, se concluye entonces, que un punto de una fase homogénea para un sistema binario es un punto tri-variante. Aplicando la ecuación 4 para una fase homogénea en un sistema binario, $C=2$, $P=1$, corroboramos que los grados de libertad son $F=3$. Siguiendo el mismo razonamiento es posible determinar que un punto de equilibrio bifásico en un sistema con dos componentes, es un punto di-variante, se deben fijar dos grados de libertad para que dicho equilibrio quede definido. Un punto de equilibrio trifásico binario es un punto univariante, se debe fijar un grado de libertad para que dicho equilibrio quede definido.

Un punto sobre una línea crítica de un sistema binario, depende de un grado de libertad, por lo que también es un punto univariante. Un punto crítico de un componente puro, un

punto crítico terminal binario o los puntos terminales de una línea azeotrópica binaria, tienen cero grados de libertad. En el caso de los equilibrios multi-fásicos que involucran a una fase crítica, la ecuación (4) no es aplicable, ya que se deben tener en cuenta restricciones adicionales. Una manera de determinar rápidamente el número de grados de libertad de un objeto termodinámico, es plantear las ecuaciones de equilibrio (1), (2) y (3) y las restricciones adicionales que correspondan, luego contar variables y contar ecuaciones, la diferencia entre estas cantidades es el número de especificaciones requeridas para resolver el sistema. Esto se muestra para cada objeto termodinámico en el capítulo 3. Las especificaciones pueden consistir en la asignación de valores numéricos a un número apropiado de variables, o, en forma más general, en la definición de un número de restricciones de igualdad que involucren a las variables del sistema de ecuaciones.

Por otra parte, definimos una “línea univariante” (o hiper-línea univariante) como un objeto termodinámico conformado por un conjunto continuo de puntos de equilibrio univariantes. Una línea de presión de vapor de un componente puro es univariante, y está conformada por una sucesión continua de puntos de presión de vapor de un componente puro. Una línea crítica binaria es univariante, y está conformada por una sucesión continua de puntos críticos binarios uni-variantes. Una línea trifásica binaria, también es univariante, y está conformada por una sucesión de puntos trifásicos binarios uni-variantes. Y finalmente, una línea azeotrópica binaria es univariante, y está conformada por una sucesión de puntos azeotrópicos binarios uni-variantes. La proyección de una línea univariante sobre la recta de la variable independiente es un segmento de recta.

Por otra parte, definimos una superficie (o hiper-superficie) di-variante, como un conjunto continuo de puntos (o hiper-puntos) de equilibrio di-variantes cuya proyección sobre el plano de las dos variables es una región del mencionado plano. Una superficie bifásica binaria es una superficie di-variante.

Finalmente definimos un objeto 4D (o hiper-objeto-4D) como un conjunto continuo de puntos de equilibrio tri-variantes, cuya proyección sobre el espacio de las tres variables independientes es una porción tri-dimensional de tal espacio. Una mezcla binaria que es homogénea en el equilibrio, define un hiper-objeto-4D tri-variante: considerando a T , P

y x_A como variables independientes, una vez especificadas las mismas, quedarán determinadas otras propiedades como por ejemplo, el volumen molar y el coeficiente de Joule-Thomson, etc. La relación entre, por ejemplo, el volumen molar y T, P y x_A , se representaría en un espacio tetra-dimensional, de ahí proviene la inclusión del sufijo “4D” en el nombre “hiper-objeto-4D” tri-variante. Lo antes descrito se resume en la segunda columna de la tabla 2.1 para objetos termodinámicos de un componente puro, sistema de dos componentes, y sistemas con tres componentes, estos últimos serán abordados en la siguiente sección.

Pareciera redundante escribir la palabra “univariantes” a continuación de la palabra “líneas” para referirse al objeto que hemos denominado “línea univariante”. Lo mismo se aplica al caso de superficies di-variantes y objetos-4D tri-variantes. La mencionada redundancia es sólo aparente. Ello quedará claro cuando nos adentremos en el análisis de los objetos termodinámicos en sistemas con tres componentes.

Ahora bien, cada línea univariante, cada superficie di-variante, y cada objeto-4D tri-variante, antes mencionados, si se los analiza como un todo, tienen cero grados de libertad, esto significa que dicha línea de equilibrio, superficie u objeto 4D, quedan definidos una vez que se definen los componentes del sistema (si se evalúa un sistema real), o cuando quedan definidos los componentes, sus parámetros puros y de interacción (si se evalúa el sistema desde un modelo termodinámico).

Tabla 2.1

Objeto termodinámico*	Carácter	Numero de grados de libertad F' para el objeto termodinámico como un todo.	Nro Comp.	Nro de fases
Línea de presión de vapor de un compuesto puro ¹	2D-uni-variante	$F'=0$	1	2
Punto de presión de vapor de un compuesto puro ²	1D-uni-variante ($F=1$)	$F'=1$	1	2
Punto crítico de compuesto puro ¹	1D-invariante ($F=0$)	$F'=0$	1	1
Superficie de equilibrio bifásico binario ¹	3D-di-variante	$F'=0$	2	2
Línea de equilibrio bifásico binario ¹	2D-di-variante	$F'=1$	2	2
Punto de equilibrio bifásico binario ²	1D-di-variante ($F=2$)	$F'=2$	2	2
Línea de equilibrio trifásico binario ¹	2D-uni-variante	$F'=0$	2	3
Punto de equilibrio trifásico binario ²	1D-uni-variante ($F=1$)	$F'=1$	2	3
Línea crítica binaria ¹	2D-uni-variante	$F'=0$	2	1
Punto crítico binario ¹	1D-uni-variante ($F=1$)	$F'=1$	2	1
Punto crítico terminal binario ¹	1D-invariante ($F=0$)	$F'=0$	2	2
Objeto 4D de equilibrio bifásico ternario ¹	4D-tri- variante	$F'=0$	2	2
Superficie de equilibrio bifásico ternario ¹	3D-tri- variante	$F'=1$	3	2
Línea de equilibrio bifásico ternario ¹	2D-tri- variante	$F'=2$	3	2
Punto de equilibrio bifásico ternario ²	1D-tri-variante ($F=3$)	$F'=3$	3	2
Superficie de equilibrio trifásico ternario ¹	3D-di-variante	$F'=0$	3	3
Línea de equilibrio trifásico ternario ¹	2D-di-variante	$F'=1$	3	3
Punto de equilibrio trifásico ternario ²	1D-di-variante ($F=2$)	$F'=2$	3	3
Superficie crítica ternaria ¹	3D-di-variante	$F'=0$	3	1
Línea crítica ternaria ¹	2D-di-variante	$F'=1$	3	1
Punto crítico ternario ¹	1D-di-variante ($F=2$)	$F'=2$	3	1
Línea crítica terminal ternaria ¹	2D-uni-variante	$F'=0$	3	2
Punto crítico terminal ternario ¹	1D-uni-variante ($F=1$)	$F'=1$	3	2
Línea tetrafásica ternaria ¹	2D-uni-variante	$F'=0$	3	4
Punto tetrafásico ternario ²	1D-uni-variante ($F=1$)	$F'=1$	3	4
Punto crítico terminal tetrafásico ternario ¹	1D-invariante ($F=0$)	$F'=0$	3	3
Punto tricrítico ternario ¹	1D-invariante ($F=0$)	$F'=0$	3	1

*: Los fenómenos azeotrópicos no son tenidos en cuenta en esta tesis. ¹: No se aplica ecuación 4 para calcular F' ; ²: Se aplica ecuación 4 para calcular F .

En la tercer columna de la tabla 2.1 se indica el número de grados de libertad F' de cada objeto como un todo. Además en la tabla 2.1 también figuran objetos termodinámicos ternarios, estos se describirán en secciones posteriores a la presente.

Habiendo definido lo que es una línea univariante y un punto invariante podemos hacer una distinción entre los gráficos de las figuras 2.1, 2.2 y 2.3, y los gráficos de la figura 2.4. Observe que cada uno de los gráficos de las figuras 2.1, 2.2 y 2.3 están constituidos por líneas univariantes y puntos invariantes exclusivamente. Se podría caer en la confusión y pensar que los diagramas de equilibrio de la figura 2.4, como por ejemplo la figura 2.4 (c), también presentan hiper-líneas univariantes e hiper-puntos invariantes, pero debe advertirse que para obtener estas líneas y puntos, fue fijado un grado de libertad, por lo que cada punto de burbuja o rocío de una línea de equilibrio binario, como se mencionó anteriormente, depende de dos grados de libertad.

2.4 Representación gráfica en sistemas ternarios.

Al igual que los sistemas de un componente y los sistemas binarios, los sistemas ternarios poseen una variedad de líneas y puntos de equilibrio tri-variantes, di-variantes univariantes, etc., que hacen del comportamiento de fases en un sistema ternario una cuestión relativamente compleja. Antes de profundizar en los tipos de objetos termodinámicos que pueden tener lugar en los equilibrios ternarios, se describirán los tipos de diagramas a los que podemos recurrir para proyectar la gran variedad de fenómenos de equilibrios involucrados, y así, facilitar la comprensión de los mismos. Una manera práctica de abordarlo, es clasificando cada diagrama según los grados de libertad que se fijaron para construirlo.

La fenomenología de equilibrio sobre cada uno de los objetos termodinámicos ternarios se describirá en profundidad en el capítulo 3. Así mismo, los sistemas de ecuaciones asociados al cálculo de cada objeto termodinámico ternario se abordarán en el capítulo 3.

2.4.1 Representación gráfica de dos grados de libertad. (RG2)

Comenzaremos por aquellas representaciones en las cuales se mantienen fijos dos grados de libertad. A este tipo de representación les llamaremos “representación gráfica

de dos grados de libertad” (RG2), el diagrama más común de este tipo, es aquel en el que se fijan la presión y la temperatura. Una representación de dos grados de libertad, es, por ejemplo, un diagrama triangular como el de a figura 2.5. Donde, en cada uno de sus lados se puede leer la fracción molar de los componentes que conforman el sistema ternario. Este tipo de diagrama en particular se conoce como triángulo de Gibbs. Los tres ejes del triángulo tienen la misma cantidad de subdivisiones, donde generalmente la escala va entre 0 y 1 si se expresa la fracción molar de cada componente, o entre 0 y 100, si la concentración de los componentes se expresa en porcentajes molares. En cada uno de los vértices del triángulo (triángulo de Gibbs), uno de los componentes que conforman el sistema ternario se encuentra puro. En la figura 2.5, el vértice superior corresponde al componente *A* puro, en el vértice inferior izquierdo al componente *B* puro, y el vértice inferior derecho al componente *C* puro. A lo largo de cada uno de los tres ejes pueden leerse composiciones de uno de los tres sub-sistemas binarios que conforman el sistema ternario. En la base del triángulo, pueden leerse composiciones del sub-sistema binario *BC*, en el lado izquierdo del triángulo, composiciones del sub-sistema binario *AB*, y en el lado derecho del triángulo, pueden leerse composiciones del sub-sistema binario *AC*. Ahora, supongamos que queremos saber cual es la fracción molar de cada componente en el punto *z*, la fracción molar de un componente determinado, se lee sobre las líneas auxiliares que son paralelas al lado correspondiente al sub-sistema binario que no contiene al componente en cuestión. Por ejemplo, la concentración de *A* se lee sobre las líneas auxiliares paralelas al lado del sub-sistema binario *BC*, en este caso, *z* contiene un 40 % de *A*, la concentración de *B* se lee sobre las líneas auxiliares paralelas al lado del sub-sistema binario *AC*, en este caso, *z* contiene un 40 % de *B*, y la concentración de *C* se lee sobre las líneas auxiliares paralelas al lado del sub-sistema binario *AB*, en este caso, *z* contiene un 20 % de *C*.

En la figura 2.6 se muestra un diagrama de equilibrio ternario típico a temperatura y presión constantes, donde se pueden apreciar regiones homogéneas, líneas bifásicas (líneas con dos fases no críticas en equilibrio), una región de tres fases no críticas en equilibrio (triángulo sombreado), y una fase crítica determinada por un punto en el diagrama. Las líneas punteadas (llamadas “líneas de enlace” o “tie lines”) son las líneas que conectan las fases que se encuentran en equilibrio.

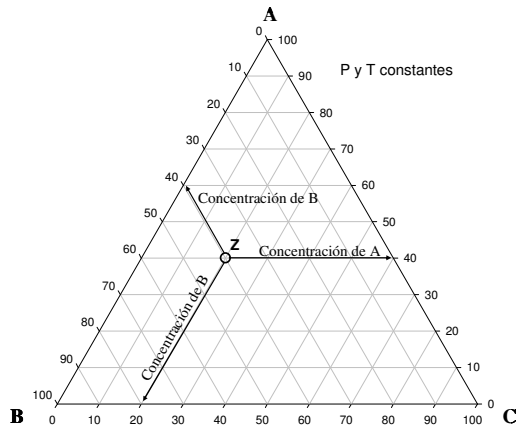


Figura 2.5 Triángulo de Gibbs. Representación gráfica de dos grados de libertad. Diagrama esquemático.

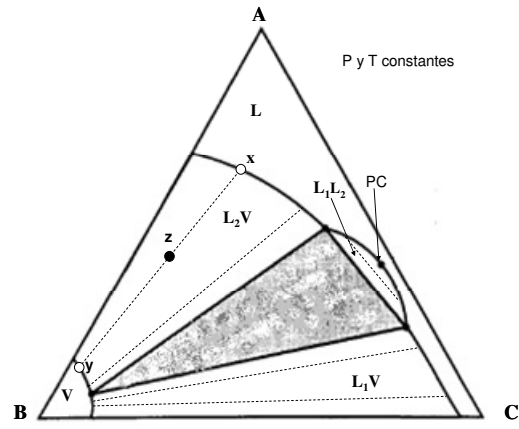


Figura 2.6 Representación gráfica de dos grados de libertad para un sistema ternario con componentes A, B y C. PC: Punto crítico ternario. Línea punteada: Línea de enlace. x : Vector de fracciones molares del líquido. y : Vector de fracciones molares del vapor. z : Vector de fracciones molares globales. L: Fase líquida homogénea. V: fase vapor. L_1 : Líquido 1. L_2 : Líquido 2. Diagrama extraído (y editado) de Adrian y col.[7]

Dos de las regiones bifásicas comienzan en los binarios AB y BC , y se extienden hasta la región de tres fases delimitada por el triángulo sombreado. La tercera región bifásica, nace en uno de los lados del triángulo trifásico, y finaliza en un punto donde las dos fases en equilibrio se vuelven críticas antes de llegar al binario AC . Para una composición dada por z (fig. 2.6) en la región bifásica, la concentración de cada componente en la fases en equilibrio se lee a los extremos de la tie line que pasa por z , en este caso, la composición del líquido está dada por el punto “ x ” y la composición del vapor está dada por el punto “ y ”. Una composición global que caiga dentro de la región trifásica (triángulo sombreado) dará tres fases en equilibrio, donde cada una de las fases, tendrá la composición dada por cada uno de los vértices del triángulo sombreado.

Así, en la figura 2.6, las líneas bifásicas ternarias, el punto crítico ternario, y el punto de equilibrio trifásico ternario conforman un conjunto de objetos termodinámicos, que queda definido cuando se fijan dos grados de libertad, en este caso la presión y la temperatura. Ahora bien, en este punto se debe resaltar que en una representación gráfica en la que se fijaron dos grados de libertad, podemos encontrar una variedad de objetos termodinámicos que no necesariamente tienen dos grados de libertad. Podrían aparecer puntos de equilibrio con un número de grados de libertad, menor o igual, que

el número de grados de libertad fijados en el diagrama. Por ejemplo, un punto tricrítico ternario (punto en el que tres fases no críticas se vuelven críticas simultáneamente), tiene cero grados de libertad, esto significa que si se fijan para una RG2 la temperatura y la presión exactas a las que existe un punto tricrítico, el mismo aparecerá sobre el diagrama RG2. Así mismo, un punto crítico terminal ternario (punto en el que coexisten una fase crítica y una fase no crítica en equilibrio) tiene un grado de libertad, por lo que también podría aparecer sobre un RG2 si se fijan las coordenadas de presión y temperatura apropiadamente. En el caso de una hiper-línea, podrá aparecer en la RG2, si los grados de libertad de la misma (grados de libertad de la línea como un todo) se especifican de idéntica forma que los de la RG. En el caso RG2 ternario, sólo puede cumplir con esta condición la línea bifásica ternaria ($F^{\circ}=2$, ver tabla 2.1, 3^{ra} columna).

Una representación gráfica útil, es el prisma que se muestra en la figura 2.7. Este diagrama, presenta aspectos interesantes, por ejemplo, puede observarse como evolucionan los distintos tipos de equilibrios presentes en una región determinada del sistema ternario cuando cambia la presión, esto permite una mejor interpretación de cada uno de los objetos termodinámicos involucrados. El eje de la presión es el vertical. Cada triángulo de Gibbs corresponde a una presión distinta. Por ejemplo, comenzando a baja presión (P_0) existe un equilibrio de dos fases, a medida que la presión aumenta, da lugar a la aparición de un equilibrio trifásico (P_1), el equilibrio trifásico tiene inicio exactamente en el punto crítico terminal ternario (PCT-1), al igual que la sucesión de puntos críticos que se observan para cada uno de los triángulos de Gibbs de presión constante (PC-1, PC-2, PC-3, PC-4), estos puntos críticos describen una línea crítica ternaria (LC-1).

Puede verse también, la aparición de un punto crítico binario (PCB), desde el cual nace una línea crítica ternaria (LC-2). La línea crítica LC-2 termina en un punto crítico terminal ternario (PCT-2). En este mismo punto desaparece el equilibrio trifásico y sólo se observa a alta presión (P_4), además de la región monofásica una región de equilibrio de dos fases. La figura 2.7, no es una representación gráfica de dos grados de libertad, sino, una colección de representaciones gráficas de dos grados de libertad.

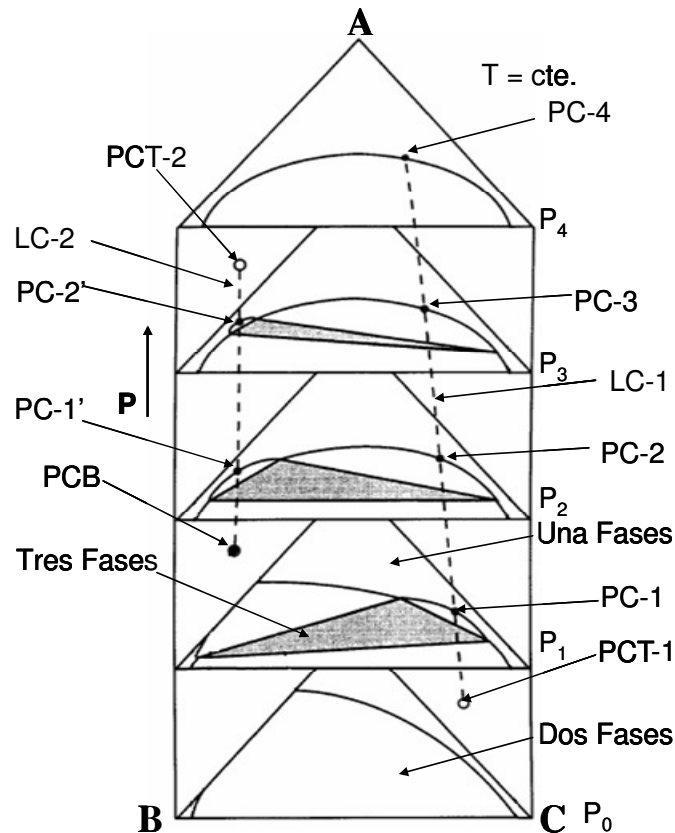


Figura 2.7 Colección de representaciones gráficas de dos grados de libertad RG2. PC: Punto crítico ternario. PCB: Punto crítico binario. PCT: Punto crítico terminal ternario. LC: Línea crítica ternaria. Diagrama extraído (y editado) de Adrian y col.[7]

Existen otros tipos de representaciones gráficas de dos grados de libertad (RG2) para sistemas ternarios, pero no se mostrarán aquí. Por ejemplo, podría realizarse una RG2 en un espacio bi-dimensional y proyectar los volúmenes molares de las fases en equilibrio versus la fracción molar de uno de los componentes del sistema, o la fracción molar de uno de los componentes del sistema versus la fracción molar de otro de los componentes del sistema, siempre que se mantenga alguna de las variables constante estaremos en presencia de una RG2.

2.4.2 Representación gráfica de un grado de libertad. (RG1)

La figura 2.8 muestra una línea crítica (una línea crítica ternaria está conformada por una sucesión continua de puntos críticos ternarios) para un sistema ternario con componentes A, B y C, en una proyección T vs. x_A (fracción molar del componente A en la fase crítica). En la línea crítica mostrada, la fracción molar del componente B en base

libre del componente A (R_{BC}) se mantiene constante. Como se observa, sobre este diagrama se ha fijado un grado de libertad, dicho grado de libertad es $R_{BC} = x_B / (x_B + x_C) = 0.5$ ($F' = 1$, tabla 2.1). Donde “ x ” es la fracción molar del componente A, B ó C en la fase crítica. Otros ejemplos de diagramas donde se fija un grado de libertad, son por ejemplo los isotérmicos, donde la temperatura es constante, el isocórico, donde el volumen se mantiene constante, el isobárico, donde la presión se mantiene constante, etc. En este tipo de gráfico visualizamos principalmente líneas de equilibrios ternarios que, consideradas como un todo, dependen de un grado de libertad ($F' = 1$), según la tercera columna de la tabla 2.1, las líneas ternarias con un grado de libertad ($F' = 1$) son las líneas trifásicas y las líneas críticas. Sólo existe una línea binaria que posee un grado de libertad ($F' = 1$), la línea bifásica binaria (tabla 2.1, 3^{ra} columna). En una RG1 pueden aparecer puntos de equilibrio con igual o menor número de grados de libertad que el que se fijó para generar dicho diagrama. Por ejemplo, un punto tricrítico ternario que tiene cero grados de libertad ($F' = 0$), podría aparecer en una RG1 como la de de la figura 2.8, pero en tal caso el valor de la relación R_{BC} debe ser exactamente igual a la del punto tricrítico. Esto mismo rige si el grado de libertad que se fijó es la temperatura o la presión. También, en una RG1, podrían aparecer puntos tetrafásicos ternarios (punto en el que coexisten cuatro fases en equilibrio, $F' = 1$), puntos críticos terminales ternarios, etc.

En un sistema ternario, la línea crítica no es una sucesión de puntos de un grado de libertad como lo es en el caso binario, ya que cada punto crítico ternario es di-variante (tabla 2.1), por lo que se requiere efectuar dos especificaciones para que éste quede definido. En este sentido, decimos que una línea crítica ternaria, como la de la figura 2.8, es un línea di-variante, ya que está conformada por una sucesión continua de puntos críticos di-variantes. Si a la línea crítica se la analiza como un todo, se dice que ésta depende de un grado de libertad ($F' = 1$, 3^{ra} columna tabla 2.1). El mismo análisis puede hacerse para las líneas y puntos de equilibrio trifásicos ternarios. Una línea trifásica ternaria es una línea di-variante, ya que está conformada por una sucesión de puntos ternarios trifásicos di-variantes, pero dicha línea analizada como un todo, depende de un grado de libertad ($F' = 1$, 3^{ra} columna tabla 2.1).

Una alternativa que puede resultar práctica, es una colección de representaciones gráficas de un grado de libertad. En la figura 2.9 se muestran una serie de líneas críticas

ternarias para distintas relaciones de R_{BC} , la ventaja de este tipo de representaciones, es que sobre un mismo diagrama se puede apreciar, de alguna manera, la superficie crítica ternaria completa. Además, se incluyen las líneas críticas binarias ($R_{BC}=0$, $R_{BC}=1$), estas son útiles en este caso particular para saber cuales son los límite de la superficie crítica ternaria. Cuando $R_{BC}=0$ significa que el componente B está ausente, por lo que la línea crítica corresponde al sistema binario $A + C$, cuando $R_{BC}=1$, significa que el componente C está ausente por lo que la línea crítica corresponde al sistema binario $A + B$. La tercera línea crítica binaria está sobre el eje vertical donde la fracción molar de A es igual a cero.

Gráficos análogos al de la figura 2.9 se obtendrán para una colección de líneas críticas ternarias isotérmicas, isocóricas, isobáricas, etc. La figura 2.9 ya no es una representación gráfica de un grado de libertad, sino, una colección de representaciones graficas de un grado de libertad.

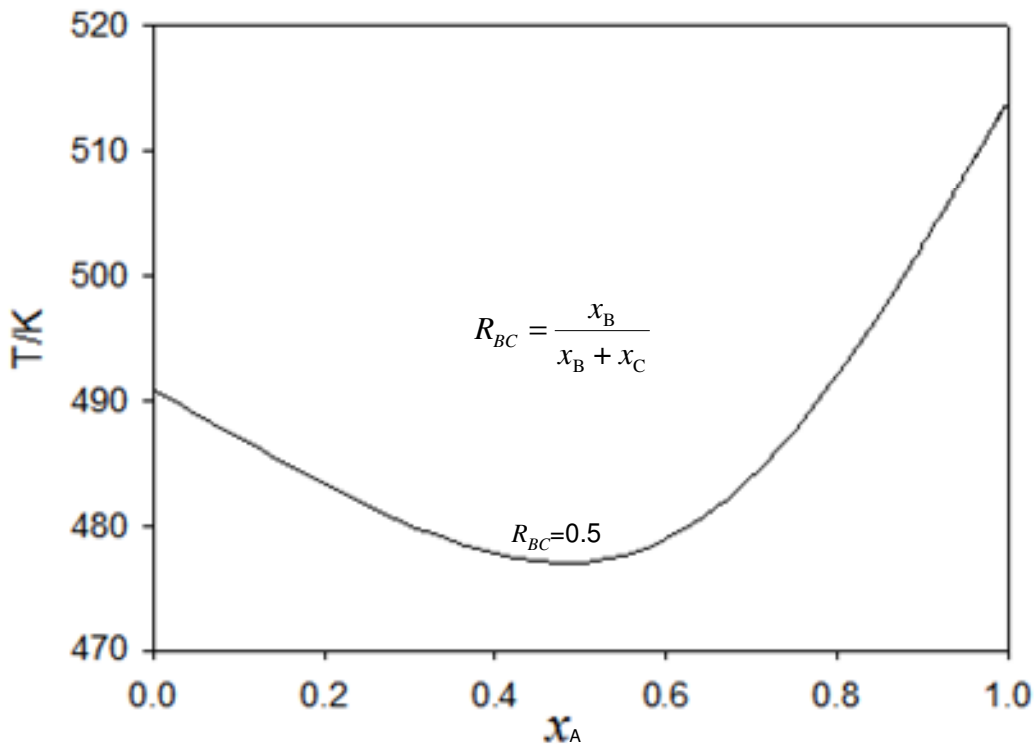


Figura 2.8 Representación gráfica de un grado de libertad. Línea crítica de un sistema ternario. x_A : fracción molar del componente A en la fase crítica.

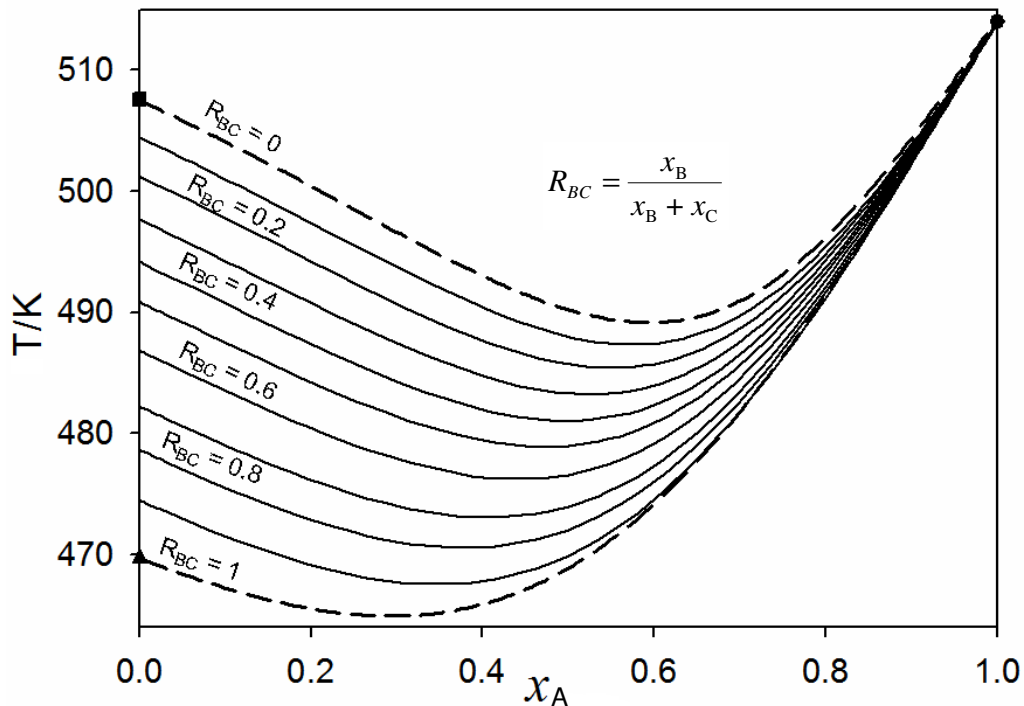


Figura 2.9 Conjunto de líneas críticas para un sistema ternario. Colección de representaciones gráficas de un grado de libertad. x_A : fracción molar del componente A en la fase crítica.

2.4.3 Representación gráfica de cero grados de libertad (RG0).

En las figuras 2.10 y 2.11 se muestran representaciones gráficas de cero grados de libertad (RG0) para un sistema ternario. Las líneas univariantes que se muestran son las líneas de presión de vapor de los componentes puros, las líneas críticas binarias, las líneas trifásicas binarias, las líneas críticas terminales ternarias y una línea tetrafásica ternaria. Los puntos invariantes que aparecen son los puntos críticos de los componentes puros, los puntos críticos terminales binarios, el punto terminal de una línea tetrafásica ternaria (punto en el que coexisten dos fases no críticas en equilibrio con una fase crítica), y el punto tricrítico ternario (un punto tricrítico es un punto en el que tres fases se vuelven críticas simultáneamente).

Sobre una representación gráfica de cero grados de libertad (RG0) sólo es posible visualizar líneas de equilibrio univariantes y puntos de equilibrio invariantes como los detallados anteriormente.

Se define en esta tesis, lo que en adelante será llamado “mapa característico del sistema ternario” como la representación gráfica de cero grados de libertad (RG0) sobre la cual se proyectan todos los objetos termodinámicos univariantes e invariantes de un sistema ternario, como también los de los componentes puros y los de los subsistemas binarios que conforman el sistema ternario.

La figuras 2.10 y 2.11 muestran el mapa característico de un sistema ternario de los componentes A, B y C, el cual incluye las líneas univariantes y puntos invariantes de los componentes puros y de los subsistemas binarios que conforman el sistema ternario.

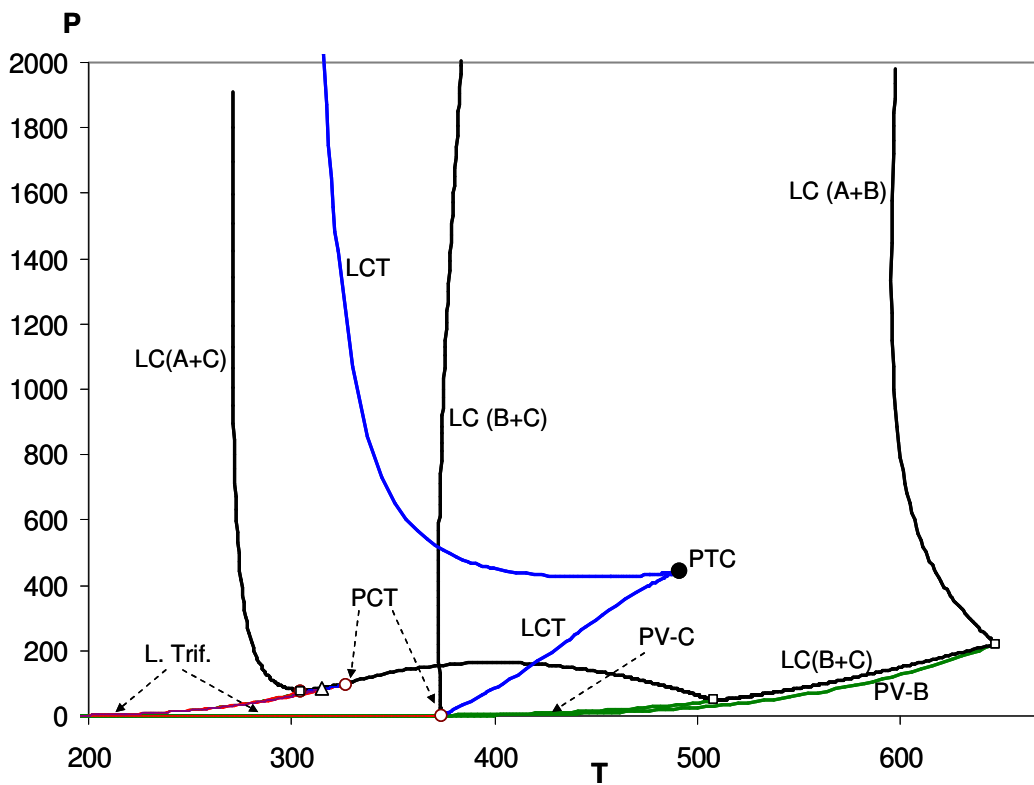


Figura 2.10. Mapa característico del equilibrio de fases fluidas de un sistema ternario. Cuadrado vacío: Punto crítico de compuesto puro. PCT: Punto crítico terminal binario. Triángulo: Punto crítico terminal de línea tetrafásica binaria. PV: Presión de vapor de compuesto puro. L. Trif.: Línea trifásica binaria. LC: Línea crítica binaria. LCT Línea crítica terminal ternaria. PTC: Punto tricrítico ternario.

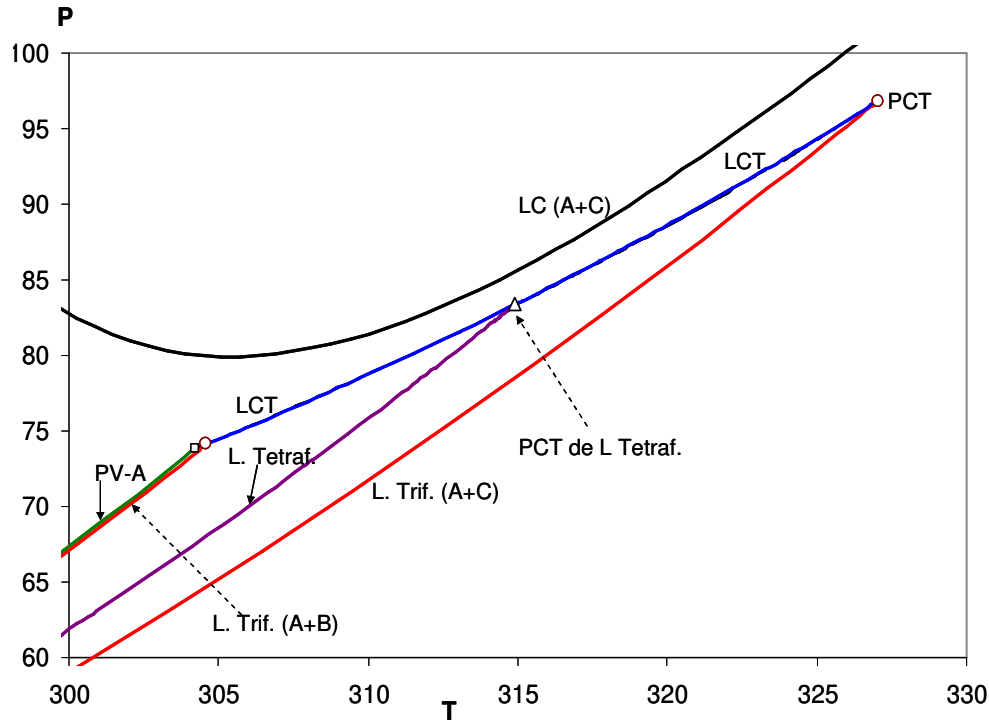


Figura 2.11. (ampliación de una parte de la fig. 2.10) Mapa característico del equilibrio de fases fluidas de un sistema ternario. Cuadrado vacío: Punto crítico de compuesto puro. PCT: Punto crítico terminal binario. PCT de L tetraf.: Punto crítico terminal de línea tetrafásica ternaria. PV: Presión de vapor de compuesto puro. L. Trif.: Línea trifásica binaria. L. Tetraf.: Línea tetrafásica ternaria. LC: Línea crítica binaria. LCT Línea crítica terminal ternaria.

Conocer el mapa característico de un sistema determinado, ya sea de un sistema binario, de un sistema ternario o un sistema multi-componente, es de considerable importancia, ya que contiene información global sobre el comportamiento de fases del sistema en cuestión, una vez que se fijaron los parámetros de interacción y los parámetros de componentes puros.

La información contenida en un mapa característico es fundamental si se quieren generar, no sólo los diagramas descritos en las secciones anteriores, sino también una significativa variedad de diagramas que permiten comprender en profundidad el comportamiento de fases de un sistema en particular. Como se mencionó anteriormente, desarrollar una metodología de cálculo y establecer los algoritmos necesarios que permitan, de manera sistemática, computar mapas característicos de sistemas ternarios, es uno de los objetivos principales de esta tesis.

2.4.4 Representación gráfica mixta

Por último, es conveniente describir lo que se puede llamar “representación gráfica mixta”, una representación gráfica mixta es un diagrama en el que se superponen dos o más colecciones de representaciones gráficas con números variables de grados de libertad. Un ejemplo de ello es lo representación gráfica mixta que se muestra en la figura 2.12 para un sistema ternario. En la figura 2.12 aparecen líneas univariantes, estas son las líneas críticas terminales y la línea tetrafásica, también vemos dos puntos invariantes que son el punto tricrítico y el punto crítico terminal de la línea tetrafásica, estos tipos de objetos termodinámicos (fundamentalmente las líneas, ya que los puntos invariantes pueden aparecer en cualquiera de las representaciones gráficas descritas anteriormente) son propios de representaciones gráficas de cero grados de libertad (RG0). Las líneas trifásicas ternarias (líneas di-variantes) son líneas que quedan definidas cuando se fija un grado de libertad (RG1), este tipo de objeto termodinámico es propio de una representación gráfica de un grado de libertad. Notar que una de las variables utilizadas para generar la proyección de los objetos termodinámicos

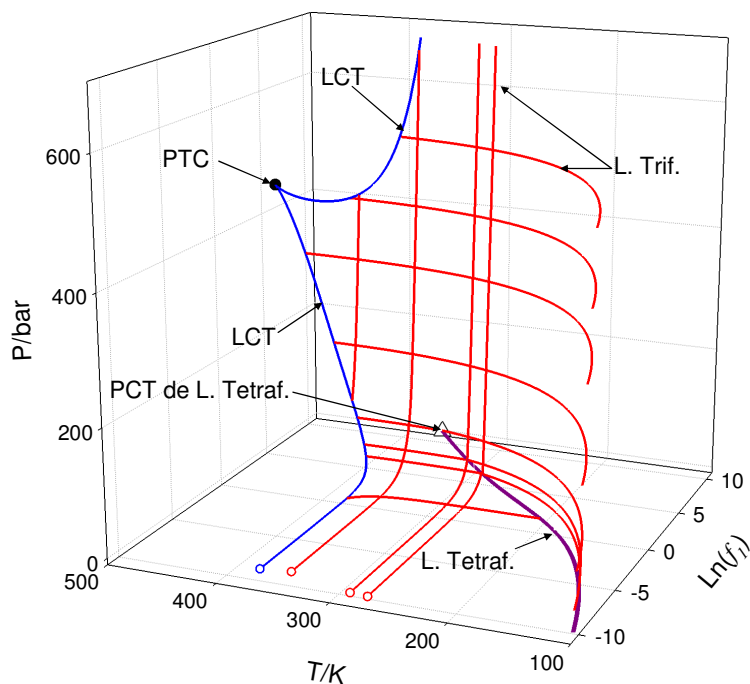


Figura 2.12 Representación gráfica mixta. Líneas univariantes y di-variantes de un sistema ternario. PCT de L tatraf.: Punto crítico terminal de línea tetrafásica ternaria. L. Trif.: Línea trifásica ternaria. L. Tetraf.: Línea tetrafásica ternaria. LCT Línea crítica terminal ternaria. PTC: Punto tricrítico ternario.

involucrados en la figura 2.12, es la fugacidad del componente 1 (f_1), esta proyección es útil para visualizar los límites de la superficie trifásica, y de esta manera tener una noción precisa del comportamiento topológico de las superficies trifásicas que tienen origen en la línea tetrafásica. Cabe recordar que las variables T, P y f_1 son “variables de campo”, es decir variables cuyo valor es el mismo para todas las fases que se encuentran en equilibrio.

2.5 Conclusiones

En este capítulo se establecieron las bases que permiten identificar distintas representaciones gráficas para un sistema ternario de acuerdo al número de grados de libertad que fueron especificados para construir dicha representación. Además, se determinó que tipo de objetos termodinámicos pueden aparecer sobre las distintas RG descritas.

Se definió lo que llamaremos en esta tesis “mapa característico de un sistema ternario” (T-CM, siglas en inglés). Y se puso de manifiesto la importancia de la generación de dichos diagramas como uno de los objetivos principales de esta tesis.

2.6 Referencias

- [1] M.L. Michelsen, J.M. Mollerup, *Thermodynamic Models: Fundamentals and Computational Aspects.*, in: E.H. Stenby (Ed.), Tie-Line Publications, 2007.
- [2] 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.
- [3] J.D. Van der Waals, *On the continuity of the gas and liquid state*, in, *Universiteit de Leiden, Leiden, Países Bajos*, 1873.
- [4] D. Furman, R.B. Griffiths, *Global phase diagram for a Van der Waals model of a binary mixture.*, *Physical Review A*, 18 (1978) 1139-1148.
- [5] M. Gençalzan, P.H.E. Meijer, M. Keskin, A.H.L. Levelt, *Closed Critical Loops in Phase Diagrams*, *The Journal of Supercritical Fluids*, 7 (1994) 107-114.
- [6] J.P. O'Connell, J.M. Haile, *Thermodynamics. Fundamentals for Applications.*, 1st ed., Cambridge University Press, New York, 2005.
- [7] T. Adrian, M. Wendland, H. Hasse, G. Maurer, *High-pressure multiphase behaviour of ternary systems carbon dioxide-water-polar solvent: review and modeling with the Peng-Robinson equation of state*, *The Journal of Supercritical Fluids*, 12 (1998) 185-221.

Capítulo 3

Fenomenología y cálculo del equilibrio en sistemas ternarios.

3.1 Introducción

En este capítulo se dará una descripción más detallada sobre la fenomenología del equilibrio entre fases fluidas que podemos encontrar en los distintos objetos termodinámicos de un sistema con tres componentes. Además se determinará el conjunto de variables que definen a cada uno de los objetos termodinámicos, en particular para un sistema ternario, y se plantearán los sistemas de ecuaciones que los describen.

En primer lugar es deseable establecer una nomenclatura que permita identificar a cada objeto termodinámico de manera rápida y precisa. Existe una cantidad considerable de objetos termodinámicos ternarios que han sido ya nombrados de diversas maneras en la bibliografía disponible, dichos nombres no son del todo precisos o específicos, y en ocasiones llegan a generar confusión con respecto al número de fases presentes en dicho objeto. Esta confusión ocurre fundamentalmente con lo que en este capítulo se definirá como “línea crítica terminal” ternaria, o según su denominación en inglés “*ternary critical end line*” (T-CEL).

Gregorowicz and de Loos [1] llamaron a esta línea de dos maneras diferentes: “curva de puntos-*K*” (*K*-point curves) y “curva de puntos-*L*” (*L*-point curves). La letra “*K*” hace referencia a una fase crítica liviana en equilibrio con una fase líquida no crítica y densa. La letra “*L*” hace referencia a una fase crítica densa en equilibrio con una fase vapor. En el nombre propuesto por Gregorowicz and de Loos [1] no hay una referencia precisa sobre que tipo de fenómeno de equilibrio sucede sobre cada punto de la línea de equilibrio a la que se refieren. Además el carácter ternario del objeto termodinámico se ignora en los nombres “*K*-point curves” y “*L*-point curves”.

Winkler and Stephan[2] se refieren a la línea crítica terminal (T-CEL) como “línea crítica superior trifásica” (upper critical three-phase line, en inglés) o “línea crítica

inferior trifásica” (lower critical three-phase line, en inglés). Esto puede resultar confuso ya que en un punto de una línea crítica terminal coexisten dos fases en equilibrio, y la manera de referirse a esta línea por parte de estos autores, sugeriría erróneamente la presencia de tres fases en equilibrio. Además, Winkler and Stephan[2] también se refieren a un punto crítico terminal superior (UCEP, de sus siglas en inglés) como un punto de terminación de una “línea tetrafásica ternaria”, ésta es la misma designación utilizada por los autores para referirse a un punto crítico terminal de una “línea trifásica binaria”, esta forma de nombrar dichos puntos no es estrictamente incorrecta, pero al no ser lo suficientemente específica podría presentar cierto grado de confusión, ya que en el primer caso coexisten tres fases en equilibrio, mientras que en el segundo caso son dos las fases que coexisten en equilibrio. Por otra parte, los autores no aclaran que un punto terminal de una línea trifásica ternaria podría ser, por ejemplo, un punto de la línea que ellos denominaron “línea crítica superior (o inferior) trifásica”, nuevamente esto puede aumentar la confusión sobre la terminología utilizada para referirse a los distintos puntos terminales ternarios.

Finalmente Adrian y col.[3-4] parecieran haber designado a cada objeto termodinámico con una terminología un tanto más precisa. El objeto termodinámico que en esta tesis se designa como “línea crítica terminal ternaria”, Adrian y col. lo nombran “línea crítica ternaria” (ternary critical line, en inglés), ésta podría entonces confundirse con una línea crítica ternaria tradicional, para la cual existe solo una fase crítica. Luego se refieren correctamente a los puntos tricríticos ternarios (tricritical points), así mismo, usan una terminología correcta para la “línea tetrafásica ternaria” (four phase line), aunque en ambos casos prescinden de la palabra “ternarios”.

En esta tesis se desarrolló una terminología general utilizando “acrónimos” para nombrar objetos termodinámicos de un componente puro, de un sistema con dos componentes y de un sistema con tres componentes, la cual se cree es más precisa, específica y expresiva, que la encontrada en la literatura. Asimismo, pareciera ser muy complejo establecer una forma sistemática para generar acrónimos que se refieran a todo tipo de objetos termodinámicos desde sistemas puros a multi-componente. La terminología aquí propuesta podría resultar en algunos casos factible de ser mejorada y podría no ser del todo abarcativa y sistemática.

En la tabla 3.1 se resumen todos los acrónimos utilizados en esta tesis para los objetos termodinámicos de sistemas con un componente, con dos componentes, y con tres componentes. La 1^{ra} columna de la tabla 3.1 detalla el acrónimo del objeto termodinámico en cuestión, dicho acrónimo tiene origen en las palabras en inglés con las que se nombra a cada objeto. La 2^{da} columna corresponde al significado del acrónimo en inglés, y la 3^{er} columna al significado del acrónimo en español. Para que exista consistencia con los trabajos publicados en esta tesis, en adelante se hará referencia a cada objeto termodinámico usando los acrónimos de la tabla 3.1.

Para construir el acrónimo, se siguen algunas reglas generales. Por ejemplo, la primera letra seguida de un guión, hace referencia al número de componentes (ej.: P-:pure; B-: binary; T-:ternary; etc.). Luego, se indica el tipo de equilibrio, y además, si se trata de un punto, una línea o una superficie. Si todas las fases presentes para un dado objeto son “no críticas”, se utiliza un número que indica la cantidad de fases “no críticas” en equilibrio (ej.: 2PP: two phase point, o 2PL: two phase line, o 3PP: three phase point, o 3PL: three phase line, o 3PS: three phase surface, etc.). Finalmente, en el caso de un punto crítico terminal, una parte del acrónimo puede hacer referencia a la línea (o a una de las líneas) para la cual dicho punto es un punto terminal (ej.: T-CEP-4PL: ternary critical end point of a four phase line)

Tabla 3.1

Acrónimos utilizados en esta tesis para identificar diversos objetos termodinámicos.

Acrónimo	Significado en Inglés	Significado en español
P-2PP	Pure-two phase point	Punto bifásico de compuesto puro
P-2PL	Pure-two phase line	Línea bifásica de compuesto puro
B-2PP	Binary-two phase point	Punto bifásico binario
B-2PL	Binary-two phase line	Línea bifásica binaria
B-2PS	Binary-two phase surface	Superficie bifásica binaria
T-2PP	Ternary-two phase point	Punto bifásico ternario
T-2PL	Ternary-two phase line	Línea bifásica ternaria
T-2PS	Ternary-two phase surface	Superficie bifásica ternaria
B-3PP	Binary-three phase point	Punto trifásico binario
B-3PL	Binary-three phase line	Línea trifásica binaria
T-3PP	Ternary-three phase point	Punto trifásico ternario
T-3PL	Ternary-three phase line	Línea trifásica ternaria
T-3PS	Ternary-three phase surface	Superficie trifásica ternaria
T-4PP	Ternary-four phase point	Punto tetrafásico ternario
T-4PL	Ternary-four phase line	Línea tetrafásica ternaria
P-CP	Pure critical point	Punto crítico de compuesto puro
B-CP	Binary-critical point	Punto crítico binario
B-CL	Binary-critical line	Línea crítica binaria
T-CP	Ternary-critical point	Punto crítico ternario
T-CL	Ternary-critical line	Línea crítica ternaria
T-CS	Ternary-critical surface	Superficie crítica ternaria
B-CEP	Binary-critical end point	Punto crítico terminal binario
T-CEP	Ternary-critical end point	Punto crítico terminal ternario
T-CEL	Ternary-critical end line	Línea crítica terminal ternaria
T-CEP-4PL	Ternary-critical end point of a four phase line	Punto crítico terminal. de línea tetrafásica ternaria
T-TCP	Ternary-tricritical point	Punto tricrítico ternario

Se recuerda que en esta tesis no se tienen en cuenta los fenómenos azeotrópicos, por tanto, tampoco se construyeron los acrónimos correspondientes a este tipo de objetos.

3.2 Fenomenología. Sistemas de ecuaciones para el cálculo de equilibrios ternarios

3.2.1 Equilibrio bifásico ternario: T-2PP, T-2PL y T-2PS

Un T-2PP es un punto en el cual dos fases fluidas no críticas coexisten en equilibrio. En el capítulo 2, en la figura 2.6 (sec. 2.4.1), se dio un ejemplo esquemático de un equilibrio bifásico ternario. Un T-2PP depende de tres grados de libertad, según la regla de las fases (ec. 2.4, sec. 2.3). Esto significa que del conjunto de variables que definen un T-2PP, se deben especificar tres. Una vez hecho esto, las tres variables especificadas serán las “variables independientes” del T-2PP (las cuales definen el “vector de variables independientes”), y como tales, dichas tres variables serán las que determinen el espacio en el que existirá el dominio (D) del sistema. El resto de las variables serán las “variables dependientes” del T-2PP, y como tales, determinarán el espacio en el que existirá la imagen (I) del T-2PP (las variables dependientes definen el “vector de variables dependientes”). Un conjunto continuo de T-2PPs es un objeto 4D-tri-variante, cuya proyección en el espacio de las tres variables independientes (D) es una porción tri-dimensional de tal espacio. La relación entre una de las variables dependientes y las tres variables independientes, es un conjunto de puntos o “hiper-puntos” tetra-dimensionales (4D) no graficable. La figura 3.1 muestra un caso simple de equilibrio bifásico ternario. En esta figura la temperatura y la presión están fijas y corresponde a una RG2 (cap. 2, sec. 2.4.1). Fijar la temperatura implica intersectar con un plano a temperatura constante al objeto 4D-tri-variante. Dicho plano a temperatura constante, contendrá la hiper-superficie de todos los equilibrios bifásicos posibles a esa temperatura, esta es la T-2PS (objeto 3D-tri-variante). Si luego, a la T-2PS la intersectamos con un plano a presión constante, se generará una T-2PL (objeto 2D-tri-variante), esta T-2PL es la hiper-línea que se muestra en la figura 3.1.

La T-2PL es una línea continua, con un punto crítico ternario (T-CP, sec. 3.2.4), en este caso particular se supondrá que la curva, a la derecha del T-CP corresponde a líquidos saturados [T-2PL (liq.)], y la curva a la izquierda a vapores saturados [T-2PL (vap.)]. Las “tie lines” o “líneas de enlace”, líneas de guiones en la figura 3.1, nos dicen que puntos de la T-2PL (liq.) coexisten en equilibrio con que puntos de la T-2PL (vap.). Así por ejemplo, el T-2PP-a, está en equilibrio con el T-2PP-a', el T-2PP-b, está en

equilibrio con el T-2PP-b', etc. Estos T-2PP son objetos 1D-tri-variantes. Si para un objeto 4D-tri-variante se fija una variable en un valor constante, se obtiene un objeto 3D-tri-variante (hiper-superficie). Si se fijan dos variables en valores constantes se obtiene un objeto 2D-tri-variante (nótese que la T-2PL (vap) y la T-2PL (liq.) de la fig. 3.1, son parte de una única hiper-línea bifásica ternaria a temperatura y presión especificadas). Si se selecciona una de las variables dependientes de la hiper-línea, la línea correspondiente puede graficarse en dos dimensiones. En ninguno de los dos ejes cartesianos aparecerán las dos variables que permanecen constantes en la hiper-línea. Si se fijan tres variables, se obtiene un hiper-punto cuya variable dependiente seleccionada podrá graficarse sobre un único eje, ya que cuando se grafica un objeto que surge de cierto número de variables en valores constantes, tales valores no aparecen en el gráfico. En conclusión el hiper-punto tri-variante es un objeto 1D

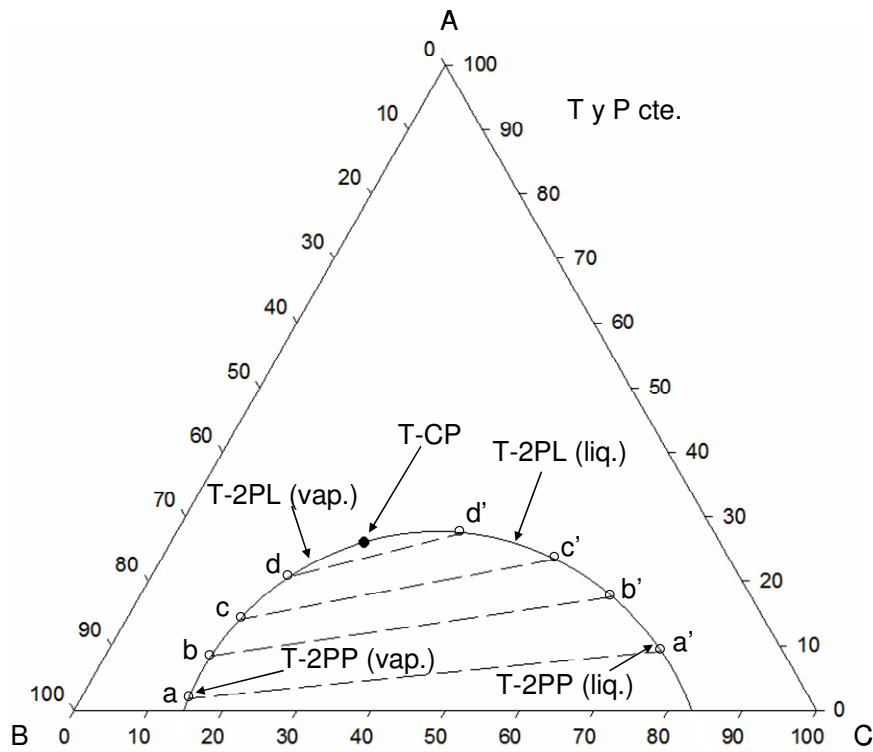


Figura 3.1 RG2 cualitativa a T y P constantes. Equilibrio bifásico ternario.

—Ecuaciones para el cálculo:

El conjunto de variables naturales que definen a un T-2PP es el que se muestra en el vector A :

$$\Lambda^T = [T \quad P \quad V^\alpha \quad V^\beta \quad x_1^\alpha \quad x_2^\alpha \quad x_3^\alpha \quad x_1^\beta \quad x_2^\beta \quad x_3^\beta] \quad (3.1)$$

El número de variables naturales que definen a un equilibrio bifásico ternario es diez. T es la temperatura absoluta, P es la presión absoluta, V es el volumen molar, x_i es la fracción molar del i -ésimo componente, α y β representan a las dos fases no críticas en equilibrio. El sistema de ecuaciones a ser resuelto para computar un punto de equilibrio bifásico ternario es el siguiente:

$$F = \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \\ F_4 \\ F_5 \\ F_6 \\ F_7 \\ F_8 \\ F_9 \\ F_{10} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \ln \hat{f}_1(T, V^\alpha, \mathbf{x}^\alpha) - \ln \hat{f}_1(T, V^\beta, \mathbf{x}^\beta) \\ \ln \hat{f}_2(T, V^\alpha, \mathbf{x}^\alpha) - \ln \hat{f}_2(T, V^\beta, \mathbf{x}^\beta) \\ \ln \hat{f}_3(T, V^\alpha, \mathbf{x}^\alpha) - \ln \hat{f}_3(T, V^\beta, \mathbf{x}^\beta) \\ \psi(T, V^\alpha, \mathbf{x}^\alpha) - P \\ \psi(T, V^\beta, \mathbf{x}^\beta) - P \\ x_1^\alpha + x_2^\alpha + x_3^\alpha - 1 \\ x_1^\beta + x_2^\beta + x_3^\beta - 1 \\ h_{1,cut}(\Lambda) - S_{1,cut} \\ h_{2,cut}(\Lambda) - S_{2,cut} \\ g(\Lambda) - S_{spec} \end{bmatrix} = 0 \quad (3.2)$$

En el sistema (3.2), \hat{f}_i es la función de la temperatura, del volumen molar, y del número de moles de un componente en la mezcla multi-componente (n_i , $i =$ desde 1 a número total de componentes en la mezcla, 3 en este caso) que conecta explícitamente tales variables con la fugacidad del componente “ i ” en la mezcla. La ecuación de estado elegida (SRK-EOS) impone la forma de la función \hat{f}_i .

Las ecuaciones $F_1=0$, $F_2=0$ y $F_3=0$, imponen la condición de iso-fugacidad entre las dos fases en equilibrio. $\hat{f}_i(T, V^\alpha, \mathbf{x}^\alpha)$ es la fugacidad del i -ésimo componente en la fase α , y $\hat{f}_i(T, V^\beta, \mathbf{x}^\beta)$ es la fugacidad del i^{th} componente en la fase β . \mathbf{x} es el vector de las fracciones molares de cada componente, y V es el volumen molar de la fase.

Las ecuaciones $F_4=0$ y $F_5=0$ establecen que la presión de las fases α y β debe ser igual a la presión P del sistema. La función ψ conecta el volumen de una fase, el vector \mathbf{x} de concentraciones, y la temperatura absoluta, con la presión absoluta del sistema. Aquí, ψ está dada por la SRK-EOS [5] acoplada a las reglas cuadráticas de mezclado.

Las ecuaciones $F_6=0$ y $F_7=0$ imponen que la sumatoria de las fracciones molares de los componentes tanto en la fase α como en la fase β sea igual a uno. Hasta aquí tenemos siete ecuaciones, mientras que el número de variables es diez, esto implica que para calcular un punto de equilibrio ternario bifásico se deben efectuar tres especificaciones que involucren a las variables del sistema. Esto concuerda con la observación de que los objetos T-2PP, T-2PS y el objeto-4D-ternario-bifásico son tri-variantes. La manera en que se definen las especificaciones para calcular un T-2PP es a través de las ecuaciones $F_8=0$, $F_9=0$ y $F_{10}=0$, donde $h_{1,cut}(\Lambda)$, $h_{2,cut}(\Lambda)$ y $g(\Lambda)$ son funciones que dependen del vector Λ . La inclusión de estas funciones tiene como objetivo último, facilitar el cálculo de una sucesión continua de puntos bifásicos ternarios utilizando un método de continuación numérica (MCN), el cual dará como resultado final una línea ternaria bifásica. Aquí $h_{1,cut}(\Lambda)$ y $h_{2,cut}(\Lambda)$ son funciones que determinan los planos de corte que interceptarán al objeto-4D, como se describió en los párrafos anteriores. En el caso mas simple, en estos planos de corte las variables especificadas a través de $h_{1,cut}(\Lambda)$ y $h_{2,cut}(\Lambda)$, se mantendrán constantes a lo largo de todo el cálculo, pero no sólo es posible fijar variables como constantes, $h_{1,cut}(\Lambda)$ y $h_{2,cut}(\Lambda)$ también pueden ser funciones arbitrarias del vector Λ impuestas por el usuario.

$S_{1,cut}$ y $S_{2,cut}$ son parámetros cuyos valores también los impone el usuario. $g(\Lambda)$ es la función de especificación, y es la que establece la variable a ser especificada para un T-2PP a ser calculado, además esta podría cambiar en los sucesivos puntos que se calcularán. El parámetro S_{spec} es el valor numérico de la variable a ser especificada. Las ecuaciones correspondientes al MCN implementado se detallan en el Apéndice (A.3). Si se desea calcular un T-2PP a 320 K, 11.4 bar y $x_2^\alpha = 0.416$, entonces $h_{1,cut}(\Lambda) = T$, $h_{2,cut}(\Lambda) = P$ y $g(\Lambda) = x_2^\alpha$. Esto corresponde a $F_8 = T - 320 = 0$, $F_9 = P - 11.4 = 0$ y $F_{10} = x_2^\alpha - 0.416 = 0$.

3.2.2 Equilibrio trifásico ternario: T-3PP, T-3PL y T-3PS

En un T-3PP coexisten tres fases no críticas en equilibrio. Del conjunto de variables que definen un T-3PP, se deben especificar dos de las mismas. Una vez especificadas dos variables, estas serán las variables independientes del sistema, y las que determinen el dominio (D) de la función vectorial que conecta el vector de las variables independientes con el de las variables dependientes, estando definidas tal función vectorial, por el sistema (3.4). El resto del conjunto de variables, serán las variables dependientes, y como tales, determinarán la imagen (I) de la función vectorial. Un conjunto continuo de T-3PPs define una “hiper-superficie” di-variante. Si se toma una de las variables del conjunto de variables dependientes y se la observa como función de dos variables independientes, el conjunto de puntos resultante existe en un espacio 3D. Este objeto es lo que se denomina objeto-3D-di-variante. A diferencia del objeto-4D correspondiente al equilibrio bifásico ternario, la T-3PS puede ser representada en un espacio 3D para una de las variables dependientes. Se debe tener en cuenta que una T-3PS es una hiper superficie, esto significa que el objeto que se representa en el espacio 3D, es una de un conjunto de superficies, por ejemplo, podemos tomar como variables independientes la temperatura y la presión, y graficar el volumen molar de una de las tres fases en equilibrio en función de las variables independientes seleccionadas. Luego, con las mismas variables independientes (P y T) podemos graficar el volumen de una segunda fase en equilibrio lo que nos dará una segunda proyección 3D de la T-3PS, e igualmente hacemos con la tercera fase en equilibrio, la cual dará una tercera proyección 3D de la T-3PS. Este set de proyecciones son proyecciones de una hiper-superficie o objeto-3D-di-variante.

Si una T-3PS se intersecta con un plano donde una de las variables del sistema se mantiene constante, digamos por ejemplo la temperatura, la intersección de dicho plano con la T-3PS dará como resultado una línea trifásica ternaria (T-3PL), sobre la cual, cualquiera de los T-3PPs que la componen estarán a una temperatura constante, mientras que las demás variables tendrán un valor diferente en cada punto de dicha línea. Fijar una variable en un conjunto continuo de equilibrios trifásicos ternario define una “hiper-línea” o línea-2D-di-variante. Si finalmente intersectamos un segundo plano para el cual una segunda variable se mantiene constante, por ejemplo la presión,

entonces lo que tenemos definido es un T-3PP a temperatura y presión constante. Esto define un hiper-punto-1D-di-variante.

En la figura 3.2 se muestran varios puntos de equilibrio trifásico donde un líquido “L1” un líquido “L2” y un vapor “V” están en equilibrio. La figura 3.2 es una colección de RG2 y aquí en particular, todo el diagrama está a temperatura constante. Se puede observar que a una presión constante P_2 existe un T-3PP, por ser un hiper-punto, el mismo está representado por los tres vértices del triángulo sombreado, donde un vértice representa al líquido L_1 , otro vértice al líquido L_2 , y el tercer vértice al vapor V. Si la presión se desplaza desde P_2 hasta P_4 , los vértices de todos los triángulos (sombreados) posibles en ese rango de presión describen tres líneas continuas que son parte de una misma hiper-línea trifásica, o sea una T-3PL, la cual está a temperatura constante y cada una de las tres líneas continuas representan a L_1 , L_2 y V, respectivamente.

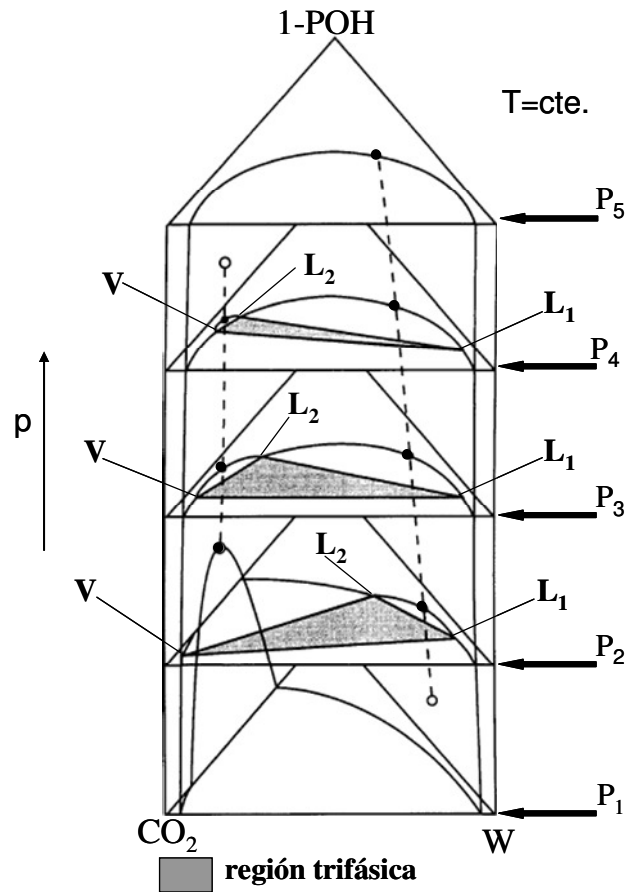


Figura 3.2 Colección de representaciones gráficas de 2 grados de libertad. Diagrama cualitativo. Adaptado de la referencia [4]

Ecuaciones para el cálculo:

El conjunto de (14) variables naturales que definen a un T-3PP son las que se muestran en el vector Λ :

$$\Lambda^T = [T \quad P \quad V^\alpha \quad V^\beta \quad V^\gamma \quad x_1^\alpha \quad x_2^\alpha \quad x_3^\alpha \quad x_1^\beta \quad x_2^\beta \quad x_3^\beta \quad x_1^\gamma \quad x_2^\gamma \quad x_3^\gamma] \quad (3.3)$$

El cálculo de un T-3PP es muy similar al de un T-2PP, sólo que se deben agregar las condiciones necesarias para una tercera fase en equilibrio. En el sistema (3.4) se agregan las ecuaciones $F_2=0$, $F_4=0$, $F_6=0$, $F_9=0$, y $F_{12}=0$ para el cálculo de un T-3PP con respecto al sistema (3.2) y en relación con el número de grados de libertad solo se incluye una ecuación de corte. Donde, F_2 , F_4 y F_6 , imponen la condición de iso-fugacidad para la tercer fase en equilibrio, fase γ . F_9 impone que la presión de la fase γ debe ser igual a la presión del sistema, y F_{12} impone que la sumatoria de las fracciones molares de cada componente en la fase γ debe ser igual a uno. El cálculo de un T-3PP depende de catorce variables (ec. 3.3), hasta aquí el número de ecuaciones es doce, por lo que se requieren especificar dos variables para resolver el sistema. La especificación se hace a través de $F_{13}=0$ y $F_{14}=0$. Donde la forma de las ecuaciones $h_{cut}(\Lambda)$ y $g(\Lambda)$ es similar a la del sistema (3.2), S_{spec} es el valor numérico de la variable especificada.

$$F = \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \\ F_4 \\ F_5 \\ F_6 \\ F_7 \\ F_8 \\ F_9 \\ F_{10} \\ F_{11} \\ F_{12} \\ F_{13} \\ F_{14} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \ln \hat{f}_1(T, V^\alpha, \mathbf{x}^\alpha) - \ln \hat{f}_1(T, V^\beta, \mathbf{x}^\beta) \\ \ln \hat{f}_1(T, V^\beta, \mathbf{x}^\beta) - \ln \hat{f}_1(T, V^\gamma, \mathbf{x}^\gamma) \\ \ln \hat{f}_2(T, V^\alpha, \mathbf{x}^\alpha) - \ln \hat{f}_2(T, V^\beta, \mathbf{x}^\beta) \\ \ln \hat{f}_2(T, V^\beta, \mathbf{x}^\beta) - \ln \hat{f}_2(T, V^\gamma, \mathbf{x}^\gamma) \\ \ln \hat{f}_3(T, V^\alpha, \mathbf{x}^\alpha) - \ln \hat{f}_3(T, V^\beta, \mathbf{x}^\beta) \\ \ln \hat{f}_3(T, V^\beta, \mathbf{x}^\beta) - \ln \hat{f}_3(T, V^\gamma, \mathbf{x}^\gamma) \\ \psi(T, V^\alpha, \mathbf{x}^\alpha) - P \\ \psi(T, V^\beta, \mathbf{x}^\beta) - P \\ \psi(T, V^\gamma, \mathbf{x}^\gamma) - P \\ x_1^\alpha + x_2^\alpha + x_3^\alpha - 1 \\ x_1^\beta + x_2^\beta + x_3^\beta - 1 \\ x_1^\gamma + x_2^\gamma + x_3^\gamma - 1 \\ h_{cut}(\Lambda) - S_{cut} \\ g_{spec}(\Lambda) - S_{spec} \end{bmatrix} = 0 \quad (3.4)$$

3.2.3 Equilibrio tetrafásico ternario: T-4PP y T-4PL

En un T-4PP coexisten cuatro fases no críticas en equilibrio. Del conjunto de variables que definen a un T-4PP se debe especificar una variable para que dicho equilibrio quede definido. Especificada una de las variables del sistema, esta será la variable independiente, y es la que corresponde al dominio (D) de la función vectorial asociada al equilibrio tetrafásico ternario, el conjunto de valores de la variable independiente existe en un espacio unidimensional. La relación entre la variable independiente y las dependientes define una “hiper-línea” en un espacio multi-dimensional. Esto significa que un T-4PP es un objeto 1D-uni-variante. Una sucesión continua de puntos uni-variantes define una T-4PL, una T-4PL es un objeto 2D-uni-variante.

La figura 3.3 muestra un T-4PP a una temperatura T_0 y una presión P_0 , la concentración de cada componente en cada una de las cuatro fases en equilibrio está representada por cada uno de los cuatro vértices del trapecoide sombreado en el centro del triangulo de Gibbs, las fases en cada uno de los vértices están identificadas como L_1 , L_2 , L_3 y V . Por

otra parte, la T-4PL es una línea univariante, por lo que puede ser representada en un diagrama RG0. En la figura 3.4 (presentada varias páginas mas adelante) puede verse una T-4PL completa, que va desde el punto crítico terminal de línea tetrafásica [T-CEP-4PL(i)] de más alta presión, hasta el T-CEP-4PL(ii) de más baja presión.

_Ecuaciones para el cálculo:

El conjunto de variables naturales involucradas en el cálculo de un T-4PP son las que se muestran en el vector Λ .

$$\Lambda^T = [T \quad P \quad V^\alpha \quad V^\alpha \quad V^\alpha \quad V^\alpha \quad x_1^\alpha \quad x_2^\alpha \quad x_3^\alpha \quad x_1^\beta \quad x_2^\beta \quad x_3^\beta \quad x_1^\gamma \quad x_2^\gamma \quad x_3^\gamma \quad x_1^\sigma \quad x_2^\sigma \quad x_3^\sigma] \quad (3.5)$$

Para calcular un T-4PP podemos tomar el sistema (3.4) y agregar las condiciones necesarias para una cuarta fase en equilibrio. En este caso la cuarta fase en equilibrio esta representada por la letra griega σ . En el sistema (3.6) para el cálculo de un T-4PP se agregan las ecuaciones $F_3=0$, $F_6=0$, $F_9=0$, $F_{13}=0$ y $F_{17}=0$ con respecto al sistema (3.4). Donde, $F_3=0$, $F_6=0$ y $F_9=0$ imponen la condición de iso-fugacidad para la cuarta fase en equilibrio, fase σ . F_{13} impone que la presión de la fase σ debe ser igual a la presión del sistema, y $F_{17}=0$ impone que la sumatoria de las fracciones molares de los componente en la fase σ debe ser igual a uno. Un T-4PP está descrito por dieciocho variables (ec. 3.5), hasta aquí el número de ecuaciones es diecisiete, por lo que se requiere especificar una variable para resolver el sistema. La especificación se hace a través de $F_{18}=0$. La forma de la ecuación $g(\Lambda)$ es similar a la de los sistemas anteriores, y S_{spec} es el valor numérico de la variable especificada. Por ejemplo si se desea computar un equilibrio tetrafásico a 36.1 bar entonces, $g(\Lambda)=P$ y $S_{spec}=36.1$, la ec. $F_{18}=0$ queda: $F_{18} = P - 36.1 = 0$.

$$F = \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \\ F_4 \\ F_5 \\ F_6 \\ F_7 \\ F_8 \\ F_9 \\ F_{10} \\ F_{11} \\ F_{12} \\ F_{13} \\ F_{14} \\ F_{15} \\ F_{16} \\ F_{17} \\ F_{18} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \ln \hat{f}_1(T, V^\alpha, \mathbf{x}^\alpha) - \ln \hat{f}_1(T, V^\beta, \mathbf{x}^\beta) \\ \ln \hat{f}_1(T, V^\beta, \mathbf{x}^\beta) - \ln \hat{f}_1(T, V^\gamma, \mathbf{x}^\gamma) \\ \ln \hat{f}_1(T, V^\gamma, \mathbf{x}^\gamma) - \ln \hat{f}_1(T, V^\sigma, \mathbf{x}^\sigma) \\ \ln \hat{f}_2(T, V^\alpha, \mathbf{x}^\alpha) - \ln \hat{f}_2(T, V^\beta, \mathbf{x}^\beta) \\ \ln \hat{f}_2(T, V^\beta, \mathbf{x}^\beta) - \ln \hat{f}_2(T, V^\gamma, \mathbf{x}^\gamma) \\ \ln \hat{f}_2(T, V^\gamma, \mathbf{x}^\gamma) - \ln \hat{f}_2(T, V^\sigma, \mathbf{x}^\sigma) \\ \ln \hat{f}_3(T, V^\alpha, \mathbf{x}^\alpha) - \ln \hat{f}_3(T, V^\beta, \mathbf{x}^\beta) \\ \ln \hat{f}_3(T, V^\beta, \mathbf{x}^\beta) - \ln \hat{f}_3(T, V^\gamma, \mathbf{x}^\gamma) \\ \ln \hat{f}_3(T, V^\gamma, \mathbf{x}^\gamma) - \ln \hat{f}_3(T, V^\sigma, \mathbf{x}^\sigma) \\ \psi(T, V^\alpha, \mathbf{x}^\alpha) - P \\ \psi(T, V^\beta, \mathbf{x}^\beta) - P \\ \psi(T, V^\gamma, \mathbf{x}^\gamma) - P \\ \psi(T, V^\sigma, \mathbf{x}^\sigma) - P \\ x_1^\alpha + x_2^\alpha + x_3^\alpha - 1 \\ x_1^\beta + x_2^\beta + x_3^\beta - 1 \\ x_1^\gamma + x_2^\gamma + x_3^\gamma - 1 \\ x_1^\sigma + x_2^\sigma + x_3^\sigma - 1 \\ g_{spec}(\Lambda) - S_{spec} \end{bmatrix} = 0 \quad (3.6)$$

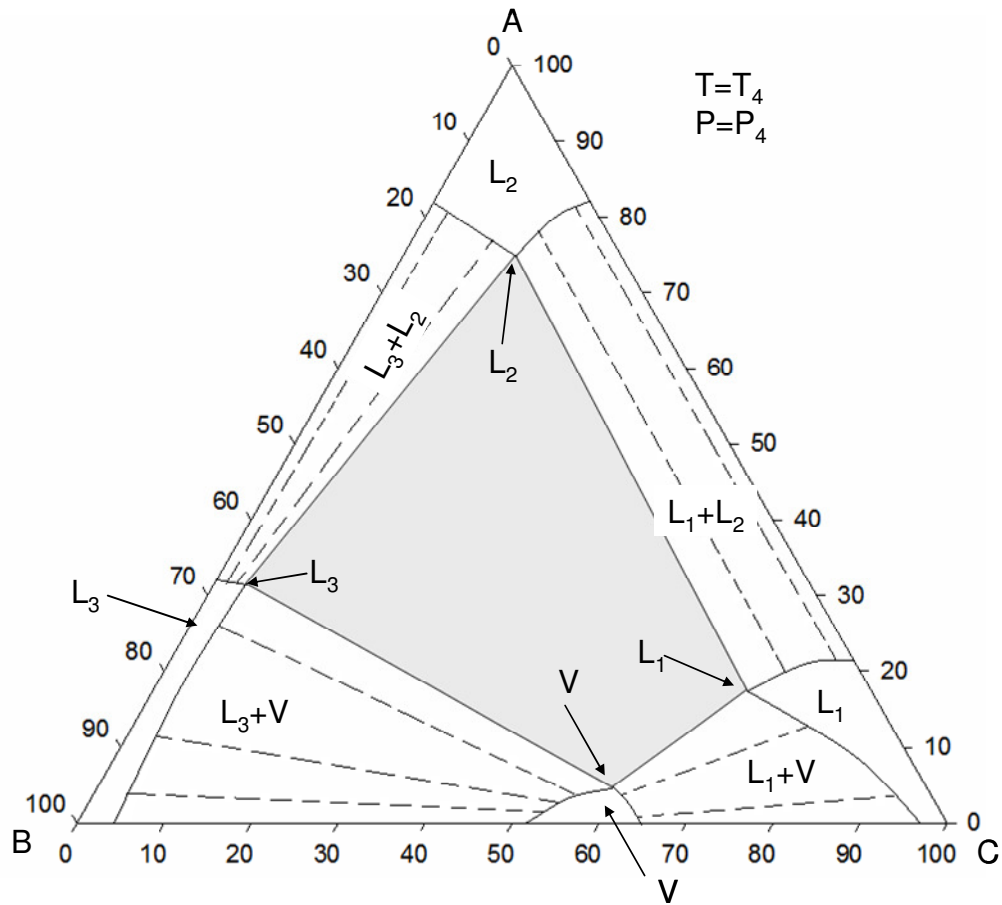


Figura 3.3 RG2 a T y P constantes. Diagrama cualitativo para un equilibrio ternario tetrafásico.

3.2.4 Equilibrio crítico ternario: T-CP, T-CL y T-CS

Un punto crítico ternario (T-CP) tiene coordenadas correspondiente a la situación en que una fase se encuentra en estado crítico. Del conjunto de variables que definen un T-CP, se deben especificar dos de las mismas. Una vez especificadas dos variables, estas serán las variables independientes del sistema, y corresponderán al dominio (D) de la función vectorial. El resto del conjunto de variables, serán las variables dependientes, y como tales, determinarán la imagen (I) de la función vectorial. Un conjunto continuo de T-CPs define una hiper-superficie di-variante. Si se considera una de las variables dependientes, versus las dos variables independientes, el conjunto de puntos resultante existe en un espacio 3D, esto es una proyección 3D de la T-CS. La T-CS, es un objeto 3D-di-variante. Al igual que la T-3PS, la T-CS es una hiper-superficie con varias proyecciones en distintos espacios 3D.

Si una T-CS se intersecta con un plano donde una de las variables del sistema se mantiene constante, por ejemplo la temperatura, la intersección resultante es una línea crítica ternaria (T-CL), sobre la cual, cualquiera de los T-CPs que la componen estarán a una temperatura constante, mientras que las variables restantes tendrán un valor diferente en cada punto de dicha línea. La línea crítica es un objeto 2D-di-variante. Si finalmente se intersecta la T-CS con un segundo plano para el cual una segunda variable se mantiene constante, por ejemplo la presión, entonces lo que se tiene es un T-CP a temperatura y presión especificadas, este es un objeto 1D-di-variante. Tanto la T-CL como el T-CP residen en una hiper-superficie, entonces la T-CL es una “hiper-línea” y el T-CP es un “hiper-punto”. En la figura 3.1 ya presentada mas arriba, se muestra un T-CP a temperatura y presión especificadas. Un T-CP tiene origen cuando dos fases no críticas en equilibrio se tornan indistinguibles ante un cambio infinitesimal en las variables independientes. Este fenómeno se esquematiza en la figura 3.1, donde las fases a y a' están en equilibrio, cada una de estas fases posee una densidad y una composición diferente. A medida que el sistema se acerca al punto crítico, las densidades de las fases se vuelven iguales y la fracción molar de cada componente en una fase se vuelve idéntica a la fracción molar de dicho componente en la otra fase, esto es lo que ocurre a medida que recorremos los T-2PPs: b-b', c-c' y d-d' hasta llegar al T-CP.

En la figura 3.2, localizada más arriba se muestran varios puntos críticos. La figura 3.2 es una colección de RG2 de temperatura constante. Se puede observar que a presión constante P_2 existe un T-CP (circulo lleno). En el rango de presión desde P_2 hasta P_5 , el punto crítico describe una hiper-línea crítica (línea de guiones), o sea una T-CL, la cual es isotérmica.

Ecuaciones para el cálculo:

El conjunto de variables naturales que definen a un T-CP son las que se muestran en el vector Λ^* :

$$\Lambda^{*T} = [T \quad P \quad V^c \quad v^0 \quad x_1^c \quad x_2^c \quad x_3^c] \quad (3.7)$$

Aquí el superíndice “c” significa “fase crítica”. En este caso, para calcular un T-CP se adoptó el sistema de ecuaciones propuesto por Michelsen[6], pero se modificó el procedimiento de cálculo. En esta tesis todas las ecuaciones fueron resueltas simultáneamente.

Las condiciones críticas de Michelsen [6] se escriben en términos de las siguientes variables:

$$\Lambda^T = [T \quad P \quad V^c \quad v^0 \quad x_1^c \quad x_2^c \quad x_3^c \quad u_1 \quad u_2 \quad u_3 \quad \lambda] \quad (3.8)$$

A diferencia de Λ^* (ec. 3.7), Λ (ec. 3.8) incluye las componentes u_i de cierto autovector y su auto-valor asociado (λ) de mínimo valor absoluto. El sistema de ecuaciones que se debe resolver para encontrar un T-CP según el procedimiento propuesto en esta tesis es el siguiente:

$$F = \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \\ F_4 \\ F_5 \\ F_6 \\ F_7 \\ F_8 \\ F_9 \\ F_{10} \\ F_{11} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \det(\mathbf{M}^* - \lambda I) \\ (M_{11}^* - \lambda)u_1 + M_{12}^*u_2 + M_{13}^*u_3 \\ M_{21}^*u_1 + (M_{22}^* - \lambda)u_2 + M_{23}^*u_3 \\ u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 - 1 \\ \left(\frac{\partial^2 tpd^*}{\partial s^2} \right)_{s=0} \\ \left(\frac{\partial^3 tpd^*}{\partial s^3} \right)_{s=0} \\ V^c - v^0 \\ \psi(T, v^0, \mathbf{x}^c) - P \\ x_1^c + x_2^c + x_3^c - 1 \\ h(\Lambda) - S_{cut} \\ g(\Lambda) - S_{spec} \end{bmatrix} = 0 \quad (3.9)$$

La primera ecuación del sistema (3.9), $F_1=0$, es la ecuación para el cálculo de los autovalores de la matriz \mathbf{M}^* . I es la matriz identidad, y λ es el auto-valor de la matriz \mathbf{M}^*

de mínimo valor absoluto. Los elementos de la matriz \mathbf{M}^* son definidos de la siguiente manera:

$$M_{ij}^* = \sqrt{x_i^c x_j^c} \left[\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial n_j} \right)_{T,V,n_m} \right]_{T,V,x^c} \quad \text{con } m= 1 \text{ a } 3 \text{ y } m \neq j \quad (3.10)$$

En la expresión resultante del proceso de diferenciación de la ecuación (3.10), los elementos del vector \mathbf{n} (donde cada elemento del vector \mathbf{n} es el número de moles de un dado componente del sistema) tienen que ser reemplazados por el vector \mathbf{x}^c (donde cada elemento del vector \mathbf{x}^c es la fracción molar de un dado componente en la fase crítica).

En las ecuaciones $F_2 = 0$, $F_3 = 0$, y $F_4 = 0$, u_1 , u_2 y u_3 son las componentes del auto-vector de la matriz \mathbf{M}^* , asociado al auto-valor λ . $F_2 = 0$ y $F_3 = 0$ corresponden a las ecuaciones estándar para computar los auto-vectores. $F_4 = 0$ es la ecuación de normalización que impone el módulo de \mathbf{u} igual a uno.

En las ecuaciones $F_5 = 0$ y $F_6 = 0$, tpd^* es definida como sigue:

$$tpd^* = [tpd(T,V,\mathbf{n})]_{T,V,n_i=n_i^*} \quad (3.11)$$

donde tpd es la función de distancia al plano tangente definida como sigue:

$$tpd(T,V,\mathbf{n}) = \sum_i n_i \left[\ln \hat{f}_i(T,V,\mathbf{n}) - \ln \hat{f}_i(T,v^0,\mathbf{x}^c) - \frac{V}{RT} (\psi(T,V,\mathbf{n}) - \psi(T,v^0,\mathbf{x}^0)) \right] \quad (3.12)$$

R es la constante universal de los gases. La función ψ conecta el volumen total, el vector \mathbf{n} , y la temperatura absoluta con la presión absoluta. La función ψ está dada en esta tesis por el modelo SRK-EOS, acoplado a reglas de mezclado cuadráticas en composición.

En la ec. (3.12) v^0 es el volumen molar de la fase crítica y \mathbf{x}^c es el vector con elementos x_1^c , x_2^c y x_3^c las cuales son las fracciones molares de los componentes 1, 2 y 3 respectivamente, en la fase crítica. De acuerdo con la ecuación (3.11), los componentes del vector \mathbf{n} tienen que ser reemplazados en (ec. 3.12) como sigue:

$$n_i^* = x_i^c + su_i \sqrt{x_i^c} \quad (3.13)$$

Donde la variable “s” es un parámetro de distancia. A partir de la ecuación (3.11) y (3.12) debería quedar claro que tpd^* es una función de T, V, \mathbf{x}_1^c , \mathbf{u} , v^0 y s. La dependencia de tpd^* con “s”, hace posible obtener las expresiones analíticas para las derivadas parciales de tpd^* , requeridas en las ecuaciones $F_5 = 0$ y $F_6 = 0$ del sistema (3.9). Tales ecuaciones ($F_5 = 0$ y $F_6 = 0$) declaran que las expresiones resultantes de la derivación parcial deben ser evaluadas en $s=0$. Por esta razón “s” no es una variable del sistema (3.9).

Note que la ec. $F_7 = 0$ en el sistema (3.9) impone la igualdad entre las variables V y v^0 . La ecuación $F_8 = 0$ es la relación entre la presión, la temperatura, la composición, y el volumen molar de la fase crítica.

$F_9 = 0$ impone que la sumatoria de fracciones molares debe ser igual a uno. Hasta aquí tenemos 9 ecuaciones y 11 variables, lo que significa que se deben especificar dos variables del sistema para calcular un T-CP. La especificación se hace a través de $F_{10} = 0$ y $F_{11} = 0$. Si se quisiera calcular un punto crítico ternario a 432 K y 129 bar entonces, por ej.: $h(\Lambda) = P$, $S_{cur} = 129$, $g(\Lambda) = T$, $S_{spec} = 432$, es decir $F_{10} = P - 129 = 0$ y $F_{11} = T - 432 = 0$.

3.2.5 Equilibrio en un punto crítico terminal ternario: T-CEP y T-CEL

En un T-CEP coexisten dos fases en equilibrio una fase crítica con una fase no crítica. Para que un T-CEP quede definido es preciso especificar una variable, del conjunto total de variables que describen al T-CEP. Así, la variable especificada será la que determine el dominio (D) de la función vectorial, y las variables restantes la imagen (I). Para un T-CEP y una T-CEL puede hacerse la misma analogía que fue hecha cuando se describió un T-4PP y una T-4PL, se puede decir que un T-CEP es un objeto 1D-uni-variante. Una sucesión continua de T-CEPs es una línea crítica terminal ternaria (T-CEL), y dicho objeto es un objeto 2D-uni-variante.

En la figura 3.4 se muestra un diagrama “cualitativo” de un “Ternary characteristic map” (T-CM) para un sistema con los componentes A, B y C. En dicha figura, se

observan cuatro T-CELS, además, para simplificar la comprensión del diagrama, todas las fases que coexisten en equilibrio sobre cada una de las líneas y puntos se esquematizan sobre dicha figura. Sobre la T-CEL (a) una fase crítica ($L_1=V$) está en equilibrio con una fase no crítica L_3 . La T-CEL (a) se inestabiliza cuando se incrementa la temperatura, por la aparición de una nueva fase no crítica en equilibrio con las anteriores, la fase L_2 . Este punto se lo denomina punto terminal de línea tetrafásica ternaria [T-CEP-4PL (i), sec. 3.2.6], aunque también es un punto en el que una T-CEL puede tener origen o fin. Sobre dicho punto, tres fases coexisten en equilibrio, la fase crítica ($L_1=V$) con dos fases no críticas L_2 y L_3 . Desde el T-CEP-4PL (i) una segunda T-CEL (b) tiene origen, sobre esta línea coexiste la fase crítica ($L_1=V$) pero ahora en equilibrio con la fase no crítica L_2 . Finalmente la T-CEL (b) termina en un punto tricrítico ternario (donde $L_1=L_2=V$, ver: T-TCP, sec. 3.2.7). Un fenómeno similar se observa para las T-CEL (c) y T-CEL (d), ambas T-CELS presentan la misma fase crítica ($L_1=L_2$), pero las fases no críticas en equilibrio difieren, para la T-CEL (d) por debajo del T-CEP-4PL (ii) es la L_1 , y para la T-CEL (c) por encima del T-CEP-4PL (ii) es la fase vapor V , luego ambas fases no críticas ($L_1 + V$) en equilibrio con la fase crítica ($L_1=L_2$) están presentes en el T-CEP-4PL (ii). En el T-TCP tanto L_1 , L_2 y V son críticas ($L_1=L_2=V$). Los T-CEP-4PL (i) y T-CEP-4PL (ii) se conectan a través de una T-4PL donde cuatro fases no críticas L_1 , L_2 , L_3 , y V coexisten en equilibrio. La fenomenología del T-CEP-4PL se describe en la sección 3.2.6, y la fenomenología para el T-TCP se describe en la sección 3.2.7.

Para entender mejor el fenómeno que sucede en las proximidades de un T-CEP, se puede tomar un equilibrio ternario trifásico y ver que ocurre cuando el mismo se acerca a un T-CEP (de una T-CEL). En la figura 3.4 se denota un T-3PP como “z”, dicho punto, puede verse en una RG2 a T_0 y P_0 como en la figura 3.5, donde las fases L_1 , L_2 y V se encuentran en equilibrio. Si desde T_0 y P_0 se aumenta la presión hasta P_1 mientras se mantiene la temperatura constante en T_0 (fig. 3.4), se ve como la composición de las fases L_1 y V se acercan, figura 3.6. Si se continúa aumentando la presión manteniendo $T=T_0$ constante hasta interceptar la T-CEL (b) en P_2 y T_0 (fig. 3.4), las fases L_1 y V se vuelven críticas (fig. 3.7), esto significa que las fracciones molares de cada componente en la fase L_1 se hicieron iguales a las fracciones molares de cada componente en la fase V , al igual que las densidades de ambas fases. En la figura 3.7 se ve como uno de los

lados del triangulo de equilibrio trifásico desaparece, dando como resultado dos fases en equilibrio, una crítica ($L_1=V$) y una no crítica L_2 .

Ecuaciones para el cálculo:

El conjunto de variables utilizadas para el cálculo de un T-CEP son las que se muestran en el vector Λ :

$$\Lambda^T = [T \quad P \quad V^c \quad v^0 \quad V^\alpha \quad x_1^c \quad x_2^c \quad x_3^c \quad x_1^\alpha \quad x_2^\alpha \quad x_3^\alpha \quad u_1 \quad u_2 \quad u_3 \quad \lambda] \quad (3.14)$$

Para el cálculo de un T-CEP, se le deben agregar al sistema (3.9) descrito anteriormente, las condiciones para que una segunda fase no crítica esté en equilibrio con la fase crítica. El sistema de ecuaciones para el cálculo de un T-CEP es el que se muestra a continuación:

$$F = \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \\ F_4 \\ F_5 \\ F_6 \\ F_7 \\ F_8 \\ F_9 \\ F_{10} \\ F_{11} \\ F_{12} \\ F_{13} \\ F_{14} \\ F_{15} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \det(M^* - \lambda I) \\ (M_{11}^* - \lambda)u_1 + M_{12}^*u_2 + M_{13}^*u_3 \\ M_{21}^*u_1 + (M_{22}^* - \lambda)u_2 + M_{23}^*u_3 \\ u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 - 1 \\ \left(\frac{\partial^2 tpd^*}{\partial s^2} \right)_{s=0} \\ \left(\frac{\partial^3 tpd^*}{\partial s^3} \right)_{s=0} \\ V - v^0 \\ \ln \hat{f}_1(T, V^\alpha, \mathbf{x}^\alpha) - \ln \hat{f}_1(T, v^0, \mathbf{x}^c) \\ \ln \hat{f}_2(T, V^\alpha, \mathbf{x}^\alpha) - \ln \hat{f}_2(T, v^0, \mathbf{x}^c) \\ \ln \hat{f}_3(T, V^\alpha, \mathbf{x}^\alpha) - \ln \hat{f}_3(T, v^0, \mathbf{x}^c) \\ \psi(T, v^0, x_1^c, x_2^c, x_3^c) - P \\ \psi(T, V^\alpha, x_1^\alpha, x_2^\alpha, x_3^\alpha) - P \\ x_1^c + x_2^c + x_3^c - 1 \\ x_1^\alpha + x_2^\alpha + x_3^\alpha - 1 \\ g(\Lambda) - S_{spec} \end{bmatrix} = 0 \quad (3.15)$$

Al sistema (3.15) se le agregan las ecuaciones $F_8=0$, $F_9=0$, $F_{10}=0$, $F_{12}=0$ y $F_{14}=0$ con respecto al sistema (3.9). $F_8=0$, $F_9=0$, $F_{10}=0$ imponen la igualdad de fugacidad para cada componente entre la fase crítica (superíndice “c”) y la fase no crítica (superíndice “ α ”). Notar que V^α es el volumen molar de la fase α . $F_{12}=0$ impone que la presión de la fase no crítica debe ser igual a la presión del sistema, y $F_{14}=0$ impone que la sumatoria de las fracciones molares en la fase no crítica debe ser igual a uno. Hasta aquí el número de variables es quince y el número de ecuaciones es catorce, por lo que se debe especificar una variable para resolver el sistema, esto se hace a través de la (ec. 15). Por ejemplo si se desea calcular un T-CEP a 47.2 bar, entonces $g(\Lambda)=P$ y $S_{Spec}=47.2$, luego $F_{15}=P - 47.2=0$.

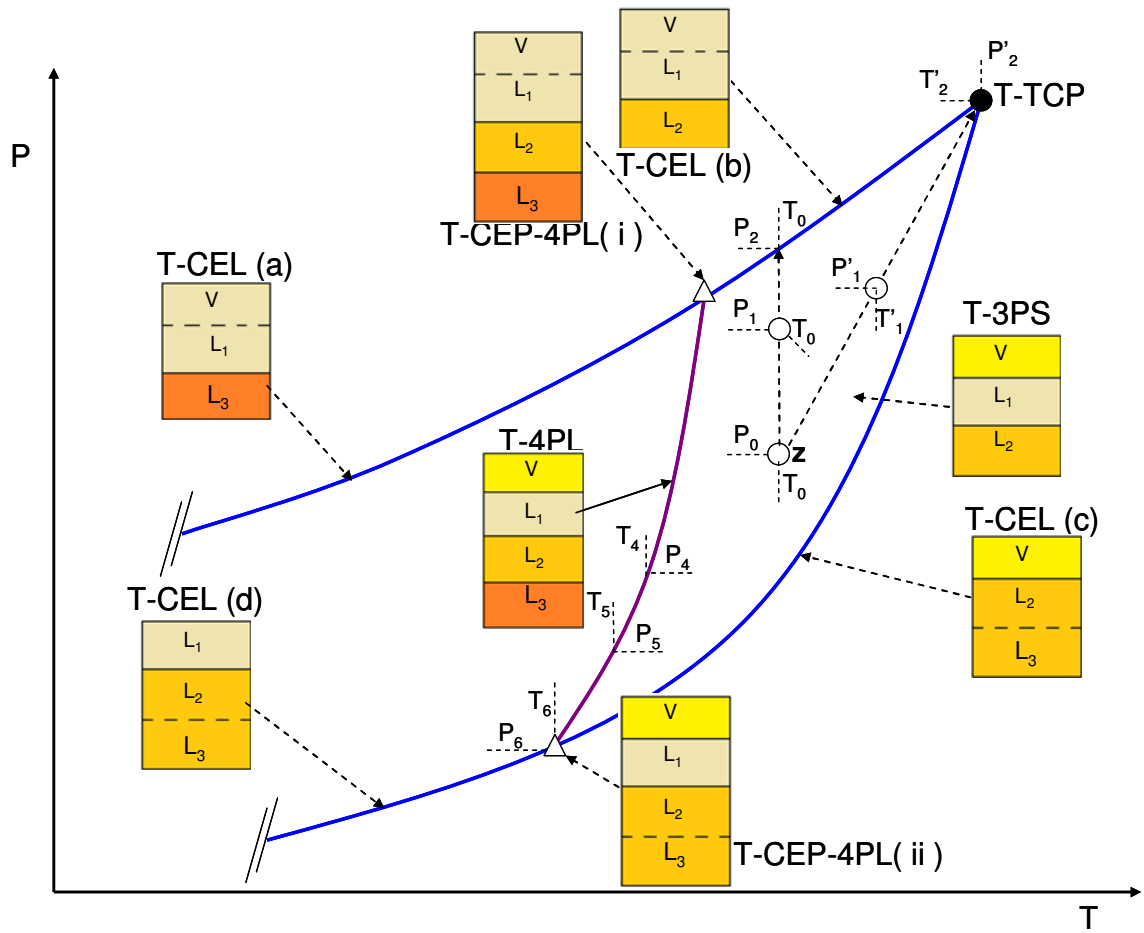


Figura 3.4 Porción de la proyección presión temperatura de un mapa característico del equilibrio entre fases de un sistema ternario (RG0). Diagrama cualitativo.

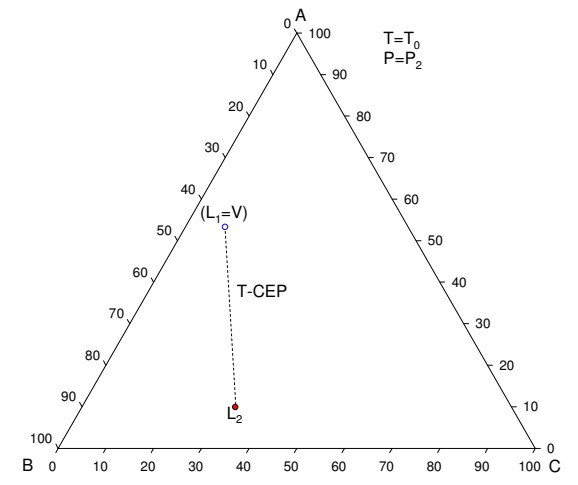
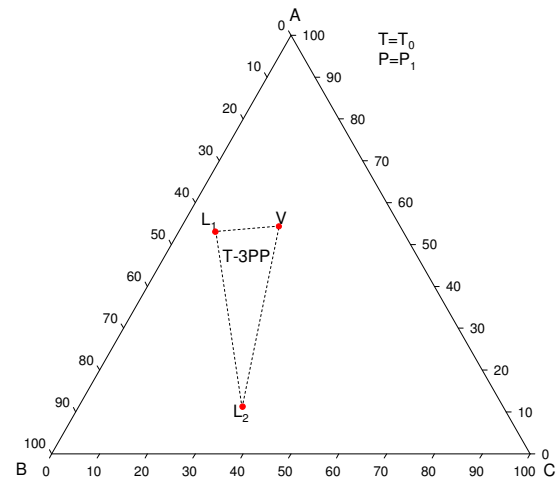
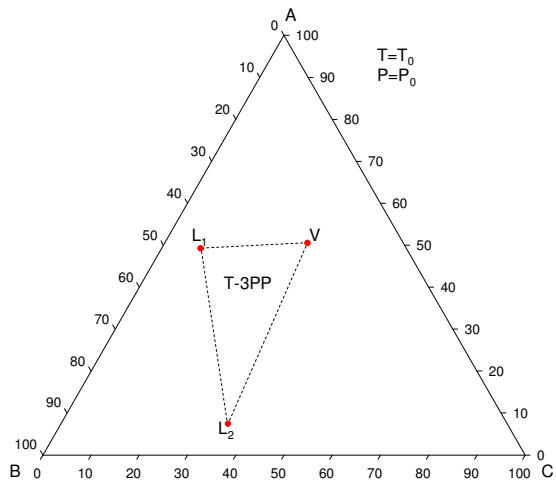


Figura 3.5 RG2 a T y P ctes. Diagrama cualitativo de un T-3PP

Figura 3.6 RG2 a T y P ctes. Diagrama cualitativo de un T-3PP

Figura 3.7 RG2 a T y P ctes. Diagrama cualitativo de un T-CEP

3.2.6 Equilibrio en un punto crítico terminal de línea tetrafásica ternaria: T-CEP-4PL

En un punto crítico terminal de una línea tetrafásica ternaria (T-CEP-4PL) coexisten en equilibrio dos fases no críticas con una fase crítica. Note que un T-CEP-4PL es un punto invariante del mapa característico ternario, dicho punto es un objeto 1D-invariante. El T-CEP-4PL es el punto en el que se inicia o finaliza una T-4PL, aunque también es un punto donde se inicia o finaliza una T-CEL, la naturaleza de las tres fases en equilibrio sobre dicho punto, da lugar a que las fases presentes pueden evolucionar hacia tres equilibrios univariantes diferentes. En el T-CEP-4PL (i) de la figura 3.4 vemos que las fases en equilibrio son la fase ($L_1=V$), L_2 y L_3 . Una de las posibles alternativas es retirar la fase L_2 de manera que la fase crítica ($L_1=V$) quede en equilibrio con la fase no crítica L_3 , esto es lo que da origen a la T-CEL (a). Otra posibilidad es retirar la fase L_3 y que la fase crítica ($L_1=V$) quede en equilibrio con la fase no crítica L_2 , esto es lo que da origen a la T-CEL (b), y finalmente, si la fase crítica ($L_1=V$) se separa en dos fases no críticas L_1 y V (o “cuasi-críticas”) coexistentes con las fases L_2 y L_3 , lo que se obtiene es un equilibrio tetrafásico, esto es lo que da origen a la T-4PL. En conclusión, el T-CEP-4PL siempre es un punto en el que convergen tres líneas de equilibrio, dos T-CEL y una T-4PL. En las figuras 3.8, 3.9 y 3.10 puede observarse lo que ocurre cuando desde un T-4PP a temperatura y presión determinadas recorremos la T-4PL hasta alcanzar las condiciones de un T-CEP-4PL, esto también se muestra en el mapa característico de la figura 3.4. La figura 3.8 muestra un T-4PP de la T-4PL en una RG2 para una temperatura T_4 y una presión P_4 , aquí se ve como las cuatro fases no críticas L_1 , L_2 , L_3 y V coexisten en equilibrio. Luego en la figura 3.9 para una temperatura T_5 , menor que T_4 , y una presión P_5 se observa que el lado del trapecioide que une las fases L_2 y L_3 tiene una longitud menor que en la figura 3.8, es decir que las fases L_2 y L_3 se acercan. En la figura 3.10 la presión y la temperatura alcanzaron los valores al que existe el T-CEP-4PL (ii), esto es T_6 y P_6 , aquí las fases L_2 y L_3 se volvieron críticas ($L_2=L_3$), esto significa que la composición de la fase L_2 se hizo igual a la de la fase L_3 , así mismo, las densidades de ambas fases se hicieron iguales. Note que aunque el equilibrio de la figura 3.5 se parece al de la figura 3.10, la naturaleza de las fases en equilibrio no es la misma. En la figura 3.5, tres fases no críticas coexisten en equilibrio, mientras que en la figura 3.10 también coexisten tres fases en equilibrio, pero una de ellas es una fase crítica.

—Ecuaciones para el cálculo:

Como un T-CEP-4PL es un punto donde dos fases no críticas coexisten en equilibrio con una fase crítica podemos tomar el sistema de ecuaciones para el cálculo de un T-CEP (ec. 3.15) y agregarle las condiciones necesarias para que una nueva fase no crítica (fase β), coexista en equilibrio con las dos fases en equilibrio preexistentes en el T-CEP (fases α y “c”). Así, al conjunto de variables (note que no se utiliza la palabra “naturales”) que definen un T-CEP-4PL son las que se muestran en el vector transpuesto Λ :

$$\Lambda^T = [T \ P \ V \ V^\alpha \ V^\beta \ v^0 \ x_1^c \ x_2^c \ x_3^c \ x_1^\alpha \ x_2^\alpha \ x_3^\alpha \ x_1^\beta \ x_2^\beta \ x_3^\beta \ u_1 \ u_2 \ u_3 \ \lambda] \quad (3.16)$$

Y el sistema de ecuaciones para resolver un T-CEP-4PL es el que se muestra a continuación:

$$F = \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \\ F_4 \\ F_5 \\ F_6 \\ F_7 \\ F_8 \\ F_9 \\ F_{10} \\ F_{11} \\ F_{12} \\ F_{13} \\ F_{14} \\ F_{15} \\ F_{16} \\ F_{17} \\ F_{18} \\ F_{19} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \det(M^* - \lambda I) \\ (M_{11}^* - \lambda)u_1 + M_{12}^*u_2 + M_{13}^*u_3 \\ M_{21}^*u_1 + (M_{22}^* - \lambda)u_2 + M_{23}^*u_3 \\ u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 - 1 \\ \left(\frac{\partial^2 tpd^*}{\partial s^2} \right)_{s=0} \\ \left(\frac{\partial^3 tpd^*}{\partial s^3} \right)_{s=0} \\ v - v^0 \\ \hat{\ln} f_1(T, V^\alpha, \mathbf{x}^\alpha) - \hat{\ln} f_1(T, v^0, \mathbf{x}^c) \\ \hat{\ln} f_1(T, V^\beta, \mathbf{x}^\beta) - \hat{\ln} f_1(T, v^0, \mathbf{x}^c) \\ \hat{\ln} f_2(T, V^\alpha, \mathbf{x}^\alpha) - \hat{\ln} f_2(T, v^0, \mathbf{x}^c) \\ \hat{\ln} f_2(T, V^\beta, \mathbf{x}^\beta) - \hat{\ln} f_2(T, v^0, \mathbf{x}^c) \\ \hat{\ln} f_2(T, V^\alpha, \mathbf{x}^\alpha) - \hat{\ln} f_2(T, v^0, \mathbf{x}^c) \\ \hat{\ln} f_2(T, V^\beta, \mathbf{x}^\beta) - \hat{\ln} f_2(T, v^0, \mathbf{x}^c) \\ P - \psi(T, v^0, \mathbf{x}^c) \\ P - \psi(T, V^\alpha, \mathbf{x}^\alpha) \\ P - \psi(T, V^\beta, \mathbf{x}^\beta) \\ x_1^c + x_2^c + x_3^c - 1 \\ x_1^\alpha + x_2^\alpha + x_3^\alpha - 1 \\ x_1^\beta + x_2^\beta + x_3^\beta - 1 \end{bmatrix} = 0 \quad (3.17)$$

Al sistema (3.17) se le agregan las ecuaciones $F_9 = 0$, $F_{11} = 0$, $F_{13} = 0$, $F_{16} = 0$ y $F_{19} = 0$ con respecto al sistema (3.15). Donde $F_9 = 0$, $F_{11} = 0$ y $F_{13} = 0$ imponen la igualdad de fugacidad para cada componente entre la nueva fase β , la fase crítica, y la fase no crítica. $F_{16} = 0$ impone que la presión de la fase no crítica β debe ser igual a la presión del sistema, y $F_{19} = 0$ impone que la sumatoria de las fracciones molares de cada componente en al fase no crítica β debe ser igual a uno. Hasta aquí tenemos 19 ecuaciones y 19 variables lo que nos da como resultado cero grados de libertad.

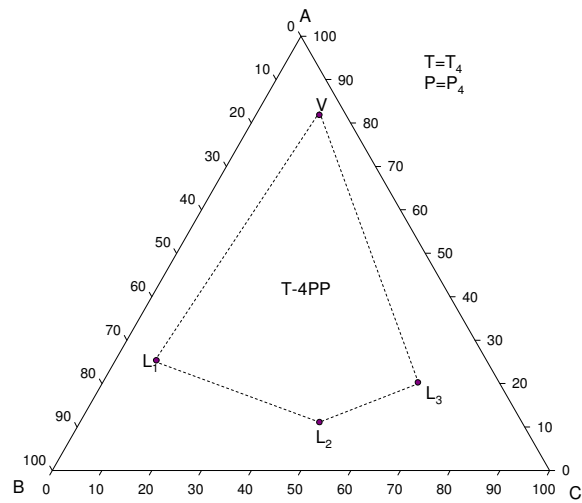


Figura 3.8 RG2 a T y P ctes. Diagrama cualitativo de un T-4PP

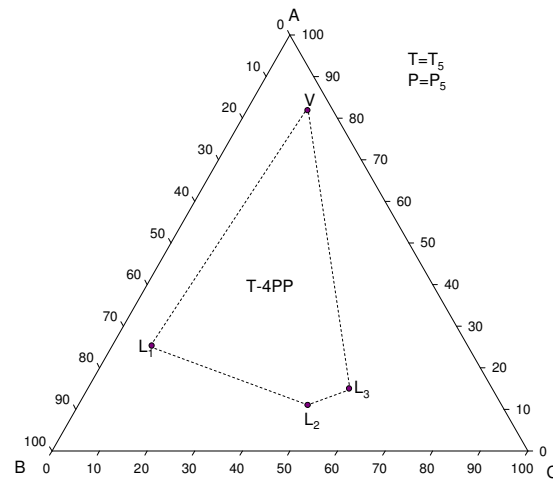


Figura 3.9 RG2 a T y P ctes. Diagrama cualitativo de un T-4PP

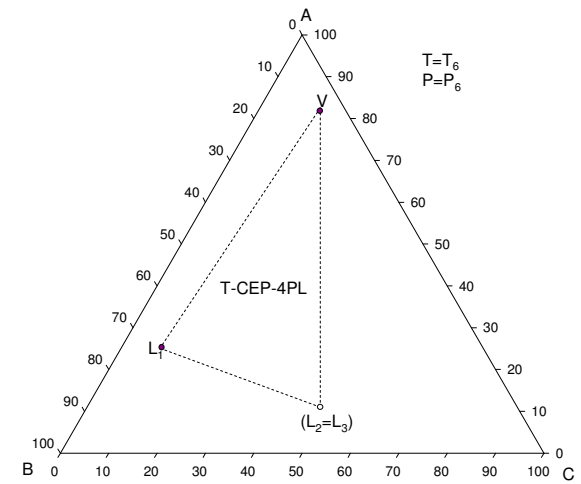


Figura 3.10 RG2 a T y P ctes. Diagrama cualitativo de un T-CEP-4PL

3.2.7 Equilibrio en un punto tricrítico ternario: T-TCP

Una fase tricrítica es una fase en la que tres fases no críticas se vuelven críticas simultáneamente. El concepto de “tri-criticidad” hace referencia a una fase que tiene un mínimo en su energía de Gibbs, y además ese mínimo, es un mínimo de multiplicidad tres. Además en la figura 3.4 se puede observar que es posible llegar a un T-TCP recorriendo una T-CEL. En este caso una fase crítica, con una fase no crítica se vuelven una fase tricrítica [T-CEL (b) ó T-CEL(c), fig. 3.4]. Un T-TCP es un extremo de una superficie ternaria trifásica (T-3PS), esto puede observarse en la figura 3.4, en consecuencia, existen infinitos caminos a través de la T-3PS que nos dirigirán a un T-TCP. Un camino posible es el que se muestra en la figura 3.4, desde el punto “z” en dirección al T-TCP, el cual satisface una relación lineal entre la presión y la temperatura.

La figura 3.12 muestra lo que se observaría si un equilibrio trifásico ternario se acercara a un T-TCP recorriendo el camino indicado sobre la figura 3.4. A medida que la presión y la temperatura del equilibrio trifásico se acercan a la presión y temperatura del T-TCP, los lados del triángulo (tie lines) que corresponden a las tres fases en equilibrio L_1 , L_2 y V se hacen cada vez mas pequeños hasta que las tres fases colapsan en un punto simultáneamente, el T-TCP, a la presión P^4 y a la temperatura T^4 . Esto significa que las composiciones de las tres fases y sus densidades se hacen idénticas. En el caso mostrado en la figura 3.12, el triángulo del equilibrio trifásico se reduce hasta llegar a una condición tricrítica, de tal manera que la composición del T-TCP es intermedia con respecto a las composiciones de las fases en los equilibrios trifásicos. Existe otro comportamiento cualitativo descrito por Michelsen [7] en el que los triángulos trifásicos se desplazan a medida que se acercan al T-TCP, teniendo tal T-TCP una composición que no es intermedia con respecto a las composiciones del equilibrio trifásico del cual se partió.

—Ecuaciones para el cálculo:

El conjunto de variables que definen un T-TCP son las que se muestran en el vector Λ :

$$\Lambda^T = [T \ P \ V \ v^0 \ x_1^c \ x_2^c \ x_3^c \ u_1 \ u_2 \ u_3 \ w_1 \ w_2 \ w_3 \ \lambda] \quad (3.18)$$

Para calcular un T-TCP podemos tomar las ecuaciones del sistema (3.9) y agregar al mismo las condiciones necesarias que se deben cumplir en un T-TCP. En el caso del cálculo de un T-TCP aparecen las componentes de un nuevo vector \mathbf{w} , el cual está relacionado a derivadas de mayor orden de tpd^* con respecto al parámetro “s” (derivadas de orden 4^{to} y 5^{to}). Para calcular las componentes del vector \mathbf{w} , B. Koshe y R. Heidemann [8] describen un procedimiento similar al descrito anteriormente para el cálculo de T-CP. B. Koshe y Heidemann, proponen la utilización de “lazos” anidados para buscar la solución que satisfaga las condiciones de tri-criticidad.

Aquí, se proponen resolver todas las ecuaciones en simultáneo en un único sistema como se muestra a continuación:

$$F = \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \\ F_4 \\ F_5 \\ F_6 \\ F_7 \\ F_8 \\ F_9 \\ F_{10} \\ F_{11} \\ F_{12} \\ F_{13} \\ F_{14} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \det(\mathbf{M}^* - \lambda I) \\ (M_{11}^* - \lambda)u_1 + M_{12}^*u_2 + M_{13}^*u_3 \\ M_{21}^*u_1 + (M_{22}^* - \lambda)u_2 + M_{23}^*u_3 \\ u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 - 1 \\ \left(\frac{\partial^2 tpd^*}{\partial s^2} \right)_{s=0} \\ \left(\frac{\partial^3 tpd^*}{\partial s^3} \right)_{s=0} \\ V - v^0 \\ \left(\frac{\partial^4 tpd^{**}}{\partial s^4} \right)_{s=0} \\ \left(\frac{\partial^5 tpd^{**}}{\partial s^5} \right)_{s=0} \\ M_{11}^*w_1 + M_{12}^*w_2 + M_{13}^*w_3 - 1/2(cu_1 - r_1) \\ M_{21}^*w_1 + M_{22}^*w_2 + M_{23}^*w_3 - 1/2(cu_2 - r_2) \\ u_1w_1 + u_2w_2 + u_3w_3 \\ \psi(T, V, x_1^c, x_2^c, x_3^c) - P \\ x_1^c + x_2^c + x_3^c - 1 \end{bmatrix} = 0 \quad (3.19)$$

Desde $F_1=0$ a $F_7=0$ el sistema (3.19) no difiere con respecto al sistema para el cálculo de un T-CP (sist. 3.9).

La variable c (debe distinguirse esta variable c del superíndice “c” que denota una fase crítica), la cual aparece en las ecs. $F_{10}=0$ y $F_{11}=0$ es definida como sigue:

$$c = u_1 r_1 + u_2 r_2 + u_3 r_3 \quad (3.20)$$

Note que c es un número escalar. r_1 , r_2 y r_3 son las componentes del vector \mathbf{r} . Tales componentes aparecen en las ecs. $F_{10}=0$ y $F_{11}=0$ del sistema (3.19). El vector \mathbf{r} es definido con respecto al vector \mathbf{g}^* el cual a su vez está vinculado al vector \mathbf{g} . Las componentes del vector \mathbf{g} son las siguientes:

$$g_i = (T, V, \mathbf{n}) = z_i^{1/2} \left[\ln \hat{f}_i(T, V, \mathbf{n}) - \ln \hat{f}_i(T, v^0, \mathbf{x}^c) \right] \quad i=1..3 \quad (3.21)$$

y el vector \mathbf{g}^* está dado por:

$$\mathbf{g}^* = [\mathbf{g}(T, V, \mathbf{n})]_{T, V, n_i = n_i^*} \quad (3.22)$$

Donde el vector \mathbf{n}^* fue definido por la ecuación (3.13). El vector \mathbf{g}^* depende de las variables T , V , \mathbf{x}^c , \mathbf{u} , v^0 y s . El vector \mathbf{r} es definido con respecto al \mathbf{g}^* como sigue:

$$\mathbf{r} = \left(\frac{\partial^2 \mathbf{g}^*}{\partial s^2} \right)_{s=0} \quad (3.23)$$

El vector \mathbf{r} depende de las variables T , V , \mathbf{x}^c , \mathbf{u} , y v^0 pero no depende de s .

Las ecuaciones $F_{10}=0$, $F_{11}=0$ y $F_{12}=0$ definen al vector \mathbf{w} cuyas componentes son w_1 , w_2 y w_3 .

La ecuación $F_{12}=0$ impone que \mathbf{u} y \mathbf{w} son ortogonales ($\mathbf{u}^T \mathbf{w} = 0$).

En las ecuaciones $F_8=0$ y $F_9=0$, tpd^{**} es definida de la siguiente manera:

$$tpd^{**} = [tpd(T, V, \mathbf{n})]_{T, V, n_i = n_i^{**}} \quad (3.24)$$

Los elementos del vector \mathbf{n}^{**} [los cuales aparecen en la ec. (3.24)] son definidos como sigue:

$$n_i^{**} = x_i^c + (su_i + s^2 w_i) \sqrt{x_i^c} \quad (3.25)$$

tpd^{**} es una función de $T, V, \mathbf{x}^c, \mathbf{u}, \mathbf{w}, v^0$ y s . La expresión analítica de la cuarta derivada parcial de tpd^{**} con respecto a s es usada en $F_8=0$. Note que F_8 depende de $T, V, \mathbf{x}^c, \mathbf{u}, \mathbf{w}$ y v^0 pero no de s .

La expresión de la quinta derivada parcial de tpd^{**} con respecto a s es usada en $F_9=0$ corresponde a una fórmula de diferenciación numérica escrita en términos de la cuarta derivada parcial analítica F_8 , evaluada en dos valores diferentes de s (diferencias finitas centrales). Note que F_9 depende de $T, V, \mathbf{x}^c, \mathbf{u}, \mathbf{w}$ y v^0 pero no de s .

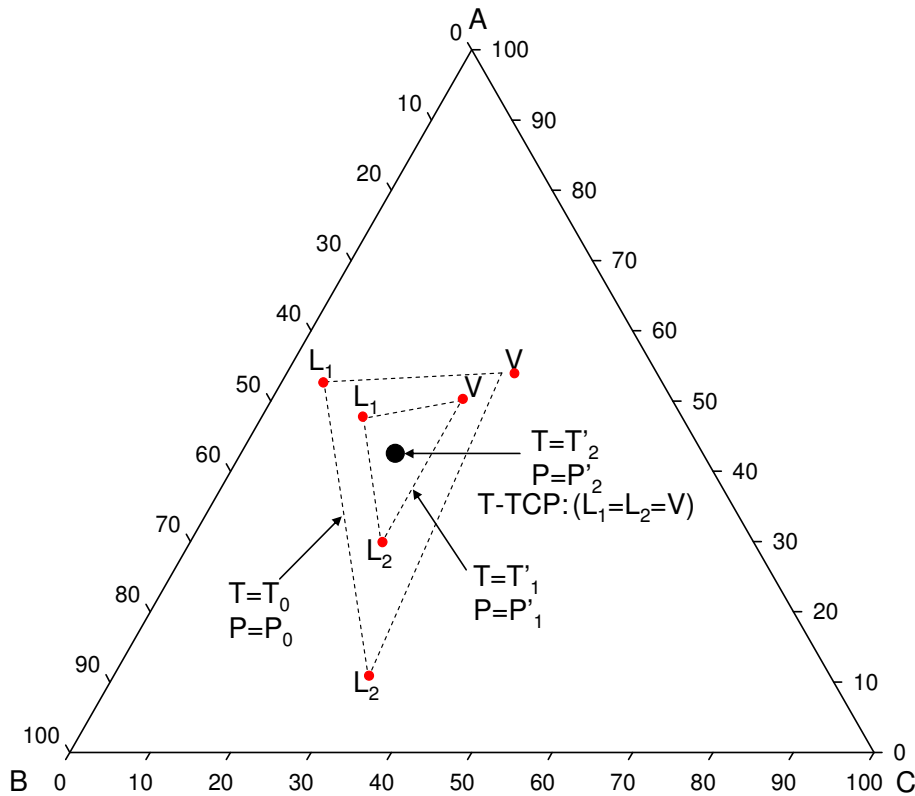


Figura 3.12. RG2 a T y P ctes. Diagrama cualitativo del paso de un T-3PP a un T-TCP

3.3 Conclusiones

En primer lugar se definieron un conjunto de acrónimos que identifican a la mayoría de los objetos termodinámicos ternarios que presentaban alguna confusión en la bibliografía citada en la sección 3.1.

Se describió de forma detallada el fenómeno de equilibrio de cada objeto termodinámico que puede aparecer en un sistema con tres componentes. También se discutió el carácter posible de los objetos de equilibrio ternario, como puntos, líneas, superficies, y/u objeto-4D.

Para cada uno de estos objetos, se planteó el sistema de ecuaciones apropiado para calcular dicho objeto.

Se detalló de manera esquemática, con la ayuda de diagramas cualitativos la fenomenología de los puntos de equilibrio más complejos, como el T-CEP, el T-CEP-4PL y el T-TCP, para permitir una mejor comprensión de dichos fenómenos.

Apéndice A.3

—Método de Continuación numérica (MCN)

El sistema de ecuaciones que se debe resolver para encontrar el vector de sensibilidad es:

$$J_F \left(\frac{d\Lambda}{dS_{Spec}} \right) + \left(\frac{\partial F}{\partial S_{Spec}} \right) = 0 \quad (\text{A.3-1})$$

Donde J_F es la matriz jacobiana de la función vectorial F , Λ es el vector de variables del sistema $F=0$, S_{Spec} es el valor asignado a una de las variables del vector Λ , $d\Lambda/dS_{Spec}$ es la derivada, manteniendo la condición $F=0$, del vector de variables con respecto al parámetro S_{Spec} . Observe que si $S_{Spec}=\Lambda_i$, entonces $d\Lambda_i/dS_{Spec}=1$. El vector $d\Lambda/dS_{Spec}$ es llamado “vector de sensibilidades”. $\partial F/\partial S_{Spec}$ es la derivada parcial del vector de funciones F con respecto a la variable S_{Spec} . En la ecuación A.3-1 la matriz jacobiana J_F debe ser valuada en un punto ya convergido que es solución del sistema de ecuaciones $F=0$. Observe en los distintos sistemas de ecuaciones presentados en el capítulo 3, que sólo una componente del vector F depende explícitamente de S_{Spec} . Por tanto, las componentes del vector $\partial F/\partial S_{Spec}$ son todas iguales a cero, excepto la que depende de S_{Spec} , en esta tesis el valor de dicha componente es siempre “-1”. Conocidos J_F y $\partial F/\partial S_{Spec}$ es posible calcular todas las componentes del vector $d\Lambda/dS_{Spec}$.

Con $d\Lambda/dS_{Spec}$ conocido es posible predecir los valores de todas las variables del vector Λ para el siguiente punto de la “hiper-línea que se está calculando, aplicando la siguiente ecuación:

$$\Lambda_{next\ point}^0 = \Lambda_{conv.\ point} + \left(\frac{d\Lambda}{dS_{Spec}} \right) \Delta S_{Spec} \quad (\text{A.3-2})$$

Aquí $\Lambda_{next\ point}^0$ corresponde al valor inicial del vector Λ para el próximo punto a ser calculado. $\Lambda_{conv.\ point}$ es el valor del vector Λ en el punto ya convergido.

Por otra parte, el vector de sensibilidades $d\Lambda/dS_{Spec}$ provee información sobre la próxima variable que debe ser especificada en el próximo punto a ser calculado. La variable a especificar corresponderá a la componente del vector $d\Lambda/dS_{Spec}$ de mayor valor absoluto. Supongamos que la variable especificada para el punto convergido fue la presión P , es decir en el punto convergido $S_{Spec} = P$. Luego al calcular el vector de sensibilidades para el punto convergido usando A.3-1, supongamos que se determina que la componente de mayor valor absoluto de dicho vector es la correspondiente a dT/dP , esto implica que en el próximo punto a ser calculado la variable que se debe especificar ya no es P sino T . Esto es $S_{Spec} = T$. Cuando existe un cambio de variables especificadas como el caso del ejemplo anterior, el vector de sensibilidades se normaliza dividiendo todas las componentes del vector por la de mayor valor absoluto, en el caso anterior se deberían dividir todas las componentes por dT/dP . Finalmente se aplica A.3-2 para encontrar los valores de $\Lambda_{next\ point}^0$.

La variable ΔS_{Spec} se computa en esta tesis de la siguiente manera:

$$\Delta S_{Spec} = \Delta S_{Spec_Old} \left(\frac{d\Lambda}{dS_{Spec}} \right)_{\max} \frac{N}{ITER} \quad (A.3-3)$$

Donde ΔS_{Spec_Old} es el paso que se dio en la variable que se especifico para obtener el punto convergido. “ N ” es una constante impuesta por el usuario, e $ITER$ es el número de iteraciones requeridas para el punto convergido. Note que para calcular ΔS_{Spec} se utiliza la componente de $d\Lambda/dS_{Spec}$ de mayor valor absoluto, $\left(\frac{d\Lambda}{dS_{Spec}} \right)_{\max}$, antes de que el vector $d\Lambda/dS_{Spec}$ haya sido normalizado.

Para mas detalles y ejemplos sobre la aplicación del método se pueden consultar las siguientes referencias [9-14].

Escalado de variables

Los cálculos en esta tesis fueron llevados adelante usando escalado logarítmico de variables. Solamente variables positivas pueden ser escaladas logarítmicamente. Para escalar las variables del vector de variables Λ , se procede de la siguiente manera:

$$\bar{\Lambda}_i = \ln \Lambda_i \quad (\text{A.3-4})$$

donde $\bar{\Lambda}_i$ representa la “*i-ésima*” variable escalada del vector Λ , y Λ_i dicha variable no escalada. Por ejemplo si se considera la temperatura T , la expresión A.3-4 queda:

$$\bar{T} = \ln T \quad (\text{A.3-5})$$

En esta tesis la temperatura (T), la presión (P), los volúmenes molares de las fases en equilibrio (V), y las fracciones molares de cada componente en cada fase en equilibrio (x), fueron escaladas logarítmicamente. Las componentes de los vectores \mathbf{u} (correspondiente al cálculo de puntos críticos), \mathbf{w} (correspondiente al cálculo de puntos tricríticos), y el autovalor λ del vector \mathbf{u} , no fueron escaladas, dado que las mismas pueden tener valores negativos durante el cálculo.

Todos los sistemas de ecuaciones presentados en el capítulo 3 se reescriben reemplazando las variables no escaladas por las variables escaladas como sigue:

$$\Lambda_i = \exp(\bar{\Lambda}_i) \quad (\text{A.3-5})$$

Por ejemplo para la temperatura T , debe ser reemplazada por $(\exp(\bar{T}))$.

3.4 Referencias

- [1] J. Gregorowicz, T.W. de Loos, Modelling of the three phase LLV region for ternary hydrocarbon mixtures with the Soave-Redlich-Kwong equation of state, *Fluid Phase Equilibria*, 118 (1996) 121-132.
- [2] S. Winkler, K. Stephan, Fluid multiphase behavior in ternary mixtures of CO₂, H₂O and 1-butanol, *Fluid Phase Equilibria*, 137 (1997) 247-263.
- [3] T. Adrian, S. Opreacu, G. Maurer, Experimental investigation of the multiphase high-pressure equilibria of carbon dioxide+water+(1-propanol), *Fluid Phase Equilibria*, 132 (1997) 187-203.
- [4] T. Adrian, M. Wendland, H. Hasse, G. Maurer, High-pressure multiphase behaviour of ternary systems carbon dioxide-water-polar solvent: review and modeling with the Peng-Robinson equation of state, *The Journal of Supercritical Fluids*, 12 (1998) 185-221.
- [5] G. Soave, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chemical Engineering Science*, 27 (1972) 1197-1203.
- [6] M.L. Michelsen, Calculation of critical points and phase boundaries in the critical region, *Fluid Phase Equilibria*, 16 (1984) 57-76.
- [7] M.L. Michelsen, Some aspects of multiphase calculations, *Fluid Phase Equilibria*, 30 (1986) 15-29.
- [8] B.F. Kohse, R.A. Hidemann., Computation of Tricritical Points in Ternary Systems, *AIChE Journal*, 39 (1993) 1242-1256.
- [9] Specs v5.60, IVC-SEP, Research Group Danmarks Tekniske Universitet, in, Denmark, 2009.
- [10] E.L. Allgower, K. Georg, *Introduction to Numerical Continuation Methods*, SIAM. Classics in Applied Mathematics, Philadelphia, 2003.
- [11] M. Cismondi, M.L. Michelsen, Global phase equilibrium calculations: Critical lines, critical end points and liquid-liquid-vapour equilibrium in binary mixtures, *Journal of Supercritical Fluids*, 39 (2007) 287-295.
- [12] 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.

- [13] S.B. Rodríguez-Reartes, Equilibrio Entre Fases Sólidas y Fluidas en Mezclas Asimétricas, Ph. D. thesis, in: Ingeniería química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, 2010.
- [14] S.B. Rodríguez-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.

Capítulo 4

Estrategias para el cálculo de líneas trifásicas ternarias completas

4.1 Introducción

En el capítulo 3 (sec. 3.2.2) se determinó que el equilibrio trifásico ternario depende de dos grados de libertad, que es un objeto 3D-di-variante, y que dicho objeto es una “hiper-superficie” cuyas proyecciones pueden ser representadas en espacios tri-dimensionales. El cálculo del equilibrio para tres fases fluidas para un sistema ternario, puede presentar cierto grado de complejidad si no se conoce la manera apropiada de inicializar las variables y así lograr converger un primer punto, a partir del cual, la “Ternary-three phase line” (T-3PL) comienza a construirse. Conocer que objetos termodinámicos son posibles límites de una “Ternary-three phase surface” (T-3PS) permitiría diseñar una estrategia para calcular un primer “Ternary-three phase point” (T-3PP) utilizando información de un punto del objeto que se encuentra en la frontera de una T-3PS. Cabe aclarar que un punto donde una T-3PL comienza, puede ser también un punto donde una T-3PP finalice, por ejemplo, cuando una fase crítica se separa en dos fases “cuasi-críticas”, en compañía de una tercer fase no crítica, se inicia una (o varias) T-3PL. También una T-3PL puede finalizar cuando, dos fases de las tres presentes se vuelven críticas, por eso nos referiremos a estos puntos como extremos de una T-3PL. En otras palabras, un punto extremo de una T-3PL puede considerarse como el origen o la terminación de la misma. Si el equilibrio trifásico ternario es una superficie o hiper-superficie, podríamos hacernos la siguiente pregunta: ¿cuáles son los límites de esta superficie trifásica ternaria? Teniendo el conocimiento sobre cuáles son los límites entre los que una T-3PS existe (y en consecuencia los límites entre los que podría existir una T-3PL), e implementando un método de continuación numérica como el desarrollado en el apéndice A.3, es posible automatizar el cálculo de una T-3PL, al punto de que el usuario sólo debe proveer los valores iniciales de las variables para converger un primer punto trifásico ternario (además de especificar las variables

apropiadas para converger tal primer punto), a partir del cual la T-3PL podrá ser calculada completamente sin la intervención del usuario.

Existen distintos autores que abordaron el estudio y el cálculo de una T-3PS y una T-3PL.

Di Andreth [1] describe un procedimiento para calcular un equilibrio trifásico, aunque no da detalles precisos sobre la manera en que son inicializadas las variables para obtener los resultados presentados. Tampoco describe el procedimiento a través del cual actualiza los valores de las variables una vez que ha convergido un T-3PP, para calcular cada T-3PP sucesivo y así construir la T-3PL. Luego, Di Andreth [1] propone que el cálculo de una T-3PL termina cuando, al dar un paso de 0.1 psi ó 0.01 °C en las variables presión ó temperatura respectivamente, el cálculo no converge. Si la T-3PL que está siendo calculada tiene un comportamiento altamente no lineal, podría fallar la convergencia al especificar un valor de una variable para el cual la T-3PL no existe. Abortar el cálculo en tal situación no implica que la T-3PL haya sido calculada en su totalidad.

Gregorowicz y de Loos [2] no realizan cálculos de T-3PLs, aunque su objetivo es determinar la región en la que un equilibrio trifásico ternario puede existir. Hacen referencia a que la intersección de una T-3PS con una “*Ternary-critical surface*” (T-CS) es la que da origen a una “*Ternary-critical end line*” (T-CEL), por lo tanto esta línea constituye uno de los límites de la T-3PS. Pero no describen que otros objetos termodinámicos podrían ser un límite de dicha superficie.

Adrian y col. [3] realizaron un extenso estudio sobre sistemas ternarios del tipo $CO_2 + H_2O + Polar\ Solvent$, y enfatizan la importancia de conocer, en un amplio rango de presión y temperatura, las regiones en las que coexisten tres fases en equilibrio. Realizan un análisis minucioso sobre la influencia que tienen los sub-sistemas binarios del ternario sobre la presencia o ausencia del equilibrio trifásico en el sistema ternario. Adrian y col [3] no dan detalles sobre el procedimiento de cálculo de una T-3PL, tampoco dan detalles sobre el procedimiento para inicializar las variables del sistema de ecuaciones para converger un primer T-3PP. Sí declaran haber implementado un método de continuación numérico, aparentemente similar al utilizado en este trabajo y

propuesto por Michelsen[4]. Se refieren a las T-CELS como posibles límites de las T-3PS y hacen referencia a la línea tetrafásica como otro posible límite de la T-3PS.

4.2 Límites de una T-3PS

En la bibliografía citada en la sección 4.1, ni la metodología de cálculo ni la topología que puede presentar una T-3PS, se describen claramente. Aquí detallaremos cuales son todos los objetos termodinámicos que limitan a las T-3PSs, luego se desarrollará una metodología para iniciar el cálculo de una T-3PL a partir de un punto conocido de equilibrio perteneciente a alguno de tales objetos. Se establecerán que variables deben ser especificadas para converger un primer T-3PP, como también los criterios que determinan que el cálculo de una T-3PL ha finalizado.

Los límites de una T-3PS son líneas univariantes binarias que pueden tener como puntos extremos, puntos invariantes binarios, y/o líneas univariantes ternarias, que pueden tener como extremos puntos invariantes ternarios. A partir de los cálculos realizados en esta tesis, se concluye que las líneas univariantes que delimitan una T-3PS pueden ser: las “Binary three phase lines” (B-3PLs), las T-CELS y las “Ternary four phase lines” (T-4PLs). Los puntos invariantes que forman parte de los límites de la T-3PS pueden ser: los “Binary critical end points” (B-CEPs), los “Ternary critical end points of a four phase line” (T-CEP-4PLs) y los “Ternary tricritical points” (T-TCP). Además, sobre una T-3PS podrían existir líneas hétero-azeotrópicas, aunque éstas no serían un límite de la T-3PS. También podría haber un punto terminal de dichas líneas azeotrópicas en un límite de la T-3PS, pero los fenómenos azeotrópicos no son estudiados en esta tesis.

Cabe aclarar que no necesariamente todas las líneas y puntos de equilibrio antes señalados como límites, serán límites de una misma T-3PS. Esto significa que una T-3PS podría tener como límites, sólo algunos de estos objetos termodinámicos, por ejemplo, una T-3PS podría tener como límites una T-CEL, dos B-3PLs, dos B-CEPs, y extenderse indefinidamente a bajas presiones y bajas temperaturas (esto si no se tiene en cuenta la aparición de fases sólidas).

4.3 Inicio y finalización del cálculo de una “Ternary three phase line” (T-3PL)

4.3.1 Desde o hasta un “Binary three phase point” (B-3PP)

Si se tiene un B-3PP conocido, podemos inicializar las variables para el cálculo de un primer T-3PP utilizando esta información. La ecuación 3.3 del capítulo 3, establece el conjunto de variables naturales que definen a un T-3PP:

$$\Lambda^T = [T \ P \ V^\alpha \ V^\beta \ V^\gamma \ x_1^\alpha \ x_2^\alpha \ x_3^\alpha \ x_1^\beta \ x_2^\beta \ x_3^\beta \ x_1^\gamma \ x_2^\gamma \ x_3^\gamma] \quad (\text{ec. 3.3, cap. 3})$$

Un B-3PP esta definido por el mismo conjunto de variables, excluyendo las fracciones molares del componente “3”. Las variables T , P , V^α , V^β , V^γ , x_1^α , x_2^α , x_1^β , x_2^β , x_1^γ y x_2^γ para converger el primer T-3PP cercano al B-3PP, toman los mismos valores que las correspondientes al B-3PP. Luego, a las fracciones molares del componente “3” x_3^α , x_3^β y x_3^γ en el T-3PP, se le asignarían valores del orden de 10^{-6} , esto implica que el “tercer componente” está infinitamente diluido en cada una de las fases del sistema. Si fijamos las tres fracciones molares x_3^α , x_3^β y x_3^γ en un valor igual a 10^{-6} , no siempre será posible converger a una solución. Aquí se recomienda fijar, por ejemplo en el valor 10^{-6} , la fracción molar del tercer componente en alguna de las fases, por ejemplo en la fase “ α ” (simbolizado como $x_{3,\infty}^\alpha$), y luego calcular las fracciones molares a dilución infinita de dicho componente en las fases “ β ” y “ γ ” (simbolizadas como $x_{3,\infty}^\beta$ y $x_{3,\infty}^\gamma$) aplicando las siguientes fórmulas:

$$x_{3,\infty}^\beta = \frac{\hat{\phi}_3(T, V^\alpha, x_1^\alpha, x_2^\alpha, x_{3 \rightarrow 0}^\alpha)}{\hat{\phi}_3(T, V^\beta, x_1^\beta, x_2^\beta, x_{3 \rightarrow 0}^\beta)} \cdot x_{3,\infty}^\alpha \quad (4.1)$$

$$x_{3,\infty}^\gamma = \frac{\hat{\phi}_3(T, V^\alpha, x_1^\alpha, x_2^\alpha, x_{3 \rightarrow 0}^\alpha)}{\hat{\phi}_3(T, V^\gamma, x_1^\gamma, x_2^\gamma, x_{3 \rightarrow 0}^\gamma)} \cdot x_{3,\infty}^\alpha \quad (4.2)$$

(Aclaración: $x_{3 \rightarrow 0}^\alpha$ significa fracción molar del componente “3” en la fase “ α ” tendiendo a cero, para esta fracción molar adoptamos un valor del orden de 10^{-30} , dicho valor no es el mismo que el establecido para $x_{3,\infty}^\alpha$ que es del orden de 10^{-6} . La misma consideración debe hacerse para las fracciones molares del componente “3” en las fases “ β ” y “ γ ”)

donde $\hat{\phi}_3$ es la expresión del coeficiente de fugacidad del componente “3”.

De esta manera a todas las variables del T-3PP (ec. 3.3, cap. 3) del sistema de ecuaciones (sist. 4.3, cap. 3) se les ha asignado un valor inicial, luego se aplica el método de Newton para converger un T-3PP. La variable que debe ser especificada para obtener el primer T-3PP es la fracción molar del componente infinitamente diluido ($x_{3,\infty}^\alpha$ en el ejemplo anterior) en una fase determinada. Además debe imponerse una segunda especificación consistente con el B-3PP conocido. Con el primer punto convergido, el método de continuación numérico implementado (MCN) inicializa y calcula un nuevo T-3PP (apéndice A.3), el procedimiento continúa hasta que el cálculo de la línea se detenga por alguno de los criterios de finalización implementados en el algoritmo. Precisamente, un criterio de finalización es cuando un T-3PP calculado se acerca suficientemente a un B-3PP (perteneciente a una B-3PL), la concentración del componente que no está presente en la B-3PL tenderá a cero en todas las fases. El cálculo de la T-3PL termina cuando la fracción molar de dicho componente en cada una de las fases, es menor a una cota fijada por el usuario, en este caso se fijó un valor en 10^{-6} para todas las fases.

4.3.2 Desde o hasta un “Ternary four phase point” (T-4PP)

En un T-4PP existen 4 fases en equilibrio. Las variables naturales que definen un T-4PP aparecen en la ec. 3.5 cap. 3.

$$\Lambda^T = [T \quad P \quad V^\alpha \quad V^\beta \quad V^\gamma \quad V^\sigma \quad x_1^\alpha \quad x_2^\alpha \quad x_3^\alpha \quad x_1^\beta \quad x_2^\beta \quad x_3^\beta \quad x_1^\gamma \quad x_2^\gamma \quad x_3^\gamma \quad x_1^\sigma \quad x_2^\sigma \quad x_3^\sigma] \quad (\text{ec. 3.5, cap. 3})$$

Tomando grupos de tres fases, entre estas cuatro fases en equilibrio de un T-4PP ya computado, puede iniciarse el cálculo de una T-3PL. Dicha agrupación de tres fases es un T-3PP convergido. El conjunto de todas las fases son un equilibrio tetrafásico, y también un conjunto de equilibrios bifásicos, y a su vez un conjunto de equilibrios trifásicos. Existen cuatro posibles grupos de tres fases, a partir de las cuatro fases en equilibrio α , β , γ y σ en el T-4PP, o sea: $\alpha\beta\gamma$, $\beta\gamma\sigma$, $\alpha\beta\sigma$ y $\alpha\gamma\sigma$. Por ejemplo, si queremos calcular una línea trifásica desde la combinación $\beta\gamma\sigma$ de un T-4PP, a cada variable del

equilibrio trifásico le asignamos el valor correspondiente de las variables del equilibrio tetrafásico según las fases seleccionadas ($\beta\gamma\sigma$). Note que la temperatura y la presión son las mismas sin importar la combinación de fases que se seleccione pues son variables de campo. Una vez asignados los valores apropiados a los componentes del vector de variables del T-3PP, podemos evaluar directamente el jacobiano asociado al sistema de ecuaciones del T-3PP, ya que no se requiere convergencia, y proseguir con las ecuaciones del MCN hasta completar la T-3PL. Además, al existir cuatro combinaciones de fases posibles, se puede iniciar el cálculo de cuatro T-3PLs diferentes desde un T-4PP, esto significa que una T-4PL siempre es un límite de cuatro T-3PSs. En el capítulo 7 se describirán con más detalles las T-3PSs que tienen como límite a una T-4PL.

Se debe aclarar que el cálculo de una T-3PL a partir de un T-4PP puede iniciarse en dos direcciones posibles, esto está determinado por el signo de la variable ΔS_{Spec_Old} (ec. A.3-3, apéndice A.3) correspondiente al MCN. Es posible que el cálculo se inicie en la dirección en que la T-3PL es inestable, en tal caso el signo de ΔS_{Spec_Old} no es apropiado. Para evitar este inconveniente se aplica un test de estabilidad (ver apéndice A.4) a cada punto calculado de la T-3PL, si el inicio de la T-3PL es en el sentido incorrecto dado que el segundo T-3PP convergido es inestable (el primer T-3PP corresponde a la combinación de fases seleccionada del T-4PP y siempre es estable) entonces se reinicia el cálculo en el sentido contrario.

Si la T-3PL que se está computando tiende a un punto de una línea tetrafásica entonces la aparición de una cuarta fase en equilibrio hará que el equilibrio trifásico sea inestable, esto también se determina aplicando un test de estabilidad a cada punto calculado de la T-3PL, cuando se llega a un T-4PP el cálculo de la T-3PL se detiene.

4.3.3 Desde o hasta un “Ternary critical end point” (T-CEP)

En un T-CEP coexisten en equilibrio una fase crítica con una fase no crítica. Desde un T-CEP es posible iniciar el cálculo de una T-3PL, si al movernos en el sentido apropiado, se separa la fase crítica existente en dos fases no críticas o “cuasi-críticas”, esto da como resultado tres fases no críticas en equilibrio. La inicialización de variables

para converger un primer punto a partir de la separación de una fase crítica en dos fases “cuasi-críticas” fue desarrollada en esta tesis, y es más compleja que en los procedimientos descritos anteriormente. En este caso se requiere saber la dirección de la “tie-line” de las fases cuasi-críticas, es decir como se apartarán las fracciones molares de las fases cuasi-críticas de las de la fase crítica. Note que en una fase crítica ternaria, las tres fracciones molares, darán lugar a seis fracciones molares correspondientes a las dos fases cuasi-críticas que se originan desde dicha fase crítica. Para conocer el valor aproximado de las seis fracciones molares, se recurre a la ecuación (3.13) del capítulo 3. Supongamos que la fase crítica se separa en dos fases no críticas “ α ” y “ β ”, entonces la fracción molar del componente “ i ” en la fase “ α ” según la ecuación (3.13) del capítulo 3 será predicha como sigue:

$$x_i^\alpha = x_i^c + s u_i \sqrt{x_i^c} \quad (4.3)$$

mientras que la fracción molar del componente “ i ” en la fase “ β ” será predicha como sigue:

$$x_i^\beta = x_i^c - s u_i \sqrt{x_i^c} \quad (4.4)$$

(el superíndice “ c ” denota fase crítica). Aquí “ s ” es un parámetro de distancia que define la diferencia entre la fracción molar del componente “ i ” en la fase “ α ” (x_i^α) [o en la fase “ β ” (x_i^β)], y la fracción molar del componente “ i ” en la fase crítica (x_i^c). Si “ s ” vale cero, entonces $x_i^\alpha = x_i^\beta = x_i^c$. Si “ s ” tiene un valor levemente mayor que cero, o un valor levemente menor que cero, estamos en presencia de dos fases (α y β) que están muy próximas a volverse críticas, fases “cuasi-críticas”. Los signos de las componentes u_i del autovector \mathbf{u} , determinan la dirección de la tie-line predicha para las fases cuasi-críticas. A partir de una serie de cálculos previos, se llegó a la conclusión de que un valor apropiado para “ s ” es $\pm 2 \times 10^{-5}$.

Una vez predichas las fracciones molares de las dos fases “cuasi-críticas”, con la temperatura y presión conocidas del T-CEP convergido previamente, es posible calcular los volúmenes de ambas fases, de esta manera todas las variables para el cálculo del primer T-3PP ya tienen valores iniciales. Por último, para calcular el T-3PP se deben especificar dos variables, dichas especificaciones se hacen a través de las ecuaciones

$F_{13} = h_{cut}(\Lambda) - S_{cut} = 0$ y $F_{14} = g(\Lambda) - S_{spec} = 0$ del sistema (3.4) en el capítulo 3 (sec. 3.2.2). En este caso, es importante describir el procedimiento que se debe seguir para realizar ambas especificaciones de las ecuaciones $F_{13}=0$ y $F_{14}=0$ dado que en gran parte, de ello depende la convergencia de este primer T-3PP. La ecuación $F_{13}=0$ es la que establece el plano de corte a la T-3PS, en este plano una variable o relación entre variables se mantendrá constante a lo largo de toda la línea. Supongamos entonces que queremos calcular una T-3PL a presión constante, dicha presión debe ser la presión del T-CEP (podría ser cualquier otra variable del sistema). Si la presión del T-CEP es de 100 bar, entonces $h_{cut}(\Lambda) = \ln P$ y $S_{cut} = \ln(100)$, finalmente $F_{13} = \ln P - \ln(100) = 0$ (se recuerda que los sistemas se resuelven escalando las variables logarítmicamente como se detalló en el apéndice A.3).

La ecuación $F_{14}=0$ es la que establece el valor especificado de la variable (o relación entre variables) que se mantendrá constante durante la iteración para calcular el punto trifásico cuasi-crítico. En este caso particular, se especifica la relación entre los volúmenes de las dos fases cuasi-críticas. Esta especificación es muy importante y tiene como finalidad evitar que el cálculo caiga en una solución “trifásica trivial”. Esta solución trivial en particular, ocurre cuando las variables que describen a las dos fases “cuasi-críticas” se vuelven iguales (no necesariamente vuelven a ser críticas), esto es que la fracción molar del componente 1 en la fase “ α ” es igual a la fracción molar de dicho componente en la fase “ β ”, lo mismo ocurre con las fracciones molares de los dos componentes restantes, también los volúmenes molares de las fases se hacen iguales. Para evitar esta situación, la especificación recomendada es:

$$(V^\alpha - V^\beta)/V^\alpha = k \quad (4.5)$$

Re-arreglando la ecuación (4.5), tenemos que $g_{spec}(\Lambda) = \ln V^\beta - \ln V^\alpha$ y $S_{spec} = \ln(1 - k)$, finalmente $F_{14}=0$ queda $F_{14} = \ln V^\beta - \ln V^\alpha - \ln(1 - k) = 0$. Con $F_{13}=0$ y $F_{14}=0$ definidas y con valores iniciales para todas las variables podemos converger el primer T-3PP. Para determinar la dirección en la que el cálculo debe avanzar (signo de ΔS_{Spec_Old} , apéndice A.3), para obtener el segundo T-3PP de la T-3PL se sigue el siguiente procedimiento: por ejemplo, si la T-3PL se calcula a presión constante,

entonces dicha línea avanzará, o bien a hacia mayores temperaturas, o bien hacia menores temperaturas, con respecto a la temperatura del T-CEP, el signo resultante de la diferencia entre la temperatura del T-3PP cuasi-crítico ya calculado y la temperatura del T-CEP desde el cual la T-3PL se inicia, dará la dirección apropiada en la que el cálculo debe avanzar. Si el signo de esta diferencia es negativo, entonces la T-3PL avanzará hacia temperaturas menores a la del T-CEP, si el signo es positivo, significa que la T-3PL avanzará hacia temperaturas mayores que el T-CEP (para ambos casos esto se cumple al menos para el siguiente punto a ser calculado, ya que la tendencia podría cambiar a lo largo de la T-3PL). El procedimiento descrito hasta aquí puede aplicarse para iniciar el cálculo de cualquier línea de equilibrio ternaria, donde dos de sus fases en equilibrio tengan origen a partir de la inestabilización incipiente de una fase crítica.

Por el contrario, si una T-3PL que está siendo calculada tiende a un T-CEP, entonces dos de las tres fases en equilibrio se vuelven críticas. Cuando esto es detectado por el algoritmo, el cálculo de la T-3PL se detiene. El método para detectar cuando dos fases se vuelven críticas, es ir monitoreando la diferencia entre las fracciones molares de cada componente en cada una de las fases, y la diferencia entre las densidades de cada fase en equilibrio, si dichas diferencias entre dos de las tres fases presentes tienden a cero entonces las fases se volvieron críticas y el cálculo se detiene. La diferencia establecida entre las fracciones molares y las densidades debe ser menor a 10^{-6} .

4.3.4 Desde o hasta un “Binary-critical end point” (B-CEP)

Como se dijo en el capítulo 2 (sec. 2.2.2) en un B-CEP coexisten en equilibrio una fase crítica con una fases no crítica ambas binarias, por lo que desde un B-CEP debe ser posible iniciar el cálculo de una T-3PL, si al movernos en el sentido apropiado, se separa la fase crítica existente en dos fases no críticas, esto da como resultado tres fases no críticas en equilibrio, pero sería un equilibrio trifásico binario, luego para tener un equilibrio trifásico ternario debe estar presente el tercer componente a una concentración infinitamente baja en cada una de las tres fases (dilución infinita).

Un procedimiento posible para inicializar las variables y calcular un T-3PP partiendo de un B-CEP conocido (ya computado) es, en primer lugar separar la fase crítica del B-

CEP en dos fases no críticas. Para esto usamos las ecuaciones (4.3) y (4.4), con las componentes del autovector correspondiente a la fase crítica en el B-CEP. Con las composiciones estimadas de las dos fases binarias y con la temperatura y la presión (correspondientes al B-CEP) podemos calcular los volúmenes molares de ambas fases. Hasta aquí tenemos un punto trifásico binario no convergido donde dos de sus fases en equilibrio son “cuasi-críticas”, pero lo que se necesita es un punto trifásico ternario “cuasi-crítico”, para lograr esto fijamos la concentración del tercer componente en un valor de 10^{-8} (dilución infinita) y calculamos (estimación inicial) las fracciones molares de dicho componente en las dos fases “cuasi-críticas” usando las ecuaciones (4.1) y (4.2) para las fases correspondientes. De esta manera tenemos valores de las variables para inicializar el cálculo del primer T-3PP de una T-3PL utilizando información del B-CEP. Las variables que deben ser especificadas son la diferencia entre los volúmenes de las dos fases “cuasi-críticas” como se detalló en la sección anterior, y la segunda especificación debería ser la fracción molar del componente infinitamente diluido en la fase no crítica del B-CEP (esta especificación se haría utilizando la ecuación de corte en la que aparece h_{cut}), esta segunda especificación facilitaría la convergencia del cálculo, pero impediría que el usuario elija libremente el plano de corte de la T-3PL calculada, como por ejemplo, un plano de temperatura constante. Una opción sería converger el primer T-3PP como ya se describió y luego cambiar la ecuación de corte por la deseada. La dirección del cálculo se determina de la misma manera que como fue descrito en la sección 4.3.3, es decir, comparando el T-3PP cuasi-crítico ya computado con el B-CEP

Si por el contrario una T-3PL que se está calculando tiende a un B-CEP se deben observar dos fenómenos simultáneos, por un lado, que la concentración de uno de los tres componentes del sistema en las tres fases tienda a cero, dado que la T-3PL se acerca a un punto binario. Y por otra parte, que dos de las tres fases presentes se vuelvan críticas. Cuando estos dos fenómenos se observan se considera que el cálculo de la T-3PL llegó a su fin.

4.3.5 Desde o hasta un “Ternary critical end point of a four phase line” (T-CEP-4PL)

En un T-CEP-4PL existen 3 fases en equilibrio, dos fases no críticas y una fase crítica. Para calcular una T-3PL desde este punto es preciso que la fase crítica se separe en dos

fases no críticas (cuasi-críticas). Para encontrar los valores aproximados de las fracciones molares de cada componente en las dos fases “cuasi-críticas” que se originan a partir de la fase crítica, seguimos el procedimiento descrito en la sección 4.3.3. Al separarse la fase crítica en dos fases no críticas (o cuasi-críticas), se obtienen cuatro fases no críticas en equilibrio, de las cuales es posible seleccionar hasta cuatro combinaciones de tres fases en equilibrio como fue descrito en la sección 4.3.2 (dado que existen cuatro formas de remover un objeto tomado de un grupo de cuatro objetos distinguibles entre si). Esto significa que desde un T-CEP-4PL puede iniciarse el cálculo de cuatro T-3PLs distintas pertenecientes cada una de ellas a distintas T-3PSs. Claramente, un T-CEP-4PL está en el límite de cuatro T-3PS distintas. Notar que una dada T-3PS que contenga un T-CEP-4PL es infinito el número de T-3PLs que se originan en el T-CEP-4PL

Al seleccionar las tres fases para iniciar el cálculo de una T-3PL pueden ocurrir dos cosas, por un lado que la combinación de fases seleccionada posea dos fases “cuasi-críticas” y una fase no crítica (en el T-CEP-4PL hay dos fases no críticas), o una fase “cuasi-crítica” y dos fases no críticas. En el caso de iniciar el cálculo con las variables correspondientes a dos fases “cuasi-críticas” y una no crítica, se procede de igual forma que para el caso en el que se parte de un T-CEP (sec. 4.3.3), incluso en lo que respecta a la especificación de variables, ya que nuevamente al estar en presencia de dos fases “cuasi-críticas”, podemos caer en una solución “trifásica trivial” si las especificaciones no son las adecuadas. En caso de haber dos fases no críticas y una “cuasi-crítica” pueden ser especificadas las variables que desee el usuario, dado que el riesgo de caer en una solución “trifásica trivial” es menor. Como en este último caso la dirección en la que la línea debe ser calculada no queda determinada por la especificación, el test de estabilidad determinará si el cálculo se inició en el sentido correcto o debe reiniciarse en la dirección contraria.

4.3.6 Desde o hasta un “Ternary tricritical point” (T-TCP)

El T-TCP es un punto ternario en el cual existe una fase tricrítica. Como fue descrito en el capítulo 3 (sec. 3.2.7). Este punto tiene origen cuando tres fases no críticas en equilibrio se vuelven críticas simultáneamente, en consecuencia si nos desplazamos desde el T-TCP en un sentido apropiado este dará como resultado la separación de la

fase tricrítica en tres fases no críticas en equilibrio. Por otra parte, desde un T-TCP existen infinitos caminos a lo largo de los cuales la fase tricrítica puede separarse en tres fases no críticas. En conclusión, debería ser posible comenzar el cálculo de una T-3PL desde un T-TCP, utilizando la información de las variables que definen a este punto. Hasta el momento no se ha logrado desarrollar un método que permita iniciar el cálculo de la línea trifásica en el T-TCP. Se consideraron distintas opciones para la inicialización de las fracciones molares de cada componente en cada una de las tres fases “cuasi-tricríticas” pero no se logró la convergencia del primer T-3PP.

Por el contrario, si una T-3PL se dirige hacia un T-TCP, las tres fases presentes en el equilibrio se volverán críticas simultáneamente, este fenómeno es un indicativo de que el cálculo de la T-3PL ha terminado. Las diferencias de las fracciones molares de un dado componente entre las tres fases en equilibrio tienden a cero simultáneamente, al igual que las diferencias entre las densidades de las tres fases. Cuando las mencionadas diferencias son menores que 10^{-6} para todas las variables, el cálculo se detiene.

4.4 Resultados.

Se calcularon distintas T-3PL para el sistema $CO_2 + H_2O + 2-Propanol$ usando la ecuación de estado Soave-Redlich-Kwong (SRK)[5] acoplada a reglas de mezclado cuadráticas en composición. La tabla 4.1, muestra los valores de los parámetros de interacción para cada sub-sistema binario. En la tabla 4.2, encontramos la temperatura crítica, la presión crítica, y el factor acéntrico para cada uno de los componentes puros [6] del sistema ternario que fueron utilizados en el cálculo. En la tabla 4.3, se muestra el tipo de comportamiento de cada subsistema binario que conforma el sistema ternario. Tal comportamiento fue computado utilizando los algoritmos de la referencia [7].

Implementando los métodos de inicialización de variables descritos en la sección 4.3, se calcularon seis T-3PL. La figura 4.1, muestra una región relativamente acotada del “Ternary characteristic map” (T-CM) para el sistema ternario $CO_2 + H_2O + 2-propanol$. Desde el B-CEP del sub-sistema $CO_2 + H_2O$, nace la T-CEL(a) que pertenece a una serie de T-CEL (b, c, d, e) que se conectan entre sí a través de T-CEP-4PLs y T-TCPs, también aparece en la fig. 4.1 una T-4PL. Estas líneas, como se dijo anteriormente, son la frontera del equilibrio trifásico, que para este caso en particular, dan lugar a un

complejo sistema de superficies trifásicas. En la figura 4.1 se indica la extensión de las T-3PLs I y II, las cuales son isobáricas.

Las figuras 4.2 y 4.3 muestran zonas ampliadas de la figura 4.1. Las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 muestran los puntos extremos entre los que se calcularon las T-3PLs que se presentan. Las T-3PLs fueron calculadas en general, o bien a presión constante, o bien a temperatura constante, sólo una de ellas [T-3PL (V), fig. (4.3)] fue calculada especificando una relación lineal entre la presión y la temperatura. En una proyección presión versus temperatura, todas estas T-3PLs (I, II, III, IV, V y VI) se ven como líneas rectas, tal como se muestra en las figuras 4.1 a 4.3.

Tabla 4.1.

Parámetros de interacción usados con SRK-EOS

Sistema	Parametros de interacción [1]					
	k_{12}	k_{13}	k_{23}	l_{12}	l_{13}	l_{23}
$CO_2(1)+H_2O(2)+ 2-propanol(3)$	-0.053	0.017	-0.207	0	0	0

Tabla 4.2.

Parámetros de compuesto puro [6]

Compuesto	Temperatura crítica (K)	Presión Crítica (bar)	Factor acéntrico
2-propanol	508.3	47.64	0.6669
CO ₂	304.21	73.83	0.2236
H ₂ O	647.13	220.55	0.3449

Tabla 4.3.

Tipo de comportamiento binario (s/parámetros de tabla 4.1)

Sistema	Tipo de comportamiento[ref]
$CO_2(1) + H_2O(2)$	III
$CO_2(1) + 2-Propanol(3)$	II
$H_2O(2) + 2-Propanol(3)$	II

En la figura 4.1 se observa una T-3PL (I) que va desde un punto de la B-3PL del sub-sistema binario $CO_2 + H_2O$, a un punto de la T-CEL(e), en esta región es de esperar que una T-3PL a presión constante se mueva entre la T-CEL(e) y la B-3PL, aunque veremos

algunos casos en que los extremos de una T-3PL no son tan evidentes. La T-3PL(I) fue calculada implementando el procedimiento descrito en la sección 4.3.1, la finalización del cálculo de la misma, se detectó con el procedimiento descrito en la sección 4.3.3 (cuando el cálculo de una T-3PL se encuentra con un T-CEP). En la misma figura 4.1, se observa una segunda T-3PL(VI), la diferencia entre ésta y la T-3PL(I), es que la T-3PL(VI) se origina en el B-CEP del $CO_2 + H_2O$. Cabe mencionar, que el procedimiento implementado para iniciar el cálculo de la T-3PL(VI) no fue como el descrito en la sección 4.3.4, en este caso el cálculo se inició desde un “critical end point” correspondiente a la T-CEL(a), donde el 2-propanol estaba infinitamente diluido, de esta manera se contó con un autovector de tres componentes, con el cual fue posible inicializar las seis fracciones molares para las dos fases “cuasi-críticas” que se separan de la fase crítica y así converger un primer punto trifásico. Al encontrarse el 2-propanol infinitamente diluido puede considerarse que la T-3PL(VI) tiene como uno de sus extremos al B-CEP, aunque el procedimiento para iniciar el cálculo no fue el de la sección 4.3.4, donde se utiliza estrictamente información del B-CEP.

En la figura 4.2 se observan tres T-3PLs (II, III, IV). La T-3PLs (II) calculada a presión constante, va entre un T-4PP de la T-4PL y un T-CEP de la T-CEL (c), el procedimiento implementado para iniciar el cálculo de la T-3PL (II) desde un T-4PP fue el descrito en la sección 4.3.2. Además se debe aplicar un test de estabilidad para determinar si la T-3PL (II) es estable cuando aumenta la temperatura desde el T-4PP o cuando disminuye, en este caso se determinó que es estable conforme aumenta la temperatura. Dado que la T-3PL (II) se encuentra con un T-CEP de la T-CEL (c), el cálculo finaliza aplicando el criterio descrito en la sección 4.3.3

En la figura 4.2 se muestra la T-3PL(III) calculada a presión constante, que va entre un T-CEP-4PL y un T-CEP de la T-CEL(c), el procedimiento implementado para calcular esta línea fue el descrito en la sección 4.3.5. La línea finaliza nuevamente cuando dos fases se vuelven críticas [T-CEP de la T-CEL (c)]. También en la figura 4.2 se observa la T-3PL(IV) calculada a temperatura constante, línea limitada por dos T-CEPs, un T-CEP de la T-CEL(c) y un T-CEP de la T-CEL(b). En este caso tanto para inicializar como para establecer el fin del cálculo se aplica el procedimiento descrito en 4.3.3.

Por último, en la figura 4.3, se observa la T-3PL (V) la cual fue calculada manteniendo una relación lineal entre la presión y la temperatura, de tal manera que dicha línea pasara exactamente por el T-TCP (II). Como se mencionó en la sección 4.3.6 no fue posible establecer un método para iniciar el cálculo de una T-3PL desde un T-TCP. La T-3PL (V) se inicia en este caso en un T-4PP de la T-4PL y progresa en dirección al T-TCP.

En la figura 4.4 se muestra nuevamente la T-3PL(I) pero para una proyección temperatura versus volumen molar de las tres fases en equilibrio, en esta proyección se ve claramente como la T-3PL(I) calculada va entre un B-3PP y un T-CEP, los volúmenes molares de las fases donde se inicia la T-3PL(I) corresponden a los tres volúmenes molares de cada una de las tres fases en el sistema binario. La T-3PL(I) termina en el T-CEP(e), en este punto los volúmenes molares de las fases L_1 y L_3 se vuelven críticos, lo que deja dos fases en equilibrio, la fase crítica ($L_1=L_3$) y una fase no crítica L_2 .

En la figura 4.5 se muestra una proyección temperatura versus volumen molar de las tres fases en equilibrio para la T-3PL(II), donde se puede ver como la T-3PL(II) calculada va desde un punto de la T-4PL (el volumen molar correspondiente a la cuarta fase en equilibrio del T-4PP no se muestra en la figura 4.5) a un punto de la T-CEL(c). En el T-CEP(c) dos de los volúmenes de las tres fases en equilibrio se vuelven idénticos ($L_1=L_2$) quedando la correspondiente fase crítica en equilibrio con la fase no crítica L_3 .

En la figura 4.6 se muestra una proyección temperatura versus volumen molar de las tres fases en equilibrio para la T-3PL(III). En esta proyección se aprecia como la fase crítica presente en el T-CEP-4PL se separa en dos fases no críticas ($L_2=L_3$) quedando en equilibrio con una de las dos fases no crítica (L_1) presente en el T-CEP-4PL (sólo se muestra el punto que representa el volumen molar para una de las dos fases no críticas en el T-CEP-4PL), el cálculo avanza hasta que la T-3PL(III) llega a un punto de la T-CEL(c), en este punto, uno de los volúmenes molares que era crítico al inicio (L_2) del cálculo, se vuelve crítico con el que inicialmente no lo era (L_1). Los dos volúmenes críticos para la T-3PL (III) son los mismos que para la T-3PL (II)

En la figura 4.7 se muestra una proyección presión versus volumen molar de las tres fases en equilibrio de la T-3PL(IV) calculada a temperatura constante. La T-3PL(IV) se mueve entre un punto de la T-CEL(c) y un punto de la T-CEL(b), el fenómeno observado es muy similar al descrito para la T-3PL(III), ya que partimos de una situación en la que dos fases no críticas se separan desde una fase crítica ($L_1=L_2$). Luego cuando la T-3PL(IV) llega a un punto de la T-CEL(b) dos fases se vuelven críticas nuevamente, pero en este caso la L_2 con la L_3 .

En la figura 4.8 se muestra una proyección temperatura versus volumen molar de las tres fases en equilibrio de la T-3PL(V). Como se mencionó anteriormente, dicha línea se calculó manteniendo una relación lineal entre presión y temperatura de tal modo que la línea trifásica tenga por extremos un punto tetrafásico y el punto tricrítico [T-TCP(II)]. En la figura 4.8 se observa que desde un equilibrio tetrafásico sale la T-3PL(V) y dado que ésta se dirige hacia el T-TCP, los volúmenes de las tres fases se van haciendo cada vez más similares. En el cálculo de esta T-3PL (V) nos enfrentamos al problema de que no fue posible que la línea trifásica termine exactamente en el punto tricrítico, esto se ve reflejado en la figura 4.8 para la fase L_1 , si bien no se llegó a una conclusión certera que explique este pequeño defasaje entre el T-TCP y la línea trifásica calculada, se le atribuye ésta diferencia a cuestiones numéricas relacionadas al programa de cálculo.

En la figura 4.9 se muestra una proyección temperatura versus volumen molar de las tres fases en equilibrio para la T-3PL (VI), esta línea va desde el B-CEP del sistema $CO_2 + H_2O$ hasta un punto de la T-CEL (e). La proyección temperatura-composición de esta misma línea trifásica se muestra en un prisma tridimensional en la figura 4.10. Dicho prisma está conformado por las variables temperatura y por las fracciones molares de los componentes en las tres fases. En esta figura se puede apreciar como evoluciona el equilibrio trifásico desde el B-CEP hasta el T-CEP (e). Si se observan los triángulos que representan las líneas de unión a las distintas temperaturas constantes marcadas sobre el diagrama (T_1, T_2, T_3, T_4 y T_5), puede verse que a T_1 , uno de los lados del triángulo tiene una longitud muy pequeña (entre los vértices de las fases L_2 y L_3), esto se debe a que dichas fases tienen origen en la separación de la fase crítica del B-CEP. En la medida que la temperatura aumenta la distancia entre los vértices del triángulo (L_2 y L_3) aumenta y a partir de T_4 uno de los lados del triángulo comienza a

cerrarse. A T_5 los vértices correspondientes a las fases L_1 y L_3 se acercan hasta que ambas fases se vuelven críticas cuando llegan al T-CEP(e).

Por otra parte en la figura 4.10 se puede apreciar un importante comportamiento no lineal de la T-3PL (VI), esto se ve claramente en la línea continua que conecta los puntos correspondientes a la composición de la fase L_3 , la cual varía con la temperatura en la fig. 4.10. Esto pone de manifiesto la utilidad del método de continuación implementado ya que dicha línea fue calculada de manera completa en una única corrida.

En la figura 4.11 se muestra una superposición de los puntos de equilibrios trifásicos a las distintas temperaturas marcadas en la figura 4.10. Sobre este diagrama se pueden apreciar las fracciones molares de cada componente en cada una de las tres fases en equilibrio.

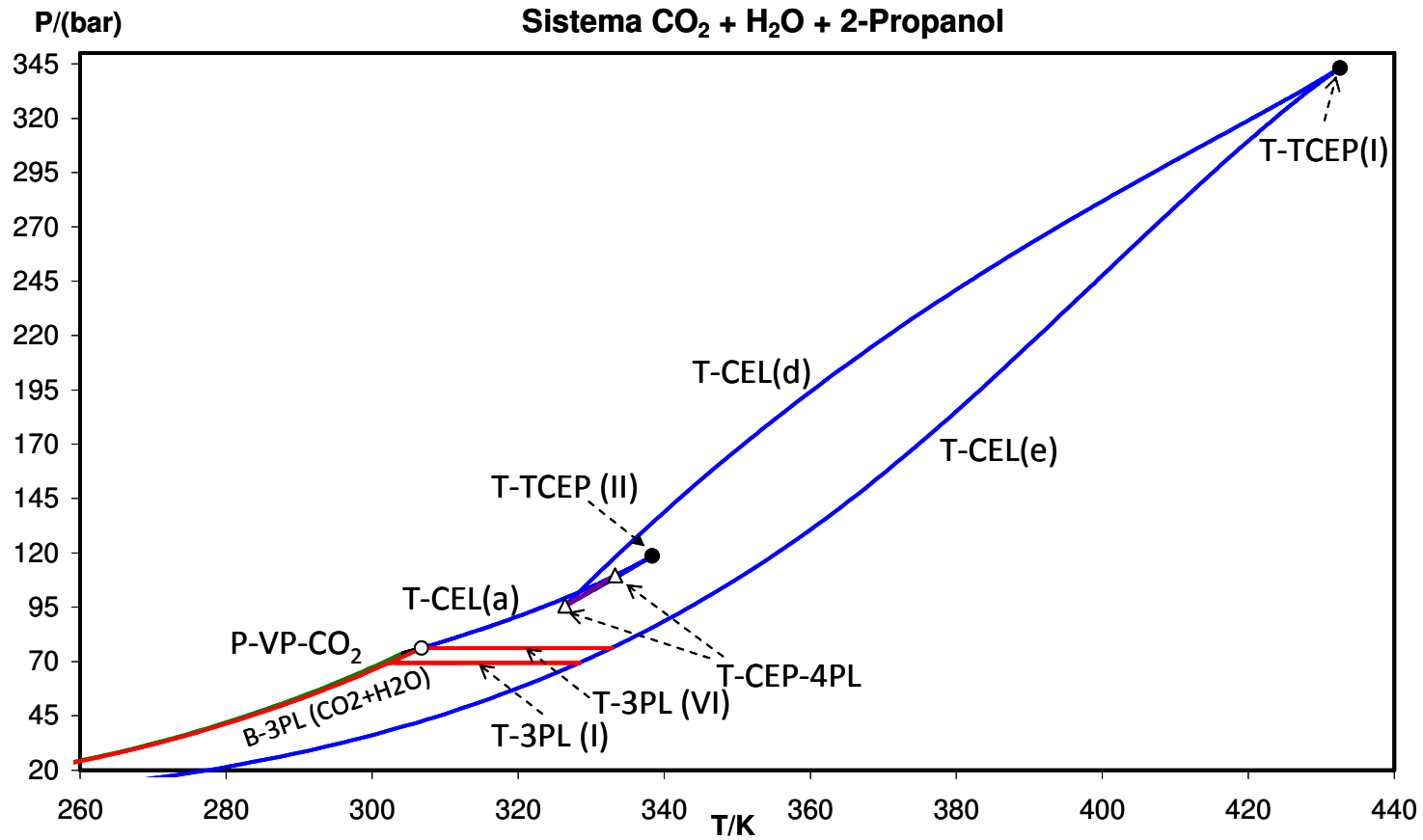


Figura 4.1. Proyección Presión-Temperatura de las T-3PLs (I y VI) sobre el mapa característico (T-CM) del sistema $CO_2 + H_2O + 2-Propanol$. P-VP: Vapour pressure of pure compound. Círculo vacío: Binary critical end point (B-CEP). T-CEL : Ternary critical end line. Triángulo: Ternary critical end point of four phase line (T-CEP-4PL). Círculo lleno: Ternary tri-critical point (T-TCP). B-3PL : Binary three phase line.

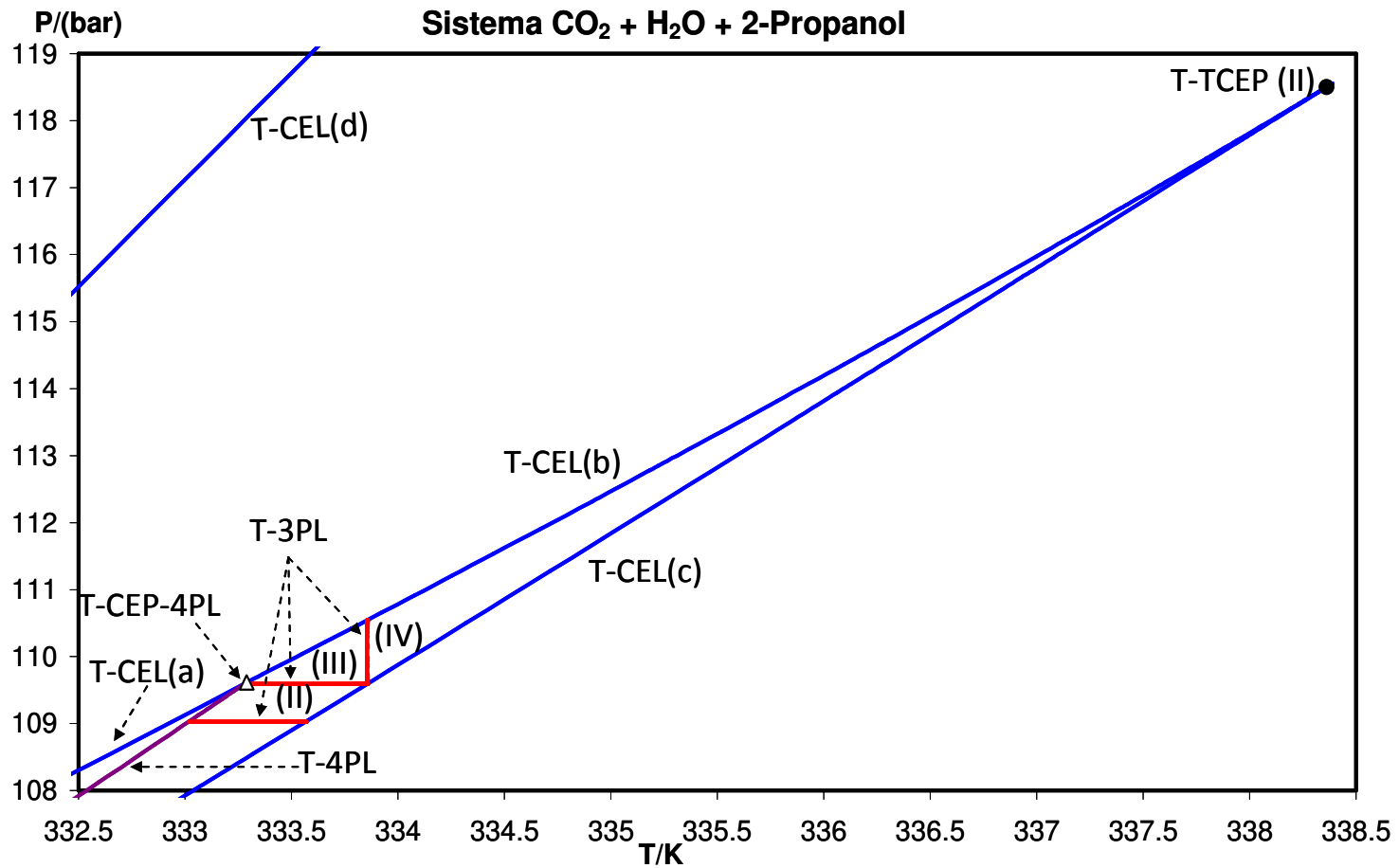


Figura 4.2 (ampliación de la fig. 4.1). Proyección Presión-Temperatura de las T-3PLs (II, III y IV) sobre el mapa característico (T-CM) del sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{-Propanol}$. T-CEL : Ternary critical end line. Triángulo: Ternary critical end point of four phase line (T-CEP-4PL). Círculo lleno: Ternary tri-critical point (T-TCP). T-4PL: Ternary four phase line.

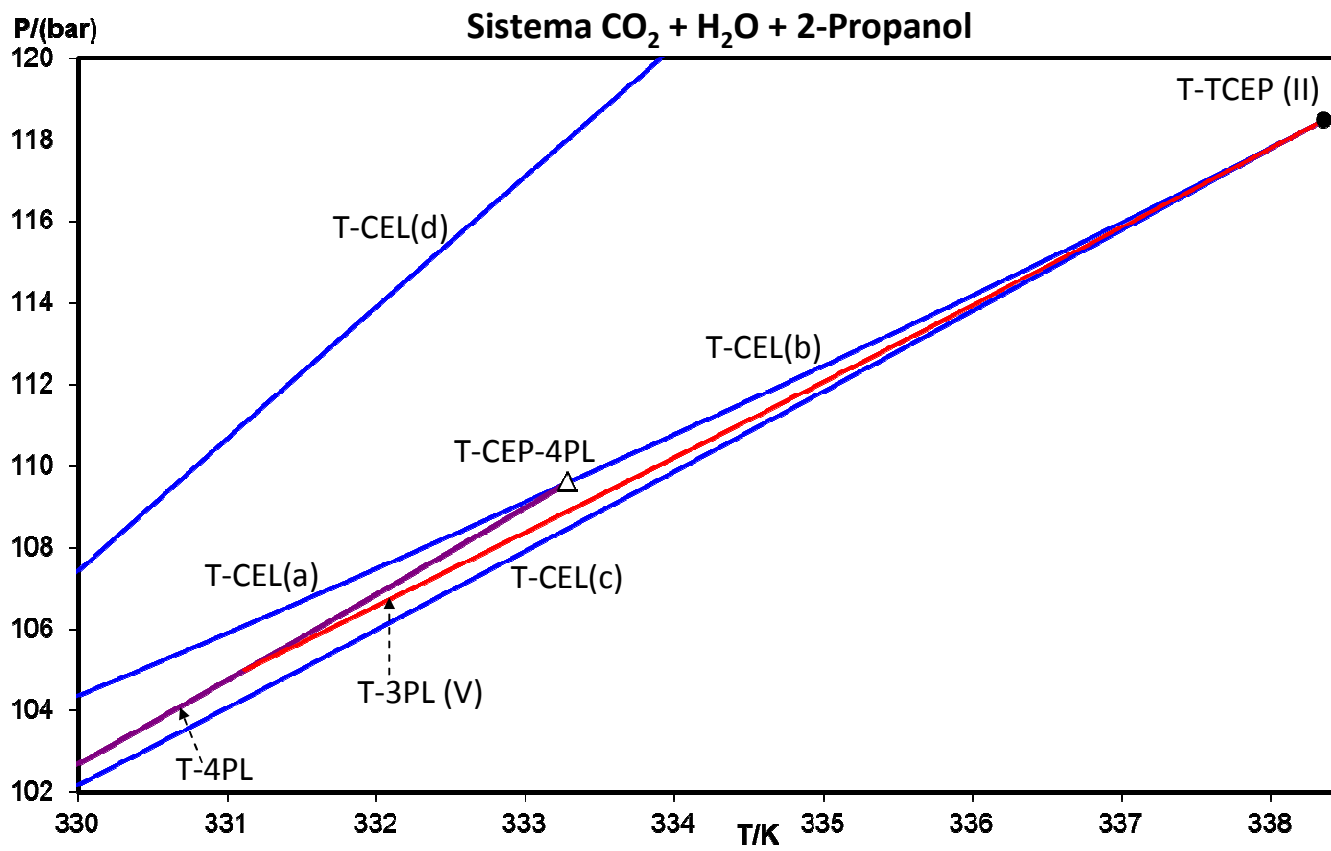


Figura 4.3. (ampliación de la 1). Proyección Presión-Temperatura de las T-3PL (V) sobre el mapa característico (T-CM) del sistema $CO_2 + H_2O + 2-Propanol$. T-CEL : Ternary critical end line. Triángulo: Ternary critical end point of four phase line (T-CEP-4PL). Círculo lleno: Ternary tri-critical point (T-TCP). Ternary four phase line.

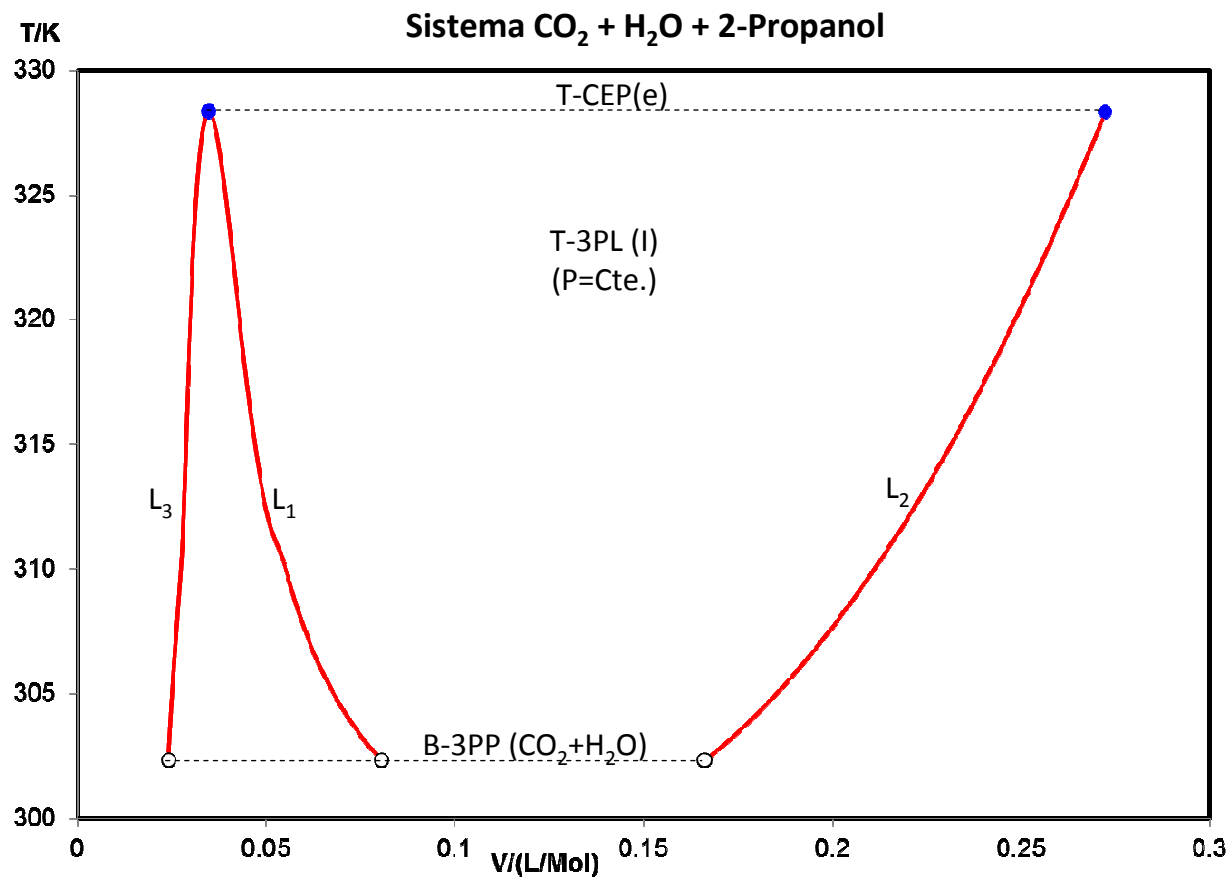


Figura 4.4. Proyección temperatura-volumen molar de la T-3PL(I) calculada para el sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{-Propanol}$. T-CEP: Ternary critical end point. B-3PP: Binary three phase point.

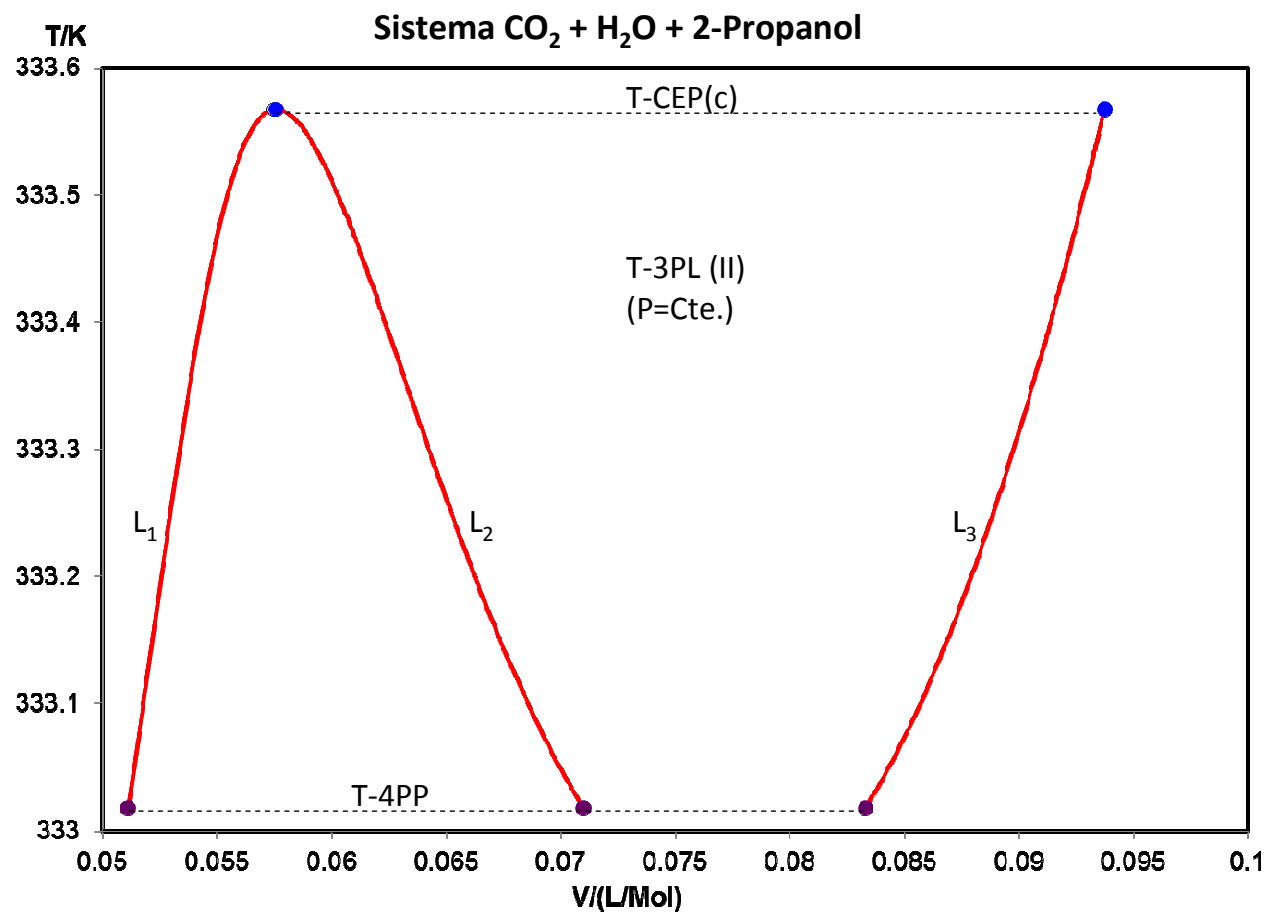


Figura 4.5. Proyección temperatura-volumen molar de la T-3PL(II) calculada para el sistema $CO_2 + H_2O + 2-Propanol$. T-CEP: Ternary critical end point. T-4PP: Ternary four phase point.

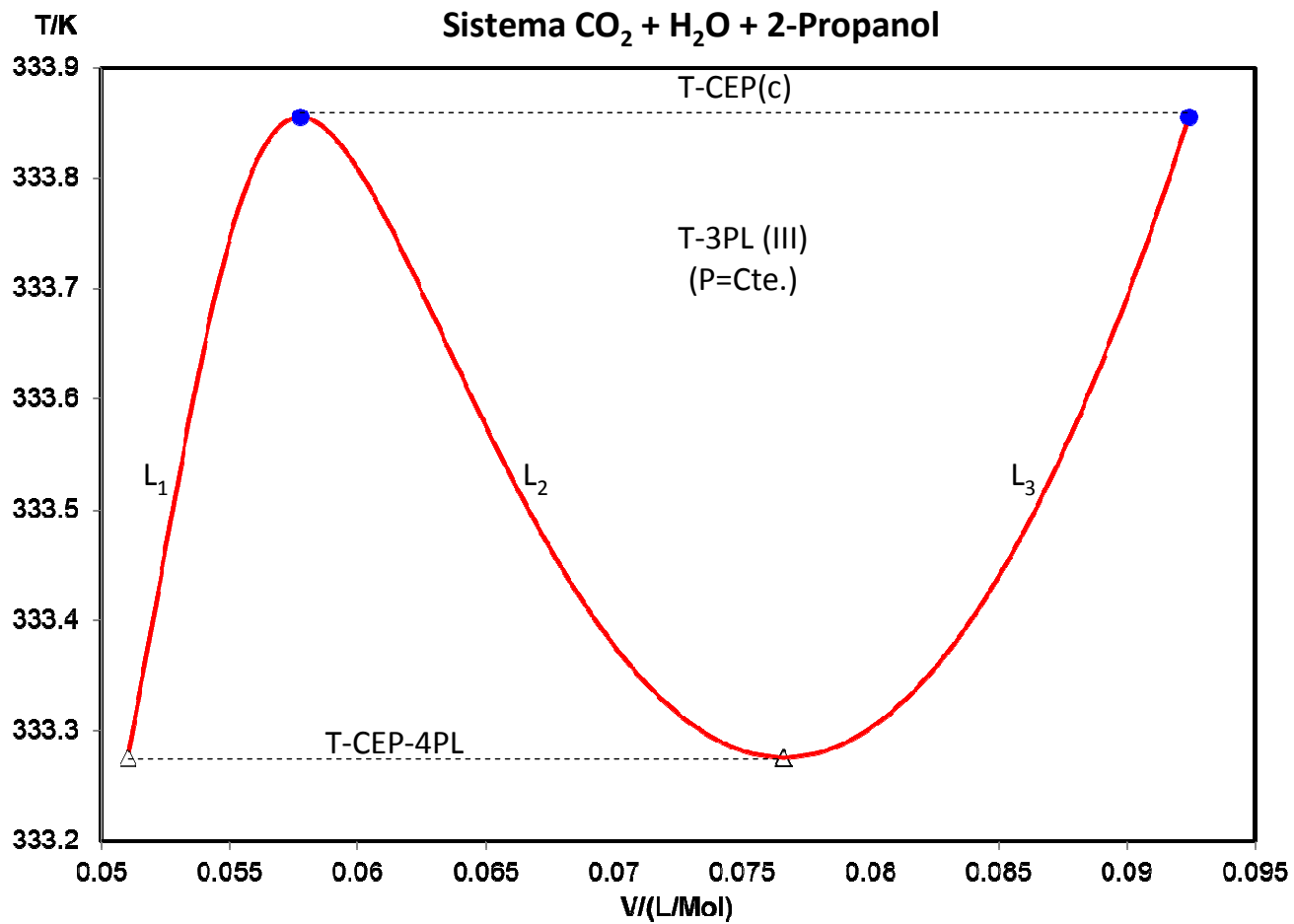


Figura 4.6. Proyección temperatura-volumen molar de la T-3PL(III) calculada para el sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{-Propanol}$. T-CEP: Ternary critical end point. T-CEP-4PL: Ternary critical end point of a four phase point.

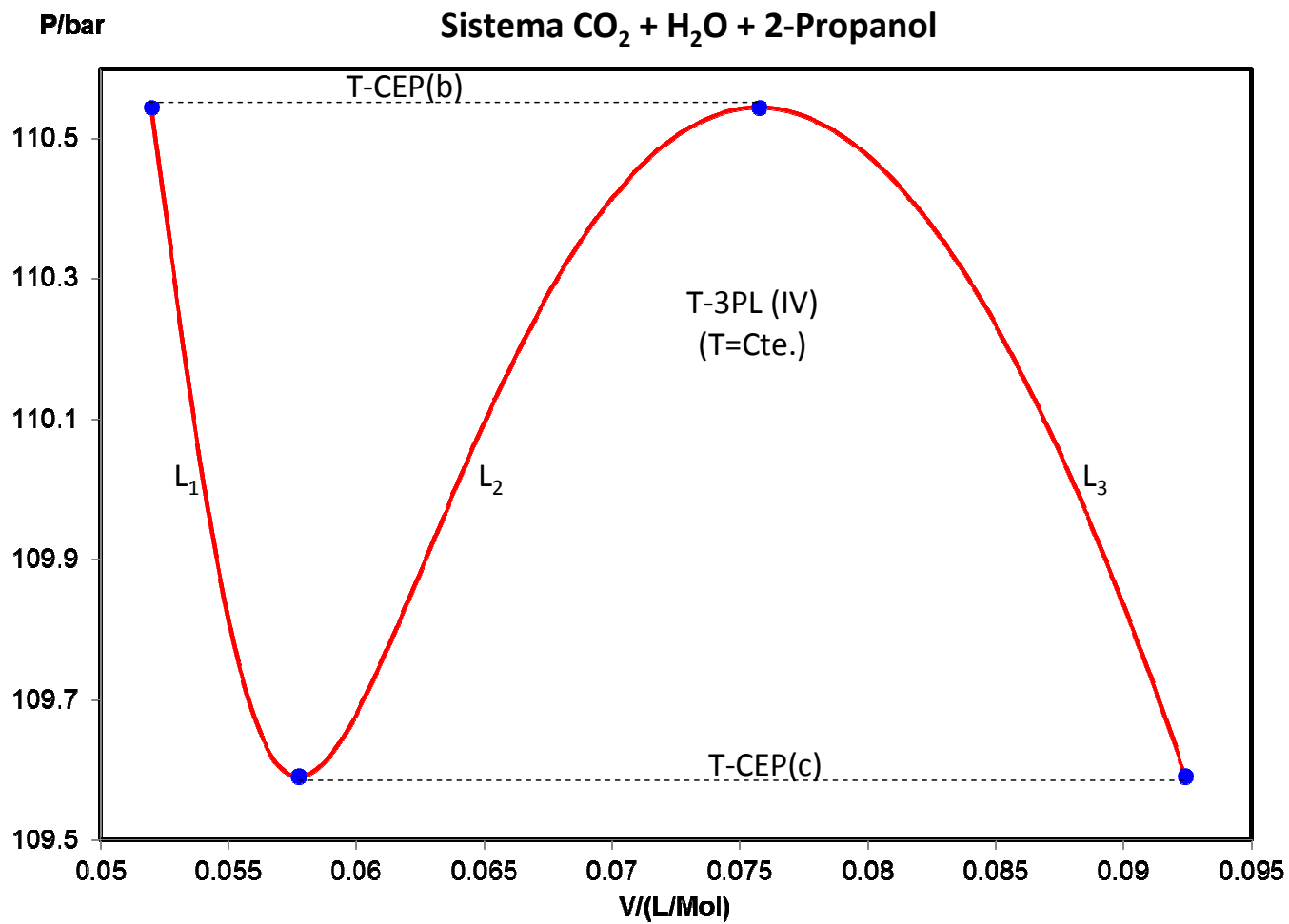


Figura 4.7. Proyección presión-volumen molar de la T-3PL(IV) calculada para el sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{-Propanol}$. T-CEP: Ternary critical end point.

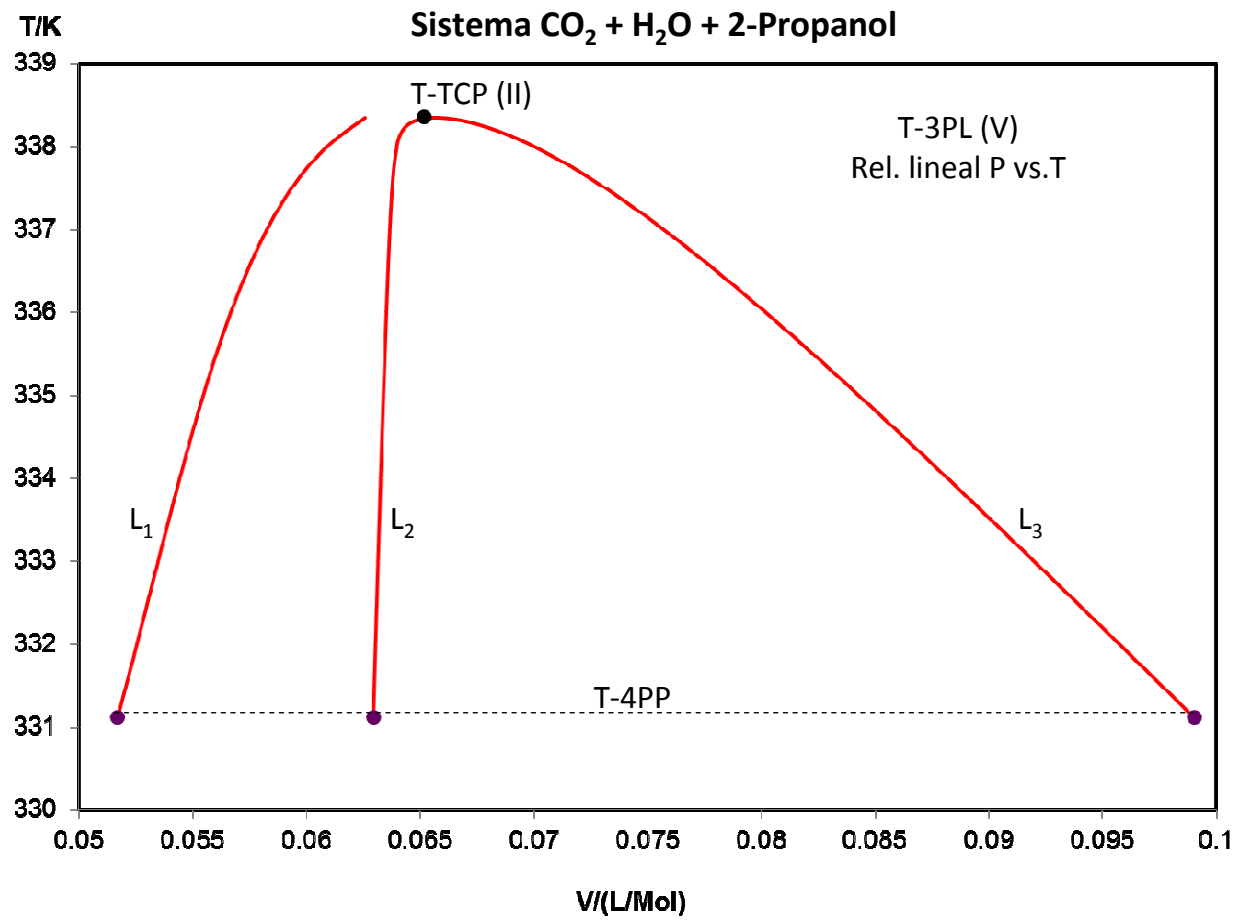


Figura 4.8. Proyección temperatura-volumen molar de la T-3PL(V) calculada manteniendo una relación lineal entre la presión y la temperatura para el sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{-Propanol}$. T-TCP: Ternary tricritical point. T-4PP: Ternary four phase point.

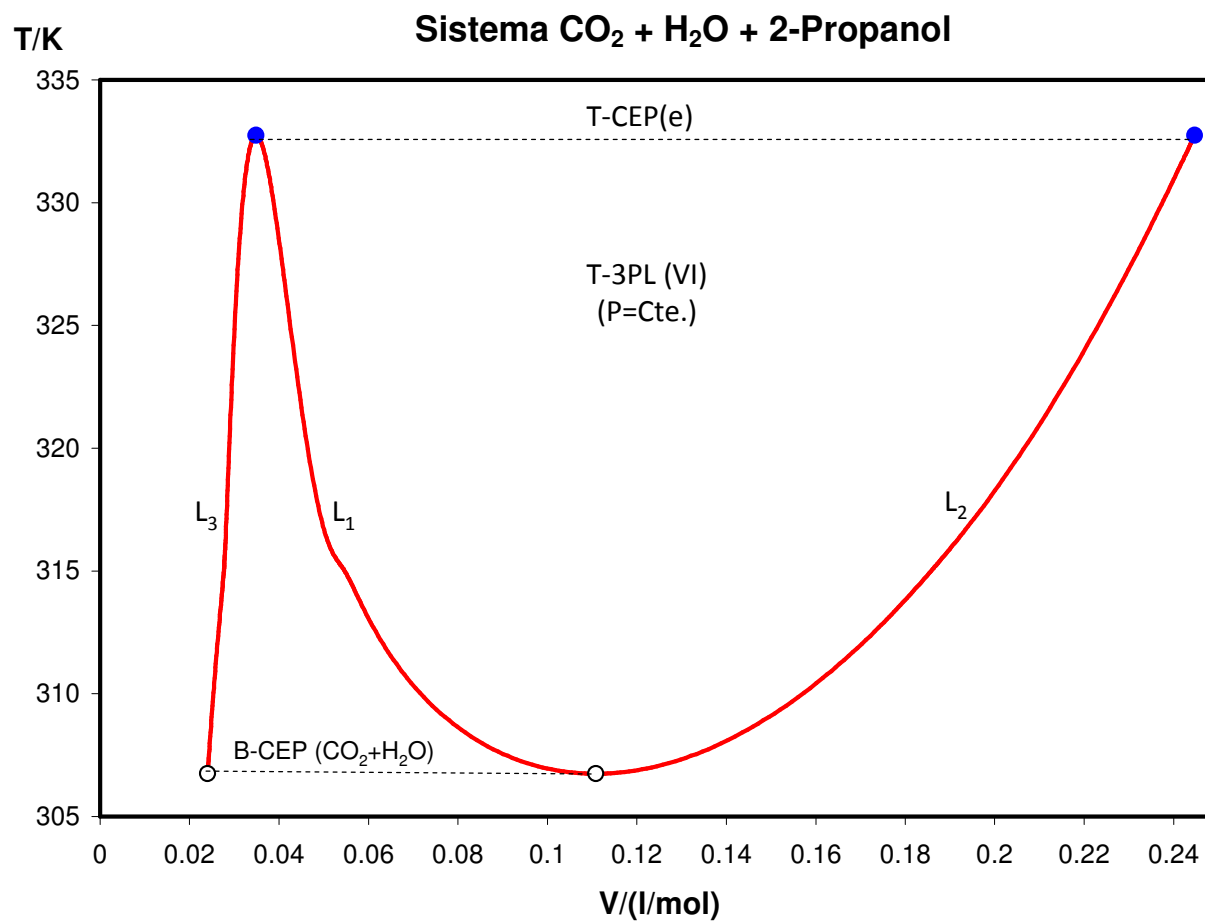


Figura 4.9. Proyección temperatura-volumen molar de la T-3PL(VI) calculada para el sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{-Propanol}$. B-CEP: Binary critical end point. T-CEP: Ternary critical end point.

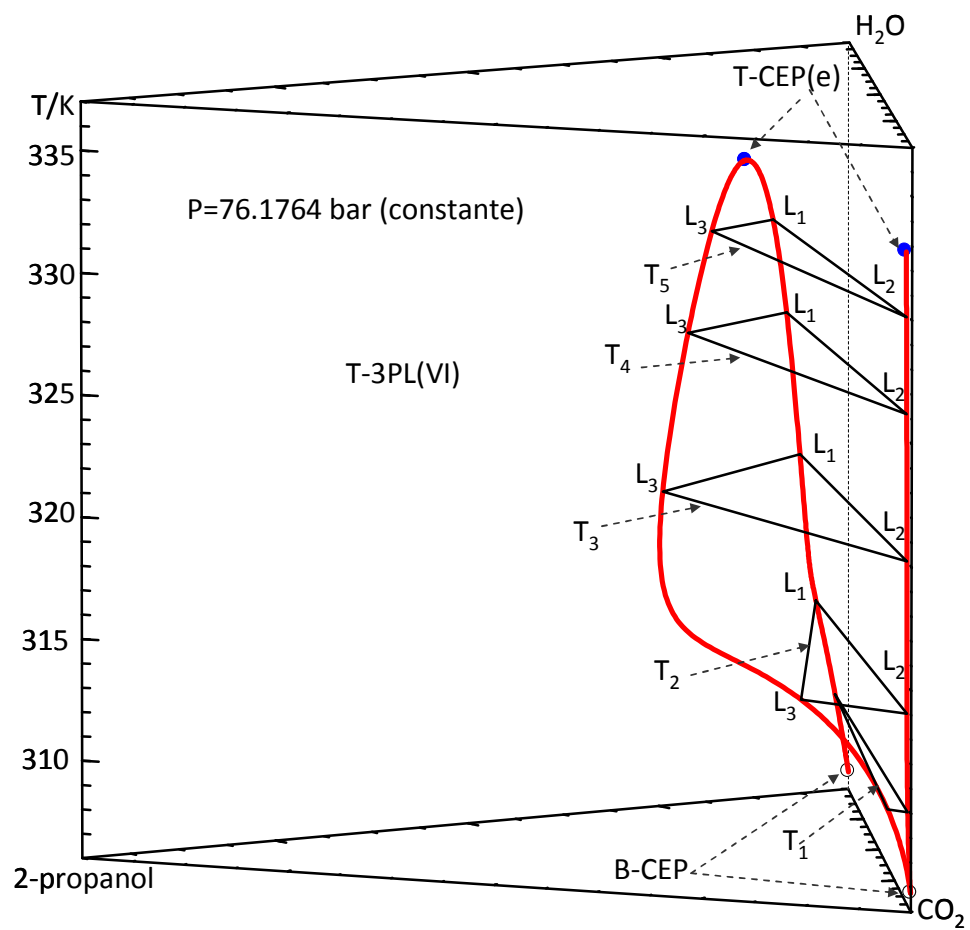


Figura 4.10. Proyección temperatura-fracción molar de la T-3PL(VI) (colección de representaciones gráficas de dos grados de libertad) calculada para el sistema $CO_2 + H_2O + 2-Propanol$. B-CEP: Binary critical end point. T-CEP: Ternary critical end point.

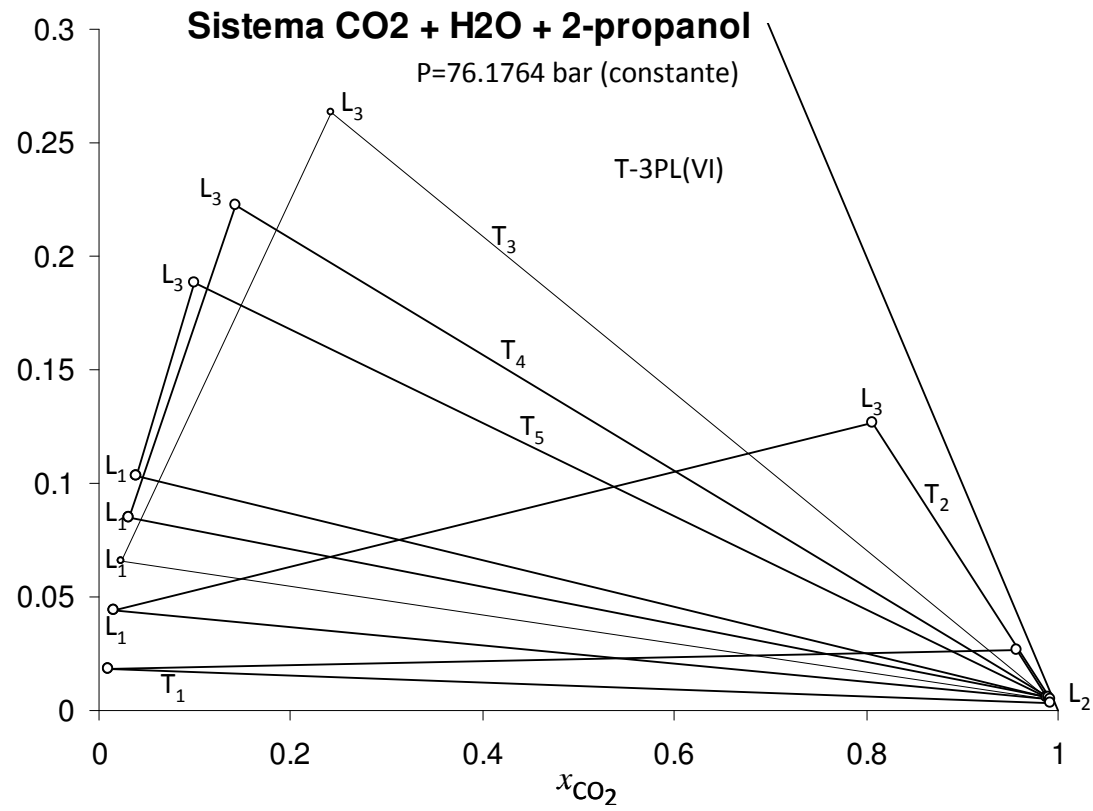


Figura 4.11. Superposición de equilibrios trifásicos a presión constante y para distintas temperaturas de la T-3PL(VI) calculada para el sistema $CO_2 + H_2O + 2-Propanol$.

4.5 Conclusiones:

Se establecieron todos los posibles límites de una T-3PS y se desarrolló una estrategia para inicializar las variables y converger un primer T-3PP a partir del cual es posible calcular una T-3PL completa. También se establecieron los criterios que deben ser implementados para determinar la finalización del cálculo de una T-3PL. Para las líneas calculadas los criterios de finalización aplicados fueron efectivos en todos los casos. No fue posible iniciar el cálculo de una T-3PL desde un T-TCP, y la estrategia sugerida para iniciar el cálculo desde un B-CEP no fue testeada.

El método de continuación implementado fue efectivo en el cálculo de T-3PLs, y no se presentaron problemas de convergencia aún para comportamientos altamente no lineales de las T-3PLs. .

En el cálculo de la T-3PL que mantiene una relación lineal para la presión versus la temperatura que pasa por el T-TCP, no se verificó que la T-3PL calculada pasara de manera exacta por el T-TCP, cuando dicha línea se proyecta, por ejemplo, sobre el plano temperatura versus volumen molar, o presión versus volumen molar. Esto se atribuye a problemas numéricos.

Apéndice A.4

Test de estabilidad global

El test de estabilidad global fue llevado a cabo a través de la siguiente ecuación propuesta por Michelsen y Mollerup [8]:

$$tpd(\mathbf{w}) = \sum_i w_i \left(\ln w_i + \ln \hat{\varphi}_i(\mathbf{w}) - d_i \right) \quad (\text{A.4-1})$$

con

$$d_i = \ln z_i + \ln \hat{\varphi}_i(\mathbf{z}) \quad (\text{A.4-2})$$

donde tpd es la distancia entre la función energía de Gibbs y su plano tangente en \mathbf{z} , evaluada tal distancia en \mathbf{w} , a temperatura y presión constantes, \mathbf{w} es el vector de composición de la fase de prueba o “trial phase”, $\hat{\varphi}_i$ es el coeficiente de fugacidad del “i-ésimo” componente en una mezcla, y \mathbf{z} es el vector de composición de la fase examinada o “tested phase”. Si existe al menos un vector \mathbf{w} para el cual la tpd es negativa, la “tested phase” de composición \mathbf{z} es globalmente inestable. Las palabras “globalmente inestable” significan que la fase examinada no se encuentra en un mínimo global de energía de Gibbs.

En la referencia [8] se sugiere encontrar todos los mínimos locales de la tpd , y evaluar si la tpd es negativa para dichos mínimos locales, y así, establecer si la “tested phase” es globalmente inestable.

En esta tesis se realiza un barrido en todo el rango de composición del sistema ternario con intervalos de 0.01 para las fracciones molares w_1 , w_2 y w_3 correspondientes a la “trial phase” de un sistema ternario. Cuando se detecta que para una combinación determinada de valores de w_1 , w_2 y w_3 la tpd es negativa, entonces significa que la “tested phase” de composición z_1 , z_2 y z_3 es inestable a la presión y temperatura dadas.

4.6 Referencias

- [1] J.R. Di Andreth, Multiphase Behavior In Ternary Fluid Mixture. Ph. D. Thesis, in: Department of Chemical Engineering, University of Delaware, Delaware, USA, 1985, pp. 164.
- [2] J. Gregorowicz, T.W. de Loos, Modelling of the three phase LLV region for ternary hydrocarbon mixtures with the Soave-Redlich-Kwong equation of state, *Fluid Phase Equilibria*, 118 (1996) 121-132.
- [3] T. Adrian, M. Wendland, H. Hasse, G. Maurer, High-pressure multiphase behaviour of ternary systems carbon dioxide-water-polar solvent: review and modeling with the Peng-Robinson equation of state, *The Journal of Supercritical Fluids*, 12 (1998) 185-221.
- [4] M.L. Michelsen, Calculation of phase envelopes and critical points for multicomponent mixtures, *Fluid Phase Equilibria*, 4 (1980) 1-10.
- [5] G. Soave, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chemical Engineering Science*, 27 (1972) 1197-1203.
- [6] R.L. Rowley, W.V. Wilding, J.L. Oscarson, Y. Yang, N.A. Zundel, T.E. Daubert, R.P. Danner, DIPPR Data Compilation of PureCompoundProperties, in, AIChE, New York Design Institute for Physical Properties, 2003.
- [7] M. Cismondi, M.L. Michelsen, Global phase equilibrium calculations: Critical lines, critical end points and liquid-liquid-vapour equilibrium in binary mixtures, *Journal of Supercritical Fluids*, 39 (2007) 287-295.
- [8] M.L. Michelsen, J.M. Mollerup, Thermodynamic Models: Fundamentals and Computatinal Aspects., in: E.H. Stenby (Ed.), Tie-Line Publications, 2007.

Capítulo 5

Estrategias para el cálculo de líneas críticas en sistemas ternarios

5.1 Introducción

Un fenómeno importante dentro de los equilibrios de fases fluidas para sistemas ternarios es la transición crítica. Al igual que un punto trifásico ternario y una superficie trifásica ternaria, un punto sobre una superficie crítica ternaria posee dos grados de libertad. La superficie crítica ternaria es un objeto 3D-di-variante, y dicho objeto es una “hiper-superficie” cuyas proyecciones pueden ser representadas en el espacio tridimensional. Los componentes que conforman el sistema ternario definen la topología de una “Ternary critical surface” (T-CS) de un sistema real. Desde el punto de vista de los modelos termodinámicos, la topología depende de los parámetros de componente puro, de los parámetros de interacción y de la ecuación de estado utilizada para el cálculo, pudiéndose observar superficies con comportamientos suaves y monótonos, y superficies que presentan un comportamiento altamente no lineal, siendo este último, el que presenta mayores complicaciones desde el punto de vista del cálculo.

Uno de los problemas más importantes para el cálculo de un punto crítico en un sistema ternario, es proveer de buenos valores iniciales a las variables del sistema de ecuaciones para lograr la convergencia en un número razonable de iteraciones. Existe una variedad de publicaciones [1-3], donde el procedimiento implementado para calcular puntos críticos en sistemas multi-componentes es el propuesto por Heidemann y Khalil [4]. Este procedimiento sugiere encontrar la temperatura y el volumen crítico de una mezcla para una composición global especificada, resolviendo las ecuaciones que imponen las condiciones críticas a través de lazos “encajados”. La desventaja de este método es que debe especificarse siempre la variable composición, y podría ocurrir que el vector especificado esté fuera del rango de existencia de la T-CS, y en tal caso no habrá convergencia.

Por otra parte, es importante conocer los límites que definen a una superficie crítica ternaria, esto permitiría utilizar la información sobre estos límites para inicializar las variables del sistema de ecuaciones y calcular un punto crítico de una línea de dicha superficie.

En este sentido, Bluma y Deiters [5] muestran superficies críticas con distintos comportamientos, donde sugieren plantear las condiciones de equilibrio para un punto crítico en términos de la energía de Helmholtz, los autores sólo muestran dichas condiciones, pero no dejan en claro cual es el procedimiento para construir las superficies críticas presentadas para los distintos sistemas ternarios. Finalmente, declaran que las T-CSs presentadas son cualitativas, y en función del tipo de comportamiento de los sub-sistemas binarios, deducen la topología de las T-CS presentadas, luego, en función de dichas topologías presentan una clasificación del comportamiento de fases de sistemas ternarios, basando las mismas en el comportamiento de las T-CSs. Veremos en el capítulo 7, que en sistemas ternarios con comportamientos altamente complejos, la clasificación propuesta por Bluma y Deiters [5] está limitada a los casos más simples, es decir no considera los comportamientos complejos, por tanto, dicha clasificación es muy limitada. Por otra parte, los autores tampoco describen el criterio utilizado para establecer los límites, de las superficies críticas mostradas.

El enfoque utilizado en esta tesis para el cálculo de puntos críticos fue expuesto en el capítulo 3, sección 3.2.4. En este capítulo se establecen que líneas y puntos de equilibrio pueden ser parte de los límites de una T-CS. Luego, se expondrán distintas estrategias para inicializar las variables del sistema de ecuaciones para calcular un T-CP, partiendo desde la información aportada por un punto perteneciente a alguno de los límites establecidos, y así converger un primer T-CP a partir del cual se construya una T-CL completa. Finalmente se mostrará a través del cómputo de una serie de T-CLs la flexibilidad del método de cálculo implementado, el cual permite describir y estudiar el comportamiento cualitativo y cuantitativo de una T-CS.

5.2 Límites de una T-CS

Los límites de una T-CS están dados por líneas univariantes y puntos invariantes. Entre las líneas univariantes podemos nombrar las “Binary critical lines” (B-CLs) y las “Ternary critical end lines” (T-CELS). Entre los puntos invariantes podemos nombrar los “Critical points of pure compounds” (P-CPs), los “Binary critical end points” (B-CEPs), los “Ternary critical end points of a four phase line” (T-CEP-4PL), y los “Ternary tricritical points” (T-TCP). El comportamiento de las B-CLs (sub-sistemas binarios) determina en cierta medida la topología de una superficie crítica, al menos esto se cumple en los comportamientos más simples.

Una B-CL siempre es una línea de una T-CS y lo mismo es válido para un punto crítico de compuesto puro (P-CP). Es posible que los únicos límites de una T-CS sean las B-CLs y los P-CPs si el comportamiento de los tres sub-sistemas binarios que conforman el sistema ternario es “Tipo I”. Cabe aclarar que no siempre los objetos anteriormente nombrados (B-CEPs, T-CEP-4PL, T-TCPs y T-CELS), estarán presentes en los límites de una T-CS.

Desde un punto de cualquiera de los límites establecidos es posible converger un primer T-CP e iniciar el cálculo de una T-CL, a continuación se dan las pautas generales para iniciar el cálculo desde uno de estos puntos extremos.

5.3 Inicio y finalización del cómputo de una “Ternary critical line” (T-CL)

5.3.1 Desde o hasta un objeto termodinámico ternario.

En este caso particular incluimos todos los posibles objetos termodinámicos ternarios a partir de los cuales se puede obtener un primer T-CP convergido para iniciar el cálculo de una T-CL. Desde puntos de equilibrio ternario que presenten una fase crítica en equilibrio, es siempre posible iniciar el cálculo de una T-CL sin mayores inconvenientes. El sistema de ecuaciones que se debe resolver para calcular un T-CP se expuso en el capítulo 3 [sistema (3.9)], las variables que definen un T-CP son las del vector (3.8) definido en el capítulo 3.

$$\Lambda^T = [T \quad P \quad V \quad v^0 \quad x_1^c \quad x_2^c \quad x_3^c \quad u_1 \quad u_2 \quad u_3 \quad \lambda] \quad (\text{ec. 3.8, cap. 3})$$

Los objetos termodinámicos ternarios desde los cuales se puede iniciar el cálculo de una línea crítica ternaria, considerando la fase crítica presente en dicho objeto como un primer T-CP ya convergido son: la fase crítica presente en un T-CEP de una T-CEL, la fase crítica presente en un T-CEP-4PL, y la fase tricrítica en un T-TCP.

La fase crítica presente en estos objetos ternarios previamente computados, es un primer punto crítico ternario convergido. Todas las variables de la fase crítica están presentes en dichos objetos y tienen valores conocidos (ec. 3.8, cap. 3), por lo que utilizando los valores conocidos de las variables de este punto convergido, evaluamos el jacobiano para resolver las ecuaciones pertinentes al método de continuación (Apéndice A.3) a partir del cual es posible inicializar y calcular un próximo punto crítico ternario hasta completar el cálculo de la línea crítica. El tipo de corte que caracteriza a la T-CL (presión constante, temperatura constante, etc.) lo establece el usuario. La variable especificada inmediatamente después de resolver las ecuaciones del MCN para calcular el segundo T-CP (el primero es el correspondiente a la fase crítica del objeto termodinámico del cual se parte) surge de la evaluación del vector de sensibilidad considerado en el método de continuación. La dirección del cálculo de la T-CL está dada por el signo de la variable ΔS_{Spec_Old} (ec. A.3-3, apéndice A.3), podría ocurrir que el cálculo progrese en el sentido en que la línea crítica ternaria es inestable, la solución a este inconveniente es mediante la aplicación de un test de estabilidad al punto calculado, si el test detecta que el segundo T-CP calculado es inestable, el cálculo de la T-CL debe reiniciarse en la dirección contraria modificando el signo de ΔS_{Spec_Old} .

Si una T-CL se dirige hacia un T-CEP o hacia un T-CEP-4PL el test de estabilidad detectará que la fase crítica de la T-CL deja de ser estable frente a la aparición de una o dos fases no críticas en equilibrio con la misma. Un caso particular se presenta si la T-CL se dirige hacia un T-TCP, en este caso un test de estabilidad no detectaría inestabilidad, ya que no aparece ninguna nueva fase en equilibrio cuando se aproxima a un T-TCP. En una fase tricrítica se satisfacen condiciones extras que se suman a las condiciones de un punto crítico ordinario. La satisfacción de tales condiciones extra podría ser monitoreada para cada punto convergido de la T-CL. En caso de verificarse la mencionada satisfacción de condiciones extras, dentro de cierta tolerancia, se daría

por concluido el cómputo de la T-CL considerada. El test propuesto no fue implementado en esta tesis. De acuerdo a nuestra experiencia el cálculo de la T-CL no puede avanzar más allá del T-TCP, esto fue corroborado en esta tesis para un número considerable de T-CEs y T-3PLs que finalizan en T-TCP.

5.3.2 Desde o hasta un “Critical point of pure compound” (P-CP).

Una alternativa interesante se presenta ante la posibilidad de iniciar el cálculo de una T-CL desde un P-CP. La ventaja de este tipo de inicialización es que sólo se necesita la información correspondiente a las constantes críticas del compuesto puro que forma el sistema ternario. La temperatura, la presión y el volumen molar crítico corresponden a las constantes críticas del compuesto puro. Para asignar valores a las fracciones molares se considera que dos de los componentes están infinitamente diluidos. Supongamos que partimos del componente puro (1), un valor recomendado para la fracción molar de dicho componente es 0.9999999, mientras que los valores de las dos fracciones molares restantes serán 5×10^{-8} para ambas, note que la sumatoria de las mismas debe ser igual a uno. Una vez fijadas la presión, la temperatura, el volumen molar, y las fracciones molares de los tres componentes, es posible evaluar la matriz dada por la ecuación (3.10) definida en el capítulo 3, y calcular los auto-vectores y sus correspondientes auto-valores asociados. Con esto se completa la inicialización del primer T-CP de la T-CL. Finalmente se debe especificar la variable de corte y la variable que se mantendrá constante durante la iteración para converger el primer punto crítico ternario. La variable de corte dependerá de la necesidad del usuario, mientras que la variable especificada para calcular el primer punto crítico ternario, debería ser la correspondiente a la fracción molar del componente que se encuentra casi puro, en este caso el componente (1).

Si la T-CL se acerca a un P-CP entonces las fracciones molares de dos de los componentes tenderán simultáneamente a cero, cuando esto es detectado el cálculo de la línea se detiene. En este caso el valor límite recomendado es 10^{-6} .

5.3.3 Desde o hasta un “Binary critical end point” (B-CEP) o un “Binary critical point” (B-CP).

Tanto de un B-CEP como de un B-CP conocidos, es posible converger un primer T-CP. La temperatura, la presión y el volumen molar de la fase crítica corresponden a los valores de dichos puntos ya convergidos. A las fracciones molares se les asignan los valores de las fracciones molares correspondientes a los dos componentes presentes en el B-CEP (fracciones molares de la fase crítica presente en el B-CEP) o del B-CP, a la fracción molar del tercer componente se le asigna un valor tal que el mismo esté infinitamente diluido. El valor sugerido es del orden de 10^{-6} . Una vez asignados los valores a la temperatura, presión, volumen molar y fracciones molares se puede evaluar la matriz dada por la ecuación (3.10) del capítulo 3, y calcular las componentes del auto-vector y su auto-valor asociado. Así se completa la inicialización del primer T-CP de la T-CL. La variable de corte especificada depende de la necesidad del usuario, mientras que la segunda variable especificada para el punto a calcular debería ser el valor de la fracción molar del componente infinitamente diluido. La dirección correcta del cálculo siempre debe ser en el sentido en que la fracción molar del componente (infinitamente) diluido aumente, esto se obtiene especificando inicialmente con un signo positivo la variable ΔS_{Spec_Old} (ec. A.3-3, apéndice A.3).

Si la T-CL que se está computando, tiende a un B-CEP o a un B-CP entonces la fracción molar del componente que no está presente en dichos puntos tiende a cero a medida que la T-CL se acerca a uno de los mismos, esto determina que el cálculo de la T-CL ha finalizado, se sugiere concluir el cálculo de la T-CL cuando la fracción molar de algún componente alcanza un valor menor a 10^{-6} .

5.4 Cálculo de la “Ternary critical line” (T-CL)

En la sección anterior se establecieron los procedimientos que se deben seguir para inicializar las variables y así calcular un primer T-CP a partir del cual se comience a construir una T-CL. En adelante se mostrará como combinando las estrategias de inicialización descritas anteriormente, y la implementación de una ecuación de corte

versátil, es posible calcular una gran variedad de T-CLs que permiten describir una T-CS completa.

En el sistema de ecuaciones para calcular un T-CP presentado en el capítulo 3 (ec. 3.9, sec. 3.2.4), la ecuación $F_{10}=0$ tiene la siguiente forma $F_{10} = h_{cut}(\Lambda) - S_{cut} = 0$. $h_{cut}(\Lambda)$ se define de la siguiente manera:

$$h_{Cut}(\Lambda) = K_{T,Cut}T + K_{P,Cut}P + K_{V,Cut}V + K_{v^0,Cut}v^0 + K_{x_1^c,Cut}x_1^c + K_{x_2^c,Cut}x_2^c + K_{x_3^c,Cut}x_3^c + K_{u_1,Cut}u_1 + K_{u_2,Cut}u_2 + K_{u_3,Cut}u_3 + K_{\lambda,Cut}\lambda \quad (5.1)$$

o en su forma escalada:

$$\overline{h_{Cut}}(\overline{\Lambda}) = K_{\overline{T},Cut}\overline{T} + K_{\overline{P},Cut}\overline{P} + K_{\overline{V},Cut}\overline{V} + K_{\overline{v^0},Cut}\overline{v^0} + K_{\overline{x_1^c},Cut}\overline{x_1^c} + K_{\overline{x_2^c},Cut}\overline{x_2^c} + K_{\overline{x_3^c},Cut}\overline{x_3^c} + K_{u_1,Cut}u_1 + K_{u_2,Cut}u_2 + K_{u_3,Cut}u_3 + K_{\lambda,Cut}\lambda \quad (5.2)$$

donde:

$$\overline{\Lambda}_i = \ln \Lambda_i, \quad \forall 1 \leq i \leq 7 \quad (5.3)$$

y

$$\overline{\Lambda}_i = \Lambda_i, \quad \forall 7 < i \leq 11 \quad (5.4)$$

Note que las únicas variables escaladas son las que siempre son positivas.

Una forma interesante que adquiere $\overline{h_{Cut}}(\overline{\Lambda})$, es cuando se quiere calcular una T-CL donde se mantiene constante la fracción molar del componente 2 en base libre del componente 1 en la fase crítica como sigue:

$$R_{23} = \frac{x_2^c}{x_2^c + x_3^c} \quad (5.5)$$

Es posible reacomodar la ecuación (5.5), e incorporarla en la ecuación de corte como sigue. Dividiendo el numerador y el denominador del lado derecho de la ecuación (5.5) por x_2^c :

$$R_{23} = \frac{1}{1 + \frac{x_3^c}{x_2^c}} \quad (5.6)$$

luego despejando:

$$\frac{x_3^c}{x_2^c} = \frac{1 - R_{23}}{R_{23}} \quad (5.7)$$

aplicando logaritmo natural a ambos miembros:

$$\ln\left(\frac{x_3^c}{x_2^c}\right) = \ln\left(\frac{1 - R_{23}}{R_{23}}\right) \quad (5.8)$$

renombrando como r_{23} a la relación $\frac{1 - R_{23}}{R_{23}}$, y por propiedad de logaritmos finalmente

queda:

$$\ln(x_3^c) - \ln(x_2^c) = \ln(r_{23}) \quad (5.9)$$

según la ecuación (5.1)

$$\bar{x}_3^c - \bar{x}_2^c = \ln(r_{23}) \quad (5.10)$$

En conclusión, para obtener una T-CL a un valor constante para la relación R_{23} , la ecuación $F_{10}=0$ del sistema (3.9) (sec. 3.2.4, cap. 3, recordando que se utiliza el escalado de variables aplicando logaritmo natural), debe quedar de la siguiente manera:

$$F_{10} = \bar{x}_3^c - \bar{x}_2^c - \ln(r_{23}) = 0 \quad (5.11)$$

Para obtener $F_{10}=0$ en la función $\bar{h}_{Cut}(\bar{\Lambda})$ se deben hacer $K_{x_2^c, Cut}^- = -1$ y $K_{x_3^c, Cut}^- = 1$, e igualar a cero $K_{\bar{T}, Cut}$, $K_{\bar{P}, Cut}$, $K_{\bar{V}, Cut}$, $K_{v^0, Cut}$, $K_{x_1^c, Cut}$, $K_{u_1, Cut}$, $K_{u_2, Cut}$, $K_{u_3, Cut}$, $K_{\lambda, Cut}$ de esta manera la función de corte queda $\bar{h}_{Cut}(\bar{\Lambda}) = \bar{x}_3^c - \bar{x}_2^c$, mientras que $S_{Cut} = \ln(r_{23})$, luego reemplazando en $F_{10}=0$ se obtiene la ecuación (5.11).

Aplicando el mismo procedimiento podemos imponer valores deseados para la fracción molar del componente 1 en base libre del componente 3 (R_{12}) o para (R_{13}). En la próxima sección se mostrarán algunos resultados de la aplicación de la ecuación (5.9).

5.5 Resultados

_Sistema $C_2H_5OH(1) + n-C_5H_{12}(2) + n-C_6H_{14}(3)$

Se calcularon distintas T-CLs para el sistema $C_2H_5OH(1) + n-C_5H_{12}(2) + n-C_6H_{14}(3)$. La ecuación de estado utilizada fue SRK-EOS [6] acoplada a reglas cuadráticas de mezclado. En La tabla 5.1 se muestran los parámetros de los compuestos puros utilizados para el cálculo. Los parámetros de interacción se muestran en la tabla 5.2 (dichos parámetros fueron obtenidos por un ajuste de las B-CLs de cada uno de los sub-sistemas binarios[7]). Las líneas críticas binarias fueron calculadas siguiendo los procedimientos propuestos por Cismondi y Michelsen [8], las cuales también fueron utilizadas para identificar los tipos de comportamiento que se informaron en la tabla 5.2.

Tabla 5.1.

Parámetros de compuesto puro[9]

Compuesto	T_c/K	P_c/bar	<i>Factor acéntrico</i>
$C_2H_5OH(1)$	514	61.37	0.6436
$n-C_5H_{12}(2)$	469.7	33.7	0.2515
$n-C_6H_{14}(3)$	507.6	30.25	0.3013

Tabla 5.2.

Parámetros de interacción y tipos de comportamientos binarios asociados a dichos parámetros usando SRK-EOS [6]

Sub-Sistemas Binarios	k_{ij}	l_{ij}	<i>Comportamiento</i> [10]
$C_2H_5OH(1) + n-C_5H_{12}(2)$	0.17	0.0	II
$C_2H_5OH(1) + n-C_6H_{14}(3)$	0.24	0.108	II
$n-C_5H_{12}(2) + n-C_6H_{14}(3)$	0.0	0.0	I

El sistema ternario estudiado presenta dos superficies críticas, una proyección de una de estas superficies es la que se muestra en la figura 5.1. La misma está delimitada en sus extremos por las B-CLs de cada uno de los sub-sistemas binarios, y por los P-CPs de los componentes que conforman el sistema ternario. Los límites de la segunda superficie

crítica en este sistema ternario lo componen las dos B-CLs de naturaleza líquido-líquido, y los dos B-CEPs, correspondientes a los comportamientos tipo II de los subsistemas $C_2H_5OH(1) + n-C_5H_{12}(2)$ y $C_2H_5OH(1) + n-C_6H_{14}(3)$, para dicha T-CS no se calcularon T-CLs.

En la figura 5.1 se muestran las distintas T-CLs calculadas manteniendo un valor constante $R_{23} = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8$ y 0.9 . Para iniciar el cálculo de cada una de estas líneas se siguió el procedimiento sugerido en la sección 5.3.2. En este caso las variables se inicializan con la información del punto crítico del *etanol(1)*, esto significa que en este punto las concentraciones de *n-pentano(2)* y *n-hexano(3)* se imponen del orden de 10^{-8} . Se converge el primer T-CP y luego el método de continuación construye la curva completa finalizando en un punto crítico de la B-CL correspondiente al sistema binario *n-pentano(2) + n-hexano(3)*, aquí la concentración del *etanol(1)* es menor a 10^{-6} , a la vez que se mantiene la relación R_{23} constante que fue establecida al inicio del cálculo de la T-CL.

Es importante resaltar, que el procedimiento de cálculo implementado permite calcular las nueve T-CLs, esto es desde $R_{23} = 0.1$ hasta $R_{23} = 0.9$, en una única corrida del algoritmo. Esto se logra utilizando un lazo que modifique los valores de R_{23} , según el paso establecido por el usuario (en este caso 0.1), y reiniciando el cálculo hasta completar el intervalo entre 0 y 1 para la variable R_{23} . Esto es posible dado que todas las T-CLs calculadas comienzan en el mismo punto inicial (P-CP del *etanol*) por lo que no se requiere cambiar la inicialización de las variables para calcular el primer T-CP de una nueva T-CL, es decir, solo basta con cambiar el valor del parámetro R_{23} el cual es definido en la ecuación de corte. Si por el contrario se eligiese comenzar el cálculo de estas T-CLs, pero desde el sub-sistema binario $n-C_5H_{12}(2) + n-C_6H_{14}(3)$, entonces se deberían asignar nuevos valores iniciales para cada variable por cada línea calculada.

El conjunto de las T-CLs calculadas son parte de la superficie crítica ternaria. Podemos observar que las líneas críticas correspondientes a los subsistemas binarios *ethanol(1) + n-pentane(2)* y *ethanol(1) + n-hexane(3)* presentan cada una de ellas un mínimo en temperatura. Este mínimo para una relación $R_{23} = 0.1$ se ubica próximo, en la proyección temperatura-presión de la fig. 5.1, al mínimo de la B-CL del sistema binario *ethanol(1) + n-hexane(3)* (ubicado aproximadamente a 487 K). A medida que la

relación R_{23} crece hasta llegar a un valor de $R_{23}=0.9$, el mínimo se desplaza, hasta aproximarse al mínimo de la B-CL del sistema binario *ethanol(1) + n-pentane(2)* (ubicado aproximadamente a 466 K).

Dado que una T-CS es una “hiper-superficie” es posible visualizar distintas proyecciones del conjunto de variables que la describen. En la figura 5.2 se muestran las T-CLs calculadas, en una proyección temperatura crítica versus fracción molar del etanol. Nuevamente se observan que las T-CLs presentan mínimos en temperatura, El mínimo para una relación $R_{23}=0.1$ se ubica próximo, en la proyección temperatura-fracción molar de etanol, al mínimo que presenta el sistema binario *ethanol(1) + n-hexane(2)*. A medida que la relación R_{23} crece hasta llegar a un valor de $R_{23}=0.9$, el mínimo se desplaza en temperatura y fracción molar de Etanol, hasta aproximarse al mínimo que presenta el sistema binario *ethanol(1) + n-pentane(2)*. En este caso se puede observar como dicho mínimo se desplaza desde una fracción molar de etanol aproximadamente de 0.57 hasta 0.35. Observando las figuras 5.1 y 5.2, se concluye, para este sistema ternario, que las T-CLs tienen un comportamiento continuo, con topologías semejantes a las de las B-CLs, cuando la especificación de corte es cercana a la de un sub-sistema binario. Esto concuerda con la hipótesis de Bluma y Deiters[5]

Otra proyección de la T-CS se muestra en la figura 5.3, esta vez presión crítica versus la fracción molar del etanol, la figura 5.4 muestra una ampliación de la zona que está entre 35 - 40 bar y 0.1 - 0.4 fracción molar de etanol, y en la figura 5.5 se muestra una ampliación de la zona que está entre 43 - 46 bar y 0.55 - 0.65 fracción molar de etanol. En estas dos regiones se observa un cruce entre las líneas críticas de los subsistemas binarios *etanol(1) + n-pentano(2)* y *etanol(1) + n-hexano(3)*. Cruces análogos se observan también entre las líneas críticas ternarias calculadas. En la figura 5.4 podemos observar que en cierta región la superficie crítica ternaria queda por encima de las líneas críticas binarias. Lo contrario ocurre en cierta región de la figura 5.5 donde la superficie crítica ternaria queda por debajo de las líneas críticas binarias. Cabe hacer notar que los cruces de las figs. 5.3 a 5.5 no son realmente puntos de intersección en el espacio multidimensional en que existe la T-CS. Si lo fueran deberían visualizarse cruces en, por ejemplo, la fig 5.1, lo cual no sucede.

En la figura 5.6 se muestra un diagrama tridimensional de las T-CLs calculadas que forman la T-CS en una proyección presión-temperatura-fracción molar de etanol. En esta proyección el punto crítico del etanol queda en el plano presión-temperatura donde la fracción molar del mismo es igual a uno. Los puntos críticos del *n-pentano* y el *n-hexano* al igual que la B-CL que une los puntos críticos de estos dos compuestos puros, quedan en el plano presión-temperatura en que la fracción molar del etanol es igual a cero. Las B-CLs *etanol + n-pentano* y *etanol + n-hexano* al igual que las T-CLs calculadas parten del punto crítico del etanol, recorren todo el rango de concentración de dicho componente a la B-CL *n-pentano + n-hexano*. Esta figura da una perspectiva más completa de la T-CS en el espacio 3D.

Como se dijo en la sección 5.4, el método de cálculo implementado permite calcular líneas críticas ternarias manteniendo alguna de las variables del sistema constante, ya sea la temperatura, la presión, el volumen molar o la concentración de un componente, además es posible imponer una relación lineal entre cualquier par de variable entre las antes mencionadas, como se mostró en las T-CLs de las figuras 5.1 a 5.6.

La figura 5.7, muestra un caso en que se calcularon tres líneas críticas que comenzaron a construirse a partir de cada uno de los puntos críticos de los componentes puros del sistema ternario. Cada una de estas líneas corresponde a una relación constante del parámetro R_{ij} . La T-CL que se inicia en el punto crítico del etanol, la T-CL que se inicia en el punto crítico del *n-pentano*, y la T-CL que se inicia en el punto crítico del *n-hexano*, tienen todas ellas un $R_{ij} = 0.5$. En todos los casos la línea crítica ternaria termina en la línea crítica binaria en la que está ausente el compuesto desde cuyo punto crítico se inició el cómputo de la T-CL.

Se puede demostrar que si $R_{12} = 0.5$ y $R_{13} = 0.5$ entonces $R_{23} = 0.5$. Consistentemente, la fig. 5.7 muestra que las tres T-CLs tienen un punto en común de intersección.

Como se mencionó en la sección 5.4, dependiendo los valores (0 ó 1) que se le asignen a los parámetros $K_{m,cut}$ de la función $\overline{h_{cut}}(\overline{\Lambda})$ es posible calcular distintos tipos de T-CLs (isotérmicas, isobáricas, etc.). Estas T-CLs, dependiendo de la ecuación de corte

especificada, y de la topología de la T-CS para la cual se pretende calcular dicha línea, pueden presentar comportamientos complejos.

Por ejemplo observando la figura 5.2, se puede ver que para un rango de temperatura, entre 490 y 507 Kelvin aproximadamente, la T-CL calculada a una temperatura constante dentro de este rango, estará formada por dos ramas. Más específicamente a 500 K en la fig. 5.2, una rama de la T-CL se extenderá desde la fracción molar del *etanol* igual a cero, hasta la fracción molar del *etanol* aproximadamente igual a 0.2, la segunda rama existirá en un rango de fracción molar de *etanol* con valores en el orden de 0.8.

En las figuras 5.8, 5.9 y 5.10 se muestra una línea crítica ternaria con dos ramas calculada a $T = 495.35$ K. La ecuación $F_{10}=0$ para realizar este cálculo queda de la siguiente forma: $F_{10} = \ln T - \ln(495.35) = 0$.

Otra T-CL particular sería en un rango de temperatura en el cual podemos calcular una T-CL isotérmica que se inicie en un punto crítico del sistema binario *etanol*(1) + *n-pentano*(2) a una presión determinada y termine en el mismo sistema binario pero a una presión diferente, esto es posible a una temperatura constante de aproximadamente 468 K (figura 5.2). Las figuras 5.8, 5.9 y 5.10 muestran un ejemplo para una T-CL isotérmica a $T = 468.35$ K, aquí puede verse claramente como la isoterma crítica ternaria nace en el binario *etanol*(1) + *n-pentano*(2), recorre el espacio ternario y retorna finalizando en el mismo binario del cual se inició el cálculo. La ecuación $F_{10}=0$ para realizar este cálculo queda de la siguiente forma: $F_{10} = \ln T - \ln(468.35) = 0$.

Finalmente se calcularon líneas críticas ternarias a volumen molar, presión y concentración de alcohol constante (figuras 5.8, 5.9 y 5.10), las cuales nacen todas en el mismo punto crítico del subsistema binario *etanol*(1) + *n-hexano*(3). Lo particular de esta serie de T-CLs es que se todas se pueden calcular simplemente modificando de manera apropiada el set de parámetros $K_{m,Cut}$ (0 ó 1) de la función $\overline{h_{Cut}}(\overline{\mathbf{A}})$, sin la necesidad de cambiar los valores iniciales de las variables del sistema de ecuaciones.

La figura 5.8 muestra una proyección sobre el triángulo de Gibbs de las T-CLs mencionadas en los párrafos anteriores para el sistema ternario $C_2H_5OH(1) + C_5H_{12}(2)$

+ $C_6H_{14}(3)$. En esta figura se puede apreciar como desde un punto crítico del sistema binario *etanol(1) + n-hexano(3)* con una fracción molar de 0.3353 de *etanol*, salen cuatro T-CLs diferentes, la isobárica, la isotérmica, la isocórica y la de fracción molar de *etanol* igual a 0.3353 (línea recta). La cuarta T-CL es la correspondiente a la isoterma T=495.35 K, como se mencionó anteriormente esta T-CL está compuesta por dos tramos, ambos tramos se pueden apreciar en la figura 5.8. Finalmente la T-CL isotérmica a T=468.35 K, que nace en un punto crítico del sistema binario *etanol(1) + n-pentano(2)*, recorre parte del espacio ternario y retorna al mismo sistema binario.

La figura 5.9 muestra una proyección presión-fracción molar del n-pentano. El comportamiento de las T-CLs en esta nueva proyección, es análogo al descrito anteriormente, salvo para la T-CL calculada a fracción molar constante de etanol, en este caso no se ve como una línea recta sino como una curva.

Finalmente la figura 5.10 muestra un diagrama tridimensional de una de las proyecciones 3D de la T-CS completa. Las variables involucradas son presión-fracción molar del etanol-fracción molar del n-pentano.

_Sistema $CO_2(1) + n-C_{15}H_{32}(2) + n-C_{20}H_{42}(3)$

Se calcularon T-CLs para el sistema $CO_2(1) + n-C_{15}H_{32}(2) + n-C_{20}H_{42}(3)$. En la tabla 5.3 se muestran los parámetros de componente puro utilizados en el cálculo. En la tabla 5.4 se muestran los parámetros de interacción utilizados para el cálculo (estos se fijaron de manera de obtener resultados cualitativamente coherentes con el tipo de comportamiento observado a nivel experimental [11-12] para los sub-sistemas binarios que conforman el sistema ternario, según la clasificación de Scott y van Konynenburg [10]), La tabla 5.4 también informa el tipo de comportamiento de los sub-sistemas binarios predichos por el modelo con los valores especificados de los parámetros de interacción. La ecuación de estado utilizada fue SRK-EOS[6].

El tipo de comportamiento de los sub-sistemas binarios, determina en gran medida la topología de las superficies críticas ternarias observadas en el sistema. El sistema ternario estudiado presenta dos superficies críticas, una de estas superficies es la que se muestra en una de sus proyecciones en la figura 5.11, y que denominaremos T-CS(A).

Esta T-CS(A) tiene como límite tres B-CLs correspondientes a los tres sub-sistemas binarios. Por un lado los sistemas $CO_2(1) + n-C_{20}H_{42}(3)$ y $CO_2(1) + n-C_{15}H_{32}(2)$ dan lugar a dos B-CLs que nacen en cada uno de los puntos críticos de los compuestos puros pesados y se extienden hacia altas presiones (tipo III), mientras que el sub-sistema $n-C_{15}H_{32}(2) + n-C_{20}H_{42}(3)$ da lugar a una B-CL que une los puntos críticos de ambos componentes (tipo I). Los P-CP del $n-C_{15}H_{32}(2)$ y del $n-C_{20}H_{42}(3)$ también forman parte del límite de la T-CS (A).

La segunda T-CS, y que denominaremos T-CS(B), se muestra en la figura 5.12. La T-CS(B) esta delimitada por las líneas críticas correspondientes a los sub-sistemas $CO_2(1) + n-C_{15}H_{32}(2)$ y $CO_2(1) + n-C_{20}H_{42}(3)$, ambas B-CLs nacen en el P-CP del dióxido de carbono y terminan en un B-CEP. Los B-CEPs también son parte del límite de la T-CS (B).

Tabla 5.3.

Parámetros de compuesto puro [9].

Compuestos	Tc/K	Pc/bar	Factor acéntrico
$CO_2(1)$	304.21	73.83	0.2236
$n-C_{15}H_{32}(2)$	708	14.8	0.6863
$n-C_{20}H_{42}(3)$	768	11.6	0.9069

Tabla 5.4.

Parámetros de interacción y tipos de comportamientos binarios asociados a dichos parámetros usando SRK-EOS.

Sub-Sistemas Binarios	k_{ij}	l_{ij}	comportamiento
$CO_2(1) + n-C_{15}H_{32}(2)$	0.11	0.0	III
$CO_2(1) + n-C_{20}H_{42}(3)$	0.11	0.0	III
$n-C_{15}H_{32}(2) + n-C_{20}H_{42}(3)$	0	0.0	I

Desde el binario conformado por los dos componentes de mayor peso molecular, es decir el sub-sistema $n-C_{15}H_{32}(2) + n-C_{20}H_{42}(3)$, se calcularon T-CLs correspondientes a

la T-CS(A), manteniendo un valor constante para la relación $R_{23} = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9$ (fig. 5.11). En este caso, para iniciar el cálculo de cada una de las T-CLs se implementó el procedimiento descrito en la sección 5.3.3, esto significa la concentración de CO_2 en el primer punto de la T-CL debe ser menor a 10^{-6} . En este caso dado que la T-CL se extiende indefinidamente a altas presiones, el cálculo finaliza cuando la presión supera los 2000 bar.

En la figura 5.11 se muestran las T-CLs calculadas para el sistema ternario en una proyección presión crítica versus temperatura crítica correspondientes a la T-CS (A) descrita anteriormente. Como puede observarse, el comportamiento de las superficies críticas ternarias está relacionado con el comportamiento de las líneas críticas de los sistemas binarios. En un sistema binario con un comportamiento tipo III, la línea crítica binaria que nace en el punto crítico del componente puro de mayor temperatura se extiende hacia altas presiones pudiendo pasar, dependiendo del caso, por distintos máximos y mínimos locales tanto en presión como en temperatura. En este caso particular, y considerando el tipo corte especificado, las T-CLs calculadas tienen un comportamiento cualitativamente similar al de las B-CL de los sub-sistemas $CO_2 + n-C_{15}H_{32}$.

La figura 5.12 muestra la T-CS(B) en una proyección presión crítica versus temperatura crítica. Para esta superficie se calcularon líneas críticas manteniendo para cada una de ellas una relación constante $R_{23} = 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$. El procedimiento para inicializar las variables del primer punto de la T-CL a ser calculada, en este caso particular, fue el descrito en la sección 5.3.2.: el cálculo de cada una de estas líneas comienza utilizando la información del punto crítico del dióxido de carbono, esto significa que en el primer punto crítico ternario la concentración tanto para el n-pentadecano como para el n-eicosano debe ser del orden de 10^{-8} .

Como se mencionó anteriormente, las B-CLs que nacen en el punto crítico del dióxido de carbono puro finalizan en un B-CEP. Estos dos B-CEPs dan lugar a una “*Ternary critical end line*” (T-CEL), dicho tipo de línea univariante es en general uno de los posibles límites de las T-CSs. La T-CEL que delimita la T-CS (B) no se muestra en la figura 5.12. Para determinar donde finaliza una dada T-CL calculada en este caso se aplicó un test de estabilidad como el descrito en el apéndice A.4. En la figura 5.12 el

límite de estabilidad global de una T-CL se denota pasando de la línea sólida (segmento estable) a línea de puntos (segmento inestable).

En la figura 5.13 vemos la T-CS(A) en una proyección temperatura crítica versus fracción molar del dióxido de carbono. En esta figura se puede apreciar como en un rango entre 0.0 y aproximadamente 0.92 para la fracción molar del dióxido de carbono, las T-CLs calculadas decrecen monótonicamente. A partir de una fracción molar de dióxido igual a 0.92 el comportamiento es altamente no lineal, en este rango las líneas críticas binarias presentan sendos mínimos en temperatura, este mismo comportamiento lo adoptan las T-CLs calculadas.

En la figura 5.14 vemos la T-CS(B) en una proyección temperatura crítica versus la fracción molar del dióxido de carbono para los valores de R_{23} ya mencionados. Aquí podemos apreciar como a medida que aumenta la relación R_{23} desde cero a uno, la longitud del tramo globalmente estable de las T-CLs, se incrementa, lo que implica que los rangos de temperatura y de fracción molar de dióxido de carbono en que existen las T-CLs se amplían.

La figura 5.15 muestra la proyección presión crítica versus la fracción molar del dióxido de carbono de la T-CS (A). Puede observarse que la presión crítica crece monótonicamente en un rango de fracción molar del dióxido de carbono de 0.0 a 0.90 aproximadamente. A partir de una fracción molar de dióxido de 0.90 (fig. 5.16) existe un comportamiento altamente no lineal fundamentalmente presentado por la B-CL del sistema $CO_2(1) + n\text{-pentadecano}(2)$ (note que para una fracción molar de aproximadamente 0.87 ambas B-CLs se cruzan, fig. 5.16), con una particularidad, y es que dicha B-CL forma un “rulo” en esta proyección, mientras que este fenómeno no se presenta en la línea crítica binaria del sistema $CO_2(1) + n\text{-eicosano}(3)$. Notar que las T-CLs más próximas a la del sistema binario $CO_2(1) + n\text{-pentadecano}(2)$ mostrarán una topología similar a la de la B-CL de dicho sistema binario. Esta topología mutará crecientemente hacia una forma similar a la del sistema binario $CO_2 + n\text{-eicosano}(3)$ en la medida en que R_{23} se acerque a cero, tal y como se observa en la figura 5.16.

5.6 Conclusiones

Se estableció la naturaleza de los límites de una T-CS, y se desarrolló una estrategia para inicializar el cálculo del primer punto de una T-CL desde un punto de estos límites.

Se desarrolló un algoritmo flexible el cual permite calcular T-CLs isotérmicas, isobáricas, isocóricas, de fracción molar constante para un componente, y de relación lineal entre cualquiera de las variables del sistema condiciones críticas ternarias.

El algoritmo implementado permite calcular una T-CL con una mínima intervención por parte del usuario, a partir de inicializar y especificar las variables del sistema.

Se planteó la posibilidad de comenzar el cálculo de una línea crítica ternaria en un punto crítico de un componente puro, lo interesante de este tipo de inicialización, es que las coordenadas de presión crítica y temperatura crítica (a partir de las cuales se puede calcular el volumen molar crítico) que caracterizan a un punto crítico de un componente puro, se las pueden obtener directamente de la bibliografía. A partir de un punto crítico puro es posible calcular tantas T-CLs como se desee, simplemente cambiando el valor de la relación R_j (fracción molar de un componente en base libre del componente cuyo punto crítico sea el punto de partida de la T-CL a ser calculada).

El método de continuación implementado demostró ser apropiado para el cálculo de líneas críticas ternarias, incluso de sistemas altamente asimétricos, como las T-CLs mostradas para el sistema *Dióxido de Carbono(1) + n-Pentadecano(2) + n-Eicosano(3)*, para el cual se lograron superar situaciones en las que, sin un método de continuación numérica, sería muy difícil calcular líneas críticas como las mostradas en la figura 5.16.

Se evidencia que para visualizar y comprender acabadamente la topología tanto de una T-CL como la T-CS, son útiles las proyecciones de las mismas en sus distintas variables.

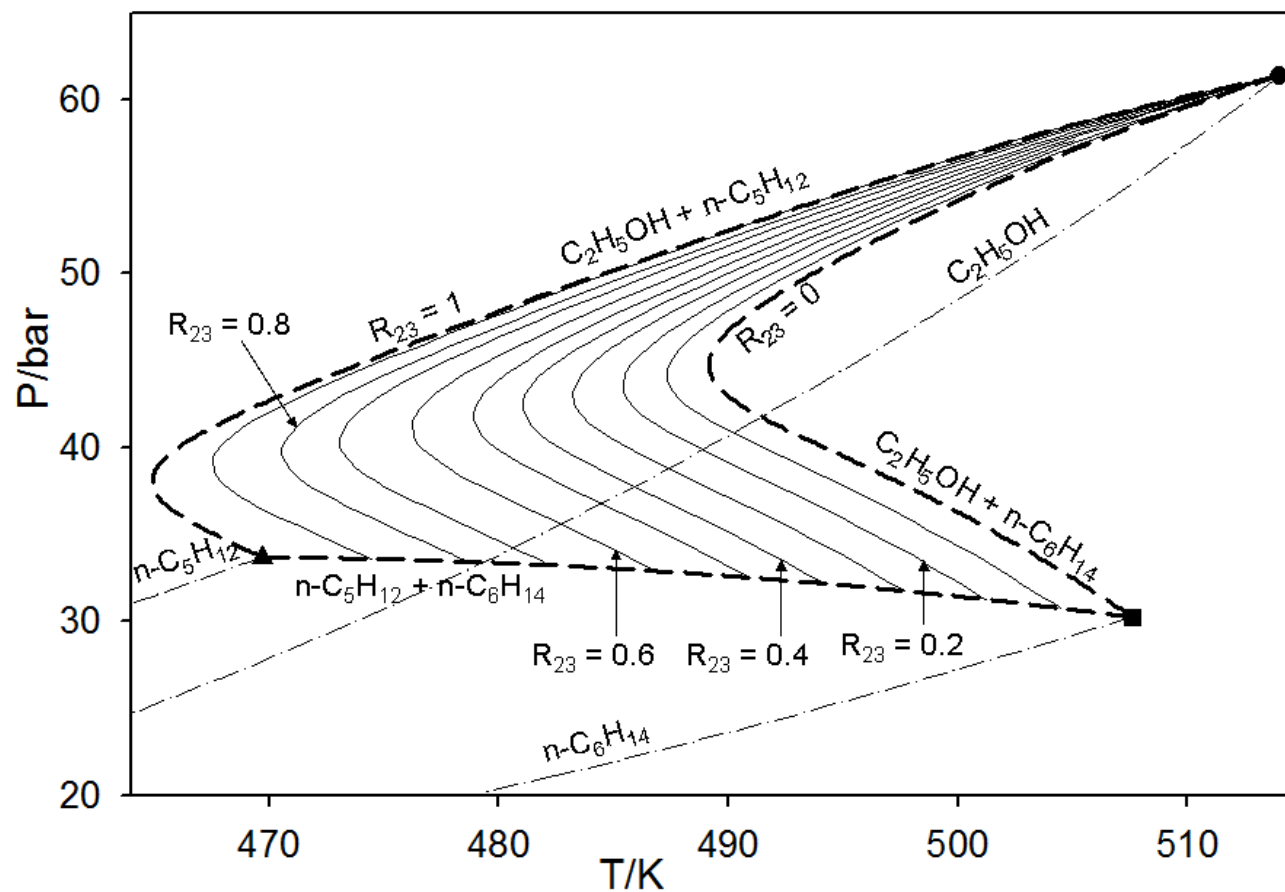


Figura 5.1. Proyección presión-temperatura de una de las T-CS del sistema $C_2H_5OH(1) + n-C_5H_{12}(2) + n-C_6H_{14}(3)$. Círculo: Punto crítico del etanol puro (P-CP). Triángulo: Punto crítico del n-pentano puro (P-CP). Cuadrado: Punto crítico del n-hexano puro (P-CP). Línea guión-punto: Curva de presión de vapor de componente puro. Línea de guiones: Línea crítica binaria (B-CL). Líneas sólidas: Líneas críticas ternarias para distintas relaciones de $R_{23} = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9$. Modelo SRK-EOS.

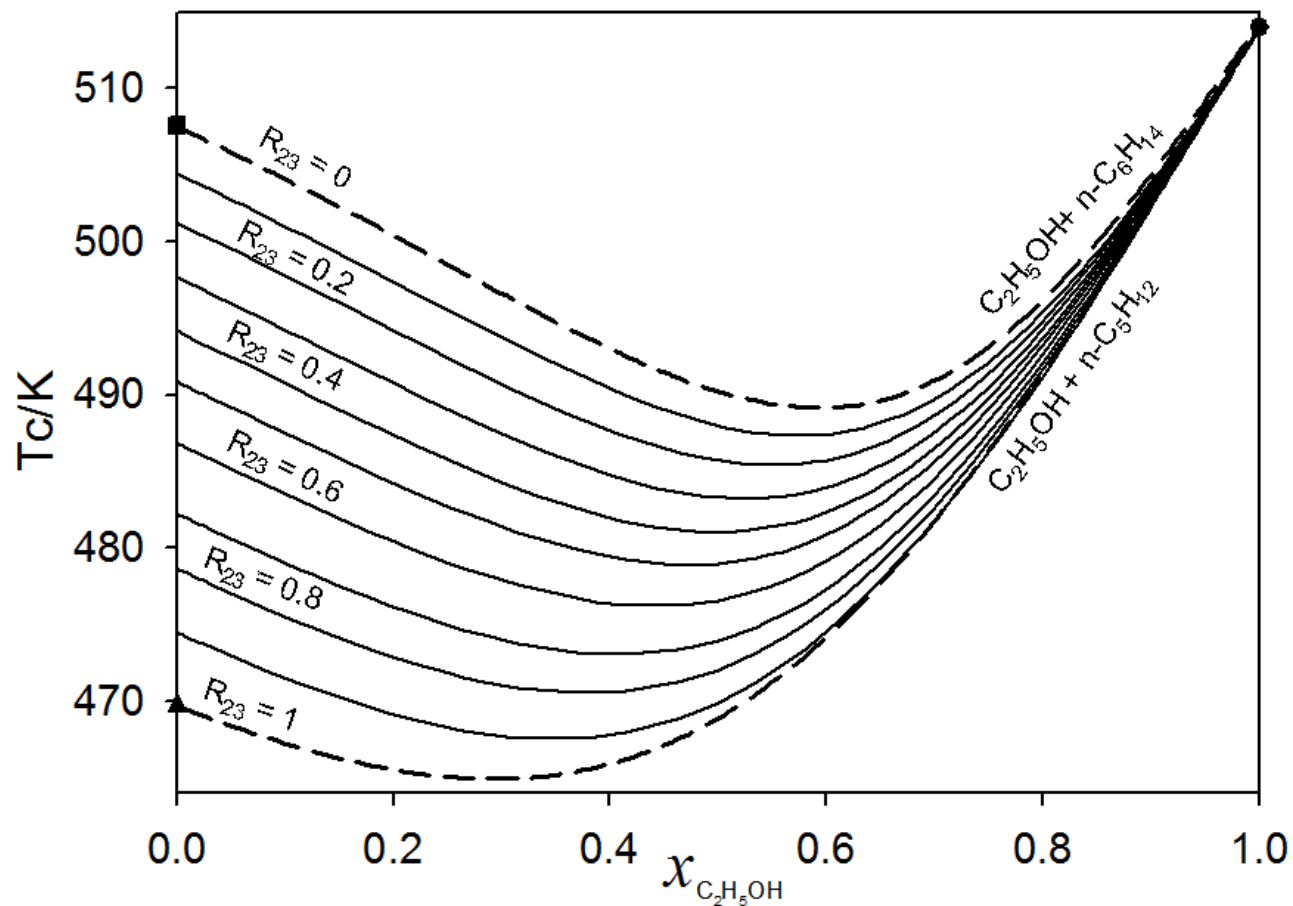


Figura 5.2. Proyección temperatura crítica-fracción molar del C_2H_5OH de una de las T-CSs del sistema $C_2H_5OH(1) + C_5H_{12}(2) + C_6H_{14}(3)$. Círculo: Punto crítico del etanol puro (P-CP). Triángulo: Punto crítico del n-pentano puro (P-CP). Cuadrado: Punto crítico del n-hexano puro (P-CP). Línea de guiones: Línea crítica binaria (B-CL). Líneas sólidas: Líneas críticas ternarias para distintas relaciones de $R_{23} = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9$. Modelo SRK-EOS.

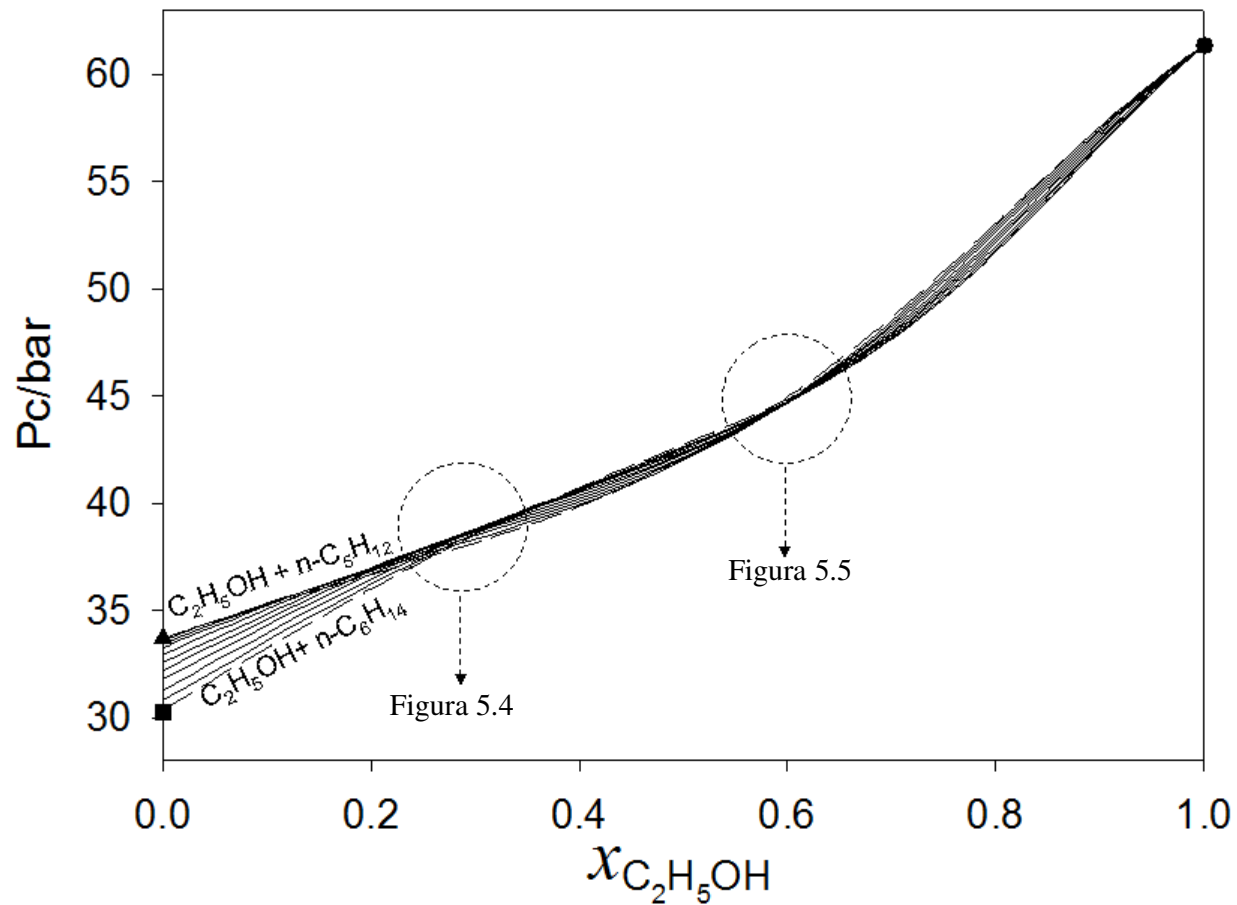


Figura 5.3. Proyección presión crítica-fracción molar de C_2H_5OH de una de las T-CS para el sistema $C_2H_5OH(1) + n-C_5H_{12}(2) + n-C_6H_{14}(3)$. Círculo: Punto crítico del etanol puro (P-CP). Triángulo: Punto crítico del n-pentano puro (P-CP). Cuadrado: Punto crítico del n-hexano puro (P-CP). Línea de guiones: Línea crítica binaria (B-CL). Líneas sólidas: Líneas críticas ternarias para distintas relaciones de $R_{23} = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9$. Modelo SRK-EOS.

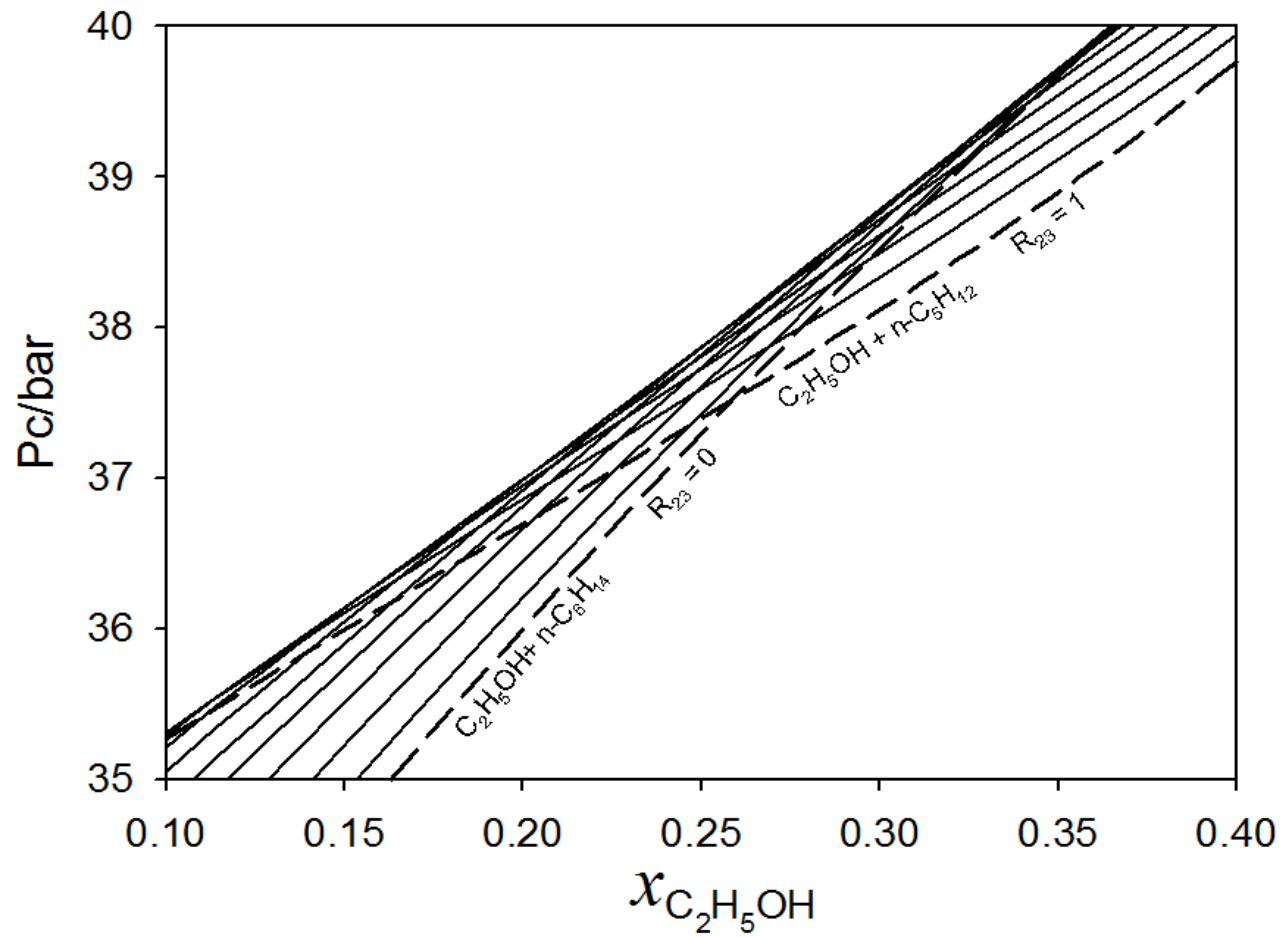


Figura 5.4. Proyección presión crítica-fracción molar de C_2H_5OH de una de las T-CS para el sistema $C_2H_5OH(1) + n-C_5H_{12}(2) + n-C_6H_{14}(3)$. Línea de guiones: Línea crítica binaria (B-CL). Líneas sólidas: Líneas críticas ternarias para distintas relaciones de $R_{23} = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9$. Modelo SRK-EOS.

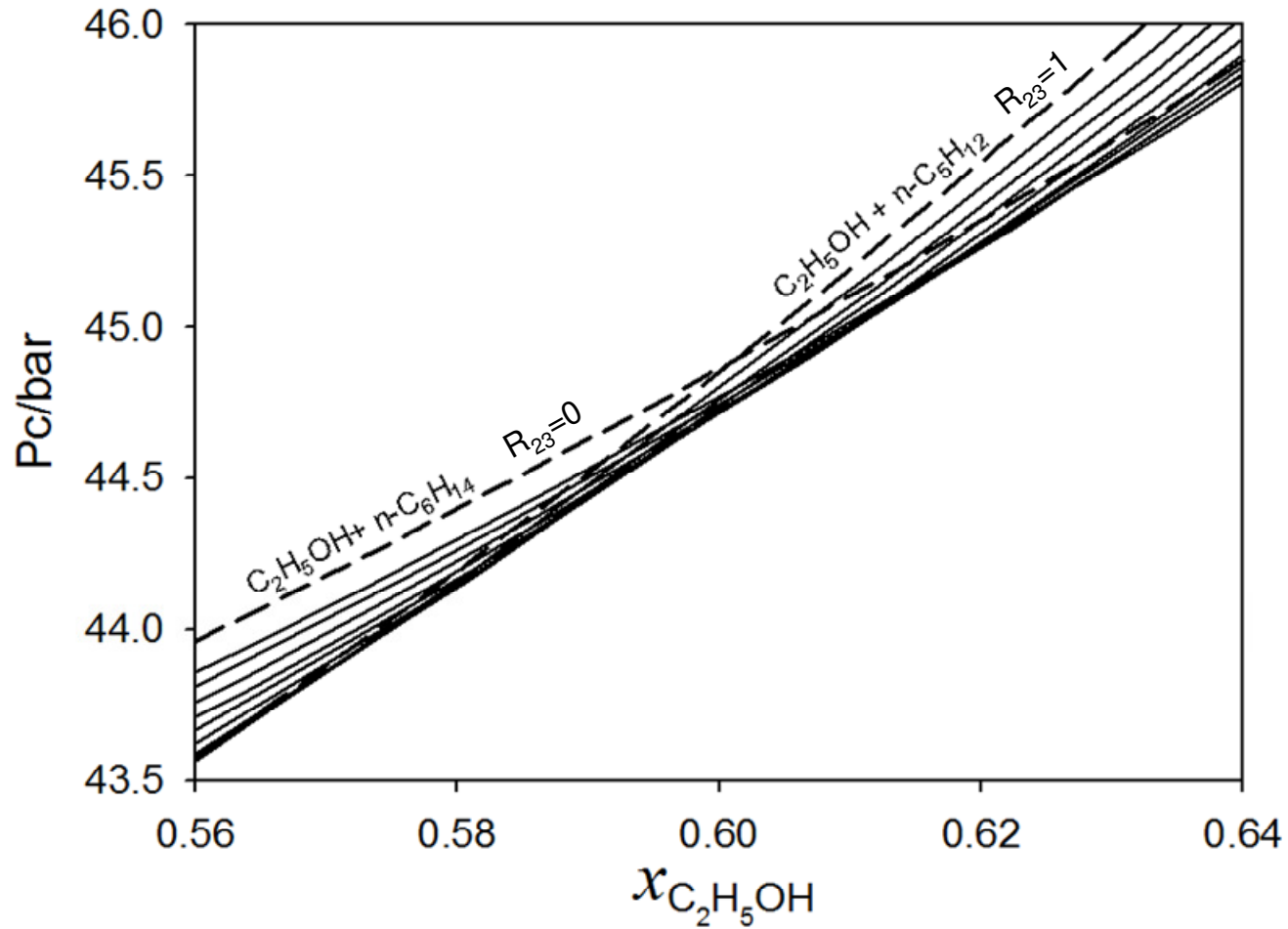


Figura 5.5. Proyección presión crítica-fracción molar de C_2H_5OH de una de las T-CS para el sistema $C_2H_5OH(1) + n-C_5H_{12}(2) + n-C_6H_{14}(3)$. Línea de guiones: Línea crítica binaria (B-CL). Líneas sólidas: Líneas críticas ternarias para distintas relaciones de $R_{23} = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9$. Modelo SRK-EOS.

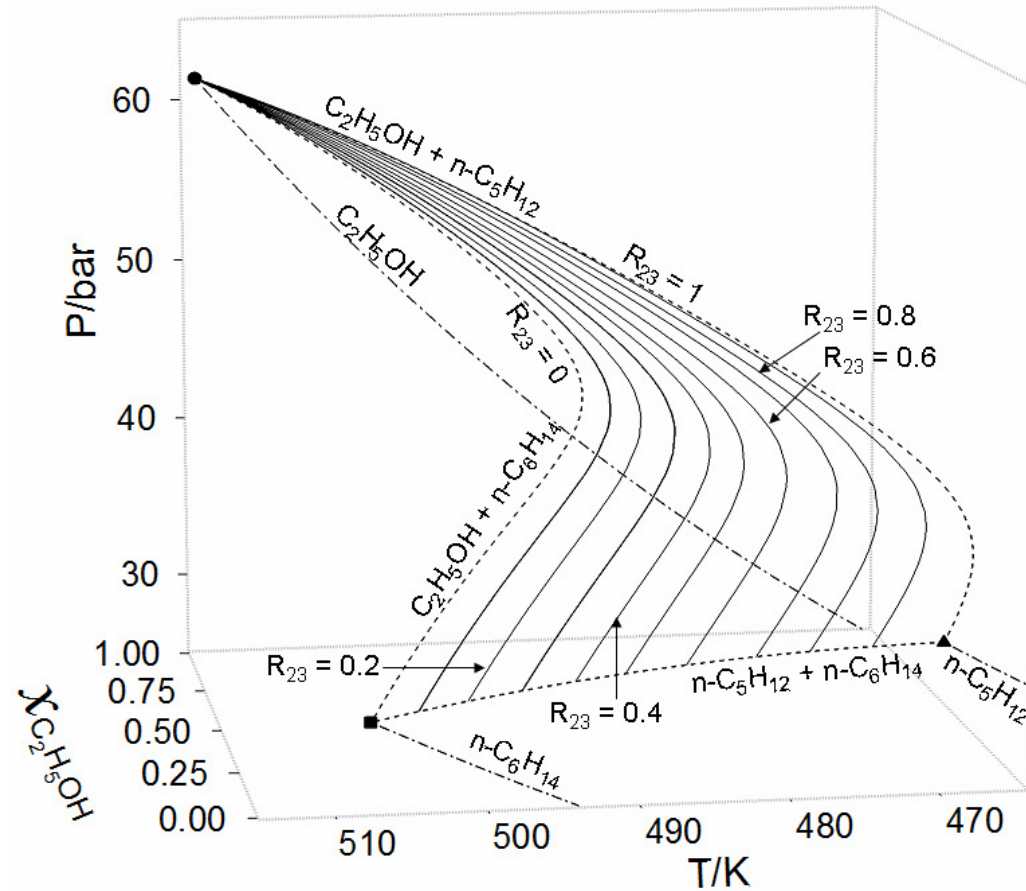


Figura 5.6. Proyección presión-temperatura- fracción molar de C_2H_5OH de una de las T-CSs del sistema $C_2H_5OH(1) + C_5H_{12}(2) + C_6H_{14}(3)$. Círculo: Punto crítico del etanol puro (P-CP). Triángulo: Punto crítico del n-pentano puro (P-CP). Cuadrado: Punto crítico del n-hexano puro (P-CP). Línea guión-punto: Curva de presión de vapor de componente puro. Línea de guiones: Línea crítica binaria (B-CL). Líneas sólidas: Líneas críticas ternarias para distintas relaciones de $R_{23} = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9$. Modelo SRK-EOS.

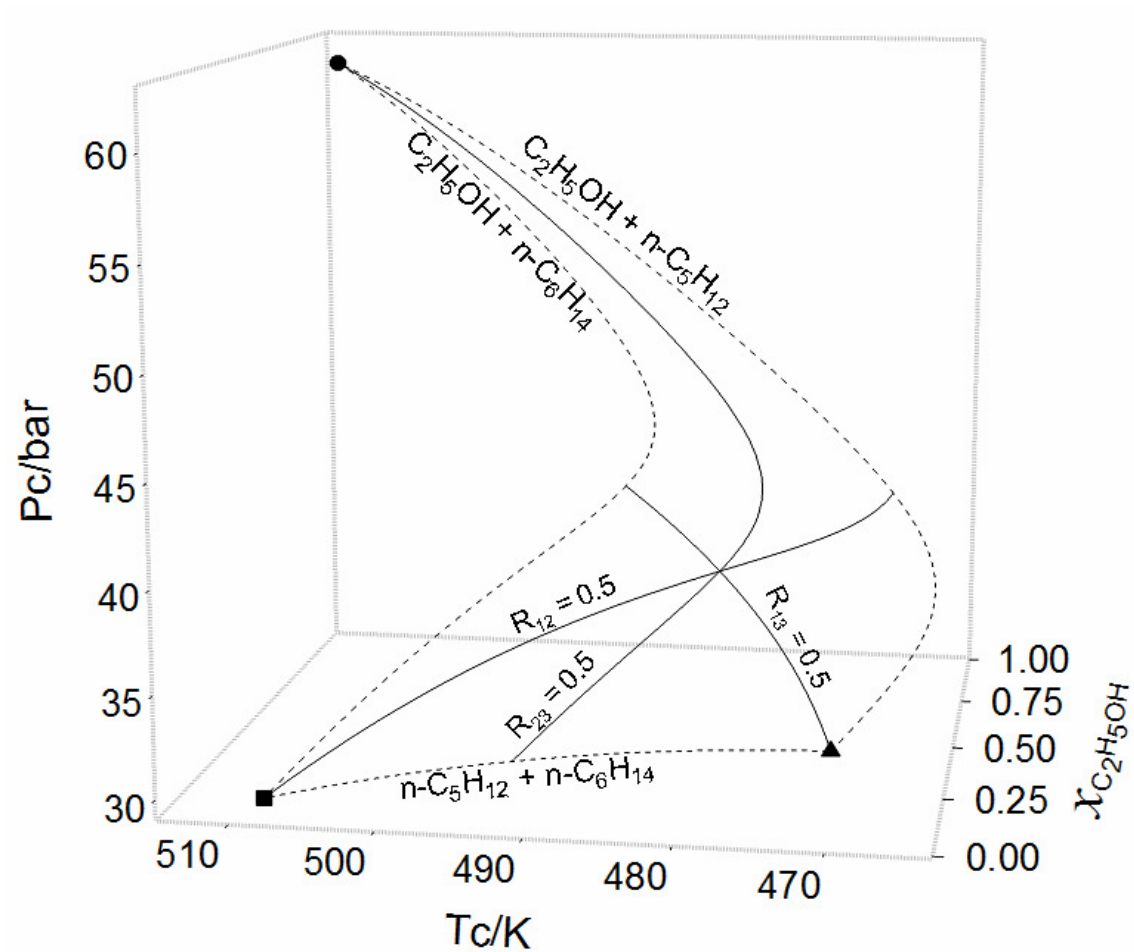


Figura 5.7. Proyección presión crítica-temperatura crítica-fracción molar de C_2H_5OH de una de las T-CSs del sistema $C_2H_5OH(1) + C_5H_{12}(2) + C_6H_{14}(3)$. Círculo: Punto crítico del etanol puro (P-CP). Triángulo: Punto crítico del n-pentano puro (P-CP). Cuadrado: Punto crítico del n-hexano puro (P-CP). Línea de guiones: Línea crítica binaria (B-CL). Líneas sólidas: Líneas críticas ternarias para distintas relaciones de $R_{23} = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9$. Modelo SRK-EOS.

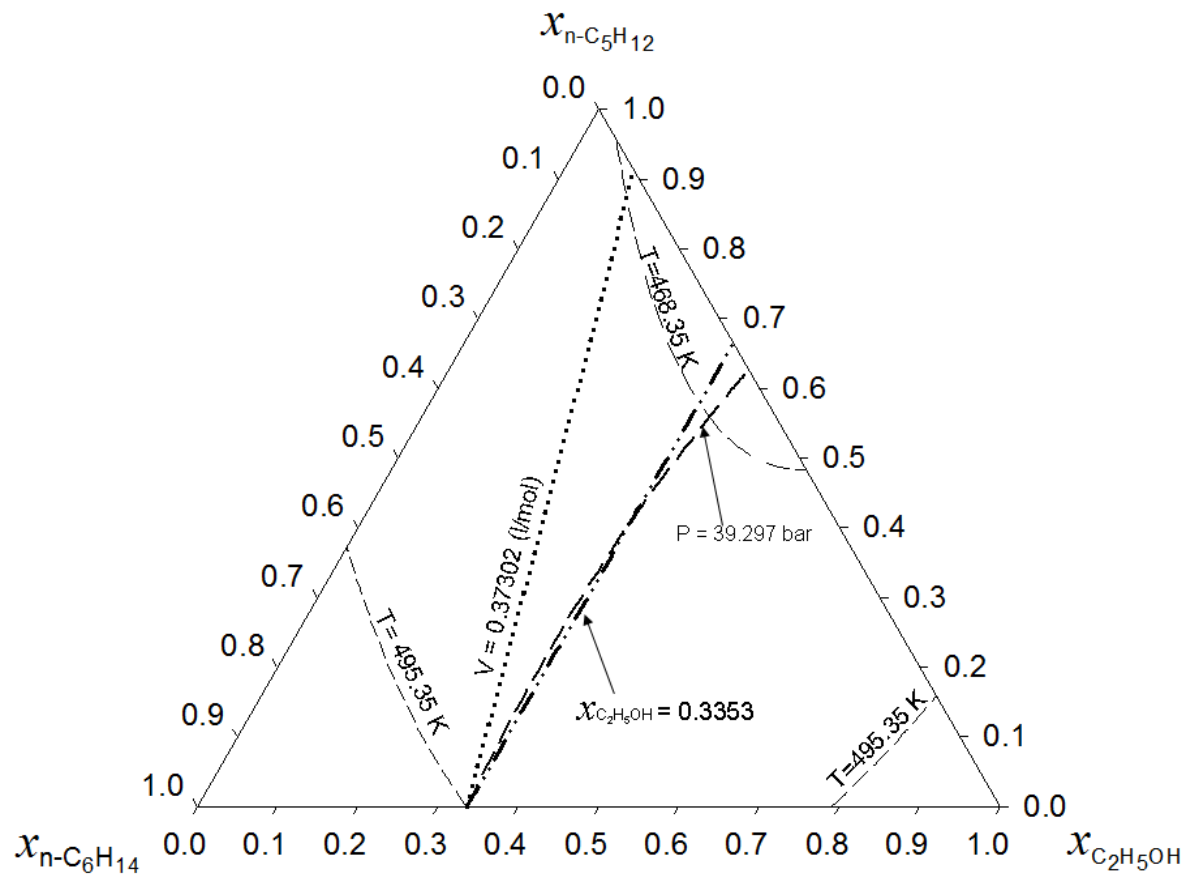


Figura 5.8. Proyección fracción molar de C_2H_5OH -fracción molar de $n-C_5H_{12}$ -fracción molar de $n-C_6H_{14}$ para el sistema $C_2H_5OH(1) + C_5H_{12}(2) + C_6H_{14}(3)$ para varias T-CLs. Línea de guión-corto: T-CL isotérmica para $T = 495.35$ K. Línea de guión-medio: T-CL isotérmica para $T = 468.35$ K. Línea de puntos: T-CL isocórica para $V = 0.37302$ (mol/l). Línea guión-punto-punto: T-CL para $x_{\text{ethanol}} = 0.3353$. Línea guión-largo: T-CL isobárica para $P = 39.297$ bar. Modelo SRK-EOS.

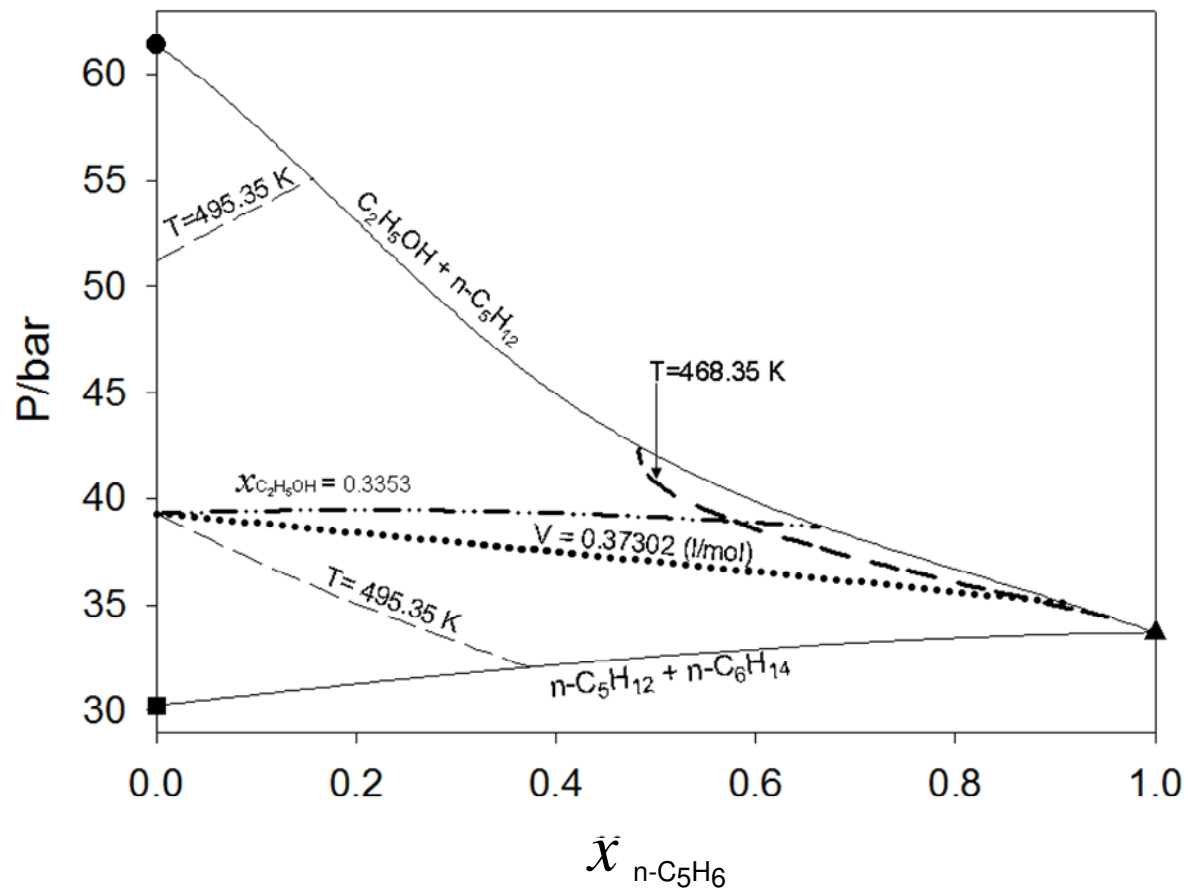


Figura 5.9. Proyección presión crítica-fracción molar de $n\text{-C}_5\text{H}_6$ para el sistema $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(1) + \text{C}_5\text{H}_{12}(2) + \text{C}_6\text{H}_{14}(3)$. Círculo: Punto crítico del etanol puro (P-CP). Triángulo: Punto crítico del n-pentano puro (P-CP). Cuadrado: Punto crítico del n-hexano puro (P-CP). Línea de guión-corto: T-CL isotérmica para $T = 495.35$ K. Línea de guión-medio: T-CL isotérmica para $T = 468.35$ K. Línea de puntos: T-CL isocórica para $V = 0.37302$ (mol/l). Línea de guión-punto-punto: T-CL para $x_{\text{ethanol}} = 0.3353$. Línea sólida: B-CL. Modelo SRK-EOS.

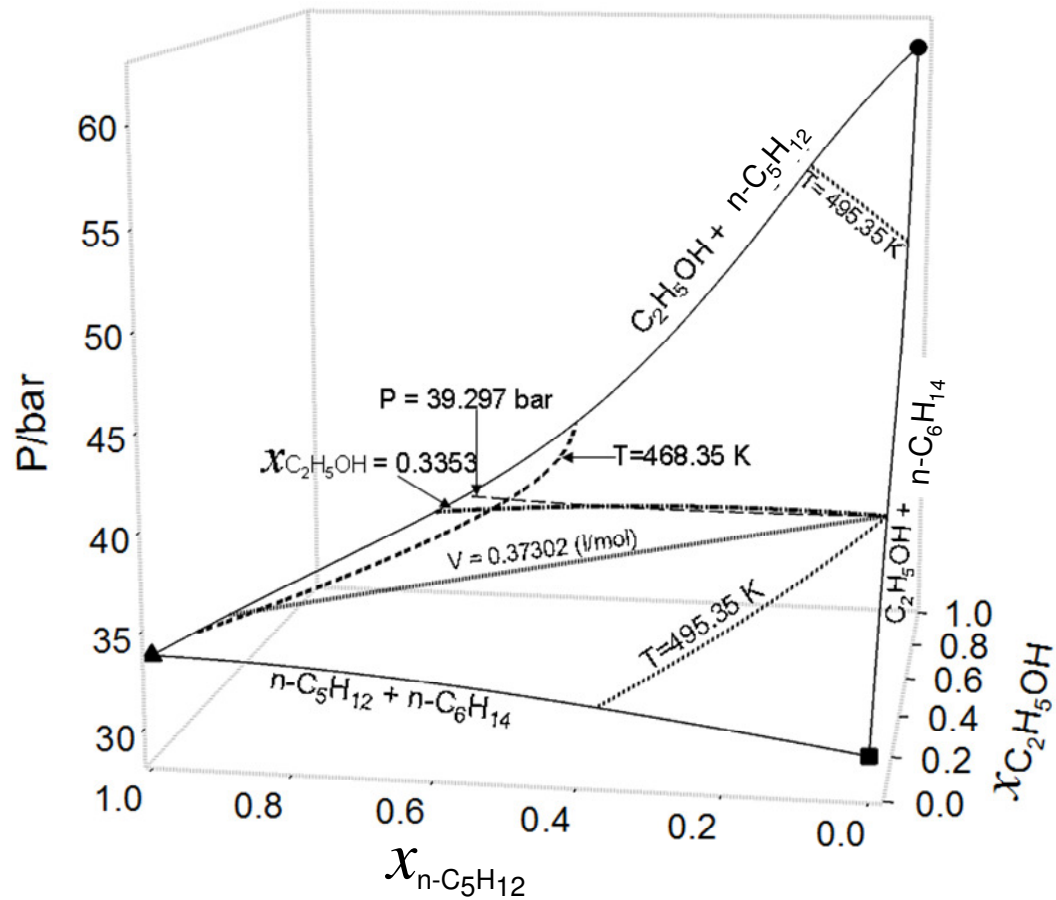


Figura 5.10. Proyección presión crítica-fracción molar C_2H_5OH -fracción molar C_6H_{14} para el sistema $C_2H_5OH(1) + C_5H_{12}(2) + C_6H_{14}(3)$. Círculo: Punto crítico del etanol puro (P-CP). Triángulo: Punto crítico del n-pentano puro (P-CP). Cuadrado: Punto crítico del n-hexano puro (P-CP). Línea de guión-corto: T-CL isotérmica para $T = 495.35$ K. Línea de guión-medio: T-CL isotérmica para $T = 468.35$ K. Línea de puntos: T-CL isocórica para $V = 0.37302$ (mol/l). Línea de guión-punto-punto: T-CL para $x_{\text{ethanol}} = 0.3353$. Línea sólida: B-CL. Línea de guión-largo: T-CL isobárica para $P = 39.297$ bar. Modelo SRK-EOS.

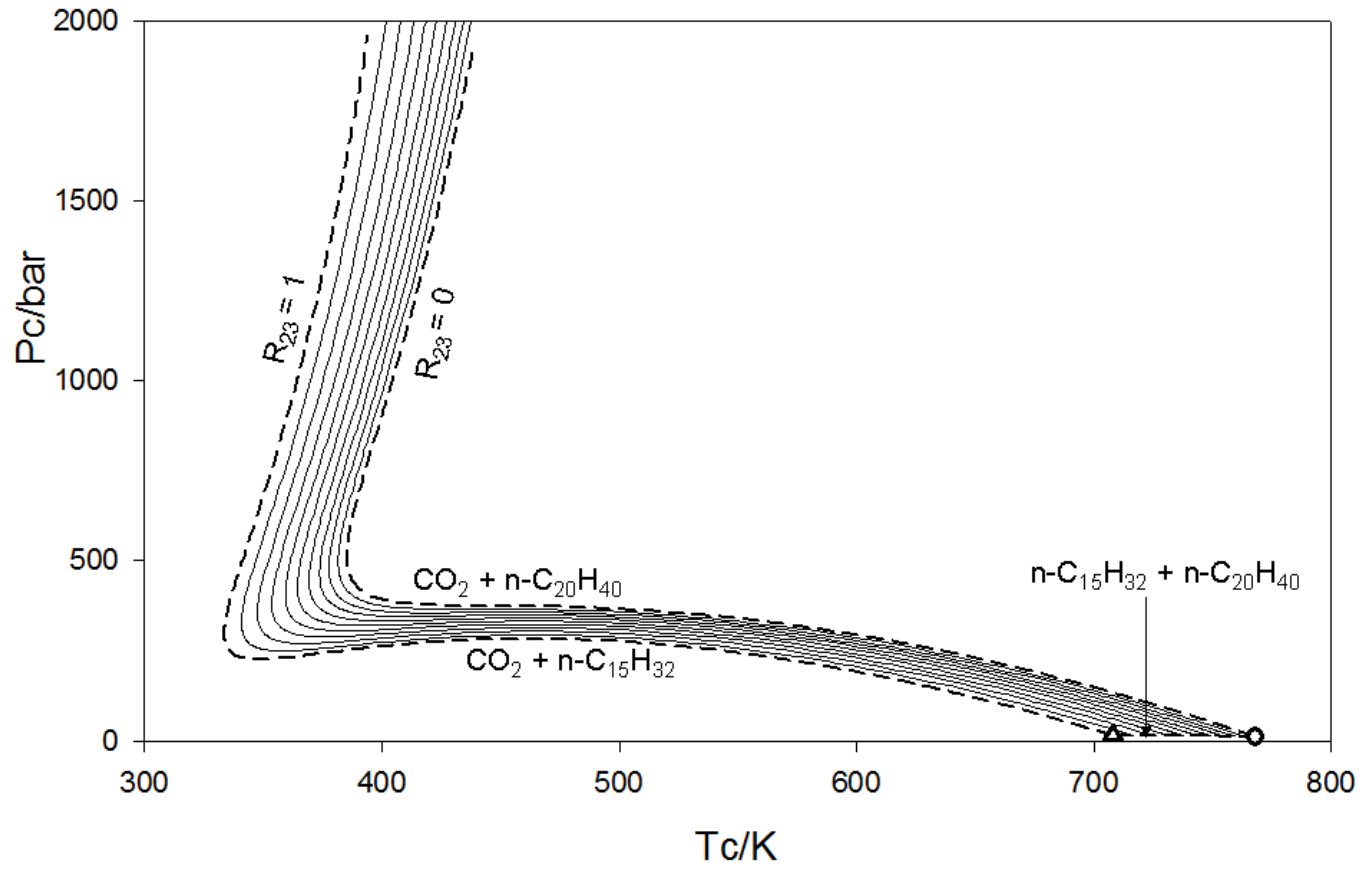


Figura 5.11: Proyección presión crítica-temperatura crítica para la T-CS(A) del sistema $CO_2(1) + n-C_{15}H_{32}(2) + n-C_{20}H_{42}(3)$. Circulo: Punto crítico del n-eicosano. Triángulo: Punto crítico del n-pentadecano. Línea de guiones: Línea crítica binaria (B-CL). Línea sólida: T-CLs para valores constantes para la relación $R_{23} = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9$. Modelo SRK-EOS.

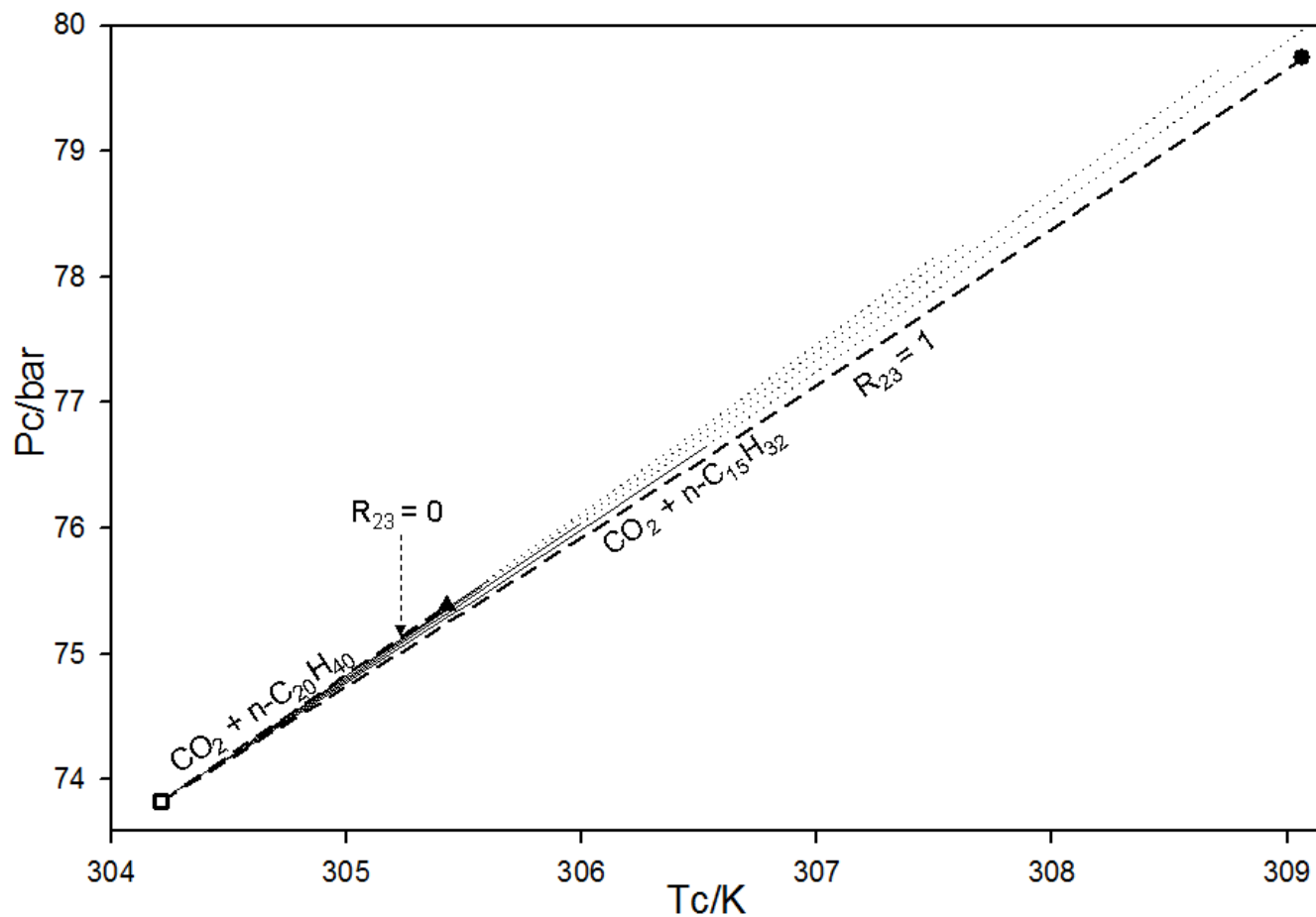


Figura 5.12: Proyección presión crítica-temperatura crítica para la T-CS(B) del sistema $CO_2(1) + n-C_{15}H_{32}(2) + n-C_{20}H_{42}(3)$. Cuadrado: Punto crítico del dióxido de carbono. Círculo: B-CEP del sistema $CO_2 + n-C_{15}H_{32}$. Triángulo: B-CEP del sistema $CO_2 + n-C_{20}H_{42}$. Línea de guiones: Línea crítica binaria (B-CL). Línea sólida: T-CLs para valores constantes para la relación $R_{23} = 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$. Línea punteada: T-CL tramo inestable. Modelo SRK-EOS.

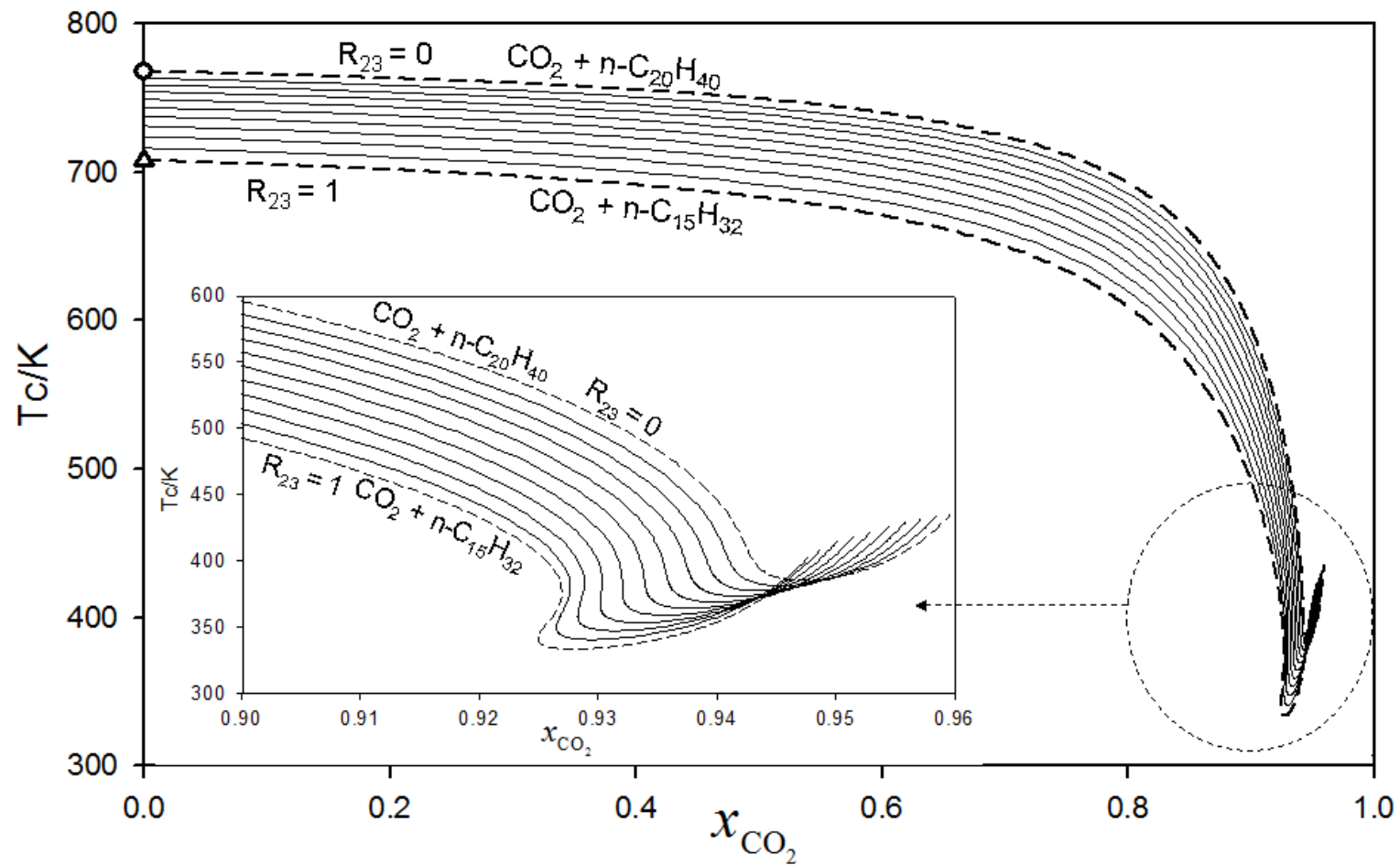


Figura 5.13: Proyección temperatura crítica-fracción molar del CO_2 para la T-CS(A) del sistema $\text{CO}_2(1) + n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}(2) + n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}(3)$. Circulo: Punto crítico del n-eicosano. Triángulo: Punto crítico del n-pentadecano. Línea de guiones: Línea crítica binaria (B-CL). Línea sólida: T-CLs para valores constantes de la relación $R_{23} = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9$. Modelo SRK-EOS.

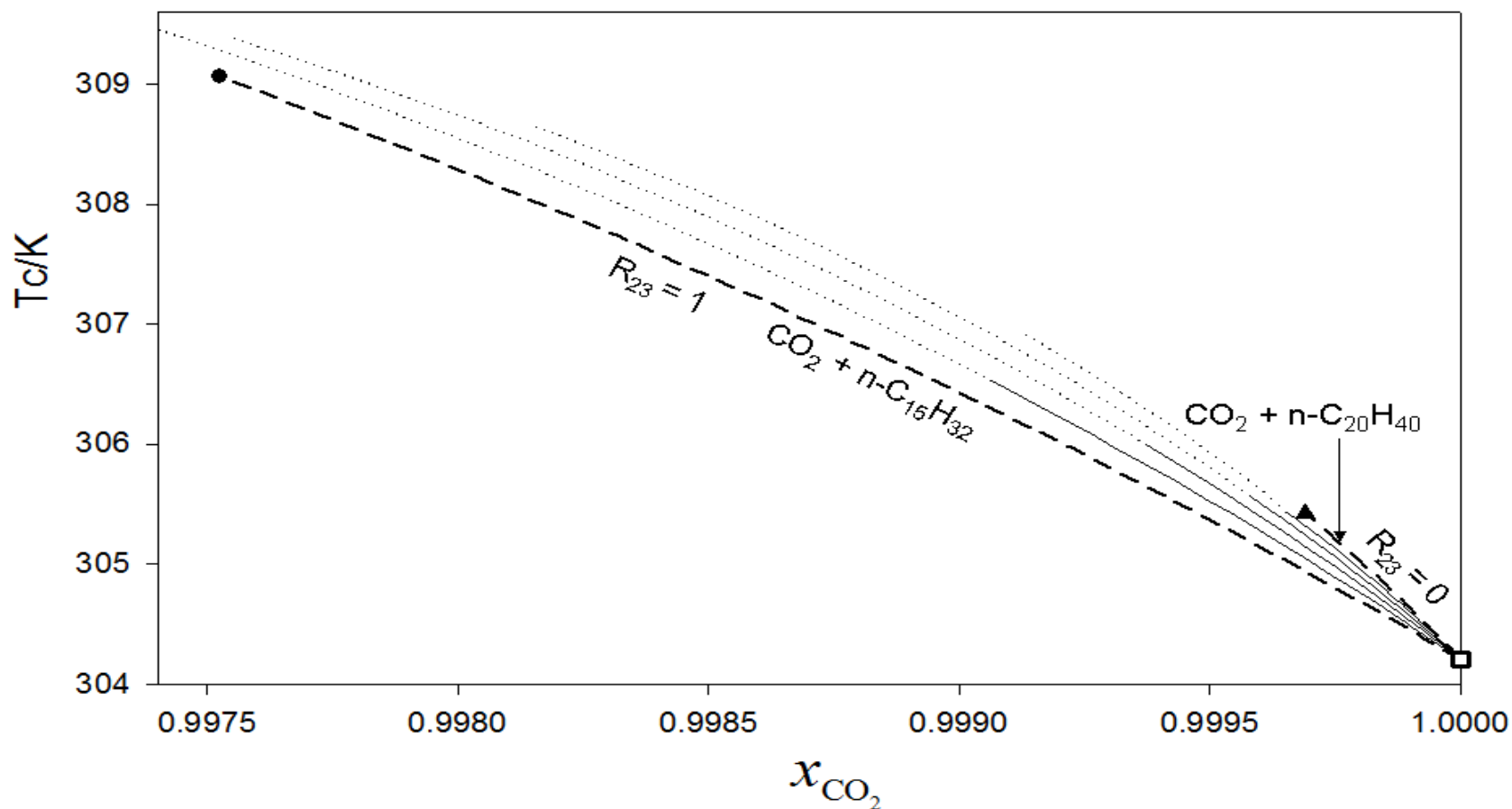


Figura 5.14: Proyección temperatura crítica-fracción molar del dióxido de carbono para la T-CS(B) del sistema $CO_2(1) + n-C_{15}H_{32}(2) + n-C_{20}H_{42}(3)$. Cuadrado: Punto crítico del dióxido de carbono. Círculo: B-CEP del sistema $CO_2 + n-C_{15}H_{32}$. Triángulo: B-CEP del sistema $CO_2 + n-C_{20}H_{42}$. Línea de guiones: Línea crítica binaria (B-CL). Línea sólida: T-CLs para valores constantes para la relación $R_{23} = 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$. Línea punteada: T-CL inestable. Modelo SRK-EOS

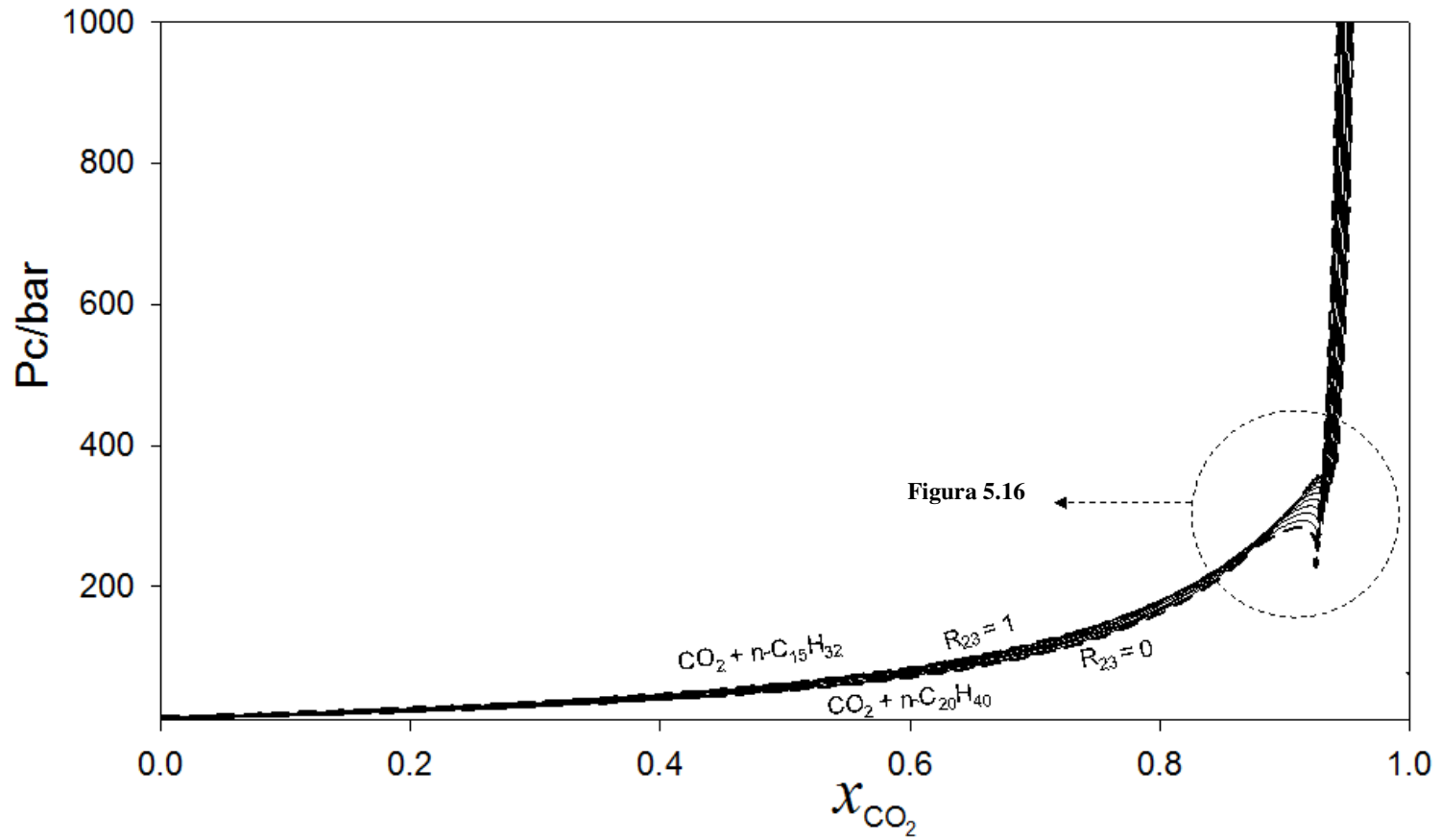


Figura 5.15: Proyección presión crítica-fracción molar del CO_2 para la T-CS(A) del sistema $\text{CO}_2(1) + n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}(2) + n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}(3)$. Línea de guiones: Línea crítica binaria (B-CL). Línea sólida: T-CLs para valores constantes de la relación $R_{23} = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9$. Modelo SRK-EOS.

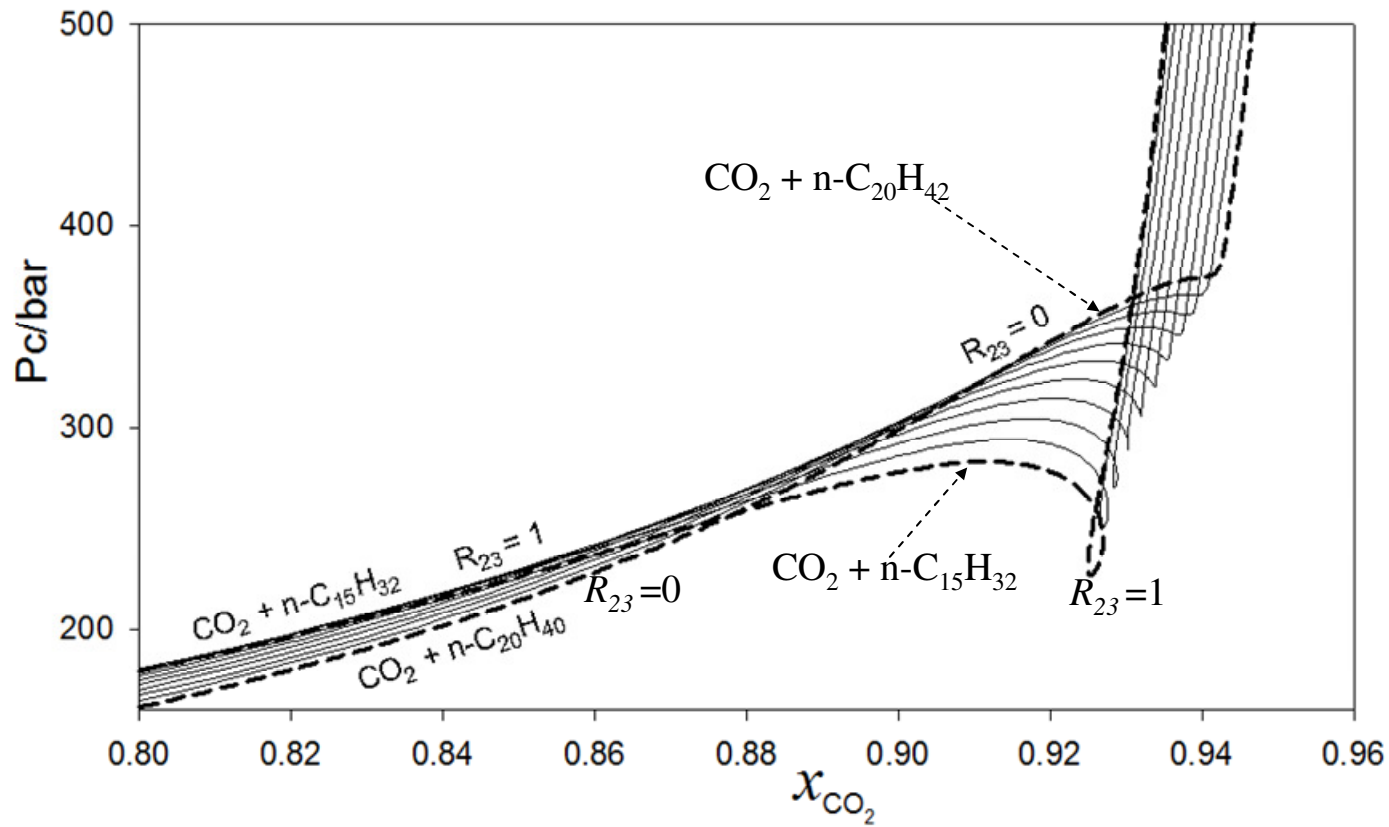


Figura 5.16: (ampliación de la figura 5.15) Proyección presión crítica-fracción molar de CO_2 para la T-CS(A) del sistema $\text{CO}_2 + n\text{-C}_{15}\text{H}_{32} + n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$. Línea de guiones: Línea crítica binaria (B-CL). Línea sólida: T-CLs para valores constantes de la relación $R_{23} = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.9$. Modelo SRK-EOS.

5.7 Referencias

- [1] M.F. Alfradique, M. Castier, Critical points of hydrocarbon mixtures with the Peng-Robinson, SAFT, and PC-SAFT equations of state, *Fluid Phase Equilibria*, 257 (2007) 78-101.
- [2] D.N. Justo-García, F. García-Sánchez, N.L. Díaz-Ramírez, A. Romero-Martínez, Calculation of critical points for multicomponent mixtures containing hydrocarbon and nonhydrocarbon components with the PC-SAFT equation of state, *Fluid Phase Equilibria*, 265 (2008) 192-204.
- [3] P. Kolář, K. Kojima, Prediction of critical points in multicomponent systems using the PSRK group contribution equation of state, *Fluid Phase Equilibria*, 118 (1996) 175-200.
- [4] R.A. Heidemann, A.M. Khalil, CALCULATION OF CRITICAL POINTS, *AIChE Journal*, 26 (1980) 769-779.
- [5] M. Bluma, U. K. Deiters, A classification of phase diagrams of ternary fluid systems, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1 (1999) 4307-4313.
- [6] G. Soave, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chemical Engineering Science*, 27 (1972) 1197-1203.
- [7] C.-B. Soo, P. Théveneau, C. Coquelet, D. Ramjugernath, D. Richon, Determination of critical properties of pure and multi-component mixtures using a "dynamic-synthetic" apparatus, *The Journal of Supercritical Fluids*, 55 (2010) 545-553.
- [8] M. Cismondi, M.L. Michelsen, Global phase equilibrium calculations: Critical lines, critical end points and liquid-liquid-vapour equilibrium in binary mixtures, *Journal of Supercritical Fluids*, 39 (2007) 287-295.
- [9] R.L. Rowley, W.V. Wilding, J.L. Oscarson, Y. Yang, N.A. Zundel, T.E. Daubert, R.P. Danner, DIPPR Data Compilation of PureCompoundProperties, in, *AIChE*, New York

Design Institute for Physical Properties, 2003.

[10] 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.

[11] 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.

[12] M. Cismondi, S.B. Rodriguez-Reartes, G. Pisoni, J.M. Milanesio, P.M. Ndiaye, L. Cardozo-Filho, M.S. Zabaloy, Equation of State Description of the Phase Equilibria of Asymmetric Systems., in: VIII Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Desing (EQUIFASE), Praia da Rocha, Portugal, 2009, pp. Congress CD

Capítulo 6

Estrategias para el cálculo de líneas críticas terminales en sistemas ternarios

6.1 Introducción

El cómputo del comportamiento de fases fluidas de sistemas binarios y ternarios es de gran importancia para caracterizar el comportamiento de distintos modelos termodinámicos con sus valores especificados para los parámetros, este es un paso necesario para intentar reproducir la información experimental a partir del modelo seleccionado. Dicha caracterización es mejor llevada a cabo cuando nos focalizamos sobre puntos y líneas “clave” de equilibrios. En esta tesis, dichas líneas y puntos “clave” son los que se definieron en el capítulo 2 (sec. 2.4.3), y se trata de líneas univariantes y puntos invariantes. Las líneas univariantes y puntos invariantes son los objetos termodinámicos que definen el “mapa característico” de un sistema sea este binario, ternario o multi-componente (cap. 2, sec. 2.4.3).

Las líneas y puntos de equilibrio “clave” en fase fluida, que definen el mapa característico de un sistema binario, son aquellas identificadas por Scott y van Konynenburg en 1970[1], por ejemplo, las líneas críticas, las líneas azeotrópicas, las líneas líquido-líquido-vapor, los puntos críticos terminales y una variedad de puntos terminales de líneas azeotrópicas.

En sistemas ternarios, un tipo importante de lo que anteriormente fue llamado “punto clave” es el “Ternary critical end point” (T-CEP). El T-CEP fue definido en el capítulo 3 (cap. 3, sec. 3.2.5) como un objeto termodinámico univariante (objeto 1D-univariante) que depende de un grado de libertad. Una sucesión continua de T-CEP forman una “Ternary critical end line” (T-CEL), dicha línea (o “hiper-línea”) de equilibrio fue definida como un objeto 2D-univariante (cap. 3, sec. 3.2.5). Una T-CEL es una “hiper-línea” univariante, por tanto es una de las líneas que definen el “Ternary characteristic map” (T-CM) según la definición de T-CM dada en el capítulo 2 (sec. 2.4.3).

Un T-CEP de una T-CEL puede ser un punto extremo de una “Ternary three phase line” (T-3PL) tal y como fue descrito en el capítulo 4 (sec. 4.3.3). Igualmente un T-CEP puede ser un punto extremo de una “Ternary critical line”. Esto fue descrito en el capítulo 5 (sec. 5.3.3). En conclusión, en una T-CEL una “Ternary three phase surface” (T-3PS) y una “Ternary critical surface” (T-CS) se encuentran. El sistema de ecuaciones para el cálculo de un T-CEP fue descrito en el capítulo 3 (sec. 3.2.5).

Las T-CEs son líneas clave, como se verá en el capítulo 7 para generar un T-CM, una vez fijado el modelo termodinámico, los parámetros de componentes puros y los parámetros de interacción. Cabe aclarar que un sistema ternario podría presentar desde ninguna a varias T-CEs.

Dado que una T-CE es una línea univariante que define en parte el T-CM, es importante saber cuales son los límites, o puntos extremos, entre los que una T-CE puede existir. Por otra parte, es deseable disponer de un procedimiento para calcular las T-CEs de un sistema ternario. Conocer los puntos extremos de las T-CEs, permite diseñar una estrategia para inicializar las variables para el cálculo de un primer T-CEP, y mediante la implementación del método de continuación descrito en el apéndice (A.3), construir la T-CE completa.

Gregorowicz y de Loos [2] han presentado T-CEs calculadas para los sistemas *metano + propano + n-eicosano* y para *etano + propano + n-eicosano*. Los autores sugieren utilizar información de los “Binary critical end point” (B-CEP), que presentan los sub-sistemas binarios, a partir de los cuales calcular un primer T-CEP, y así calcular sucesivos T-CEPs para construir una T-CE. Sin embargo los autores no dan precisión sobre como inicializar las variables del sistema de ecuaciones para el cálculo del primer T-CEP, fundamentalmente aquellas variables del T-CEP que no existen en el B-CEP. Tales variables, son las concentraciones del tercer componente en las dos fases en equilibrio del T-CEP. Además Gregorowicz y de Loos [2] sugieren especificar el valor de la temperatura en cada T-CEP a ser calculado. Tal especificación podría no ser conveniente si la T-CE que se está computando presentara un comportamiento altamente no lineal (ver fig. 6.9).

Adrian y col [3], realizaron estudios experimentales, para varias temperaturas y presiones, del comportamiento de fases del sistema $CO_2 + H_2O + 1-propanol$ incluyendo equilibrios trifásicos, tetrafásicos y T-CEPs. Los autores presentaron varios diagramas cualitativos para explicar el comportamiento de fases observado. Además, muestran diagramas cuantitativos para los cuales se presentan tanto datos experimentales como resultados del modelado. Además incluyen una serie de diagramas triangulares típicos, a presión y temperatura constante (como los descritos en el capítulo 2, sec. 2.4.1), y proyecciones de presión versus fracción molar (o densidad) del equilibrio trifásico. Adrian y col [3] no dan detalles sobre el algoritmo de cálculo que usaron para generar los resultados del modelo utilizado.

Mas tarde, Adrian y col [4] estudiaron varios sistemas ternarios del tipo $CO_2 + H_2O + solvente polar$. Adrian y col [4] modelaron el comportamiento de fases de los sistemas ternarios estudiados usando el modelo PR-EOS [5] acoplado a distintas reglas de mezclado. Los autores presentan diagramas cualitativos y cuantitativos. Sobre estos últimos, presentan proyecciones presión versus temperatura de T-CELS calculadas, junto con líneas de equilibrio de otra naturaleza. Adrian y col [4] reportan el uso de un método de continuación numérica para el cálculo de dichas líneas de equilibrio, pero no dan detalles de su implementación. Los autores no proveen información sobre como converger el primer punto de una T-CEL. Finalmente Adrian y col [3] y Adrian y col [4] no discuten los posibles comportamientos que las T-CELS pueden mostrar, aunque enfatizan la importancia de estas líneas de equilibrio como limites de superficies trifásicas ternarias.

Winkler y Stephan [6] reportan T-CEPs y datos de equilibrio tetrafásico experimentales para el sistema $CO_2 + H_2O + 1-propanol$. Los autores realizan un ajuste de dichos datos experimentales usando SRK-EOS [7] acoplada a reglas de mezclado cuadráticas, pero no proveen detalles sobre los métodos de cálculo de T-CEPs o T-CELS. Tampoco se discute sobre la topología y posibles puntos extremos de un T-CEL.

Chobanov y col [8] reportan datos experimentales para sistemas del tipo $CO_2 + alcohol + líquido iónico hidrofóbico$. Para el caso de $CO_2 + metanol + [bmin]$ [PF6], los autores presentan proyecciones presión-temperatura de T-CELS entre otras líneas de equilibrio, pero no presentan una discusión sobre el comportamiento de las mismas.

Ulanova y col [9] reportan datos experimentales de T-CEPs para el sistema *etano + H₂O + 2-propanol* y realizan un ajuste de los mismos utilizando una ecuación cúbica de estado acoplada a una amplia variedad de reglas de mezclado. Los autores no proporcionan información sobre el procedimiento de cálculo.

A partir de los párrafos anteriores se concluye que el cómputo de T-CELS no fue descrito con suficiente detalle en la literatura. Además, parece ser que no todos los posibles tipos de T-CELS han sido identificados en los trabajos previos. Por otra parte, en tales trabajos, los rangos de presión y temperatura no son amplios.

En este capítulo se establecen los posibles “puntos extremos” donde una T-CEL puede originarse o terminar. En base a los puntos extremos entre los cuales una T-CEL existe, se establece una clasificación para dichas líneas. Así mismo, se desarrollan distintos procedimientos para iniciar el cálculo de una T-CEL desde los puntos extremos identificados para las mismas.

6.2 Tipos de “Ternary critical end lines” (T-CELS)

Como se mencionó en los párrafos anteriores, las T-CELS son líneas univariantes, que en general se originan o terminan en puntos invariantes (una excepción son las T-CELS tipo “lazo cerrado”, de las que se darán detalles más adelante). Dichos puntos pueden ser “puntos invariantes binarios”, o “puntos invariantes ternarios”. Por otra parte, una T-CEL que se origina en un punto invariante podría extenderse indefinidamente sin alcanzar punto extremo alguno (esto si no se considera la aparición de fases sólidas). Los tipos de puntos invariantes identificados en esta tesis donde una T-CEL puede tener origen o fin son los siguientes:

(i) “Binary critical end point” (B-CEP): En un B-CEP dos fases binarias coexisten en equilibrio: una fase crítica con una fase no crítica. La naturaleza del equilibrio en un B-CEP es idéntica a la que existe en un T-CEP, la diferencia se encuentra en el número de componentes presentes en el sistema. Un B-CEP es un extremo de una T-CEL.

(ii) “*Ternary critical end point of a four phase line*” (T-CEP-4PL): En un T-CEP-4PL tres fases coexisten en equilibrio, una fase crítica con dos fases no críticas. El T-CEP-4PL fue descrito con detalle en el capítulo 3 (sec. 3.2.6). Dicho punto es siempre un extremo de dos T-CELS, además el mismo T-CEP-4PL es un extremo de una línea ternaria tetrafásica. En conclusión en un T-CEP-4PL siempre convergen tres líneas univariantes simultáneamente, dos T-CELS y una T-4PL.

(iii) “*Ternary tricritical point*” (T-TCP): En un T-TCP tres fases no críticas en equilibrio se vuelven críticas simultáneamente. Dicho punto fue descrito en detalle en el capítulo 3 (sec. 3.2.7). Un T-TCP es extremo de dos T-CELS.

Tabla 6.1. Tipos de líneas críticas ternarias

Tipo	Se origina en el extremo:	Finaliza en el extremo:	Computada en esta tesis?	Ejemplo mostrado en figura:	Comportamiento encontrado en la bibliografía?
1	B-CEP	se extiende indefinidamente (hacia altas P, o baja T y baja P)	Si	T-CEL en Fig. 6.14	No
2	B-CEP	B-CEP	Si	T-CEL en Fig. 6.9	No
3	B-CEP	T-CEP-4PL	Si	T-CEL(g) , Figs 6.2, 6.3, 6.7 y 6.8	Refs [4] y [10]
4	T-CEP-4PL	se extiende indefinidamente (hacia altas P, o baja T y baja P)	Si	T-CEL(c,d,e) , Figs 6.1, 6.4 a 6.6	No
5	T-CEP-4PL	T-CEP-4PL	Si	T-CELS (f) , Figs. 6.4 a 6.6	No
6	T-CEP-4PL	T-TCP	Si	T-CELS (a,b,h,i), Figs 6.1 a 6.8	Ref [4]
7	T-TCP	T-TCP	No	-	posiblemente en ref [4]
8	B-CEP	T-TCP	Si	T-CEL(II), T-CEL(i), Figs 6.10 a 6.13	Ref. [2]
9	Lazo cerrado “closed loop”	Lazo cerrado “closed loop”	No	-	Ref. [11]
10	T-TCP	se extiende indefinidamente (hacia altas P, o baja T y baja P)	Si	T-CEL(I), Fig. 6.10	No

En esta tesis se definieron varios tipos de T-CELS, tal clasificación se basa en los puntos extremos desde los que una T-CEL se origina y/o finaliza, esto se detalla en la tabla 6.1 columnas 2da. y 3ra. Por otra parte, se computaron T-CELS de todos los tipos de la tabla 6.1, a excepción de los tipos 7 y 9 como puede verse en la ante última columna. Note que varios tipos de T-CELS computadas en esta tesis, no fueron halladas en la bibliografía disponible (última columna de la tabla 6.1).

6.3 Cálculo de “Ternary critical end lines” (T-CEL)

Para comenzar el cálculo de una T-CEL se requiere un primer T-CEP convergido. El sistema de ecuaciones para el cálculo de un T-CEP y las variables que describen dicho punto fueron descritos en el capítulo 3 (sec. 3.2.5). La información aportada por los puntos invariantes (extremos) detallados anteriormente (sec. 6.2) se puede utilizar para inicializar las variables que permitan calcular un primer T-CEP.

Así, en el cálculo de una T-CEL que se inicia en un B-CEP ya conocido, todas las variables de un T-CEP cercano al B-CEP, adquieren los valores que definen al B-CEP, excepto aquellas variables que están presentes en el T-CEP pero no en el B-CEP. Estas variables son las fracciones molares del componente “3” en la fase crítica y en la fase no crítica. Dichas fracciones molares se fijan en valores del orden de 10^{-5} . Sin embargo, es recomendable fijar la fracción molar del componente “3” en la fase crítica, y calcular la fracción molar del mismo componente en la fase no crítica, utilizando las expresiones que relacionan los coeficientes de fugacidad a dilución infinita (ecs. 4.1 y 4.2, cap. 4) para dicho componente en sendas fases con la relación de equilibrio, como fue detallado en el capítulo 4 (sec. 4.3.1). Finalmente las tres componentes del autovector \mathbf{u} asociado al auto-valor de menor valor absoluto λ , se calculan a partir de la matriz definida por la ecuación (3.10), del capítulo 3 (sec. 3.2.4). Así se completa la inicialización del primer T-CEP. La variable especificada en el cálculo del primer T-CEP debe ser la fracción molar del componente “3” en la fase crítica. La dirección en la que avanza el cálculo está dado por el signo de la variable ΔS_{Spec_Old} (ec. A.3-3, apéndice A.3), en este caso el signo de dicha variable debe ser positivo. Se debe tener en cuenta que si se parte desde

un B-CEP, entonces la fracción molar del componente infinitamente diluido (compuesto 3) en ambas fases debe ir en aumento, conforme se avanza en el cómputo de la T-CEL.

Si el cálculo de una T-CEL se inicia en un T-CEP-4PL entonces todas las variables que definen al T-CEP están presentes en el T-CEP-4PL y sus valores son conocidos (incluso el autovector \mathbf{u} y su auto-valor asociado). Un T-CEP-4PL tiene información para inicializar el cálculo de dos T-CEPs. Se debe recordar que en un T-CEP-4PL existen dos fases no críticas (se distinguirán como fase no crítica “A” y fase no crítica “B”) en equilibrio con una fase crítica. Si se combina una de las fases no críticas (p. ej. fase no crítica “A”) presentes en el T-CEP-4PL con la fase crítica, esta combinación ya es un primer T-CEP convergido, luego es posible construir la T-CEL completa aplicando el método de continuación numérica implementado. Si se combina la segunda fase no crítica (fase no crítica “B”) con la fase crítica del T-CEP-4PL, se tiene un nuevo primer T-CEP distinto al anterior, de esta manera es posible construir una nueva T-CEL. En conclusión, desde un T-CEP-4PL siempre es posible calcular dos T-CELS. La variable especificada para el cálculo de este primer T-CEP puede ser o la presión o la temperatura. Se debe tener en cuenta que el cálculo de la T-CEL que nace en el T-CEP-4PL, puede iniciarse en dos sentidos opuestos según el signo de la variable especificada. Uno de estos sentidos dará una T-CEL inestable. Esto se detecta aplicando el test de estabilidad descrito en el apéndice A.4 (ec. A.4-1, apéndice A.4) a cada T-CEP calculado. En caso de que el cálculo se inicie valorasen el sentido de T-CEPs inestables, se debe modificar el signo de la variable ΔS_{Spec_Old} (ec. A.3-3, apéndice A.3).

Hasta el momento no se ha desarrollado un procedimiento que permita converger un primer T-CEP iniciando el cálculo de una T-CEL desde el T-TCP. A un T-TCP convergen dos T-CELS. En la sección 6.4 se darán detalles sobre como calcular, en una forma alternativa, las dos T-CELS que terminan en un T-TCP.

Durante el cómputo de una T-CEL se monitorea el comportamiento de cada T-CEP convergido. Si se detectada que la T-CEL calculada ha alcanzado alguno de los “puntos extremos” anteriormente detallados, o que la T-CEL se extiende indefinidamente, entonces el cálculo de la misma se da por finalizado. Las siguientes son posibles situaciones que determinan que el cálculo de una T-CEL ha finalizado:

(a) Si, a lo largo de una T-CEL, la diferencia entre los volúmenes molares de ambas fases tiende a cero, y simultáneamente las diferencias entre las fracciones molares de los componentes en las dos fases tienden a cero, se ha alcanzado un T-TCP. En tal caso el cálculo de la T-CEL se da por finalizado.

(b) Si, a lo largo de la T-CEL, la fracción molar de uno de los componentes de la mezcla ternaria tiende a cero en ambas fases en equilibrio, entonces se ha alcanzado un B-CEP, y el cálculo se da por finalizado.

(c) Si las fases en equilibrio de un punto de la T-CEL se vuelven globalmente inestable, por la aparición de una nueva fase, siendo el T-CEP previo globalmente estable, la T-CEL ha alcanzado un T-CEP-4PL. Esto determina el fin del cálculo de la T-CEL.

(d) Si, mientras se computa una T-CEL, ninguna de las situaciones detalladas en (a, b, c) se presenta, y la presión adquiere un valor que está por encima de cierta cota (generalmente 2000 bar), o la temperatura se vuelve menor que cierta cota (generalmente unas diez veces menor que la mínima temperatura crítica entre las de los tres componentes puros del sistema ternario), entonces el cálculo de la T-CEL se da por terminado.

6.4 Resultados

Se computaron diferentes tipos de T-CELS para el sistema ternario *etano + propano + n-icosano* (sistema “I”) y *CO₂ + H₂O + 2-propanol* (sistema “II”). La ecuación de estado utilizada es la SRK [7] acoplada a reglas cuadráticas de mezclado. Los valores de los parámetros de interacción usados en el cálculo son dados en la tabla 6.2, junto con el comportamiento predicho por dichos parámetros para cada uno de los sub-sistemas binarios. Esta última información fue obtenida siguiendo los procedimientos de la referencia [12]. Además, los parámetros de la referencia [13] en la tabla 6.2 fueron usados en dicha referencia pero con la ecuación de estado PR (Peng-Robinson) [5]. Los parámetros de componente puro, como la temperatura crítica, la presión crítica y el factor acéntrico fueron obtenidos de la base de datos DIPPR [14].

Tabla 6.2.

Parámetros de interacción usados con SRK-EOS [7]

Sistema binario	Parámetro de interacción atractivo (k_{ij})	Parámetro de interacción repulsivo (l_{ij})	Referencia	Tipo de comportamiento de fase predicho por SRK [7]
$CO_2 + H_2O$	-0.053	0.0	[13]	III
$CO_2 + 2\text{-propanol}$	0.017	0.0	[13]	II
$H_2O + 2\text{-propanol}$	-0.207	0.0	[13]	I
<i>etano + propano</i>	0.0616	0.0916	[2]	I
<i>etano + n-eicosano</i>	0.0263	0.0189	[2]	IV
<i>propano + n-eicosano</i>	0.0114	0.0086	[2]	II

El sistema “I” y el sistema “II” difieren en el origen de su “no-idealidad”. El sistema “I” esta conformado por componentes no polares, mientras que el sistema “II” contiene dos componentes polares (*2-propanol* y H_2O) capaces de formar puentes hidrógeno. La no idealidad está dada en el sistema “I” por las diferencias en el tamaño de las moléculas, mientras que en el sistema “II” la no idealidad se debe principalmente a la diferencias en las interacciones energéticas entre sus componentes. Para el sistema “I” es sabido que tiene un comportamiento experimental de fases relativamente simple [2]. En contraste, el sistema “II” tiene un comportamiento experimental altamente complejo, como se muestra en la página 188 de la referencia [4]. Note que el objetivo en este capítulo es el cómputo de las diferentes T-CELS detalladas en la tabla 6.1, más que la reproducción de datos experimentales.

La figura 6.1 presenta varias T-CELS calculadas en esta tesis para el sistema $CO_2 + H_2O + 2\text{-propanol}$ en amplios rangos de presión y temperatura usando el modelo y los parámetros de interacción de la tabla 6.2. Las T-CELS se identifican con las letras “a”, “b”, “c”, etc. En la figura 6.1 pueden observarse varios tipos de T-CELS listadas en la tabla 6.1. La T-CEL (e) se origina en el T-CEP-4PL a baja temperatura y baja presión y se extiende a altas presiones. Las T-CELS (c) y (d) se originan también, cada una, en un T-CEP-4PL de temperatura intermedia. Estas líneas [T-CELS (e, c y d)] son globalmente estables en el universo del modelo donde solo existen fases fluidas. Las temperaturas de fusión de los compuestos puros para el sistema de la figura 6.1 son: 216.6 K para el CO_2 ; 273.1 K para el H_2O y 185.3 K para el *2-propanol*. Las líneas

mostradas a bajas temperaturas podrían ser inestables por la aparición de una fase sólida, pero en esta tesis no se tienen en cuenta los equilibrios con presencia de fases sólidas. Finalmente a temperaturas más elevadas pueden verse la T-CEL (a) y (b) que serán consideradas en mayor detalle en figuras posteriores.

En la figura 6.2, entre otras T-CELS, se muestra la T-CEL (g), ésta fue computada iniciando el cálculo en el B-CEP del sistema $CO_2 + H_2O$. La T-CEL (g) finaliza en un T-CEP-4PL. El comportamiento de dicha línea en la proyección presión-temperatura es bastante lineal, pero este no es necesariamente el caso si se consideran proyecciones sobre planos distintos al plano PT, un ejemplo es la proyección presión-volumen molar de las figuras 6.7 y 6.8.

En la figura 6.3 se observan las T-CELS (h) e (i). La T-CEL (h) conecta un T-CEP-4PL con el T-TCP ambos mostrados en dicha figura. Para computar la T-CEL (h), se inicia el cálculo en el T-CEP-4PL y finaliza cuando las dos fases en equilibrio en la T-CEL (h) se vuelven idénticas, esto indica que se ha alcanzado un T-TCP y el cálculo se detiene.

Por el momento no se ha desarrollado un procedimiento para iniciar el cálculo de una T-CEL desde un T-TCP. Consecuentemente, para computar la T-CEL (i) se debe hallar un camino que lleve a completar el cálculo de dicha línea sin partir del T-TCP. En este caso el procedimiento aplicado fue, primero computar la línea tetrafásica ternaria, esto permite computar el T-CEP-4PL de baja presión en la figura 6.3. Desde este T-CEP-4PL es posible calcular la T-CEL(i) que finaliza, junto a la T-CEL (h), en el T-TCP. Este procedimiento es efectivo en este caso particular, aunque no siempre es posible llevarlo a cabo, como se mostrará para algunos sistemas del capítulo 7.

Por tal motivo, es deseable contar con un procedimiento general para calcular la “segunda T-CEL” que tiene como extremo a un T-TCP. El T-TCP en esta tesis siempre es alcanzado a través de una “primera T-CEL”, como es el caso de la T-CEL (h) de la figura 6.3, la T-CEL(i) que alcanza el T-TCP (o que se inicia en dicho punto) es la que se denomina “segunda T-CEL” . La 1er-T-CEL y la 2da-T-CEL son parte de una superficie trifásica ternaria (T-3PS), y ambas T-CELS son el límite de dicha superficie. Para encontrar la 2da-T-CEL, se propone tomar un T-CEP de la 1er-T-CEL próximo al T-TCP y calcular desde tal punto una T-3PL a temperatura constante (fig. 6.3’)

siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 4 (sec. 4.3.3). Dicha T-3PL podría encontrar en su camino a la 2da-T-CEL, esto será detectado si dos de las tres fases en equilibrio de la T-3PL se vuelven críticas. Si la presión de la T-3PL a temperatura constante supera la presión del T-TCP (en no más de 1 bar) sin hallar la 2da-T-CEL, entonces el cálculo se detiene y se cambia la ecuación de corte de una de temperatura a otra de presión constante. Desde el último T-3PP calculado a temperatura constante se inicia el cálculo de la T-3PL a presión constante (fig. 6.3'), nuevamente se monitorea si dos de las tres fases de la T-3PL se vuelven críticas, lo que indicaría que se ha encontrado un punto (T-CEP) de la 2da-T-CEL, esto ocurre para la T-3PL a presión constante de la figura 6.3'. Como regla general, la segunda T-3PL calculada siempre debería encontrar un T-CEP pero esto podría no cumplirse estrictamente. En caso de no encontrarse un T-CEP, el cálculo de la segunda T-3PL se detiene cuando la temperatura del último T-3PP calculado excede la temperatura del T-TCP en una medida pre-establecida. Luego se inicia el cálculo de una tercera T-3PL a temperatura constante pero en el sentido contrario al de la primer T-3PL calculada a temperatura constante, en definitiva, y en caso de que sea necesario, se deben calcular cuatro T-3PLs, dos a temperatura constante y dos a presión constante. La dirección que debe adoptar el cálculo debe ser tal que las T-3PLs rodeen al T-TCP. Habiendo encontrado un T-CEP de la 2da-T-CEL puede completarse el cálculo de la misma desde este punto. El cálculo se ejecuta en ambos sentidos para que la T-CEL quede completa, aunque el tramo que va desde el T-CEP hallado hasta el T-TCP, será muy corto por su proximidad al T-TCP.

En la figura 6.3 varias T-CEL están concentradas en rangos de presión y temperatura bastante estrechos. Además, en la proyección presión-temperatura de la figura 6.3, hay una intersección entre la T-CEL(g) y la T-CEL(a). Esta característica podría llevar a saltos indeseados desde una T-CEL a otra mientras una de ellas está siendo calculada. La probabilidad de que esto ocurra es minimizada por la utilización del método de continuación numérico implementado.

Desde el T-CEP-4PL de más baja temperatura de la figura 6.3, se inicia el cálculo de la T-CEL (a), la cual finaliza cuando el T-TCP de más alta presión y temperatura (figura 6.1) es alcanzado. Desde este T-TCP se origina una segunda T-CEL, la T-CEL (b) [fig. 6.4], la cual como en el caso de la T-CEL(i) (fig. 6.3) no puede ser computada desde el T-TCP. Para computar dicha línea se puede seguir el procedimiento general descrito

anteriormente. Pero dado que la estrategia antes descrita no estaba desarrollada al momento de llevar adelante estos cálculos, el procedimiento para calcular la T-CEL(b) fue distinto. Se computó una T-3PL a presión constante hasta encontrar un punto de la T-CEL(b), dicha T-3PL corresponde a la T-3PL (I) de la figura 6.1 en el capítulo 4. A partir del T-CEP encontrado como punto terminal de la T-3PL computada se construye la T-CEL (b), en los dos sentidos hasta completarla. A presiones mayores que la del T-CEP hallado, la T-CEL (b) finaliza en el T-TCP. Mientras que a presiones menores que la del T-CEP hallado la T-CEL (b) finaliza cuando alcanza un T-CEP-4PL (figura 6.4).

La figura 6.4 muestra, entre otras T-CELS, las T-CELS (c, d) que se originan en los correspondientes T-CEP-4PL, a baja presión. Las mismas T-CELS pueden verse en la figura 6.5. Note que tanto la figura 6.4 como la figura 6.5 tienen una escala logarítmica en el eje vertical. En la figura 6.4 dichas T-CELS se extienden a altas presiones, esto también puede observarse en la figura 6.1. El cálculo de ambas T-CELS finaliza cuando un T-CEP calculado supera un valor máximo de presión establecido. La figura 6.5 muestra que en el T-CEP-4PL del que nace la T-CEL (c) nace la T-CEL (f).

La figura 6.6 muestra que el punto extremo izquierdo de la T-CEL (f) es también un T-CEP-4PL de muy baja temperatura y extremadamente baja presión. Seguramente estos objetos termodinámicos son meta-estables con respecto a equilibrios con presencia de fases sólidas.

Note que, en la figura 6.6, en el T-CEP-4PL de mínima presión se origina una T-4PL que en este caso no es mostrada. Tal T-4PL termina en otro T-CEP-4PL que tampoco es mostrado, el mapa característico completo para este sistema es mostrado en el capítulo 7.

Las figuras 6.7 y 6.8 muestran para el sistema $CO_2 + H_2O + 2-propanol$, proyecciones de temperatura-volumen molar de las T-CELS (a), (g), (h) e (i) [ver fig. 6.2]. La figura 6.8, es una ampliación de la figura 6.7. Note que para mayor claridad, la T-CEL (b) no es mostrada en las figura 6.7 y 6.8. En la proyección temperatura-volumen molar una T-CEL presenta dos líneas, una correspondiente a la fase crítica y una correspondiente a la fase no crítica. En la figura 6.7, se observa que la T-CEL (g) se inicia en un B-CEP hasta llegar a un T-CEP-4PL de mayor temperatura. La rama derecha de la T-CEL (g)

corresponde a la fase crítica, dado que la misma se inicia en la fase crítica del B-CEP. En la figura 6.8 se muestra el resto de las T-CELS en un rango de temperatura más estrecho, también se muestran la T-4PL que une los dos T-CEP-4PL, y un T-TCP. Las dos ramas de la T-CEL(a) llegan al T-TCP de más alta presión, no mostrado en la figura 6.8.

La figura 6.9 muestra para el sistema *etano +propano + n-eicosano* la T-CEL que conecta los B-CEPs de los sub-sistemas binarios *etano + n-eicosano* y *propano + n-eicosano*. Ambos B-CEPs son extremos de sendas líneas críticas binarias de naturaleza líquido-líquido. Las líneas binarias fueron calculadas según la referencia [12]. En la figura 6.9 queda claro que la T-CEL calculada tiene un comportamiento altamente no lineal. Ésta presenta un mínimo local en temperatura, los métodos de continuación numérica como los usados en esta tesis están especialmente preparados para enfrentar situaciones como estas, los cuales evitan que el cálculo de la línea sea abortado debido a una mala especificación de variables.

Igualmente que para el sistema anteriormente discutido, en el sistema *etano +propano + n-eicosano* se realizaron cálculos de objetos termodinámicos posiblemente meta-estables con respecto a la aparición de fases sólidas. Los puntos de fusión de los compuestos puros son: para el etano 90.4 K; para el propano 85.5 K y para el n-eicosano de 309.6 K.

La figura 6.10 muestra una proyección presión-temperatura para el sistema $CO_2 + H_2O + 2-propanol$. Los parámetros de interacción de los sub-sistemas binarios no corresponden a los mostrados en la tabla 6.2. En este caso los parámetros de interacción utilizados son los de la leyenda al pie de la figura 6.10, y corresponden a la referencia [4]. Con estos parámetros el tipo de comportamiento [1, 12] para cada sub-sistema es: tipo “III” para el $CO_2 + H_2O$, tipo “II” para el $CO_2 + 2-propanol$, y tipo “I” para el $H_2O + 2-propanol$. El mapa característico completo para este sistema, que resulta de los cálculos utilizando los parámetros de interacción de la fig. 6.10, se muestra en el capítulo 7. En la figura 6.10 se observa la T-CEL (II) la cual se inicia en el B-CEP del sistema $H_2O + 2-propanol$, y finaliza en un T-TCP, desde el T-TCP se inicia la segunda T-CEL (II) la cual se extiende hacia altas presiones.

La figura 6.11 muestra una proyección presión-temperatura para el sistema *etano + propano + n-eicosano*. La T-CELS (i) y la T-CEL (ii) comienzan en sendos B-CEPs del sistema binario *etano + n-eicosano*. Ambas T-CELS se encuentran en un T-TCP. La figura 6.12, ampliación de 6.11, muestra más claramente la línea crítica binaria que va desde el punto crítico del *etano* a un B-CEP de *etano + n-eicosano*, a aproximadamente 306.5 K. Las T-CELS (i) e (ii) coinciden cualitativamente y cuantitativamente con las calculadas por Gregorowicz y de Loos [2].

La figura 6.13 muestra una proyección presión-volumen molar para las T-CELS (i) e (ii), esta proyección no es mostrada en la referencia [2]. La línea punteada de la figura 6.13 es la línea trifásica binaria (B-3PL) que va entre los dos B-CEPs. En cada uno de los B-CEPs dos fases de la B-3PL se vuelven críticas quedando en equilibrio con una fase no crítica. En el B-CEP de menor presión (fig. 6.13), la fase crítica es la que tiene un volumen molar de aproximadamente 0.1 l/mol, y la fase no crítica es la que tiene un volumen molar de aproximadamente 0.3 l/mol. Para el B-CEP de mayor presión, la fase crítica es la que tiene un volumen molar alrededor de 0.17 l/mol y la fase no crítica de alrededor de 0.12 l/mol. Desde cada par de fases (una para cada B-CEP) se inician las ramas de una T-CEL. Las cuatro ramas se encuentran en el T-TCP.

La figura 6.14 muestra una proyección presión temperatura para una T-CEL del sistema *etano + propano + 1-propanol*. La ecuación utilizada para el cálculo fue SRK con los parámetros de interacción que se muestran al pie de la figura. Esta T-CEL nace en un B-CEP del sub-sistema binario *etano + 1-propanol* y se extiende monótonamente hacia bajas presiones y bajas temperaturas acompañando a la B-3PL que se inicia en el mismo B-CEP.

La figura 6.15 muestra una proyección temperatura-volumen molar para la misma T-CEL. Aquí se observan la rama crítica de la T-CEL que nace en la fase crítica del B-CEP (volumen molar de aproximadamente 0.1 l/mol) y se extiende hacia bajas temperaturas. También se observa la rama no crítica ternaria que se inicia en la fase no crítica del B-CEP (volumen molar aproximadamente igual a 0.2 l/mol).

6. 5 Conclusiones

Como se mencionó en el capítulo 4 las T-CELS son límites posibles de las superficies trifásicas ternarias, por tanto, es importante contar con un procedimiento de cálculo robusto para computar T-CELS completas que siempre funcione, independientemente del nivel de complejidad del comportamiento que este tipo de líneas pueda presentar. El método de continuación implementado resultó satisfactorio incluso en casos donde el comportamiento de la T-CEL era altamente no lineal (fig. 6.9).

Los cálculos se realizaron cubriendo amplios rangos de presión y temperatura. Se propusieron caminos sistemáticos para iniciar el cálculo de las distintas T-CELS. También se debe resaltar la importancia de la utilización de variables escaladas, lo cual permitió explorar regiones donde la presión era extremadamente baja (fig. 6.6).

Se caracterizaron las distintas T-CEL que pueden ser halladas en un equilibrio fluido para un sistema ternario. Esta caracterización (tabla 6.1) fue hecha en base a los puntos extremos entre los que una T-CELS puede existir. Además se computaron distintos tipos de T-CELS que no se han hallado en la bibliografía disponible.

Por otra parte los amplios rangos de presión y temperatura en los que se llevaron a cabo los cálculos, muestran que ciertos sistemas, como el de la figura 6.1, pueden presentar un gran número de T-CELS, ello implica que el comportamiento de equilibrio de fases fluidas puede ser altamente complejo.

Se computaron T-CELS tipo 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 y 10 (ver tabla 6.1). Los aquí efectuados sugieren la posibilidad de T-CEL con topologías no reportadas en la literatura, y dado que el modelo termodinámico usado fue relativamente simple (SRK-EOS [7]), no se descarta la posibilidad de que alguna de las nuevas topologías reportadas aquí, sean observadas experimentalmente en el futuro. No se encontró el comportamiento tipo 7 (tabla 6.1), el cual aparentemente aparece en la referencia[4] . El comportamiento tipo “closed loop” es un caso especial que no fue tenido en cuenta en los cálculos.

Finalmente, podrían existir T-CELS de tipos no listadas en la tabla 6.1. Además tipos de T-CELS diferentes a las de la tabla 6.1 podrían existir para una ecuación de estado diferente a la SRK (usada aquí).

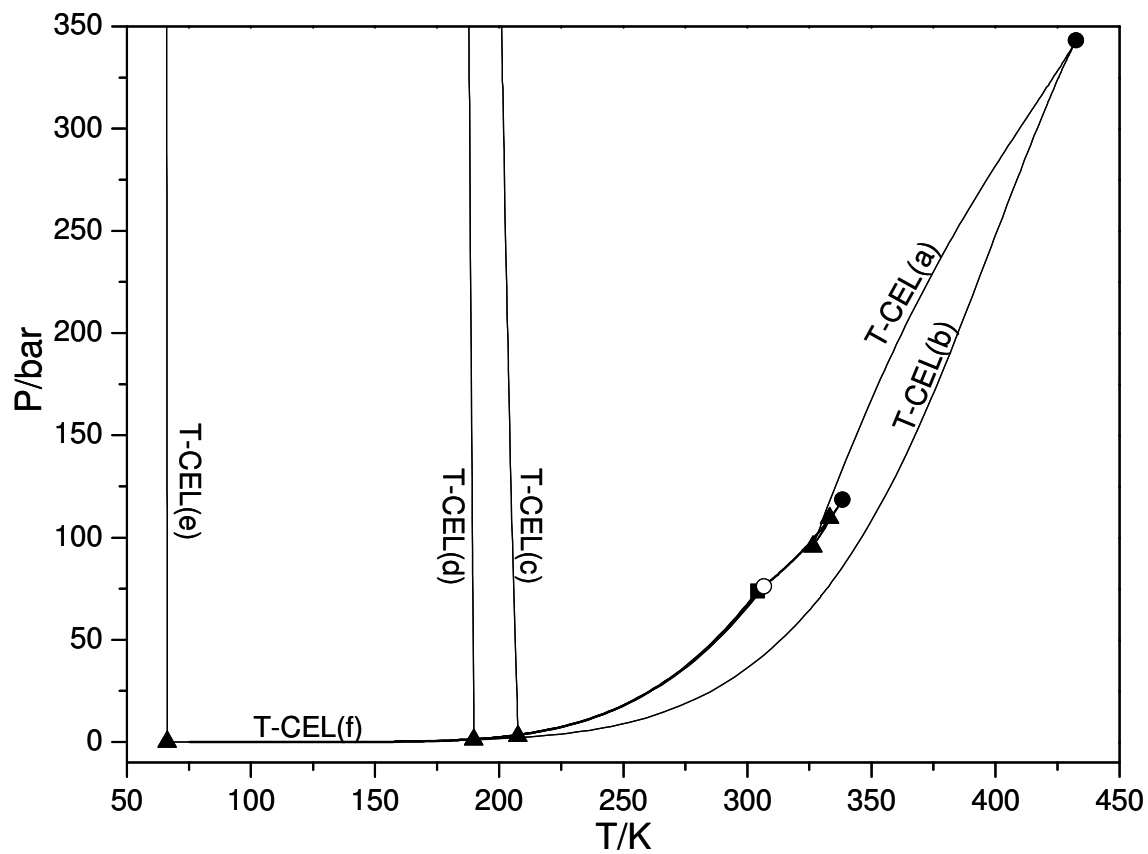


Figura 6.1. Proyección presión-temperatura de líneas univariantes calculadas para el sistema $CO_2 + H_2O + 2\text{-propanol}$. Cuadrado: Punto crítico del CO_2 (P-CP). Círculo vacío: Punto crítico terminal del sub-sistema binario $CO_2 + H_2O$ (B-CEP). Triángulo: Punto crítico terminal de una línea tetrafásica ternaria (T-CEP-4PL). Círculo lleno: Punto tricrítico ternario (T-TCP). Las letras (a) hasta (f) son usadas para distinguir entre las distintas T-CELS discutidas en el texto. Modelo SRK-EOS.

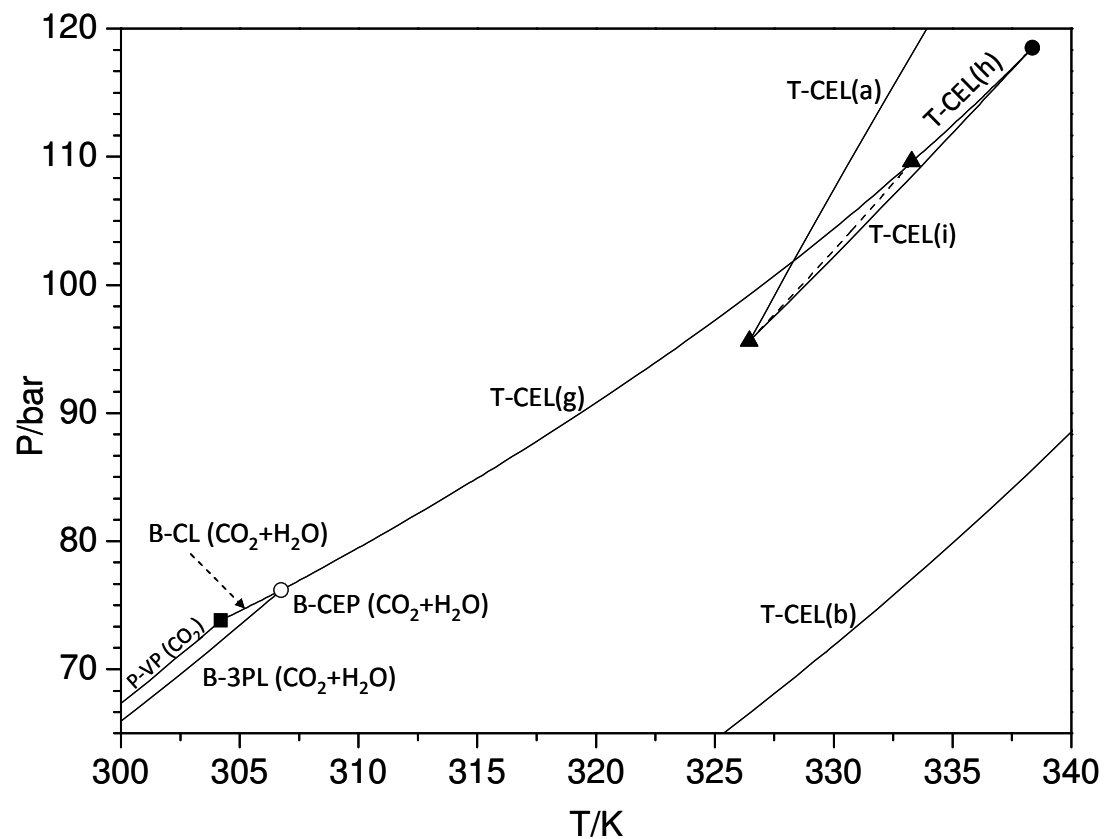


Figura 6.2. (ampliación de la fig. 6.1). Proyección presión-temperatura de líneas univariantes calculadas para el sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{-propanol}$. Cuadrado: Punto crítico del CO_2 (P-CP). Círculo vacío: Punto crítico terminal del sub-sistema binario $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (B-CEP). Triángulo: Punto crítico terminal de una línea tetrafásica ternaria (T-CEP-4PL). Círculo lleno: Punto tricrítico ternario (T-TCP). Línea de guiones: Línea tetrafásica ternaria (T-4PL). Las letras (a), (b), (g), (h) y (i) son usadas para distinguir entre las distintas T-CELS discutidas en el texto. Modelo SRK-EOS.

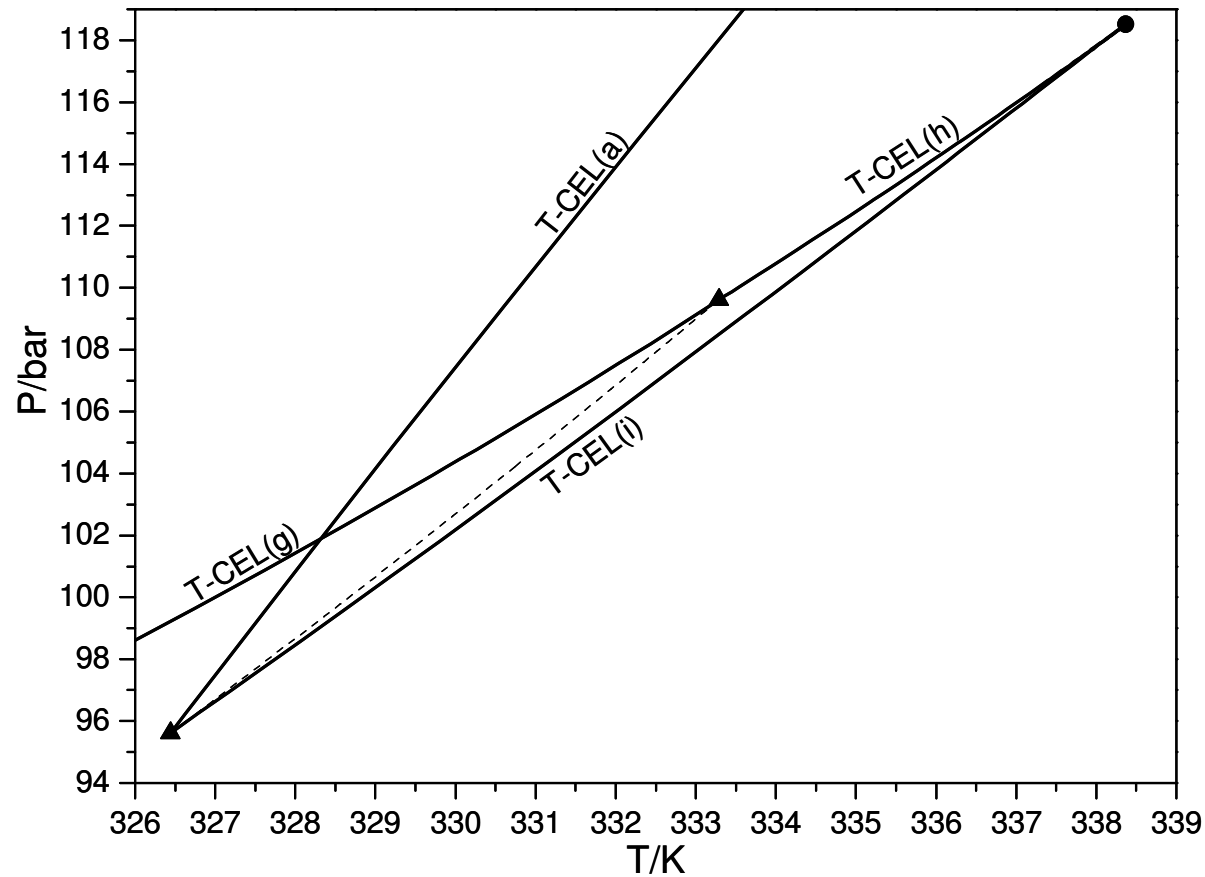


Figura 6.3. (ampliación de la fig. 6.2). Proyección presión-temperatura de líneas univariantes calculadas para el sistema $CO_2 + H_2O + 2\text{-propanol}$. Triángulo: Punto crítico terminal de una línea tetrafásica ternaria (T-CEP-4PL). Círculo lleno: Punto tricrítico ternario (T-TCP). Línea de guiones: Línea tetrafásica ternaria (T-4PL). Las letras (a), (g), (h) y (i) son usadas para distinguir entre las distintas T-CELS discutidas en el texto. Modelo SRK-EOS.

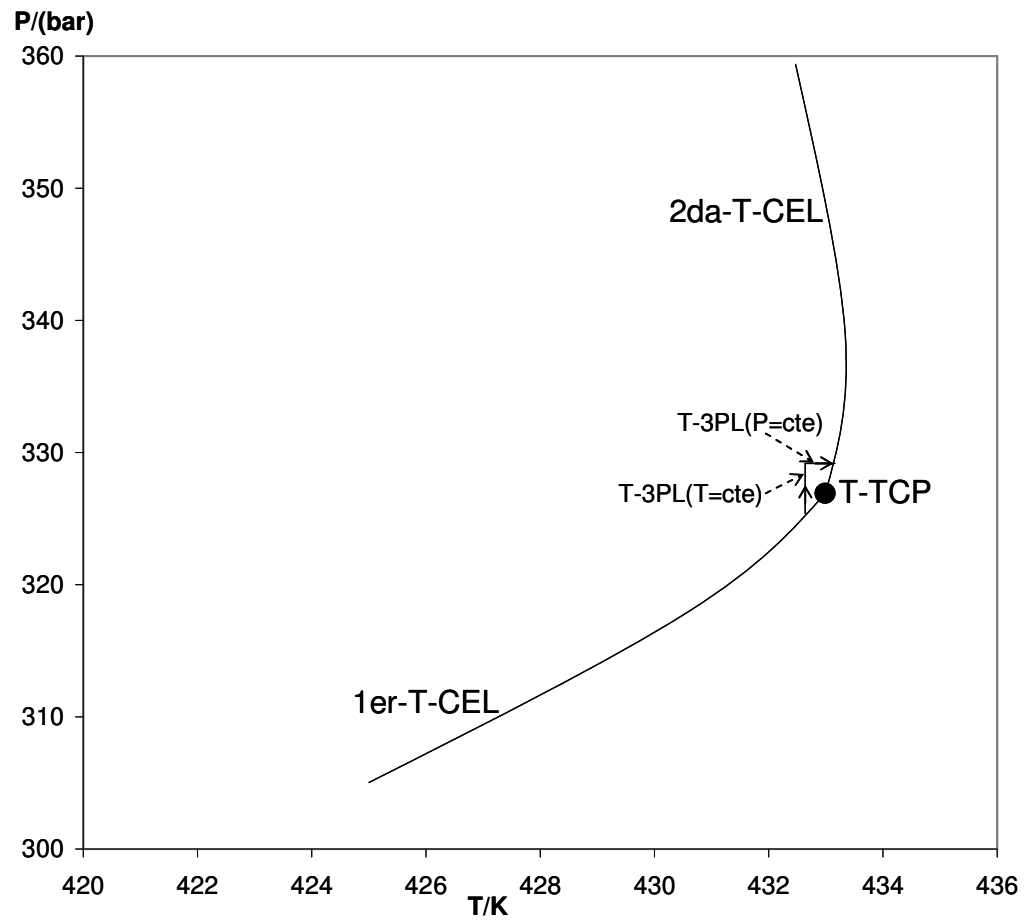


Figura 6.3'. Diagrama cualitativo de una proyección presión-temperatura de dos líneas trifásicas ternarias, de dos líneas críticas terminales y de un punto tricrítico. Esquema del camino seguido para hallar la 2da-T-CEL a partir del cálculo de dos T-3PLs.

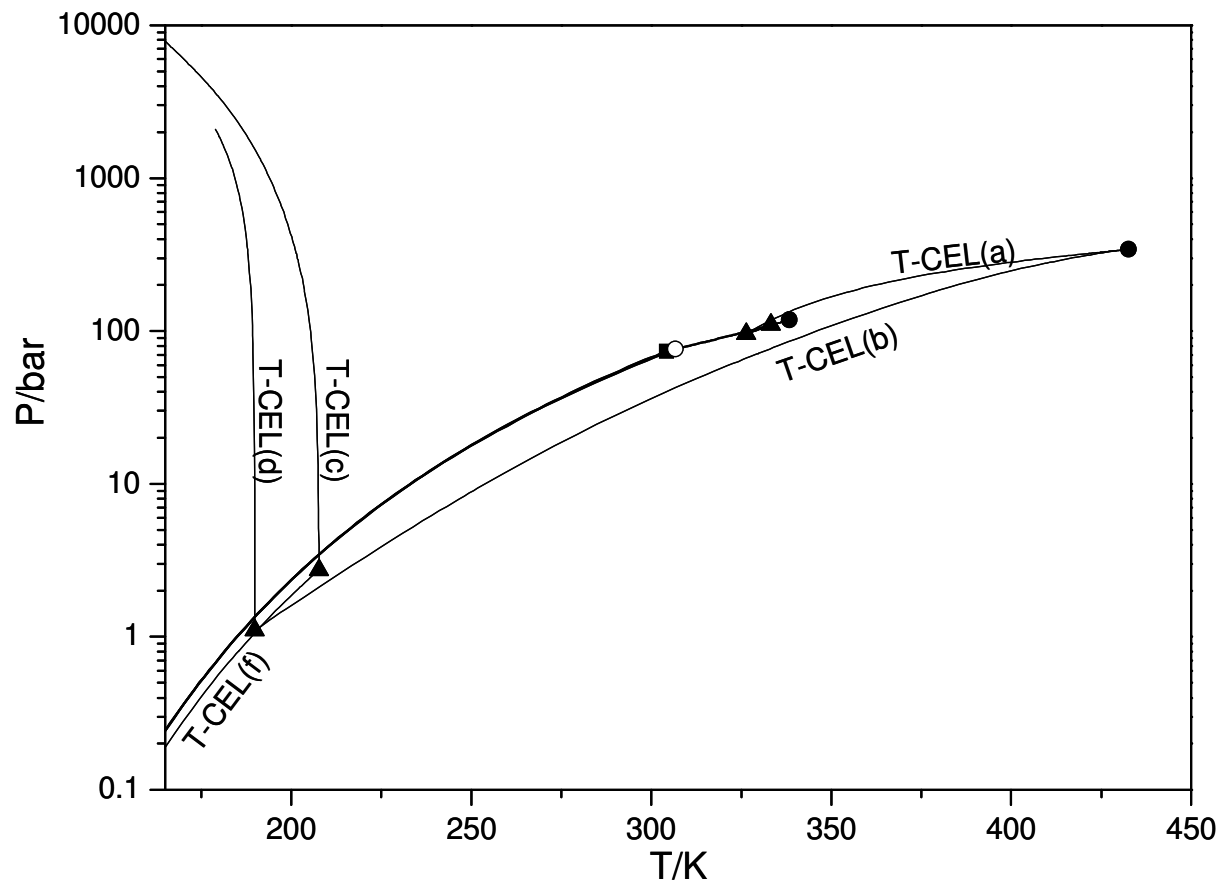


Figura 6.4. Proyección presión (escala logarítmica)-temperatura de líneas univariantes calculadas para el sistema $CO_2 + H_2O + 2\text{-propanol}$. Cuadrado: Punto crítico del CO_2 (P-CP). Círculo vacío: Punto crítico terminal del sub-sistema binario $CO_2 + H_2O$ (B-CEP). Triángulo: Punto crítico terminal de una línea tetrafásica ternaria (T-CEP-4PL). Círculo lleno: Punto tricrítico ternario (T-TCP). Las letras (a)-(d) y (f) son usadas para distinguir entre las distintas T-CELS discutidas en el texto. Modelo SRK-EOS.

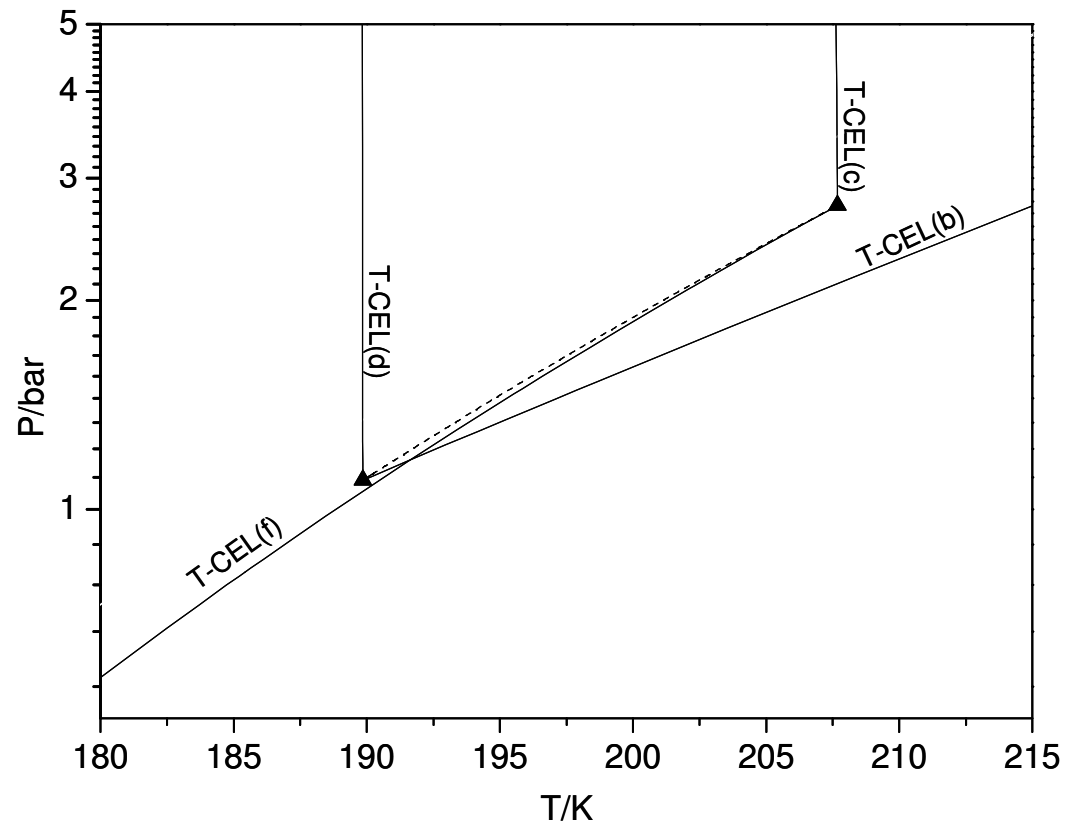


Figura 6.5. (ampliación de la fig. 6.1) Proyección presión (escala logarítmica)-temperatura de líneas univariantes calculadas para el sistema $CO_2 + H_2O + 2\text{-propanol}$. Triángulo: Punto crítico terminal de una línea tetrafásica (T-CEP-4PL). Línea de guiones: Línea tetrafásica ternaria (T-4PL). Las letras (b), (c), (d) y (f) son usadas para distinguir entre las distintas T-CELS discutidas en el texto. Modelo SRK-EOS.

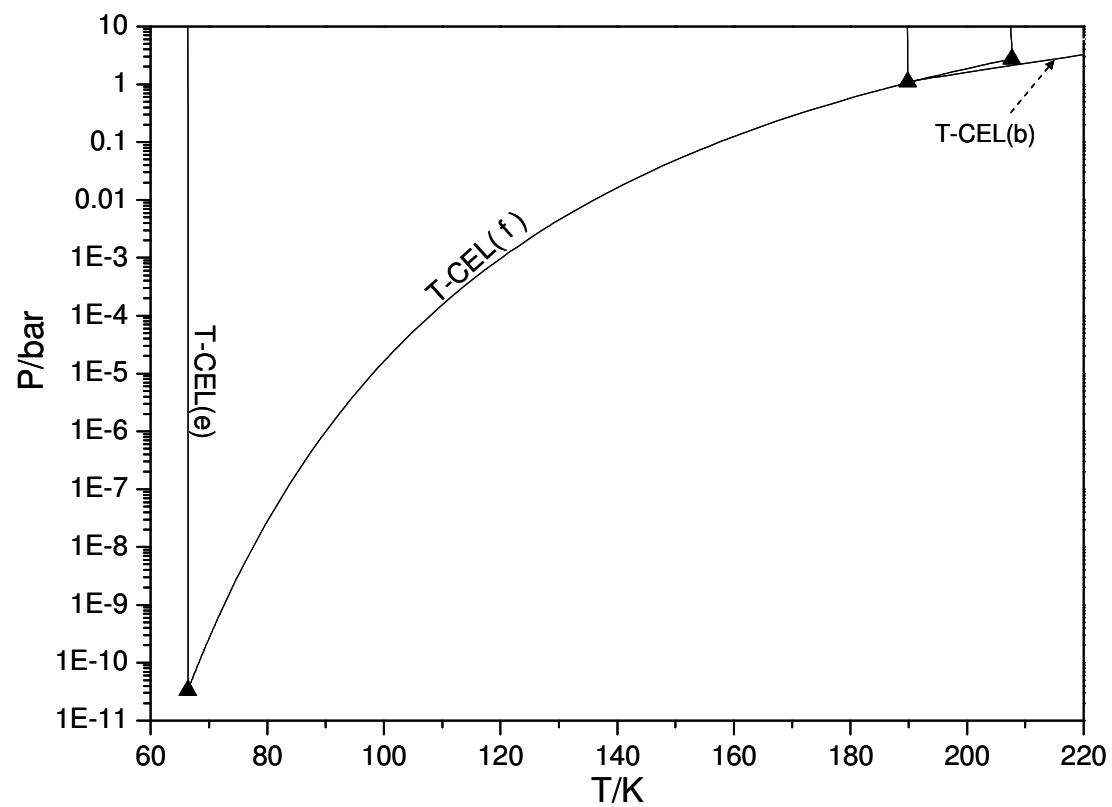


Figura 6.6. (ampliación de la fig. 6.1) Proyección presión (escala logarítmica)-temperatura de líneas univariantes calculadas para el sistema $CO_2 + H_2O + 2\text{-propanol}$. Triángulo: Punto crítico terminal de una línea tetrafásica (T-CEP-4PL). Las letras (b), (e) y (f) son usadas para distinguir entre las distintas T-CELs discutidas en el texto. Modelo SRK-EOS.

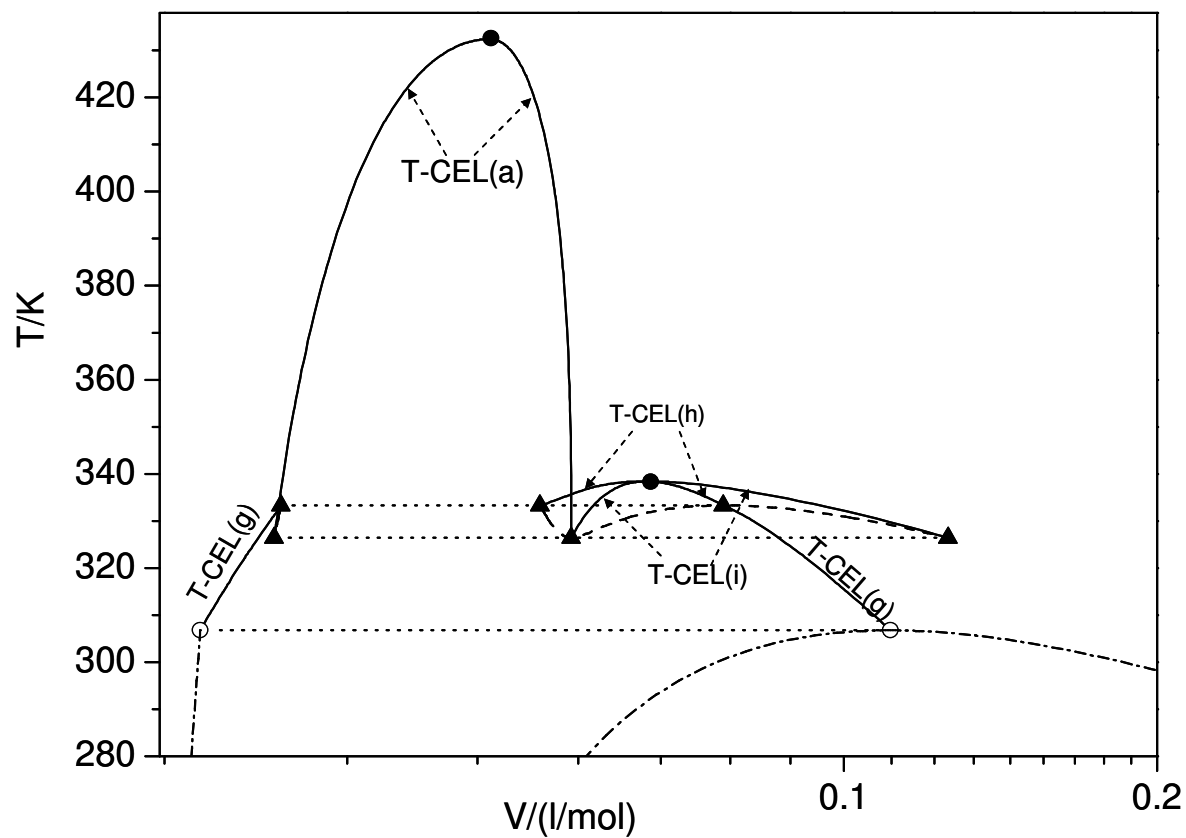


Figura 6.7. Proyección temperatura-volumen molar de líneas univariantes calculadas para el sistema $CO_2 + H_2O + 2\text{-propanol}$. Círculo vacío: Una fase del punto crítico terminal del sub-sistema binario $CO_2 + H_2O$ (B-CEP). Triángulo: Una fase del punto crítico terminal de una línea tetrafásica ternaria (T-CEP-4PL). Círculo lleno: Punto tricrítico ternario (T-TCP). Línea de guiones: Línea tetrafásica ternaria (T-4PL). Línea guión-punto: Línea trifásica binaria B-3PL. Líneas horizontales de puntos: Líneas auxiliares para facilitar la visualización. Las letras (a), (g), (h) y (i) son usadas para distinguir entre las distintas T-CELS discutidas en el texto. Modelo SRK-EOS.

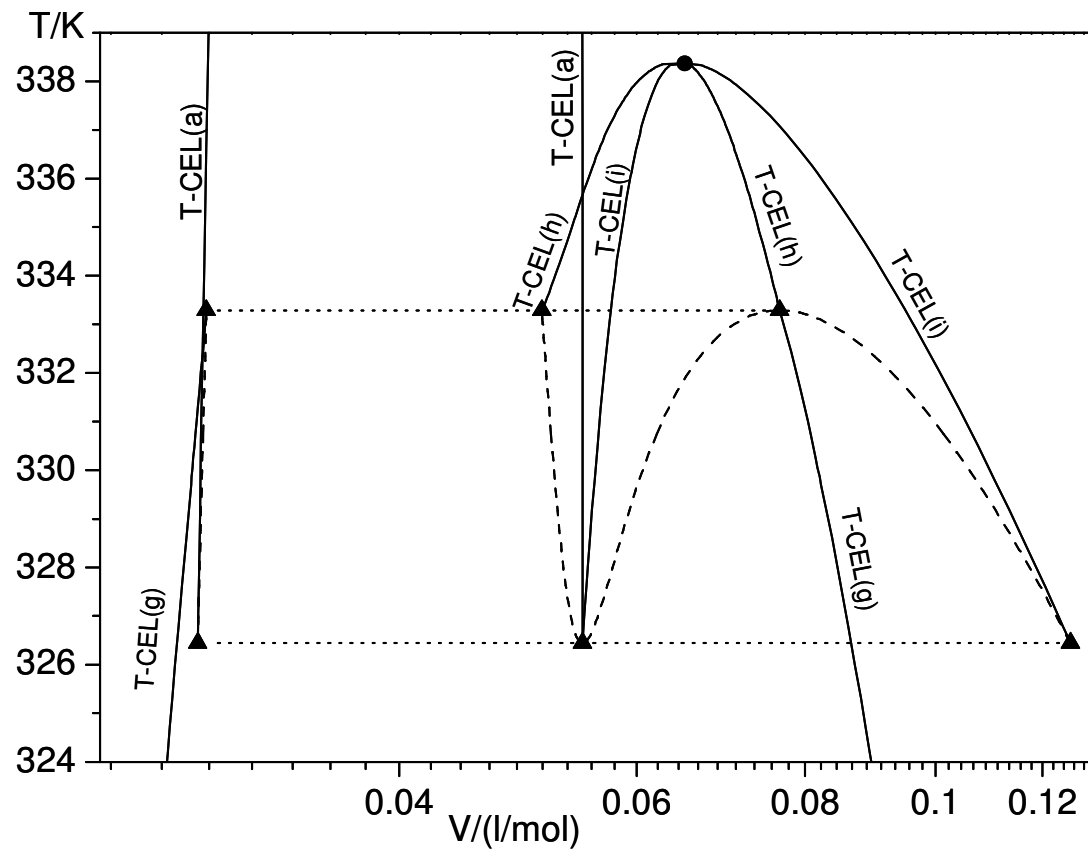


Figura 6.8. (ampliación de la fig. 6.7) Proyección temperatura-volumen molar de líneas univariantes calculadas para el sistema $CO_2 + H_2O + 2\text{-propanol}$. Triángulo: Una fase del punto crítico terminal de una línea tetrafásica ternaria (T-CEP-4PL). Círculo lleno: Punto tricrítico ternario (T-TCP). Línea de guiones: Línea tetrafásica ternaria (T-4PL). Líneas horizontales de puntos: Líneas auxiliares para facilitar la visualización. Las letras (a), (g), (h) y (i) son usadas para distinguir entre las distintas T-CELS discutidas en el texto. Modelo SRK-EOS.

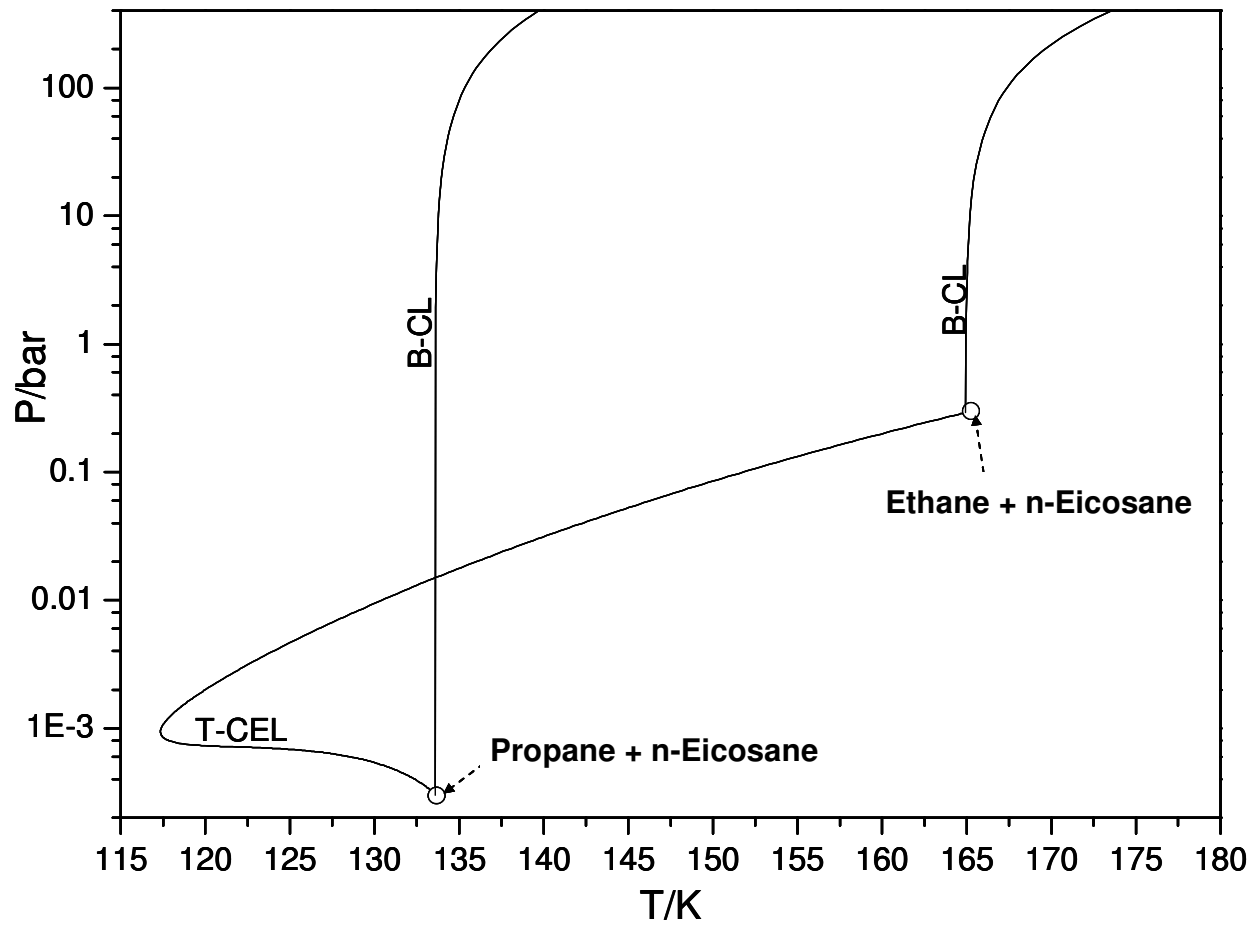


Figura 6.9. Proyección presión (escala logarítmica)-temperatura de líneas univariantes calculadas para el sistema *etano + propano + n-eicosano*. Círculo: Punto crítico terminal binario (B-CEP). B-CL: Línea crítica binaria. Modelo SRK-EOS.

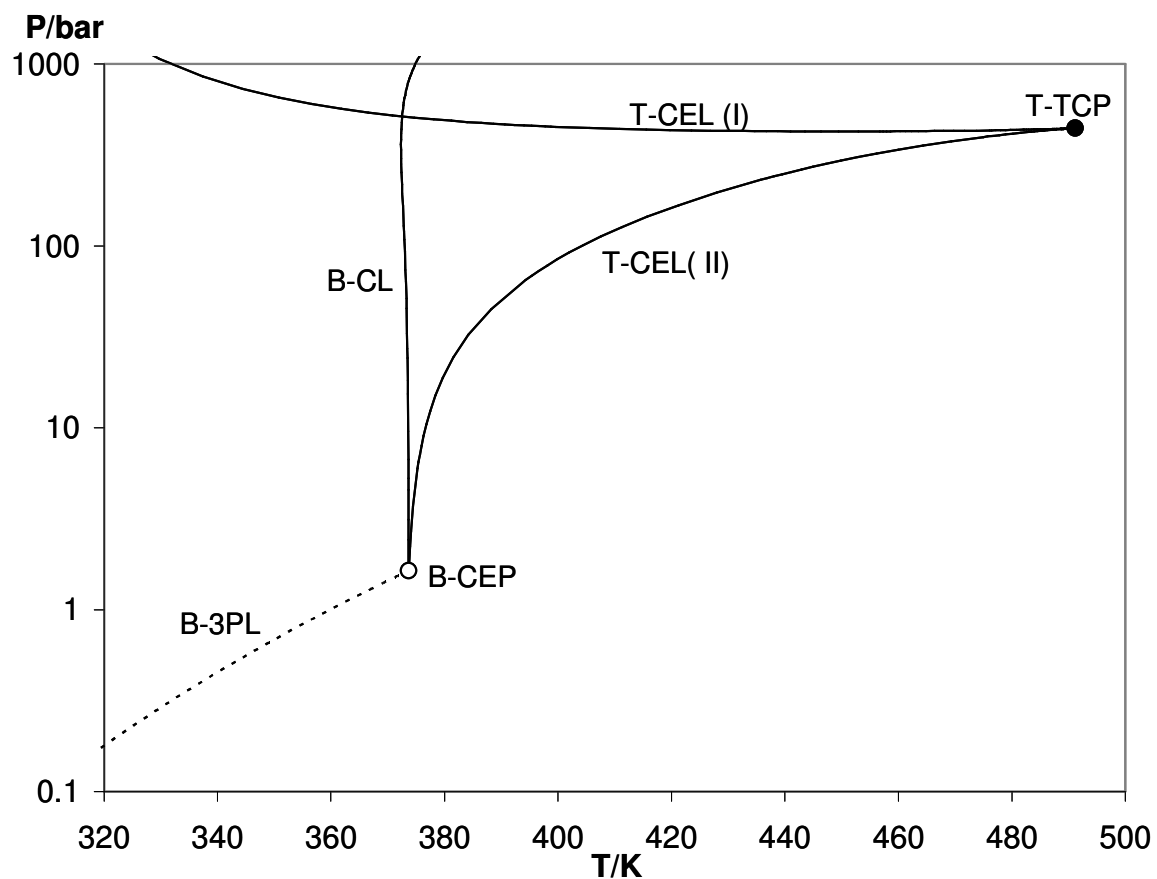


Figura 6.10. Proyección presión (escala logarítmica)-temperatura de líneas univariantes calculadas para el sistema $CO_2(1) + H_2O(2) + 2\text{-propanol}(3)$. Círculo vacío: Punto crítico terminal del sub-sistema binario $H_2O + 2\text{-propanol}$ (B-CEP). Círculo lleno: Punto tricrítico ternario (T-TCP). B-CL: Línea crítica binaria. Línea de guiones: Línea trifásica binaria (B-3PL). $k_{12}=0.19$; $l_{12}=0.0$; $k_{13}=0.1215$; $l_{13}=0.0$; $k_{23}=-0.1727$; $l_{23}=0.0$. Modelo SRK-EOS.

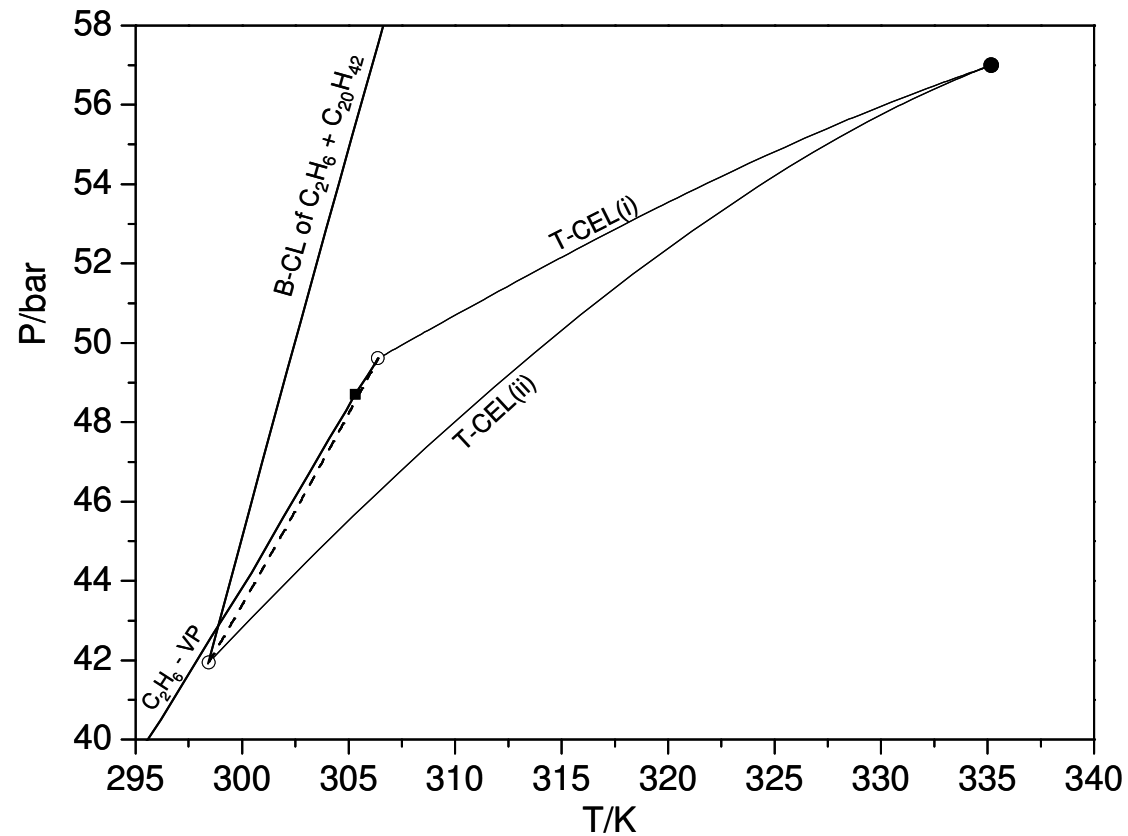


Figura 6.11. Proyección presión-temperatura de líneas univariantes calculadas para el sistema *etano + propano + n-icosano*. Cuadrado: Punto crítico del etano. Círculo vacío: Punto crítico terminal del sub-sistema binario (B-CEP) *etano + n-icosano* (tipo IV, Tabla 6.2). Círculo lleno: Punto tricrítico ternario (T-TCP). Línea de guiones: Línea trifásica binaria B-3PL. C_2H_6 -VP: Presión de vapor del etano. Las letras (i) e (ii) son usadas para distinguir entre las distintas T-CELs discutidas en el texto. Modelo SRK-EOS.

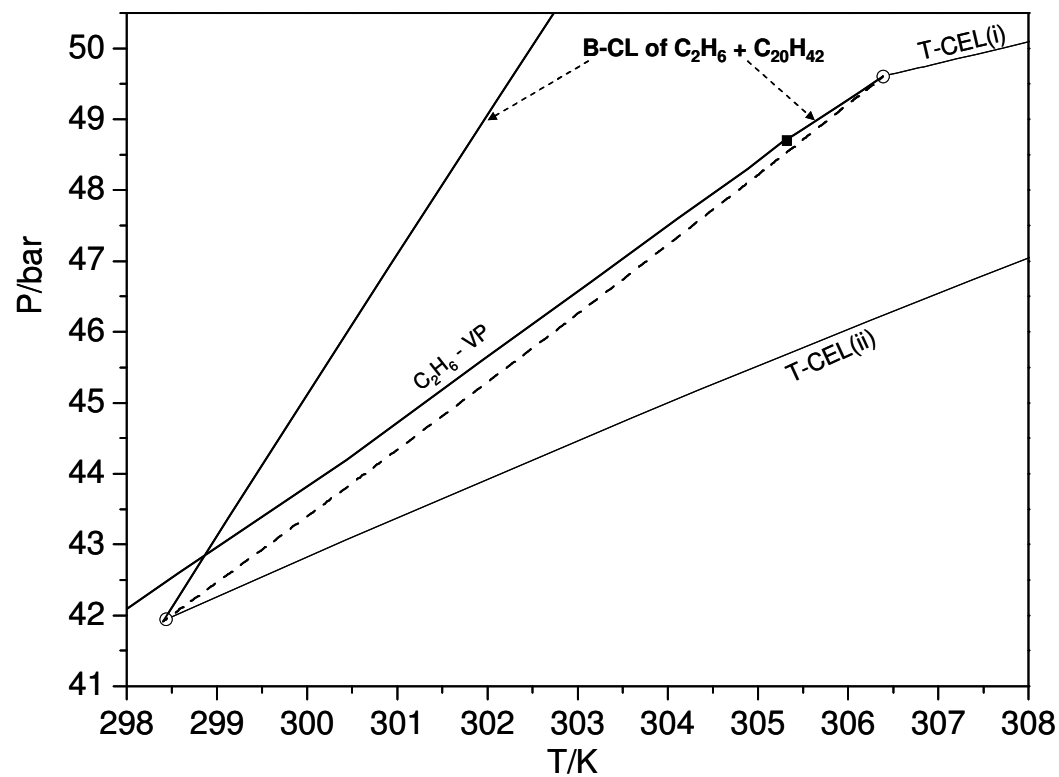


Figura 6.12. (ampliación de la fig. 6.11) Proyección presión-temperatura de líneas univariantes calculadas para el sistema *etano + propano + n-eicosano*. Cuadrado: Punto crítico del etano. Círculo vacío: Punto crítico terminal del sub-sistema binario (B-CEP) *etano + n-eicosano* (tipo IV, Tabla 6.2). Línea de guiones: Línea trifásica binaria B-3PL. C_2H_6 -VP: Presión de vapor del etano. B-CL: Líneas críticas binarias. Las letras (i) e (ii) son usadas para distinguir entre las distintas T-CELs discutidas en el texto. Modelo SRK-EOS.

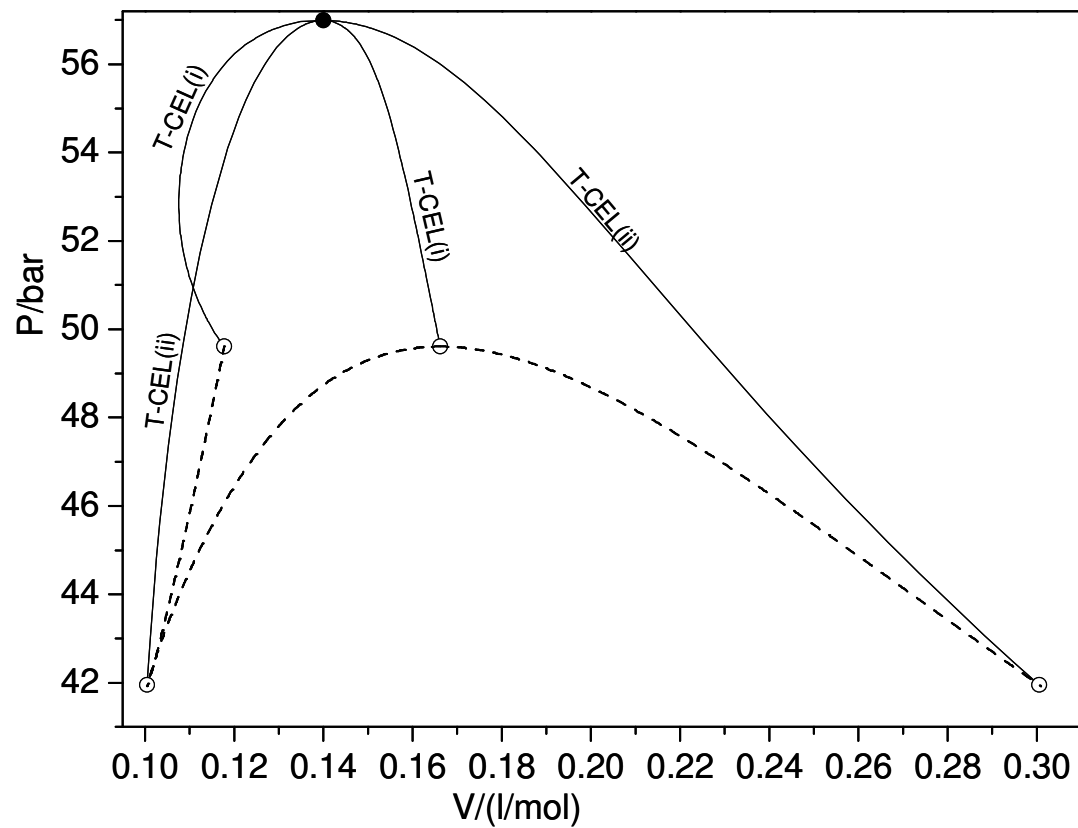


Figura 6.13. Proyección temperatura-volumen molar de líneas univariantes calculadas para el sistema *etano + propano + n-eicosano*. Círculo vacío: Una fase del punto crítico terminal del sub-sistema binario *etano + n-eicosano* (B-CEP). Círculo lleno: Punto tricrítico ternario (T-TCP). Línea de guiones: Línea trifásica binaria (B-3PL). Las letras (i) y (ii) son usadas para distinguir entre las distintas T-CELS discutidas en el texto. Modelo SRK-EOS.

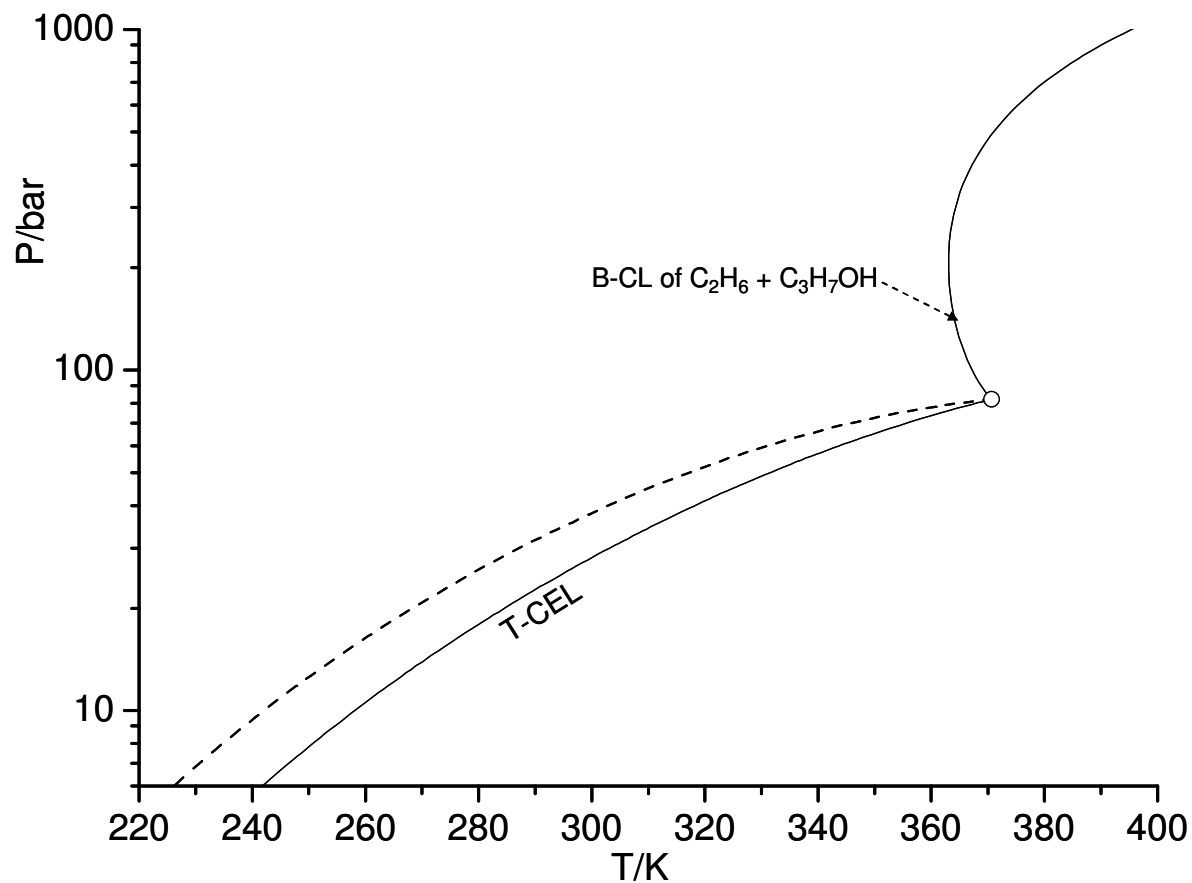


Figura 6.14. Proyección presión-temperatura de líneas univariantes calculadas para el sistema *etano(1) + propano(2) + 1-propanol(3)*. Círculo vacío: Punto crítico terminal del sub-sistema binario (B-CEP) *etano + 1-propanol*. Línea de guiones: Línea trifásica binaria B-3PL. B-CL: Línea crítica binaria *etano + 1-propanol*. Modelo SRK-EOS con $k_{12}=0$; $l_{12}=0$; $k_{13}=0$; $l_{13}=-0.15$; $k_{23}=-0.1$; $l_{23}=0$.

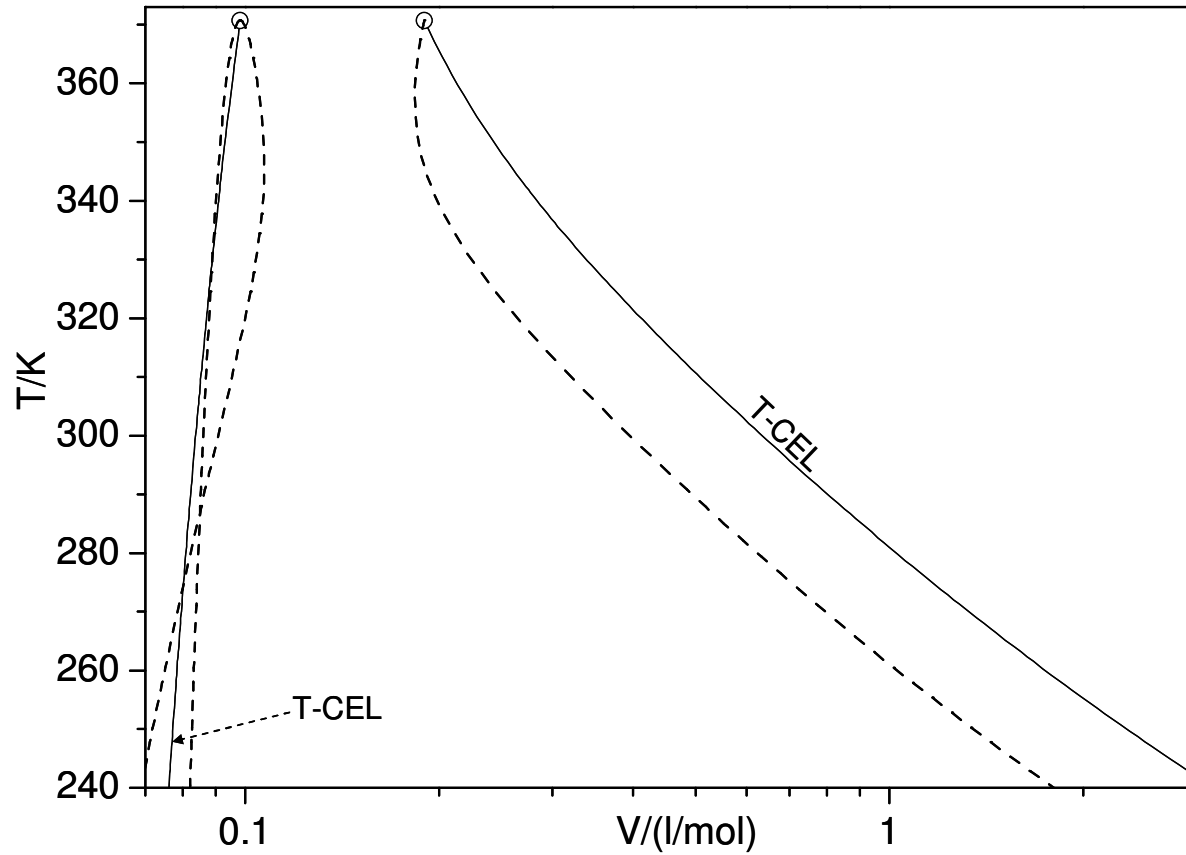


Figura 6.15. Proyección temperatura-volumen molar de líneas univariantes calculadas para el sistema *etano(1) + propano(2) + 1-propanol(3)*. Círculo vacío: Una fase del punto crítico terminal del sub-sistema binario (B-CEP) *etano + 1-propanol*. Línea de guiones: Línea trifásica binaria (B-3PL). Modelo SRK-EOS con $k_{12}=0$; $l_{12}=0$; $k_{13}=0$; $l_{13}=-0.15$; $k_{23}=-0.1$; $l_{23}=0$.

6.6 Referencias

- [1] 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.
- [2] J. Gregorowicz, T.W. de Loos, Modelling of the three phase LLV region for ternary hydrocarbon mixtures with the Soave-Redlich-Kwong equation of state, *Fluid Phase Equilibria*, 118 (1996) 121-132.
- [3] T. Adrian, S. Opreacu, G. Maurer, Experimental investigation of the multiphase high-pressure equilibria of carbon dioxide+water+(1-propanol), *Fluid Phase Equilibria*, 132 (1997) 187-203.
- [4] T. Adrian, M. Wendland, H. Hasse, G. Maurer, High-pressure multiphase behaviour of ternary systems carbon dioxide-water-polar solvent: review and modeling with the Peng-Robinson equation of state, *The Journal of Supercritical Fluids*, 12 (1998) 185-221.
- [5] D.-Y. Peng, D.B. Robinson, A New Two-Constant Equation of State, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15 (1976) 59-64.
- [6] S. Winkler, K. Stephan, Fluid multiphase behavior in ternary mixtures of CO₂, H₂O and 1-butanol, *Fluid Phase Equilibria*, 137 (1997) 247-263.
- [7] G. Soave, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chemical Engineering Science*, 27 (1972) 1197-1203.
- [8] K. Chobanov, D. Tuma, G. Maurer, High-pressure phase behavior of ternary systems (carbon dioxide + alkanol + hydrophobic ionic liquid), *Fluid Phase Equilibria*, 294 (2010) 54-66.
- [9] T. Ulanova, D. Tuma, G. Maurer, High-pressure multiphase behavior of the ternary systems (ethene + water + acetone) and (ethane + water + acetone), *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55 (2010) 4450-4462.
- [10] J.R. Di Andreth, M.E. Paulaitis, An experimental study of three- and four-phase equilibria for isopropanol—water—carbon dioxide mixtures at elevated pressures, *Fluid Phase Equilibria*, 32 (1987) 261-271.
- [11] A.L. Scheidgen, G.M. Schneider, Fluid phase equilibria of (carbon dioxide + a 1-alkanol + an alkane) up to 100 MPa and T=393 K: cosolvency effect, miscibility windows, and holes in the critical surface, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 32 (2000) 1183-1201.

- [12] M. Cismondi, M.L. Michelsen, Global phase equilibrium calculations: Critical lines, critical end points and liquid-liquid-vapour equilibrium in binary mixtures, *Journal of Supercritical Fluids*, 39 (2007) 287-295.
- [13] J.R. Di Andreth, Multiphase Behavior In Ternary Fluid Mixture. Ph. D. Tesis, in: Department of Chemical Engineering, University of Delaware, Delaware, USA, 1985, pp. 164.
- [14] R.L. Rowley, W.V. Wilding, J.L. Oscarson, Y. Yang, N.A. Zundel, T.E. Daubert, R.P. Danner, DIPPR Data Compilation of PureCompoundProperties, in, AIChE, New York
Design Institute for Physical Properties, 2003.

Capítulo 7

Generación de mapas característicos del comportamiento de fases fluidas en sistemas ternarios

7.1 introducción

En el capítulo 6 se han mostrado distintos tipos de T-CELS computadas en amplios rangos de presión y temperatura. Además se estableció una clasificación de las mismas, y se desarrollaron las estrategias para la inicialización y terminación del cálculo de una T-CEL. Estas líneas univariantes, conjuntamente con las líneas ternarias tetrafásicas (T-4PL) son las que determinan en gran medida, el aspecto topológico del T-CM (también las líneas azeotrópicas son parte de un T-CM, pero las mismas no fueron tenidas en cuenta en esta tesis).

El criterio adoptado aquí, para construir el T-CM es análoga al que utilizaron Scott y van Konynenburg [1] para realizar la clasificación del comportamiento de fases fluidas para los sistemas binarios, clasificación utilizada y aceptada hoy en día. Dichos autores basaron su clasificación en el comportamiento topológico y el número de objetos termodinámicos univariantes e invariantes que tienen lugar en los sistemas binarios.

En la bibliografía [2-8], se dispone de cierta información sobre diagramas de equilibrios ternarios, como los que aquí denominamos T-CMs (cap. 2, sec 2.4.4), pero sólo para unos pocos sistemas, y en un acotado rango de presión y temperatura. Por otra parte, diferentes autores [4, 9] intentaron realizar una clasificación de los comportamientos de equilibrio de fases fluidas en sistemas ternarios, pero desde el punto de vista de esta tesis, el enfoque utilizado para encarar dicha clasificación es desacertado, dado que ninguno aplica el mismo criterio que los autores de la referencia [1]. Una clasificación del comportamiento de fases ternario debería estar basada en el comportamiento y topología de los objetos termodinámicos ternarios univariantes e invariantes de estos sistemas.

Gregorowicz y de Loos [10] han presentado, en un rango limitado de presión y temperatura, T-CELS calculadas para el sistema *metano + propano + n-eicosano* y para el sistema *etano + propano + n-eicosano*. Dichos autores utilizan la ecuación de estado SRK y reportan parámetros de interacción correspondientes a reglas de mezclado cuadráticas. El cálculo utilizando dicha ecuación y dichos parámetros se llevó a cabo en esta tesis y demostró que existe una T-CEL (en el dominio del modelo utilizado: SRK-EOS [11]) para el sistema *etano + propano + n-eicosano*, que no fue reportada por los autores en la referencia [10], como se muestra en la sección 7.4 de este capítulo (figs. 7.6, 7.7 y 7.8). Por otra parte, para el sistema *metano + propano + n-eicosano* los autores [10] cubren rangos acotados de presión y temperatura para las T-CELS involucradas en el T-CM que se obtiene con la ecuación de estado y parámetros propuestos por dichos autores (fig. 7.8, ref. [10]). Además, y como se mencionó en el capítulo 6, estos autores no dan suficientes detalles, sobre como llevan adelante el cálculo de las T-CELS presentadas, fundamentalmente en lo que respecta a la inicialización de variables, especificación de variables, y finalización del cálculo.

Adrian y col [2] estudiaron el sistema ternario $CO_2 + H_2O + 1-propanol$. Muestran, dentro de un rango acotado de presión y temperatura distintos objetos termodinámicos como por ejemplo T-CELS, T-CEP-4PLs y T-TCPs, pero se declara que dichos diagramas son de carácter cualitativo.

Mas tarde Adrian y col [3] estudiaron sistemas ternarios del tipo $CO_2 + H_2O + solvente polar$. Para dichos sistemas se informan datos experimentales de T-CEPs correspondientes a las T-CELS de dicho sistema. También se informan T-TCP experimentales. Usando la ecuación de estado PR (Peng-Robinson) y una variedad de reglas de mezclado, realizan un ajuste de los datos experimentales reportados. A su vez, para explicar el comportamiento de los sistemas estudiados Adrian y col [3], hacen uso de una gran variedad de diagramas cualitativos, principalmente de proyecciones presión-temperatura donde se muestran líneas univariantes ternarias y puntos invariantes ternarios, como también líneas univariantes y puntos invariantes de compuestos puros, y de los sub-sistemas binarios que conforman el sistema ternario en cuestión. Los autores no describen un algoritmo o procedimiento que permita generar estos diagramas. Por otra parte, las líneas calculadas (T-CELS y T-4PLs) corresponden a rangos acotados en presión y temperatura, y ninguno de los diagramas mostrados fue

calculado de manera completa. Cabe resaltar que para varias de las T-CELS mostradas en el trabajo de estos autores [3], no es posible determinar donde dichas líneas finalizan, ya que no se declara cuales son los puntos terminales de las mismas, esto ocurre fundamentalmente para las T-CELS, donde muchas de ellas salen de la escala de los diagramas (por ejemplo fig. 27, ref [3]).

En conclusión, en la bibliografía citada no se describen detalladamente los procedimientos sistemáticos para computar los distintos tipos de líneas y puntos que conforman el T-CM.

En este capítulo, se describe un método sistemático, de aplicabilidad general, para la construcción de T-CMs. Dicho método fue aplicado para computar una gran variedad de T-CMs completos (excepto en lo que respecta a los comportamientos azeotrópicos, y a las T-CELS tipo “closed loop”, dado que dichos comportamientos no fueron tenidos en cuenta en esta tesis), esto significa que los cálculos fueron llevados a cabo en amplios rangos de presión y temperatura. Los T-CMs computados van desde T-CMs relativamente sencillos, hasta T-CMs de comportamiento altamente complejo. Como fue declarado en capítulos anteriores, la construcción de líneas univariantes se lleva a cabo mediante la aplicación del método de continuación numérica [12] descrito en el apéndice A.3.

7.2 Cálculo de líneas univariantes ternarias y puntos invariantes ternarios.

Las líneas univariantes ternarias que conforman el T-CM aquí consideradas son T-CELS y T-4PLs. Los puntos invariantes ternarios que conforman el T-CM son los T-CEP-4PLs y los T-TCPs (también lo son las líneas azeotrópicas y los puntos terminales de dichas líneas, pero los fenómenos azeotrópicos no son tenidos en cuenta en esta tesis). El cálculo de una T-CEL ha sido abordado en detalle en el capítulo 6. El cálculo de la T-4PL y el cálculo de los puntos invariantes antes mencionados se describen brevemente en esta sección. Además se detalla el procedimiento desarrollado para inicializar las variables del sistema de ecuaciones para cada objeto en cuestión, y se presenta el criterio de finalización del cálculo en el caso de las T-4PLs.

7.2.1 “Ternary critical end point of a four phase line” (T-CEP-4PL)

El sistema de ecuaciones y sus variables que se debe resolver para calcular un T-CEP-4PL fue descrito en el capítulo 3 (sec. 3.2.6). La información necesaria para inicializar las variables del sistema de ecuaciones y converger un T-CEP-4PL, surge del test de estabilidad aplicado a cada T-CEP computado de una T-CEL. Cuando esta línea se vuelve globalmente inestable, significa que una nueva fase no crítica está en equilibrio con la fase crítica y la fase no crítica preexistentes en el T-CEP examinado. El test de estabilidad provee los valores de las fracciones molares de la tercera fase en equilibrio, conocidas las fracciones molares de cada componente en dicha fase, es posible calcular el volumen molar de la nueva fase, de esta manera se tienen valores para inicializar todas las variables para el cálculo del T-CEP-4PL.

7.2.2 “Ternary tricritical point” (T-TCP)

El sistema de ecuaciones para el cálculo del T-TCP fue descrito en el capítulo 3 (sec. 3.2.7). Los valores iniciales de las variables para converger dicho punto surgen del cálculo de una T-CEL. Cuando una T-CEL alcanza un T-TCP sus dos fases en equilibrio se vuelven críticas (o tricríticas). Si el último T-CEP de la T-CEL está lo suficientemente cerca de un T-TCP, entonces es posible inicializar las variables para calcular el T-TCP utilizando la información del último T-CEP calculado, el cual es cuasi-crítico. Las fracciones molares de los componentes en la fase tricrítica, el volumen molar, la presión, la temperatura y las componentes del autovector \mathbf{u} , surgen del último T-CEP. En esta instancia restan calcular las componentes del vector \mathbf{w} . Las mismas pueden ser calculadas resolviendo el sub-sistema de ecuaciones constituido por las ecuaciones $F_{10}=0$, $F_{11}=0$ y $F_{12}=0$ (sistema 3x3) (sist. 3.19, cap. 3). Hallados los valores iniciales de las componentes de \mathbf{w} se puede calcular el T-TCP.

7.2.3 “Ternary four phase line” T-4PL

Para el cálculo de las T-4PLs, a diferencia del cálculo de las T-3PLs (cap. 4), las T-CLs (cap. 5), y las T-CEs (cap. 6), no existe una variedad de alternativas para las cuales estas líneas puedan tener inicio o finalización. Una T-4PL siempre se inicia en un T-CEP-4PL y finaliza, o bien en otro T-CEP-4PL, o bien se extiende indefinidamente

hacia bajas presiones y temperaturas. Para iniciar el cálculo de una T-4PL es preciso converger un “primer T-4PP” (1er-T-4PP). El conjunto de variables, y el sistema de ecuaciones que se debe resolver para calcular un T-4PP fue descrito en el capítulo 3 (sec. 3.2.3). La información para converger dicho punto surge del T-CEP-4PL, en consecuencia se requiere separar la fase crítica presente en el T-CEP-4PL en dos fases “cuasi-críticas”. El procedimiento para inicializar las fracciones molares de cada componente en cada una de las dos fases “cuasi-críticas” fue descrito en el capítulo 4 (sec. 4.3.3). Combinando la información de las dos fases no críticas con las dos fases “cuasi-críticas” podemos inicializar las variables para converger el 1er-T-4PP y comenzar el cálculo de la T-4PL.

El criterio establecido para finalizar el cálculo de una T-4PL es monitoreando las diferencias entre las fracciones molares de los componentes presentes en cada una de las fases, como también las diferencias entre los volúmenes molares de las cuatro fases en equilibrio. Si dichas diferencias tienden a cero para dos de las cuatro fases en equilibrio, significa que esas dos fases se vuelven críticas y se ha alcanzado un T-CEP-4PL, por lo que se finaliza el cálculo. Si por el contrario la presión y la temperatura adquieren valores que están por debajo de valores establecidos por el usuario, significa que la T-4PL se extiende indefinidamente a bajas presiones y temperaturas lo que implica el fin del cálculo.

7.3 Estrategias para la generación de mapas característicos del comportamiento de fases fluidas en sistemas ternarios.

Para generar el mapa característico de un sistema ternario, dado el modelo termodinámico, los parámetros de compuesto puro, y los parámetros de interacción, se requiere conocer el comportamiento de equilibrio de los sub-sistemas binarios que conforman el sistema ternario. Los mapas característicos de los sub-sistemas binarios se generaron utilizando los algoritmos propuestos por Cismondi y Michelsen [13]. Dicho algoritmo permite conocer todos los B-CEPs que tienen lugar en un equilibrio binario, una vez fijados los componentes, el modelo, y los parámetros correspondientes a dicho modelo. Conocer los B-CEPs es importante, dado que como se vió en el capítulo 6, dichos puntos son extremos de las T-CEs. Si bien, los B-CEPs no son los únicos

puntos extremos de una T-CEL, en estos “puntos claves” es donde el algoritmo desarrollado en esta tesis comienza su ejecución para construir el T-CM.

Cabe aclarar que al momento de finalizar esta tesis, el diagrama de flujo que representa el algoritmo de cálculo de un T-CM, y que se presentará a continuación, no fue implementado al punto de que su ejecución se realice en una única corrida y de manera completa. El cálculo de un T-CM completo, se realiza siguiendo dicho diagrama de flujo, pero ejecutando de manera individual, cada uno de los módulos desarrollados para el cálculo de los distintos objetos termodinámicos del T-CM. Cada módulo tiene incorporado los criterios de inicialización y finalización correspondientes, descritos en los capítulos anteriores, para cada objeto termodinámico, además del MCN para el caso de las líneas de equilibrio.

7.3.1 Algoritmo para la generación de T-CMs y estrategias de inicialización.

La figura 7.1 representa el algoritmo para la generación de T-CMs. Usando la información de un B-CEP ya computado (fig. 7.1->I) [13], se calcula un primer T-CEP, que en este caso particular llamaremos “inf-T-CEP” (fig. 7.1 ->II). El procedimiento para calcular un inf-T-CEP fue detallado en el capítulo 6 (sec. 6.3), en dicho punto, uno de los tres componentes del sistema ternario se encuentra infinitamente diluido en ambas fases en equilibrio del T-CEP (fracción molar del orden 10^{-5}). Luego de converger el inf-T-CEP, la T-CEL es construida a partir del método de continuación implementado (fig. 7.1 ->III). Por cada T-CEP calculado de la T-CEL, el siguiente test es llevado a cabo:

[A] ¿El T-CEP calculado está lo suficientemente próximo a un B-CEP diferente del B-CEP del bloque I? (fig. 7.1 ->A) Si la respuesta es “Si”, entonces el cálculo de la T-CEL se detiene. La forma de detectar si un T-CEP está lo suficientemente cerca de un B-CEP fue detallada en el capítulo 6 (sec. 6.3).

[B] ¿El T-CEP calculado está lo suficientemente cerca a un T-TCP (fig. 7.1 ->B)? Si la respuesta es “Si”, se debe proseguir con el cálculo del “primer-T-CEP” correspondiente a la “segunda-T-CEL” que se origina en el T-TCP (fig. 7.1 ->V). El criterio para

determinar si un T-CEP está lo suficientemente cerca de un T-TCP fue descrito en el capítulo 6 (sec. 6.3). Si el algoritmo determina que existe un T-TCP como extremo de la T-CEL, se ejecuta el módulo de cálculo del T-TCP. El procedimiento para iniciar el cálculo del T-TCP fue descrito en este capítulo en la sección 7.2.2. Una vez calculado el T-TCP correspondiente se procede con el cálculo de la 2da-T-CEL que se origina en el T-TCP aplicando el procedimiento general para el cálculo de la 2da-T-CEL descrito en el capítulo 6 (sec. 6.4). En esta instancia el algoritmo retorna a “III” y todo el ciclo se inicia nuevamente con un nuevo T-CEP.

[C] ¿El T-CEP calculado es globalmente inestable? (fig. 7.1 ->C). Si la respuesta es “Si”, significa que la T-CEL ha alcanzado un T-CEP-4PL. Para detectar un T-CEP-4PL se aplica el test de estabilidad del apéndice A.4. Detectado el T-CEP-4PL se calcula el mismo siguiendo el procedimiento descrito en este capítulo, en la sección 7.2.1. Desde el T-CEP-4PL se debe calcular el 1er-T-CEP de la 2da-T-CEL que se origina en le T-CEP-4PL (fig. 7.1 ->VII), el procedimiento general para iniciar el cálculo de la 2da-T-CEL desde un T-CEP-4PL fue descrito en el capítulo 6 (sec. 6.3). En esta instancia el algoritmo retorna a “III” y todo el ciclo se inicia nuevamente con un nuevo T-CEP.

[D] ¿EL T-CEP calculado tiende a altas presiones, o bajas presiones y bajas temperaturas? (fig. 7.1->D) Si la respuesta es “Si”, entonces la presión está por encima, o están por debajo la presión y la temperatura de valores previamente establecidos en el algoritmo, y el cálculo de la T-CEL se da por finalizado (fig. 7.1->VI). Por ejemplo si la presión supera un valor que generalmente es de 2000 bar, el cálculo finaliza (aunque se verá que en esta tesis se calcularon T-CELS que superan ampliamente al menos en parte de su trazo los 2000 bar). Por otra parte si la temperatura y la presión se tornan extremadamente bajas simultáneamente, el cálculo se da por finalizado (generalmente sólo se acota la temperatura imponiendo un valor mínimo que corresponde al diez por ciento de la temperatura crítica del compuesto de mínima temperatura crítica). En esta instancia si el condicional “D” no se cumple, el algoritmo retorna a “III” (fig. 7.1 ->III) y todo el ciclo se inicia nuevamente con un nuevo T-CEP.

El bloque 1, en principio, debería ser aplicado un número de veces igual al número total de B-CEPs del sistema ternario. Ahora bien, supongamos que se ejecuta el algoritmo partiendo de un B-CEP de un sistema ternario que posee en total cuatro B-CEPs. Para

un sistema ternario con cuatro B-CEPs el número “N” de veces que el algoritmo debe ejecutarse es $N=4$, pero si durante el proceso de cálculo, una de las T-CELS calculadas tiene como extremo un B-CEP distinto de aquel del que se partió, entonces el número total de ejecuciones desde el bloque 1 pasa provisoriamente a ser “N-1”, ya que carece de sentido ejecutar el cálculo desde el segundo B-CEP, de hacerlo, ello conduciría a recalcular nuevamente, pero en el sentido inverso, todos los objetos termodinámicos ya calculados y que condujeron al segundo B-CEP. En otras palabras, el bloque 1 debe ejecutarse hasta “consumir” todos los B-CEPs del sistema ternario, excepto a aquellos “condicional A” positivo.

Por otra parte el “bloque 1” almacenará todos los T-CEP-4PL detectados y convergidos en dicho bloque hasta que el mismo sea ejecutado el número de veces que se requiera. Luego, la información almacenada en cada T-CEP-4PL computado en el bloque 1, se utilizará para proseguir los cálculos una vez que se inicie el “bloque 2”. El bloque 2 se ejecutará un número de veces igual o menor, al número total de T-CEP-4PL encontrados en el “bloque 1”.

Notar que el condicionante “C” hay una bifurcación si la respuesta es “Si”. La razón es que un T-CEP-4PL no solo es un extremo de dos T-CELS, sino que además, y como su nombre lo indica, es un extremo de una T-4PL. Una vez que la ejecución del “bloque 1” ha finalizado, comienza la ejecución del “bloque 2”. El “bloque 2” comienza con el cálculo de un primer T-4PP (1er-T-4PP) de la T-4PL que se origina en un T-CEP-4PL (fig. 7.1 ->VIII), la información del T-CEP-4PL proviene del “bloque 1”. El cálculo de un 1er-T-4PP a partir de un T-CEP-4PL requiere separar la fase crítica, presente en el dicho punto, en dos fases “cuasi-críticas”, el procedimiento general para calcular un punto de equilibrio en el que dos de las fases son “cuasi-críticas”, fue descrito en el capítulo 4 (sec. 4.3.3). Una vez que el 1er-T-4PP es calculado se prosigue con el método de continuación para calcular un nuevo T-4PP (fig. 7.1 ->IX).

Cada T-4PP calculado (fig. 7.1 ->IX) es sometido a los siguientes condicionantes:

[E] ¿El T-4PP calculado ha alcanzado un T-CEP-4PL? (fig. 7.1 -> E) Si la respuesta es “Si” significa que dos de las cuatro fases en equilibrio se volvieron críticas. El par de fases que se vuelven críticas en este punto, deben ser diferentes del par de fases que

eran críticas cuando se inició el cálculo de la T-4PL. El criterio para determinar este fenómeno durante el cálculo de una T-4PL, fue descrito en este capítulo (sec. 7.2.3). Por otra parte una respuesta afirmativa en el sub-bloque “E” conduce a otra pregunta en el sub-bloque “G” descrito mas adelante.

[F] La temperatura o la presión del T-4PP calculado tiende a valores muy bajos? (fig. 7.1 -> F) Si la respuesta es “Si”, en este punto se encuentra una bifurcación, donde el cálculo de la T-4PL finaliza (fig. 7.1 -> XI). Esto significa que en una proyección presión-temperatura veremos que la T-4PL calculada se extiende indefinidamente hacia bajas presiones y bajas temperaturas. Si en el sub-bloque “F” la respuesta es “No”, se calcula un nuevo T-4PP (fig. 7.1 -> IX) y el ciclo se reinicia.

[G] ¿El T-CEP-4PL encontrado en “E” fue ya computado en el bloque 1? (fig. 7.1 ->G) En caso de que el condicionante sea negativo, significa que existe un T-CEP-4PL que no fue detectado en el “bloque 1”, en consecuencia se deben calcular las dos T-CELS que tienen origen en este punto (fig. 7.1 ->XII) y (fig. 7.1 ->XIII). En esta instancia, se debe ejecutar nuevamente el “bloque 1”, lo que podría incrementar el número de T-CEP-4PL encontrados y en consecuencia el número de veces que se debe ejecutar el “bloque 2”.

En realidad, el condicional “G” nunca debería ser afirmativo, ya que es muy baja la probabilidad de que el “bloque 1” no detecte todos los T-CEP-4PL. Sin embargo, hay dos razones para mantener el condicional “G” en el algoritmo. Por un lado, actúa como mecanismo de “chequeo” y permitiría saber en un futuro, si la lógica implementada en esta tesis para construir un T-CM es robusta y consistente, o existen comportamientos mas allá de los establecidos y analizados en esta tesis (incluso para aquellos sistemas ternarios con líneas univariantes que no están conectados a un B-CEP) que no contempla el algoritmo y que hacen que el mismo deba ser modificado. La segunda razón, y tal vez la más importante, es que podrían aparecer problemas numéricos y de convergencia a medida que se está construyendo el T-CM, lo que conllevaría a que cierta parte del diagrama no se complete durante la ejecución del “bloque 1”. Podría ocurrir que una vez ejecutado el bloque 2 se detecte un T-CEP-4PL, que por problemas de cálculo no fue detectado en el “bloque 1”, dicho T-CEP-4PL sería un punto de inicio

diferente, para computar una red que interconecte T-CELS y T-4PLs a la que no se pudo acceder por el mecanismo primario que parte de un B-CEPs.

7.3.2 Validación de las sub-rutinas de cálculo.

En este punto, es importante declarar los tipos de tests a los que se sometieron las subrutinas para el cálculo de cada uno de los objetos termodinámicos ternarios. En primer lugar se testearon las subrutinas para el cálculo de la fugacidad de un componente en una mezcla ternaria. El procedimiento fue así: luego de seleccionar un sistema ternario, los parámetros de interacción apropiados, y la ecuación de estado SRK, calcular la fugacidad de cada componente en la mezcla de una composición determinada, usando el software de cálculo “Specs v5.60” [14], luego comparar el resultado con los valores de fugacidad obtenidos con las subrutinas desarrolladas en esta tesis, para el mismo sistema ternario y con idénticas especificaciones.

Otro test realizado fue comparar las coordenadas de un punto crítico ternario de una envolvente de fases calculada con el software “Specs v5.60” [14] con un punto crítico ternario en idénticas condiciones, obtenido con la subrutina de cálculo de puntos críticos desarrollada en esta tesis.

Por otra parte, otro test se realizó calculando distintos objetos termodinámicos binarios usando el software GPEC [15], y computando luego objetos termodinámicos ternarios de igual naturaleza usando los distintos módulos de cálculo desarrollados en esta tesis, imponiendo que el tercer componente se encuentre a dilución infinita. Un ejemplo de este tipo de test es el cálculo de un B-CEP con GPEC y el de un T-CEP donde el componente que no está presente en el B-CEP se encuentra a dilución infinita en el T-CEP. Otros puntos que se pueden comparar son un B-3PP y un T-3PP, o un B-CP y un T-CP.

Además, el cálculo de una T-CEL que comienza en un B-CEP y finaliza en un segundo B-CEP diferente del anterior, en el que todas las variables del calculado se corresponden de manera casi exacta con todas las variables del 2do-B-CEP, luego de que la T-CEL recorrió todo el espacio ternario, da una considerable certeza de que el módulo de cálculo de dicha línea da resultados correctos. La misma analogía puede hacerse cuando

se calcula una T-CL o una T-3PL y el cálculo de dichas líneas comienza y finaliza en dos objetos termodinámicos binarios calculados con el software GPEC[15].

Cabe hacer notar que las versiones finales de las rutinas implementadas en esta tesis pasaron satisfactoriamente todos los test previamente descritos.

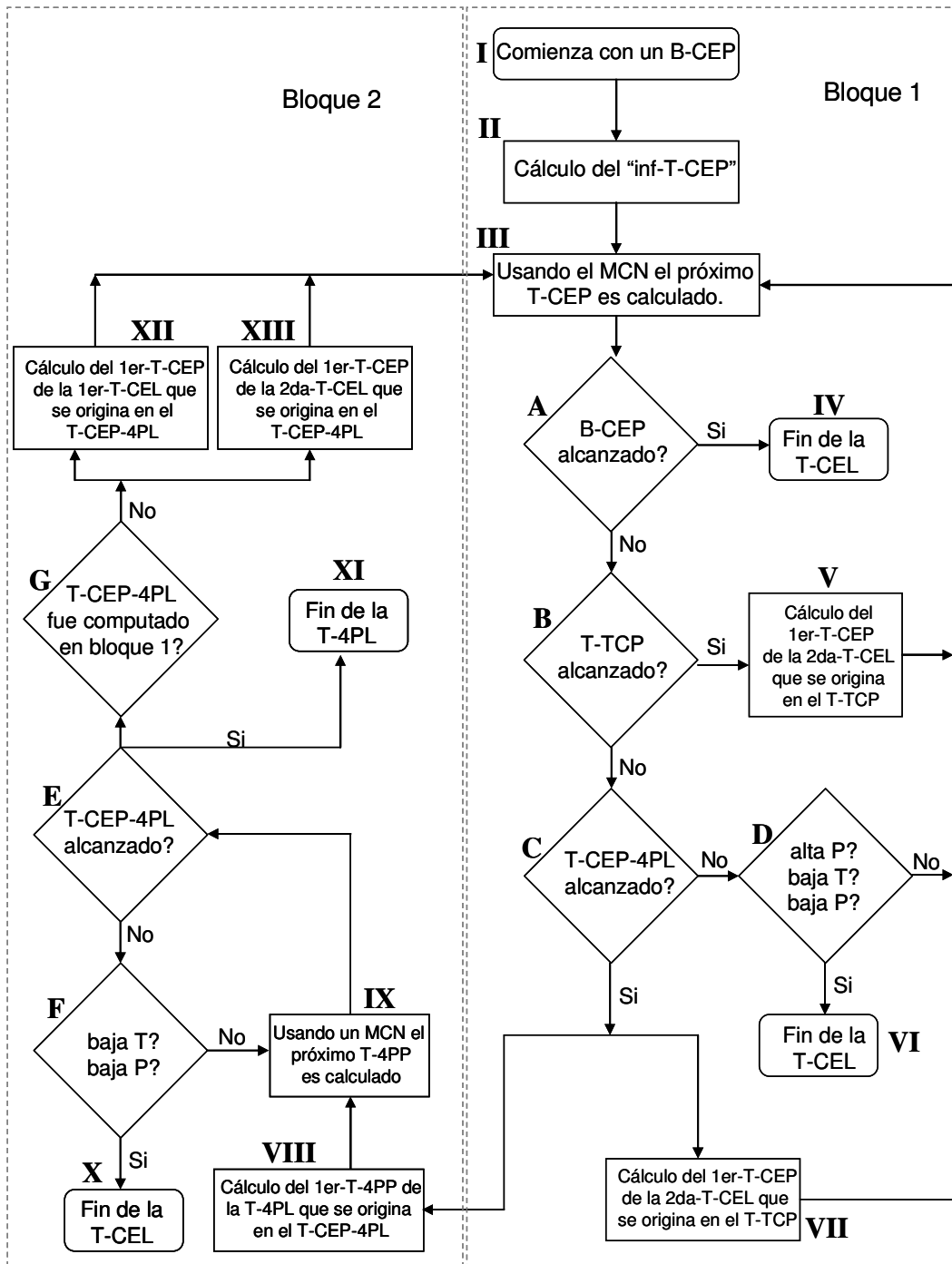


Figura 7.1. Diagrama de flujo del algoritmo para la generación de mapas característicos de sistemas ternarios.

7.4 Resultados

Se computaron T-CM para nueve sistemas ternarios, los cuales presentan distintos niveles de asimetría entre sus componentes. Los cálculos se realizaron utilizando la ecuación de estado SRK [11] acoplada a reglas de mezclado cuadráticas. Los parámetros de interacción utilizados están listados en la tabla 7.1, los valores de alguno de los mismos son arbitrarios, ya que no se pretende reproducir ningún tipo de información experimental, el objetivo de los cálculos es explorar los diversos comportamientos que puede dar un sistema ternario. Este enfoque es análogo al de la referencia [1].

La tabla 7.2 lista los parámetros de cada uno de los compuestos puros [16] utilizados en los cálculos. La tabla 7.3 muestra los comportamientos de los sub-sistemas binarios predichos por los parámetros de la tabla 7.1. Esta información se obtuvo aplicando los procedimientos descritos en la referencia [13]. En la tabla 7.3, también informa la naturaleza y el número de objetos termodinámicos encontrados usando los parámetros de la tabla 7.1. Para los sub-sistemas binarios se listan los B-CEPs, y para los sistemas ternarios se consideran las líneas univariantes y puntos invariantes computados en esta tesis, siguiendo los procedimientos descritos previamente. La tabla 7.4 informa el significado de los acrónimos usados en las figuras subsiguientes.

Tabla 7.1.

Parámetros de interacción usados con SRK-EOS [11].

Sistema	Parámetros de interacción						Ref.
	k_{12}	k_{13}	k_{23}	l_{12}	l_{13}	l_{23}	
etano(1) + propano(2) + 1-Propanol(3)	0.0	0.0	-0.1	0.0	-0.15	0.0	Arbit.
etanol(1) + n-pentano(2) + n-hexano(3)	0.17	0.24	0.0	0.0	0.108	0.0	Arbit.
CO ₂ (1) + n-pentadecano(2) + n-eicosano(3)	0.11	0.11	0.0	0.0	0.0	0.0	Arbit.
etano(1) + propano(2) + n-eicosano(3)	0.0616	0.0263	0.0114	0.092	0.019	0.009	[10]
CO ₂ (1) + H ₂ O(2) + Isopropanol(3) (Sistema A)	0.19	0.1215	-0.1727	0.0	0.0	0.0	[3]
CO ₂ (1) + H ₂ O(2) + Isopropanol(3) (Sistema B)	-0.053	0.017	-0.207	0.0	0.0	0.0	[6]
metano(1) + etano(2) + n-eicosano(3)	0.043	0.0867	0.0263	0.039	0.011	0.019	[10]
CO ₂ (1) + etanol(2) + propano(3)	0.0	0.09	0.09	-0.12	-0.12	-0.02	Arbit.
CO ₂ (1) + n-hexano(2) + etanol(3)	0.2	0.0	0.0	-0.08	-0.12	-0.08	Arbit.

Tabla 7.2.

Parámetros de compuestos puros [16].

Compuesto	Temperatura crítica (K)	Presión crítica (bar)	Factor acéntrico
metano	190.56	45.99	0.0115
etano	305.32	48.72	0.0995
propano	369.83	42.48	0.1523
n-pentane	469.7	33.7	0.2515
n-hexane	507.6	30.25	0.3013
n-pentadecane	708	14.8	0.6863
n-eicosane	768	11.6	0.9069
etanol	514	61.37	0.6436
1-propanol	536.8	51.69	0.6204
Isopropanol	508.3	47.64	0.6669
CO ₂	304.21	73.83	0.2236
H ₂ O	647.13	220.55	0.3449

Tabla 7.3.

Tipo de comportamiento de fases computado* para los sub-sistemas binarios, y objetos termodinámicos computados* de los sistemas binarios y ternarios.

Sistema	Tipo de comportamiento binario			Objetos termodinámicos (número de)				
	1-2	1-3	2-3	B-CEP	T-CEL	T-TCP	T-4PL	T-CEP-4PL
	<i>etano(1) + propano(2) + 1-propanol(3)</i>	I	II	I	1	1	-	-
<i>etanol(1) + n-pentano(2) + n-hexano(3)</i>	II	II	I	2	1	-	-	-
<i>CO₂(1) + n-pentadecano(2) + n-eicosano(3)</i>	III	III	I	2	1	-	-	-
<i>etane(1) + propano(2) + n-eicosano(3)</i>	I	IV	II	4	3	1	-	-
<i>CO₂(1) + H₂O(2) + Isopropanol(3) (Sistema A)</i>	III	III	II	3	4	1	1	1
<i>CO₂(1) + H₂O(2) + Isopropanol(3) (Sistema B)</i>	III	II	I	2	11	2	3	6
<i>metano(1)+etano(2)+n-eicosano(3)</i>	I	III	IV	4	2	-	-	-
<i>CO₂(1)+etanol(2)+propano(3)</i>	II	II	II	3	3	-	1	1
<i>CO₂(1)+n-hexano(2)+etanol(3)</i>	III	II	II	3	4	1	1	1

*Modelo: SRK-EOS con parámetros de las tablas 7.1 y 7.2. Para sistemas binarios se aplican los algoritmos de las referencias [13, 15]

Tabla 7.4. Acrónimos.

Acrónimo	Significado
B-3PL	Binary Three-Phase Line
B-CEP	Binary Critical Endpoint
B-CL	Binary Critical Line
T-3PL	Ternary Three-Phase Line
T-3PP	Ternary Three-Phase Point
T-4PL	Ternary Four Phase Line
T-4PP	Ternary Four-Phase Point
T-CEL	Ternary Critical End Line
T-CEP	Ternary Critical Endpoint
T-CEP-4PL	Ternary Critical Endpoint of a Four-Phase Line
T-TCP	Ternary Tricritical Point
P-VP	Pure Compound Vapour Pressure

La figura 7.2 muestra el T-CM calculado para el sistema *etano + propano + 1-propanol*. El comportamiento de fases es relativamente simple. Dicho T-CM presenta sólo una T-CEL que se origina en el único B-CEPs del sistema (tabla 7.3). El B-CEP corresponde al sub-sistema binario *etano + 1-propanol*. La T-CEL se extiende indefinidamente hacia bajas presiones y temperaturas (fig. 7.1->A->B->C->D->VI).

La figura 7.3 muestra el T-CM calculado para el sistema *etanol + n-pentano + n-hexano*. Este sistema presenta dos B-CEPs (tabla 7.3) correspondientes a los sub-sistemas binarios *etanol + n-pentano* y *etanol + n-hexano*. Al igual que en el caso de la figura 7.2, este sistema presenta una única T-CEL, aunque en este caso la T-CEL conecta los dos B-CEPs (fig. 7.1->A->IV). Note que, en este caso particular, es posible calcular una “Ternary three phase line” (T-3PL) isotérmica que tenga como extremos los “Binary three phase point” (B-3PP) a la temperatura especificada de las líneas trifásicas binarias (B-3PLs) que se observan en la figura 7.3.

La figura 7.4 muestra el T-CM para los sistemas *CO₂ + n-pentadecano + n-eicosano*. Este sistema presenta dos B-CEPs (tabla 7.3 y fig. 7.5) correspondientes a los sub-

sistemas binarios $CO_2 + n\text{-pentadecano}$ y $CO_2 + n\text{-eicosano}$. Nuevamente hay sólo una T-CEL que conecta ambos B-CEPs. La T-CEL puede observarse claramente en la región ampliada que se muestra en la figura 7.5 (fig. 7.1->A->IV).

Hasta el momento los tres T-CMs mostrados presentaron comportamientos relativamente simples, podría decirse que dichos comportamientos son del tipo más sencillo que se puede encontrar para un T-CM, a excepción del T-CM de un sistema que no presente ningún objeto termodinámico ternario univariante e invariante. Este tipo de T-CM, tiene un único objeto termodinámico ternario di-variante, y es una superficie crítica ternaria (T-CS, objeto 3D-di-variante). Esto se da cuando el comportamiento de los tres sub-sistemas binarios es tipo I [1], y siempre y cuando la T-CS resultante, no presente una T-CEL tipo “closed loop” como la de la referencia [8].

La figura 7.6 muestra el T-CM calculado para el sistema *etano + propano + n-eicosano*. Este sistema presenta un total de cuatro B-CEPs (tabla 7.3). Podría decirse que este T-CM presenta un grado de complejidad mayor que los anteriores, pero debe aclararse que el grado de complejidad que presente un sistema ternario en general no está necesariamente asociado al número de B-CEPs. En otras palabras, un mayor número de B-CEPs no necesariamente implica una mayor complejidad en el comportamiento del sistema.

En la figura 7.7 muestra una ampliación de una región de la figura 7.6 donde dos B-CEPs de alta presión pueden ser visualizados. Desde cada uno de los B-CEPs de la figura 7.7 se inician las T-CELS (i) e (ii), ambas T-CELS se encuentran en un T-TCP. El cálculo de la T-CEL (i) comienza en el B-CEP de más alta presión en la figura 7.7. Esta T-CEL (i) finaliza cuando la misma alcanza el T-TCP (fig. 7.1 ->B->V). Desde el T-TCP, la T-CEL(ii) fue computada (fig. 7.1 ->B->V->III), siguiendo el procedimiento general descrito en el capítulo 4, (sec. 4.3.3). La T-CEL (ii) finaliza en el B-CEP de más baja presión en la figura 7.7 (fig. 7.1 ->A->IV).

La figura 7.8 muestra dos B-CEPs de baja presión y baja temperatura. Aquí se observa la T-CEL (iii) que se inicia en uno de los B-CEPs y finaliza en el otro B-CEP (fig. 7.1 ->A->IV). Las líneas trifásicas binarias no son mostradas en la figura 7.8. Esta T-CEL no fue mencionada por los autores de la referencia [10].

La figura 7.9 muestra el T-CM calculado para el sistema $CO_2 + H_2O + 2-propanol$ (sistema A, tabla 7.3). Este sistema presenta tres B-CEPs, sin embargo podría decirse que el grado de complejidad es mayor que para el sistema anterior con cuatro B-CEPs. La razón para afirmar esto, es que el sistema de la figura 7.9 presenta una mayor variedad de objetos termodinámicos ternarios. Además de las T-CEs y T-TCP que presentaba el sistema anterior (figs. 7.6 a 7.8), el sistema de la figura 7.9 presenta una línea tetrafásica ternaria y un punto terminal tetrafásico (fig. 7.11). En la figura 7.9 puede observarse la T-CEL (i) que se inicia en un B-CEP, correspondiente al sub-sistema binario $H_2O + 2-propanol$ y finaliza en un T-TCP, desde aquí se inicia la T-CEL(ii) (fig. 7.1 ->B->V), la T-CEL (ii) finalmente se extiende hacia altas presiones (fig. 7.1 ->D->VI). La figura 7.10 muestra una ampliación de la zona correspondiente al B-CEP a baja presión donde se inicia la T-CEL (i).

La figura 7.11 muestra la T-CEL (iii) que se inicia en el B-CEP del sub-sistema $CO_2 + H_2O$ y finaliza en un T-CEP-4PL (Fig. 7.1->A->B->C->Si). Desde este punto se debe calcular la T-CEL (iii) (fig. 7.1->VII). Finalmente la T-CEL (iiii) finaliza en el B-CEP correspondiente al sub-sistema binario $CO_2 + 2-propanol$ (fig. 7.1->A->IV). Haber hallado un T-CEP-4PL implica que el bloque 2 de la figura 7.1 debe ejecutarse. Desde el T-CEP-4PL se calcula el el 1er-T-4PP (fig. 7.1->VIII), la T-4PL finaliza cuando la misma se extiende a bajas presiones y temperaturas (fig. 7.1->F->X).

Las figuras 7.12, 7.13 y 7.14 muestran el T-CM para el sistema $metano + etano + n-eicosano$, este sistema tiene un total de cuatro B-CEPs (tabla 7.3). Desde el B-CEP del sub-sistema binario $etano + n-eicosano$, B-CEP de mayor presión en la figura 7.14, se inicia la T-CEL (i). Dicha T-CEL se extiende hasta el B-CEP del sub-sistema binario $metano + n-eicosano$ (fig. 7.13). La T-CEL (ii) se inicia en el B-CEP del sub-sistema binario $etano + n-eicosano$ de más baja presión en la figura 7.14 y se extiende hasta el B-CEP de mas baja presión en la figura 7.14 (fig. 7.1->A->IV), correspondiente al mismo sub-sistema binario desde el cual se inició el cálculo. Este sistema ternario presenta un comportamiento relativamente simple, aunque las T-CEL presentan un comportamiento no lineal considerable. Note que para completar este T-CM solo se requiere ejecutar dos veces el bloque 1, del algoritmo de la figura 7.1, a pesar de que el sistema posee cuatro B-CEPs.

Las figuras 7.15, 7.16 y 7.17 muestran el T-CM para el sistema $CO_2 + etanol + propano$, este sistema tiene un total de tres B-CEPs (tabla 7.3). La T-CEL (i) se inicia en el B-CEP del sub-sistema binario $CO_2 + etanol$ y finaliza cuando alcanza el B-CEP del sub-sistema binario $etanol + propano$ (fig. 7.1->A->IV). En la figura 7.17, que corresponde a una ampliación de la figura 7.15, se observa la T-CEL (iii) que se inicia en el B-CEP de mínima presión, dicha T-CEL se extiende hasta un T-CEP-4PL (fig. 7.1->A->B->C->Si), desde donde se inicia el cálculo de la 2da-T-CEL, en este caso la T-CEL (ii), la cual se extiende indefinidamente hacia altas presiones (fig. 7.1->A->B->C->D->VI). El bloque 2 de la figura 7.1 es ejecutado para iniciar el cálculo de la T-4PL, dicha línea se extiende a bajas presiones y bajas temperaturas situación que determina el fin del cálculo (fig. 7.1->E->F->X).

Las figuras 7.18, 7.19 y 7.20 muestran el T-CM para el sistema $CO_2 + n-hexano + etanol$, este sistema tiene un total de tres B-CEPs (tabla 7.3). La figura 7.19 muestra la T-CEL (ii) que se inicia en el B-CEP del sub-sistema binario $CO_2 + n-hexano$. La T-CEL (ii) finaliza cuando alcanza el T-TCP (figs. 7.18 y 7.19) (fig. 7.1->A->B->V), observe que la T-CEL (ii) tiene un comportamiento relativamente lineal en el plano presión-temperatura. Desde el T-TCP se inicia la T-CEL (iii) la cual finaliza en el B-CEP de más baja presión en la figura 7.19 (fig. 7.1->A->IV), correspondiente al sub-sistema binario $n-hexano + etanol$. El comportamiento de la T-CEL (iii) contrasta con el comportamiento de la T-CEL (ii). La T-CEL (ii) presenta un comportamiento altamente no lineal. Finalmente desde el B-CEP correspondiente al sub-sistema binario $CO_2 + etanol$ (fig. 7.20), se inicia la T-CEL (i), dicha T-CEL (i) se extiende hasta un T-CEP-4PL (fig. 7.1->A->B->C->Si), punto desde el cual comienza la T-CEL (iiii) extendiéndose a altas presiones, el cálculo de esta T-CEL (iiii) finaliza cuando se supera un valor de presión preestablecido (valor por lo general por encima de los 2000 bar) (fig. 7.1->A->B->C->D->VI). La T-CEL (i), al igual que la T-CEL (iii), presenta un comportamiento altamente no lineal. Para completar el T-CM se debe ejecutar el bloque 2 y calcular la T-4PL que se inicia en el T-CEP-4PL (fig. 7.20). El cálculo de la T-4PL finaliza cuando se alcanzan valores de temperatura y presión muy bajos.

La figura 7.21 muestra el T-CM calculado para el sistema $CO_2 + H_2O + 2-propanol$ (sistema B, tabla 7.3). El comportamiento de este sistema es altamente complejo, sin embargo este sistema tiene apenas dos B-CEPs (tabla 7.3), esto confirma el hecho de

que el número de B-CEPs que presente un sistema ternario no es necesariamente indicativo del nivel de complejidad del comportamiento de fases del mismo. La figura 7.21 muestra un total de once T-CEs las cuales se las identifican con las letras de la “a” a la “k”. En la figura 7.21 se pueden observar las T-CEL (d, e, f, g, h, i). En la figura 7.22 se muestra una ampliación de la región entre 300 y 340 Kelvin de la figura 7.21. Aquí se puede ver la T-CEL (a) que se inicia en el B-CEP correspondiente al sub-sistema binario $CO_2 + H_2O$, dicha T-CEL finaliza cuando encuentra un T-CEP-4PL (el de más alta presión de la fig. 7.22) (fig. 7.1 $\rightarrow A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow Si$). En este mismo punto se origina la 2da-T-CEL, en este caso denominada T-CEL (b) la cual finaliza en el T-TCP (fig. 7.22) (fig. 7.1 $\rightarrow A \rightarrow B \rightarrow Si$). Desde el T-TCP se inicia la T-CEL (c) que finaliza en el T-CEP-4PL de más baja presión en la figura 7.22. El proceso continúa hasta que se completa el cálculo de todos los objetos termodinámicos. En el apéndice A.7 se muestran las figuras donde se observan las regiones de baja presión no mostradas aquí.

7.5 Conclusiones:

Se computaron nueve T-CMs para diversos sistemas ternarios usando el algoritmo propuesto en la figura 7.1, el cual depende entre otros recursos, de un método de continuación numérica para el cálculo de las líneas univariantes. La implementación de dicho método permitió calcular líneas con un comportamiento altamente no lineal, como por ejemplo para el sistema de la figura 7.19. Así mismo la utilización del escalado de variables logarítmico permitió extender el cálculo a presiones extremadamente bajas como es el caso de la T-CEL mostrada en la figura 7.8.

El modelo de ecuación de estado utilizado para los cálculos es relativamente simple (SRK-EOS). Con el mismo se pudieron, sin embargo, generar comportamientos ternarios con topologías altamente complejas, como por ejemplo la del sistema de la figura 7.21, la cual parece no haber sido documentada en la bibliografía.

Los resultados de este trabajo muestran que el grado de complejidad que presente un T-CM, no depende del número de B-CEPs, esto queda claro si se comparan las figuras 7.3 y 7.21 (ver también tabla 7.3). Esto, junto con otros resultados presentados en este capítulo, sugiere la existencia de una variedad de comportamientos para los equilibrios

entre fases fluidas de un sistema ternario muy amplia. Una clasificación del comportamiento de fases fluidas para un sistema ternario tendría que tener en cuenta la amplia variedad de comportamientos, y estar basada sobre la cantidad y topología de líneas univariantes que un T-CM presente, si se pretendiera aplicar el mismo procedimiento que siguieron Socott y van Koninburg para proponer una clasificación de sistemas ternarios.

Bolz y col. [17], han estimado que el número total de posibles tipos de mapas característicos binarios es de alrededor de 210. Como los comportamientos binarios influyen sobre el comportamiento ternario, entonces habría que esperar una variedad de tipos de T-CMs muy superior a la mencionada para sistemas binarios. Esta gran variedad, junto con la experiencia ganada en esta tesis hace suponer que la clasificación de los comportamientos de equilibrios fluidos para sistemas ternarios es una tarea muy difícil de llevar a cabo, o tal vez imposible.

Se verificó que todos los mecanismos propuestos para inicializar las variables desde distintos objetos termodinámicos fueron efectivos. La tipificación de T-CEs hecha en el capítulo 6 sirvió para diseñar el algoritmo completo para la generación de T-CMs, mostrado en la figura 7.1, el cual demostró ser efectivo desde los casos más sencillos a los casos más complejos. Hasta el momento no se hallaron inconsistencias del mismo, pero quizás en un futuro deba sufrir modificaciones, en la medida en que se vayan adquiriendo más conocimientos sobre el comportamiento de equilibrio de los sistemas ternarios.

Se debe enfatizar que hasta el momento no se logró hallar en la bibliografía disponible diagramas de equilibrios ternarios, como los T-CMs, calculados de manera completa. En la bibliografía sólo se presentan unos pocos diagramas para algunos sistemas ternarios y en un acotado rango de presión y temperatura, por ejemplo como los mostrados en las referencias [3, 6]. Podría decirse que en esta tesis se computan y presentan por primera vez T-CMs de equilibrio de fases fluidas completos para sistemas ternarios.

Finalmente la utilidad de los T-CMs, es que proveen información útil para el cómputo de las RG1, y a su vez las RG1 proveen información para el cómputo de las RG2, ambos tipos de representaciones (RG1 y RG2) definidas en el capítulo 2.

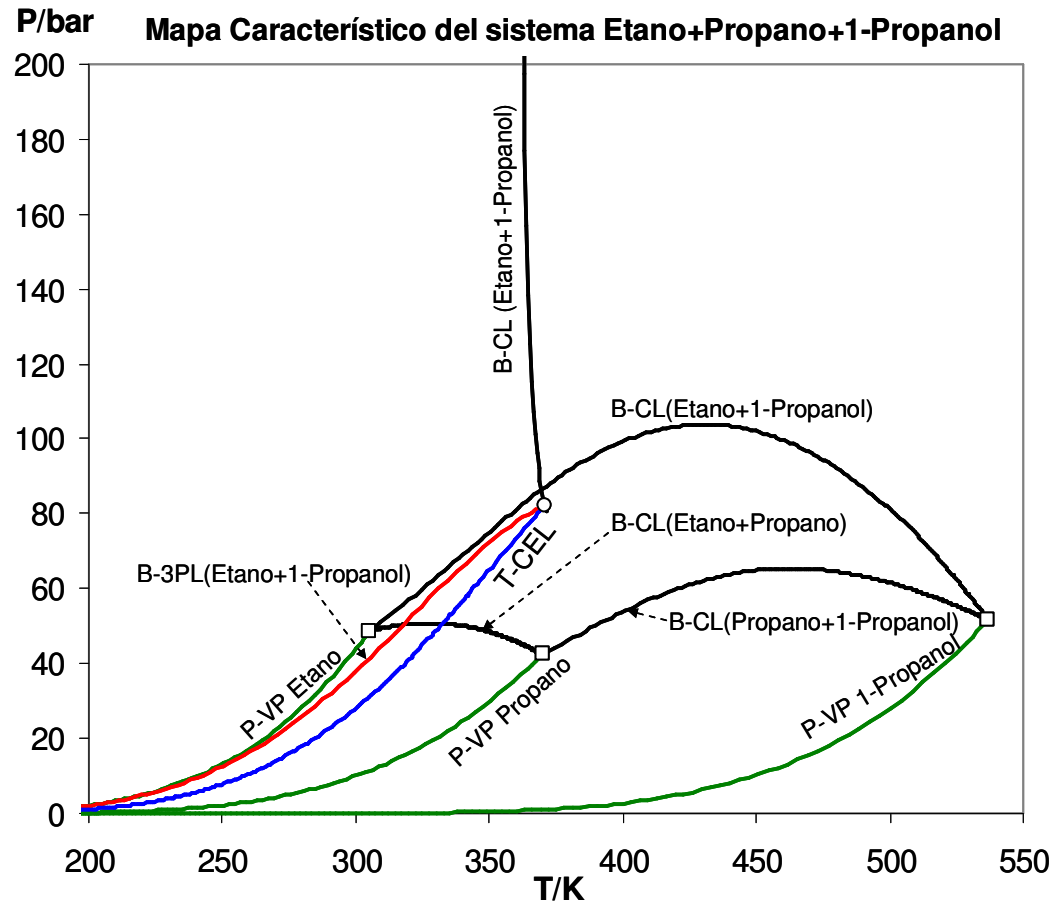


Figura 7.2. Proyección presión-temperatura. Cuadrado: Punto crítico de compuesto puro. Círculo: “Binary Critical endpoint” (B-CEP). Acrónimos: ver tabla 7.4 en este capítulo. Modelo SRK-EOS.

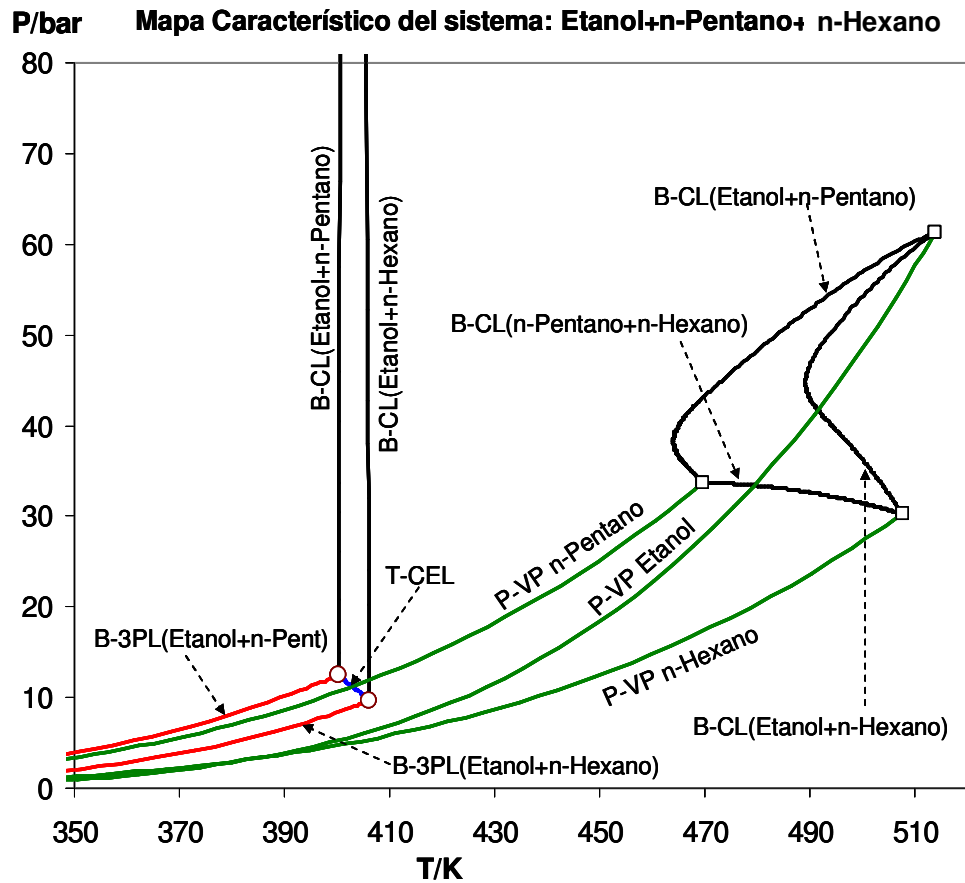


Figura 7.3. Proyección presión-temperatura. Cuadrado: Punto crítico de compuesto puro. Círculo: “Binary Critical endpoint” (B-CEP). Acrónimos: ver tabla 7.4 en este capítulo. Modelo SRK-EOS.

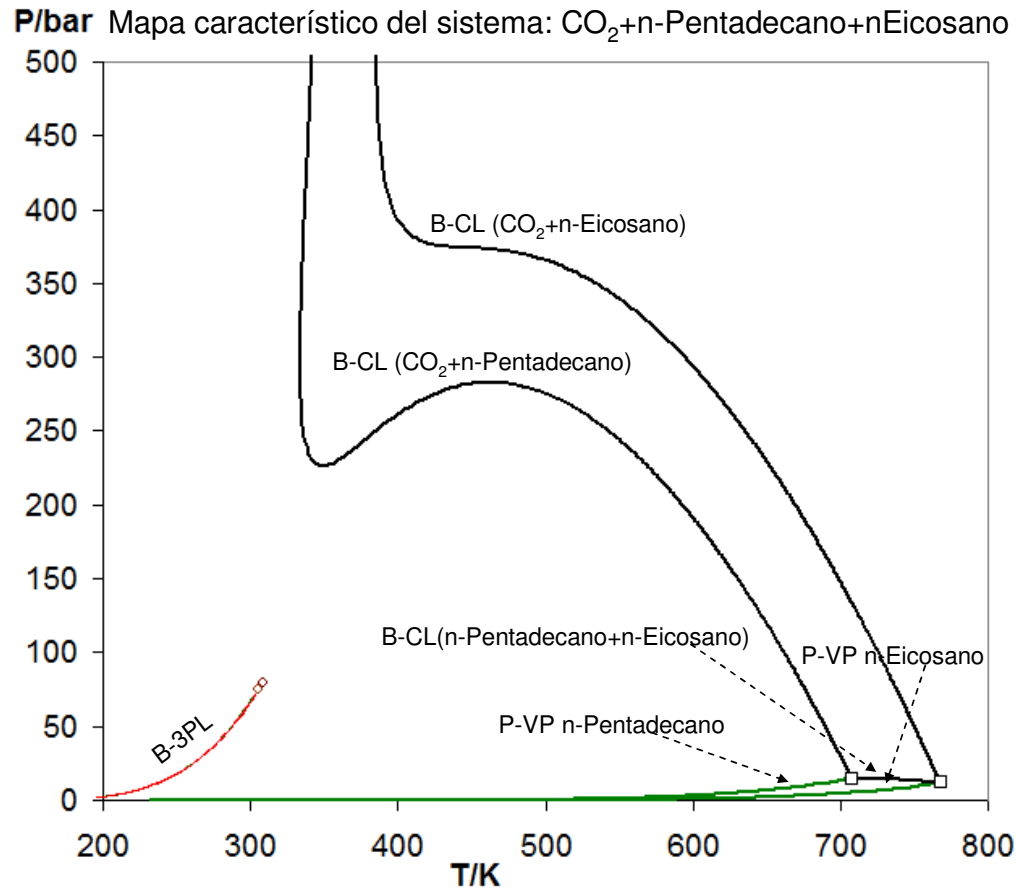


Figura 7.4. Proyección presión-temperatura. Cuadrado: Punto crítico de compuesto puro. Círculo: “Binary Critical endpoint” (B-CEP). Acrónimos: ver tabla 7.4 en este capítulo. Modelo SRK-EOS.

P/bar Mapa característico del sistema: CO₂+n-Pentadecano+nEicosano

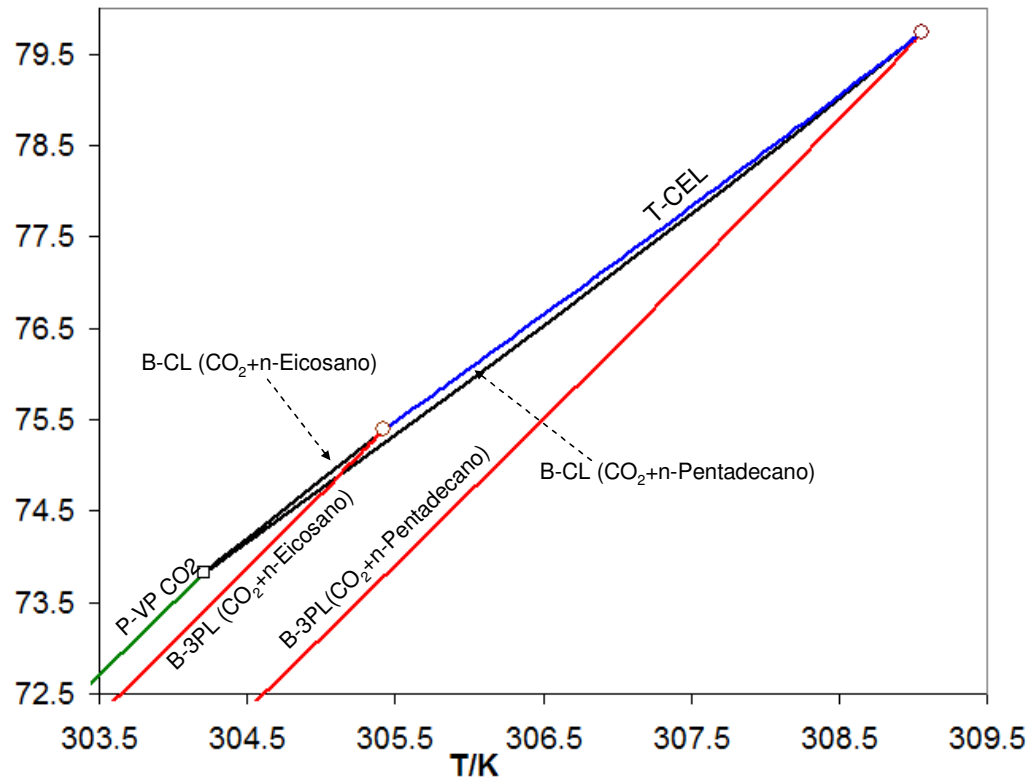


Figura 7.5. (ampliación de la fig. 7.4). Proyección presión-temperatura. Cuadrado: Punto crítico de compuesto puro. Círculo: “Binary Critical endpoint” (B-CEP). Acrónimos: ver tabla 7.4 en este capítulo. Modelo SRK-EOS.

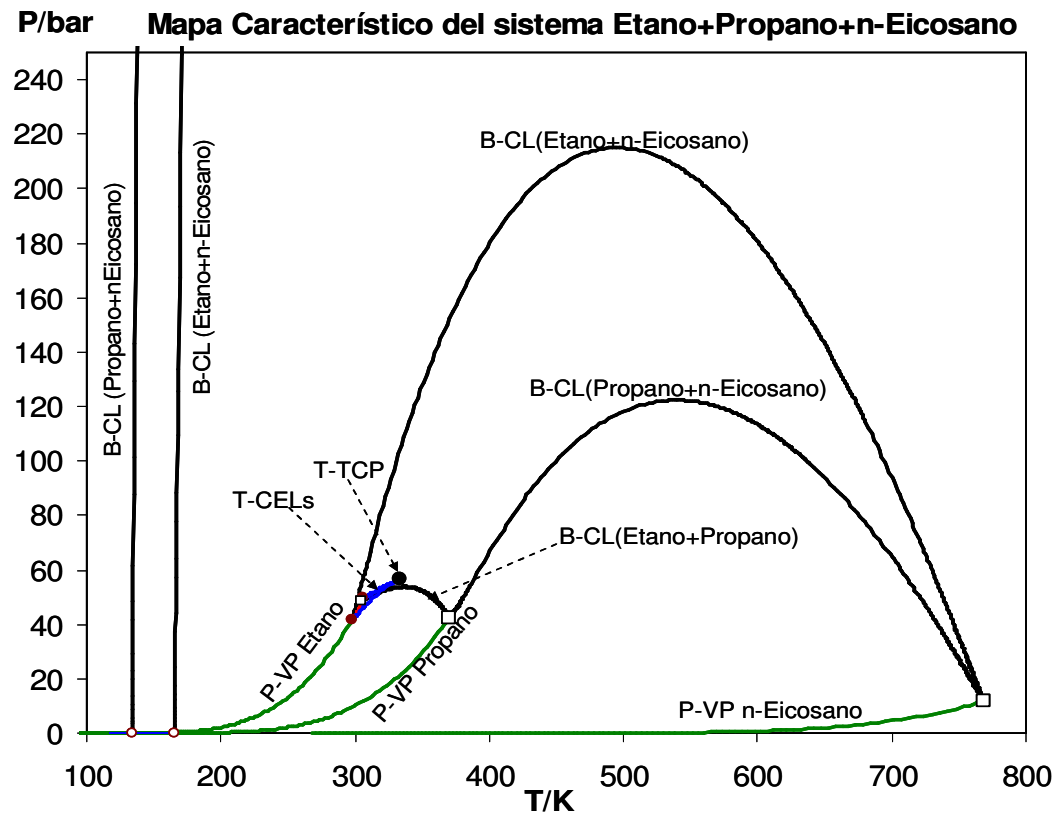


Figura 7.6. Proyección presión-temperatura. Cuadrado: Punto crítico de compuesto puro. Círculo vacío: “Binary Critical endpoint” (B-CEP). Acrónimos: ver tabla 7.4 en este capítulo. Modelo SRK-EOS.

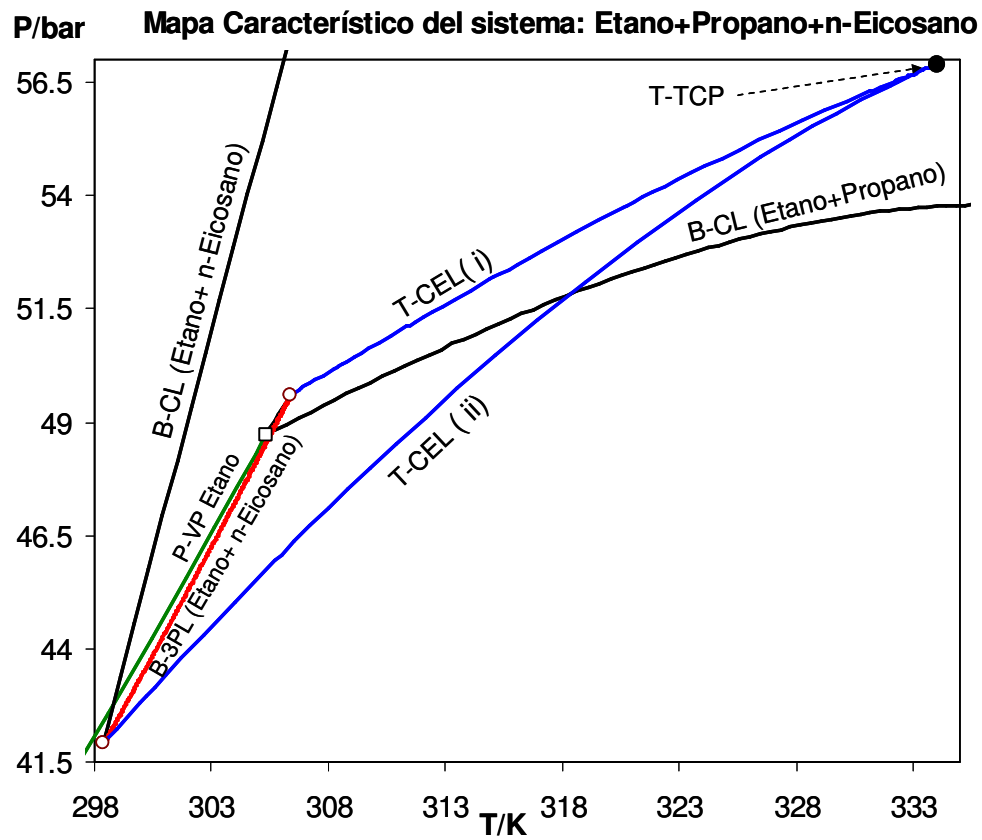


Figura 7.7. (ampliación de la fig. 7.6). Proyección presión-temperatura. Cuadrado: Punto crítico de compuesto puro. Círculo vacío: “Binary Critical endpoint” (B-CEP). Acrónimos: ver tabla 7.4 en este capítulo. Modelo SRK-EOS.

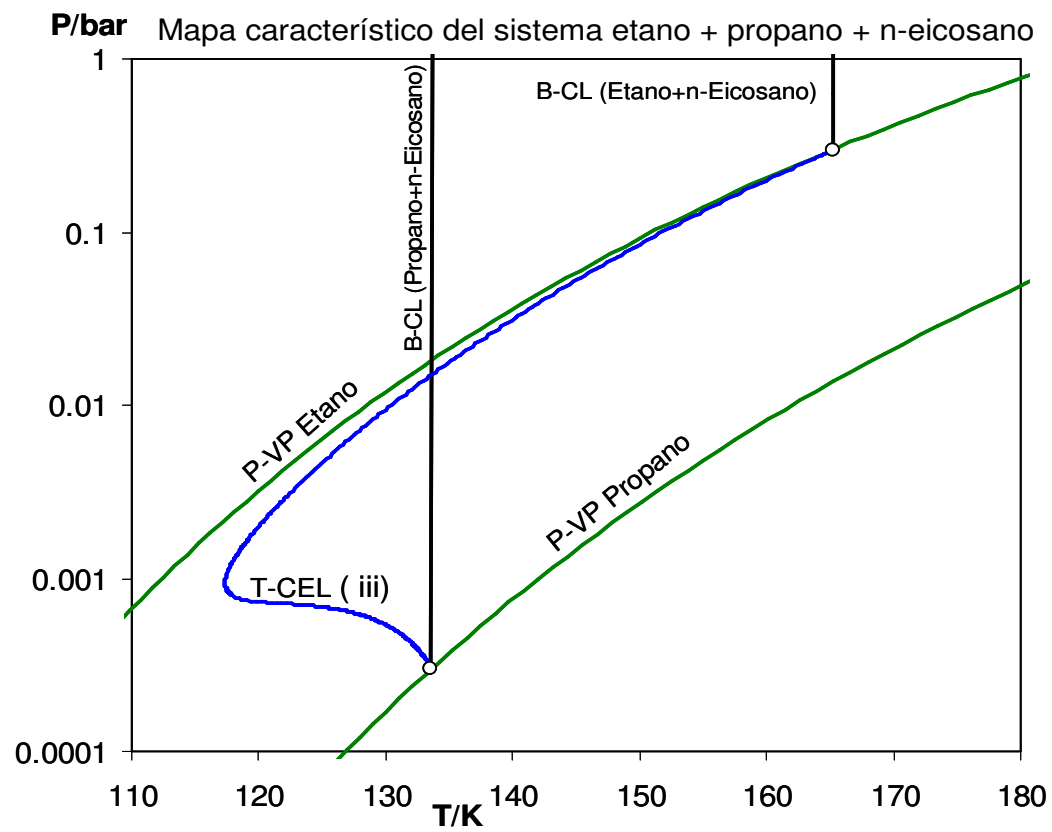


Figura 7.8. (ampliación de la fig. 7.6). Proyección presión-temperatura. Círculo vacío: “Binary Critical endpoint” (B-CEP). Aclaración: En este caso no se muestran las B-3PL que se inician los correspondientes B-CEPs. Acrónimos: ver tabla 7.4 en este capítulo. Modelo SRK-EOS.

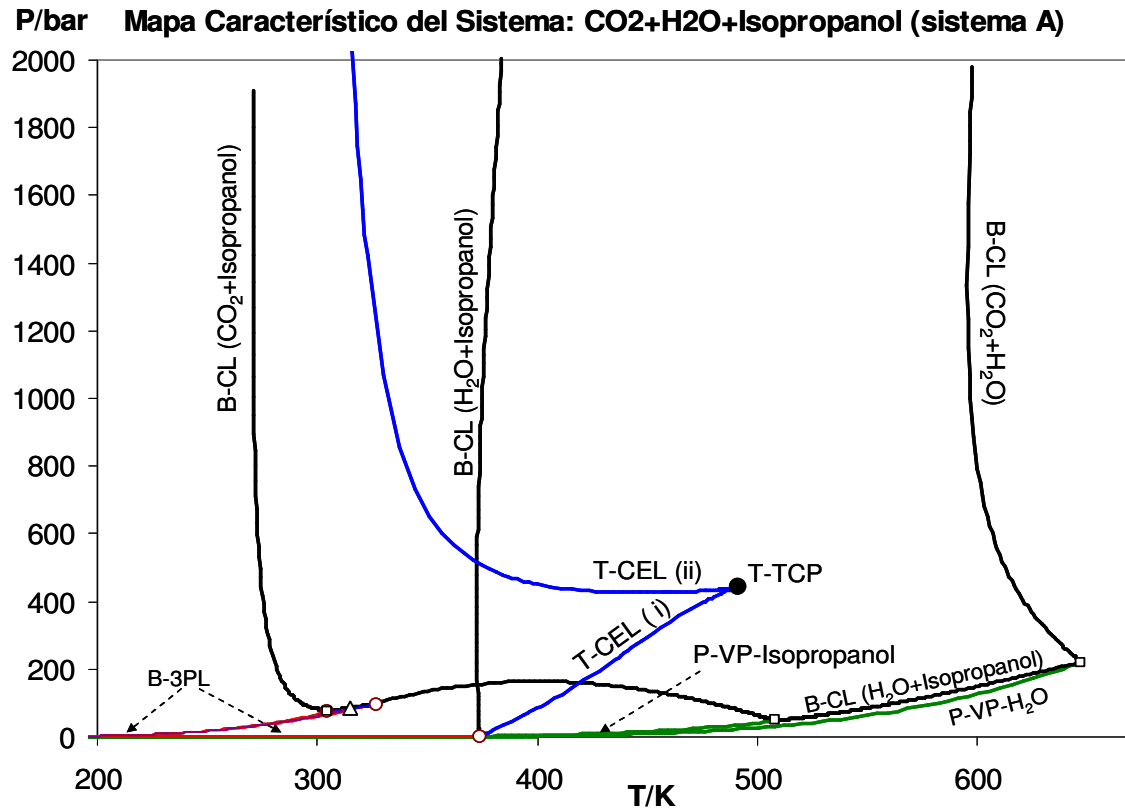


Figura 7.9. Proyección presión-temperatura. Cuadrado: Punto crítico de compuesto puro. Círculo vacío: “Binary Critical endpoint” (B-CEP). Triángulo: “Ternary critical end point of a four phase line” (T-CEP-4PL). Acrónimos: ver tabla 7.4 en este capítulo. Modelo SRK-EOS.

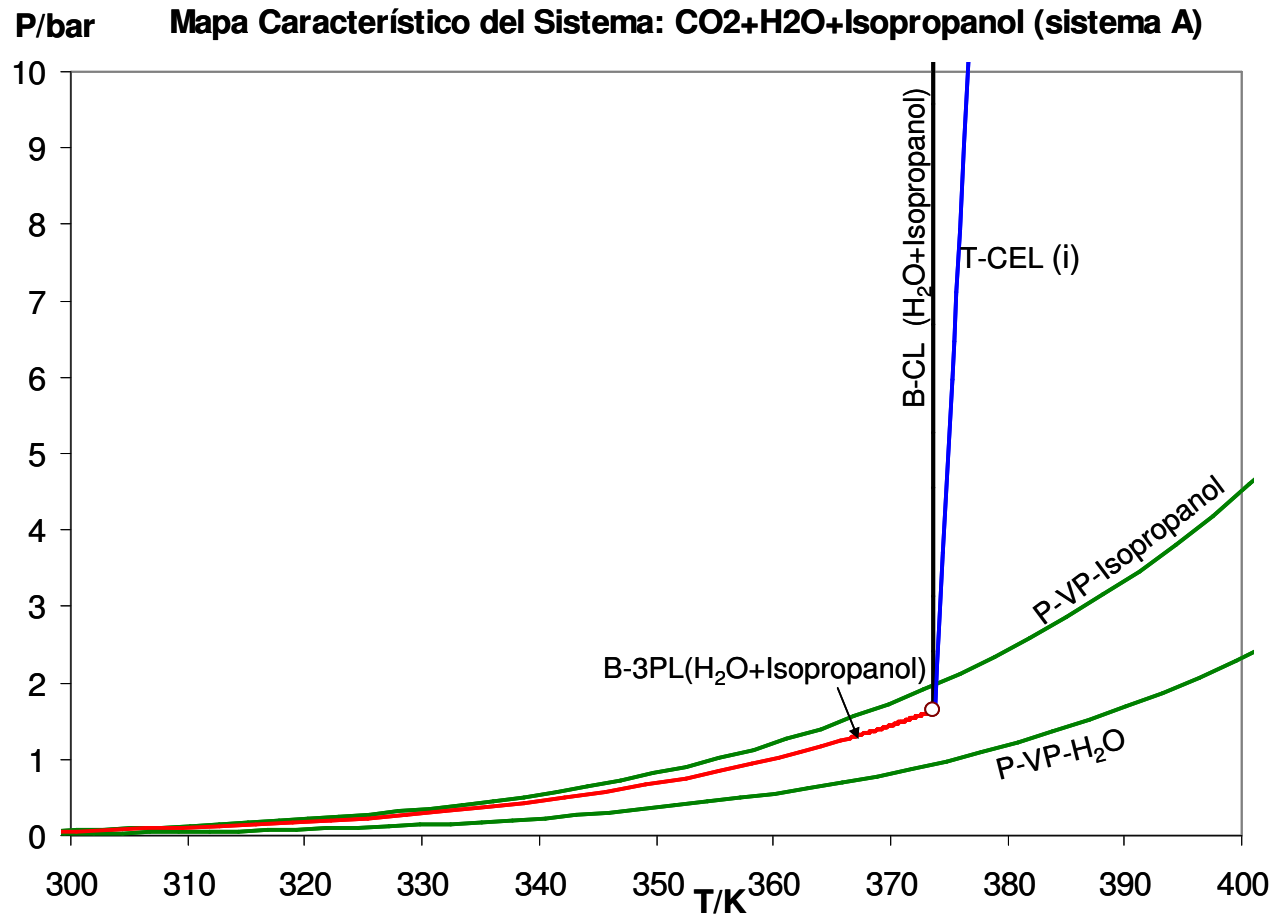


Figura 7.10. (ampliación fig. 7.9) Proyección presión-temperatura. Círculo vacío: “Binary Critical endpoint” (B-CEP). Acrónimos: ver tabla 7.4 en este capítulo. Modelo SRK-EOS.

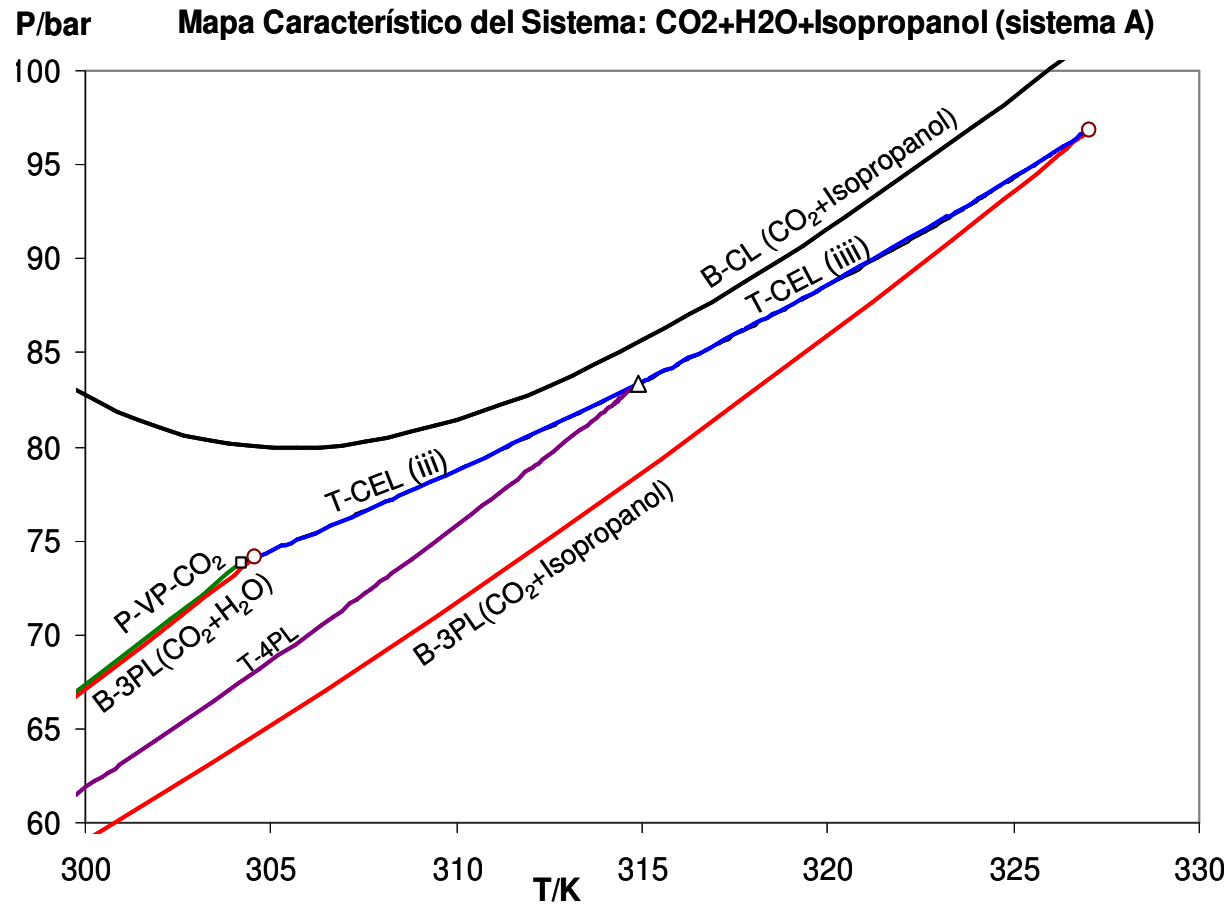


Figura 7.11. (ampliación de la fig. 7.9) Proyección presión-temperatura. Cuadrado: Punto crítico de compuesto puro. Círculo: “Binary Critical endpoint” (B-CEP). Triángulo: “Ternary critical end point of a four phase line” (T-CEP-4PL). Acrónimos: ver tabla 7.4 en este capítulo. Modelo SRK-EOS.

P/bar Mapa característico del sistema Metano + Etano + n-Eicosano

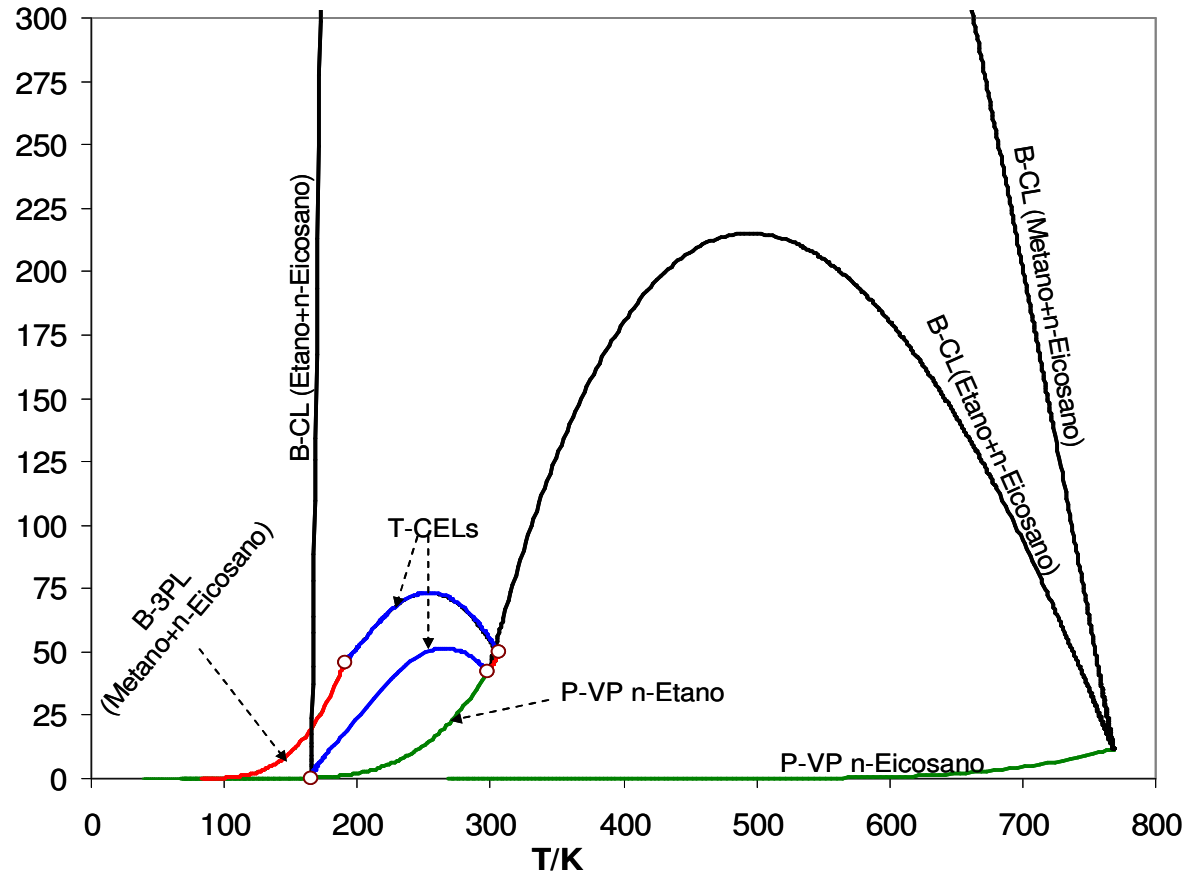


Figura 7.12. Proyección presión-temperatura. Círculo vacío: "Binary Critical endpoint" (B-CEP). Acrónimos: ver tabla 7.4 en este capítulo. Modelo SRK-EOS.

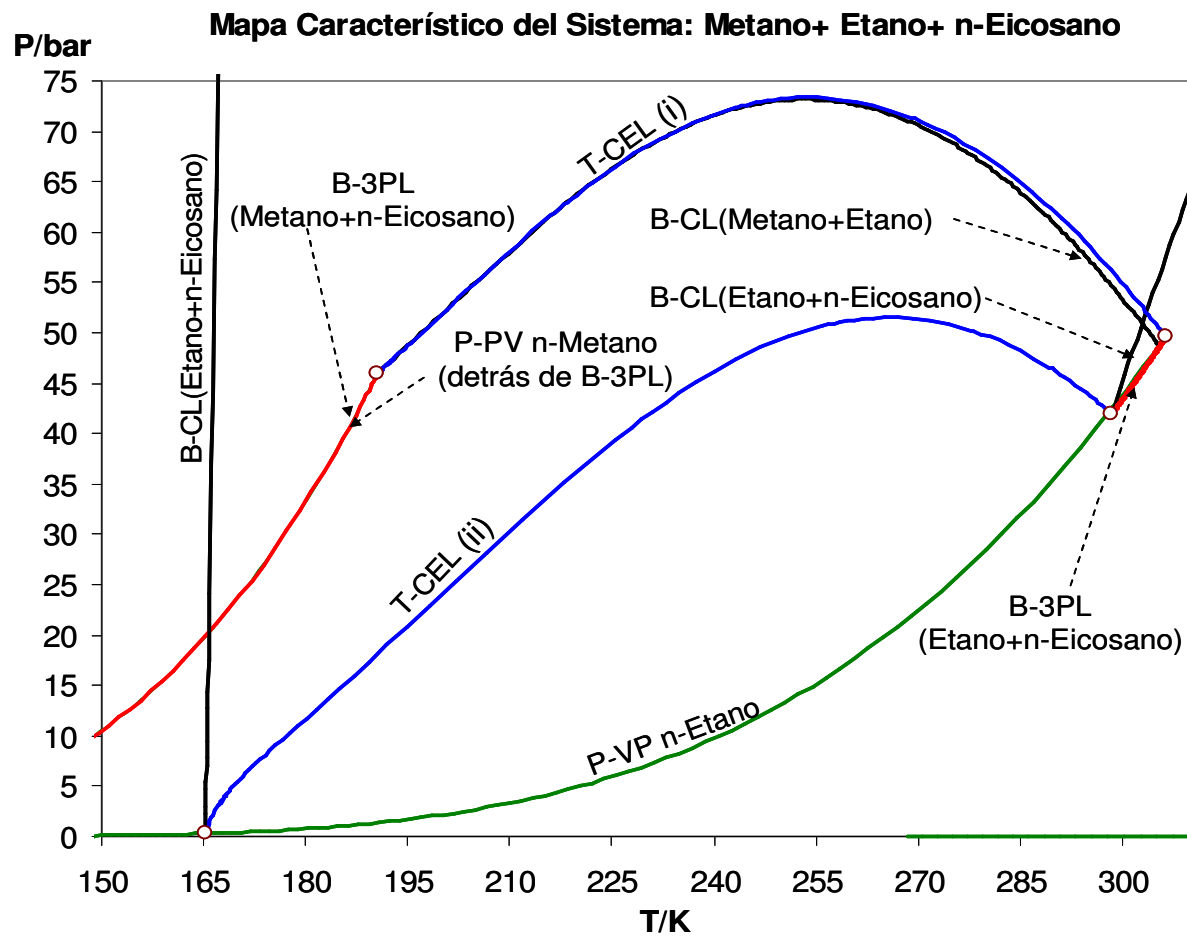


Figura 7.13. (ampliación fig. 7.12) Proyección presión-temperatura. Círculo: "Binary Critical endpoint" (B-CEP). Acrónimos: ver tabla 7.4 en este capítulo. Modelo SRK-EOS.

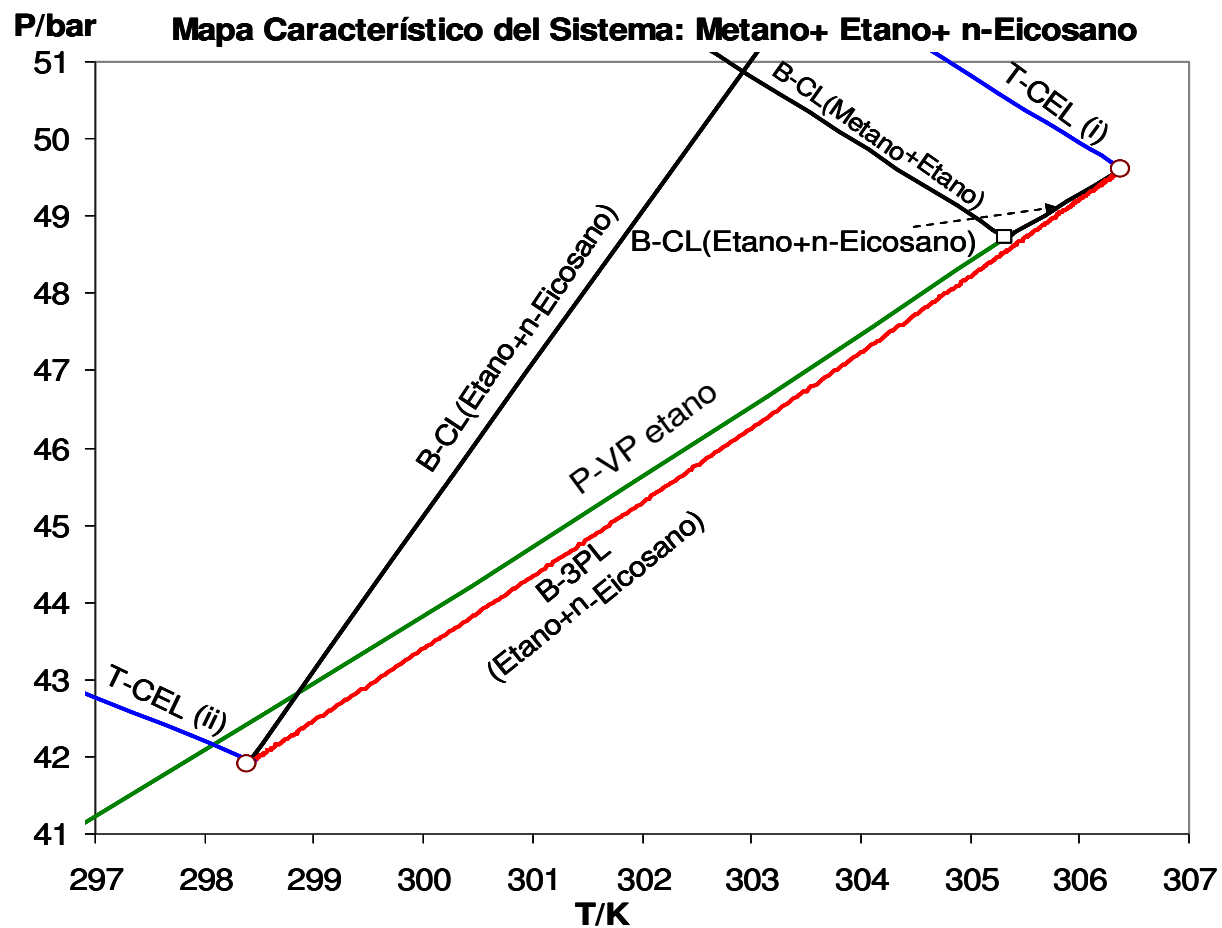


Figura 7.14. (ampliación fig. 7.12) Proyección presión-temperatura. Cuadrado: Punto crítico de compuesto puro. Círculo: “Binary Critical endpoint” (B-CEP). Acrónimos: ver tabla 7.4 en este capítulo. Modelo SRK-EOS.

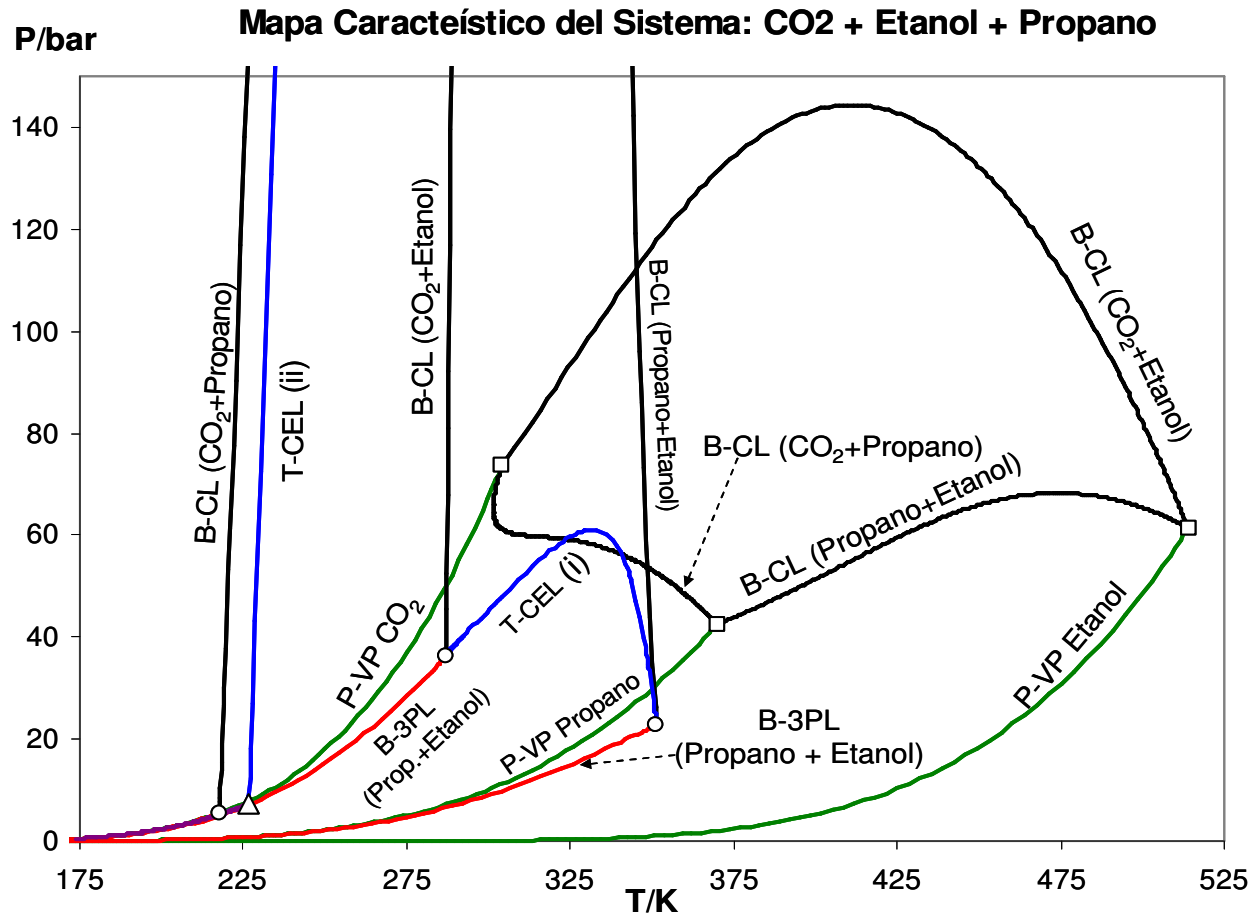


Figura 7.15. Proyección presión-temperatura. Cuadrado: Punto crítico de compuesto puro. Círculo: “Binary Critical endpoint” (B-CEP). Triángulo: “Ternary critical end point of a four phase line” (T-CEP-4PL). Acrónimos: ver tabla 7.4 en este capítulo. Modelo SRK-EOS.

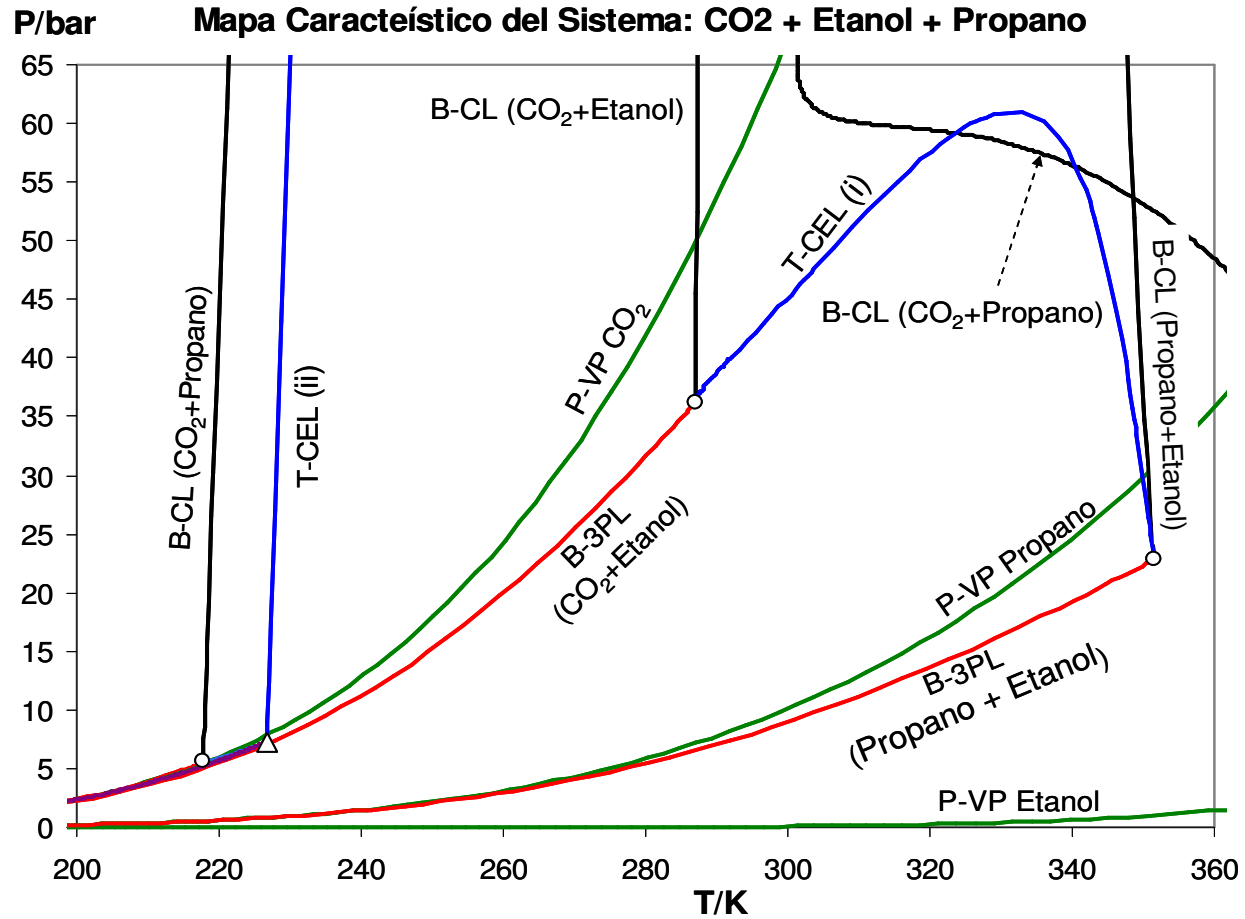


Figura 7.16. (ampliación de la fig. 7.15) Proyección presión-temperatura. Cuadrado: Punto crítico de compuesto puro. Círculo: "Binary Critical endpoint" (B-CEP). Triángulo: "Ternary critical end point of a four phase line" (T-CEP-4PL). Acrónimos: ver tabla 7.4 en este capítulo. Modelo SRK-EOS.

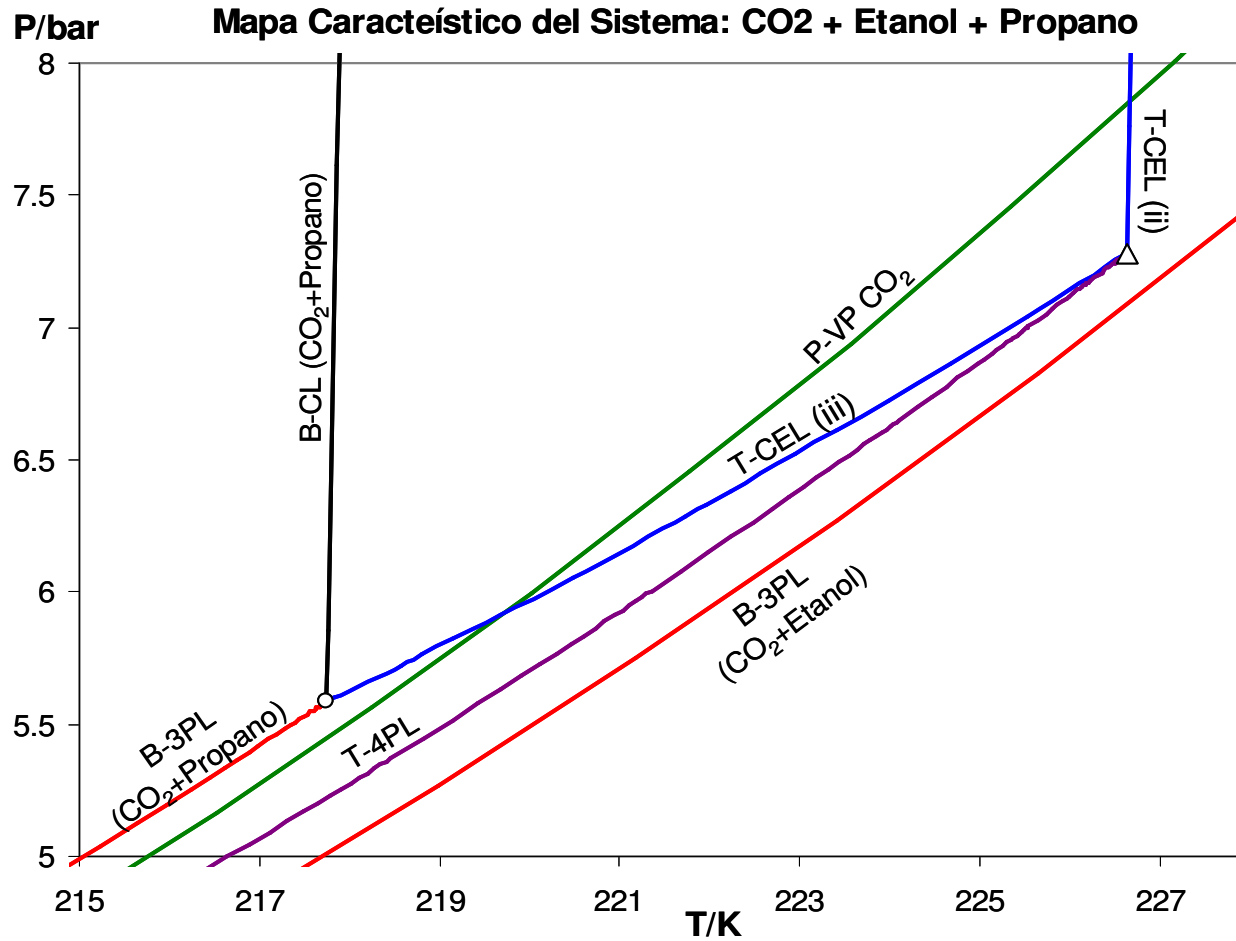


Figura 7.17. (ampliación fig. 7.15) Proyección presión-temperatura. Cuadrado: Punto crítico de compuesto puro. Círculo: “Binary Critical endpoint” (B-CEP). Triángulo: “Ternary critical end point of a four phase line” (T-CEP-4PL). Acrónimos: ver tabla 7.4 en este capítulo. Modelo SRK-EOS.

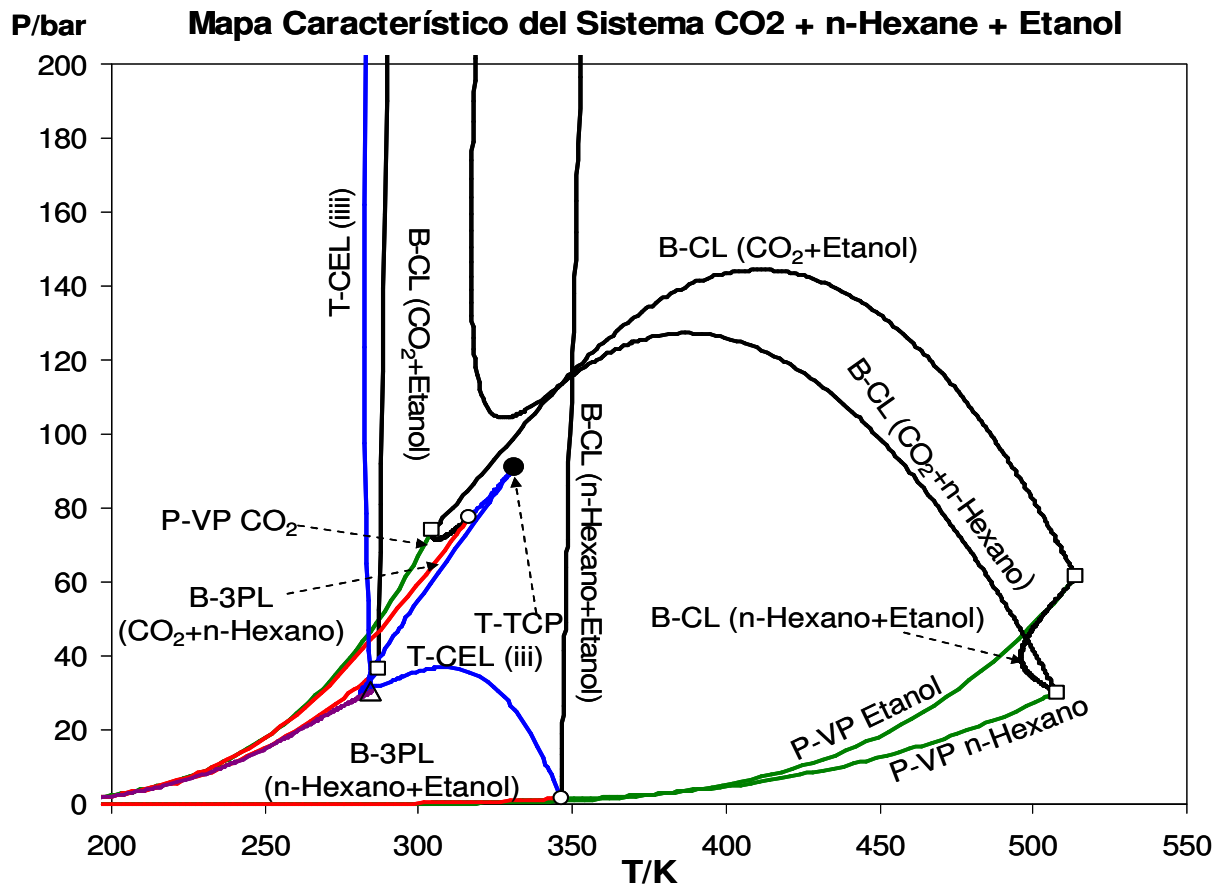


Figura 7.18. Proyección presión-temperatura. Cuadrado: Punto crítico de compuesto puro. Círculo vacío: "Binary Critical endpoint" (B-CEP). Triángulo: "Ternary critical end point of a four phase line" (T-CEP-4PL). Acrónimos: ver tabla 7.4 en este capítulo. Modelo SRK-EOS.

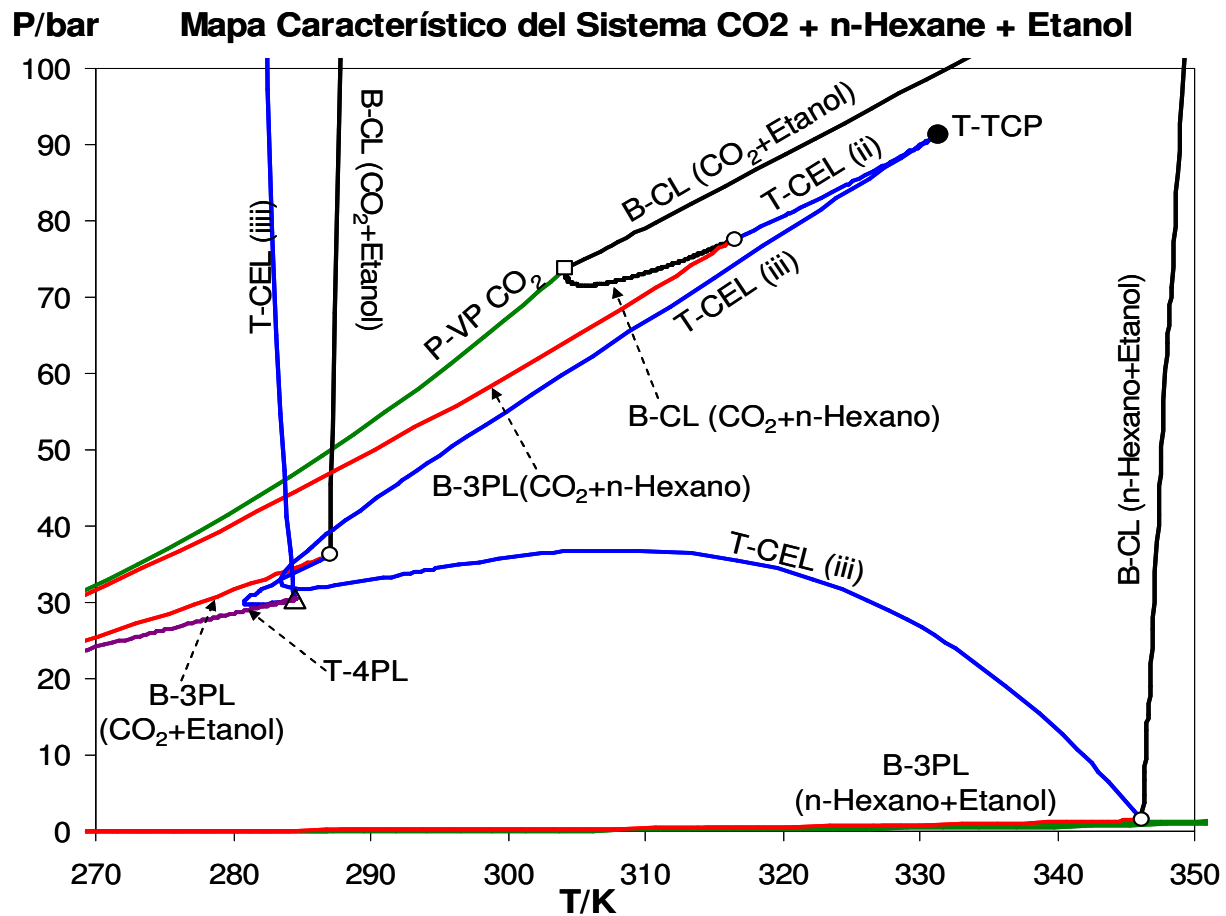


Figura 7.19. (ampliación de la fig. 7.18) Proyección presión-temperatura. Cuadrado: Punto crítico de compuesto puro. Círculo vacío: "Binary Critical endpoint" (B-CEP). Triángulo: "Ternary critical end point of a four phase line" (T-CEP-4PL). Acrónimos: ver tabla 7.4 en este capítulo. Modelo SRK-EOS.

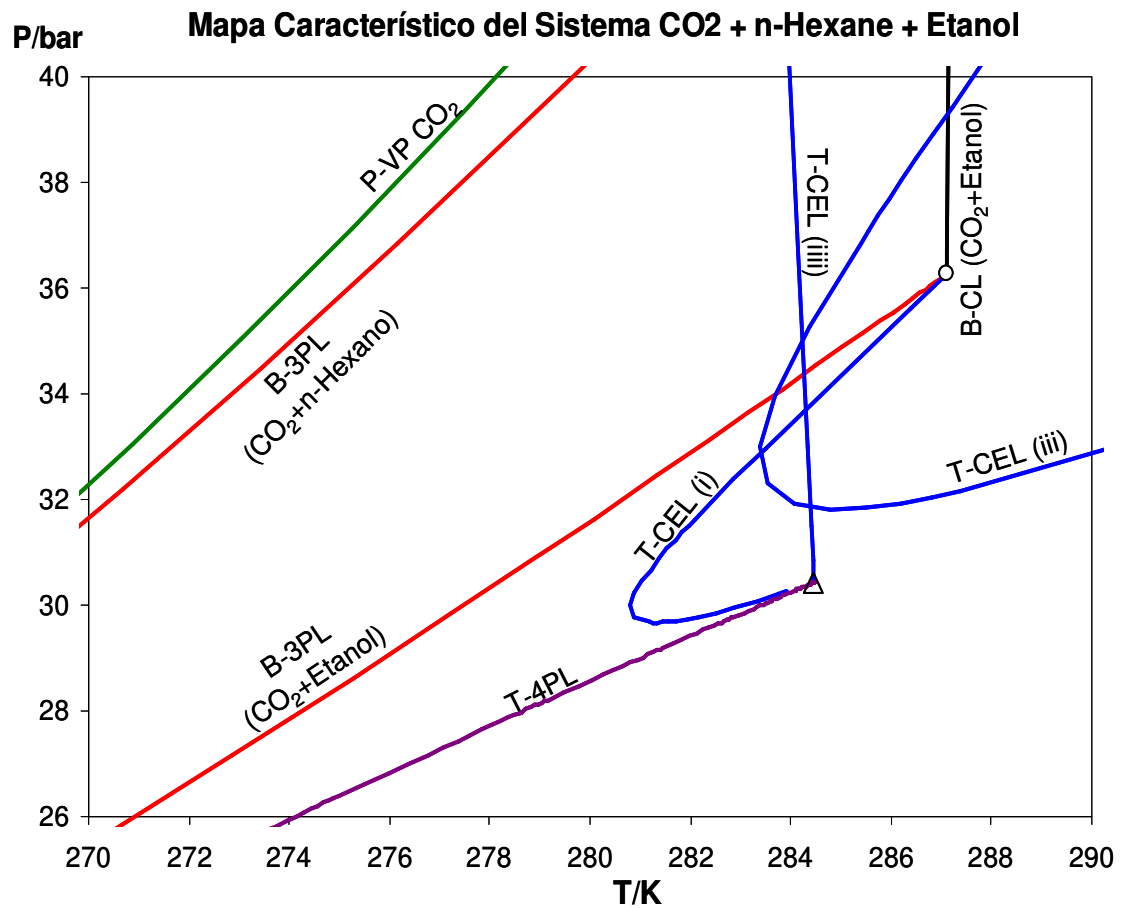


Figura 7.20. (ampliación de la fig. 7.18) Proyección presión-temperatura. Cuadrado: Punto crítico de compuesto puro. Círculo vacío: “Binary Critical endpoint” (B-CEP). Triángulo: “Ternary critical end point of a four phase line” (T-CEP-4PL). Acrónimos: ver tabla 7.4 en este capítulo. Modelo SRK-EOS.

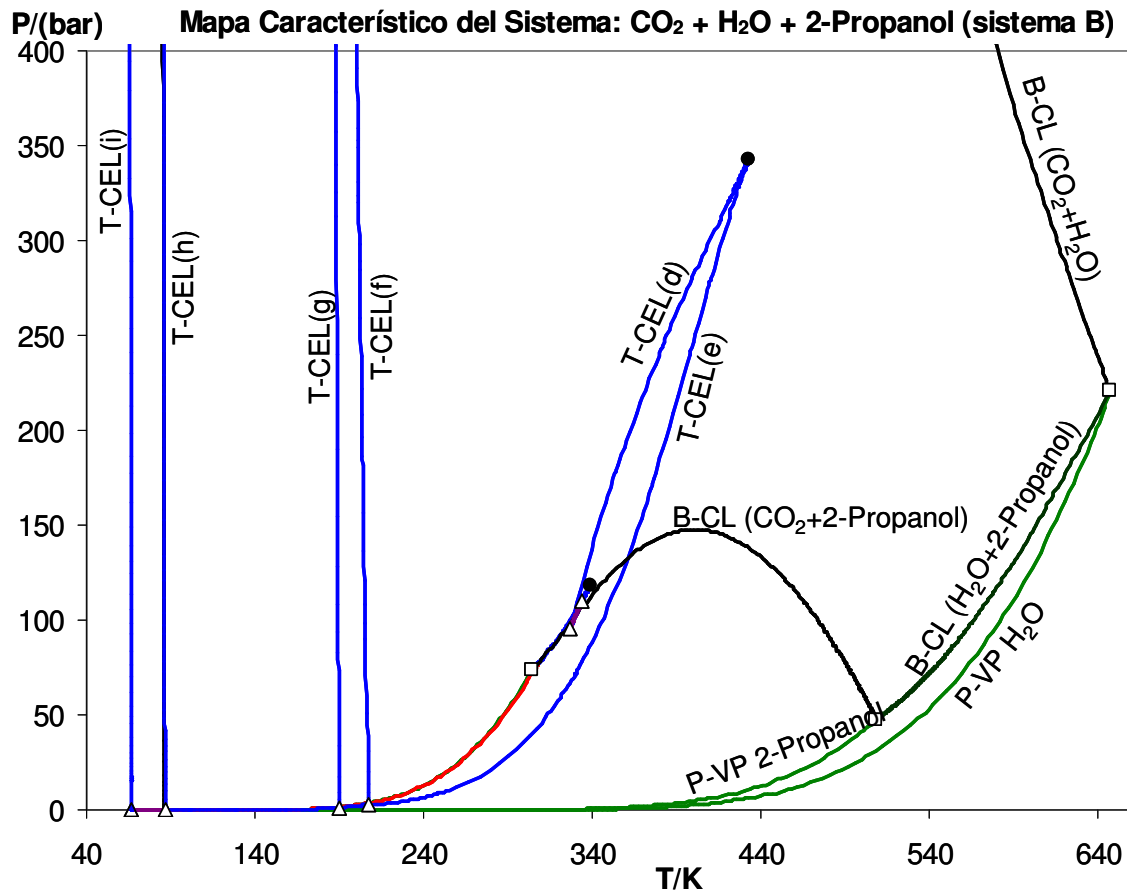


Figura 7.21. Proyección presión-temperatura. Cuadrado: Punto crítico de compuesto puro. Círculo: “Binary Critical endpoint” (B-CEP). Triángulo: “Ternary critical end point of a four phase line” (T-CEP-4PL). Acrónimos: ver tabla 7.4 en este capítulo. Modelo SRK-EOS.

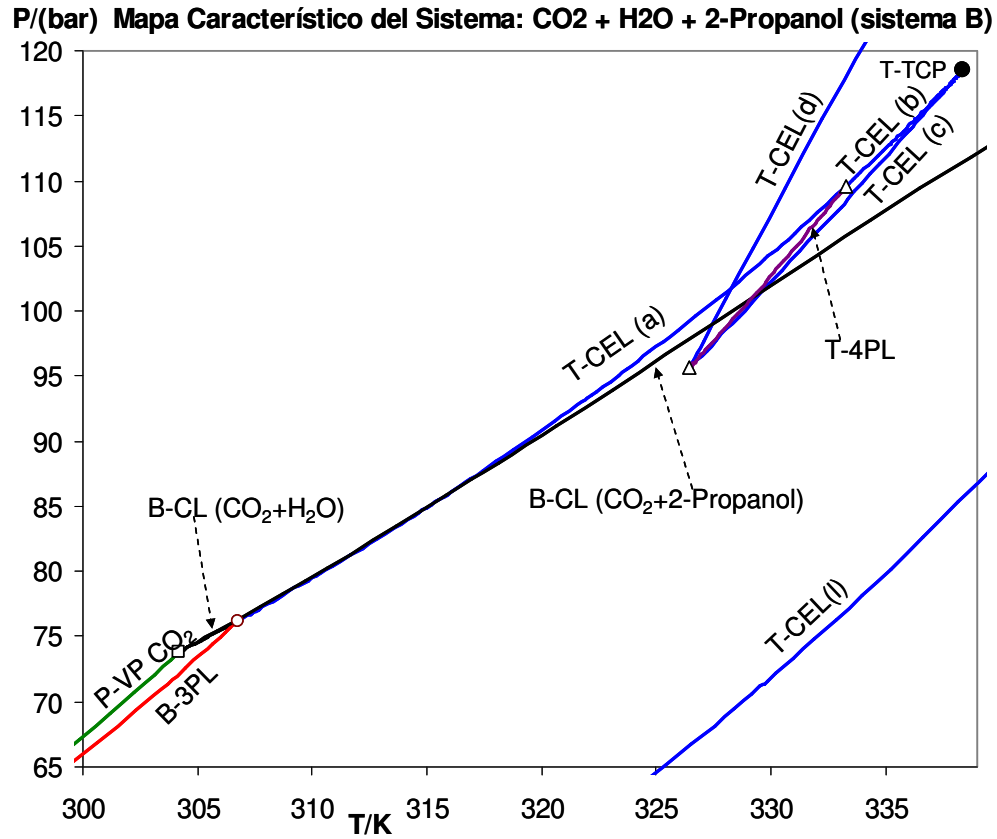


Figura 7.22. (ampliación fig. 7.21) Proyección presión-temperatura. Cuadrado: Punto crítico de compuesto puro. Círculo: “Binary Critical endpoint” (B-CEP). Triángulo: “Ternary critical end point of a four phase line” (T-CEP-4PL). Acrónimos: ver tabla 7.4 en este capítulo. Modelo SRK-EOS.

Apéndice A.7

Proyecciones presión-temperatura del sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{-propanol}$ (sistema A).

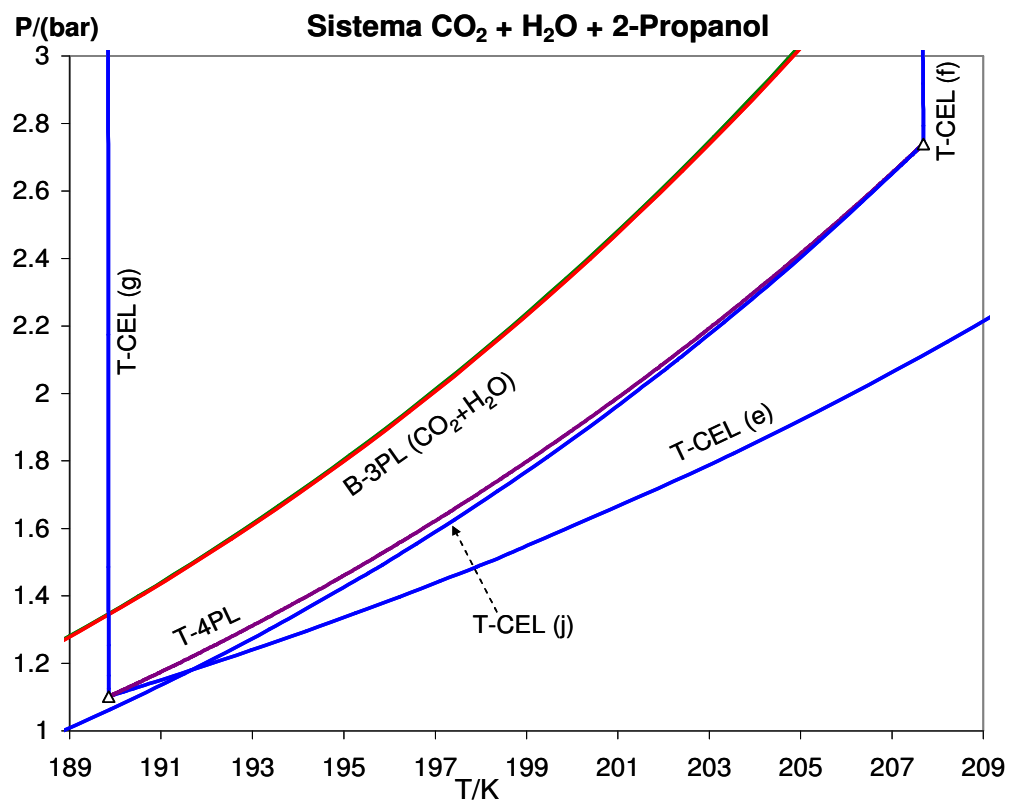


Figura A.7-1. Proyección presión-temperatura de T-CELS calculadas del sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{-propanol}$. Triángulo: “Ternary critical end point of a four phase line” (T-CEP-4PL). Acrónimos: ver tabla 7.4 en este capítulo. Modelo SRK-EOS.

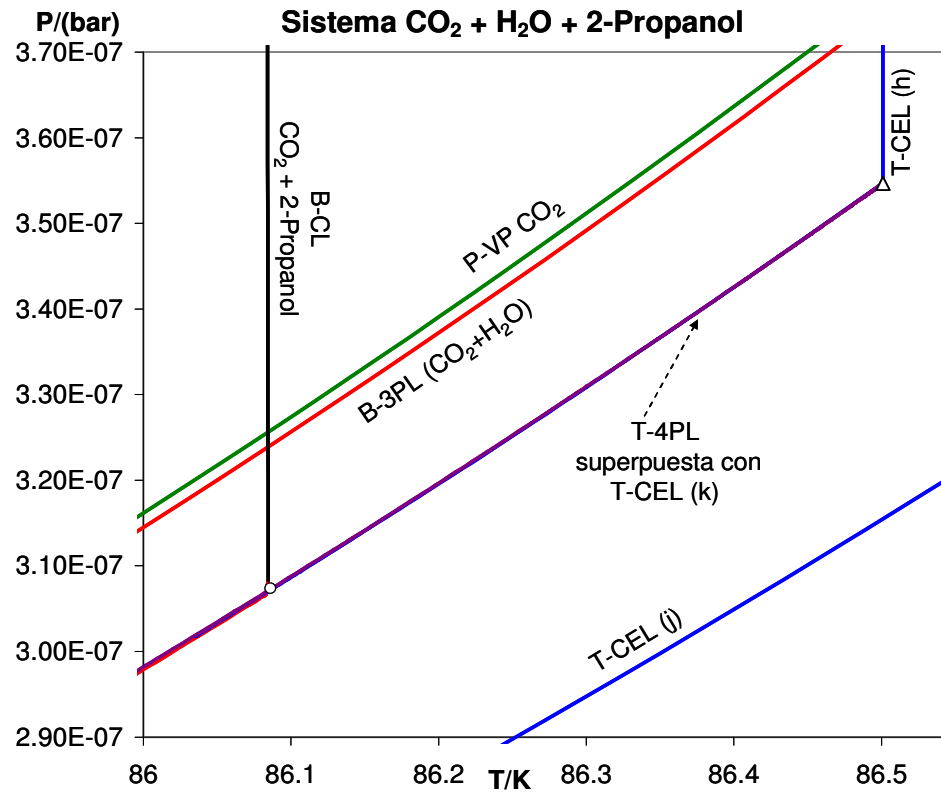


Figura A.7-2. Proyección presión-temperatura de T-CELS calculadas del sistema $CO_2 + H_2O + 2\text{-propanol}$. Círculo vacío: “Binary Critical endpoint” (B-CEP). Triángulo: “Ternary critical end point of a four phase line” (T-CEP-4PL). La T-CEL (k) va desde el B-CEP del $CO_2 + 2\text{-propanol}$ al T-CEP-4PL. Acrónimos: ver tabla 7.4 en este capítulo. Modelo SRK-EOS.

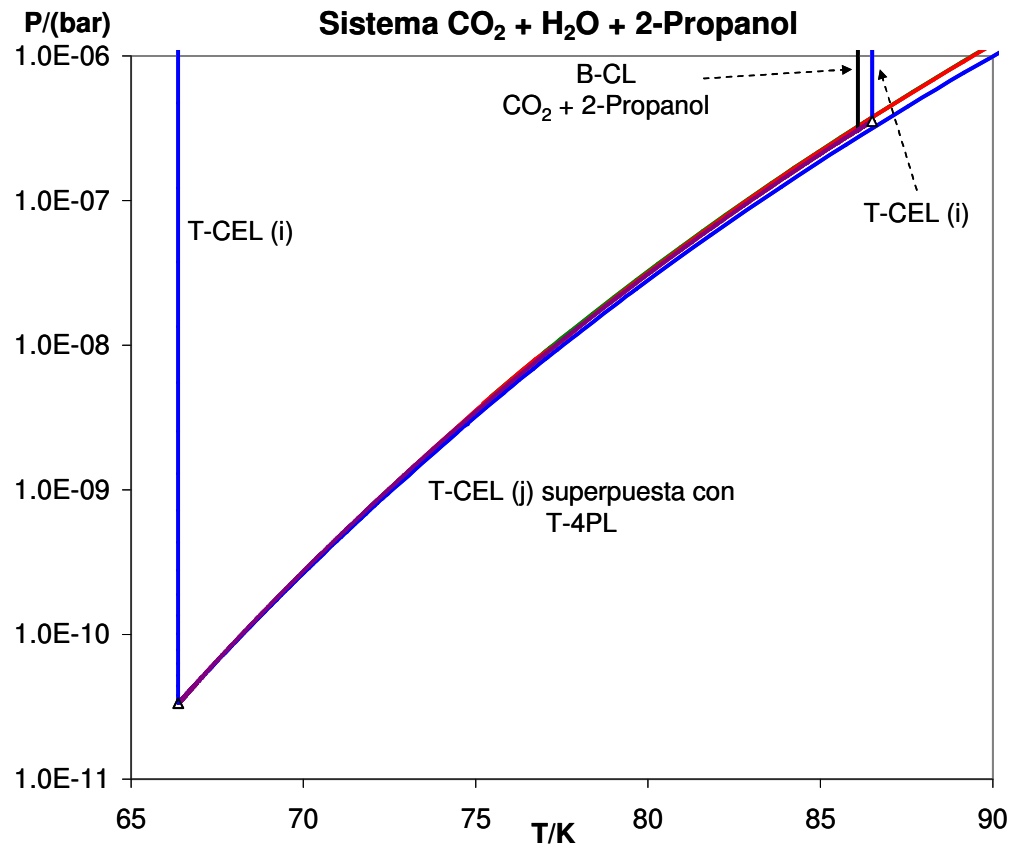


Figura A.7-3. Proyección presión-temperatura de T-CELS calculadas del sistema $CO_2 + H_2O + 2-propanol$. Círculo vacío: “Binary Critical endpoint” (B-CEP). Triángulo: “Ternary critical end point of a four phase line” (T-CEP-4PL). Acrónimos: ver tabla 7.4 en este capítulo. Modelo SRK-EOS.

7.6 Referencias

- [1] 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.
- [2] T. Adrian, S. Oprescu, G. Maurer, Experimental investigation of the multiphase high-pressure equilibria of carbon dioxide+water+(1-propanol), *Fluid Phase Equilibria*, 132 (1997) 187-203.
- [3] T. Adrian, M. Wendland, H. Hasse, G. Maurer, High-pressure multiphase behaviour of ternary systems carbon dioxide-water-polar solvent: review and modeling with the Peng-Robinson equation of state, *The Journal of Supercritical Fluids*, 12 (1998) 185-221.
- [4] M. Bluma, U. K. Deiters, A classification of phase diagrams of ternary fluid systems, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1 (1999) 4307-4313.
- [5] K. Chobanov, D. Tuma, G. Maurer, High-pressure phase behavior of ternary systems (carbon dioxide + alkanol + hydrophobic ionic liquid), *Fluid Phase Equilibria*, 294 (2010) 54-66.
- [6] J.R. Di Andreth, *Multiphase Behavior In Ternary Fluid Mixture*. Ph. D. Tesis, in: Department of Chemical Engineering, University of Delaware, Delaware, USA, 1985, pp. 164.
- [7] J.R. Di Andreth, M.E. Paulaitis, An experimental study of three- and four-phase equilibria for isopropanol—water—carbon dioxide mixtures at elevated pressures, *Fluid Phase Equilibria*, 32 (1987) 261-271.
- [8] A.L. Scheidgen, G.M. Schneider, Fluid phase equilibria of (carbon dioxide + a 1-alkanol + an alkane) up to 100 MPa and $T=393$ K: cosolvency effect, miscibility windows, and holes in the critical surface, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 32 (2000) 1183-1201.
- [9] J.N. Canongia Lopes, On the classification and representation of ternary phase diagrams: The yin and yang of a T-x approach, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6 (2004) 2314-2319.
- [10] J. Gregorowicz, T.W. de Loos, Modelling of the three phase LLV region for ternary hydrocarbon mixtures with the Soave-Redlich-Kwong equation of state, *Fluid Phase Equilibria*, 118 (1996) 121-132.

- [11] G. Soave, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chemical Engineering Science*, 27 (1972) 1197-1203.
- [12] E.L. Allgower, K. Georg, *Introduction to Numerical Continuation Methods*, SIAM. *Classics in Applied Mathematics*, Philadelphia, 2003.
- [13] M. Cismondi, M.L. Michelsen, Global phase equilibrium calculations: Critical lines, critical end points and liquid-liquid-vapour equilibrium in binary mixtures, *Journal of Supercritical Fluids*, 39 (2007) 287-295.
- [14] Specs v5.60, IVC-SEP, Research Group Danmarks Tekniske Universitet, in, Denmark, 2009.
- [15] M. Cismondi, D. Nuñez, M. Zabaloy, Global Phase Equilibrium Calculation (GPEC), <http://phasety.com/7/projects/gpec/>, in, CONICET, Bahía Blanca, Argentina, 2006.
- [16] R.L. Rowley, W.V. Wilding, J.L. Oscarson, Y. Yang, N.A. Zundel, T.E. Daubert, R.P. Danner, *DIPPR Data Compilation of PureCompoundProperties*, in, AIChE, New York Design Institute for Physical Properties, 2003.
- [17] A. Bolz, U.K. Deiters, C.J. Peters, T.W.d. Loos, Nomenclature for phase diagrams with particular reference to vapour-liquid and liquid-liquid equilibria (Technical report), *Pure and Applied Chemistry*, 70, No 11 (1998) 2233-2258.

Capítulo 8

Conclusiones y trabajo futuro

8.1 Conclusiones

En este trabajo de tesis se caracterizaron las distintas representaciones gráficas del equilibrio entre fases de sistemas ternarios, con base en el número de grados de libertad especificados para cada una de ellas (cap. 2, sec. 2.4). Además, se determinó qué tipos de objetos termodinámicos pueden aparecer en cada una de las representaciones gráficas descritas.

Se propuso la denominación “mapa característico del comportamiento de fases de un sistema ternario” (T-CM), y se enfatizó la importancia de la generación de dichos diagramas (cap. 2, sec. 2.4.3), si, entre otras posibilidades, se desea evaluar el desempeño de una combinación específica modelo + valores de parámetros.

Por otra parte, se propuso una nueva nomenclatura (y acrónimos asociados) para los objetos termodinámicos del equilibrio de fases ternario (Tabla 3.1, cap. 3), dada la forma confusa en que los mismos se consideran en la literatura [1-4] (cap. 3, sec. 3.1).

Se identificó y describió el fenómeno físico correspondiente a cada objeto termodinámico de equilibrio entre fases fluidas que puede aparecer en un sistema ternario (cap. 3, sec. 3.2). Se discutió el carácter geométrico de los mencionados objetos (hiper-puntos, hiper-líneas, hiper-superficies, y/u objetos-4D; cap. 3, sec. 3.2).

Se plantearon los sistemas de ecuaciones apropiados para calcular todos los tipos de objetos termodinámicos considerados (cap. 3, sec. 3.2).

Se discutió, con ayuda de diagramas cualitativos, la fenomenología de los puntos de equilibrio más complejos, como el T-CEP (punto crítico terminal ternario), el T-CEP-4PL (punto crítico terminal de una línea tetrafásica ternaria) y el T-TCP (punto tricrítico ternario), para permitir una mejor comprensión de dichos fenómenos (cap. 3, sec. 3.2).

Se establecieron los posibles límites de las T-3PSs (superficies trifásicas ternarias) y se desarrolló una estrategia para inicializar las variables y converger un primer T-3PP (punto trifásico ternario) a partir del cual es posible calcular una T-3PL (línea trifásica ternaria) completa (cap. 4, sec. 4.2).

Se establecieron los criterios que determinan la finalización del cálculo de una T-3PL (cap. 4). Para las líneas computadas los criterios de finalización aplicados fueron efectivos en todos los casos. No fue estudiado aún cómo iniciar el cálculo de una T-3PL utilizando la información de un T-TCP convergido (cap. 4, sec. 4.3).

Se estableció la naturaleza de los límites de una T-CS (superficie crítica ternaria), y se desarrolló una estrategia para inicializar el cálculo del primer punto de una T-CL (línea crítica ternaria) desde un punto localizado sobre algún límite de la T-CS (cap. 5, sec. 5.2).

Se desarrolló un algoritmo flexible para el cálculo de T-CLs isotérmicas, isobáricas, isocóricas, de fracción molar de un componente (en base libre de otro de los componentes del sistema) constante, y de relación lineal especificada entre las variables del sistema de ecuaciones correspondiente a las condiciones críticas ternarias (cap. 5, sec. 5.4).

Se planteó la posibilidad de comenzar el cálculo de una línea crítica ternaria tipo líquido-vapor en un punto crítico de un componente puro. Este enfoque permite calcular tantas T-CLs como se desee (cap. 5, sec. 5.5), simplemente cambiando el valor de la relación R_{ij} (fracción molar de un componente en base libre del componente cuyo punto crítico sea el punto de partida de la T-CL a ser calculada).

Se desarrolló un procedimiento de cálculo robusto para computar T-CEs (líneas críticas terminales ternarias) completas, que fue siempre efectivo, independientemente del nivel de complejidad del comportamiento que este tipo de líneas pueda presentar (cap. 6, sec. 6.2).

Se caracterizaron las distintas T-CELS que pueden ser halladas en un equilibrio fluido para un sistema ternario (cap. 6, sec. 6.2). Esta caracterización (tabla 6.1, sec. 6.2, cap. 6) fue hecha en base a los puntos extremos entre los que una T-CEL puede existir. Además se computaron T-CELS que resultaron ser de tipos no mencionados en la literatura [1-4, 6-9] (tabla 6.1, sec. 6.2, cap. 6).

Se propusieron caminos sistemáticos para iniciar el cómputo de las distintas T-CELS (cap. 6, sec. 6.3). Los cálculos de T-CELS se realizaron cubriendo amplios rangos de presión y temperatura (cap. 6, sec. 6.4). Se debe resaltar la importancia de la utilización de variables escaladas, lo cual permitió efectuar cálculos a presiones extremadamente bajas (fig. 6.6).

Por otra parte los amplios rangos de presión y temperatura para los que se llevaron a cabo los cálculos, permiten concluir que ciertos sistemas (fig. 6.1) pueden presentar un gran número de T-CELS, ello sugiere que el comportamiento de fases fluidas de sistemas ternarios puede ser altamente complejo.

Dado que el modelo termodinámico considerado en esta tesis es relativamente simple (SRK-EOS [10]), no se descarta la posibilidad de que alguna de las nuevas topologías reportadas aquí, sean observadas experimentalmente en el futuro. No se encontró el comportamiento tipo 7 (tabla 6.1), el cual aparentemente aparece en la referencia[2]. El comportamiento tipo “closed loop” [11] es un caso especial que no fue tenido en cuenta en los cálculos.

Por otra parte, podrían existir T-CELS de tipos no considerados en la tabla 6.1. Además tipos de T-CELS diferentes a los de la tabla 6.1 podrían existir para una ecuación de estado diferente a la SRK-EOS [10] (usada aquí).

Se propuso un algoritmo (figura 7.1) con el cual se computaron nueve T-CMs para diversos sistemas ternarios.

Para el modelo SRK-EOS [10], se computaron comportamientos ternarios altamente complejos, como por ejemplo el del sistema de la figura 7.21, el cual parece no haber sido documentado en la literatura [1-4, 6-9].

Se verificó que todos los mecanismos propuestos para inicializar las variables desde distintos objetos termodinámicos fueron efectivos. La tipificación de T-CEs hecha en el capítulo 6 (sec. 6.2) sirvió para diseñar el algoritmo completo para la generación de T-CMs, mostrado en la figura 7.1 (cap. 7, sec. 7.3.1), el cual demostró ser efectivo desde los casos más sencillos a los casos más complejos.

Los resultados de esta tesis muestran que el grado de complejidad que presente un T-CM (cap. 7, sec. 7.4), no depende del número de B-CEs (puntos críticos terminales binarios), esto queda claro si se comparan las figuras 7.3 y 7.21 (ver también tabla 7.3). Esto, junto con otros resultados presentados en este capítulo, sugiere la existencia de una variedad muy amplia de comportamientos de fases fluidas de sistemas ternarios.

Una clasificación del comportamiento de fases fluidas para un sistema ternario tendría que tener en cuenta la amplia variedad de comportamientos, y estar basada sobre la cantidad y topología de líneas univariantes que un T-CM presente, si se pretendiera aplicar el mismo procedimiento que siguieron Scott y van Koninburg [12] para proponer una clasificación del comportamiento de fases fluidas de sistemas ternarios.

Como se mencionó en el capítulo 7, Bolz y col. [13], han estimado que el número total de posibles tipos de mapas característicos binarios es de alrededor de 210. Como los comportamientos binarios influyen sobre el comportamiento ternario, entonces habría que esperar un número de tipos de T-CMs muy superior al mencionado para sistemas binarios. Esta gran variedad, junto con la experiencia ganada en esta tesis, hace suponer que la clasificación de los comportamientos de equilibrios fluidos para sistemas ternarios es una tarea muy difícil de llevar a cabo, o tal vez imposible.

Se debe enfatizar que hasta el momento no se logró hallar en la bibliografía disponible [1-4, 6-9, 11, 13-14] diagramas de equilibrios ternarios, como los T-CMs, calculados de manera completa. En la literatura sólo se presentan unos pocos T-CMs para algunos sistemas ternarios, y en acotados rangos de presión y temperatura. Podría decirse que en esta tesis se computan y presentan por primera vez T-CMs completos.

Finalmente la utilidad de los T-CMs, es que proveen información clave para el cómputo de las RG1 (representaciones gráficas de un grado de libertad), y a su vez las RG1 proveen información clave para el cómputo de las RG2 (representaciones gráficas de dos grados de libertad), ambos tipos de representaciones (RG1 y RG2) fueron definidas en el capítulo 2. Para generar las RG1 y RG2 es necesario conocer puntos convergidos a partir de los cuales se inicie el cálculo de líneas de equilibrio que compongan la representación gráfica de interés. De la misma manera que para computar un T-CM el cálculo se inicia en los distintos B-CEPs conocidos, el cómputo de una RG1 también debe iniciarse en puntos clave conocidos tomados del T-CM. A su vez, el cómputo de una RG2 puede hacerse desde puntos clave conocidos de una RG1.

8.2 Trabajo futuro

A continuación se proponen las siguientes líneas potenciales de trabajo a futuro que se desprenden del trabajo realizado en esta tesis:

- Implementar el cálculo de líneas azeotrópicas ternarias y el de sus puntos terminales. Dichas líneas y puntos son parte del T-CM.
- Proponer e implementar un algoritmo de búsqueda de T-CEs tipo “closed loop” [11]. Dicho tipo de T-CEL no fue tenido en cuenta en esta tesis. Tales T-CEs son también parte de los T-CMs de los sistemas ternarios que las poseen.
- Aprovechar la herramienta desarrollada en esta tesis para generar T-CMs como proveedora de información clave para el posterior cómputo de representaciones gráficas de distintos números de grados de libertad (RG1 y RG2). Estos tipos de diagramas (RG1 y RG2) son importantes para comprender con mayor detalle el comportamiento del equilibrio entre fases fluidas de los sistemas ternarios.
- Automatizar y vincular entre sí los procedimientos desarrollados para el cálculo de cada uno de los objetos termodinámicos expuestos en esta tesis, con el fin de computar un T-CM, de un dado sistema, en una única corrida, minimizando la intervención por parte del usuario.

- Definición de una codificación, en lugar de una clasificación, de T-CMs.
- Estudio sistemático de T-CMs generados utilizando modelos acoplados a reglas de mezclado cúbicas con respecto a las fracciones molares.
- Estudiar la influencia de la presencia posible de fases sólidas sobre los T-CMs.
- Extensión de los procedimientos desarrollados en esta tesis a sistemas cuaternarios, con el fin de identificar los tipos de puntos invariantes y líneas univariantes que definen los mapas característicos del comportamiento de fases de tales sistemas.

8.3 Referencias

- [1] T. Adrian, S. Oprescu, G. Maurer, Experimental investigation of the multiphase high-pressure equilibria of carbon dioxide+water+(1-propanol), *Fluid Phase Equilibria*, 132 (1997) 187-203.
- [2] T. Adrian, M. Wendland, H. Hasse, G. Maurer, High-pressure multiphase behaviour of ternary systems carbon dioxide-water-polar solvent: review and modeling with the Peng-Robinson equation of state, *The Journal of Supercritical Fluids*, 12 (1998) 185-221.
- [3] J. Gregorowicz, T.W. de Loos, Modelling of the three phase LLV region for ternary hydrocarbon mixtures with the Soave-Redlich-Kwong equation of state, *Fluid Phase Equilibria*, 118 (1996) 121-132.
- [4] S. Winkler, K. Stephan, Fluid multiphase behavior in ternary mixtures of CO₂, H₂O and 1-butanol, *Fluid Phase Equilibria*, 137 (1997) 247-263.
- [5] R.L. Rowley, W.V. Wilding, J.L. Oscarson, Y. Yang, N.A. Zundel, T.E. Daubert, R.P. Danner, DIPPR Data Compilation of PureCompoundProperties, in, AIChE, New York Design Institute for Physical Properties, 2003.
- [6] J.N. Canongia Lopes, On the classification and representation of ternary phase diagrams: The yin and yang of a T-x approach, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6 (2004) 2314-2319.
- [7] J.R. Di Andreth, Multiphase Behavior In Ternary Fluid Mixture. Ph. D. Tesis, in: Department of Chemical Engineering, University of Delaware, Delaware, USA, 1985, pp. 164.
- [8] J.R. Di Andreth, M.E. Paulaitis, An experimental study of three- and four-phase equilibria for isopropanol—water—carbon dioxide mixtures at elevated pressures, *Fluid Phase Equilibria*, 32 (1987) 261-271.
- [9] V.M. Valyashko, Derivation of complete phase diagrams for ternary systems with immiscibility phenomena and solid-fluid equilibria., *Pure Appl. Chem.*, 74, No. 10 (2002) 1871-1884.
- [10] G. Soave, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chemical Engineering Science*, 27 (1972) 1197-1203.
- [11] A.L. Scheidgen, G.M. Schneider, Fluid phase equilibria of (carbon dioxide + a 1-alkanol + an alkane) up to 100 MPa and T=393 K: cosolvency effect, miscibility

windows, and holes in the critical surface, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 32 (2000) 1183-1201.

[12] 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.

[13] A. Bolz, U.K. Deiters, C.J. Peters, T.W.d. Loos, Nomenclature for phase diagrams with particular reference to vapour–liquid and liquid–liquid equilibria (Technical report), *Pure and Applied Chemistry*, 70, No 11 (1998) 2233-2258.

[14] M. Bluma, U. K. Deiters, A classification of phase diagrams of ternary fluid systems, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1 (1999) 4307-4313.