



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

MODELADO DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES FLUIDAS Y SOLUCIONES SÓLIDAS

ANDRÉS FELIPE PORRAS GIRALDO

Directores

Marcelo S. Zabaloy

Sabrina Belén Rodríguez Reartes

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2021

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 la Planta Piloto de Ingeniería Química, dependiente del Departamento de Ingeniería Química durante el período comprendido entre el 01 de abril de 2016 y el 16 de diciembre de 2021, bajo la dirección del Doctor Marcelo S. Zabaloy y de la Doctora Sabrina Belén Rodríguez Reartes.

Andrés Felipe Porras Giraldo



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

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

Para doña Fanny y para don Walter,

“now
lighting new cigarettes
pouring new
drinks

it has been a beautiful
fight

still
is”

-Charles Bukowsky

Agradecimientos

Quiero dar mi reconocimiento a la Doctora Sabrina Belén Rodríguez Reartes y al Doctor Marcelo S. Zabaloy que, sin conocerme, me brindaron la oportunidad de perseguir mis sueños académicos. ¡Mil gracias por las muchas horas de trabajo!

También, quiero agradecer a todos los que de diferente forma hicieron posible esta tesis:

Paulis, Auris y Oreó un millón de gracias por brindarme vuestros kokoros.

Muchas gracias a todos mis compañeros, ¡especialmente a Mati!, Mary, Fran, Ale, Charlie, Cintia, Mati Menéndez, Javo.

Muchas gracias a Pau Cantera, Nati, Clari y a todo el grupo de termodinámica por todo el apoyo que me brindaron durante mi estadía en PLAPIQUI.

A mis queridos amigos Pastrana y Diego, les agradezco su incondicional apoyo a lo largo de todo este proceso.

Estoy muy agradecido con Marta y con Daniel por todos sus esfuerzos para hacerme sentir parte de una familia.

Manifiesto mi total admiración y gratitud con Alexandra Elbakyan por sus incesantes esfuerzos para eliminar todas las barreras en el camino de la ciencia.

Le doy gracias a la educación pública.

Finalmente, pero no por eso menos importante, le doy muchas gracias al Doctor Edwin Alexis Alarcón.

Resumen

Los sólidos están presentes en numerosos procesos industriales. El conocimiento de las condiciones que promueven su formación o evitan su aparición, cuando la misma es indeseada, es de interés práctico. En este contexto, el estudio del equilibrio entre fases considerando la precipitación de fases sólidas en las mezclas involucradas, es de utilidad en el diseño y mejoramiento de los procesos.

En la presente tesis se estudió el comportamiento de fases en sistemas binarios de complejidad variable considerando la presencia de fases sólidas en amplios rangos de temperatura, presión y composición. Para ello, se desarrolló y evaluó un nuevo enfoque ingenieril de modelado que permite describir las propiedades termodinámicas de las fases sólidas multicomponente. Las mismas se representaron como soluciones sólidas evitando así la frecuente suposición de precipitación en estado de pureza. Cabe mencionar que son los sólidos moleculares los considerados en esta tesis, excluyéndose de este estudio otros tipos de sólidos, como los iónicos. El enfoque propuesto se encuentra libre de varias limitaciones estructurales identificadas en modelos de la literatura. Ejemplos de tales limitaciones son: incapacidad de describir el comportamiento anómalo del agua, inaplicabilidad al caso de soluciones sólidas, formalismo matemático no unificado para distintos tipos de sólidos, discontinuidad a la temperatura del punto triple, imposibilidad de aplicación de reglas de mezclado, etc.

También se presentan, en este trabajo, las herramientas desarrolladas para el cálculo del equilibrio entre fases sólidas y fluidas que permiten construir curvas (o hipercurvas) de equilibrio bifásicas (sólido-fluido y sólido-sólido), trifásicas

(sólido-fluido-fluido y sólido-sólido-fluido) y críticas sólido-sólido, y computar puntos de coexistencia de cuatro fases (puntos cuádruples); y puntos críticos terminales que involucran a fases sólidas. Los algoritmos de cálculo propuestos posibilitan la generación de diagramas de fases de utilidad en el ámbito ingenieril, como proyecciones (PT , T_{xyz} , P_{xyz}) de las líneas de equilibrio univariantes y de los puntos invariantes de sistemas binarios (diagramas denominados “mapas característicos del comportamiento de fases” en esta tesis). Así mismo, en esta tesis se desarrollaron métodos sistemáticos para la generación de cortes isotérmicos, isobáricos o isopléticos (diagramas de fases a temperatura constante, presión constante o composición de fase constante respectivamente) de las superficies de equilibrio entre fases que existen en el espacio presión-temperatura-composición. Los algoritmos implementados se basan en métodos de continuación numérica que permiten computar hiper-curvas de equilibrio altamente no lineales. También se aplicaron tests de estabilidad termodinámica y se identificaron diversos patrones del comportamiento de fases. El enfoque de modelado propuesto combina modelos del tipo ecuación de estado para la descripción de fases fluidas, con una expresión propuesta en este trabajo para la representación de las fases sólidas en que parte de los parámetros que describen a las soluciones sólidas son idénticos a los de las fases fluidas.

Tal enfoque se ha denominado “enfoque de solución sólida” (SSA). Empleando el SSA, se realizó un estudio paramétrico en sistemas binarios (sistemas de nivel de asimetría y comportamiento de fases variables a nivel fluido), que permitió mostrar la flexibilidad del enfoque para generar diagramas de fases con topologías de complejidad variable, algunas de las cuales no se habrían reportado aún en la literatura abierta.

Adicionalmente, se evaluó en este trabajo de tesis el desempeño del SSA en la reproducción del equilibrio entre fases (involucrando fases sólidas) observado experimentalmente para sistemas binarios con diversos grados de asimetría, pero con especial interés en sistemas con presencia de n-alcános, por su interés en las industrias del gas y del petróleo.

Los resultados obtenidos de la aplicación del SSA a la descripción del equilibrio entre fases observado experimentalmente son satisfactorios y justifican explorar variantes del mismo en el futuro.

Abstract

Solids are present in numerous industrial processes. The knowledge of the conditions that promote their formation or avoid their appearance, when undesirable, has a practical interest. In this context, the study of phase equilibrium considering the precipitation of solid phases in the involved mixtures is useful in the design and improvement of processes.

In this thesis, the phase behavior of binary systems of variable complexity was studied considering the presence of solid phases in wide ranges of temperature, pressure, and composition. A new engineering modelling approach was developed and evaluated. The modelling approach here proposed allows the description of the thermodynamic properties of solid multi-component phases. These phases are represented as solid solutions, thus avoiding the frequent assumption of precipitation in a state of purity. It is worth mentioning that molecular solids are considered in this thesis, excluding other types of solids, such as ionic ones. The proposed approach is free from several structural limitations identified in models from the literature. Examples of such limitations are the following: inability to describe the anomalous behavior of water, inapplicability to the case of solid solutions, a non-unified mathematical formalism for different types of solids, discontinuity at the triple point temperature, the impossibility of application of mixing rules, etc.

In this work tools developed for calculating the equilibrium between solid and fluid phases are presented that allow the construction of different types of curves (or hyper-curves): two-phase curves (solid-fluid and solid-solid), three-

phase curves (solid-fluid-fluid and solid-solid-fluid), and critical curves of solid-solid type; and they also make possible the calculation of points of coexistence of four phases (quadruple points), and of critical end points involving solid phases. The proposed calculation algorithms allow the generation of phase diagrams that are useful in the engineering field, such as projections (PT, Txyz, Pxyz) of the univariate equilibrium lines and of the invariant points of binary systems (diagrams named "phase behavior characteristic maps" in this thesis). Furthermore, in this thesis, systematic methods were developed for the generation of isothermal, isobaric, or isoplethic sections (phase diagrams at a constant temperature, constant pressure, or constant phase composition, respectively) of the phase equilibrium surfaces that exist in the pressure-temperature-composition space. The implemented algorithms are based on numerical continuation methods that allow to compute highly non-linear equilibrium hyper-curves. Thermodynamic stability tests were also applied and a variety of patterns of phase behavior were identified. The proposed modeling approach combines equation of state type models for the description of fluid phases, with a here proposed expression for the representation of solid phases in which part of the parameters that describe the solid solutions are identical to those of the fluid phases.

Such an approach has been termed the "solid solution approach" (SSA). By using the SSA, a parametric study was carried out for binary systems (systems that at a fluid level have variable asymmetry and phase behavior), which made evident the flexibility of the approach for generating phase diagrams with topologies of variable complexity, some of which would not have been reported in the open literature yet.

Additionally, in this thesis, the performance of the SSA in the reproduction of the experimentally observed phase equilibrium (involving solid phases) was evaluated for binary systems with varying degrees of asymmetry, but with a special interest in systems containing n-alkanes, due to its importance in the oil and gas industries.

The results obtained from the application of SSA to the description of the experimentally observed phase equilibrium are satisfactory and justify exploring variants of such approach in the future.

Índice

Prefacio.....	i
Agradecimientos	v
Resumen	vii
Abstract	xi
Índice.....	xv
Capítulo 1. Introducción	
1.1. Introducción y contexto socioeconómico	1
1.2. Objetivos	4
1.2.1. Objetivo general.....	4
1.2.2. Objetivos específicos.....	5
1.3. Organización de la tesis	5
Capítulo 2. Antecedentes	
2.1. Introducción	9
2.2. El comportamiento de fases en compuestos puros y mezclas binarias.....	9
2.2.1. Condición de equilibrio	11
2.2.2. Regla de las fases	12
2.2.3. Clasificación del comportamiento de fases en sistemas binarios	16
2.3. Antecedentes.....	34
2.4. Inconsistencia de la suposición de precipitación en estado de pureza desde fases fluidas multicomponente	46
2.5. Conclusiones.....	50
Capítulo 3. Desarrollo de expresiones para el modelado termodinámico del equilibrio involucrando fases sólidas	
3.1. Introducción	53
3.2. Modelo MS1.....	53
3.3. Modelo MS2.....	58
3.4. Modelo MS3.....	60

3.5. Enfoque SS	61
3.5.1. Enfoque de modelado de las propiedades de componentes puros en fase sólida	61
3.5.2. Extensión del enfoque de modelado de sólidos puros al caso de soluciones sólidas	73
3.6. Conclusiones	82
Capítulo 4. Algoritmos de cálculo para el equilibrio de fases involucrando fases sólidas en sistemas binarios	
4.1. Introducción	85
4.2. Cálculo de líneas trifásicas en sistemas binarios	85
4.2.1. Cálculo de curvas trifásicas sólido-fluido-fluido (SFF)	86
4.2.2. Cálculo de curvas trifásicas SSF	99
4.3. Cálculo de secciones de equilibrio entre fases en sistemas binarios	103
4.3.1. Cálculo de secciones de equilibrio entre fases isobáricas binarias	108
4.3.2. Cálculo de secciones de equilibrios entre fases isotérmicas binarias ...	112
4.3.3. Cálculo de secciones de equilibrio entre fases isopléticas binarias	113
4.4. Análisis de estabilidad	118
4.5. Conclusiones	122
Capítulo 5. Estudio de comportamiento del equilibrio de fases calculado a partir del enfoque SS	
5.1. Introducción	123
5.2. Estudio paramétrico del enfoque de modelado de SS para la serie homóloga etano + n-alcano	124
5.3. Estudio paramétrico para el enfoque SS según el tipo de mapa característico del comportamiento de fases a nivel fluido	145
5.3.1. Tipo I (CO_2+CH_4)	147
5.3.2. Tipo II ($\text{CO}_2+\text{n-C}_8\text{H}_{18}$)	151
5.3.3. Tipo III ($\text{CO}_2+\text{n-C}_{20}\text{H}_{42}$)	156
5.3.4. Tipo IV ($\text{CO}_2+\text{n-C}_{13}\text{H}_{28}$)	160
5.4. Conclusiones	164
Capítulo 6. Representación del equilibrio entre fases en sistemas reales a partir del enfoque SS	
6.1. Introducción	167

6.2. Resultados de la representación del equilibrio de fases a partir del uso del enfoque SS y la PR-EoS.....	167
6.2.1. Sistema argón + metano (Ar+CH₄)	169
6.2.2. Sistema metano metano +dióxido de carbono (CH₄+CO₂)	176
6.2.3. CH₄+n-C₂₀H₄₂	191
6.2.4. CO₂+n-C₂₀H₄₂	198
6.3. Resultados del ajuste de sistemas reales mediante el modelo SS y otras ecuaciones del estado fluido	203
6.3.1. Resultado de la representación del equilibrio de fases para los sistemas CO₂+naftaleno (C₁₀H₈) y bifenilo (CO₂+C₁₂H₁₀) a partir del enfoque SS y la SRK-EoS.....	203
6.3.2. Resultados de la representación del equilibrio de fases para sistemas binarios de n-alcános a partir del enfoque SS y la RKPR-EoS	209
6.4. Conclusiones	219
Capítulo 7. Conclusiones y trabajo a futuro	
7.1. Conclusiones	223
7.2. Trabajo a futuro	227
Apéndice A	231
Apéndice B	241
Apéndice C.....	245
Nomenclatura	255
Referencias	263

Capítulo 1.

Introducción

1.1. Introducción y contexto socioeconómico

En la industria del gas y del petróleo, el desconocimiento de las fronteras de fases de los sistemas en proceso se traduce en importantes inconvenientes operativos que acarrearán pérdidas económicas significativas [1,2]. Problemas tales como el taponamiento de líneas de producción, líneas de transporte y equipos de separación, sumado a las pérdidas de capacidad en tanques de almacenamiento e incluso modificaciones directas sobre las propiedades de las formaciones geológicas productoras (yacimientos explotados) son el resultado de sólidos depositados a causa de cambios en las condiciones, de presión y de temperatura, a las que se someten las mezclas multicomponente procesadas en dicho sector energético [3,4].

La creciente incursión a nivel mundial en la explotación de yacimientos no convencionales trae asociados nuevos desafíos a nivel operativo [5], en donde características como nanopermeabilidad y bajas porosidades sugieren un mayor impacto (negativo) por parte de la precipitación de parafinas y asfaltenos, en comparación con yacimientos de tipo convencional [6]. Para estos últimos, las pérdidas económicas asociadas a la reducción en la productividad de los pozos, los costos de los servicios de remoción mecánica de sólidos y las operaciones de estimulación a la formación ascienden a cientos de millones de dólares cada año [7]. Cabe destacar que este tipo de problemas tiene una implicancia directa en la explotación de yacimientos de shale gas y a su vez en la producción de

hidrocarburos en Argentina, cuyas reservas cuentan con un estimado aproximado de 22.7 billones de metros cúbicos de gas técnicamente recuperable que para el año 2015 representaban un 56% de las reservas de este tipo en todo Suramérica [8]. Es por esto que, disponer de una herramienta adecuada para el modelado de las propiedades de los fluidos de yacimiento en sus diferentes estados de agregación resulta fundamental en dicho sector industrial.

Además, la formación de sólidos es un fenómeno que despierta gran interés científico en muchos otros procesos importantes en la actualidad. El diseño y operación de plantas de gas natural licuado (LNG) requiere un especial cuidado cuando se trata del procesamiento de mezclas a baja temperatura y alta presión. Estudios recientes sugieren que es difícil predecir adecuadamente temperaturas operativas óptimas, fuera de la zona de riesgo de precipitación de dióxido de carbono, dado que pequeñas variaciones en la cantidad de los componentes de las mezclas procesadas pueden promover el fenómeno de solidificación [9–11].

También, para sectores como el farmacéutico, petroquímico y alimenticio la demanda de nuevos materiales sólidos, ya sean orgánicos o inorgánicos, con características específicas en cuanto a su composición y tamaño de partícula han promovido el desarrollo de procesos de cristalización, sea por enfriamiento, evaporación, precipitación o reacción [12]. Incluso se ha destacado la importancia del comportamiento de fases sólidas en la exploración espacial [13].

En vista del contexto actual, el estudio del estado sólido y del comportamiento de fases de las mezclas involucradas en las industrias mencionadas, contribuye al mejoramiento del diseño de procesos, permitiendo establecer condiciones operativas óptimas para fines específicos. Por ello, para

algunos sectores, la precipitación de sólidos es un tópico de investigación de gran importancia y un significativo reto a nivel tecnológico.

La revisión de la literatura sugiere que aún se carece de un enfoque ingenieril de modelado suficientemente consistente, con un formalismo matemático relativamente simple, que sea capaz de describir la formación de fases sólidas, tanto para componentes puros como para mezclas multicomponente (soluciones sólidas) en forma unificada, y en amplios rangos de condiciones. Algunas de las propuestas más relevantes se presentan y discuten en el Capítulo 2 de esta tesis.

Considerando todo lo antes mencionado, es importante la contribución desde la ciencia al conocimiento del equilibrio entre fases, considerando la precipitación de fases sólidas en sistemas de asimetría variable (asociada a diferencias en el tamaño molecular o en las interacciones energéticas entre los componentes del sistema) para determinar condiciones operativas óptimas en el procesamiento de mezclas complejas en diferentes industrias, como por ejemplo la industria del petróleo en que, por ejemplo, la precipitación de ceras es un problema muy relevante [14].

El Grupo de Termodinámica de Procesos (GTP) de PLAPIQUI trabaja desde hace más de una década en la temática de la presente tesis. Los estudios previos realizados comprenden el desarrollo de modelos para el equilibrio sólido-fluido de sistemas binarios asimétricos, el desarrollo de algoritmos de cálculo basados en métodos de continuación numérica, y la determinación experimental a alta presión de los mencionados equilibrios. Tales estudios han permitido, entre otras cosas, a) identificar limitaciones en el tratamiento convencional del equilibrio sólido-fluido cuando se aplica a sistemas de asimetría extrema [15,16], b) identificar límites

apropiados que los modelos deben satisfacer para reproducir adecuadamente el comportamiento experimental [15,17], c) desarrollar formulaciones matemáticas que garanticen la consistencia entre los modelos utilizados para las fases fluidas y para las fases sólidas [16–20], etc.

En este trabajo de tesis se propone desarrollar un enfoque ingenieril de modelado de las propiedades termodinámicas de las fases sólidas con, entre otras, las siguientes características: [a] que trate en forma unificada a los sólidos puros y a las soluciones sólidas multicomponente; [b] que para sistemas binarios o multicomponente considere la precipitación de soluciones sólidas en lugar de la de compuestos puros (pues esto último es inconsistente); [c] que esté libre de restricciones impuestas a priori, como por ejemplo la imposibilidad de que el equilibrio sólido-sólido de sistemas binarios sea sensible a la presión; [d] que capture el comportamiento anómalo del agua, en cuanto a su reducción de volumen al fundirse; [e] que esté libre de predecir puntos críticos sólido-líquido (los cuales no se observan experimentalmente), etc.

A continuación, se plantean con mayor detalle los objetivos de la presente tesis:

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

El objetivo general del presente trabajo es contribuir al conocimiento del comportamiento de fases de mezclas de complejidad variable, considerando la presencia tanto de fases fluidas como de fases sólidas, en amplios rangos

de condiciones, mediante el desarrollo de una nueva estrategia ingenieril de modelado termodinámico del estado sólido.

1.2.2. Objetivos específicos

Se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Contribuir a la comprensión y el mejoramiento de las características de modelos existentes para el equilibrio entre fases fluidas y sólidas en amplios rangos de condiciones.
- Estudiar y proponer un nuevo enfoque ingenieril de modelado, para la descripción de las propiedades de fases sólidas multicomponente, que considere a estas últimas como soluciones sólidas.
- Aplicar el nuevo enfoque de modelado a sistemas binarios de variada asimetría como aquellos donde se evidencia la precipitación de ceras.
- Proponer y validar algoritmos de cálculo de equilibrios entre fases fluidas y sólidas aplicables en amplios rangos de condiciones, en los que se permita precipitar a todos los componentes de una dada mezcla multicomponente como componentes de una o más soluciones sólidas.
 - Implementar tests para asegurar la estabilidad termodinámica de los equilibrios calculados.

1.3. Organización de la tesis

La presente tesis se encuentra organizada en siete capítulos. En el Capítulo 2, se repasan conceptos termodinámicos de utilidad para el desarrollo de este trabajo y luego se discuten los principales tipos de comportamiento fenomenológico de fases fluidas en sistemas binarios a través del análisis de sus mapas característicos

del comportamiento de fases. Posteriormente se analizan las interferencias que surgen en éstos debido a la aparición de las fases sólidas. Seguidamente, se presentan los antecedentes de este trabajo, considerando las principales alternativas, disponibles en la literatura, para la representación del equilibrio entre fases sólidas y fluidas. Se analizan los principales enfoques empleados en la literatura (modelo multisólido y de solución sólida) y se analizan las principales expresiones relevadas para la descripción de las fugacidades de componentes en fases sólidas, señalando algunas de sus principales características y limitaciones.

En el Capítulo 3, se presentan las alternativas propuestas/estudiadas en este trabajo para la representación de fugacidades en fases sólidas. En particular se presenta un enfoque de modelado en el que se consideran a las fases sólidas como soluciones sólidas.

En el Capítulo 4, se describen los algoritmos de cálculo del equilibrio entre fases para sistemas binarios desarrollados en este trabajo que posibilitan el cómputo de diagramas del comportamiento de fases en los sistemas en amplios rangos de condiciones. Los mismos son evaluados, en el Capítulo 5, mediante un estudio paramétrico en sistemas binarios de la serie homóloga etano + n-alcano.

En el Capítulo 6 se presentan los resultados obtenidos, a partir del uso del enfoque de modelado propuesto en esta tesis, para representar el comportamiento de fases observado en sistemas binarios de grado de asimetría variable, empleando distintas ecuaciones de estado para la representación de las fases fluidas.

Finalmente, en el Capítulo 7 se recopilan las principales conclusiones de esta tesis y se presentan las posibles futuras líneas de investigación que pueden derivarse de este trabajo.

Capítulo 2.

Antecedentes

2.1. Introducción

En este capítulo se presentan los conceptos fundamentales para el desarrollo de esta tesis. Inicialmente, se definen los conceptos de equilibrio, regla de fases y diagramas de fases. Luego, se presentan de forma breve las clasificaciones de diagramas para el comportamiento de fases en sistemas binarios adoptadas en esta tesis, que incluyen el comportamiento de fases a nivel fluido y algunas de las alteraciones asociadas a la aparición de fases sólidas puras en los mismos. Finalmente, son discutidas algunas de las propuestas más relevantes, disponibles en la literatura, para abordar la representación del equilibrio entre fases sólidas y fluidas y sus limitaciones.

2.2. El comportamiento de fases en compuestos puros y mezclas binarias

La materia puede existir en diferentes estados de agregación, sólido, líquido, vapor y plasma, cada uno de ellos con propiedades distintivas. En un sólido, las moléculas se mantienen de manera ordenada, con poca libertad de movimiento lo cual le otorga una forma y un volumen definido casi incompresible. Las moléculas de un líquido permanecen cerca unas de otras, sin que se mantengan en una posición rígida. Un líquido también es poco compresible, tiene un volumen definido independiente del recipiente, pero no tiene forma delimitada por lo que asume la forma de la porción del recipiente que ocupa. En un gas (o vapor como se le conoce a bajas condiciones de temperatura y presión), las moléculas están separadas entre

sí por distancias grandes en comparación con el tamaño de las moléculas mismas, como tal el vapor no tiene volumen ni forma fijos; el mismo, se ajusta al volumen y la forma del recipiente que lo contiene [21]. En particular, en las condiciones del punto crítico de una sustancia pura (marcador circular negro Figura 2.2), todas las propiedades termodinámicas de ambas fases fluidas saturadas (líquida y vapor) se igualan, volviéndose las dos fases indistinguibles una de la otra, mostrando continuidad entre las fases líquida y vapor. Una sustancia que se encuentra en condiciones de presión y temperatura superiores a las de su punto crítico se comporta como un híbrido entre un líquido y un gas. En tales condiciones se la denomina “fluido supercrítico”. Un fluido supercrítico puede difundir como un gas, y disolver sustancias como un líquido (disolvente), y puede adoptar densidades que varían en un amplio rango. En condiciones cercanas a las del punto crítico, pequeños cambios en la presión y en la temperatura producen grandes cambios en la densidad. El plasma tiene características propias que no se dan en los demás estados de agregación de la materia, se compone de núcleos positivos y electrones libres. Similar al gas, el plasma no tiene una forma o volumen definido [22].

Los cambios entre los estados de la materia son posibles sin que cambie la composición de la sustancia. Al calentar un sólido, el hielo por ejemplo, este se funde y se transforma en líquido, agua. La temperatura en la que ocurre esa transición se denomina punto de fusión. El calentamiento adicional convierte al líquido en gas, y a su vez si se incrementa mucho más la temperatura se puede producir plasma [22].

En la Figura 2.1 se muestran los estados de agregación que puede presentar una sustancia, las posibles transiciones de fases entre los mismos y su reversibilidad.

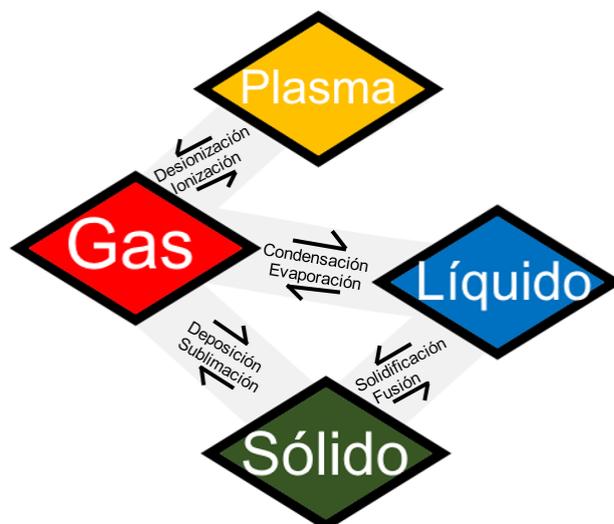


Figura 2.1 Estados de agregación de la materia, posibles transiciones de fases y su reversibilidad.

Es importante mencionar que una misma sustancia pura puede presentar más de una forma sólida (estructura cristalina), dependiendo de las condiciones de temperatura y presión a la que se encuentre. A este tipo de sustancias se les conoce como compuestos polimórficos. Finalmente, para el desarrollo de este trabajo, se han considerado a los tres principales estados de agregación de la materia (sólido, líquido y vapor). Las fases sólidas son consideradas como sólidos moleculares, las mismas se definen como fases sólidas formadas mediante interacciones del tipo dipolo-dipolo, fuerzas de dispersión de London, enlaces de hidrógeno, o cualquier combinación de las anteriores [23].

2.2.1. Condición de equilibrio

En función de las condiciones de temperatura y presión, tanto una sustancia pura como una mezcla, si se considera su composición, asumirá un determinado estado de agregación de la materia y dentro de un dado estado de agregación podrían distinguirse regiones en las cuales todas las propiedades físicas y químicas de la sustancia o de la mezcla son uniformes, estas regiones son denominadas fases.

Aunque el término fase se suele usar como un sinónimo para un determinado estado de agregación la materia, se debe aclarar que pueden existir distintas fases separadas en un mismo estado de agregación. Una fase se separa de otra por fronteras bien definidas y en estas fronteras las diferentes fases cumplen con la condición de equilibrio termodinámico.

Para que diferentes fases se encuentren en equilibrio es necesario cumplir con las condiciones de que no se presenten transferencia de masa, transferencia de calor o diferencias de presión entre las fases [24]. La condición necesaria de equilibrio corresponde al sistema de ecuaciones (2.1), en el cual se considera un sistema cerrado de 1 hasta NC componentes y de 1 a π fases coexistentes que no intercambian materia con los alrededores.

$$T^1 = T^2 = \dots = T^\pi \quad (2.1a)$$

$$P^1 = P^2 = \dots = P^\pi \quad (2.1b)$$

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\pi \quad (\text{para } i=1,2\dots NC) \quad (2.1c)$$

En donde T representa a la temperatura absoluta, P es la presión absoluta y μ_i es el potencial químico de una dada sustancia o componente i .

2.2.2. Regla de las fases

Para comprender los fundamentos de los procesos que involucran a las diferentes sustancias, en un amplio rango de condiciones de presión, temperatura y composición, es necesario conocer exhaustivamente las fronteras de fase de las mezclas involucradas. Con tal propósito, es importante considerar que el comportamiento de fases puede ser complejo, involucrando una fase, dos fases (equilibrios bifásicos) o más (equilibrios trifásicos y multifásicos).

Desde un punto de vista teórico es posible identificar el número de variables intensivas que pueden ser especificadas arbitrariamente (en cierta medida), y que una vez especificadas, imponen al resto de las variables intensivas a tomar un valor determinado para así definir las condiciones de un sistema. Un equilibrio de π fases en un sistema de NC componentes queda completamente descrito por $2 + \pi(NC - 1)$ variables intensivas.

El número de variables intensivas que pueden ser especificadas o grados de libertad para un determinado equilibrio puede calcularse a partir de la regla de las fases de Gibbs:

$$F = NC - \pi + 2 - \phi \quad (2.2)$$

En la Ecuación (2.2), F es la varianza del sistema o número de grados de libertad, es decir, el número necesario de variables intensivas que deben ser especificadas para conocer todas las propiedades, en todas las fases, de un sistema [24]. ϕ corresponde al número de restricciones adicionales y su valor difiere de cero en caso de existir relaciones especiales entre las variables. Por ejemplo, el cálculo de puntos azeotrópicos que son puntos en los cuales diferentes fases poseen la misma composición.

Muchas de las características de los diagramas de fases, como se les llama a las representaciones gráficas de la relación entre las diferentes fases en función de las variables del sistema, pueden ser derivadas a partir de la Ecuación (2.2). Es posible utilizar la regla de las fases para identificar y clasificar los diferentes tipos de objetos termodinámicos presentes en un sistema. Por ejemplo, para un componente puro (ver Figura 2.2), un equilibrio con $F=0$ es denominado invariante y se representa como un punto (o hiperpunto) en el espacio (punto

triple); $F = 1$ hace alusión a un equilibrio monovariante, una curva en el espacio (equilibrio bifásico); un equilibrio con $F = 2$ es bivariante y se representa a través de una superficie en el espacio (región homogénea).

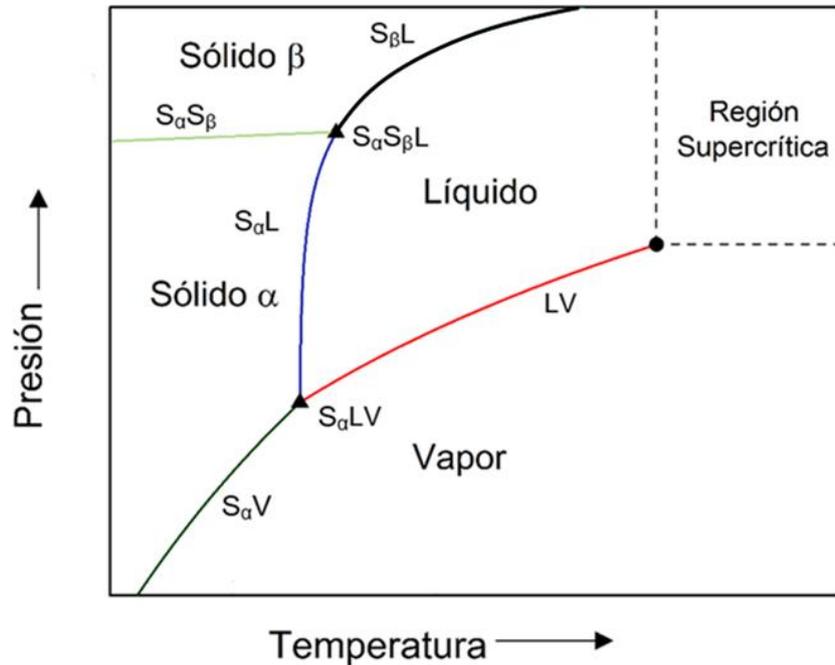


Figura 2.2 Diagrama de fases esquemático para una sustancia pura (Polimórfica). Proyección P vs T. LV (rojo). $S_{\alpha L}$ (azul). $S_{\alpha V}$ (verde). $S_{\alpha S_{\beta}}$ (verde claro). $S_{\beta L}$ (negro). (●: Punto crítico de componente puro, ▲: Punto triple para el componente puro).

En la Figura 2.2, se presenta el diagrama de fases esquemático, en un amplio rango de condiciones, para un componente puro que presenta polimorfismo con dos formas polimórficas posibles. En tal diagrama, se pueden ver dos puntos de equilibrio trifásico, el punto triple sólido $_{\alpha}$ -líquido-vapor ($S_{\alpha LV}$) y el sólido α -sólido β -líquido ($S_{\alpha S_{\beta} L}$). Dónde S_{α} y S_{β} representan las diferentes estructuras sólidas del mismo componente puro. Los equilibrios bifásicos se ven representados por líneas en la proyección Presión-Temperatura ($S_{\alpha L}$, $S_{\alpha V}$, $S_{\beta L}$, $S_{\alpha S_{\beta}}$, LV) las cuales separan a las regiones monofásicas en el diagrama. También, en la Figura 2.2 se muestra el punto crítico ($L=V$) en el cual las densidades de las fases fluidas (líquido y vapor) se hacen iguales y las fases son indistinguibles entre sí en una fase continua.

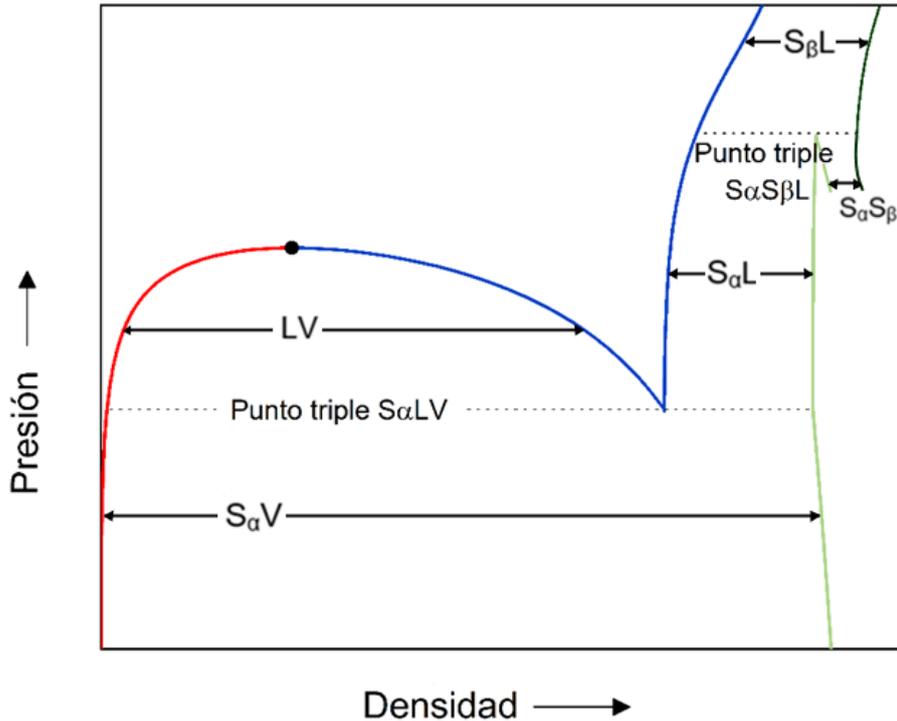


Figura 2.3 Diagrama de fases esquemático para una sustancia pura (Polimórfica). Proyección Presión vs Densidad. Fase Vapor (rojo). Fase Líquida (azul). Fase Sólido α (verde claro). Fase Sólido β (verde oscuro). [●: Punto crítico de componente puro, Presión de punto triple (líneas punteadas)].

La Figura 2.3 presenta el diagrama esquemático correspondiente al componente puro, expuesto en la Figura 2.2, esta vez presentado en la proyección Presión-Densidad. En la Figura 2.3 se observa la variación de la densidad de cada fase en equilibrio. Para presiones inferiores a la del punto triple $S_{\alpha}LV$, se tiene un equilibrio $S_{\alpha}V$; para presiones entre la del punto triple $S_{\alpha}LV$ y la del punto crítico se presentan dos tipos de equilibrios, LV y $S_{\alpha}L$; para presiones entre la del punto crítico y la del punto triple $S_{\alpha}S_{\beta}L$ se tiene al equilibrio $S_{\alpha}L$ y al equilibrio $S_{\alpha}S_{\beta}$; finalmente, a presiones superiores a la del punto triple $S_{\alpha}S_{\beta}L$ se tiene el equilibrio $S_{\beta}L$.

Volviendo a la Ecuación (2.2), si se considera en ella a $F=0$ y $\phi=0$ en cualquier sistema posible es posible extraer a partir de la regla de las fases de Gibbs el número máximo de fases que podrían coexistir en tal sistema:

$$\pi_{\max} = N + 2 \quad (2.3)$$

Por ejemplo, para un sistema binario, a partir de la Ecuación (2.3), se tiene que el número máximo de fases en equilibrio posible es $\pi_{\max} = 4$; además, puede inferirse que existirán objetos monovariantes trifásicos y regiones bifásicas.

Una mezcla binaria incluye a la composición de cada fase como variable del sistema, haciendo más complejo su comportamiento de fases, no sólo porque se necesitan más dimensiones para representar el equilibrio, sino también, porque el número de combinaciones de fases que pueden coexistir es mayor.

2.2.3. Clasificación del comportamiento de fases en sistemas binarios

2.2.3.1 Clasificación del comportamiento de fases en sistemas binarios considerando únicamente fases fluidas

Scott y van Konynenburg [25] identificaron 5 diferentes tipos de diagramas para sistemas binarios en relación al comportamiento exclusivamente de fases fluidas, haciendo uso de la ecuación de van der Waals. Los diagramas generados, establecen una clasificación empleando las proyecciones bidimensionales en el plano Presión-Temperatura, es decir sombras del espacio tridimensional en el cual queda descrito completamente el comportamiento de fases de estos sistemas.

De acuerdo con la clasificación propuesta por Scott y van Konynenburg [25], el tipo de comportamiento de fases de una mezcla depende de las interacciones entre moléculas y de la asimetría en el tamaño molecular de los componentes del sistema binario. Una serie de objetos termodinámicos presentes en los diagramas, permite hacer distinción entre los diferentes tipos de comportamiento de fases a nivel fluido. Los diagramas de fases de la Figura 2.4 pueden distinguirse según: el

número y tipo de líneas críticas, que corresponden a cuándo dos fases en equilibrio se hacen indistinguibles entre sí, ya sean líquido=vapor (L=V) o dos fases líquidas (L=L); el número de líneas trifásicas líquido-líquido-vapor (LLV); o finalmente, según el número y tipo de puntos críticos terminales (CEP por sus siglas en inglés), puntos en donde se encuentran una línea crítica y una línea trifásica.

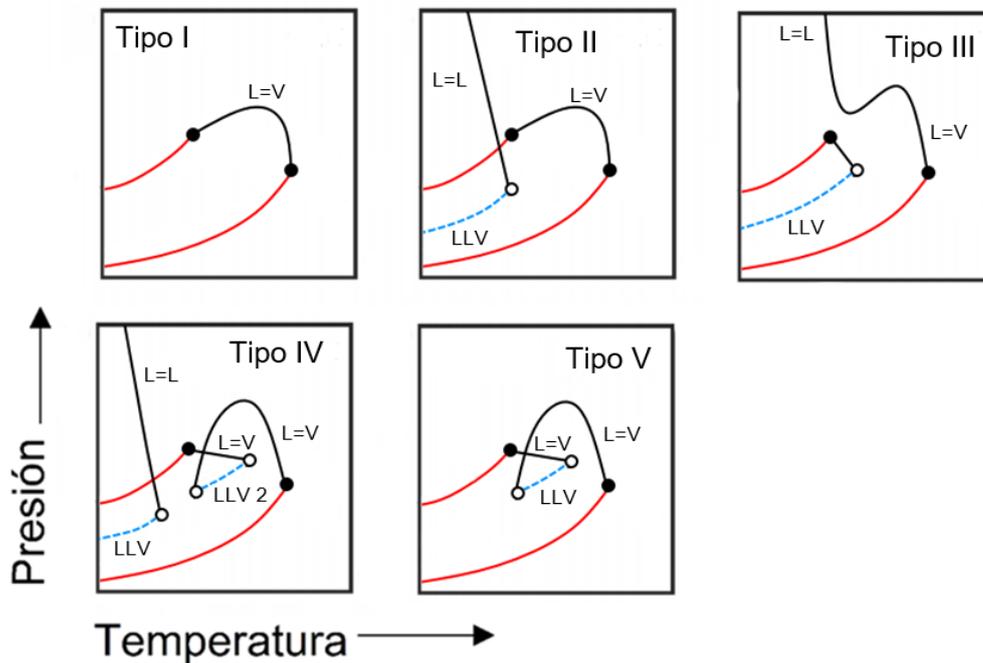


Figura 2.4 Diagramas esquemáticos del comportamiento de fases según la clasificación de Scott y van Konynenburg [25]. Proyección Presión vs Temperatura. Líneas críticas binarias: L=V/L=L(negro). Líneas LV de compuesto puro (rojo). Líneas LLV binarias (azul punteado)]. [●: Punto crítico de componente puro, ○: Punto crítico terminal (CEP)].

En la Figura 2.4 aparecen resumidos los diferentes tipos de diagramas de comportamiento de fases según la clasificación Scott y van Konynenburg [25], ignorando el comportamiento azeotrópico.

En el diagrama tipo I (Figura 2.4) se pueden observar las curvas de presión de vapor de cada componente puro y una línea crítica binaria L=V que conecta a los puntos críticos de cada componente puro. El mismo tipo de línea crítica L=V se presenta en el comportamiento de fases del tipo II, junto con una línea trifásica del

tipo LLV que se conecta, en un CEP, con una línea crítica L=L la cual se extiende indefinidamente hacia la zona de alta presión.

En el diagrama del tipo III (Figura 2.4) se tienen a las curvas de presión de vapor de los componentes puros, una primera línea crítica binaria, que conecta al punto crítico del componente liviano con una línea de equilibrio trifásico LLV en un CEP, y una segunda línea crítica que proviene del punto crítico del componente pesado puro y se prolonga hacia la zona de alta presión pudiendo presentar, o no, mínimos y máximos locales en presión.

El diagrama tipo IV (Figura 2.4) puede considerarse el diagrama de mayor complejidad en la clasificación propuesta por Scott y van Konynenburg [25], en cuanto a número de objetos termodinámicos. En este aparecen tres diferentes curvas críticas binarias, dos de ellas inician en los puntos críticos de cada componente puro, respectivamente, y cada una finaliza en un CEP. A su vez, los CEP antes mencionados se conectan entre si por una línea trifásica LLV de alta temperatura (LLV 2 en el diagrama tipo IV de la Figura 2.4). Además, en el diagrama tipo IV, también se puede observar una línea trifásica del tipo LLV de baja temperatura que se conecta, en un CEP, con una línea crítica L=L la cual se extiende indefinidamente hacia la zona de alta presión de manera similar al diagrama tipo II).

Finalmente, en el diagrama tipo V se puede observar el mismo comportamiento de fases, para la región de alta temperatura descrito para el diagrama tipo IV. Una discusión detallada de los diagramas de Scott y van Konynenburg [25] se puede encontrar en [26].

Si bien la mayoría de los comportamientos de fases en sistemas binarios pueden ser representados por los diagramas del tipo I al V (ver Figura 2.4), y esto

constituye una herramienta de gran utilidad para el estudio de los sistemas involucrados en numerosos procesos de diversas industrias, dichos diagramas ignoran el hecho de que las moléculas de los compuestos podrían ordenarse de forma tal, que den lugar a la formación de fases sólidas.

2.2.3.2 Clasificación del comportamiento de fases en sistemas binarios con formación de fases sólidas puras

La clasificación propuesta por Yamamoto et al. [27] y discutida en detalle por Rodríguez-Reartes en su tesis doctoral [16], tiene en cuenta la aparición de fases sólidas puras en sistemas binarios asimétricos, sin considerar las modificaciones polimórficas que las sustancias puras pueden presentar. En las Figuras 2.5 a 2.10 se muestran, en forma esquemática, los mapas característicos del comportamiento de fases esperados bajo tales asunciones. En esta tesis, se denomina “mapa característico del comportamiento de fases” al diagrama que presenta la proyección en el plano Presión-Temperatura de las líneas univariantes de equilibrio entre fases, tanto de los componentes puros (Sólido-Líquido/SL, Sólido-Vapor/SV y Líquido-Vapor/LV) como de la mezcla binaria (líneas trifásicas y líneas críticas), además de los puntos invariantes de los componentes puros (punto triple y punto crítico) y los invariantes de la mezcla (puntos cuádruples y CEP).

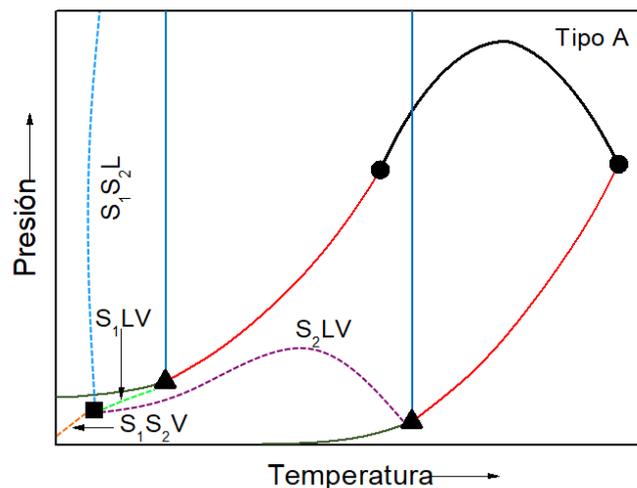


Figura 2.5 Mapa característico del comportamiento de fases esquemático para sistemas binarios TIPO A [16,27]. Proyección P vs T. [Líneas: L=V(negro). LV (rojo). SL (azul). SV (verde). S₂LV (guiones violetas). S₁S₂L (guiones azul claro). S₁S₂V (guiones naranjas). S₁LV (guiones verdes claro)]. [▲: Punto triple de componente puro. ●: Punto crítico de componente puro. ■: Punto cuádruple].

La Figura 2.5, presenta la proyección en el plano Presión-Temperatura del equilibrio entre fases de una mezcla binaria del tipo A. En este tipo de mapa característico, una línea crítica Líquido=Vapor (L=V) conecta los puntos críticos de cada componente puro (al igual que en los diagramas tipo I y II de Scott y van Konynenburg [25]). Además, dos líneas trifásicas sólido-líquido-vapor (SLV), donde un sólido puro se encuentra en equilibrio con una mezcla líquida y una mezcla en estado vapor, se originan en el punto triple de cada componente puro y se encuentran en un punto cuádruple sólido liviano puro (S₁)-sólido pesado puro(S₂)-líquido-vapor (S₁S₂LV). Desde ese punto S₁S₂LV, dos líneas de equilibrio trifásico, sólido puro-sólido puro-fluido, se originan y se extienden indefinidamente hasta la zona de alta presión en el caso de la S₁S₂L y hacia la región de baja temperatura y baja presión en el caso de la S₁S₂V.

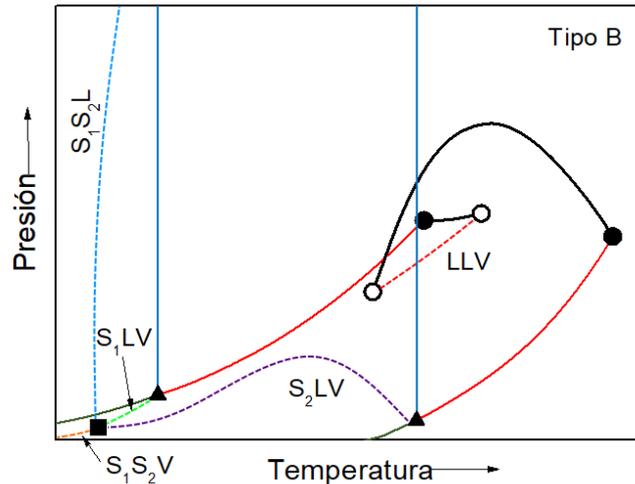


Figura 2.6 Mapa característico del comportamiento de fases esquemático para sistemas binarios TIPO B [16,27]. Proyección P vs T. [Líneas: L=V(negro). LV (rojo). SL (azul). SV (verde). S₂LV (guiones violetas). S₁S₂L (guiones azul claro). S₁S₂V (guiones naranjas). S₁LV (guiones verdes claro). LLV (guiones rojos)]. [▲: Punto triple de componente puro. ●: Punto crítico de componente puro. ■: Punto cuádruple, ○: Punto crítico terminal (CEP)].

La Figura 2.6 presenta el comportamiento de fases catalogado por Yamamoto et al. [27] como tipo B. En la Figura 2.6, la línea crítica (L=V) que en la Figura 2.5 conectaba a los puntos críticos de cada componente puro se ve interrumpida por dos CEP los cuales delimitan a una quinta curva de equilibrio trifásico del tipo LLV (como la que está presente en los diagramas tipo IV y V de Scott y van Konynenburg [25]). Además, en la Figura 2.6 pueden observarse las cuatro líneas trifásicas que involucran sólidos puros, mencionadas anteriormente en el diagrama tipo A.

Los diagramas presentados en las Figuras 2.7 y 2.8 corresponden a comportamientos del tipo C y D, respectivamente. En estos diagramas, si sólo se considera la existencia de fases fluidas, se puede observar un comportamiento del tipo II [25], en el caso de la Figura 2.7, y del tipo IV en el caso de la Figura 2.8. A diferencia de los diagramas expuestos previamente, los diagramas de tipo C y tipo D presentan una línea crítica del tipo L=L (como la que aparece en los diagramas II y IV de Scott y van Konynenburg [25]) contenida entre dos CEP, el primero como resultado de la intersección de la línea L=L con una línea de equilibrio trifásico LLV

y el segundo a altas presiones en el cual la línea crítica L=L se intercepta con una línea de equilibrio trifásico del tipo sólido puro-líquido-líquido (ver Figuras 2.7 y 2.8).

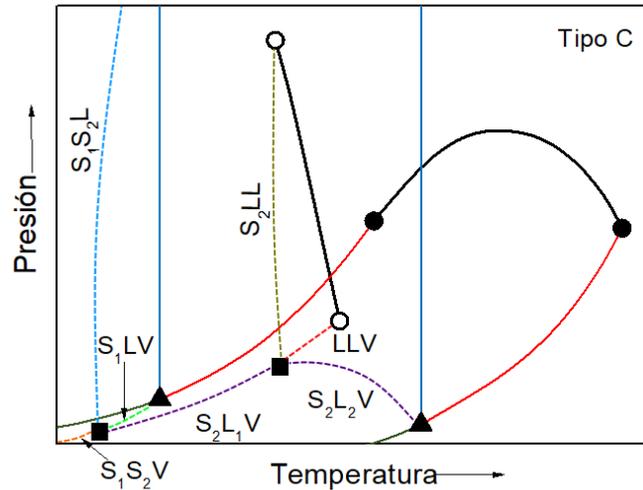


Figura 2.7 Mapa característico del comportamiento de fases esquemático para sistemas binarios TIPO C [16,27]. Proyección P vs T. [Líneas: L=V/L=L(negro). LV (rojo). SL (azul). SV (verde). S₂L₁V/S₂L₂V (guiones violetas). S₁S₂L (guiones azul claro). S₁S₂V (guiones naranjas). S₁LV (guiones verdes claro). LLV (guiones rojos). S₂LL (guiones dorados)]. [▲: Punto triple de componente puro. ●: Punto crítico de componente puro. ■: Punto cuádruple ○: Punto crítico terminal (CEP)].

Un segundo punto cuádruple, característico de los diagramas tipo C, D y E, se ubica en la intersección entre las líneas S₂LL y LLV y la curva SLV proveniente del punto triple del componente pesado puro (ver Figuras 2.7-2.9), desde allí una segunda curva de equilibrio SLV (S₂LV) decrece en temperatura y presión hasta el punto cuádruple de baja temperatura presente en todos los diagramas propuestos por Yamamoto et al [27].

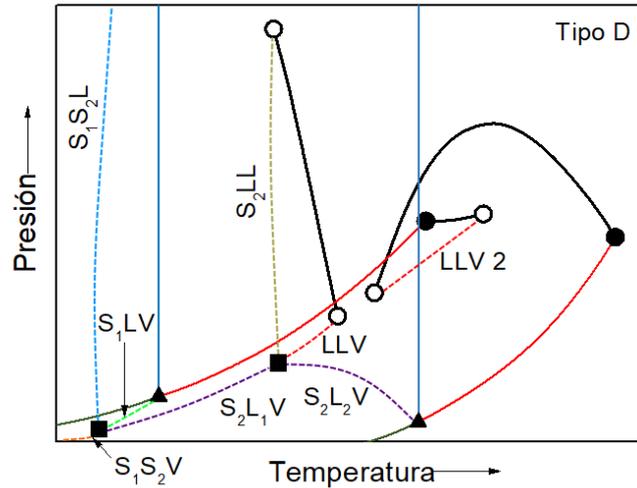


Figura 2.8 Mapa característico del comportamiento de fases esquemático para sistemas binarios TIPO D [16,27]. Proyección P vs T. [Líneas: L=V/L=L (negro). LV (rojo). SL (azul). SV (verde). S₂L₁V/S₂L₂V (guiones violetas). S₁S₂L (guiones azul claro). S₁S₁V (guiones naranjas). S₁LV (guiones verdes claro). LLV/LLV 2 (guiones rojos). S₂LL (guiones dorados)]. [▲: Punto triple de componente puro. ●: Punto crítico de componente puro. ■: Punto cuádruple ○: Punto crítico terminal (CEP)].

Cabe mencionar que una mezcla binaria que presente un comportamiento a nivel fluido de tipo II (Figura 2.4), también puede presentar un mapa característico de tipo A (Figura 2.5) cuando se considera la posibilidad de formación de fases sólidas puras. Esto se debe a que, en ese caso, la aparición del sólido puro inestabiliza los equilibrios LL y LLV de baja temperatura, los cuales pasan a ser metaestables. De forma similar, una mezcla binaria que presenta un comportamiento de fases a nivel fluido de tipo IV (Figura 2.4), puede dar origen a un diagrama de tipo B (Figura 2.6) por las mismas razones antes expuestas.

En las Figuras 2.9 y 2.10 se presentan los mapas característicos para sistemas que presentan un comportamiento tipo E y F, respectivamente, los cuales a nivel fluido exhiben una línea crítica, que parte del punto crítico del componente pesado puro y se extiende hasta la zona de alta presión (propia del comportamiento tipo III a nivel fluido). En el caso del mapa característico tipo E (Figura 2.9), la curva crítica originaria del punto crítico del componente pesado puede terminar en un CEP

resultante de su intersección con la curva trifásica S_2LL (ver Figura 2.9) o prolongarse hasta presiones indefinidamente altas. Para el diagrama tipo F (Figura 2.10), la curva crítica originada en el punto crítico del componente pesado se encuentra con la curva de equilibrio trifásico SLV , proveniente del punto triple del componente pesado, en un CEP en la zona de alta presión.

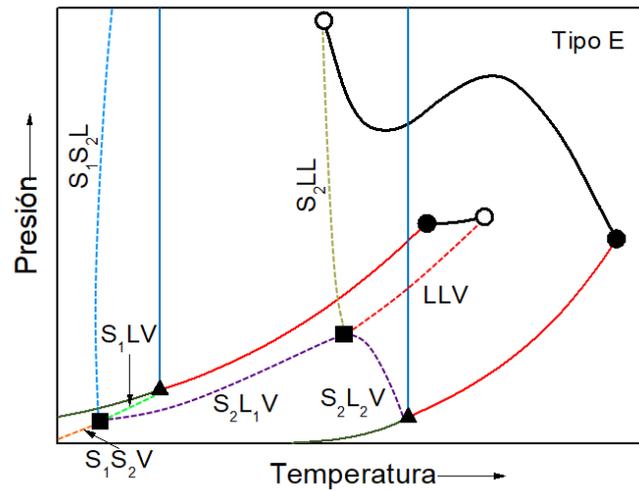


Figura 2.9 Mapa característico del comportamiento de fases esquemático para sistemas binarios TIPO E [16,27]. Proyección P vs T. [Líneas: L=V(negro). LV (rojo). SL (azul). SV (verde). S_2L_1V/S_2L_2V (guiones violetas). S_1S_2L (guiones azul claro). S_1S_2V (guiones naranjas). S_1LV (guiones verdes claro). LLV (guiones rojos)]. [▲: Punto triple de componente puro. ●: Punto crítico de componente puro. ■: Punto cuádruple ○: Punto crítico terminal (CEP)].

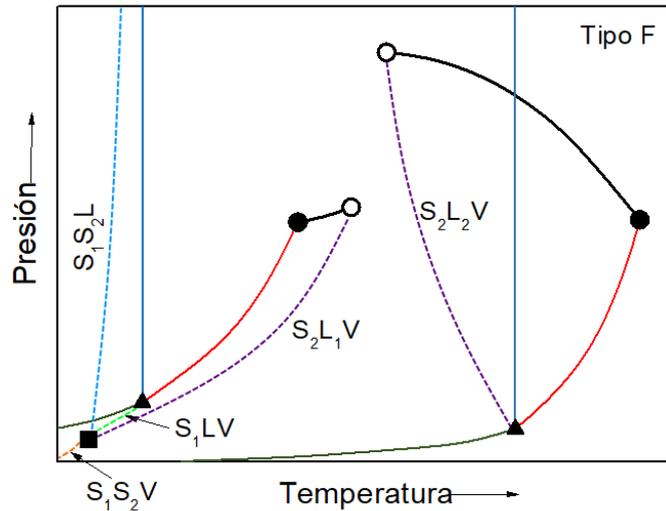


Figura 2.10 Mapa característico del comportamiento de fases esquemático para sistemas binarios TIPO F [16,27]. Proyección P vs T. [Líneas: L=V (negro). LV (rojo). SL (azul). SV (verde). S_2L_1V/S_2L_2V (guiones violetas). S_1S_2L (guiones azul claro). S_1S_2V (guiones naranjas). S_1LV (guiones verdes claro)]. [▲: Punto triple de componente puro. ●: Punto crítico de componente puro. ■: Punto cuádruple ○: Punto crítico terminal (CEP)].

En esta tesis se observó que el comportamiento, a nivel cualitativo, de los mapas característicos del comportamiento de fases descritos en la clasificación anterior, que consideran fases sólidas formadas por componentes puros, es similar al obtenido al considerar la formación de fases sólidas como soluciones sólidas. Sin embargo, en la literatura también se han discutido comportamientos cualitativos para objetos termodinámicos, pertenecientes al mapa característico del comportamiento de fases, que solo son posibles de representar bajo el enfoque de soluciones sólidas [28].

2.2.3.3 Clasificación del comportamiento de fases en sistemas binarios con formación de soluciones sólidas basada en diagramas de equilibrio isobáricos

Otra clasificación que permite tipificar el comportamiento de fases en sistemas binarios, teniendo en cuenta la presencia de fases sólidas es la presentada por Rhines [29], la cual resulta de utilidad para el desarrollo de la presente tesis. La

misma surge de los comportamientos observados para sistemas binarios, a presión constante, y considera la posibilidad de formación de soluciones sólidas. En particular, Rhines [29] considera sistemas binarios formados por metales y clasifica el comportamiento de los mismos analizando la solubilidad de los compuestos en las diferentes fases. Sin embargo, estos comportamientos también son observados en el caso de formación de sólidos moleculares.

a) Sistemas isomórficos

En primer lugar Rhines [29] considera el caso de las mezclas binarias cuyos componentes son mutuamente solubles en todas las proporciones en todos los estados: sólido, líquido y gas. El diagrama a presión constante que típicamente caracteriza a las soluciones sólidas isomorfas es el de la Figura 2.11. En particular se observa que las curvas de saturación del sólido y del líquido decrecen monótonamente en temperatura con el aumento de la fracción del componente 2 (que resulta el menos volátil en esta condición de presión para el sistema). Cabe hacer notar que puede observarse un aumento monótono de la temperatura con la fracción molar en las curvas de saturación si se grafica el diagrama T_x , en función de la fracción molar del componente con mayor punto de fusión.

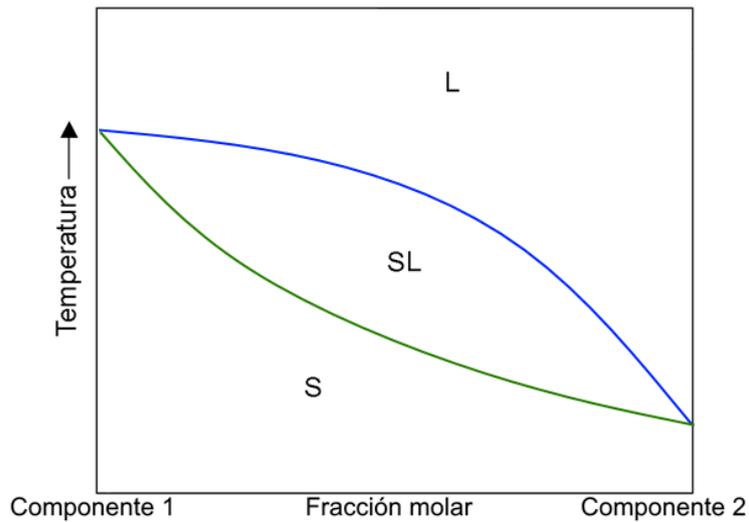


Figura 2.11 Diagrama de fases esquemático a presión constante para un sistema totalmente soluble (transición continua). [Líneas: Fase líquida sat./L (azul). Solución sólida sat./S (verde claro).

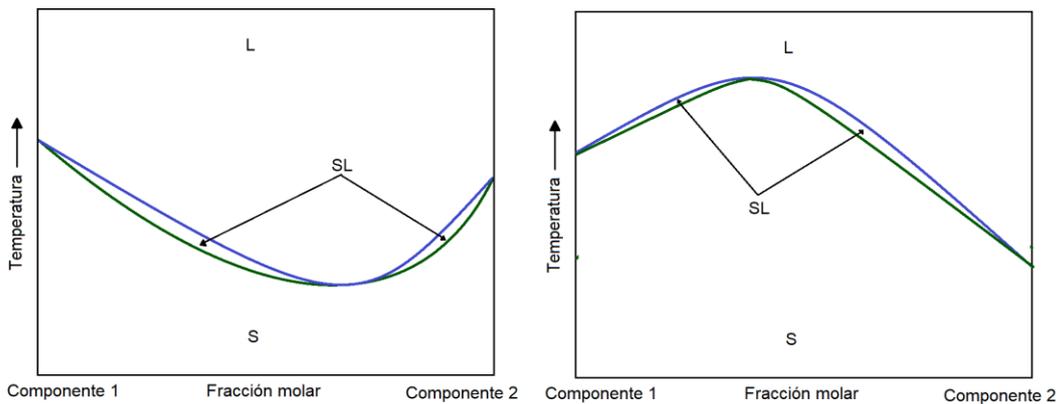


Figura 2.12 Diagrama de fases esquemático a presión constante para un sistema totalmente soluble (transición por un mínimo/máximo de temperatura). [Líneas: Fase líquida sat./L (azul). Solución sólida sat./S (verde claro).

Además, existen sistemas binarios isomorfos en los cuales las curvas de saturación no descienden monótonamente desde la temperatura de fusión de un componente a la del otro. En vez de ello, se observa que las curvas de saturación pasan por un mínimo en temperatura. Cuando esto ocurre, las curvas de saturación se encuentran tangencialmente en el mínimo en temperatura (Ver Figura 2.12). La mezcla que tiene la composición del punto de fusión mínimo se comporta como un compuesto puro. Esta mezcla que, se funde y se solidifica isotérmicamente sin que las fases

líquida y sólida sufran cambios en su composición, se denomina mezcla congruente, y el punto se llama “hilótrofo”. También es posible la existencia de máximos en temperatura en sistemas isomórficos.

b) Sistemas eutécticos

En algunos sistemas binarios, se observa que la adición de uno de los componentes a la mezcla provoca una disminución del punto de fusión del otro, de modo que la curva de saturación del líquido a presión constante (curva azul en la Figura 2.13) termina a cierta temperatura mínima a la cual aparece una segunda fase sólida, ubicándose la composición de la fase líquida entre las de las dos fases sólidas. Tal punto trifásico se conoce como punto eutéctico (e), dicho punto es la característica principal en el siguiente diagrama. La fase líquida en estos sistemas resulta miscible en todas las proporciones (como en los sistemas isomórficos), pero la miscibilidad en el sólido resulta limitada dando origen a la discontinuidad de la curva de saturación del sólido.

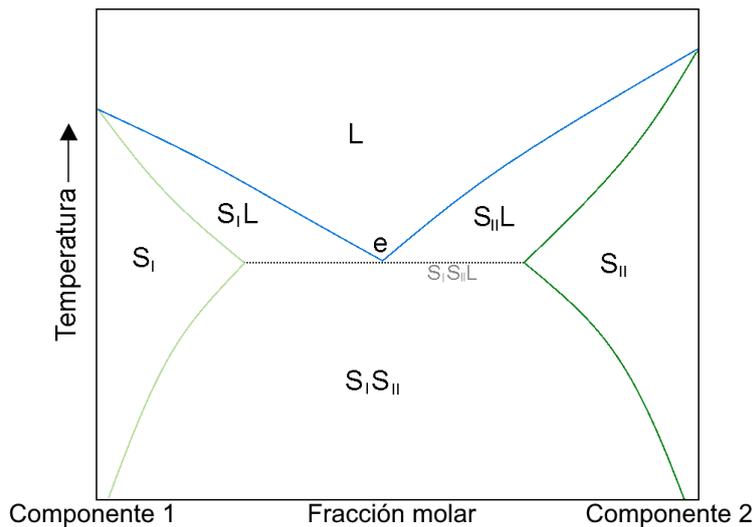


Figura 2.13 Diagrama de fases esquemático a presión constante para un sistema con un punto eutéctico binario. [Líneas: Fase líquida sat./L (azul). Solución sólida sat.I/S_I (verde claro). Solución sólida II sat./S_{II} (verde oscuro). Tie lines de punto triple (línea punteada)]. e: punto eutéctico.

De la Figura 2.13 pueden distinguirse una región homogénea líquida y dos regiones sólidas homogéneas, S_I y S_{II} . Estas dos últimas son soluciones sólidas (S_I y S_{II}). También, de la Figura 2.13 se distinguen tres regiones bifásicas, $S_I L$, $S_{II} L$ y $S_I S_{II}$. Las tres regiones bifásicas se encuentran entre sí a la temperatura eutéctica (temperatura de equilibrio trifásico $S_I S_{II} L$ a la presión establecida), en donde las composiciones de las fases sólidas son extremas y la del líquido es intermedia. Se define como composición eutéctica a la de la fase líquida intermedia. Además, el punto eutéctico tiene la temperatura de fusión más baja a la presión del sistema. El enfriamiento de un líquido de composición eutéctica (e en la Figura 2.13), da origen a la aparición de dos soluciones sólidas incipientes a la temperatura eutéctica ($L \leftrightarrow S_I S_{II}$).

c) Sistemas eutectoides

En un sistema eutectoide, el enfriamiento de una solución sólida homogénea de composición e' (ver Figura 2.14) a presión constante, da origen a la aparición de otras dos soluciones sólidas incipientes diferentes ($S^* \leftrightarrow S_I S_{II}$), este tipo de comportamiento se asocia sistemas binarios en los que ambos componentes presentan más de una forma sólida (componente polimórfico). La temperatura de la transición trifásica se denomina temperatura eutectoide. Un punto eutectoide difiere de uno eutéctico, esencialmente, en la naturaleza de la fase de composición intermedia siendo sólida en el primero, y líquida en el segundo.

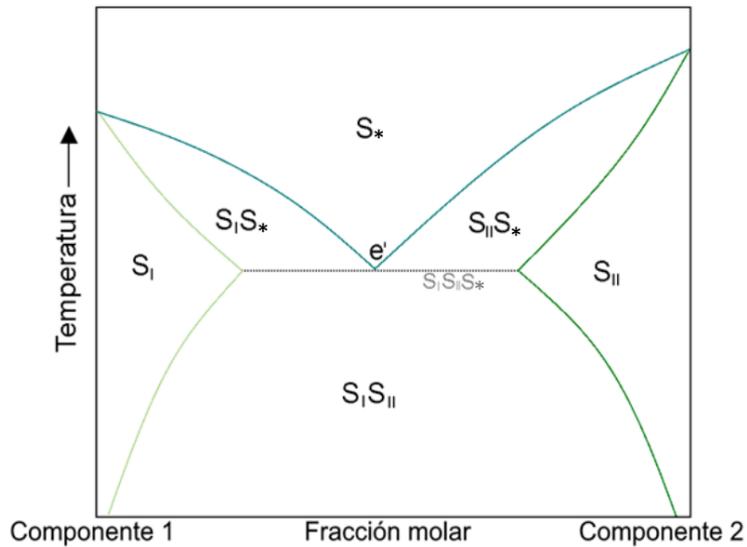


Figura 2.14 Diagrama de fases esquemático a presión constante para un sistema con un punto eutectoide binario. [Líneas: Solución sólida I sat./ S_I (verde claro). Solución sólida II sat./ S_{II} (verde oscuro). Solución sólida * sat./ S_* (verde azul). Tie lines de punto triple (línea punteada)]. e' : punto eutectoide.

La temperatura del equilibrio $S_I S_{II} S_*$ corresponde a la mínima temperatura de estabilidad para la fase sólida S_* , y a dicha temperatura la composición de S_* es intermedia con respecto a las de las fases S_I y S_{II} .

d) Sistemas monotécticos

En un sistema monotéctico, la reducción de la temperatura de una mezcla líquida de composición m (Ver Figura 2.15), a presión constante, da origen a la aparición de una fase sólida sólida incipiente y de una nueva fase líquida incipiente ($L_{II} \leftrightarrow S_{II} L_I$) a la temperatura denominada monotéctica. A la temperatura monotéctica se tienen fases líquidas con composiciones, intermedia y extrema, y una fase sólida de composición extrema.

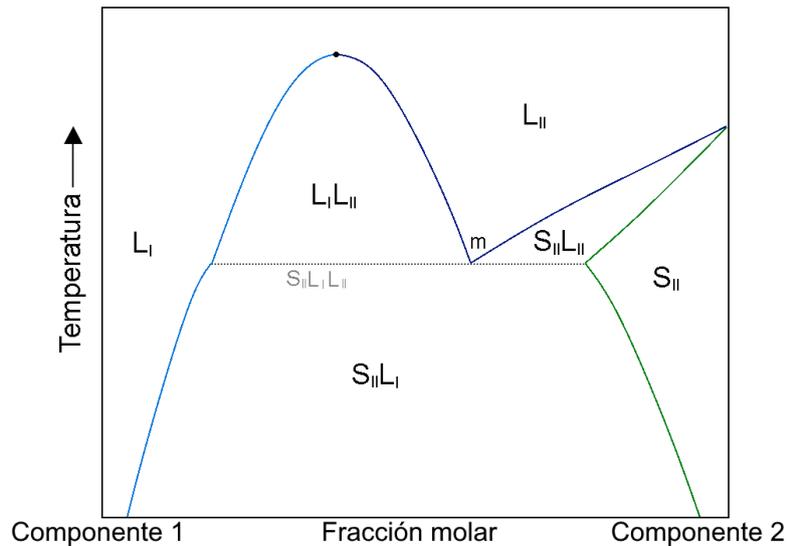


Figura 2.15 Diagrama de fases esquemático a presión constante para un sistema con un punto monotéctico binario. [Líneas: Fase líquido I sat./ L_I (azul claro). Fase líquido II sat./ L_{II} (azul oscuro). Solución sólida II sat./ S_{II} (verde oscuro). Tie lines de punto triple (línea punteada)]. m: punto monotéctico. ●: Punto crítico binario.

En la Figura 2.15, se observan para este tipo de sistema, la existencia de dos regiones homogéneas, una sólida (S_{II}) y una líquida, esta última ha sido etiquetada como L_I y L_{II} , en función de la composición, dado que para cierto intervalo de temperatura y composición es posible encontrar una región bifásica en la que se presenta inmiscibilidad en la fase líquida ($L_I L_{II}$). También, en la Figura 2.15, se observan otras dos regiones bifásicas del tipo sólido-líquido ($S_{II} L_I$ y $S_{II} L_{II}$).

e) Sistemas peritéticos

En un sistema peritético, el aumento de temperatura de una mezcla sólida de composición p (ver Figura 2.16) a presión constante, da origen a la aparición una nueva fase sólida incipiente y de una fase líquida incipiente en equilibrio a la temperatura peritética ($S_I S_{II} L$).

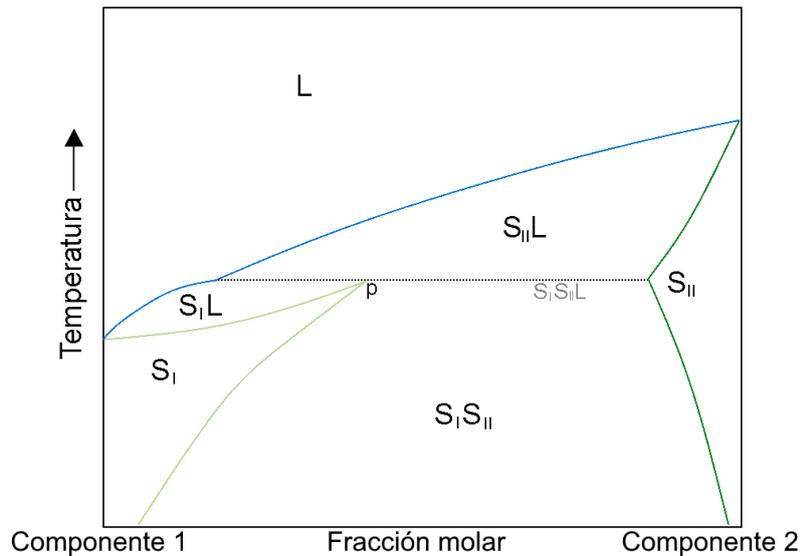


Figura 2.16 Diagrama de fases esquemático a presión constante para un sistema con un punto peritético binario. [Líneas: Fase líquida sat./L (azul). Solución sólida I sat./S_I (verde claro). Solución sólida II sat./S_{II} (verde oscuro). Tie lines de punto triple (línea punteada)]. p: punto peritético.

De la Figura 2.16 se puede observar que la composición p de la fase sólida S_I es intermedia con respecto a las composiciones de las fases S_{II} y L a la temperatura peritética (temperatura del punto triple S_IS_{II}L). Dicha temperatura corresponde a la máxima temperatura de las regiones heterogéneas S_IS_{II} y S_{II}L al mismo tiempo que representa la mínima temperatura para el equilibrio S_{II}L.

f) Sistemas peritectoides

Un punto peritectoide está relacionado a uno peritético de la misma forma en que se conecta un sistema eutectoide a uno eutéctico. En un sistema peritectoide, al calentarse la solución sólida S*, de composición p' a presión constante, se originan dos diferentes soluciones sólidas incipientes S_I y S_{II} a la temperatura peritectoide (ver Figura 2.17).

La temperatura del punto peritectoide indica la máxima temperatura a la que se puede encontrar a los equilibrios bifásicos S_IS* y S_{II}S*, a la vez que indica la mínima temperatura de existencia del equilibrio bifásico S_IS_{II}.

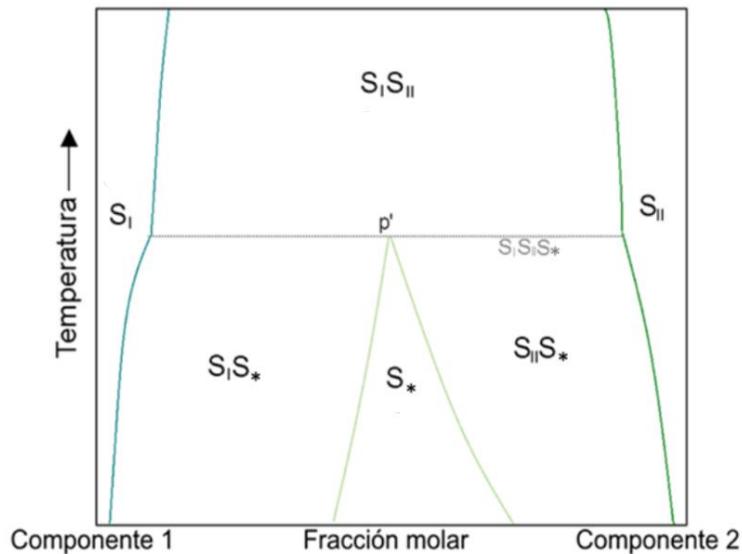


Figura 2.17 Diagrama de fases esquemático a presión constante para un sistema con un punto peritectoide binario. [Líneas: Solución sólida I sat./ S_I (verde azul). Solución sólida II sat./ S_{II} (verde oscuro). Solución sólida * sat./ S_* (verde claro). Tie lines de punto triple (línea punteada)]. p' : punto peritectoide.

g) Sistemas sintéticos

En la Figura 2.18 se presenta el diagrama de un sistema, donde se puede observar que el calentamiento de una solución sólida de composición s a presión constante, da origen a la aparición de dos fases líquidas inmiscibles incipientes ($L_I L_{II} \leftrightarrow S_{II}$) a la temperatura sintética.

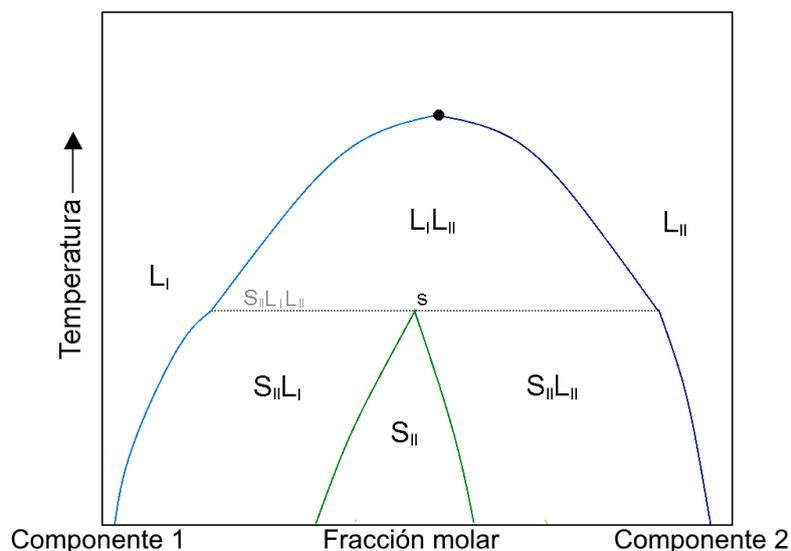


Figura 2.18 Diagrama de fases esquemático a presión constante para un sistema con un punto sintético binario. [Líneas: Fase líquido I sat./ L_I (azul claro). Fase líquido II sat./ L_{II} (azul oscuro). Solución sólida II sat./ S_{II} (verde oscuro). Tie lines de punto triple (línea punteada)]. s : punto sintético. ●: Punto crítico binario.

En la Figura 2.18 se observan tres regiones bifásicas, $S_{II}L_I$, $S_{II}L_{II}$ y $L_I L_{II}$. Las mismas involucran tres fases que coexisten a la temperatura del punto sintético (punto triple $S_{II}L_I L_{II}$). Las regiones de equilibrio bifásico que involucran a la fase sólida se extienden desde la temperatura del punto sintético hacia bajas temperaturas, mientras que la región heterogénea $L_I L_{II}$ se extiende desde la temperatura del punto sintético hacia la temperatura de un punto crítico en el que las fases líquidas se hacen indistinguibles entre sí ($L_I=L_{II}$).

Cabe mencionar que los conceptos y las clasificaciones del comportamiento de fases en sistemas binarios presentados en esta sección pretenden brindar las herramientas que faciliten la interpretación de los resultados que se presentarán en las siguientes secciones de esta tesis, esto sin dejar de lado el hecho de que en la literatura se presentan otras clasificaciones [30,31]. Además, desde la experiencia en el tema de nuestro grupo de investigación, es posible calcular diagramas con topografías más complejas que las presentadas aquí, aún considerando la precipitación de fases sólidas puras y modelos del tipo ecuaciones de estado (EoS por su siglas en inglés)[18,19,32].

2.3. Antecedentes

Es necesario, para computar las condiciones de equilibrio entre fases sólidas y fluidas, el contar con expresiones matemáticas adecuadas para la fugacidad de cada componente en cada una de ellas. Con tales expresiones es posible computar diagramas de fases, considerando los tres principales estados de agregación de la materia. Ya que el conocimiento de las condiciones que promueven la formación de sólidos es de gran interés en numerosas aplicaciones de la industria química y

petroquímica, es común encontrar en la literatura diversas expresiones o modelos termodinámicos propuestos por diferentes autores con el fin de describir a las fugacidades en las fases fluidas y sólidas.

En nuestro trabajo, para describir las fugacidades de las fases fluidas, se optó por adoptar modelos del tipo EoS por su capacidad para predecir puntos críticos líquido=vapor, a diferencia de los modelos de coeficientes de actividad.

A continuación, se mencionan algunas de las expresiones de la literatura empleadas para el cálculo de las fugacidades de las fases sólidas de mayor relevancia para el desarrollo de esta tesis. Tales expresiones se agruparon en dos categorías:

I) La primera categoría considera expresiones que describen la fugacidad del único componente presente en una fase sólida formada sólo por un componente puro (enfoque de modelado de sólido puro).

II) En la segunda categoría se consideran expresiones para representar la fugacidad de cierto componente “i” presente en una solución sólida en equilibrio (enfoque de soluciones sólidas).

Uno de los primeros enfoques empleados para la representación de las fases sólidas puras es el descrito por Prausnitz [33]. En este enfoque la fugacidad del componente precipitante puro en un estado fluido de referencia, por ejemplo, un líquido subenfriado, es multiplicada por un factor de corrección dependiente de propiedades de cambio de fase para obtener la fugacidad del componente puro en estado sólido, a la misma temperatura y presión del líquido de referencia, como se muestra en la Ecuación (2.4):

$$f_i^{0S}(T, P) = f_i^{0L}(T, P) \exp \left[\frac{\Delta H_i^{fus}}{RT} \left(1 - \frac{T_{tp,i}}{T} \right) - \frac{\Delta c_{p,i}}{R} \left(1 - \frac{T_{tp,i}}{T} \right) + \frac{\Delta c_{p,i}}{R} \ln \left(\frac{T}{T_{tp,i}} \right) \right] \quad (2.4)$$

en donde f_i^{0S} es la fugacidad del componente i puro en fase sólida a la temperatura y presión del sistema (T, P) , f_i^{0L} es la fugacidad del componente i puro líquido a la misma T y P , ΔH_i^{fus} corresponde a la entalpía de fusión en el punto triple, $T_{tp,i}$ es la temperatura del punto triple, R es la constante universal de los gases y $\Delta c_{p,i}^{fus}$ corresponde a la diferencia de capacidades caloríficas a presión constante entre sólido y líquido. Cabe mencionar que en el factor exponencial de la expresión (2.4), se ha despreciado la influencia de la presión.

Existen diferentes estrategias para calcular la fugacidad del sólido, diferenciándose entre sí principalmente por el estado de referencia que se considera y por las suposiciones tenidas en cuenta en el factor de corrección.

Una estrategia alternativa a la Ec. (2.4), es la utilizada para la representación del equilibrio sólido-líquido-vapor (SLV) por McHugh et al. [34] en el sistema binario naftaleno-xenón. En su trabajo asumen que sólo precipita el componente pesado puro y proponen calcular su fugacidad a partir de la presión experimental de sublimación de dicho componente y el coeficiente de fugacidad del vapor en la sublimación, (calculado a través de una EoS), además de considerar incompresible a la fase sólida en el factor de corrección del tipo Poynting, lo cual los lleva a la sobre estimación de la temperatura del equilibrio trifásico en el sistema.

Lemert y Johnston [35] modelaron el equilibrio SLV en sistemas binarios y multicomponente. Las fugacidades de las fases fluidas son calculadas a partir de una EoS en los equilibrios LV y SV, mientras que, la fugacidad del componente pesado

puro en el equilibrio SV es asumida como la presión de vapor a la temperatura supuesta. Lemert y Johnston [35] en el equilibrio SL igualan a la fugacidad del sólido puro con la fugacidad del mismo componente precipitante en la mezcla líquida, representada a partir del modelo de solución regular, y calculan la fugacidad del sólido puro en forma similar a la de la Ecuación (2.4). Esta propuesta de modelado permite obtener una buena aproximación de la reducción de temperatura de solidificación del soluto (por presencia del solvente) a partir del ajuste de los parámetros de interacción de la EoS, sin embargo, se obtienen desviaciones significativas a presiones altas.

En su trabajo, Soave [36] considera una relación termodinámica (similar a la Ecuación 2.4) que conecta a la fugacidad de un sólido puro con la de un líquido hipotético a la misma temperatura y presión, obtenida de una EoS, y trata a la entalpía de fusión y a la diferencia de capacidades caloríficas a presión constante como parámetros ajustables.

Lira-Galeana et al. [37] desarrollaron un modelo en el cual se considera que a partir de una mezcla, en condiciones adecuadas, precipitan los compuestos como sólidos puros, dando lugar a la aparición de múltiples fases sólidas. En este modelo, comúnmente denominado “modelo multisólido”, la fugacidad de cada sólido puro i se calcula a partir de una expresión similar a la Ecuación (2.4)], que conecta a la fugacidad de dicho sólido puro con la fugacidad del líquido hipotético puro i . La temperatura de fusión, la entalpía de fusión y la diferencia de capacidades caloríficas (líquido-sólido) son estimadas de correlaciones para los diferentes componentes de la mezcla. El número de componentes precipitantes para una dada mezcla es determinada por medio del análisis de estabilidad propuesto por Michelsen [38].

Pan y Firoozabadi [39] optaron por modificar el modelo multisólido [37]. En su estudio dividieron a los componentes de las mezclas de crudo en tres grupos, n-alcanos, isoparafinas y aromáticos, y propusieron correlaciones para estimar las propiedades de cada componente (entalpías de fusión, factor acéntrico y presión crítica). Esta modificación condujo a mejores estimaciones para la temperatura de aparición de ceras a altas presiones.

Una propuesta para el cálculo del equilibrio bifásico y trifásico en mezclas binarias en un amplio rango de condiciones fue presentada por Rodríguez Reartes [16] en su tesis doctoral. Allí, las fases fluidas son representadas por una ecuación de estado cúbica y la fugacidad del sólido puro es computada a partir de la fugacidad del componente pesado puro en estado de líquido hipotético (a la temperatura y presión del sistema), corregida por una función que considera la influencia de la temperatura y de la presión; además, asume una dependencia lineal con respecto de la temperatura para la diferencia de capacidades caloríficas entre el sólido y el líquido. En esta propuesta se usa al cambio en el volumen de fusión como un parámetro de ajuste para el modelo. Además, en los trabajos presentados por Rodríguez Reartes [16,40] se proponen y se evalúan métodos de continuación numérica (NCM por sus siglas en inglés) para el cálculo del equilibrio sólido-fluido-fluido (SFF) de mezclas binarias asimétricas en un amplio rango de condiciones, permitiendo obtener líneas de equilibrio binario que involucran fases sólidas puras catalogadas como difíciles de computar por su alta no linealidad [41].

Recientemente, Hiedariyan et al. [42] implementaron el modelo multisólido asociado a la ecuación de estado PC-SAFT [43] para la representación de sistemas multicomponente. En su modelo, la fugacidad del líquido hipotético puro, calculada

a partir de la EoS, es corregida por una función que depende de la temperatura, de la temperatura de fusión, de la entalpía de fusión y de la diferencia de capacidades caloríficas a presión constante. Estas últimas tres propiedades son calculadas como funciones generalizadas del peso molecular del componente precipitante, para obtener la fugacidad de cada sólido puro involucrado en el cálculo de equilibrio.

A pesar de que la descripción del equilibrio sólido fluido por medio de la suposición de que las fases sólidas precipitan en estado de pureza ha sido ampliamente implementada, la misma resulta estrictamente inconsistente en mezclas ternarias y multicomponentes, tal como se muestra en [44], esto se abordará en detalle en la sección 2.4 del presente Capítulo. Adicionalmente, evidencia experimental ha confirmado a través de difracción de rayos X y análisis de espectroscopía, que en mezclas de múltiples alcanos se forman más de una solución sólida parafínica [45–47].

En la segunda categoría de modelos para cómputo del equilibrio entre fases sólidas y fluidas se consideran presentes en la fase sólida a todos los componentes involucrados en la mezcla. Este tipo de modelos son denominados como modelos de solución sólida. En la Figura 2.19 se muestra esquemáticamente el comportamiento del equilibrio de fases del tipo sólido-fluido en una celda, a partir de las dos categorías de modelado hasta ahora mencionadas. En el límite del caso A), de la Figura 2.19, los enfoques B) y C) coinciden.

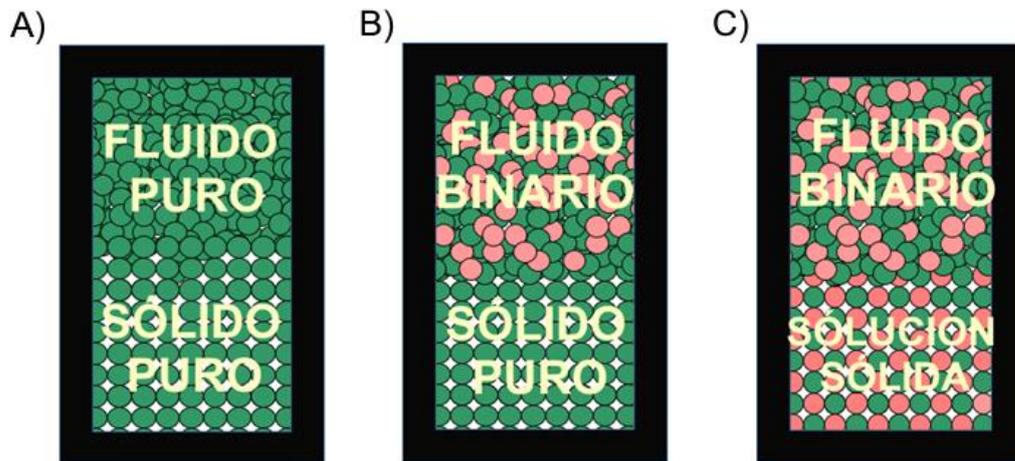


Figura 2.19 A) Equilibrio sólido-fluido en un componente puro. Modelos presentados en la literatura para la representación del equilibrio sólido-fluido: B) Equilibrio sólido-fluido en una mezcla binaria (modelo multisólido con un componente precipitante). C) Equilibrio sólido-fluido en una mezcla binaria (modelo de solución sólida).

Uno de los primeros autores en considerar el fenómeno de precipitación de ceras teniendo en cuenta la participación de diferentes componentes en la fase sólida fue Won [48]. En su trabajo desarrolló una expresión modificada del modelo de solución regular para evaluar los coeficientes de actividad, de cada componente y cada fase en el equilibrio SL, y obtiene la fugacidad de la fase sólida al acoplar el correspondiente coeficiente de actividad con un modelo para la fugacidad del sólido puro. Won [48] obtiene la fugacidad de las fases fluidas por medio de una EoS. Sin embargo, existen varias deficiencias importantes en el modelo propuesto por Won. Primero, se aplican dos diferentes enfoques para representar el comportamiento de la fase líquida. En el equilibrio LV, se utiliza una EoS, mientras que en el equilibrio SL se aplica un modelo de coeficiente de actividad. Esto conduce a una inconsistencia en descripción de la fase líquida, y muy a menudo da lugar a problemas de convergencia. Además, el modelo propuesto por Won [48], conduce a la sobrestimación la temperatura de aparición de ceras en los sistemas, incluso bajo presión atmosférica.

En la Ecuación (2.5) se presenta la aproximación general para la fugacidad del componente i en una solución sólida considerando la no idealidad de las fases, según el enfoque basado en coeficientes de actividad.

$$\hat{f}_i^S(T, P, w_i) = w_i \gamma_i^S f_i^{oS} \quad (2.5)$$

\hat{f}_i^S es la fugacidad del componente i en la solución sólida, w_i es la fracción molar del componente i en la fase sólida y γ_i^S es el coeficiente de actividad del componente i para la misma fase, f_i^{oS} es la fugacidad del componente i como sólido puro a la misma T y P que la solución sólida, la cual dependiendo del autor se calcula a partir de simplificaciones o diferentes consideraciones en la Ecuación (2.4) .

Hansen et al. [49] presentaron un modelo termodinámico bajo el enfoque de solución sólida para la precipitación de ceras, que utiliza una EoS cúbica para los cálculos del equilibrio LV, y un enfoque de coeficientes de actividad para equilibrio sólido-líquido basado en la teoría de Flory. Los parámetros requeridos en el modelo se determinaron ajustando un gran set de datos experimentales. La propuesta presentada por Hansen et al. [49] posee limitaciones similares a la de Won [48].

Pedersen et al. [50] calcularon la cantidad de ceras precipitadas en diferentes mezclas de crudo mejorando el modelo de Won [48] al dividir sus pseudo componentes en tres fracciones, similar a la estrategia empleada por Pan y Firoozabadi [39], con ello obtuvieron buenas aproximaciones a los datos experimentales a presiones atmosféricas pero también condujo a sobreestimaciones en la temperatura de aparición de ceras a presiones mayores.

El modelo propuesto por Erickson et al. [51] emplea a la Ecuación (2.5) utilizando solo el primer término del argumento de la exponencial de la Ecuación (2.4), que incluye a la entalpía de fusión. El calor de fusión para componentes puros se ajustó contra datos experimentales SL de mezclas binarias. Los autores [51] logran una estimación más apropiada de la temperatura de precipitación de ceras en comparación con otros autores, y la atribuyen a la introducción de la diferenciación entre iso y normal alcanos y a la caracterización detallada de todos los componentes presentes en la mezcla en estudio .

En el primer trabajo presentado por Coutinho [52], se realiza un extensivo análisis entre algunas de las propuestas para la descripción de la no idealidad de las fases sólidas a partir de modelos de coeficiente de actividad. Modelos tales como Flory-Huggins, UNIFAC y algunas modificaciones empíricas son comparados en lo referente al equilibrio sólido-líquido, concluyendo que mediante el uso del modelo de volumen libre de Flory y el modelo entrópico de volumen libre se obtenían las mejores aproximaciones al comportamiento experimental de la temperatura de aparición de parafinas en mezclas multicomponente. Posteriormente Coutinho [53], propuso una expresión para la descripción de la fugacidad de los componentes en la solución sólida depende de: la fugacidad de un líquido hipotético, de una versión modificada del modelo UNIQUAC, y de propiedades termofísicas de los componentes puros como la temperatura y entalpía de fusión. Dicho modelo carece de fiabilidad para mezclas que contienen moléculas de tamaños similares [54]. El modelo de Coutinho es ampliamente utilizado para el cálculo de la precipitación de ceras en la industria petrolera y se encuentra incorporado en softwares comerciales como WAX EVAL de Vinci Technologies.

Chen et al. [55] emplearon el modelo UNIQUAC para calcular las no idealidades de la fase sólida en dos mezclas multicomponente formadas por parafinas pesadas (C₂₀-C₃₅). En su estudio, las transiciones del tipo sólido-sólido fueron consideradas al incluir un término adicional en el término exponencial de la Ecuación (2.4) y las propiedades de transición fueron obtenidas a partir de correlaciones. Sin embargo, los valores predichos para la cantidad de ceras precipitadas en las mezclas consideradas por Chen et al. [55] difieren cuantitativamente de los experimentales.

Diversos modelos que se presentan en la literatura describen a la formación de ceras empleando el mismo fundamento teórico, como se discutió anteriormente, diferenciándose en muchos casos entre sí por las simplificaciones y asunciones hechas, por los métodos para calcular las propiedades termofísicas de cada componente puro y por los modelos para los coeficientes de actividad empleados en la representación de la no idealidad de las fases presentes.

Otras alternativas para modelar el equilibrio sólido-fluido en mezclas, considerando a las fases sólidas como soluciones sólidas, han sido exploradas previamente en la literatura. La propuesta de Yokozeki [56] apunta hacia un enfoque de modelado por medio de una única EoS, un modelo funcional unificado, que describe a las fases fluidas y a la fase sólida de componentes puros a partir de parámetros ajustables de compuesto puro y a las mezclas, a partir de parámetros de interacción en las reglas de mezclado. Sin embargo, los valores de los parámetros deben satisfacer una serie de restricciones, que resultan no triviales, para asegurar la forma topológica adecuada de la superficie PVT de la EoS. Las restricciones se aplican tanto a los parámetros de componentes puros como a los parámetros

globales de mezcla obtenidos a partir de reglas de mezclado que operan sobre los parámetros de componentes puros. La EoS de Yokozeki se ha utilizado para modelar el comportamiento de fases de sustancias puras y mezclas binarias [56–60], incluidos los hidratos de gas [57,60]. El comportamiento PVT cualitativo de tal EoS no es universal bajo la simple restricción de que los cuatro parámetros de EoS sean positivos. Las restricciones tienen que ser más sofisticadas para garantizar un comportamiento PVT físicamente aceptable [56,57]. Por lo tanto, el procedimiento de estimación de parámetros puede volverse arduo y el cálculo del equilibrio de fases puede resultar engorroso, especialmente cuando se trata del cálculo de mapas característicos del comportamiento de fases en amplios rangos de condiciones [61].

Autores como Kan [62], Wenzel y Schmidt [63], Lang [64], Guevara y Martínez [65] han optado por realizar modificaciones sobre ecuaciones cúbicas de estado produciendo expresiones de orden superior en el intento por desarrollar una ecuación de estado unificada que represente sólidos, líquidos y vapores. Aunque los diferentes modelos permiten representar con una sola ecuación las fases fluidas y sólidas en componentes puros y mezclas, en algunos casos; este tipo de enfoque de ecuaciones de estado de orden superior presenta limitaciones físicas tales como la predicción de puntos críticos del tipo sólido-líquido (S=L) [1], de los cuales no se tiene evidencia experimental alguna. Adicionalmente, este tipo de modelos cuentan con la limitación de no poder abordar la representación el polimorfismo.

Un enfoque diferente fue propuesto por Salim y Trebble [66], en el cual para calcular las propiedades termodinámicas de los estados sólido, líquido y vapor se utilizan dos ecuaciones cúbicas de estado con igual forma funcional. La primera es utilizada para representar el equilibrio líquido-vapor del compuesto puro y la

segunda para representar el equilibrio sólido-vapor también del compuesto puro. Con este enfoque se estudió el comportamiento de fases de sustancias puras y de sistemas binarios. Aunque este modelo puede describir soluciones sólidas, su aplicación puede ser confusa debido a que proporciona más de un valor para el volumen molar de la fase vapor.

Tan et al. [67], desarrollaron una ecuación de estado en donde se combina la teoría estadística de asociación de fluidos (PC-SAFT) [43] con la ecuación de estado Lennard-Jones (LJ) para sólidos [68,69]. Esta expresión es capaz de predecir el equilibrio sólido-fluido tanto en compuestos puros como en mezclas bajo condiciones criogénicas, en general a bajas presiones. Dada la complejidad de la ecuación de estado LJ para sólidos, este enfoque de modelado puede considerarse como de difícil aplicación.

Sakabe et al. [70] han introducido un modelo para el cálculo de fugacidades en mezclas sólidas binarias basado en el desarrollado por Prausnitz [33]. Sin embargo, las expresiones para el cálculo de la fugacidad son expuestas sin realizar una deducción rigurosa de las mismas. También, Sakabe et al. [70] en su propuesta permiten que el cambio de volumen de fusión de un dado componente no sea constante sino variable, lo cual es inconsistente con las ecuaciones de las cuales parten para construir su modelo.

Mahabadian et al. [71] proponen un modelo de solución sólida en el que combinan una ecuación de estado (CPA EoS para la representación de las fases fluidas) con el modelo de coeficientes de actividad UNIQUAC para las fases sólidas y una expresión dependiente de la presión para el cambio del volumen molar con un parámetro ajustable. En otro trabajo [72], los autores desprecian, en la EoS, las

asociaciones entre fluidos y las contribuciones de las capacidades calóricas sobre la fugacidad de la fase sólida y estiman las propiedades termofísicas a partir de correlaciones. Los valores de los parámetros de interacción son definidos a partir del modelo de contribución grupal propuesto por Jaubert y Mutelet [73] para las fases fluidas.

Tras analizar la bibliografía, de acceso o conocimiento público disponible hasta el momento, se evidencia la falta de una ecuación de estado consistente y con un simple formalismo matemático que sea capaz de describir las propiedades termodinámicas de las fases sólidas, simultáneamente para componentes puros y mezclas multicomponente (soluciones sólidas). En la presente tesis se desarrolla un enfoque que, por sus características, resultaría aplicable a una amplia variedad de fenómenos, como la representación de la formación de hidratos, la precipitación de ceras o de principios biológicamente activos, al polimorfismo, al comportamiento anómalo del agua; evitando predecir puntos críticos sólido-líquido (los cuales nunca han sido observados a nivel de laboratorio). Todo esto manteniendo un único comportamiento universal a nivel PVTx para el estado fluido, y preservando la consistencia entre el comportamiento de los sistemas multicomponente en el límite del componente puro. Los fundamentos del mencionado enfoque propuesto se detallan en el Capítulo 3.

2.4. Inconsistencia de la suposición de precipitación en estado de pureza desde fases fluidas multicomponente

La siguiente demostración tiene puntos en común con la discusión presentada por Pedersen y Michelsen en el contexto del modelado de la precipitación de ceras desde petróleo crudo, realizado tratando a algunos

subconjuntos de los distintos componentes presentes como pseudo-componentes [44]. Sin embargo, la siguiente demostración de imposibilidad de precipitación en estado de pureza podría haberse presentado sin hacer alusión a la mencionada discusión [44], y en la misma no se hace referencia alguna a los pseudo-componentes. Consideremos que se tiene en un sistema cerrado, una fase multicomponente fluida F, de composición \bar{x} en equilibrio a T y P con dos fases sólidas puras, la fase sólida α constituida por el componente 1 puro y la fase sólida β constituida por el componente 2 puro (ver Figura 2.20). La fase fluida está compuesta por N componentes, entre los que se encuentran los componentes 1 y 2.

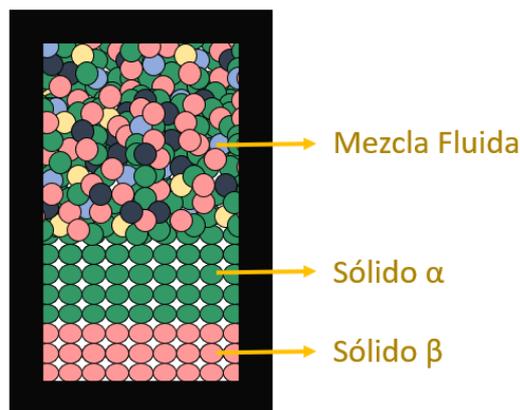


Figura 2.20 Equilibrio sólido-fluido bajo la consideración de precipitación en estado de pureza.

La situación ilustrada en la Figura 2.20, es representada matemáticamente por el siguiente par de ecuaciones:

$$\hat{f}_1^F = f_1^\alpha \quad (2.6)$$

$$\hat{f}_2^F = f_2^\beta \quad (2.7)$$

donde \hat{f}_1^F representa a la fugacidad del componente 1 en la fase fluida F, \hat{f}_2^F es la fugacidad del componente 2 en la fase fluida F, f_1^α es la fugacidad del sólido α (formado sólo por el componente 1) y f_2^β es la fugacidad del sólido β (formado sólo

por el componente 2). Se enfatiza que, para un dado par de fases, deben escribirse tantas condiciones de isofugacidad como componentes estén presentes simultáneamente en ambas fases. Por tal motivo, no existen en este caso condiciones de isofugacidad que involucren simultáneamente al par de fases (α , β).

Las Ecuaciones (2.6) y (2.7) pueden ser reescritas, respectivamente, como:

$$\hat{\phi}_1^F x_1 P = f_1^\alpha \quad (2.8)$$

$$\hat{\phi}_2^F x_2 P = f_2^\beta \quad (2.9)$$

donde P es la presión absoluta, x_1 y x_2 son las fracciones molares de los componentes 1 y 2 en la fase fluida F (es decir, son dos de las componentes del vector \bar{x}), $\hat{\phi}_1^F$ es el coeficiente de fugacidad del componente 1 en la fase fluida F y $\hat{\phi}_2^F$ es el coeficiente de fugacidad del componente 2 en la fase fluida F.

Si consideramos ahora que en el sistema el componente 1 es idéntico al componente 2 (ver [74]), y tal único compuesto distinguible pasa a etiquetarse como compuesto A, se tiene que:

$$\hat{\phi}_1^F = \hat{\phi}_2^F = \hat{\phi}_A^F \quad (2.10)$$

$$f_1^\alpha = f_2^\beta = f_A^S \quad (2.11)$$

donde f_A^S representa a la fugacidad a T y P del único componente distinguible A en fase sólida. La validez de la Ecuación (2.10) está fundamentada en la referencia [74]. Los modelos termodinámicos para fases fluidas multicomponente deben satisfacer la Ecuación (2.10). Si no lo hacen, son inconsistentes. Modelos como SRK-EoS, PR-EoS, y RK-PR-EoS satisfacen la Ec. (2.10) si se los acopla con reglas de mezclado apropiadas, como los son las cuadráticas y las cúbicas en fracción molar.

Combinando las Ecuaciones de (2.8-2.11), se llega a la siguiente expresión:

$$P\hat{\phi}_A^F(x_1 + x_2) = 2f_A^S \quad (2.12)$$

además, teniendo en cuenta que:

$$x_A = x_1 + x_2 \quad (2.13)$$

de las Ecuaciones (2.12) y (2.13) se llega a la siguiente ecuación:

$$P\hat{\phi}_A^F x_A = 2f_A^S \quad (2.14)$$

Sin embargo, la ecuación que habría de ser escrita de conocerse desde el principio que los componentes 1 y 2 son idénticos es:

$$\hat{f}_A^F = f_A^S \quad (2.15)$$

o equivalentemente:

$$P\hat{\phi}_A^F x_A = f_A^S \quad (2.16)$$

Como las Ecuaciones (2.14) y (2.16) no coinciden, lo anterior demuestra que suponer precipitación en estado de pureza desde fases fluidas multicomponente es, en términos estrictos, erróneo, e incluso aunque tal aproximación es frecuentemente adoptada en la literatura, su aplicabilidad no es general para el caso de fases sólidas “moleculares” (único tipo de fases sólidas considerado en esta tesis) en sistemas de asimetría variable.

El párrafo previo no implica que la suposición de precipitación en estado de pureza deba ser abandonada. Es aceptable que la misma sea aplicada siempre que los resultados de modelado tengan suficiente grado de concordancia con el comportamiento experimental. Sin embargo, al suponer precipitación en estado de pureza, se pierde la flexibilidad que provee la suposición a primera vista antagónica

de precipitación en estado de solución sólida, ya que esta última suposición implica disponer de parámetros de interacción en fase sólida, que pueden ser ajustados para mejorar el grado de exactitud del modelo.

2.5. Conclusiones

En este capítulo se presentaron conceptos relevantes para el desarrollo de este trabajo. Se expusieron las clasificaciones de los mapas característicos del comportamiento de fases para sistemas binarios a nivel de fluido [25], y posteriormente, considerando la interferencia de fases sólidas puras [27], que serán la base de nuestros análisis en capítulos posteriores. Es importante recordar que se ha denominado en esta tesis como mapa característico del comportamiento de fases de sistemas binarios a los constituidos por: las líneas críticas y trifásicas binarias, las líneas de saturación, puntos triples y puntos críticos de componente puro, los puntos críticos terminales y cuádruples binarios. También, se introdujo la clasificación del comportamiento de fases en sistemas binarios con formación de soluciones sólidas basada en diagramas de fases isobáricos.

Además, se discutieron brevemente los principales modelos propuestos en la literatura para la representación del equilibrio entre fases sólidas y fluidas y sus principales limitaciones, evidenciando la carencia de una ecuación para representar el comportamiento y las propiedades del estado sólido de simple formalismo matemático, capaz de describir las fugacidades de los componentes en las fases sólidas, libre de las limitaciones a nivel de comportamiento cualitativo detectadas en la literatura.

Por último, se describieron los fundamentos que demuestran que suponer la precipitación en estado de pureza desde mezclas fluidas multicomponente es inconsistente.

Capítulo 3.

Desarrollo de expresiones para el modelado termodinámico del equilibrio involucrando fases sólidas

3.1. Introducción

En el marco de la presente tesis, se han explorado diferentes propuestas en aras de desarrollar un modelo termodinámico consistente que permita considerar la presencia de múltiples componentes en las fases sólidas (soluciones sólidas), además de admitir la posibilidad de que un mismo componente pueda precipitar en diferentes formas sólidas (polimorfismo), de aplicabilidad general en un amplio rango de condiciones y capaz de representar el comportamiento anómalo del agua, en cuanto a su diferencia de densidad entre fase líquida y sólida. En este capítulo se describirán las alternativas exploradas en la búsqueda de una expresión matemática adecuada para las fugacidades de los componentes en soluciones sólidas, de utilidad para la descripción del comportamiento de fases sólidas a partir de su fugacidad. Así mismo, se desarrollan los fundamentos teóricos de cada propuesta.

3.2. Modelo MS1

Inicialmente fue propuesto un enfoque de modelado matemático para la representación de las propiedades de las fases sólidas usando una ecuación de estado análoga, en muchos de sus aspectos, a las ecuaciones de estado del tipo Van der Waals. Tal enfoque evita la suposición de estricta incompresibilidad de la fase sólida y trataría en forma unificada el caso de precipitación de sólidos puros, tanto

como el de precipitación de soluciones sólidas, en amplios rangos de temperatura y presión. La expresión propuesta para tal fin es la siguiente:

$$P = \frac{R'T}{v-d} + \frac{q}{v-c} \quad (3.1)$$

En la Ecuación (3.1), P es la presión absoluta, T es la temperatura absoluta y v es el volumen molar del sólido. R' , q , d y c son parámetros positivos que caracterizan al sólido puro (PCSP), y además $0 < d < v < c$. La Ecuación (3.1) implica que el volumen molar del sólido está acotado por los parámetros d y c , y que, a volumen molar constante para el sólido, el incremento del valor de temperatura se conlleva un mayor valor de la presión. A partir de la Ecuación (3.1) fue, en parte, posible deducir la expresión para la fugacidad de sólidos puros a través de la termodinámica exacta, como se detalla a continuación.

Para comenzar se parte de la siguiente definición, en donde G es la energía libre de Gibbs por mol, R es la constante universal de los gases y f representa a la fugacidad del sólido puro.

$$dG = RTd \ln(f) \quad T = \text{const.} \quad (3.2)$$

También se usa la siguiente relación termodinámica exacta, en la que S es la entropía.

$$dG = vdP - SdT \quad (3.3)$$

Si se considera a la temperatura como constante, a partir de las Ecuaciones (3.2) y (3.3), se obtiene:

$$RTd \ln(f) = vdP \quad (3.4)$$

La Ecuación (3.4) puede reescribirse como:

$$d\ln(f) = \frac{(d(Pv) - Pdv)}{RT} \quad (T = \text{const.}) \quad (3.5)$$

Integrando la Ecuación (3.5), luego de ser combinada con la Ecuación (3.1), se obtiene la siguiente expresión para la fugacidad del sólido f :

$$\ln \frac{f}{f^*} = \frac{Pv - P^*v^*}{RT} + \frac{1}{RT} \left[R'T \ln \left(\frac{v^* - d}{v - d} \right) + q \ln \left(\frac{v^* - c}{v - c} \right) \right] \quad (3.6)$$

En el proceso de integración se impuso que, cuando $v = v^*$ se tenga $f = f^*$. P^* es la presión evaluada con la Ecuación (3.1) a la temperatura T y a $v = v^*$. El volumen molar v^* se define como sigue:

$$v^* = d + k(v_0 - d) \quad (3.7)$$

En donde k ($0 < k < 1$) es otro parámetro característico del sólido puro (PCSP), y v_0 es el volumen molar del sólido puro obtenido al resolver la Ecuación (3.1) a la temperatura T y $P=0$. Claramente v_0 y v^* son funciones de T .

La fugacidad f^* se impone igual a f_h^* :

$$f^* = f_h^* \quad (3.8)$$

f_h^* es la fugacidad de un fluido hipotético puramente repulsivo (FHR), evaluada a la temperatura T y a un valor conveniente (v_h^*) del volumen molar del FHR v_h . En este modelo se especificó, como primera alternativa, el FHR de Van der Waals, por su simplicidad. El mismo corresponde a la siguiente relación PVT:

$$P_h = \frac{RT}{(v_h - b_h)} \quad (3.9)$$

En la ecuación anterior, R es la constante universal de los gases, P_h , v_h y b_h equivalen a la presión absoluta, el volumen molar y el covolumen del FHR, respectivamente. Además, debe cumplirse que $v_h > b_h$. b_h es un parámetro característico del FHR y a su vez contribuye a caracterizar al sólido puro, por lo que también puede considerarse como un PCSP. La fugacidad f_h del FHR se obtiene combinando las Ecuaciones (3.5) y (3.9), y usando la siguiente condición:

$$f_h \rightarrow P_h = \frac{RT}{v_h} \quad \text{si } v_h \rightarrow +\infty \quad (\text{Gas ideal}) \quad (3.10)$$

Lo que resulta en la siguiente expresión para f_h :

$$f_h = \frac{RT}{v_h - b_h} \exp\left(\frac{1}{(v_h/b_h) - 1}\right) \quad (3.11)$$

v_h^* se define como sigue:

$$\frac{v_h^*}{b_h} = \frac{k^* v^*}{d} \quad (3.12)$$

En donde, k^* es también un PCSP. Siempre debe cumplirse $v_h^*/b_h > 1$, por lo tanto, especificando $k^* > 1$ se garantiza la satisfacción de tal restricción. El volumen molar del sólido está limitado por la restricción $0 < d < v < c$, por lo que no puede tender a infinito. Por ello una condición como la dada por la Ecuación (3.10) no es aplicable al sólido en el proceso de integración de la Ecuación (3.5). Las ecuaciones previas permiten computar la f del sólido puro para valores especificados de T y P si se conocen los parámetros R' , q , d , c , k , k^* y b_h .

Las ecuaciones descritas hasta ahora, definen un modelo extensible a soluciones sólidas por estar expresadas en términos de parámetros siempre

positivos y característicos de un sólido puro, que pueden promediarse a través de reglas de mezclado. Este nuevo modelo fue denominado MS1 y está libre, en su derivación, de inconsistencias provenientes de imponer extremos de integración inapropiados.

Empleando el MS1, se computaron, luego de haber asignado valores apropiados a los parámetros, los equilibrios sólido-líquido y sólido-vapor para los compuestos puros n-eicosano, dióxido de carbono y agua (considerando siete de las formas sólidas que presenta el agua pura). Para la representación de las fases fluidas se usó la ecuación de estado de Peng Robinson (PR-EoS) [75]. Los detalles al respecto del modelado y la parametrización pueden encontrarse en el Apéndice A al final de esta tesis.

La Figura 3.1 ilustra los resultados obtenidos con el modelo MS1 para el agua pura. El modelo MS1 describe adecuadamente las fronteras sólido-fluido para los compuestos puros estudiados. Sin embargo, la estabilidad relativa apropiada entre distintas formas polimórficas de un dado compuesto puro requiere obtener dependencias correctas de los parámetros que las caracterizan con respecto a la temperatura. Este asunto resultó ser no trivial, por lo que se decidió pausar el estudio de este enfoque de modelado y explorar otras alternativas.

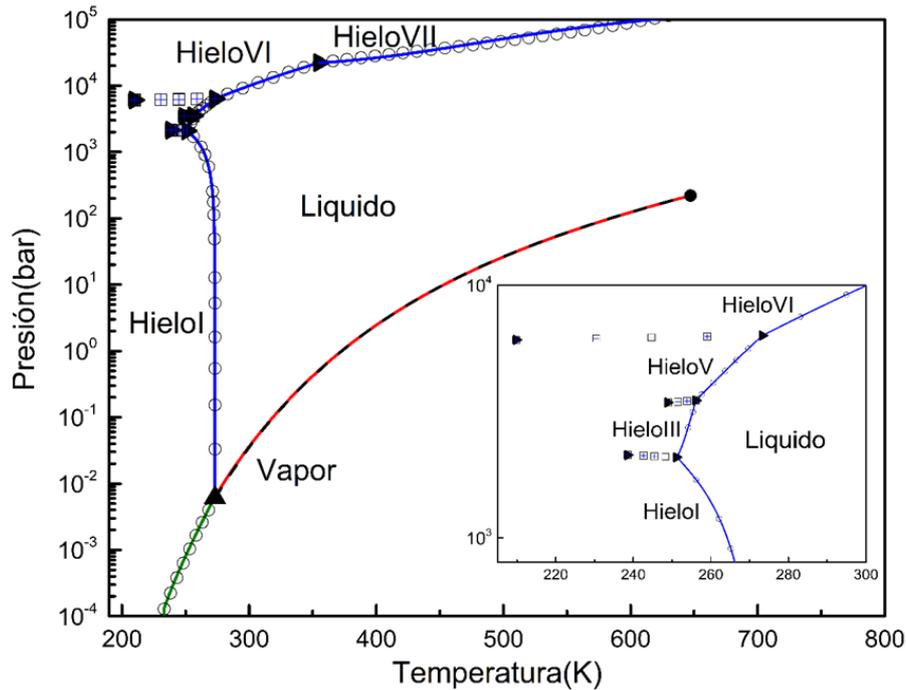


Figura 3.1 Diagrama de fases calculado para H₂O pura. Proyección PT. Rojo: Curva de equilibrio líquido-vapor (LV) calculada (PR EoS). Azul: Curva de equilibrio sólido líquido (SL) calculada (PR EOS+MS1). Verde: Curva de equilibrio sólido vapor (SV) calculada (PR EoS+MS1). Curva de guiones: LV NIST [76]. ●: Punto crítico NIST [76]. ▲: Punto Triple estándar sólido líquido vapor (SLV) DIPPR 2003 [77]. ▶: Puntos Triples sólido-sólido-líquido (SSL)[78]. ○: Datos IAPWS[79]. □: Datos experimentales equilibrio sólido-sólido (SSE) [80]. +: Puntos SSE calculados (MS1).

3.3. Modelo MS2

A partir de la expresión del diferencial total del volumen molar del sólido, se introducen las definiciones de compresibilidad isotérmica (κ) y expansividad isobárica (β) [81], y es posible obtener una relación PVT para el estado sólido la cual posee la siguiente forma funcional:

$$v = v_s \exp[\beta(T - T_s) - \kappa(P - P_s)] \quad (3.13)$$

En la Ecuación (3.1.1), β y κ son parámetros del modelo, supuestos como constantes. P es la presión absoluta, T es la temperatura absoluta y v es el

volumen molar del sólido. v_s es un valor experimental del volumen molar del sólido a la presión P_s y temperatura T_s . Es importante notar que la Ecuación (3.13) no impone cotas sobre la variable v .

Similar a lo expuesto en el modelo MS1 para obtener una expresión de la fugacidad de la fase sólida, se incorpora a la Ecuación (3.13) en la Ecuación (3.5) y se integra a T constante, y así se obtiene:

$$\ln \frac{f}{f^*} = \frac{v_s}{RT(-\kappa)} \left(\exp[\beta(T-T_s) - \kappa(P-P_s)] - \exp[\beta(T-T_s) - \kappa(P^*-P_s)] \right) \quad (3.14)$$

En el proceso de integración se impuso que, cuando $P = P^*$ se tenga $f = f^*$. R es la constante universal de los gases. P^* es la presión obtenida de la Ecuación (3.13) a la temperatura T y a $v = v^*$. El volumen molar v^* se evalúa como se muestra a continuación:

$$v^* = k_v^* v_o \quad (3.15)$$

En la Ecuación (3.15), k_v^* es un parámetro característico del sólido puro que puede variar entre cero y uno ($0 < k_v^* < 1$), y v_o es el volumen molar del sólido puro obtenido al resolver la Ecuación (3.13) a T y $P=0$. La fugacidad f^* es la fugacidad del fluido hipotético puramente repulsivo (FHR) a T y P^* , que se introdujo en la sección 3.2. y una posible expresión para calcular v_h^* a partir de v^* podría ser

$$v_h^* = k_h^* v_o \text{ con el parámetro } k_h^* \text{ variando en el siguiente intervalo } \left(\frac{b_h}{v_o} < k_h^* < 1 \right).$$

La flexibilidad para representar el comportamiento cualitativo isotérmico de la relación entre P y v para un componente puro es estado sólido a partir del MS2 no

fue satisfactoria, por lo que se optó por no proceder a realizar cálculos de equilibrios entre fases y descartar esta propuesta a fin de evaluar otras alternativas.

3.4. Modelo MS3

Observando la información experimental disponible para dióxido de carbono como sólido puro [82], se propuso la siguiente relación PVT para el estado sólido:

$$P = \frac{R'T}{v-d} - K \quad (3.16)$$

En donde P es la presión absoluta, T es la temperatura absoluta y v es el volumen molar del sólido. R' , d y K son PCSP. La Ecuación (3.16) es aplicable sólo para $d < v$.

La Figura 3.2 muestra el comportamiento cualitativo que puede obtenerse para la presión del sólido puro en función del volumen molar, a temperatura constante a partir de los modelos MS1, MS2 y MS3. Tanto con el modelo MS2 como con el modelo MS3, se probó ajustar parámetros característicos con el fin de reproducir información volumétrica experimental, llegando a la conclusión de que ambos modelos, en su forma actual, no eran lo suficientemente flexibles para dar predicciones PVT apropiadas y fueron descartados.

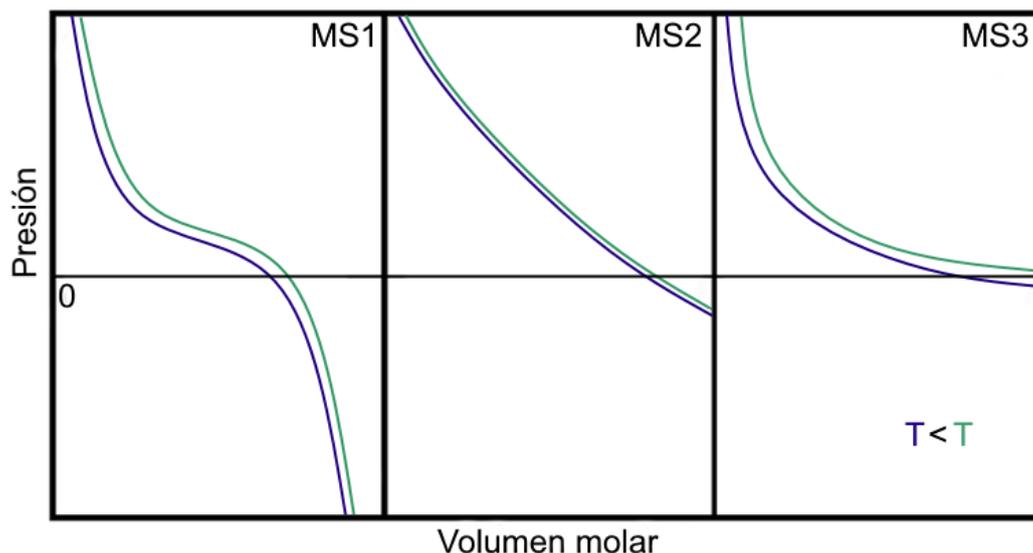


Figura 3.2 Isothermas esquemáticas. Proyección P vs volumen molar. Azul: Isotherma de menor temperatura. Verde: Isotherma de mayor temperatura.

Para ninguno de los modelos anteriores (MS1, MS2 y MS3) se probó la extensión a mezclas (soluciones sólidas) utilizando reglas de mezclado que operarían sobre los parámetros de los compuestos puros, las cuales usarían a las fracciones molares de los componentes como factores de peso.

3.5. Enfoque SS

En vista de las dificultades encontradas en la proposición de un modelo para la descripción del estado sólido con parámetros de compuesto puro que no involucren información de dos o más fases, como son las coordenadas del punto triple o la entalpía de fusión, se optó por extender el enfoque de modelado desarrollado previamente en nuestro grupo de investigación [16,17] y citado previamente en la sección 2.3 de esta tesis..

3.5.1. Enfoque de modelado de las propiedades de componentes puros en fase sólida.

Para describir el estado fluido de un compuesto puro o de una mezcla, utilizamos una ecuación de estado (EoS) explícita de presión, es decir, una relación entre la presión absoluta (P), la temperatura absoluta (T), el volumen molar de la mezcla (v). A esta nos referiremos como la EoS del fluido real (RF-EoS por sus siglas en inglés). Para describir al sólido puro se utiliza la siguiente expresión para la fugacidad de un componente puro en fase sólida (f_{PS}) [16,17] a la temperatura T y presión P :

$$f_{PS} = f_{HPL} \exp(U) \quad (3.17)$$

En la Ecuación (3.17) f_{HPL} es la fugacidad del mismo componente puro en fase líquida hipotética (HPL) a la misma T y P . A la fase líquida se la llama hipotética porque cuando la Ecuación (3.17) se aplica a un sólido estable el líquido resulta metaestable. Un líquido estable o metaestable es un líquido real. Para un componente puro la f_{HPL} se calcula a partir de una EoS idéntica a la RF-EoS (HPL-EoS). U esta dada por la siguiente ecuación:

$$U = \frac{\Delta v^{S-L}}{RT_p} \left[\begin{array}{l} C_1 \left(1 - \frac{T_p}{T} \right) + C_2 \left(\frac{T_p}{T} - 1 + \ln \left(\frac{T}{T_p} \right) \right) + \\ C_3 \left(\frac{T}{2T_p} - 1 + \frac{T_p}{2T} \right) + \frac{T_p}{T} (P - P_p) \end{array} \right] \quad (3.18)$$

donde R es la constante universal de los gases. T_p es la temperatura de punto triple del componente puro. P_p es la presión de equilibrio líquido-vapor predicha por la RF-EoS para el componente puro a la T_p . Δv^{S-L} es la diferencia de volumen molar sólido-líquido del componente puro a la T_p , ($\Delta v^{S-L} = v_{sólido} - v_{líquido}$), la cual es

considerada constante (ver detalles en el material suplementario de [40]). Las constantes C_1 , C_2 y C_3 caracterizan a la curva de equilibrio sólido-líquido (curva de fusión) del componente puro.

$$C_1 = \frac{\Delta h_{fus}}{\Delta v^{S-L}} \quad (3.19)$$

$$C_2 = \frac{AT_{ip}}{\Delta v^{S-L}} \quad (3.20)$$

$$C_3 = \frac{BT_{ip}^2}{\Delta v^{S-L}} \quad (3.21)$$

donde h_{fus} es la entalpía de fusión del componente puro. A y B son constantes que resultan de definir a la capacidad calorífica de fusión como una función linealmente dependiente de T [40].

La Ecuación (3.17) es aplicable sí $\Delta v^{S-L} \neq 0$. $\Delta v^{S-L} = 0$ no es una elección apropiada al no ser, en términos generales, realista. A lo sumo, para un dado compuesto puro, podrá haber un punto, o un número finito de puntos, a lo largo de la curva de fusión, con un valor nulo para Δv^{S-L} [1]. Tales puntos, de presentarse, corresponderán a presiones extremadamente elevadas [1], y, en cada uno de ellos, la temperatura se encontrará en un valor extremo local o global (ver ecuación de Clapeyron). Este enfoque (ecuación (3.17)) tiene la ventaja de que la consistencia entre los modelos del estado fluido y del estado sólido se logra fácilmente bajo las condiciones de equilibrio sólido-líquido del compuesto puro como se detalla a continuación. Cabe destacar que a través de las relaciones termodinámicas exactas

es posible obtener las expresiones de otras propiedades termodinámicas a partir de la expresión conocida de f_{PS} [81].

3.5.1.1. Estabilidad relativa entre la fase sólida y la fase líquida de componentes puros

La Ecuación (3.17) fue obtenida en la referencia [17] al extender la derivación termodinámica disponible en [83] al caso en el que la diferencia entre calores específicos sólido-líquido de un componente puro es fijada como una función lineal de la temperatura. Para un componente puro la HPL-EoS y la RF-EoS son idénticas, así que f_{HPL} es idéntica a la fugacidad del líquido real del componente puro (f_{RPL}), por lo que la Ecuación (3.17) puede ser reescrita como:

$$f_{PS} = f_{RPL} \exp(U) \quad (3.22)$$

La condición $f_{PS} = f_{RPL}$ es la condición de equilibrio sólido-líquido para el componente puro real, en la cual se tiene que, $U = 0$ en la Ecuación (3.22). Si esta última condición es impuesta en la Ecuación (3.18), y la ecuación resultante es resuelta para P , entonces se tiene una expresión explícita para la presión del equilibrio sólido-líquido (P_{SL}) como función de la temperatura (curva de fusión del componente real puro) como se muestra a continuación:

$$P_{SL} = P_{tp} + C_1 \left(1 - \frac{T}{T_{tp}} \right) + C_2 \left(\frac{T}{T_{tp}} - 1 + \frac{T}{T_{tp}} \ln \left(\frac{T}{T_{tp}} \right) \right) + C_3 \left(\frac{T}{T_{tp}} - \frac{T^2}{2T_{tp}^2} - \frac{1}{2} \right) \quad (3.23)$$

Si consideramos las Ecuaciones (3.20) a (3.22), podemos observar que si Δv^{S-L} tiende a cero, C_1 , C_2 y C_3 tienden a infinito; lo que genera una curva de fusión para el componente puro vertical, lo cual no es una alternativa realista.

Las curvas de fusión computadas para los componentes puros argón, metano y n-eicosano son presentadas a continuación en la Figura 3.3 junto con sus correspondientes valores experimentales. Los valores de los parámetros y el modelo para la representación de las fases fluidas son reportados en el Capítulo 6 de la presente tesis.

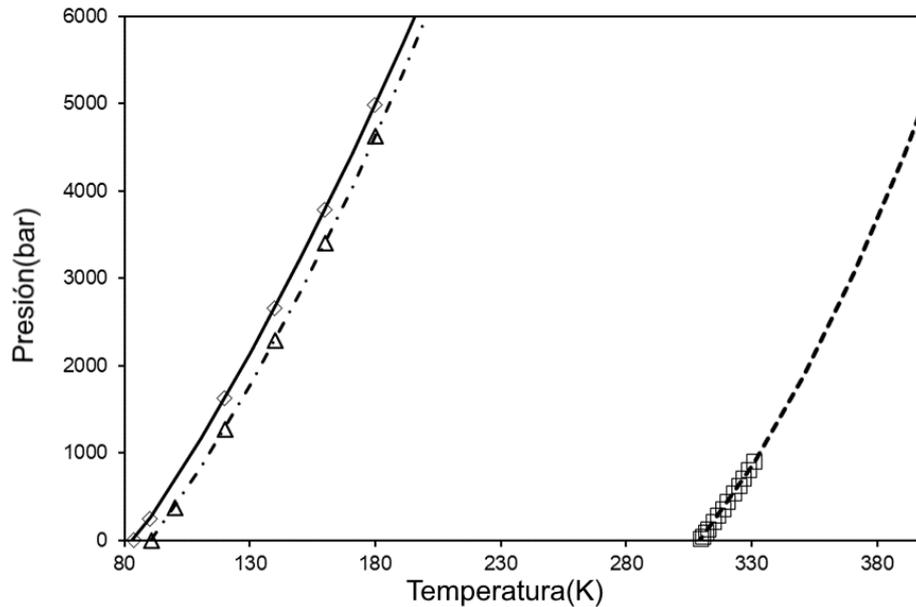


Figura 3.3 Curvas de fusión calculadas con la Ecuación (3.23) y los parámetros de las Tablas 6.1 y 6.2. Argón: Curva sólida. Metano: Curva de guiones y puntos. n-Eicosano: Curva de guiones. Datos experimentales \diamond : [84], \triangle : [85], \square : [86].

Definimos ahora a G_{PS} como la energía de Gibbs molar del componente puro real en fase sólida a T y P , y a G_{RPL} como la energía de Gibbs molar del componente puro real en la fase líquida a T y P . Para obtener el comportamiento apropiado, la Ecuación (3.22) deberá predecir que el líquido puro real es más estable que el sólido puro ($G_{PS} > G_{RPL}$) a condiciones de T y P a la derecha de la curva de fusión, y que el sólido puro es más estable que el líquido puro real bajo condiciones de T y P a la izquierda de la curva de fusión ($G_{PS} < G_{RPL}$).

De la termodinámica exacta tenemos que:

$$G_{PS} - G_{RPL} = RT \ln \frac{f_{PS}}{f_{RPL}} \quad (3.24)$$

Combinando las Ecuaciones (3.22) y (3.24) se obtiene:

$$\frac{G_{PS} - G_{RPL}}{RT} = U \quad (3.25)$$

Claramente, de la Ecuación (3.25), si $U < 0$ el sólido puro es más estable que el líquido puro, mientras que si $U > 0$, el líquido puro es más estable que el sólido puro. También es claro de la ecuación (3.18) que, U es una función de las dos variables T y P , y corresponde a una superficie en el espacio tridimensional. Dicha superficie puede ser observada en el plano Presión-Temperatura a través de un set de curvas de nivel correspondientes a valores constantes de U . Cada una de tales curvas es una "curva de nivel" de la función U , y un set de curvas de nivel es un "gráfico de contorno" de la función U . Si la ecuación (3.18) es resuelta para P , se obtiene entonces P como función de T y U . Luego, si U es fijada con un valor específico constante, y P es evaluada en un rango dado de T , entonces es posible obtener una curva de nivel para un dado componente puro.

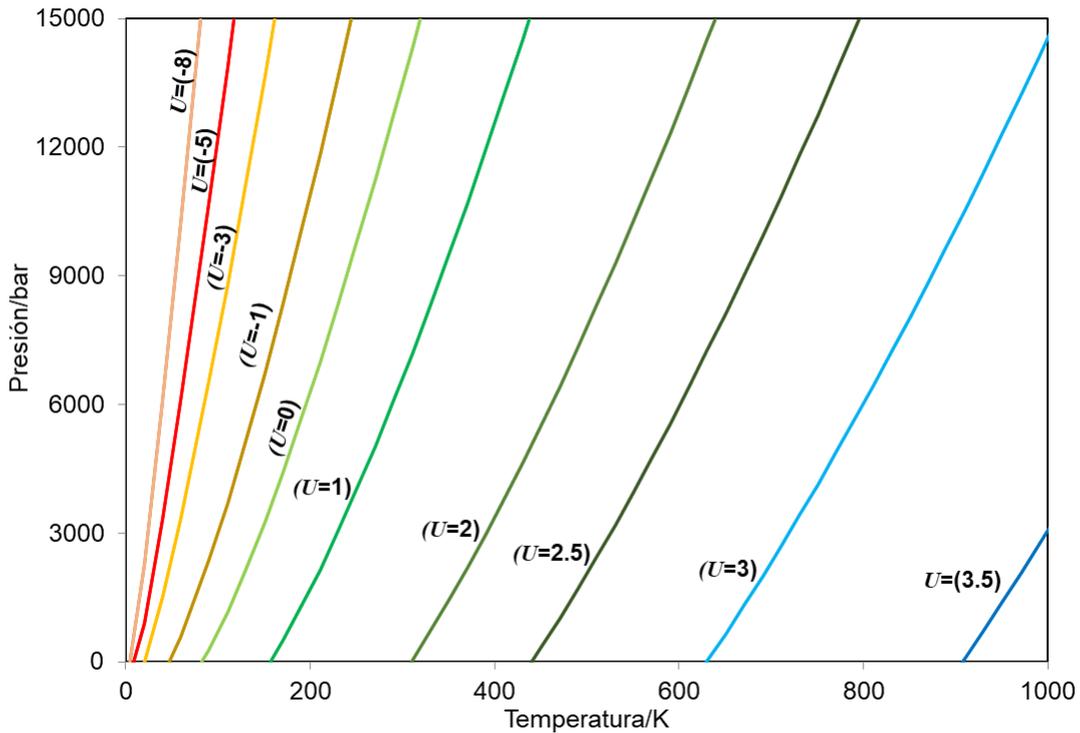


Figura 3.4 Curvas de nivel U calculadas para el argón puro [Ec. (3.18) y los parámetros de las Tablas 6.1 y 6.2.]. La curva de fusión corresponde a $U=0$.

La Figura 3.4. presenta la gráfica de curvas nivel para la función U para el argón puro, de ella vemos que:

1. A la derecha de la curva $U = 0$ (curva de fusión), U es siempre mayor que cero, lo que implica que el líquido puro es más estable que el sólido puro en dicha región.
2. A la izquierda de la curva $U = 0$, U es siempre menor que cero, lo que indica que el sólido puro es más estable que el líquido puro en esa región.
3. A una dada presión constante (una línea horizontal puede ser trazada en la Figura 3.4), el valor de U crece monótonamente con el incremento de temperatura, yendo de valores de U negativos a positivos. Esto implica un crecimiento monótono de la diferencia de energías molares de Gibbs de las

fases ($G_{PS} - G_{RPL}$), que corresponde a una medida de la estabilidad relativa del líquido puro con respecto al sólido.

En otras palabras, lo que se dice en el ítem 3 es que a lo largo de una curva de nivel " U positiva" (por ejemplo, $U = 3$ en la Figura 3.4) hay mayor distancia con respecto a la curva de fusión que la que hay entre otra curva de nivel " U positiva" (por ejemplo, $U = 2$ en la Figura 3.4), con valor de U más cercano a cero, y la curva de fusión, y con esto la estabilidad del líquido puro con respecto a la del sólido puro es mayor a medida que la correspondiente curva de $U = \text{constante}$ se aleja de la curva de fusión. De manera análoga, para una curva de nivel " U negativa" (por ejemplo, $U = -8$ en la Figura 3.4) la estabilidad de la fase sólida pura será mayor que la de una curva de nivel " U negativa" más cercana a la curva de fusión ($U = -3$ en la Figura 3.4).

En conclusión, la Figura 3.4 hace posible declarar que la Ecuación (3.22) presenta un comportamiento consistente para el argón puro en un amplio rango de condiciones de temperatura y de presión. A la misma conclusión puede llegarse para los componentes puros metano y n-eicosano mirando las Figuras 3.5 y 3.6, respectivamente.

A primera vista, el rango de condiciones cubierto en las Figuras 3.4-3.6, parece ser mucho más amplio que el del uso real de la función U . Sin embargo, estas figuras muestran que la función U tiene un comportamiento cualitativo correcto en un amplio rango de condiciones de temperatura y de presión.

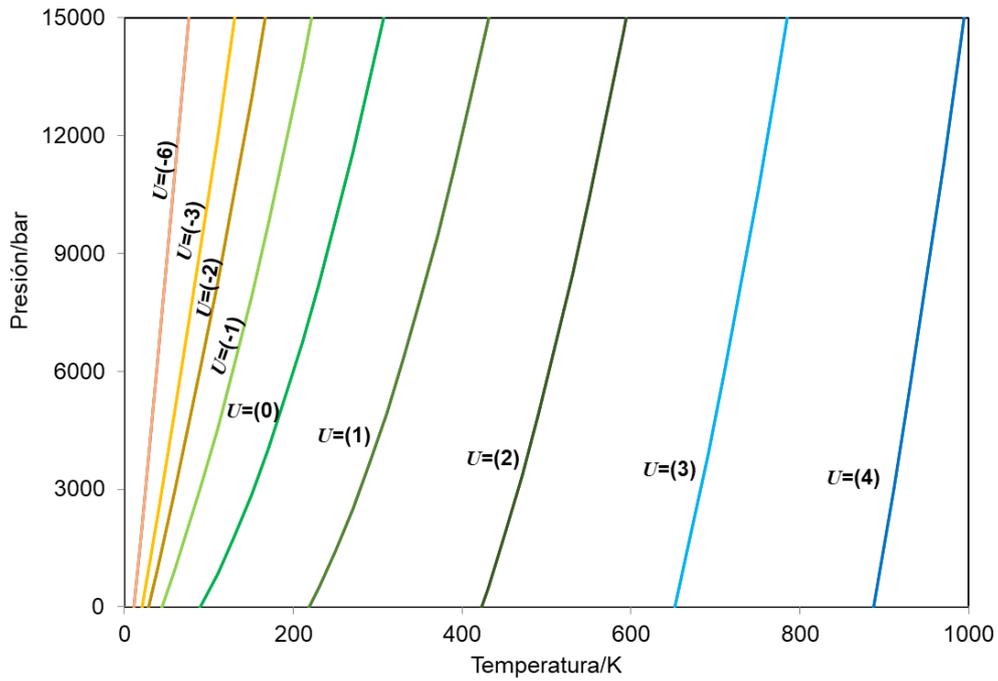


Figura 3.5 Curvas de nivel U calculadas para el metano puro [Ec. (3.18) con parámetros de las Tablas 6.1 y 6.2.]. La curva de fusión corresponde a $U=0$

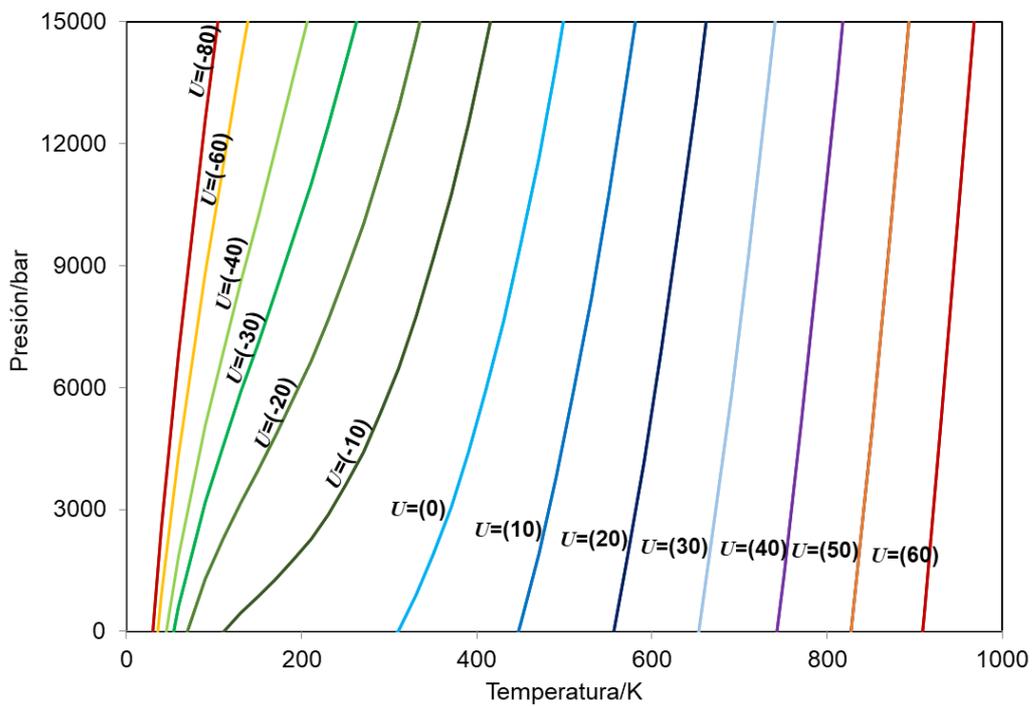


Figura 3.6 Curvas de nivel U calculadas para el n-eicosano puro [Ec. (3.18) con parámetros de las Tablas 6.1 y 6.2.]. La curva de fusión corresponde a $U=0$

Las posibles situaciones de equilibrio para un componente puro, en ausencia de polimorfismo, pueden ser: [a] una única fase líquida, [b] una única fase sólida, [c] coexistencia sólido-líquido, [d] otra.

El ítem [d] agrupa a las posibilidades restantes, es decir, una única fase vapor, coexistencia líquido-vapor o sólido-vapor, o la coexistencia trifásica sólido-líquido-vapor (punto triple). Para el presente enfoque de modelado, que combina, a nivel de componentes puros, a la Ecuación (3.22) con una ecuación de estado, de estado fluido, capaz de describir la transición líquido-vapor, todos los estados mencionados ([a] a [d]) son posibles. Por tanto, incluso cuando, por ejemplo, el líquido es más estable que el sólido, todavía puede ser metaestable con respecto a algún otro estado de fases, por ejemplo, una sola fase de vapor; o, viceversa, el sólido metaestable puede ser más estable que el líquido. La potencial condición metaestable para la fase más estable entre el líquido y el sólido es la razón del uso del adjetivo “relativo” cuando se compara la estabilidad del líquido real puro con la del sólido puro.

Con respecto a la palabra “hipotético” como adjetivo para el “líquido puro”, se aplicaría estrictamente cuando el líquido es metaestable, o cuando la coexistencia del líquido con alguna otra fase también lo es. Cuando la situación de equilibrio es la del componente puro monofásico en estado líquido, el líquido puro supuestamente “hipotético” es en realidad un líquido puro globalmente estable.

El análisis de estabilidad relativa realizado por medio de la Ecuación (3.25) también se puede hacer recurriendo al análisis de *tpd* (análisis de distancia del plano tangente por sus siglas en inglés) [87]. Para eso, tomamos la fase líquida pura como la tested phase, o fase testeada. Dado que el análisis se limita solo a tres posibilidades para el componente puro (estado líquido, estado sólido, coexistencia

líquido-sólido), lo que convierte el análisis en un "análisis de estabilidad relativa" en lugar de un "análisis de estabilidad global", la única trial phase, o fase de prueba, que debe tenerse en cuenta es la fase sólida pura. Estas definiciones de fases testada y de prueba implican la siguiente expresión para la distancia del plano tangente reducida:

$$tpd = \ln \frac{f_{PS}}{f_{RPL}} \quad (3.26)$$

Al combinar las Ecuaciones (3.22) y (3.26), podemos escribir:

$$tpd = U \quad (3.27)$$

Si $tpd > 0$ ($U > 0$), entonces, el líquido puro (tested phase) es más estable que el sólido puro. En el caso opuesto, cuando $tpd < 0$ ($U < 0$) el líquido no es globalmente estable y la única alternativa posible en nuestro análisis de estabilidad "relativa" es que el sólido sea más estable, sin implicar que sea globalmente estable. Finalmente, si $tpd = 0$ ($U = 0$) hay una coexistencia sólido-líquido en la que ambas fases tienen el mismo nivel de estabilidad, lo cual podría indicar un equilibrio SL metaestable o globalmente estable.

3.5.1.2. Ausencia de punto crítico sólido=líquido de componente puro

A partir del enfoque de modelado para sólido puro [16,17], el volumen molar del sólido se puede obtener combinando la Ecuación (3.22) con ecuaciones apropiadas de la termodinámica exacta, lo cual conduce a la siguiente ecuación:

$$v_{PS} = v_{RPL} + \Delta v^{S-L} \quad (3.28)$$

v_{PS} es el volumen molar del componente puro en fase sólida a T y P , y v_{RPL} es el volumen molar del componente puro en la fase líquida real a la misma T y P .

Bajo condiciones de equilibrio SL para un componente puro, es decir, a T y P en que $U=0$ en la ecuación (3.22), tanto v_{PS} como v_{RPL} corresponden a fases globalmente estables coexistentes mientras que la presión sea igual o superior a la del punto triple. Imponer la condición $\Delta v^{S-L} \neq 0$ implica que para cada punto sobre la curva de fusión se cumplirá, por la ecuación (3.28), que $v_{PS} \neq v_{RPL}$. Esto resulta en la imposibilidad, para el enfoque de modelado, de representar un punto crítico del tipo sólido-fluido a nivel de componente puro, lo cual es consistente con la carencia de evidencia experimental para la existencia de dicho tipo de puntos [56]. En otras palabras, imponer la condición $\Delta v^{S-L} \neq 0$ garantiza la no predicción de puntos críticos sólido-fluido, en los que la fase sólida se haría idéntica a la fase líquida. La vía utilizada aquí para alcanzar esta conclusión es la comparación entre los volúmenes molares de las fases sólida y líquida, efectuada, tal comparación, utilizando la Ecuación (3.28). Ello no excluye el uso, en general, de otras vías para establecer si un dado modelo predice o no la existencia de puntos críticos sólido-líquido. Por ejemplo, si pudiera demostrarse que un dado modelo siempre predeciría una entalpía de fusión diferente de cero, entonces, ello implicaría, para tal modelo, la ausencia de los (desde luego indeseados) puntos críticos tipo sólido-líquido.

3.5.1.3. Reducción del volumen en la fusión del agua

La contracción en el volumen del agua, cuando pasa de fase sólida a fase líquida bajo condiciones de equilibrio SL, es capturada fácilmente por este enfoque

de modelado. Si fijamos un valor positivo para el parámetro Δv^{S-L} en la Ecuación (3.28), se obtiene que bajo las condiciones del equilibrio SL $v_{PS} > v_{RPL}$, es decir una reducción en el volumen molar del material en la fusión. Es importante destacar que el agua no es el único componente puro que presenta un incremento de densidad cuando se funde.

3.5.2. Extensión del enfoque de modelado de sólidos puros al caso de soluciones sólidas

En la sección anterior se logró verificar la consistencia del modelo (3.22) para el sólido puro [16,17] el cual supera limitaciones de otros modelos disponibles en la literatura. No obstante, en dicho modelo, cuando se lo combina con ecuaciones del estado fluido aplicadas a mezclas, se supone que las fases sólidas están constituidas por componentes puros, lo cual es estrictamente inconsistente para sistemas ternarios y multicomponente que forman sólidos moleculares [44]. tal como se mostró en el capítulo anterior de esta tesis. En esta sección, presentamos un enfoque de modelado que supera tal inconsistencia con una expresión unificada para componentes puros y soluciones sólidas. A partir de una expresión establecida para la fugacidad global de la solución sólida, es posible obtener una expresión para la fugacidad de un componente en dicha solución sólida, tal como se detalla a continuación.

Similar a lo expuesto anteriormente para el modelo del sólido puro, en esta instancia para describir el estado fluido de una mezcla, utilizamos una EoS explícita en presión que relacione entre sí a la presión absoluta (P), la temperatura absoluta (T), al volumen molar de la mezcla (v) y a las fracciones molares de los

componentes (representadas en el vector \bar{x} , en donde el elemento x_i corresponde a la fracción molar del componente i en la mezcla) $[P = h_{pVT}(T, \bar{x}, v)]$, h_{pVT} es la función que mapea a T, \bar{x} y v en P . A esta relación nos referiremos como la EoS del fluido real (RF-EoS). A través de la termodinámica exacta y la RF-EoS adoptada es posible obtener una expresión para la fugacidad del componente i en la mezcla fluida (\hat{f}_i), que depende de las mismas variables que P , es decir $\hat{f}_i = \hat{f}_i(T, \bar{x}, v)$.

Para describir a la fase sólida, proponemos la siguiente ecuación para la fugacidad global de la solución sólida (SS) multicomponente (f_{SS}):

$$f_{SS} = f_{HLS} \exp(U) \quad (3.29)$$

f_{SS} es una función de T, P y del vector de fracciones molares \bar{w} de la solución sólida. f_{HLS} es la fugacidad global de una solución líquida hipotética (HLS) a condiciones exactamente iguales de T, P y composición \bar{w} que la solución sólida. f_{HLS} se calcula a partir de la ecuación de estado para la solución líquida hipotética (HLS-EoS). La HLS-EoS y la RF-EoS son expresiones idénticas para los componentes puros y, para las mezclas, dichas expresiones pueden diferir en sus reglas de mezclado e incluso si la HLS-EoS y la RF-EoS poseen idéntica forma para sus reglas de mezclado, por ejemplo, reglas de mezclado cuadráticas, aún se podrían diferenciar entre sí por los valores de sus parámetros de interacción.

En la Ecuación (3.29), la función U se define como se muestra a continuación:

$$U = \sum_{i=1}^{NC} w_i U_i \quad (3.30)$$

donde NC es el número de componentes en la SS. U_i es función de las T y P del sistema y de parámetros del componente puro i . U_i está definida por la siguiente expresión:

$$U_i = \frac{\Delta v_i^{S-L}}{RT_{p,i}} \left[\begin{array}{l} C_{1,i} \left(1 - \frac{T_{p,i}}{T} \right) + C_{2,i} \left(\frac{T_{p,i}}{T} - 1 + \ln \left(\frac{T}{T_{p,i}} \right) \right) + \\ C_{3,i} \left(\frac{T}{2T_{p,i}} - 1 + \frac{T_{p,i}}{2T} \right) + \frac{T_{p,i}}{T} (P - P_{p,i}) \end{array} \right] \quad (3.31)$$

En la Ecuación (3.31), R es la constante universal de los gases. $T_{p,i}$ es la temperatura de punto triple del componente puro i , que en esta propuesta se considera igual al valor experimental. $P_{p,i}$ es la presión de vapor predicha por la RF-EoS para el componente puro i a la $T_{p,i}$. Δv_i^{S-L} es la diferencia de volumen molar sólido-líquido del componente puro i a la $T_{p,i}$ ($\Delta v_i^{S-L} = v_{sólido,i} - v_{líquido,i}$). Las constantes $C_{1,i}$, $C_{2,i}$ y $C_{3,i}$ caracterizan a la curva de equilibrio sólido-líquido (curva de fusión) del componente puro i , Las expresiones para $C_{1,i}$, $C_{2,i}$ y $C_{3,i}$ para cada componente i en la solución sólida, son similares a las de las Ecuaciones (3.19-21). Como se explicó en la sección 3.5.1.1, la Ecuación (3.31) es aplicable sí $\Delta v_i^{S-L} \neq 0$. El valor $\Delta v_i^{S-L} = 0$ no es una elección apropiada al no ser realista. Notar que la Ecuación (3.31) es idéntica a la Ecuación (3.18).

Es importante notar que en la Ecuación (3.30), lo que se promedia no son parámetros de componentes puros sino los valores de las variables U_i , que dependen de T , P y de parámetros de componentes puros. Además, los parámetros de componente puro en la Ecuación (3.31) no son parámetros de una sola fase. La Ecuación. (3.29), puede ser reescrita como: $\ln f_{SS} = \ln f_{HLS} + U$. Por lo tanto, la función U es el término a ser adicionado al logaritmo natural de la fugacidad global de la HLS para obtener al logaritmo natural de la fugacidad global de la SS. Por otro lado, de la termodinámica exacta, es posible demostrar que la Ecuación (3.29) implica que $G_{SS} = G_{HLS} + R \cdot T \cdot U$, donde G_{SS} es la energía molar de Gibbs de la SS, mientras que G_{HLS} es la energía molar de Gibbs de la HLS. Lo anterior implica que, $R \cdot T$ veces la función U es el término a ser adicionado a la energía molar de Gibbs de la HLS para obtener la energía molar de Gibbs de la SS. Ya que $(G_{HLS} - G_{SS}) = (-R \cdot T \cdot U)$, entonces, el factor $(-R \cdot T \cdot U)$ es el cambio de la energía molar de Gibbs cuando la SS es derretida totalmente a temperatura constante T y presión constante P para producir una HLS (que no es una solución líquida real) de igual composición \bar{w} . Por lo que, el factor $(-R \cdot T \cdot U)$ puede denominarse como el cambio hipotético en la energía molar de Gibbs en la fusión de una SS.

En términos generales, la fugacidad de una solución y la fugacidad del componente l en dicha solución se relacionan de la siguiente manera [81]:

$$\ln(\hat{f}_l / w_l) = \overline{(\ln f)}_l = \left(\partial(n \ln f) / \partial n_l \right)_{T, P, n_{j \neq l}} \quad (3.32)$$

donde \hat{f}_l es la fugacidad del componente l en la solución, w_l es la fracción molar del componente l , $\overline{(\ln f)}_l$ es el logaritmo natural de la fugacidad global molar parcial del componente l la solución, n es el número total de moles en la solución y n_l es el número de moles del componente l . Si se aplica la Ecuación (3.29) a f_{SS} [Ecuación (3.26)] se obtiene:

$$\left. \frac{\partial(n \ln f_{SS})}{\partial n_l} \right|_{T,P,n_{j \neq l}} = \left. \frac{\partial(n \ln f_{HLS})}{\partial n_l} \right|_{T,P,n_{j \neq l}} + \left. \frac{\partial(nU)}{\partial n_l} \right|_{T,P,n_{j \neq l}} \quad (3.33)$$

A partir de la Ecuación (3.32), y considerando la Ecuación (3.30), la ecuación anterior se puede reescribir como:

$$\ln(\hat{f}_{l,SS} / w_l) = \ln(\hat{f}_{l,HLS} / w_l) + U_l \quad (3.34)$$

Para finalmente despejar expresión de la fugacidad de un dado componente i en la solución sólida:

$$\hat{f}_{i,SS} = \hat{f}_{i,HLS} \exp(U_i) \quad i = 1, NC \quad (3.35)$$

donde $\hat{f}_{i,SS}$ es la fugacidad del componente i en la solución sólida y $\hat{f}_{i,HLS}$ es la fugacidad del componente i en la solución líquida hipotética, ambas a iguales T , P y composición \bar{w} . $\hat{f}_{i,HLS}$ se calcula a partir de la HLS-EoS.

Para fijar ideas, el cálculo de $\hat{f}_{i,SS}$ a T , P y \bar{w} se lleva a cabo como se indica a continuación:

[a] Computar U_i a T y P [Ecuación (3.31)].

[b] Calcular el volumen molar de la HLS-EoS (v_w), resolviendo para v_w la ecuación

$$P = h_{PVT}^{HLS}(T, \bar{w}, v_w).$$

[c] Computar $\hat{f}_{i,HLS}$ usando la expresión para la fugacidad del componente “ i ” correspondiente a la HLS-EoS a T , \bar{w} y v_w conocidos.

[d] Calcular $\hat{f}_{i,SS}$ por medio de la Ecuación (3.35).

Notar que $\hat{f}_{i,SS}$ es un función explícita (entre otras variables) de P por la aparición de U_i en la Ecuación (3.35), y también es una función explícita de v_w por la aparición de $\hat{f}_{i,HLS}(T, \bar{w}, v_w)$ también en la Ecuación (3.35). Se recuerda que U_i depende explícitamente (entre otras variables) de P , según la Ecuación (3.31). En conclusión: $\hat{f}_{i,SS} = \hat{f}_{i,SS}(T, P, \bar{w}, v_w)$, donde los cuatro argumentos listados son variables de las que $\hat{f}_{i,SS}$ depende explícitamente. Desde luego, los cuatro argumentos mencionados no son independientes entre sí, pues están sujetos a la restricción $P = h_{PVT}^{HLS}(T, \bar{w}, v_w)$. Esto implica que en todo sistema de ecuaciones en que aparezca $\hat{f}_{i,SS}(T, P, \bar{w}, v_w)$ también deberá aparecer la ecuación $P = h_{PVT}^{HLS}(T, \bar{w}, v_w)$.

También, si consideramos la siguiente relación termodinámica exacta:

$$\bar{v}_i = RT \left(\partial \ln \hat{f}_i / \partial P \right)_{T, \bar{x}} \quad (3.36)$$

donde \bar{v}_i es el volumen molar parcial del componente i y la aplicamos a $\hat{f}_{i,SS}$ [Ec. 3.32], se obtiene:

$$\bar{v}_{i,SS} = RT \left(\frac{\partial(\ln \hat{f}_{i,HLS})}{\partial P} + \frac{\partial(U_i)}{\partial P} \right)_{T,\bar{x}} \quad (3.37)$$

La expresión del volumen molar parcial del componente i en la SS ($\bar{v}_{i,SS}$), luego de introducir la Ecuación (3.31) en la Ecuación (3.37), se reduce a:

$$\bar{v}_{i,SS} = \bar{v}_{i,HLS} + \Delta v_i^{S-L} \quad (3.38)$$

donde $\bar{v}_{i,HLS}$ es el volumen molar parcial del componente i en la solución líquida hipotética (dada por la HLS-EoS). Considerando la relación entre las propiedades

molares parciales y totales $\left(v_{SS} = \sum_{i=1}^{NC} w_i \bar{v}_{i,SS} ; v_{HLS} = \sum_{i=1}^{NC} w_i \bar{v}_{i,HLS} \right)$ es posible obtener la

siguiente expresión para el volumen molar de la solución sólida:

$$v_{SS} = v_{HLS} + \sum_{i=1}^{NC} w_i \Delta v_i^{S-L} \quad (3.39)$$

v_{HLS} es el volumen molar de la HLS (dada por la HLS-EoS). La expresión anterior establece que el volumen molar de la solución sólida es igual al de la solución líquida hipotética más el promedio ponderado en fracción molar de los parámetros Δv_i^{S-L} .

En general, el segundo término del miembro derecho de la Ecuación (3.39) se espera que sea negativo. Además, todo cálculo realizado con el enfoque SS resulta aceptables solo si $v_{SS} > 0$. De esta manera queda descrito el modelo SS para la representación de las propiedades de las fases sólidas, consideradas como soluciones sólidas.

La Ecuación (3.35) es la ecuación clave involucrada en los cálculos de equilibrio en donde se considera una o más soluciones sólidas, y su implementación en los cálculos de equilibrio será detallada en los capítulos siguientes. Las Ecuaciones (3.29) y (3.35), cuando la fracción molar del componente i de la SS tiende a la unidad, tienden a la Ecuación (3.17) garantizando la estabilidad relativa apropiada entre el sólido puro y el líquido puro bajo cualquier condición, como se presentó en la sección anterior de este capítulo.

Las dos ecuaciones que pueden ser obtenidas al escribir la Ecuación (3.35) para los dos componentes de una SS binaria parecen ser a simple vista las mismas que las Ecuaciones (5) y (6) de Sakabe et al. [88]. Sin embargo, dichos autores presentan tales expresiones como punto de partida, sin proveer justificación sobre el origen de las mismas, y sin efectuar test de consistencia alguno (como el asociado a la ecuación de Gibbs-Duhem, ver apéndice D en [81]). En contraste, en esta sección el punto de partida es la expresión de la fugacidad global de una solución sólida definida por la Ecuación (3.29). Tal fugacidad global de la SS sirve de función generadora para otras propiedades termodinámicas; por ejemplo, las fugacidades de los componentes de la SS [Ecuación (3.35)] o los volúmenes molares parciales de los componentes de la SS [Ecuación (3.37)]. Además, debe notarse que el esquema de promediado (promedio lineal con respecto a las fracciones molares) propuesto en la Ecuación (3.30) es solo una de las posibles elecciones. Si tal esquema fuera modificado, entonces, las expresiones para las fugacidades de los componentes de una SS binaria se alejarían en mayor o menor medida de las presentadas en [88].

Ecuaciones de estado para mezclas fluidas (EoSs), tales como la PR-EoS [75], son ecuaciones de la forma $P = h_{pVT}(T, \bar{x}, \nu)$ con las cuales se unifica, a través de

reglas de mezclado, el tratamiento de componentes puros y mezclas. A partir de la EoS adoptada, y aplicando la integración apropiada, es posible obtener la función de energía residual de Helmholtz (A^r) [89]. Tal integración apropiada hace uso del límite del gas ideal como extremo de integración. Las propiedades termodinámicas de una mezcla fluida, como los coeficientes de fugacidad, volúmenes molares parciales, entalpías y entropías residuales molares parciales de los componentes del fluido considerado, se obtienen a partir de ciertas derivadas de A^r . La función de Helmholtz residual es una función generadora del estado fluido. El enfoque de modelado de soluciones sólidas (SSA), por sus siglas en inglés (Solid Solution Approach) representado por la Ecuación (3.29) es de alguna manera análogo al enfoque de ecuaciones de estado para fluidos, debido a su tratamiento unificado de sólidos puros y soluciones sólidas, y además porque proporciona una expresión para cierta función termodinámica que actúa como función generadora de todas las demás propiedades termodinámicas de la SS. Dicha expresión es la correspondiente a la fugacidad global de la solución sólida f_{SS} . En las referencias [81,90] se presentan todas las relaciones termodinámicas exactas que conectan a la fugacidad global de la con las demás propiedades molares globales y molares parciales de la mezcla.

Finalmente, en esta tesis se decidió seleccionar al enfoque SS para representación de las propiedades de las fases sólidas debido a su versatilidad y a su satisfactoria descripción del equilibrio entre fases en amplios rangos de temperatura y presión. El enfoque de modelado actual (SSA) puede capturar fácilmente el fenómeno anómalo de contracción que algunos compuestos presentan al derretirse. Al mismo tiempo, el SSA no puede predecir puntos críticos sólido-líquido de componentes puros, como se demostró en la sección 3.5.1.2 de este

capítulo, lo cual es deseable. La Ecuación (3.35) es la ecuación clave involucrada en los cálculos de equilibrio en donde se considera una o más fases sólidas, y su implementación en los cálculos de equilibrio será detallada en los capítulos siguientes.

3.6. Conclusiones

En este capítulo se presentaron y discutieron diferentes propuestas para modelar el comportamiento de las fases sólidas. Inicialmente se intentó desarrollar una EoS para las fases sólidas similar, en su funcionamiento, a las EoS del tipo Van der Waals. Con tal propuesta fue posible representar equilibrios involucrando fases sólidas a nivel de componente puro. Sin embargo, la estabilidad relativa apropiada entre formas polimórficas de un dado componente puro requiere obtener una funcionalidad correcta con respecto a la temperatura, y hallar tal expresión resultó ser no trivial. Por ello, se optó por explorar más alternativas ya que esto representaba una potencial limitación.

También, en este capítulo se propuso la extensión del enfoque de modelado estudiado previamente en nuestro grupo de investigación para sólidos puros [15–17] al caso de soluciones sólidas multicomponente (SSA), el cual está libre de las inconsistencias, o de las limitaciones a nivel de comportamiento cualitativo, detectadas en la literatura, que fueron mencionadas en el Capítulo 2. El nuevo enfoque de modelado es de naturaleza ingenieril, y es análogo en varios aspectos al enfoque de modelado de las fases fluidas a partir de ecuaciones de estado:

- Por ejemplo, la fugacidad y el volumen molar parcial de un dado componente en la SS, el volumen molar de la SS y todas las demás propiedades termodinámicas de la SS, están influenciadas por todas las variables medibles

de forma directa, es decir, la presión, la temperatura y las fracciones molares de todos los componentes de la SS.

- Cada propiedad termodinámica de la SS se ve afectada tanto por los parámetros de los componentes puros como por los parámetros de interacción de las reglas de mezclado, al igual que en el caso de las EoSs para mezclas fluidas.
- En estado fluido, por ejemplo, para las EoS cúbicas, los parámetros de componentes puros se obtienen a menudo a partir de datos de equilibrio líquido-vapor de componentes puros, y los parámetros de interacción son obtenidos de equilibrios de fases experimentales que involucran mezclas. En el presente SSA, la mayoría de los parámetros que describen el sólido puro se obtienen a partir de datos de equilibrio sólido-líquido de componentes puros, y los parámetros de interacción de la SS se obtienen a partir de datos experimentales de equilibrio entre fases de sistemas binarios con presencia de fases sólidas.
- Los algoritmos existentes para el cálculo de equilibrios multifásicos multicomponente que involucran sólo fases fluidas pueden modificarse con relativa facilidad para incorporar la potencial presencia de fases sólidas. Esto se debe a que la expresión de la fugacidad de un componente en la mezcla fluida sólo necesita ser afectada por un factor que depende de la presión y la temperatura [$\exp(U_i)$] para que sea adecuada para calcular la fugacidad del componente en una SS [Ecuación (3.35)].

A partir del enfoque de modelado presentado en este capítulo para las soluciones sólidas (SSA), que involucra al enfoque SS para la representación de las

propiedades de las fases sólidas, consideradas como soluciones sólidas; junto a un modelo de ecuación de estado para la descripción las fases fluidas, es posible computar consistentemente las condiciones de equilibrio entre fases sólidas y fluidas en un amplio rango de condiciones de temperatura y presión.

Finalmente, se enfatiza que la arquitectura del enfoque de SS es multicomponente.

Capítulo 4.

Algoritmos de cálculo para el equilibrio de fases involucrando fases sólidas en sistemas binarios

4.1. Introducción

En el Capítulo 2, se destacó la importancia de los diagramas de fases y la gran utilidad que representan dichas herramientas para diversas industrias. Las líneas de equilibrio trifásico son piezas fundamentales en la generación de los diagramas, ya sea en sistemas binarios o sistemas multicomponente (three-phase envelopes). Por lo tanto, para poder elaborar estos diagramas es fundamental contar con herramientas que permitan computar las condiciones de equilibrio.

En el presente capítulo se describirán los algoritmos desarrollados en el marco de esta tesis para el cálculo de curvas trifásicas binarias del tipo Sólido-Fluido-Fluido (SFF) y SSF (Sólido- Sólido -Fluido), tales algoritmos hacen uso de un método de continuación numérica (NCM) [91] el cual permite computar curvas completas con mínima intervención por parte del usuario.

4.2. Cálculo de líneas trifásicas en sistemas binarios

Cada uno de los puntos calculados pertenecientes a una curva de equilibrio trifásico, en un mapa característico del comportamiento de fases (MCCF) para un sistema binario, se obtiene por la solución de un sistema de ecuaciones altamente no lineal en donde las variables del sistema corresponden a la temperatura, la presión, las fracciones molares de los dos componentes en cada fase y sus

respectivos, en principio, volúmenes molares. Como se mencionó previamente, el cómputo de las líneas de equilibrio es llevado a cabo por medio de un NCM, similar en su naturaleza al método propuesto por Michelsen [91] para el trazado de envolventes de fases en sistemas multicomponentes.

En esta tesis, el cómputo del equilibrio bifásico fluido-fluido, del trifásico líquido-líquido-vapor y de líneas críticas fluidas (L=L y L=V) fue llevado a cabo mediante algoritmos de la literatura [92,93].

4.2.1. Cálculo de curvas trifásicas sólido-fluido-fluido (SFF)

En el enfoque de modelado propuesto, se emplea una EoS para representar el comportamiento de fases fluidas reales (RF-EoS) y un modelo correspondiente al enfoque SS para representar el comportamiento de la o las fases sólidas. Para computar los puntos pertenecientes a una dada curva de equilibrio trifásico del tipo sólido-fluido-fluido en un sistema binario, se debe resolver el siguiente sistema de ecuaciones:

$$F = \left(\begin{array}{l} P - h_{pVT}(T, \bar{x}, v_x) \\ P - h_{pVT}(T, \bar{y}, v_y) \\ P - h_{pVT}^{HLS}(T, \bar{w}, v_w) \\ \hat{f}_1(T, \bar{x}, v_x) - \hat{f}_1(T, \bar{y}, v_y) \\ \hat{f}_2(T, \bar{x}, v_x) - \hat{f}_2(T, \bar{y}, v_y) \\ \hat{f}_{1,SS}(T, P, \bar{w}, v_w) - \hat{f}_1(T, \bar{y}, v_y) \\ \hat{f}_{2,SS}(T, P, \bar{w}, v_w) - \hat{f}_2(T, \bar{y}, v_y) \\ x_1 + x_2 - 1 \\ y_1 + y_2 - 1 \\ w_1 + w_2 - 1 \\ g_{spec}(T, P, \bar{x}, \bar{y}, \bar{w}, v_x, v_y, v_w) - S_{spec} \end{array} \right) = 0 \quad \begin{array}{l} (4.1.1) \\ (4.1.2) \\ (4.1.3) \\ (4.1.4) \\ (4.1.5) \\ (4.1.6) \\ (4.1.7) \\ (4.1.8) \\ (4.1.9) \\ (4.1.10) \\ (4.1.11) \end{array}$$

En el sistema de ecuaciones (4.1), h_{PVT} representa a la función PVTx correspondiente a la RF-EoS seleccionada y h_{PVT}^{HLS} es la función PVTx correspondiente a la HLS-EoS. h_{PVT} y h_{PVT}^{HLS} , como se mencionó antes en la sección 3.5, son EoS idénticas para componentes puros. Mientras que, para mezclas, h_{PVT} y h_{PVT}^{HLS} pueden diferir en los valores de sus parámetros de interacción o incluso en sus reglas de mezclado. \hat{f}_i es la fugacidad del componente i en la mezcla fluida y está dada por la RF-EoS. $\hat{f}_{i,SS}$ es la fugacidad del componente i en la solución sólida [Ecuación (3.35)]. Además, en el sistema de ecuaciones (4.1) son introducidas la función de especificación $[g_{spec}(T, P, \bar{x}, \bar{y}, \bar{w}, v_x, v_y, v_w)]$ y el parámetro de especificación S_{spec} con el propósito de igualar el número de ecuaciones con el número de incógnitas, similar a lo descrito por Rodríguez-Reartes et al. [40]. Definimos al vector X como sigue:

$$X^T = (T, P, x_1, x_2, y_1, y_2, w_1, w_2, v_x, v_y, v_w) \quad (4.2)$$

donde los elementos del Vector X son las variables del sistema de ecuaciones (4.1). Las cuales se definen así: Temperatura absoluta T , presión absoluta P , fracciones molares de los componentes en la primera y en la segunda fase fluida (\bar{x} y \bar{y}), las fracciones molares de los componentes en la fase sólida \bar{w} , volúmenes molares de la primera y de la segunda fase fluida (v_x y v_y) y volumen molar de la HLS v_w .

La antes mencionada función de especificación en el sistema de ecuaciones (4.1) es definida como:

$$g_{spec} = K_T \cdot T + K_P \cdot P + K_{x_1} \cdot x_1 + K_{x_2} \cdot x_2 + K_{y_1} \cdot y_1 + K_{y_2} \cdot y_2 + K_{w_1} \cdot w_1 + K_{w_2} \cdot w_2 + K_{v_x} \cdot v_x + K_{v_y} \cdot v_y + K_{v_w} \cdot v_w \quad (4.3)$$

Con $K_j \in 0,1 \quad \forall j$ y $\sum K_j = 1$

Para el cálculo de un punto de la curva trifásica, en la Ecuación (4.3), la función de especificación es fijada igual a uno de los elementos del vector X , dado que las variables K_j son del tipo binario y solo una de ellas difiere del valor nulo. En otras palabras, K_j solo puede tomar los valores numéricos cero o uno y la suma de todos los K_j debe ser igual a la unidad. Es por esto que, cuando el valor de una variable es fijado, el valor del K_j que multiplica a dicha variable es uno, mientras que los otros K_j son iguales a cero y $g_{spec}(T, P, \bar{x}, \bar{y}, \bar{w}, v_x, v_y, v_w)$ es igual a la variable especificada del vector X . Finalmente, s_{spec} es un valor especificado para la variable seleccionada. Por ejemplo, cuando se computa un punto de equilibrio SFF a una presión de 100 bar, $g_{spec}(T, P, \bar{x}, \bar{y}, \bar{w}, v_x, v_y, v_w) = P$ y $s_{spec} = 100$, en donde $K_T = K_{x_1} = K_{x_2} = K_{y_1} = K_{y_2} = K_{w_1} = K_{w_2} = K_{v_x} = K_{v_y} = K_{v_w} = 0$ y $K_P = 1$. Cuando se define la expresión g_{spec} en conjunto con el valor de s_{spec} se consume el único grado de libertad disponible en un punto de equilibrio SFF para un sistema binario.

Definidos el sistema de ecuaciones y el vector de variables, el método de Newton multidimensional es utilizado para encontrar un punto solución al resolver, en cada iteración, el siguiente sistema de ecuaciones lineales:

$$J \left[\Delta T, \Delta P, \Delta x_1, \Delta x_2, \Delta y_1, \Delta y_2, \Delta w_1, \Delta w_2, \Delta v_x, \Delta v_y, \Delta v_w \right]^T + F = 0 \quad (4.4)$$

J es la matriz jacobiana correspondiente a la función F . La evaluación de J requiere calcular las derivadas parciales de los elementos de F con respecto a todos

los elementos del vector X . Tales derivadas fueron calculadas analíticamente en esta tesis. Una vez que el sistema (4.1) es resuelto, el volumen molar de la fase sólida puede obtenerse haciendo uso de la Ecuación (3.39), considerando que $v_{HLS} = v_w$ [notar que la Ecuación (4.1.3) es la relación PVTx para la HLS, no para la fase sólida. De otra manera la relación PVTx para la fase sólida está dada por el par de ecuaciones (4.1.3) y (3.39), consideradas simultáneamente, recordando que v_{HLS} es lo mismo que v_w , pues tal par de ecuaciones conecta, para la fase sólida, la temperatura, la presión, la composición y el volumen molar, y lo hace a través de una variable intermedia: el volumen molar de la HLS].

El siguiente paso en el algoritmo es el cálculo del vector de sensibilidades dX / dS_{spec} . Tal vector provee información sobre la variación de la solución del sistema (4.1) cuando varía el parámetro de especificación, S_{spec} . El vector de sensibilidades dX / dS_{spec} es definido como:

$$\frac{dX}{dS_{spec}} = \left[\frac{dT}{dS_{spec}}, \frac{dP}{dS_{spec}}, \frac{dx_1}{dS_{spec}}, \frac{dx_2}{dS_{spec}}, \frac{dy_1}{dS_{spec}}, \frac{dy_2}{dS_{spec}}, \frac{dw_1}{dS_{spec}}, \frac{dw_2}{dS_{spec}}, \frac{dv_x}{dS_{spec}}, \frac{dv_y}{dS_{spec}}, \frac{dv_w}{dS_{spec}} \right]^T \quad (4.5)$$

El vector (4.5) se obtiene como se indica en las referencias [40],[95], resolviendo el siguiente sistema de ecuaciones lineales:

$$J \left(\frac{dX}{dS_{spec}} \right) + \left(\frac{\partial F}{\partial S_{spec}} \right) = 0 \quad (4.6)$$

En la Ecuación (4.6), J es la matriz jacobiana evaluada en la solución convergida de F . La Ecuación (4.6) es obtenida fácilmente al derivar, aplicando la regla de la cadena a ambos miembros del sistema de ecuaciones, $F = 0$ con respecto a S_{spec} . El vector $\partial F / \partial S_{spec}$ en la Ecuación (4.6), tiene todas sus componentes iguales

a cero excepto por la última, la cual tiene un valor igual a -1, dado que la última componente de F es la única que depende explícitamente de S_{spec} .

Una vez calculado el primer punto sobre la curva de equilibrio SFF, es decir, después de alcanzar la convergencia por primera vez en la solución del sistema (4.1), se procede a calcular el siguiente punto de la curva SFF. Con tal fin, se usa la información provista por el vector de sensitividades dX / dS_{spec} , obtenido luego de resolver el sistema (4.6). Tal información hace posible identificar cuál es la mejor elección para la función de especificación $[g_{spec}(T, P, \bar{x}, \bar{y}, \bar{w}, v_x, v_y, v_w)]$ a la hora de calcular el siguiente punto de la curva. La expresión óptima de g_{spec} es la que corresponde al elemento de dX / dS_{spec} de máximo valor absoluto. Es decir (y a modo de ejemplo), si la componente de máximo valor absoluto de dX / dS_{spec} es la primera en el vector [ver Ecuación. (4.5)], entonces, $g_{spec}(T, P, \bar{x}, \bar{y}, \bar{w}, v_x, v_y, v_w) = T$ es la función de especificación óptima. De este modo, se identifica de entre todas las variables, a la que una vez que se especifica su valor, maximiza las probabilidades de encontrar una solución para el siguiente punto de la curva a ser computado.

Además, la estimación inicial del vector solución se obtiene haciendo uso de la información del vector de sensitividades de la siguiente forma:

$$X^0_{siguiente\ punto} = X_{punto\ convergido} + \left(\frac{\partial X}{\partial S_{spec}} \right)_{punto\ convergido} \Delta S_{spec} \quad (4.7)$$

donde el superíndice "0" hace referencia a la estimación inicial, mientras que el tamaño de paso impuesto por el usuario, ΔS_{spec} , se define como:

$$\Delta S_{spec} = S_{spec, siguiente\ punto} - S_{spec, punto\ convergido} \quad (4.8)$$

La Ecuación (4.8) permite obtener el valor de $S_{spec, siguiente punto}$, es decir, el único grado de libertad para el equilibrio SFF binario se define [ver Ecuación (4.1.11)], y es entonces posible continuar con el cálculo del siguiente punto sobre la línea. Cabe resaltar que la Ecuación (4.7) asume un comportamiento lineal para un tramo de curva SFF. Del cálculo elemental puede afirmarse que esta es una buena suposición cuando el rango de condiciones considerado es lo suficientemente estrecho. El paso en la variable especificada ΔS_{spec} se controla de acuerdo al número de iteraciones requeridas para resolver el punto actual convergido, teniendo en cuenta que son deseables un máximo de cinco iteraciones para la convergencia. Entonces, si la solución se encuentra en cuatro iteraciones o menos, la magnitud del nuevo paso ΔS_{spec} es incrementada con respecto a la del anterior; y si fueron necesarias seis o más iteraciones se reduce. Esto se complementa con un paso máximo empírico permitido para cada variable. En consecuencia, la Ecuación (4.7) llevará a una solución para F , solo si ΔS_{spec} es fijado en un valor cuyo valor absoluto es lo suficientemente pequeño. La inicialización llevada a cabo a partir de la Ecuación (4.7) es menos propensa a la divergencia que, si simplemente se impone $X_{siguiente punto}^0 = X_{punto convergido}$. El uso del vector de sensibilidades para definir, o consumir, apropiadamente el grado de libertad para el siguiente punto de la curva a ser computado y el esquema de inicialización de las variables del sistema para dicho punto, son las características a destacar de los llamados métodos de continuación numérica (NCM).

El algoritmo presentado permite especificar cualquiera de las variables del vector X para el cálculo de puntos de la curva SFF. Dicha característica contribuye

a minimizar la intervención por parte del usuario en el cálculo de una curva de equilibrio trifásico binario.

Tal y como se manifestó anteriormente, es necesario obtener una primera solución para el sistema (4.1), y luego el cálculo de la curva SFF es llevado a cabo mediante el NCM ya descrito. La elección y obtención del punto inicial para el cálculo de la curva SFF dependerá de la naturaleza de las fases involucradas. Es importante destacar que el uso del NCM requiere un escalado apropiado de las variables. En esta tesis las variables del sistema fueron escaladas logarítmicamente. Se detalla a continuación el procedimiento sugerido para calcular líneas de equilibrio trifásicas SFF, sólido-líquido-vapor (SLV) y sólido-líquido-líquido (SLL):

4.2.1.1. Cálculo de curvas de equilibrio SLV

El cálculo de una curva de equilibrio trifásico sólido-líquido-vapor se inicia en el punto triple de uno de los componentes puros (tp). Se impone para el modelo SS una temperatura de punto triple igual a la temperatura del punto triple experimental (T_p) y, por consistencia, se fija a la presión del punto triple (P_p) igual a la presión de equilibrio líquido-vapor del componente puro a la T_p calculada con la RF-EoS seleccionada. Luego, se aplica el concepto de dilución infinita con el propósito de tener una buena aproximación inicial para las fracciones molares de los componentes las fases en equilibrio SLV en las proximidades del tp del componente puro. De aquí en adelante, utilizamos el subíndice "1" para hacer referencia al componente liviano y el subíndice "2" para referirnos al componente pesado. Las ecuaciones (4.9) y (4.10) son utilizadas para la inicialización del cálculo del primer punto de la curva $S_{II}LV$ (curva SLV que comienza en desde el punto triple

del componente pesado). Las Ecuaciones (4.9) y (4.10) hacen referencia al componente liviano infinitamente diluido en el componente 2, habiendo equilibrio SLV, siendo las coordenadas de presión y temperatura las del punto triple del componente pesado. Tras fijar un valor para la fracción molar del componente 1 en la fase vapor igual a $y_1^\infty = 10^{-7}$ (dilución infinita) es posible estimar las fracciones molares del componente 1 en la fase líquida y en la fase sólida ($x_{1,SLV}^\infty$ y $w_{1,SLV}^\infty$) como se muestra a continuación:

$$k_{1,SLV}^{\infty,L-V} = \frac{y_1^\infty}{x_1^\infty} \Big|_{SLV} = \frac{\widehat{\phi}_{1,\infty,L}}{\widehat{\phi}_{1,\infty,V}} \Big|_{SLV} = \left(\frac{\widehat{\phi}_1(T_{tp_2}, x_1, 1-x_1, v_x) \Big|_{x_1 \rightarrow 0}}{\widehat{\phi}_1(T_{tp_2}, y_1, 1-y_1, v_y) \Big|_{y_1 \rightarrow 0}} \right)_{SLV} \quad (4.9)$$

$$k_{1,SLV}^{\infty,SS-V} = \frac{y_1^\infty}{w_1^\infty} \Big|_{SLV} = \frac{\widehat{\phi}_{1,\infty,SS}}{\widehat{\phi}_{1,\infty,V}} \Big|_{SLV} = \left(\frac{\widehat{\phi}_1^{SS}(T_{tp_2}, P_{tp_2}, w_1, 1-w_1, v_w) \Big|_{w_1 \rightarrow 0}}{\widehat{\phi}_1(T_{tp_2}, y_1, 1-y_1, v_y) \Big|_{y_1 \rightarrow 0}} \right)_{SLV} \quad (4.10)$$

con:

$$P_{tp_2} = h_{PVT}(T_{tp_2}, y_1 = 0, y_2 = 1, v_y) \quad (4.11)$$

$$P_{tp_2} = h_{PVT}(T_{tp_2}, x_1 = 0, x_2 = 1, v_x) \quad (4.12)$$

$$P_{tp_2} = h_{PVT}^{HLS}(T_{tp_2}, w_1 = 0, w_2 = 1, v_w) \quad (4.13)$$

x_1 y w_1 son las fracciones molares del componente liviano infinitamente diluido en las fases líquida y en la SS, respectivamente, las mismas se hacen tender a cero al efecto de calcular las relaciones de equilibrio a dilución infinita $k_{1,SLV}^{\infty,L-V}$ y $k_{1,SLV}^{\infty,SS-V}$.

$\widehat{\phi}_{1,SLV}^{\infty,V}$, $\widehat{\phi}_{1,SLV}^{\infty,L}$ y $\widehat{\phi}_{1,SLV}^{\infty,SS}$ son los coeficientes de fugacidad en las mezclas fluidas (L y V) y en la solución sólida (SS) del componente liviano a dilución infinita en el componente 2 evaluados a las coordenadas de presión y temperatura del tp del

componente pesado (componente 2). Dichos coeficientes de fugacidad, son calculados por medio de la RF-EoS o a partir, de alguna manera, de la Ecuación (3.35). Las estimaciones iniciales para v_x, v_y y v_w , se obtienen de las Ecuaciones (4.11) a (4.13), como para fluidos puros la RF-EoS y la HLS-EoS son iguales, y así también lo serán v_x y v_w , pero no v_y . Una vez estimados $k_{1,SLV}^{\infty,L-V}$ y $k_{1,SLV}^{\infty,SS-V}$, y habiendo impuesto $y_1^\infty = 10^{-7}$, se obtienen $x_{1,SLV}^\infty$ y $w_{1,SLV}^\infty$ de las Ecuaciones (4.9) y (4.10). De forma análoga, las Ecuaciones (4.14) y (4.15) son utilizadas para la inicialización del cálculo del primer punto de la curva SiLV (curva SLV que comienza en el tp del componente liviano) luego de fijar la fracción molar del componente pesado infinitamente diluido en la SS como $w_2^\infty = 10^{-7}$, y considerar las condiciones de T y P del punto triple del componente liviano.

$$k_{2,SLV}^{\infty,SS-V} = \frac{y_2^\infty}{w_2^\infty} \Big|_{SLV} = \frac{\widehat{\phi}_2^{\infty,SS}}{\widehat{\phi}_2^{\infty,V}} \Big|_{SLV} = \frac{\widehat{\phi}_2^{SS}(T_{tp_1}, P_{tp_1}, 1 - w_2, w_2, v_w) \Big|_{w_2 \rightarrow 0}}{\widehat{\phi}_2(T_{tp_1}, 1 - y_2, y_2, v_y) \Big|_{y_2 \rightarrow 0}} \Big|_{SLV} \quad (4.14)$$

$$k_{2,SLV}^{\infty,SS-L} = \frac{x_2^\infty}{w_2^\infty} \Big|_{SLV} = \frac{\widehat{\phi}_2^{\infty,SS}}{\widehat{\phi}_2^{\infty,L}} \Big|_{SLV} = \frac{\widehat{\phi}_{12}^{SS}(T_{tp_1}, P_{tp_1}, 1 - w_2, w_2, v_w) \Big|_{w_2 \rightarrow 0}}{\widehat{\phi}_2(T_{tp_1}, 1 - x_2, x_2, v_x) \Big|_{x_2 \rightarrow 0}} \Big|_{SLV} \quad (4.15)$$

Con:

$$P_{tp_1} = h_{PVT}(T_{tp_1}, v_y, y_1 = 1, y_2 = 0) \quad (4.16)$$

$$P_{tp_1} = h_{PVT}(T_{tp_1}, v_x, x_1 = 1, x_2 = 0) \quad (4.17)$$

$$P_{tp_1} = h_{PVT}^{HLS}(T_{tp_1}, v_w, w_1 = 1, w_2 = 0) \quad (4.18)$$

donde x_2 y y_2 son las fracciones molares del componente pesado (componente 2) que se hacen tender a cero para calcular las relaciones de equilibrio a dilución

infinita de las Ecuaciones. (4.14) y (4.15). $\hat{\phi}_{2,SLV}^{\infty,V}$, $\hat{\phi}_{2,SLV}^{\infty,L}$ y $\hat{\phi}_{2,SLV}^{\infty,SS}$ son los coeficientes de fugacidad en las mezclas fluidas (V y L) y en la solución sólida (SS) del componente pesado, a dilución infinita en el componente liviano (componente 1), evaluados a las coordenadas de presión y temperatura del tp del componente liviano. Tras computar $k_{2,SLV}^{\infty,SS-L}$ y $k_{2,SLV}^{\infty,SS-V}$, y habiendo impuesto $w_2^{\infty} = 10^{-7}$, se obtienen $x_{2,SLV}^{\infty}$ y $y_{2,SLV}^{\infty}$ de las Ecuaciones (4.14) y (4.15).

Una vez inicializadas las variables de equilibrio SLV, como se describió anteriormente, el paso siguiente en el proceso de cómputo de una línea trifásica SLV es fijar la función de especificación. Debido al bajo valor que adoptan las variables y_1^{∞} y w_2^{∞} para los puntos que se intenta computar, en este trabajo se ha encontrado conveniente emplear $g_{spec}(T, P, \bar{x}, \bar{y}, \bar{w}, v_x, v_y, v_w) = y_1^{\infty}$ para el cálculo de una curva S_{II}LV y $g_{spec}(T, P, \bar{x}, \bar{y}, \bar{w}, v_x, v_y, v_w) = w_2^{\infty}$ en el caso de que se desee calcular una curva de equilibrio S_ILV. Para el cálculo de S_ILV o S_{II}LV, el valor propuesto para el parámetro de especificación es $S_{spec} = 10^{-7}$. Por último, se resuelve el sistema de ecuaciones (4.1) y se obtiene un punto convergido de la curva de equilibrio SLV, ubicado en las cercanías del punto triple de uno de los dos componentes puros, el cual será el primer punto convergido necesario para el arranque del método de continuación antes explicado.

Una curva del tipo SLV a ser computada desde un punto triple de compuesto puro podrá terminar en uno de los siguientes puntos: a) En el punto triple del otro componente puro, b) En un punto crítico terminal (CEP) o, c) En un punto cuádruple (Q), ya sea del tipo SSFF o SFFF. Finalmente, el cómputo de la línea es finalizado por decisión del usuario tras encontrar que la solución permanece en un valor constante

y los tramos de la curva globalmente estables son determinados por medio del análisis tpd detallado en la sección 4.4 del presente capítulo.

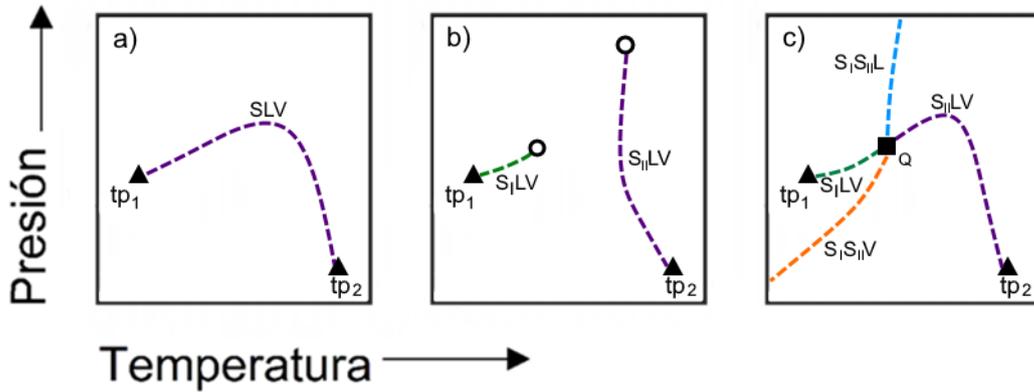


Figura 4.1 Diagrama esquemático del comportamiento de las curvas trifásicas SLV que se originan en el punto triple de un componente puro en la proyección P vs T. a) Finaliza en el punto triple del otro componente puro. b) Finaliza en un punto CEP. c) Finaliza en Q.

Si bien en la Figura 4.1 se presentan esquemáticamente los tres posibles puntos terminales para las curvas SLV, la naturaleza de los puntos cuádruples puede variar, tal como se describe a continuación.

4.2.1.2. Cálculo del punto cuádruple (Q)

Un punto cuádruple (Q), ya sea del tipo sólido-fluido-fluido-fluido (SFFF) o del tipo sólido-sólido-fluido-fluido (SSFF), es un objeto termodinámico que en sistemas binarios es invariante (sin grados de libertad) y que podría existir o no en el universo del modelo para un determinado sistema. Los sistemas de ecuaciones que se formulan al imponer las condiciones de isofugacidad para cuatro diferentes fases, involucrando soluciones sólidas, son presentados en el Apéndice B.

La existencia de un punto cuádruple puede ser conocida inmediatamente después de calcular las dos curvas de equilibrio SLV que nacen de los tp de los componentes puros; por ejemplo, un Q del tipo SFFF puede ser encontrado en la

intersección de la curva $S_{II}LV$ con una LLV , si existiese. Mientras que, la intersección entre las curvas de equilibrio $S_I LV$ y $S_{II}LV$ es indicativo de la existencia de un Q del tipo $SSFF$ [Figura 4.1 c)]. El paso descrito anteriormente podría denominarse como el paso de detección de puntos cuádruples para un dado sistema binario.

El siguiente paso consiste en utilizar las coordenadas de temperatura, presión, fracciones molares y volúmenes molares de las cuatro diferentes fases, involucradas en una determinada intersección de curvas, como una estimación inicial de la solución para el sistema de ecuaciones del punto cuádruple de interés.

4.2.1.3. Cálculo de la curva de equilibrio $S_{II}LV$

En caso de encontrar un Q del tipo $SFFF$, que surge de la intersección de una curva LLV y otra $S_{II}LV$ (Figura 4.2), será posible calcular desde tal punto dos curvas adicionales del tipo SFF . Una de dichas curvas es del tipo SLV y será denotada como $S_{II}L_I V$, y es calculada desde el Q $SFFF$ hacia la región de baja temperatura en donde puede finalizar en el un segundo punto cuádruple (Q $SSFF$) (Figura 4.2) o en el punto triple del componente liviano puro. El algoritmo de cómputo de la curva $S_{II}L_I V$ es similar al indicado en el punto 4.2.1.1 con diferencia en la información utilizada como primer punto convergido de la curva. Como coordenadas del primer punto de la curva $S_{II}L_I V$ se considera la temperatura, la presión, y las fracciones molares de los componentes en las fases en el Q $SFFF$, asegurándose de incluir a la fase líquida rica en el compuesto liviano (fase L_I) y de excluir a la rica en el componente pesado (L_{II}), además se consideran los volúmenes molares de las fases correspondientes al equilibrio $S_{II}L_I V$. Finalmente, la función de especificación se impone igual a la variable temperatura y el valor del parámetro de especificación se fija igual al valor

de la temperatura del punto cuádruple: $g_{spec}(T, P, \bar{x}, \bar{y}, \bar{w}, v_x, v_y, v_w) = T$ y

$$S_{spec} = T_{Q_SFFF}.$$

4.2.1.4. Cálculo de la curva de equilibrio S_{II}L_IL_{II}

Usando las coordenadas conocidas del punto Q SFFF, es posible computar la curva de equilibrio trifásico SFF del tipo S_{II}L_IL_{II} (siendo L_I y L_{II} las fases líquidas rica en el componente liviano y rica en el componente pesado en el punto Q respectivamente). El sistema de ecuaciones (4.1) y el vector de variables X [Ecuación (4.2)] serán utilizados nuevamente, con la excepción de que en este caso las variables \bar{y} y v_y representan al vector de fracciones molares de la segunda fase líquida y a su volumen molar, en vez de corresponder a una fase vapor. La función de especificación se fija igual a la variable presión y el valor del parámetro de especificación se establece igual al de la presión del punto cuádruple:

$g_{spec}(T, P, \bar{x}, \bar{y}, \bar{w}, v_x, v_y, v_w) = P$ y $S_{spec} = P_{Q_SFFF}$. La curva de equilibrio S_{II}L_IL_{II} puede terminar en un punto crítico terminal (CEP) L=L, en donde las fases líquido I y líquido II se hacen idénticas, o puede extenderse indefinidamente en la región de alta presión, como se observa en el diagrama esquemático de la Figura 4.2. De no existir puntos cuádruples, habría una transición continua desde equilibrios S_{II}L_IV a S_IL_IV. Esto solo sería posible si los componentes precipitan como soluciones sólidas y no como compuestos puros.

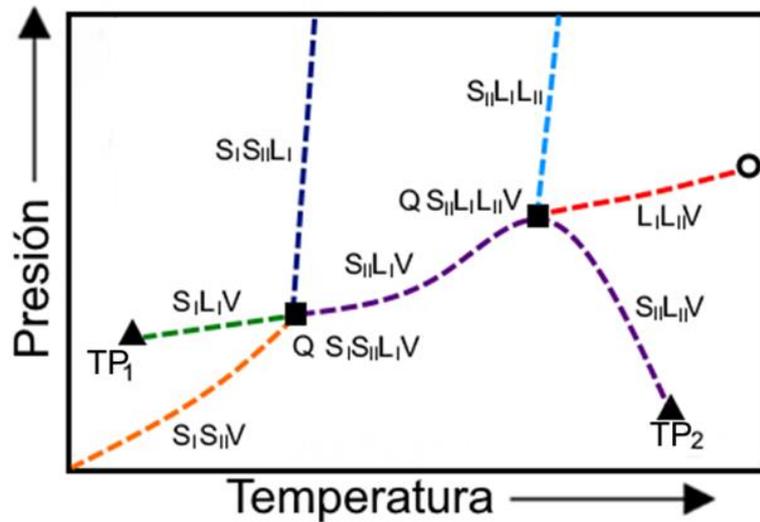


Figura 4.2 Diagrama esquemático en el plano Presión vs Temperatura del comportamiento de fases (equilibrios univariantes) de un sistema binario que exhibe los cuatro tipos de curvas de equilibrio trifásico SSF. S_I : Fase sólida rica en componente liviano 1, S_{II} : Fase sólida rica en componente pesado 2, L_I : Fase líquida rica en componente liviano 1, L_{II} : Fase líquida rica en componente pesado 2, V: fase vapor.

4.2.2. Cálculo de curvas trifásicas SSF

Por medio del modelo SS presentado en esta tesis, en particular, es posible calcular curvas de equilibrio trifásico en las cuales se involucran dos diferentes fases sólidas (S_I y S_{II}), ver Figuras 4.1-4.2. El procedimiento de cálculo es de forma similar al de las curvas de equilibrio SFF [Sistema (4.1)] calculadas desde el Q SFFF descrito anteriormente, con la salvedad de que el sistema de ecuaciones para las curvas SSF es ligeramente diferente del presentado en la Ecuación (4.1). Dado que dos fases sólidas diferentes, que son soluciones sólidas, están presentes en este tipo de equilibrio trifásico, la Ecuación (3.35) es introducida dos veces en el sistema ecuaciones para cada componente cuando se plantean las condiciones de equilibrio, como se muestra a continuación:

$$F^* = \begin{pmatrix} P - h_{PVT}(T, \bar{x}, v_x) & (4.19.1) \\ P - h_{PVT}^{HLSI}(T, \bar{y}, v_y) & (4.19.2) \\ P - h_{PVT}^{HLSII}(T, \bar{w}, v_w) & (4.19.3) \\ \hat{f}_1(T, \bar{x}, v_x) - \hat{f}_{1,SSI}(T, P, \bar{y}, v_y) & (4.19.4) \\ \hat{f}_2(T, \bar{x}, v_x) - \hat{f}_{2,SSI}(T, P, \bar{y}, v_y) & (4.19.5) \\ \hat{f}_{1,SSII}(T, P, \bar{w}, v_w) - \hat{f}_{1,SSI}(T, P, \bar{y}, v_y) & (4.19.6) \\ \hat{f}_{2,SSII}(T, P, \bar{w}, v_w) - \hat{f}_{2,SSI}(T, P, \bar{y}, v_y) & (4.19.7) \\ x_1 + x_2 - 1 & (4.19.8) \\ y_1 + y_2 - 1 & (4.19.9) \\ w_1 + w_2 - 1 & (4.19.10) \\ g_{spec}(T, P, \bar{x}, \bar{y}, \bar{w}, v_x, v_y, v_w) - S_{spec} & (4.19.11) \end{pmatrix} = 0$$

En el sistema de ecuaciones (4.19), h_{PVT} es la función PVTx correspondiente a la RF-EoS adoptada. h_{PVT}^{HLSI} y h_{PVT}^{HLSII} son las funciones PVTx para las HLS-EoS, las cuales podrían diferir entre sí en los valores de los parámetros de interacción usados en las reglas de mezclado. \hat{f}_i es la fugacidad del componente i en la fase fluida y es dada por la RF-EoS. $\hat{f}_{i,SSI}$ es la fugacidad del componente i en la primera solución sólida (SI) y $\hat{f}_{i,SSII}$ en la segunda (SII), calculadas por medio de la Ecuación (3.35). x_1 y x_2 son las fracciones molares de los compuestos 1 y 2 en la fase fluida (sea líquida o vapor), mientras que y_1, y_2, w_1 y w_2 son las fracciones molares para los compuestos 1 y 2 en la solución sólida rica en el componente liviano (SI) y la solución sólida rica en el componente pesado (SII), respectivamente. v_x es el volumen molar de la fase fluida. v_y y v_w son los volúmenes molares para las soluciones líquidas hipotéticas HLS_I y HLS_{II}, respectivas. En (4.19), también se incluye a la función especificación $g_{spec}(T, P, \bar{x}, \bar{y}, \bar{w}, v_x, v_y, v_w)$ y al parámetro de especificación (S_{spec}). El

vector constituido por las variables del nuevo sistema de ecuaciones (4.19) contiene las mismas componentes que el vector X presentado en la Ecuación (4.2), con la diferencia de que en este caso las variables " v_y " y " y_i " hacen referencia a una solución líquida hipotética y a una fase sólida, en vez de a una fase vapor. Una vez resuelto el sistema (4.19), los volúmenes molares de las fases sólidas son obtenidos de la Ecuación (3.39), aplicada una vez para la *SS I* (fijando $v_{HLS} = v_y$), y aplicada nuevamente para la *SS II* (fijando $v_{HLS} = v_w$).

La construcción de la curva de equilibrio SSF es llevada a cabo por medio del NCM, ya descrito, utilizando parte de la información del punto Q SSFF, que corresponda, para la obtención del primer punto convergido de la curva, como se detalla a continuación.

4.2.2.1. Cálculo de curvas trifásicas S_IS_{II}V

Una vez que un Q SSFF es encontrado por el procedimiento descrito en la sección 4.2.1.2. es posible calcular la curva de equilibrio sólido-sólido-vapor (S_IS_{II}V). Para inicializar el cálculo del primer punto de la curva S_IS_{II}V, se utilizan los valores de las siguientes coordenadas del punto Q SSFF: la temperatura, la presión, las fracciones molares de la fase vapor (\bar{x}), las fracciones molares de la primera fase sólida (\bar{y}) y de la segunda fase sólida (\bar{w}), además de los valores de v_x, v_y y v_w correspondientes. Para el cálculo del primer punto de la curva trifásica S_IS_{II}V se considera a la temperatura como variable especificada y al valor de la temperatura en el punto SSFF como el parámetro de especificación de acuerdo con: $g_{spec}(T, P, \bar{x}, \bar{y}, \bar{w}, v_x, v_y, v_w) = T Y S_{spec} = T_Q SSFF$. Luego, los siguientes puntos de la curva S_IS_{II}V se obtienen considerando como variables a especificar a las definidas

por el NCM, tal como fue descrito en la sección 4.2.1. El trazado de esta curva se extenderá indefinidamente en la región de baja presión y baja temperatura.

4.2.2.2. Cálculo de curvas trifásicas S_IS_{II}L

De manera análoga al cálculo de curvas S_IS_{II}V, es posible calcular curvas de equilibrio sólido-sólido-líquido (S_IS_{II}L). Para inicializar el cálculo del primer punto de la curva S_IS_{II}L, se utilizan las siguientes coordenadas del punto SSFF: la temperatura, la presión, las fracciones molares de la fase líquido (\bar{x}), las fracciones molares de la primera fase sólida (\bar{y}) y de la segunda fase sólida (\bar{w}), además de los valores de v_x, v_y y v_w correspondientes. Para obtener el primer punto S_IS_{II}L sobre la curva trifásica se considera a la presión como la variable especificada y al valor de la presión en el punto SSFF como el valor del parámetro de especificación de acuerdo a: $g_{spec}(T, P, \bar{x}, \bar{y}, \bar{w}, v_x, v_y, v_w) = P$ y $S_{spec} = P_{Q_SSFF}$. Luego, los siguientes puntos de la curva S_IS_{II}L se obtienen considerando como variables a especificar a las definidas por el NCM, tal como fue descrito en la sección 4.2.1. La curva S_IS_{II}L podría extenderse indefinidamente hacia la región de alta presión o finalizar en un punto crítico terminal del tipo (S=S)+L (sólido crítico en equilibrio con un líquido no crítico).

4.2.2.3. Cálculo de líneas críticas sólido-sólido (S=S)

En esta tesis, fue posible calcular puntos críticos binarios del tipo SS* de forma idéntica a como se propone en [93] para curvas críticas (L=L). Cuando las soluciones líquidas hipotéticas I y II poseen idénticas reglas de mezclado e idénticos valores en sus parámetros de interacción, las condiciones de criticidad de las fases sólidas (de acuerdo a como se ha propuesto el enfoque SS) resultan idénticas a las

de las fases líquidas hipotéticas. Las condiciones de criticidad, para sistemas binarios, corresponden a imponer, a temperatura y presión constante, que las derivadas parciales primera y segunda, del logaritmo natural de la fugacidad del componente i , con respecto a la fracción molar del componente i , sean nulas. Si tales condiciones se imponen a la $\hat{f}_{i,SS}$ de la Ecuación (3.35), el efecto de U_i desaparece por ser U_i sólo dependiente de T y P, resultando las condiciones de criticidad sólido-sólido, idénticas a las de criticidad fluido-fluido de la HLS. Por lo tanto, una línea crítica calculada utilizando la HLS-EoS resulta idéntica en lo relativo a la relación entre P, T y composición a la de la solución sólida. El cálculo de las curvas críticas binarias SS*, que se presentan en los resultados de esta tesis (ver Capítulo 6), se realizó por medio del uso de los algoritmos del cálculo de curvas críticas fluidas L=L presentado en [93].

4.3. Cálculo de secciones de equilibrio entre fases en sistemas binarios

La regla de las fases de Gibbs, presentada en Capítulo 2 de esta tesis, brinda información sobre el número de grados de libertad relacionados a un determinado equilibrio; por ejemplo, para un sistema binario al consumir un grado de libertad fijando una cierta condición (temperatura, presión o composición global) es posible obtener sets continuos de equilibrios bifásicos o bien de puntos triples invariantes.

En esta sección de la tesis se detallarán una serie de algoritmos para el cálculo de secciones (isobáricas, isotérmicas o isopléticas) que presentan curvas de equilibrio sólido-fluido, sólido-sólido y fluido-fluido (SF, SS* y FF) en sistemas binarios, las cuales corresponden a cortes en el espacio multidimensional del sistema. La inicialización de dichos algoritmos puede realizarse a partir de la información de equilibrios trifásicos binarios ya computados. Claramente, resulta

útil contar con el ya computado MCCF del sistema binario, el cual puede ser construido mediante el uso de los algoritmos descritos previamente en la sección 4.2.

Al observar la proyección en el plano Presión-Temperatura del MCCF del sistema binario, es posible distinguir a priori los puntos terminales de los segmentos de curvas bifásicas que delimitan las regiones heterogéneas en las secciones a temperatura o presión constante del espacio termodinámico del sistema. Dichos puntos corresponden a las intersecciones entre las hiperlíneas que componen al MCCF con las líneas imaginarias que pueden trazarse al especificar una presión o temperatura. Por ejemplo, en la Figura 4.3 se presenta un MCCF cualitativo para un sistema binario. Sobre este diagrama se señalan dos líneas horizontales A y B, las cuales representan dos secciones a diferente valor de presión constante (isobaras A y B). En la Figura 4.3 se observa cómo la horizontal de la isobara A se cruza con cinco curvas de equilibrio, tres de ellas correspondientes a equilibrios bifásicos de componente puro [la curva de fusión del componente liviano $(SL)_1$, la curva de presión de equilibrio líquido-vapor del componente $(LV)_1$ y la curva de sublimación del componente pesado $(SV)_2$] y dos de ellas a equilibrios trifásicos binarios (las curvas $S_1S_{II}L$ y $S_{II}LV$)

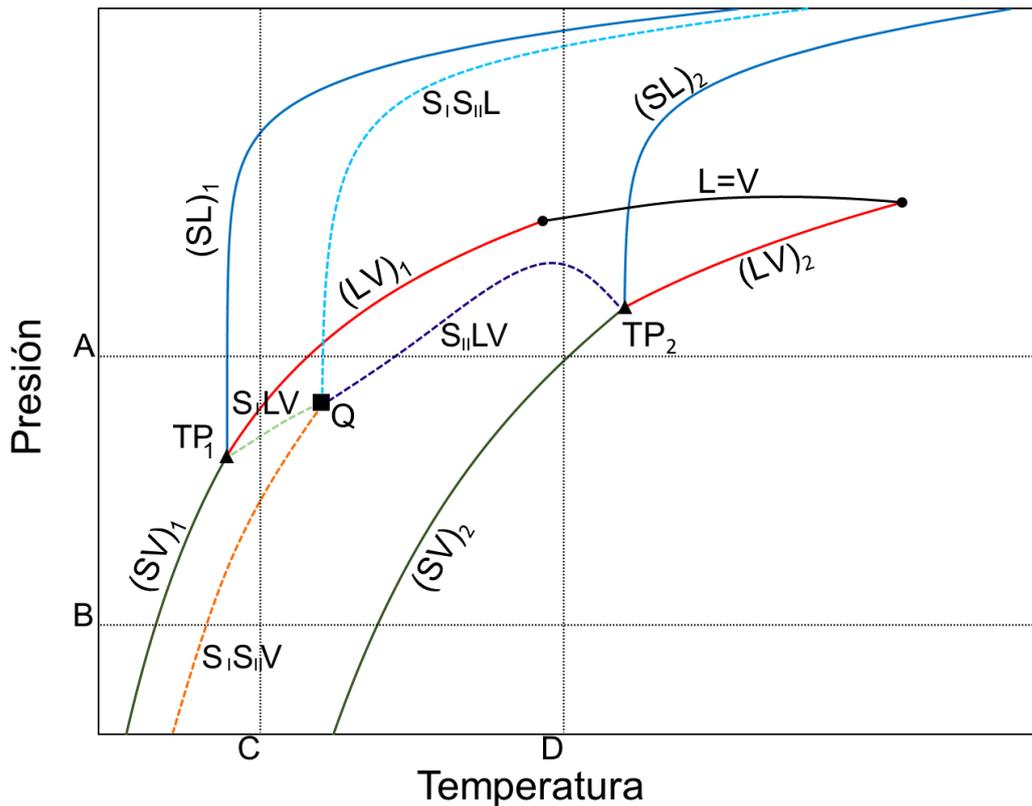


Figura 4.3 Mapa característico cualitativo del comportamiento de fases de un sistema binario. Proyección Presión vs Temperatura. L=V (negro). LV (rojo). SL (azul). SV (verde). S_1LV (guiones verdes claros). $S_{II}LV$ (guiones violetas). $S_1S_{II}L$ (guiones azules). $S_1S_{II}V$ (guiones naranjas). (●): Punto crítico de componente puro. ▲: Punto triple para el componente puro. ■/Q: Punto cuádruple. A y B líneas a presión constante. C y D líneas a temperatura constante.

El diagrama de fases cualitativo correspondiente a la isobara A se presenta a continuación en la Figura 4.4.a, en él es posible identificar las temperaturas de los puntos de intersección de la horizontal A con las líneas de equilibrio en la Figura 4.3. En cada punto de equilibrio trifásico ($S_1S_{II}L$ y $S_{II}LV$ en la isobara A) nacen tres diferentes regiones de equilibrio bifásico, cuyas fases en equilibrio corresponden a las combinaciones por pares de las fases involucradas en el equilibrio trifásico (sin importar el orden en un dado par). Por ejemplo, a la presión A, conociendo de cálculos previos las composiciones de las fases en equilibrio y la temperatura del punto triple $S_{II}LV$ será posible calcular los segmentos de curvas que delimitan a las regiones heterogéneas $S_{II}V$, $S_{II}L$ y LV (dos de estos son del tipo SF y el último es del tipo FF). De forma similar, a partir del punto triple $S_1S_{II}L$ previamente conocido será

posible calcular los segmentos $S_I L$, $S_{II} L$ (que conecta a ambos puntos triples en la isobara A) y $S_I S_{II}$ que, es la única combinación restante de pares de fases en el conjunto $\{S_I, S_{II}, L\}$.

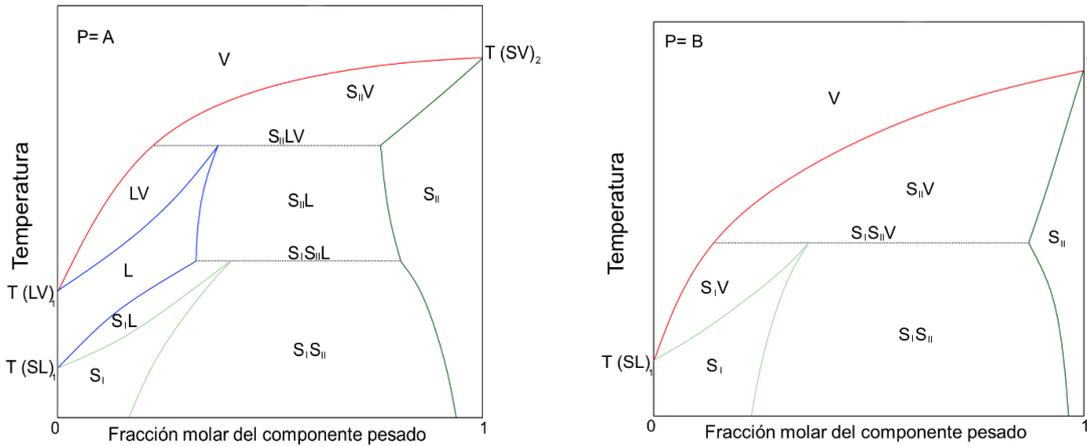


Figura 4.4 Diagramas de fases esquemáticos para secciones a presión constante A(izq.) y B(der.) (Isobaras A y B, ver Figura 4.3). [Líneas: Fase vapor sat./V (rojo). Fase líquida sat./L (azul). Solución sólida sat.I/ S_I (verde claro). Solución sólida II sat./ S_{II} (verde oscuro). Tie lines de punto triple (línea punteada)].

De forma análoga es posible analizar a la línea horizontal B en la Figura 4.3. Dicha línea representa a una isobara, de menor presión que la isobara A, que cruza a la línea de sublimación del componente liviano $(SV)_1$, a la línea trifásica $S_I S_{II} V$ y a la línea de sublimación del componente pesado $(SV)_2$. De la Figura 4.4.b vemos como del punto triple $S_I S_{II} V$ se originan tres regiones de equilibrio bifásico, dos del tipo SF, que finalizan en los puntos de sublimación de los componentes puros a la presión B, y una del tipo SS^* que es la única combinación restante a partir de la naturaleza del punto triple.

En la Figura 4.5.a se presenta el diagrama de fases cualitativo para la temperatura constante C (ver Figura 4.3). En este caso la línea vertical C en la Figura 4.3 se cruza, de mayor a menor presión, con las curvas de fusión $(SL)_1$ y de presión de vapor $(LV)_1$ del componente liviano, con la línea trifásica $S_I LV$, con la línea $S_I S_{II} V$,

y con la línea de sublimación $(SV)_2$ aunque este último cruce no se muestre en la figura. Lo anterior también se puede ver en la Figura 4.5.a, en donde podemos identificar a las presiones de fusión y de equilibrio líquido-vapor del componente liviano junto con los puntos triples $S_I LV$ y $S_I S_{II} V$, de donde es posible iniciar el cálculo de los segmentos que delimitan a las correspondientes regiones bifásicas.

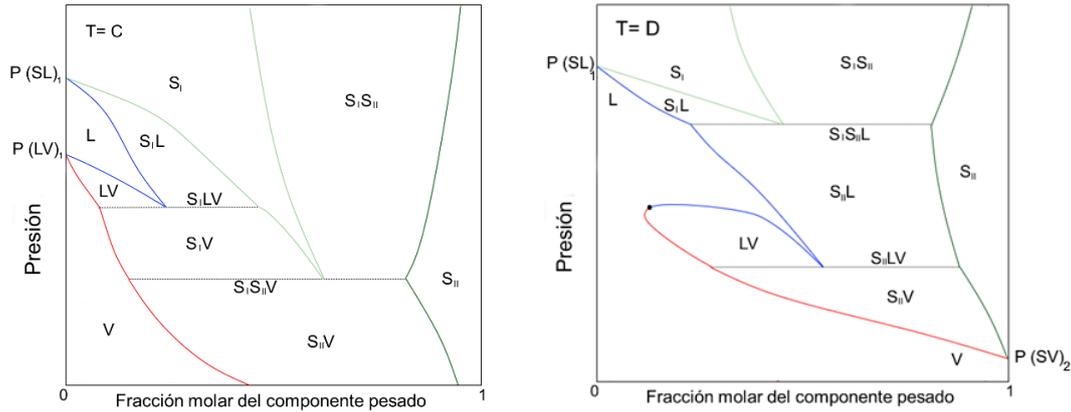


Figura 4.5 Diagramas de fases esquemáticos de secciones a temperatura constante C(izq.) y D(der.) (Isotermas A y B, ver Figura 4.3). [Líneas: Fase vapor sat./V (rojo). Fase líquida sat./L (azul). Solución sólida sat.I/ S_I (verde claro). Solución sólida II sat./ S_{II} (verde oscuro). Tie lines de punto triple (línea punteada). ●: Punto crítico].

Finalmente, a la temperatura de la línea vertical D, en la Figura 4.3, es posible obtener un diagrama de fases isotérmico como el que se muestra en la Figura 4.5.b. De este último es importante destacar los segmentos que delimitan a las regiones heterogéneas y que convergen en los puntos triples, correspondientes a la intersección de la línea vertical D con las líneas trifásicas $S_{II} LV$ y $S_I S_{II} L$ en la Figura 4.3. Desde el $S_I S_{II} L$ será posible computar segmentos del tipo SF, que delimitan a las regiones $S_I L$ y $S_{II} L$, y una del tipo SS^* , que delimita a la región $S_I S_{II}$ que se prolonga hasta presiones indefinidamente altas. Desde el otro punto triple, el $S_{II} LV$, es posible calcular segmentos SF, que delimitan a las regiones heterogéneas $S_{II} V$ y $S_{II} L$, y un segmento del tipo FF que finaliza en un punto crítico $L=V$ binario.

Los detalles para el cálculo de los segmentos de cada de tipo que conforman una dada sección bivariante son descritos a continuación:

4.3.1. Cálculo de secciones de equilibrio entre fases isobáricas binarias

Una sección isobárica corresponde a un corte en el espacio multidimensional del sistema, a un determinado valor de presión. Al consumir un grado de libertad, imponiendo la presión, será posible computar, a partir de los siguientes algoritmos, los segmentos de curvas de equilibrio entre fases que hacen de fronteras entre las regiones homogéneas y las heterogéneas en una dada sección isobárica.

El cómputo de los segmentos de equilibrio bifásico, se lleva a cabo mediante el método de continuación numérica (NCM), descrito en la sección de cómputo líneas trifásicas (sección 4.2.1). El sistema de ecuaciones (4.20) es el que se utiliza para computar un punto de equilibrio entre una fase sólida y una fase fluida (SF); Por ejemplo, los segmentos bifásicos que delimitan a las regiones S_{IL} , $S_{II L}$ y S_{IV} en la Figura 4.4.a y los segmentos que delimitan a las regiones S_{IV} y $S_{II V}$ en la Figura 4.4.b, se calculan resolviendo el sistema de ecuaciones (4.20).

$$F = \left(\begin{array}{l} P - h_{PVT}(T, \bar{x}, v_x) \\ P - h_{PVT}^{HLS}(T, \bar{w}, v_w) \\ \hat{f}_1(T, \bar{x}, v_x) - \hat{f}_{1,SS}(T, P, \bar{w}, v_w) \\ \hat{f}_2(T, \bar{x}, v_x) - \hat{f}_{2,SS}(T, P, \bar{w}, v_w) \\ x_1 + x_2 - 1 \\ w_1 + w_2 - 1 \\ g_{spec}(T, \bar{x}, \bar{w}, v_x, v_w) - S_{spec} \end{array} \right) = 0$$

$$(4.20.1)$$

$$(4.20.2)$$

$$(4.20.3)$$

$$(4.20.4)$$

$$(4.20.5)$$

$$(4.20.6)$$

$$(4.20.7)$$

En este sistema de ecuaciones (4.20), el vector de variables \bar{x} corresponde a las fracciones molares de los componentes en una fase fluida (líquida o vapor), T es la temperatura absoluta, P es la presión absoluta, v_x es el volumen molar de la fase fluida, \bar{w} corresponde a las fracciones molares de la fase sólida y v_w es el volumen molar de la solución líquida hipotética correspondiente a la función h_{PVT}^{HLS} seleccionada. A P se le impone el valor correspondiente a la isobara que se desea calcular. La función de especificación y el parámetro de especificación se utilizan de manera análoga al procedimiento descrito en la sección 4.2.1 de la presente tesis. Para inicializar el cálculo del primer punto SF del tramo isobárico, se utiliza la información de la temperatura y de las composiciones (y volúmenes molares adecuados) de dos de las tres fases involucradas en un adecuado punto de equilibrio trifásico a la presión fijada. En esta tesis se utilizan los valores de estas variables en el punto trifásico tras haber especificado el valor deseado para la variable w_1 . El trazado de un segmento bifásico isobárico del tipo SF inicializado desde un punto de equilibrio trifásico podría extenderse hasta finalizar en un punto de saturación SF de componente puro o en otro punto de equilibrio trifásico (ver Figura 4.4).

En el cálculo de tramos de equilibrio isobáricos del tipo Sólido-Sólido (SS*), el sistema de ecuaciones utilizado es similar al presentado anteriormente; sin embargo, se requiere plantear la condición de isofugacidad de los componentes de dos SS, como se muestra en el sistema de ecuaciones (4.21).

$$F = \left(\begin{array}{l} P - h_{PVT}^{HLSI} (T, \bar{x}, v_x) \\ P - h_{PVT}^{HLSII} (T, \bar{w}, v_w) \\ \hat{f}_{1,SSI} (T, P, \bar{x}, v_x) - \hat{f}_{1,SSII} (T, P, \bar{w}, v_w) \\ \hat{f}_{2,SSI} (T, P, \bar{x}, v_x) - \hat{f}_{2,SSII} (T, P, \bar{w}, v_w) \\ x_1 + x_2 - 1 \\ w_1 + w_2 - 1 \\ g_{spec} (T, \bar{x}, \bar{w}, v_x, v_w) - S_{spec} \end{array} \right) = 0 \quad \begin{array}{l} (4.21.1) \\ (4.21.2) \\ (4.21.3) \\ (4.21.4) \\ (4.21.5) \\ (4.21.6) \\ (4.21.7) \end{array}$$

En (4.21), la EoS, reglas de mezclado y valores de los parámetros de interacción podrían ser idénticos para HLSI y HLSII. También se permite en esta tesis que tales valores difieran entre sí aunque manteniendo siempre idénticos la EoS de base (por ejemplo la PR-EoS), los valores de los parámetros de los componentes puros y el tipo de reglas de mezclado (por ejemplo reglas cuadráticas) Además, T es la temperatura absoluta, P es la presión absoluta, \bar{x} hace referencia a las fracciones molares de la primera solución sólida, v_x al volumen molar de la solución líquida hipotética de la primera solución sólida, \bar{w} corresponde a las fracciones molares de la segunda fase sólida y v_w es el volumen molar de la solución líquida hipotética de la segunda solución sólida. El cómputo de un segmento isobárico del tipo Sólido-Sólido (SS*), en sistemas binarios se inicia utilizando la información de la temperatura y las composiciones de las dos de fases sólidas involucradas en el punto de equilibrio trifásico adecuado y su trazado puede extenderse indefinidamente hacia bajas temperaturas o finalizar ya sea en un punto

triple del sistema (ver región bifásica S_I+S_{II} en la Figuras 4.4) o en un punto crítico (S=S) en caso de existir a la presión especificada.

Finalmente, para el cálculo de tramos isobáricos del tipo fluido-fluido (LV o LL) se utiliza el siguiente sistema de ecuaciones:

$$F = \begin{pmatrix} P - h_{PVT}(T, \bar{x}, v_x) & (4.22.1) \\ P - h_{PVT}(T, \bar{w}, v_w) & (4.22.2) \\ \hat{f}_1(T, \bar{x}, v_x) - \hat{f}_1(T, \bar{w}, v_w) & (4.22.3) \\ \hat{f}_2(T, \bar{x}, v_x) - \hat{f}_2(T, \bar{w}, v_w) & (4.22.4) \\ x_1 + x_2 - 1 & (4.22.5) \\ w_1 + w_2 - 1 & (4.22.6) \\ g_{spec}(T, \bar{x}, \bar{w}, v_x, v_w) - S_{spec} & (4.22.7) \end{pmatrix} = 0$$

En el sistema de ecuaciones anterior T es la temperatura absoluta, P es la presión absoluta, \bar{x} corresponde a las fracciones molares de los compuestos en la primera fase fluida y v_x a su volumen molar, mientras \bar{w} corresponde a las fracciones molares de los componentes en la segunda fase fluida y v_w al volumen molar de la segunda fase fluida, y h_{PVT} representa a la relación PVTx correspondiente a la RF-EoS seleccionada.

El vector de variables para los sistemas de ecuaciones (4.20, 4.21 y 4.22) es presentado a continuación:

$$X^T = (T, x_1, x_2, w_1, w_2, v_x, v_w) \quad (4.23)$$

Cabe mencionar nuevamente que, \bar{x} y \bar{w} representan los vectores de las fracciones molares de los compuestos en las fases sólidas o fluidas, según sea la naturaleza del tramo isobárico que se desee computar, y que tanto v_x como v_w pueden corresponder a volúmenes molares de las fases fluidas o de las soluciones

líquidas hipotéticas de las fases sólidas. Una discusión detallada sobre los puntos iniciales y terminales de los tramos bifásicos que involucran únicamente fases fluidas puede ser encontrada en [92], en esta tesis, para el caso de equilibrios que solo involucran fases fluidas se utilizaron los algoritmos allí presentados.

4.3.2. Cálculo de secciones de equilibrios entre fases isotérmicas binarias

Similar al cálculo de secciones isobáricas en sistemas binarios, el cálculo de secciones isotérmicas es llevado a cabo mediante el uso del NCM. Se resuelve el sistema de ecuaciones (4.20) para el cómputo de tramos del tipo SF, para T en un valor fijo y reemplazando en la Ecuación (4.20.7) a la variable T por la variable P . El primer punto convergido para el segmento corresponde a dos de las fases presentes en un punto trifásico. Luego, para calcular el siguiente punto bifásico se inicializan las variables involucradas en el equilibrio bifásico a la temperatura fijada. En esta tesis se utilizan para ello los valores de estas variables en el punto trifásico tras haber especificado el valor deseado para la variable w_1 . Los tramos del tipo SF, pueden terminar en un punto de saturación SF de componente puro o en un punto de equilibrio trifásico, como puede verse en la Figura 4.5.

El sistema de ecuaciones (4.21) se usa para el cómputo de tramos isotérmicos del tipo SS* para T fija y reemplazando a la variable T por la variable P en la Ecuación (4.21.7). El cómputo se inicia utilizando la información de la presión y de las composiciones de las dos de fases sólidas involucradas en el punto de equilibrio trifásico y su trazado puede extenderse indefinidamente hacia la región de alta presión (ver Figura 4.5).

Finalmente, el sistema de ecuaciones (4.22), se usa en el cómputo de tramos isotérmicos del tipo FF para T fija y reemplazando a la variable T por la variable P en la Ecuación (4.22.7). El vector de variables para los sistemas de ecuaciones citados anteriormente es presentado a continuación:

$$X^T = (P, x_1, x_2, w_1, w_2, v_x, v_w) \quad (4.24)$$

Las variables para los tramos isotérmicos serán la presión absoluta, P ; las fracciones molares de los componentes en cada una de las fases en cada tramo bifásico (\bar{x} y \bar{w}); y finalmente, los volúmenes molares de cada fase, ya sea en estado fluido real o como solución líquida hipotética (v_x, v_w) dependiendo de la naturaleza del tramo isotérmico bifásico que se desea calcular.

4.3.3. Cálculo de secciones de equilibrio entre fases isopléticas binarias

Las secciones isopléticas definen, entre otras cosas, la frontera de fases entre la homogeneidad y la heterogeneidad para una composición global \bar{z} establecida. Una isopleta binaria, de composición global especificada, está constituida por tramos de hiper-curvas de equilibrios bifásicos y, si existiese, por uno o más tramos de hiper-curvas de equilibrios trifásicos compatibles con la composición global dada. En los tramos isopléticos bifásicos se encuentran en equilibrio una fase de composición \bar{z} (fase mayoritaria) con una fase cuya cantidad relativa tiende a cero (fase incipiente). Para identificar los segmentos de curvas trifásicas del sistema que deben formar parte de la región heterogénea de la isopleta de composición \bar{z} , debe considerarse lo propuesto [16,95]. Para ello, una vez obtenidas las curvas trifásicas de acuerdo a lo descrito en la sección 4.2, se deben seleccionar los segmentos trifásicos compatibles con la composición global \bar{z} de la isopleta de interés, lo cual requiere que se analice una proyección que involucre a las composiciones de las

fases en los equilibrios trifásicos calculados para el sistema (Temperatura-composición o Presión-composición), tal como se detalla en [16].

Para ilustrar lo mencionado en párrafo anterior, se presenta en la Figura 4.6 parte de la proyección en el plano presión vs razón de fracciones molares de las hiper-curvas de equilibrio trifásico calculadas para el sistema CH_4+CO_2 , los detalles de la parametrización del sistema binario serán presentados en la sección 6.2.4 de la presente tesis.

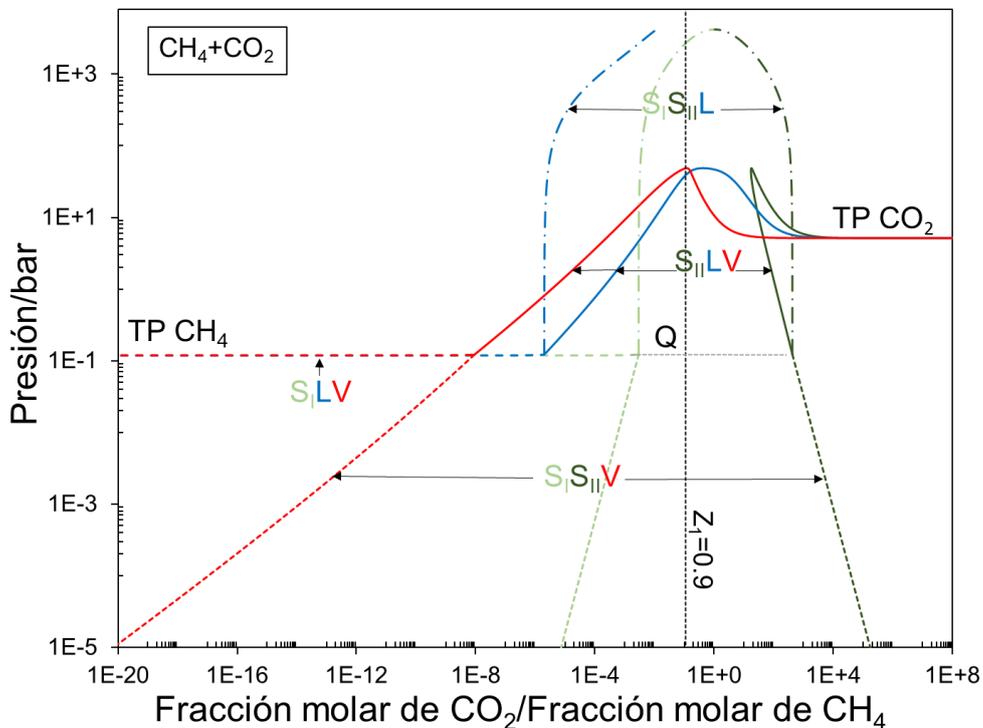


Figura 4.6. Líneas de equilibrio trifásico calculadas para el sistema $\text{CH}_4(1) + \text{CO}_2(2)$. Proyección involucrando la presión y la composición de las fases. Fase líquida (azul). Fase vapor (rojo). Fase sólido I (verde claro). Fase sólido II (verde oscuro). $S_{II}LV$ (líneas llenas). $S_I LV$ (líneas de guiones). $S_I S_{II} L$ (líneas de guiones y puntos). $S_I S_{II} V$ (líneas de guiones cortos). Temperatura del punto cuádruple calculado (línea gris punteada). Línea vertical punteada: isopleta (línea de composición global \bar{z} constante ($z_1=0.9$)). Modelo: SS con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 6.1-6.3 y 6.5-6.6.

El MCCF exhibido por el sistema es similar al del diagrama cualitativo presentado en la Figura 4.3, en donde se ven cuatro líneas de equilibrio trifásicas ($S_I LV$, $S_{II} LV$, $S_I S_{II} L$ y $S_I S_{II} V$) que convergen en un punto cuádruple Q. Además, sobre el diagrama presentado en la Figura 4.6 se marca la línea de composición global de

fase constante ($Z_1=0.9$, Z_1 =fracción molar global del componente 1), cuyo diagrama isoplético correspondiente será presentado en la Figura 4.7 y discutido a continuación:

En la Figura 4.7 vemos cómo las regiones homogéneas (S, L y V) son separadas de las regiones heterogéneas (S_1S_{II} , SL, SV y LV) del sistema binario por segmentos de curvas de equilibrio bifásico que pueden ser del tipo SF, FF o SS^* , en las que una de las fases en equilibrio posee la composición global (fase mayoritaria) y la otra fase es denominada fase incipiente (L_V , V_S , V_L , S_L , L_S y S_S). También en la Figura 4.7 se observan secciones de curvas trifásicas, y también el punto Q, que son compatibles con la composición global de la isopleta calculada, dichos segmentos compatibles corresponden a los intervalos de presión en la Figura 4.6, en los cuales la composición global fijada se encuentra contenida entre las composiciones de las fases de composición extremas en los equilibrios trifásicos o de cuatro fases (Ver figura 4.6). En la Figura 4.6 podemos ver como la línea trifásica S_1LV es incompatible con la composición global $Z_1=0.9$, ya que para todo el rango de presión de existencia de la línea S_1LV dicha composición global no se encuentra contenida entre las composiciones de las fases de composición extrema en el equilibrio trifásico, a diferencia de la línea de equilibrio $S_1S_{II}V$, en donde para todo su rango de presión, la composición global de la isopleta es intermedia a las de las fases extremas del equilibrio trifásico, fase vapor y fase sólido II. En el caso de las líneas de equilibrio $S_1S_{II}L$ y $S_{II}LV$ podemos ver de la Figura 4.6, que las máximas presiones de los tramos compatibles corresponden a: la de la intersección de la línea vertical punteada con la fase S_1 , en el caso de la línea trifásica $S_1S_{II}L$; y a la intersección de la vertical punteada con la fase vapor en el equilibrio $S_{II}LV$. En la Figura 4.7 también se observan tres diferentes puntos de equilibrio trifásico, representado cada uno de

ellos por un triángulo de color negro. Estos puntos son especiales por estar ubicados sobre la frontera que separa las regiones homogénea y heterogénea. Estos puntos trifásicos representan las intersecciones entre la línea vertical de composición global $Z_1=0.9$ y las curvas de equilibrio trifásico en la Figura 4.6. Los mismos nos otorgan la información necesaria para inicializar el cálculo de los diferentes tipos de segmentos bifásicos.

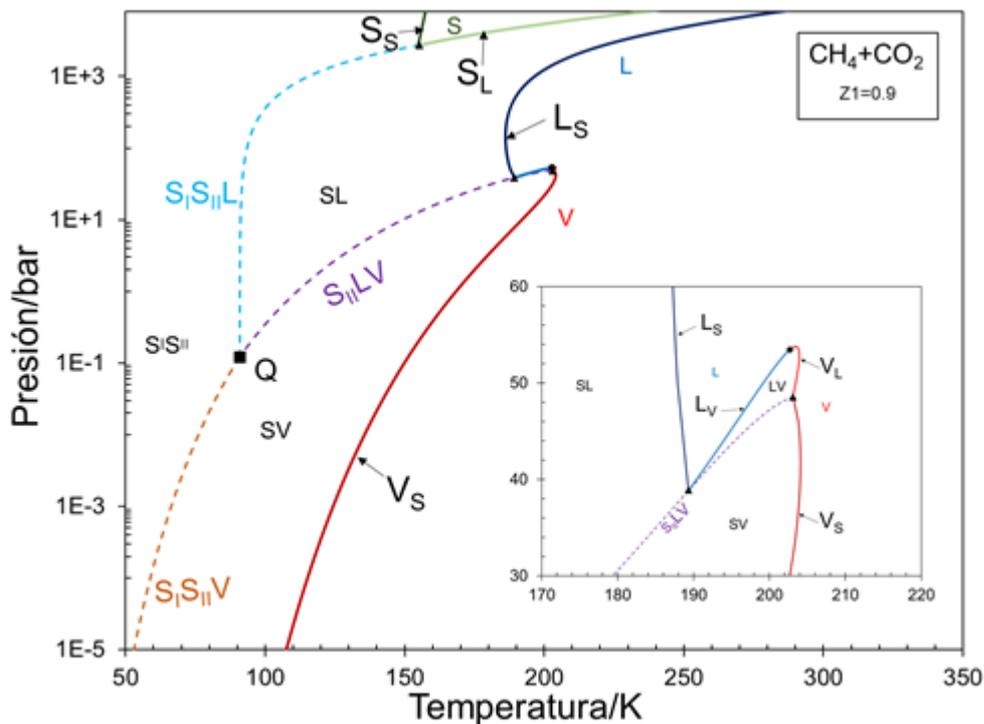


Figura 4.7 Isopleta calculada para el sistema CH_4 (1) + CO_2 (2). $Z_1=0.9$. Equilibrios bifásicos: Líneas continuas [Fase vapor mayoritaria y fase sólida incipiente, V_S (bordó). Fase vapor mayoritaria y fase líquida incipiente, V_L (rojo). Fase líquida mayoritaria y fase vapor incipiente, L_V (azul). Fase líquida mayoritaria y fase sólida incipiente, L_S (azul oscuro). Fase Sólida mayoritaria y fase líquida incipiente, S_L (verde). Fase Sólida mayoritaria y fase sólida incipiente, S_S (verde oscuro)]. Equilibrios trifásicos compatibles: $S_{II}LV$ (guiones violeta). $S_I S_{II}L$ (guiones azul claro). $S_I S_{II}V$ (guiones naranjas). [▲: Puntos triples binarios. ■: Punto cuádruple compatible con la isopleta. ●: Punto crítico $L=V$].

El cálculo de un dado segmento bifásico isoplético se obtiene al resolver el sistema de ecuaciones correspondiente, dependiendo de la naturaleza de las fases involucradas. El siguiente sistema de ecuaciones corresponde a las condiciones

necesarias de un punto de equilibrio sobre un tramo isoplético SF (S_L , L_S y V_S en la Figura 4.7).

$$F = \begin{pmatrix} P - h_{PVT}(T, \bar{x}, v_x) \\ P - h_{PVT}^{HLS}(T, \bar{w}, v_w) \\ \hat{f}_1(T, v_x) - \hat{f}_{1,SS}(T, P, \bar{w}, v_w) \\ \hat{f}_2(T, \bar{x}, v_x) - \hat{f}_{2,SS}(T, P, \bar{w}, v_w) \\ \begin{cases} w_1 + w_2 - 1 \\ o \\ x_1 + x_2 - 1 \end{cases} \\ g_{spec}(T, P, \bar{w} \text{ o } \bar{x}, v_x, v_w) - S_{spec} \end{pmatrix} = 0$$

$$(4.25.1)$$

$$(4.25.2)$$

$$(4.25.3)$$

$$(4.25.4)$$

$$(4.25.5a)$$

$$(4.25.5b)$$

$$(4.25.6)$$

En el sistema de ecuaciones 4.25, \bar{x} representa, para los casos L_S y V_S , al vector de las fracciones molares de la fase mayoritaria impuestas para la fase fluida ($\bar{z} = \bar{x}$) y \bar{w} a la composición de la fase sólida, minoritaria, en el equilibrio, debiendo ser eliminada la Ecuación (4.25.5b). De forma análoga, si se desea calcular un punto con composición establecida para la fase sólida, como fase mayoritaria, es posible utilizar el sistema de ecuaciones (4.25) al especificar $\bar{z} = \bar{w}$ y eliminar la Ecuación (4.25.5.a) en el sistema de ecuaciones (4.25). Para iniciar el cálculo del segmento, mediante el NCM, se utiliza la información de la temperatura, la presión, volúmenes molares y la composición de la fase incipiente en el punto de equilibrio trifásico en el cual la fase mayoritaria posee composición igual a la composición global de la isopleta.

Un punto de equilibrio sobre un tramo isoplético SS^* (S_S en la Figura 4.7), se calcula con un sistema de ecuaciones similar al presentado anteriormente, en donde las reglas de mezclado aplicadas en la relación PVTx pueden diferir o no para las

soluciones sólidas involucradas ($h_{PVT}^{HLSI}, h_{PVT}^{HLSII}$). En esta tesis sólo se permiten diferencias en los valores de los parámetros de interacción, y no en el tipo de reglas de mezclado. El sistema de ecuaciones es definido como el siguiente.

$$F = \begin{pmatrix} P - h_{PVT}^{HLSI}(T, \bar{x}, v_x) \\ P - h_{PVT}^{HLSII}(T, \bar{w}, v_w) \\ \hat{f}_{1,SSI}(T, P, \bar{x}, v_x) - \hat{f}_{1,SSII}(T, P, \bar{w}, v_w) \\ \hat{f}_{2,SSI}(T, P, \bar{x}, v_x) - \hat{f}_{2,SSII}(T, P, \bar{w}, v_w) \\ w_1 + w_2 - 1 \\ g_{spec}(T, P, \bar{w}, v_x, v_w) - S_{spec} \end{pmatrix} = 0 \quad \begin{matrix} (4.26.1) \\ (4.26.2) \\ (4.26.3) \\ (4.26.4) \\ (4.26.5) \\ (4.26.6) \end{matrix}$$

En el sistema de ecuaciones (4.26) se considera el equilibrio entre una fase sólida mayoritaria con composición especificada ($\bar{z} = \bar{x}$) con una fase sólida incipiente de composición \bar{w} y con volúmenes molares en estado de solución líquida hipotética v_x y v_w respectivamente. El vector de variables del sistema (4.26) es el siguiente.

$$X^T = (T, P, w_1, w_2, v_x, v_w) \quad (4.27)$$

Las variables para los sistemas de ecuaciones (4.25) y (4.26) serán la Temperatura y presión del sistema, los volúmenes molares (en estado fluido o como solución líquida hipotética) y la composición de la fase minoritaria.

4.4. Análisis de estabilidad

La estabilidad global de las curvas, tanto las de equilibrio trifásico como las equilibrios bifásicos, fue evaluada mediante el análisis de distancia reducida con respecto al plano tangente (tpd por sus siglas en inglés) [87]. La estabilidad de una dada fase de composición \bar{z} (tested phase o fase testeada), a temperatura

T y presión P especificadas, se asegura si al evaluarse la función tpd se obtiene que $tpd > 0$ en todo el rango de composición de la fase de prueba (trial phases o fases de prueba). La función tpd se define para fases fluidas como:

$$tpd = \sum_{i=1}^N y_i \left[\ln \hat{f}_i^{trial\ phase}(T, \bar{y}, v_y) - \ln \hat{f}_i^{tested\ phase}(T, \bar{z}, v_z) \right] \quad (4.28)$$

En la ecuación 4.28, N representa al número de componentes en la mezcla, $\hat{f}_i^{trial\ phase}$ y $\hat{f}_i^{tested\ phase}$ son las fugacidades del componente i en las fases de prueba y testeada, respectivamente. Notar que la Ecuación (4.28) debe ser acompañada de las relaciones PVTx (como la Ecuación (4.22.1) para las fases fluidas testeada y de prueba).

Con este criterio fue posible implementar, en el marco de la presente tesis, un programa en el lenguaje FORTRAN para la evaluación de la estabilidad global de las soluciones halladas para los sistemas de ecuaciones presentados en las secciones anteriores de este capítulo, que corresponden a los tramos de las líneas trifásicas y a los tramos bifásicos de las secciones bivariantes. Una vez obtenida la solución de un dado sistema de ecuaciones (es decir, un dado punto de equilibrio), se seleccionará a la composición de una de las fases involucradas en el equilibrio calculado, sólida o fluida, la misma será considerada la fase testeada y se comparará su estabilidad contra las fases de prueba (líquida, sólida y vapor) para todo el rango de composición (es decir, de 0 a 1 para la fracción molar de un componente) a la temperatura y presión de la de la fase testeada. Por ejemplo, si se tiene un punto perteneciente a una curva trifásica SLV y se desea evaluar la estabilidad global de un punto de la misma, se puede seleccionar la composición de cualquiera de las tres fases y establecerla como la fase testeada. Posteriormente se evaluará la función tpd

para todo el rango de composiciones de las fases de prueba (líquido, sólido y vapor).

A continuación, se muestran las funciones tpd correspondientes a la evaluación de una fase testada sólida de composición \bar{z} a T y P especificadas en un sistema binario.

$$tpd_v = \sum_{i=1}^2 y_i \left[\ln \hat{f}_i^{vapor} (T, \bar{y}, v_y) - \ln \hat{f}_{i,SS} (T, P, \bar{z}, v_z) \right] \quad (4.29)$$

$$tpd_l = \sum_{i=1}^2 x_i \left[\ln \hat{f}_i^{liquido} (T, \bar{x}, v_x) - \ln \hat{f}_{i,SS} (T, P, \bar{z}, v_z) \right] \quad (4.30)$$

$$tpd_s = \sum_{i=1}^2 w_i \left[\ln \hat{f}_{i,SS} (T, \bar{w}, v_w) - \ln \hat{f}_{i,SS} (T, P, \bar{z}, v_z) \right] \quad (4.31)$$

En las ecuaciones anteriores las componentes de los vectores de composición de las fases de prueba y_i, x_i, w_i variarán desde cero hasta uno y las fugacidades se evaluarán con la expresión para la representación de la fugacidad correspondiente a cada tipo de fase. En la Figura 4.8 se presentan algunos de los posibles diagramas que se pueden obtener al evaluar la estabilidad de una fase mediante el análisis tpd. Las ecuaciones previas deben ser acompañadas de la relación PVTx de las fases de prueba fluidas (L o V), o de la relación PVTx de las soluciones líquidas hipotéticas (HLS I o HLS II), según corresponda.

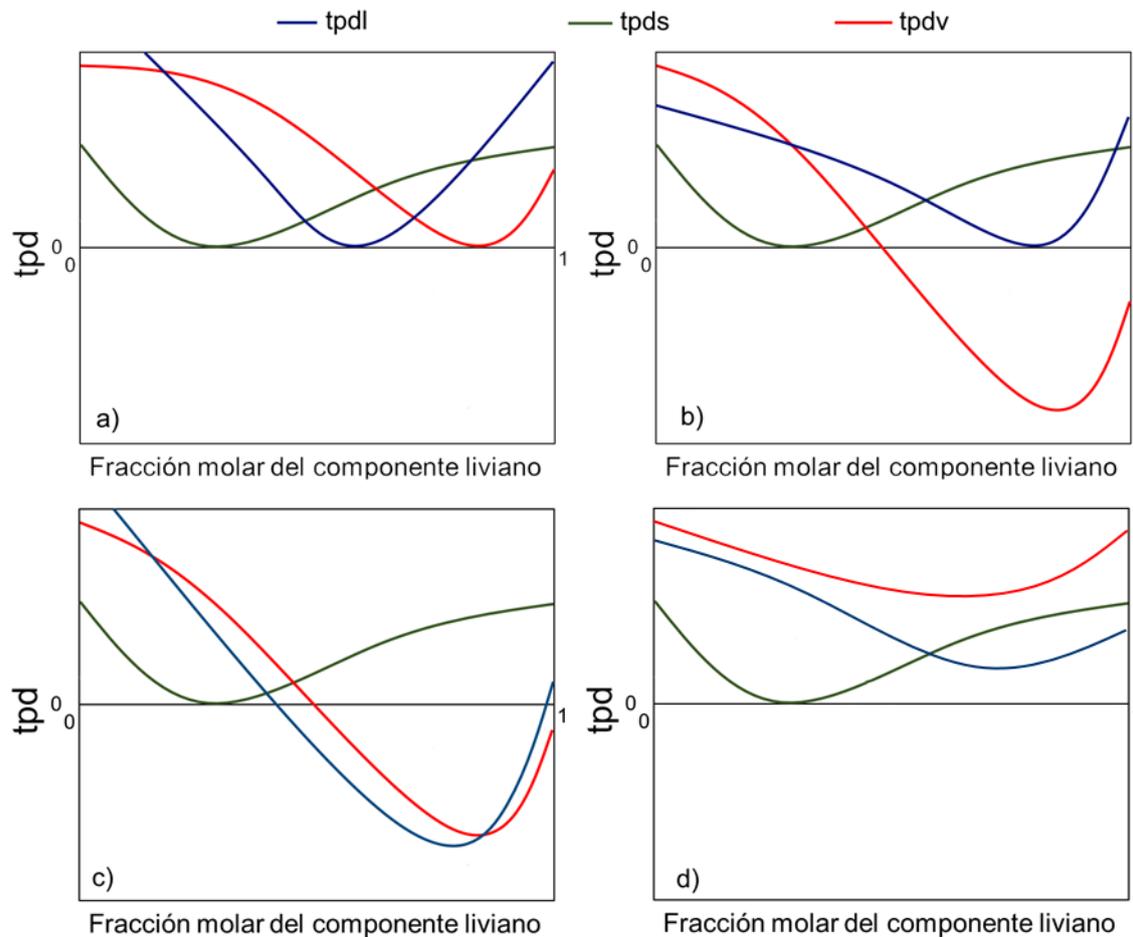


Figura 4.8 Diagramas tpd vs fracción molar del componente liviano. a) equilibrio trifásico SLV globalmente estable. b) Equilibrio SL globalmente inestable. c) Fase sólida globalmente inestable. d) Fase sólida globalmente estable. Fase testeada: fase sólida.

En la Figura 4.8 se pueden observar cuatro diferentes escenarios como resultado de evaluar la estabilidad de una fase sólida, se presentan diagramas en los cuales se involucran tres fases. En el diagrama a) de la Figura 4.8, se tiene un equilibrio trifásico SLV. Para el diagrama b) la fase sólida testeada es inestable con respecto a una fase vapor de prueba, similar al diagrama c) en el que la fase sólida testeada es inestable con respecto a las dos fases fluidas, puede verse en la Figura 4.8 como las funciones tpd presentan valores negativos para fluidos ricos en el componente liviano. Por último, en el diagrama d) de la Figura 4.8 se observa una fase sólida probada globalmente estable, para la misma los valores de las tpd en todo

el rango de composiciones del sistema. Se resalta además que, el análisis tpd puede ser utilizado como una herramienta para el ajuste de parámetros de interacción para la reproducción de un determinado punto de equilibrio experimental, como se comenta en el Capítulo 6.

4.5. Conclusiones

En este capítulo se presentaron los sistemas de ecuaciones y los algoritmos de cálculo desarrollados para el cómputo de los diferentes tipos de equilibrios entre fases en sistemas binarios en un amplio rango de condiciones involucrando fases fluidas y sólidas, siendo estas últimas consideradas como soluciones sólidas. Tales algoritmos hacen uso del método de continuación numérica y permiten calcular líneas de equilibrio completas en una sola corrida, a pesar del alto grado de no linealidad de los sistemas de ecuaciones involucrados.

Los algoritmos presentados en este capítulo establecen una nueva y valiosa herramienta para el estudio y análisis del comportamiento de las fases, teniendo en cuenta las fases sólidas.

Capítulo 5.

Estudio de comportamiento del equilibrio de fases calculado a partir del enfoque SS

5.1. Introducción

Muchos estudios se han llevado adelante para poder comprender el comportamiento multifásico que se presenta en sistemas binarios, desde una perspectiva teórica y fenomenológica. Scott y Van Konynenburg [25] generaron la primera clasificación del comportamiento de equilibrio multifásico para mezclas binarias utilizando la ecuación de estado de van der Waals. Como se mencionó en el Capítulo 2, bajo dicha clasificación se identificaron cinco tipos diferentes de mapas característicos del comportamiento de fases (del tipo I al V) considerando a las fases fluidas en mezclas binarias. En la literatura, se encuentran diferentes intentos para clasificar y/o predecir las alteraciones topológicas causadas sobre los diagramas de Scott y Van Konynenburg por la aparición de fases sólidas puras.

Propuesta originalmente por Yamamoto et al. [27] y extendida posteriormente por Rodríguez-Reartes en su tesis doctoral [16], la clasificación del tipo A al F para el comportamiento de fases de sistemas binarios puede considerarse relativamente completa en lo que respecta a sistemas asimétricos. Sin embargo, tal como se mencionó en el Capítulo 2 de la presente tesis, dicha clasificación considera únicamente la aparición de fases sólidas puras, haciéndola incompatible con sistemas que presentan puntos peritéticos, peritectoides o sintéticos [29]. Luks

[30], propuso una clasificación completa, en lo que se refiere al equilibrio líquido-líquido-vapor (LLV), pero sin considerar algunas de las posibles líneas trifásicas y puntos críticos terminales (CEP) que pueden llegar a tener lugar en la zona de alta presión. Tanto García y Luks [41] como Labadie et al. [96], presentaron topografías complejas para la serie etano + n-alcano, sus estudios llevaron a la descripción de comportamientos que no han sido observados experimentalmente, resultando interesantes las nuevas posibilidades introducidas por su trabajo. Es importante mencionar nuevamente que, los anteriores estudios asumen que la o las fases sólidas involucradas en los cálculos de equilibrios están formadas cada una por un componente puro.

En este capítulo, se emplea el enfoque SS, asociado con una dada ecuación de estado para la representación de las fases fluidas reales (RF-EoS), con el propósito de explorar las posibles topologías de los mapas característicos del comportamiento de fases (MCCFs) obtenidos para sistemas binarios cuando se consideran en equilibrio fases fluidas y fases sólidas, estas últimas constituidas por soluciones sólidas. Cabe resaltar que no es de interés en este trabajo la generación de una clasificación sistemática de los MCCF generados a partir del enfoque propuesto al considerar fases fluidas y sólidas.

5.2. Estudio paramétrico del enfoque de modelado de SS para la serie homóloga etano + n-alcano

Una forma de estudiar la progresión del comportamiento de fases es observando los datos experimentales disponibles para series homólogas. La asimetría de los sistemas binarios se incrementa sistemáticamente al aumentar el peso molecular del componente más pesado [97], y es posible observar la evolución

de las regiones de inmiscibilidad, a medida que los puntos críticos y triples, de los componentes puros, se alejan entre sí [30,98].

En la literatura se reporta que para sistemas binarios de etano y n-alcenos, hasta heptadecano, es posible descartar la inmiscibilidad (equilibrio Líquido-Líquido) en las fases fluidas [30,99], por lo que se espera que dichas mezclas presenten un comportamiento de fases, a nivel fluido del tipo I en la clasificación de Scott y Van Konynenburg [97]. A partir del sistema etano + octadecano, y hasta el n-alceno tricosano, se ha observado experimentalmente la aparición de una línea LLV contenida entre dos CEP, uno de baja temperatura y otro de alta temperatura [100], similar a la que se presenta en el diagrama tipo B (ver Fig. 2.6 en el Capítulo 2).

Al aumentar la asimetría en el sistema, el CEP de baja temperatura se traslada hacia menores temperaturas y presiones mientras que, el punto triple del n-alceno se desplaza hacia mayores temperaturas. Dichas alteraciones, resultan en una interferencia entre las líneas trifásicas LLV y SLV (originada en el punto triple del n-alceno) que se manifiesta en la aparición de un punto cuádruple (SLLV). Este comportamiento de fases, igual al diagrama del tipo E bajo la clasificación de Yamamoto et al. [27] (ver Fig. 2.9 en el Capítulo 2), se ha observado para los sistemas etano + tetracosano y etano + pentacosano. Además, para sistemas etano + n-alceno con número de carbono mayor a 26, se ha reportado la ausencia del equilibrio líquido-líquido [101,102], y un comportamiento de fases compatible con el diagrama tipo F en la clasificación de Yamamoto et al. [27] (ver Fig. 2.10 en el Capítulo 2). Mediante el enfoque de modelado de solución sólida (SS), y las herramientas computacionales adecuadas, es posible el cálculo y exploración las características de diagramas de fases que permiten la comprensión del

comportamiento de equilibrio multifásico en mezclas binarias. En este Capítulo empleamos el enfoque de modelado de solución sólida, presentado en el Capítulo 3, y exploramos y analizamos los mapas característicos generados a través de tal formalismo para la serie homóloga binaria etano + n-alcano. La generación de los mapas característicos del comportamiento de fases se llevó a cabo por medio de los algoritmos de cómputo presentados en el Capítulo 4.

La ecuación de estado de Peng Robinson, (PR-EoS [75]), fue empleada para la descripción de las fases fluidas. El modelo de solución sólida (SS) fue usado para la representación de las fases sólidas, en su forma simplificada; como se muestra en la Ecuación (5.1):

$$\hat{f}_{i,SS} = \hat{f}_{i,HLS} \exp\left(\frac{\Delta v_i^{S-L}}{RT_{tp,i}} \left[C_{1,i} \left(1 - \frac{T_{tp,i}}{T} \right) + \frac{T_{tp,i}}{T} (P - P_{tp,i}) \right] \right) \quad (5.1)$$

La Ecuación (5.1) provee la expresión de la fugacidad del componente i en la solución sólida dada por el enfoque SS, asumiendo una curva de fusión lineal con respecto a T para cada componente puro [$C_2 = C_3 = 0$ en la Ecuación (3.35)]. La constante C_1 es definida como $\frac{\Delta h^{fus}}{\Delta v_i^{S-L}}$ [15-17].

Para garantizar la continuidad en la serie homologa etano +n-alcano, los valores de los parámetros fueron establecidos usando $T_{tp} = 90.35$ K y $\Delta h^{fus} = 2.859E+6$ J/kmol para el etano [77], mientras que la temperatura crítica (T_C), la presión crítica (P_C) y la temperatura de punto triple de los n-alcenos fueron calculadas por medio de las siguientes correlaciones presentadas por García y Luks [41]:

$$T_c / (K) = 959.98 - \exp[6.81536 - 0.5211145 * CN^{2/3}] \quad (5.2)$$

$$P_c / (bar) = 10 * \exp[2.01718 - 0.274281 * CN^{2/3}] \quad (5.3)$$

$$T_p / (K) = 374.5 + 0.02617 * MW - 20172 / MW \quad (5.4)$$

CN en las ecuaciones (5.2) y (5.3) hace referencia al número de carbono del n-alcano. MW en la ecuación (5.4) es el peso molecular para cada componente puro.

Los valores para el calor de fusión (Δh^{fus}) y el factor acéntrico (ω) fueron correlacionados en este capítulo a partir de datos de la base de datos DiPPR [77], resultando en las Ecuaciones (5.5) y (5.6).

$$\Delta h^{fus} / J / kmol = -3481120.127 + 2525667.388 * CN - 3596.947 * CN^2 \quad (5.5)$$

$$\omega = -0.0001 * CN^2 + 0.0471 * CN - 0.0141 \quad (5.6)$$

Los valores de T_c , P_c y ω , usados en este estudio, son presentados a continuación en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1 Parámetros para el componente puro empleados en la PR-EoS [75].

Número de carbono	$T_c^a/(K)$	$P_c^b/(bar)$	ω^c
2	307.886338	48.636139	0.107900
13	676.260282	16.498797	0.609500
23	794.688919	8.177880	1.044500
27	823.653192	6.367234	1.212900
28	829.864976	5.992939	1.254500
29	835.725143	5.644694	1.295900
30	841.258853	5.320324	1.337100
35	864.765244	3.994452	1.540100
40	882.826797	3.039399	1.738100

^aCalculado a partir de la Ec. (5.2). ^bCalculado a partir de la Ec. (5.3). ^cCalculado a partir de la Ec. (5.6).

Se notó que los volúmenes molares, a la temperatura del punto triple, predichos por la PR-EoS, usando los parámetros previamente presentados, son demasiado grandes, lo cual conduce a densidades muy bajas tal y como se muestra en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2 Volúmenes molares y densidades másicas de los componentes puros en el tp.

Número de carbono	$v_{PR-EoS}^L/(l/mol)$	$\rho_{PR-EoS}^L/(kg/l)$	$v_{SS}^S/(l/mol)$	$\rho_{PR-EoS}^S/(kg/l)$	$\rho_{Exp}^S/(kg/l)$
2	0.043976025 ^a	0.6821899	0.039578422	0.757988778	0.72821 ^b
13	0.284890115 ^a	0.645863056	0.256401103	0.717625617	0.92572 ^b
23	0.665502409 ^a	0.501876471	0.6721574	0.493931927	0.91044 ^b
27	0.881990821 ^a	0.430843486	0.793791739	0.478714985	0.91200 ^b
28	0.943230078 ^a	0.417713566	0.848907071	0.464126185	0.91014 ^b
29	1.007543102 ^a	0.404945455	0.906788792	0.449939395	0.90984 ^b
30	1.075269288 ^a	0.392459828	0.967742359	0.436066476	0.91152 ^b
35	1.466990461 ^a	0.230403679	1.320291415	0.256004088	0.64819 ^c
40	1.963022331 ^a	0.286293228	1.766720098	0.318103587	0.948204 ^c

^aVolumen molar de la fase líquida calculado con la PR-EoS a la temperatura de punto triple y a la presión de equilibrio líquido-vapor para la misma temperatura usando los parámetros de la Tabla 5.1. ^bDensidad de sólido DiPPR 801 [11]. ^cDensidad del sólido Ec. (15) de ref. [41].

En vista de la pobre descripción para la densidad de los componentes puros a la temperatura del punto triple se optó por aplicar la técnica de traslación en volumen molar de Pénélox et al. [103], para la que se ha probado que no sólo las condiciones de temperatura y presión permanecen invariantes ante la traslación sino también los valores de las fracciones molares de los componentes en las fases fluidas en equilibrio. Por su estructura el enfoque de modelado SS permite aplicar dicha técnica de traslación en volumen a la solución líquida hipotética, conservando la invarianza de los equilibrios entre fases sólidas y soluciones sólidas ante traslaciones en volumen molar. Los parámetros de traslación en volumen *c-tras* se aplicaron a los volúmenes molares de cada componente puro con el fin de reproducir la densidad experimental de la fase líquida reportada en la base de datos DiPPR [77] a la temperatura del punto triple y son presentados en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3 Parámetros de traslación en volumen molar de líquido para PR-EoS

Número de carbono n-alcano	$c\text{-tras}/(l/mol)$
2	0.002233628
13	-0.046581534
23	-0.24850562
27	-0.393840666
28	-0.436906092
29	-0.483714122
30	-0.53476965
35	-0.866853985
40	-1.283876629

Los valores de Δv_i^{S-L} usados en este estudio paramétrico disminuyen (matemáticamente) con el incremento del número de carbono del componente puro, como sucede cuando se consideran valores experimentales [77]. Los valores de T_{tp} , P_{tp} , Δv_i^{S-L} y C_1 , usados en la Ecuación (5.1), se consignan en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4 Parámetros para el componente puro empleados en el modelo SS (Ecuación 5.1).

Número de carbono	$T_{tp}/(K)$	$P_{tp}^c/(bar)$	$\Delta v^{S-L}/(l/mol)$	$C_1/(bar)$
2	90.350000 ^a	1.0064E-05	-0.004396	-6503.853
13	269.684845 ^b	5.3699E-06	-0.028489	-10089.74
23	320.719821 ^b	3.8255E-08	-0.066550	-7919.827
27	331.360389 ^b	5.0301E-09	-0.088199	-7039.725
28	333.613010 ^b	3.1347E-09	-0.094323	-6829.464
29	335.736184 ^b	1.9565E-09	-0.100754	-6623.856
30	337.742792 ^b	1.2304E-09	-0.107527	-6421.801
35	346.375640 ^b	1.4532E-10	-0.146699	-5488.173
40	353.314302 ^b	2.3089E-11	-0.196302	-4675.976

^aDiPPR 801 [77]. ^bCalculado a partir de la Ec. (5.4). ^cPresión de equilibrio líquido vapor para el componente puro calculada con la PR-EoS a la temperatura de punto triple (T_{tp}).

Con respecto a las interacciones moleculares para los sistemas binarios, reglas de mezclado cuadráticas con parámetros de interacción nulos fueron usadas tanto para la PR-EoS, en la representación de las fases fluidas reales (RF-EoS), como

para la solución líquida hipotética (HLS-EoS), en la representación de las fases sólidas.

Es importante aclarar que, los sistemas seleccionados para llevar a cabo este estudio, tienen parámetros que representan una serie homóloga modelo tipo etano + n-alcano definidos al efecto de observar la evolución que se presenta al crecer la asimetría en el sistema binario. En otras palabras, no intentamos realizar en esta sección predicciones de los datos experimentales reales sino observar la respuesta de este simple formalismo (modelo SS simplificado) cuando se aplica a los cálculos de equilibrio de un sistema binario de asimetría creciente y también determinar las posibles nuevas topologías del comportamiento de fases que el sistema pueda exhibir, removiendo el supuesto de que la fase sólida esté compuesta por un componente puro. Parte de los resultados computacionales para cada sistema estudiado se reportan a continuación.

Sistema $C_2H_6+n-C_{13}H_{28}$

En la Figura 5.1, se muestra el MCCF calculado para el sistema binario etano (1) + n-tridecano (2) ($C_2H_6+n-C_{13}H_{28}$). La curva de equilibrio líquido-vapor de cada componente puro (LV) y la línea crítica binaria (L=V), que conecta a los puntos críticos de los componentes puros, fueron calculadas a través de la PR-EoS [75] trasladada (t-PR-EoS). El modelo SS en su forma simplificada [Ecuación (5.1)] y la t-PR-EoS, se utilizaron para calcular el equilibrio sólido-líquido (SL) y el equilibrio sólido-vapor (SV) de cada componente puro. Además, una línea trifásica SLV (línea de guiones en el recuadro de la Fig. 5.1), fue calculada de igual forma. La línea trifásica SLV, parte del punto triple del n-tridecano y a medida que disminuye la temperatura, alcanza un máximo en presión para finalmente terminar en el punto

triple del etano. Este comportamiento de fases implica un sistema binario totalmente miscible tanto a nivel fluido como a nivel sólido.

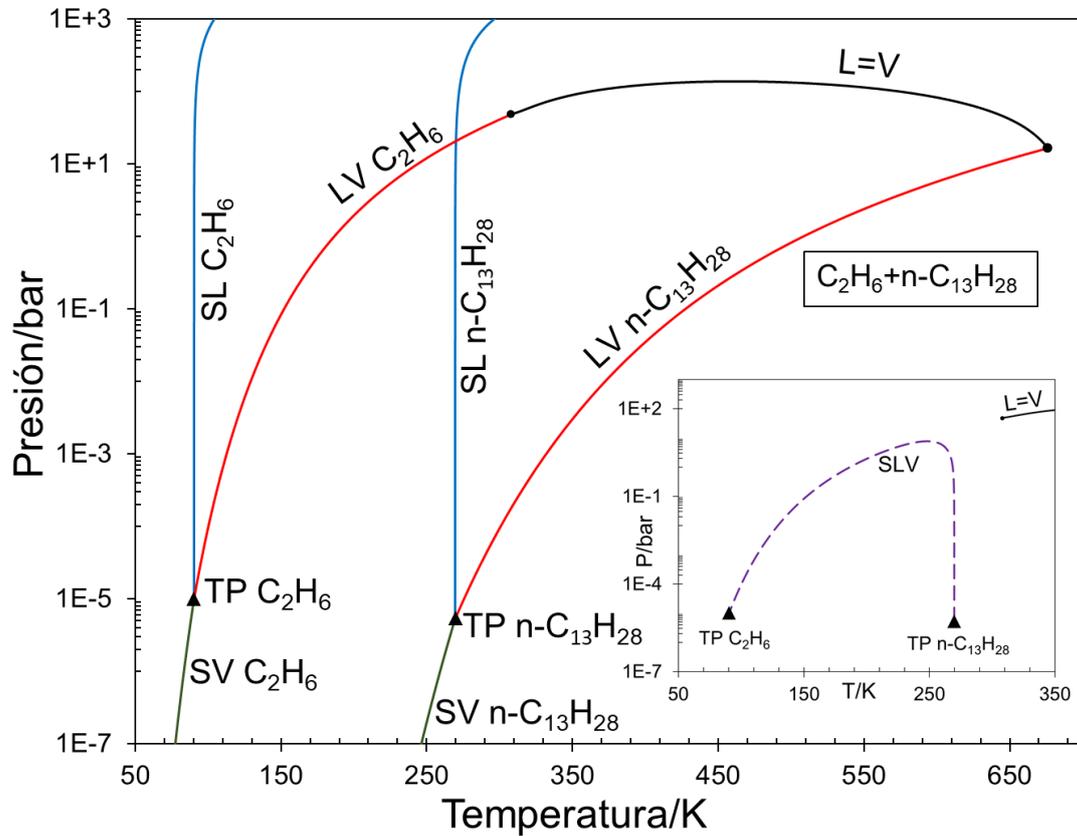


Figura 5.1 Mapa característico del comportamiento de fases computado para el sistema $C_2H_6(1) + n-C_{13}H_{28}(2)$. Proyección P vs T. L=V y L=L (negro). LV (rojo). SL (azul). SV (verde). SLV (guiones violetas) (●: Punto crítico de componente puro, ▲: Punto triple calculado para el componente puro). Modelo: SS [(Ec. 5.1)] con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.1 y 5.4.

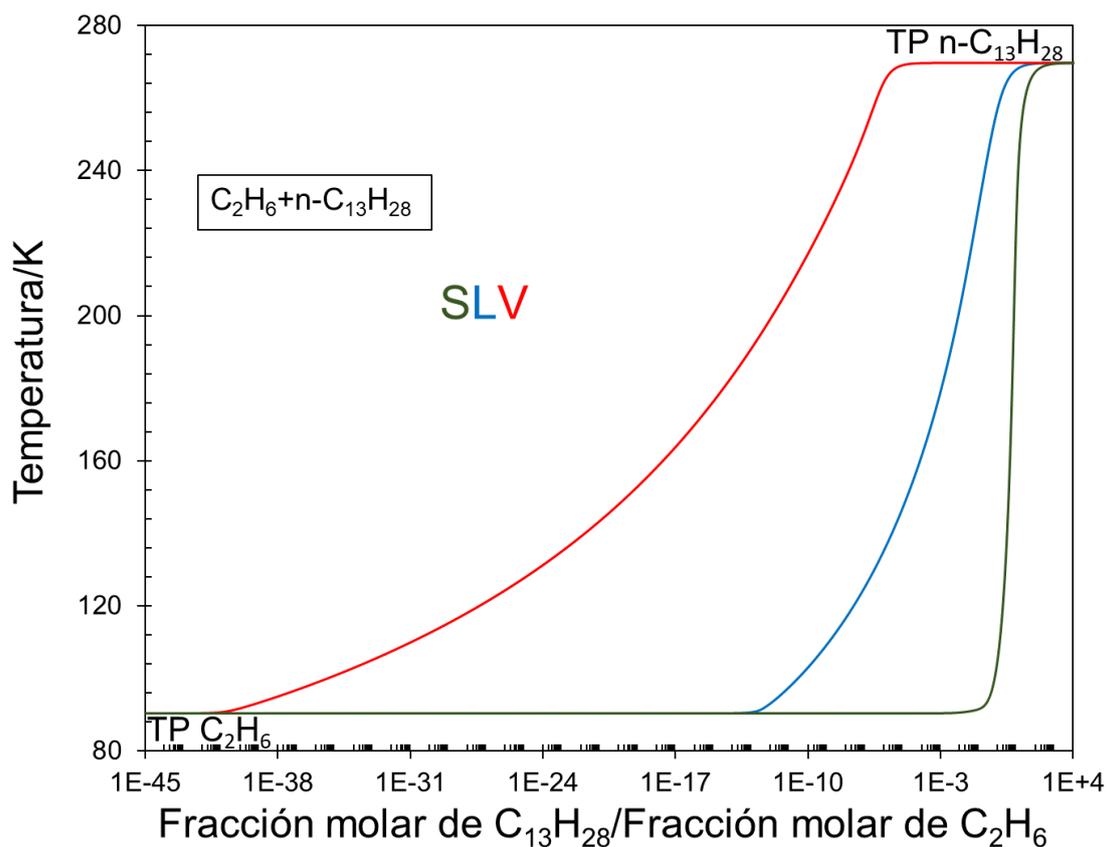


Figura 5.2 Equilibrio trifásico SLV calculado para el sistema $C_2H_6(1) + n-C_{13}H_{28}(2)$. Proyección involucrando la temperatura y la composición de las fases. Fase líquida (azul). Fase vapor (rojo). Fase sólida (verde). Modelo: SS [(Ec. 5.1)] con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.1 y 5.4.

La Figura 5.2 presenta la proyección que involucra a la temperatura y a las composiciones de cada fase involucrada en la línea trifásica calculadas. Con el propósito de facilitar la visualización, el eje de abscisas muestra en escala logarítmica el cociente entre la fracción molar de componente pesado y la fracción molar de etano en una dada fase. En tal figura se puede observar, como es de esperarse, que la fase más concentrada en el componente pesado es la fase sólida, seguida de la fase líquida y luego por la fase de vapor. Tal situación se mantiene para todo el rango de existencia del equilibrio trifásico en el sistema binario.

La posibilidad de una transición continua para una curva de equilibrio SLV desde el punto triple del componente pesado hasta el punto triple del componente liviano, es un comportamiento que aparentemente no ha sido observado

experimentalmente ni se ha obtenido mediante modelos publicados en la literatura abierta para un sistema binario perteneciente a esta serie homóloga.

Sistema $C_2H_6+n-C_{23}H_{48}$

El sistema etano (1) + n-tricosano (2) ($C_2H_6+n-C_{23}H_{48}$), cuando se modela mediante la PR-EoS con parámetros de interacción nulos, presenta un comportamiento de fases fluidas de tipo II según la clasificación de Scott y Van Konynenburg [25], la cual sólo tiene en consideración la existencia de fases fluidas. Sin embargo, al permitir la aparición de fases sólidas, mediante el enfoque de modelado propuesto en este trabajo, se observa una alteración en el comportamiento de fases antes mencionado: la línea crítica L=L y la línea LLV se vuelven globalmente inestables, al realizar el análisis tpd. Dada la complejidad que representa la aparición de un gran número de curvas de equilibrio, y la superposición de las mismas, en un MCCF, se optó por presentar en dos diagramas separados los equilibrios entre fases bifásicos y trifásicos predichos para este sistema, utilizando como referencias para conectarlos a algunos puntos invariantes y a las líneas críticas.

El MCCF obtenido para el sistema $C_2H_6 + n-C_{23}H_{48}$ posee una línea crítica L=V que conecta los puntos críticos de los compuestos puros (Figura 5.3). Además, para el presente sistema cuatro líneas de equilibrio trifásicas, que involucran a dos fases sólidas diferentes, fueron calculadas utilizando el modelo SS y la PR-EoS como se muestra en la Figura 5.4.

Para facilitar la distinción entre las diferentes fases en un mismo estado de agregación que intervienen en las líneas de equilibrio calculadas, se utilizará la nomenclatura presentada en el Capítulo 4, en donde los subíndices I y II se utilizan

para referirse una fase con mayor presencia de un dado componente en el sistema, etano (1) o n-alcano (2) respectivamente, bien sea para una fase sólida o líquida.

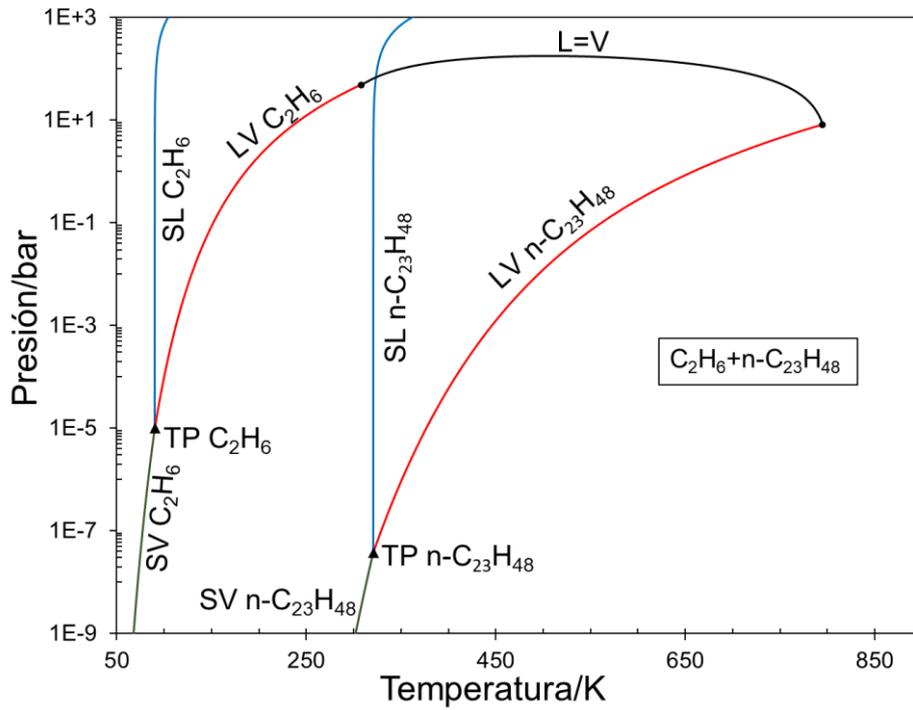


Figura 5.3 Parte del mapa característico del comportamiento de fases computado para el sistema $C_2H_6(1) + n-C_{23}H_{48}(2)$. Proyección P vs T, L=V (negro). LV (rojo). SL (azul). SV (verde). (●: Punto crítico de componente puro, ▲: Punto triple calculado para el componente puro). Modelo: SS [(Ec. 5.1)] con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.1 y 5.4.

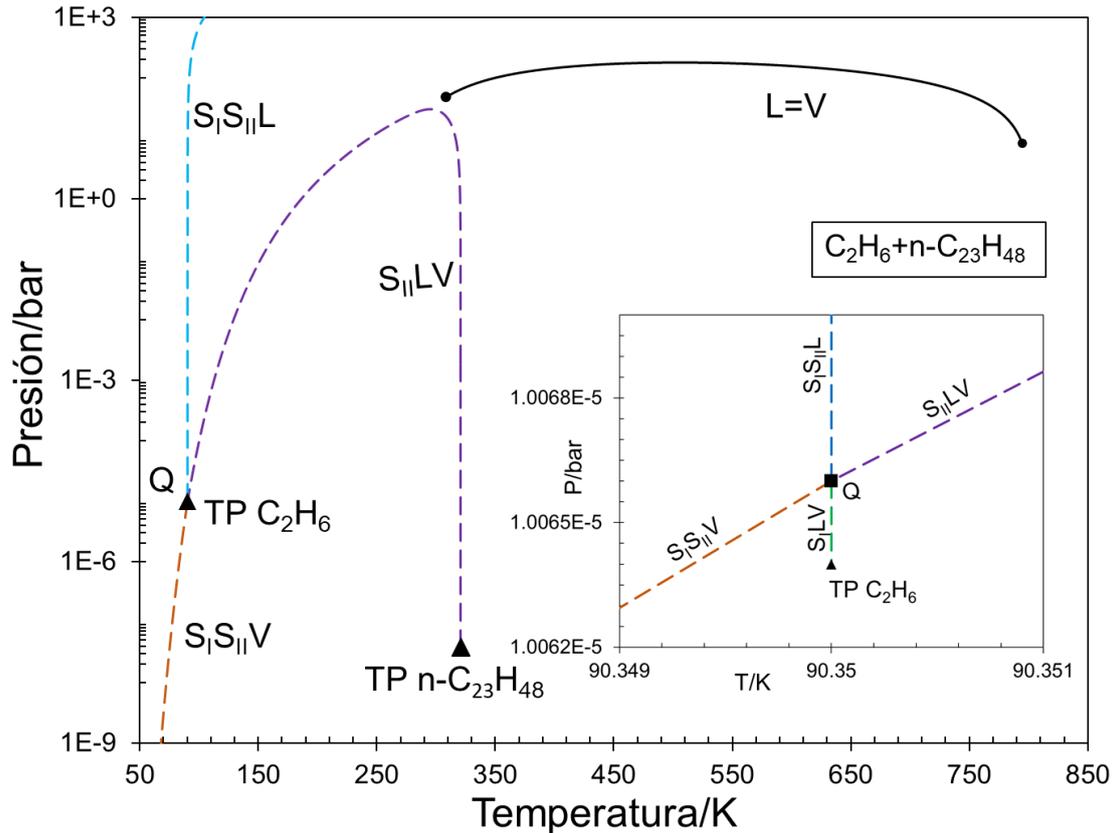


Figura 5.4 Parte del mapa característico del equilibrio de fases computado para el sistema $C_2H_6(1) + n-C_{23}H_{48}(2)$. Proyección P vs T, L=V (negro). $S_{II}LV$ (guiones violetas). S_iLV (guiones verdes). $S_iS_{II}L$ (guiones celestes). $S_iS_{II}V$ (guiones naranjas). (●: Punto crítico de componente puro, Q/■: Punto cuádruple calculado, ▲: Punto triple calculado para el componente puro). Modelo: SS [(Ec. 5.1)] con t-PR-para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.1 a 5.2.

En la Figura 5.4, la línea trifásica $S_{II}LV$ surge del punto triple del n-tricosano y, con la reducción de temperatura, la línea de equilibrio alcanza un máximo en presión a 30.352 bar y 295.14 K, para finalmente terminar en un punto cuádruple (Q) cerca del punto triple del etano (ver el recuadro en la Figura 5.4). La línea trifásica S_iLV , comienza en el punto triple del etano y se extiende en un rango muy estrecho de presión hasta terminar en Q. Desde Q, es posible comenzar el trazado de la línea $S_iS_{II}L$ la cual se extiende a la zona de alta presión presentando incrementos muy pequeños de temperatura. El locus $S_iS_{II}V$ se origina en Q, su presión disminuye monótonamente con la disminución de la temperatura. El comportamiento de fases exhibido por este sistema será llamado en esta tesis como tipo A, dado que va en conformidad cualitativa (en su proyección P vs. T) con el comportamiento del tipo A

según la clasificación de Yamamoto et al. [27] (ver Fig. 2.5 en el Capítulo 2) para sistemas binarios en los que precipitan fases sólidas. Sin embargo se recuerda nuevamente, que en la clasificación de Yamamoto et al. [27] las fases sólidas están formadas por componentes puros, a diferencia del caso de la Figura 5.4.

La proyección de las líneas trifásicas calculadas, que involucran a la temperatura de equilibrio y a la razón de las fracciones molares de cada fase, para este sistema se presenta en la Figura 5.5. En dicha figura se observa que la curva $S_I S_{II} L$ corresponde a una línea de puntos peritéticos, ya que la composición de la fase S_I es intermedia entre las composiciones de las fases S_{II} y L .

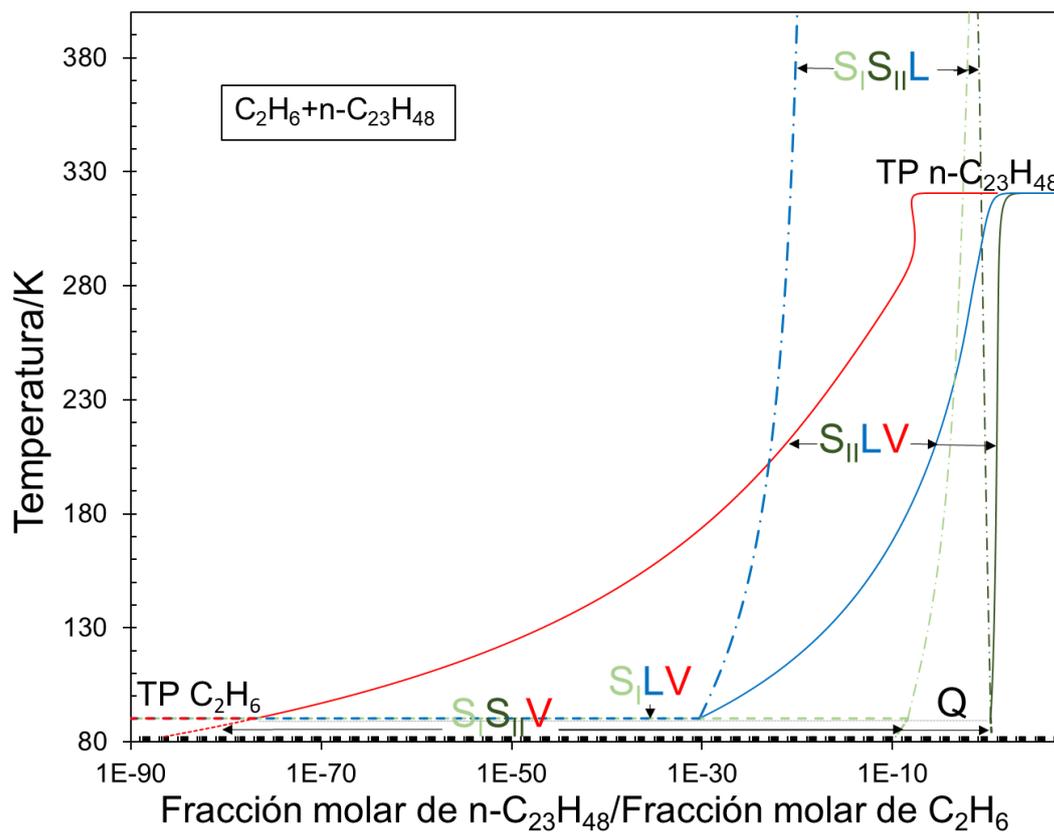


Figura 5.5 Equilibrios trifásicos calculados para el sistema $C_2H_6(1) + n-C_{23}H_{48}(2)$. Proyección involucrando la temperatura y la composición de las fases. Fase líquida (azul). Fase vapor (rojo). Fase sólida I (verde claro). Fase sólida II (verde oscuro). $S_{II}LV$ (líneas llenas). $S_I LV$ (líneas de guiones). $S_I S_{II} L$ (líneas de guiones y puntos). $S_I S_{II} V$ (líneas punteadas). Temperatura de punto cuádruple (Q) calculada (línea gris punteada). Modelo: SS [(Ec. 5.1)] con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.1 y 5.4.

Sistema C₂H₆+n-C₂₇H₅₆

Para el sistema etano (1) + n-heptacosano (2) (C₂H₆+n-C₂₇H₅₆) se calculó el MCCF del comportamiento de fases, y se obtuvo a nivel cualitativo, el mismo que el presentado para el sistema anterior (Figura 5.4), tipo A según la clasificación de Yamamoto et al. [27]. Para este sistema, se calcularon cuatro líneas trifásicas con formas similares a las descritas para el sistema C₂H₆ (1) + n-C₂₃H₄₈ (2) (S_IL_V, S_{II}L_V, S_IS_{II}L y S_IS_{II}V). Además, se encontró un punto cuádruple y las diferentes composiciones de cada fase se muestran en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5 Fracciones molares del n-alcano calculadas para las diferentes fases en el punto cuádruple S_IS_{II}L_V en la serie homóloga etano (1) + n-alcano (2).

Número de carbonos del componente pesado	x(2)	y(2)	w _I (2)	w _{II} (2)
23	5.30302E-31	1.27027E-77	4.08758E-09	0.664114098
27	2.0652E-42	2.29607E-91	2.64922E-16	0.796945597
28	7.6318E-46	1.01757E-94	1.09192E-18	0.822014549
29	1.50124E-49	4.94029E-98	2.37886E-21	0.844379044
30	1.46168E-53	2.6557E-101	2.54769E-24	0.864339907
35	7.41191E-79	5.87E-117	1.88036E-44	0.933669423
40	2.0205E-115	2.4073E-131	6.33261E-76	0.968763928

Sistema C₂H₆+n-C₃₀H₆₂

Los sistemas etano (1) + n-octacosano (2) (C₂H₆+n-C₂₈H₅₈), etano (1) + n-nonacosano (2) (C₂H₆+n-C₂₉H₆₀) y etano (1) + n-triacontano (2) (C₂H₆+n-C₃₀H₆₂), exhiben un MCCF ligeramente diferente al presentado para los dos sistemas anteriores (ver Apéndice C). Para estos sistemas binarios, no solo se calculó un conjunto de cuatro líneas de equilibrio trifásicas y un punto cuádruple, sino que se encontró también, un tramo globalmente estable para la línea crítica L=L (metaestable en todos los sistemas antes presentados) y una quinta línea de equilibrio trifásico del tipo sólido-líquido-líquido (S_{II}L_IL_{II}). Estas dos últimas líneas, se encuentran contenidas entre dos puntos críticos terminales [S_{II}+(L_I=L_{II})]

ubicados en la región de alta presión. El comportamiento de fases presentado para este sistema se denominará en esta tesis tipo A' y se discutirá en mayor detalle con el MCCF del sistema C_2H_6 (1) + $n-C_{30}H_{62}$ (2) debido a que este presenta un rango mayor rango de existencia de la curva crítica L=L (ver Figura 5.6).

En la Figuras 5.6 y 5.7, se observa un CEP $S_{II}+(L_I=L_{II})$ calculado a 347.7992 K y 826.5065 bar, con composición de fase líquida crítica $x_2 = 0.0203$ y $w_{II2} = 0.9413$ para la única fase sólida (pesada). Desde tal CEP, se computó un locus crítico L=L cuyo trazo se extiende hasta un segundo CEP $S_{II}+(L_I=L_{II})$ ubicado a 605.108 K y 6166.1787 bar, con composiciones de $x_2 = 0.02155$ y $w_{II2} = 0.9420$

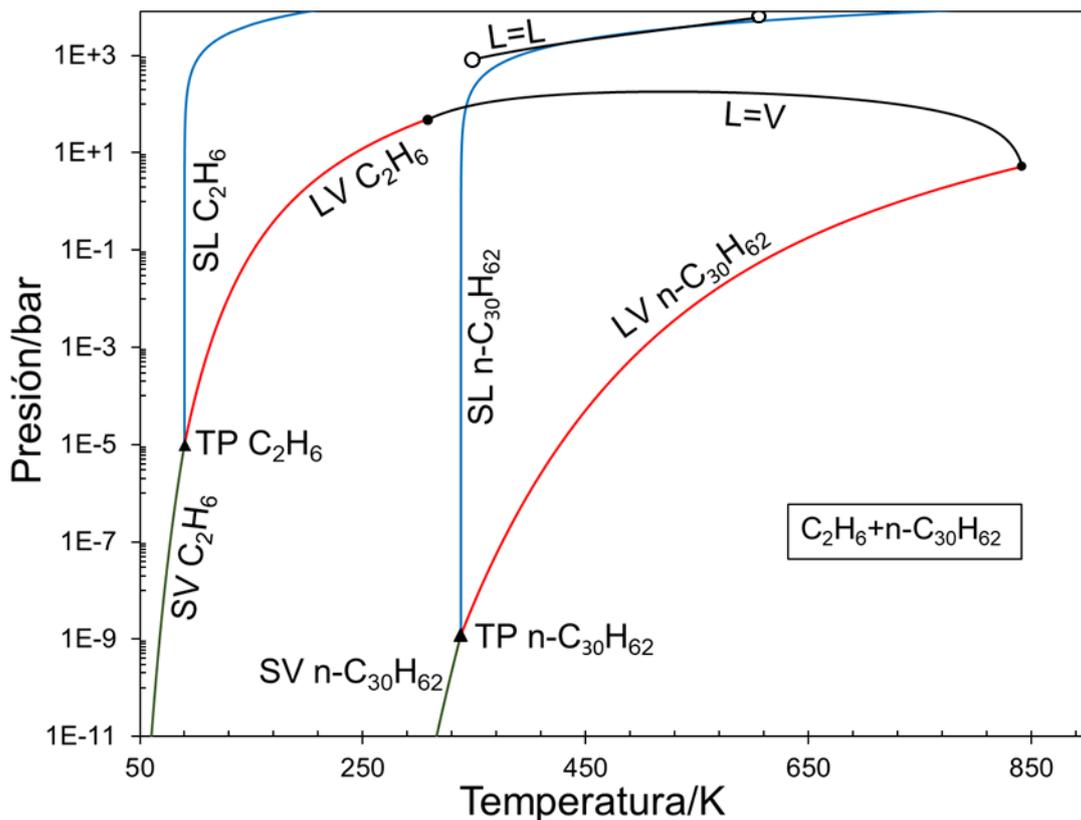


Figura 5.6 Parte del mapa característico del comportamiento de fases computado para el sistema $C_2H_6(1) + n-C_{30}H_{62}(2)$. Proyección P vs T, L=V y L=L (negro). LV (rojo). SL (azul). SV (verde). (●: Punto crítico de componente puro, ▲: Punto triple calculado para el componente puro, ○: Punto crítico terminal (CEP)). Modelo: SS [(Ec. 5.1)] con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.1 y 5.4.

En la Figura 5.7 aparecen cuatro líneas trifásicas (comunes en todos los sistemas previamente mencionados), la curva SILV, que no es posible visualizar en esta figura ya que su trazado está contenido en un estrecho rango de temperatura y de presión, $S_{II}LV$, $S_I S_{II}L$ y $S_I S_{II}V$, junto con la línea $S_{II}L_I L_{II}$ (ver recuadro en la Fig. 5.7). El cálculo de dicha curva fue posible mediante uso del análisis de la tpd, se probaron diferentes composiciones y temperaturas hasta encontrar las coordenadas de un punto de equilibrio del tipo $S_{II}L_I L_{II}$ globalmente estable y con tales coordenadas se dio arranque al método de continuación numérica (NCM) para el trazado de la curva completa.

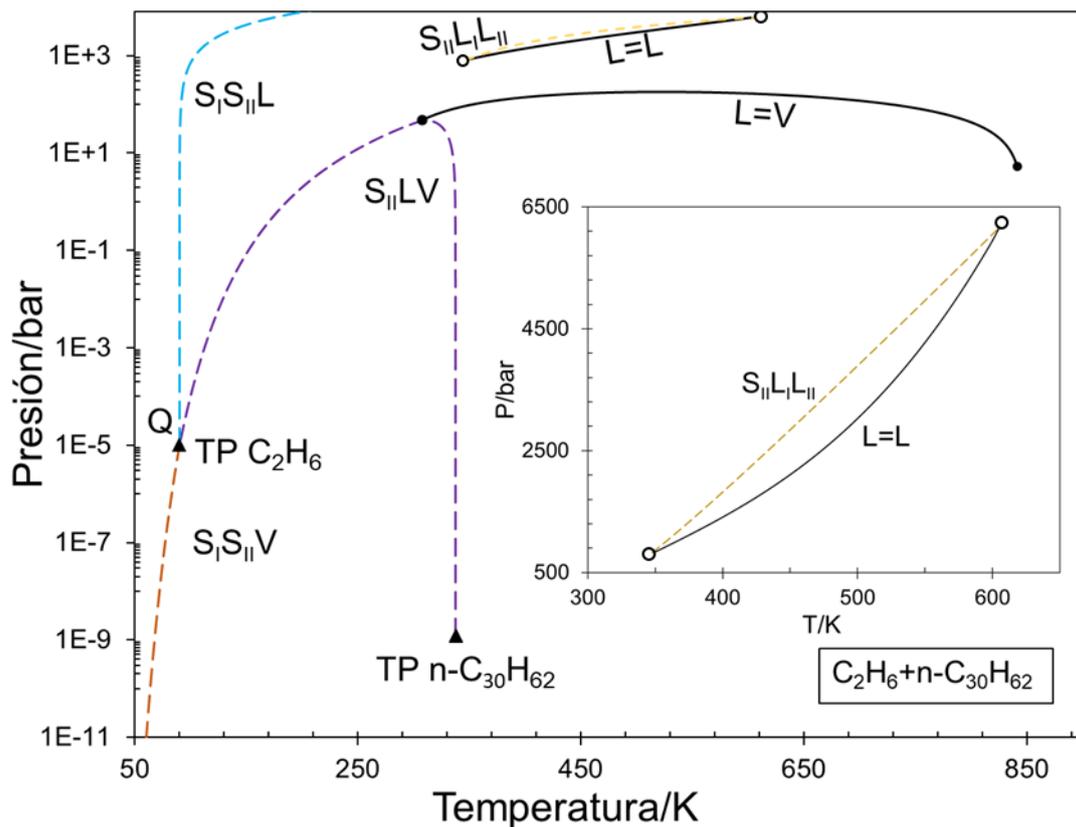


Figure 5.7 Parte del mapa característico del equilibrio de fases computado para el sistema $C_2H_6(1) + n-C_{30}H_{62}(2)$. Proyección P vs T. L=V y L=L (negro). $S_{II}LV$ (guiones violetas). $S_I S_{II}L$ (guiones celestes). $S_{II}L_I L_{II}$ (guiones amarillos). $S_I S_{II}V$ (guiones naranjas). (●: Punto crítico de componente puro, Q: Punto cuádruple calculado, ▲: Punto triple calculado para el componente puro, ○: Punto crítico terminal (CEP)). Modelo: SS [(Ec. 5.1)] con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.1 y 5.4.

crítico binario L=V, que conecta a los puntos críticos de los componentes puros, se ve interrumpido por la línea trifásica $S_{II}LV$ (ver Figura 5.10). Con esta alteración, dos nuevos CEP del tipo $S_{II}+(L=V)$ se hacen presentes en el MCCF y la línea trifásica $S_{II}LV$ se ve dividida en dos tramos diferentes, $S_{II}LIV$ y $S_{II}L_{II}V$ (ver Figura 5.10).

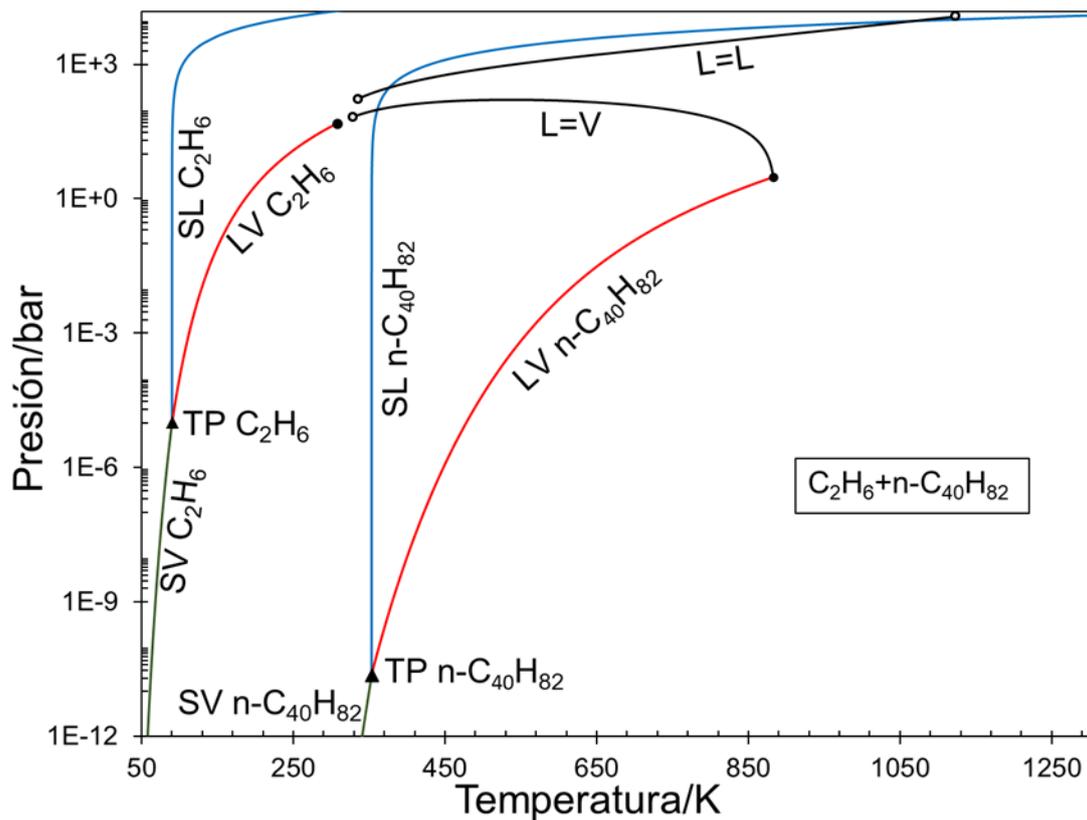


Figura 5.9 Parte del mapa característico del comportamiento de fases computado para el sistema $C_2H_6(1) + n-C_{40}H_{82}(2)$. Líneas de equilibrio bifásico. P vs T. L=V y L=L (negro). LV (rojo). SL (azul). SVE (verde). (●: Punto crítico de componente puro, ▲: Punto triple calculado para el componente puro. ○: Punto crítico terminal (CEP)). Modelo: SS [(Ec. 5.1)] con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.1 y 5.4.

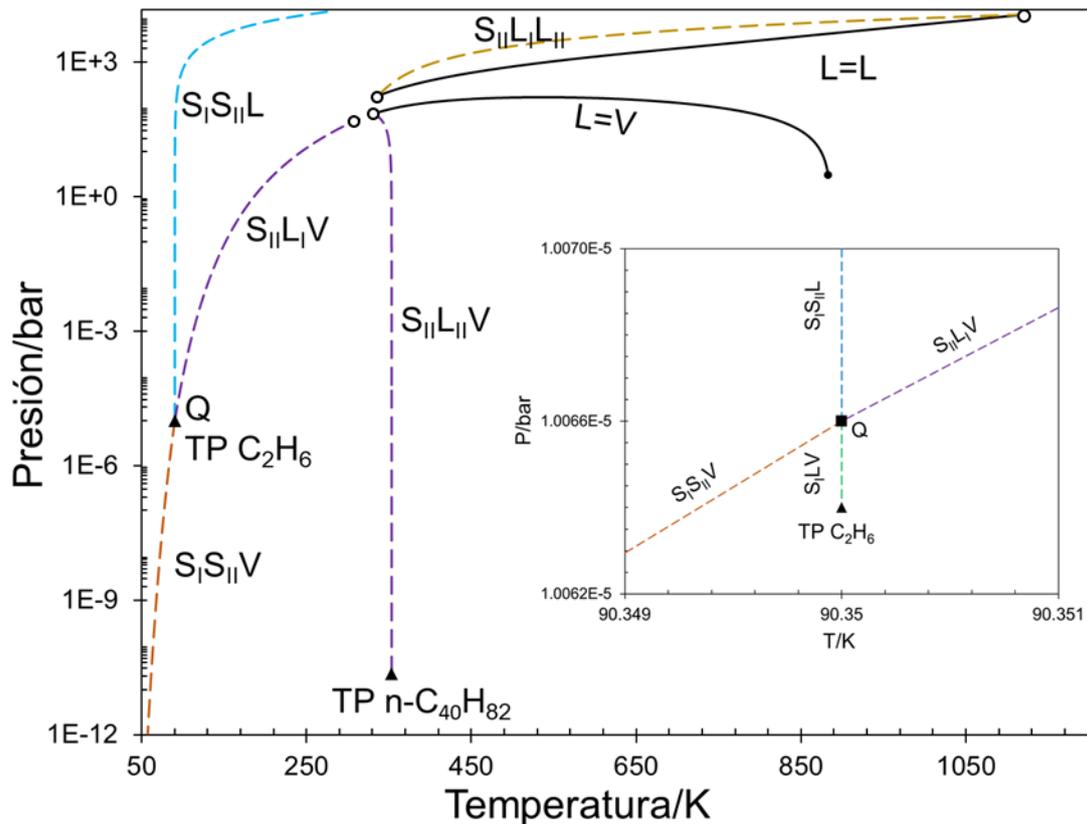


Figure 5.10 Parte del mapa característico del comportamiento de fases computado para el sistema $C_2H_6(1) + n-C_{40}H_{82}(2)$. Proyección P vs T, L=V y L=L (negro). $S_{II}L_I V/S_{II}L_{II} V$ (guiones violetas). $S_I L V$ (guiones verdes). $S_I S_{II} L$ (guiones celestes). $S_{II}L_I L_{II}$ (guiones dorados). $S_I S_{II} V$ (guiones naranjas). (●: Punto crítico de componente puro, Q/■: Puntos cuádruples calculados, ▲: Punto triple calculado para el componente puro. ○: Punto crítico terminal (CEP)). Modelo: SS [Ec. 5.1] con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.1 y 5.4.

Este nuevo tipo de comportamiento de fases ha sido denominado en esta tesis como comportamiento tipo F', debido a su similitud con el del tipo F descrito por Yamamoto et al. [27] para el caso donde se considera la precipitación de compuestos puros a partir de un sistema binario. Para este sistema tipo F', la línea $S_{II}L_{II}V$ fue calculada desde el punto triple de n-tetracontano, esta línea se extiende incrementando su presión, mientras se reduce levemente su temperatura, hasta encontrarse con CEP $S_{II}+(L_{II}=V)$ a 330,4354 K y 69,6935 bar. En el caso de la línea $S_{II}L_I V$, su cálculo se inicializó desde el punto cuádruple (ver el recuadro en la Figura 5.10), desde allí, su trazado crece monótonamente en temperatura y presión hasta encontrarse con el CEP $S_{II}+(L_I=V)$ a 308,6845 K y 49,3092 bar.

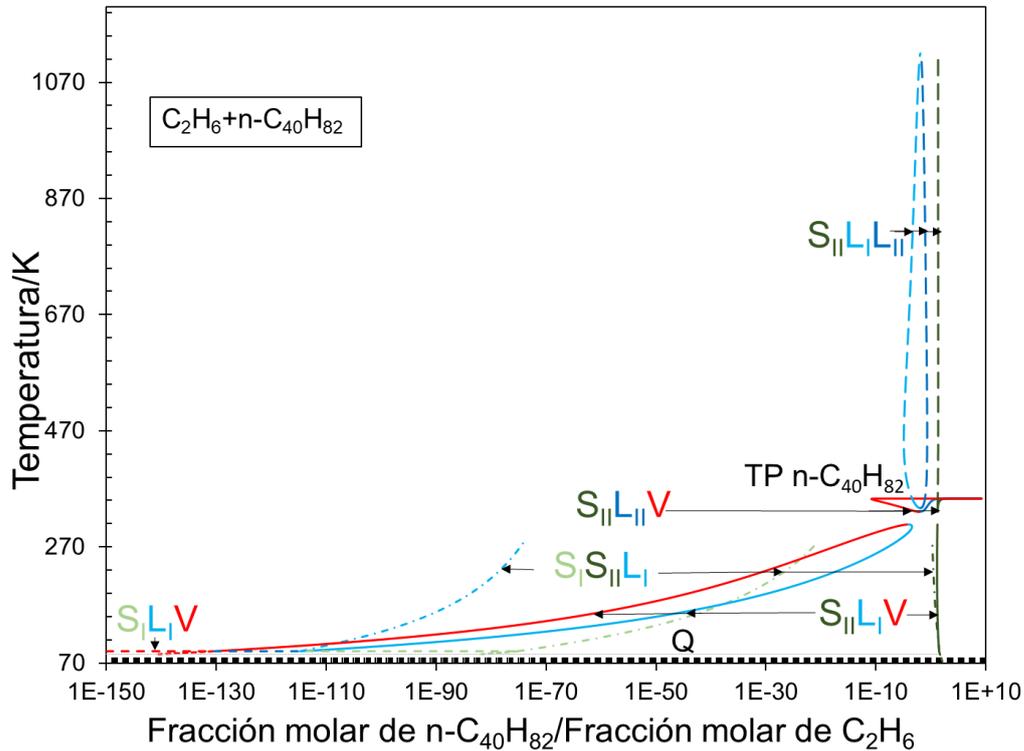


Figura 5.11 Equilibrios trifásicos calculados para el sistema $C_2H_6(1) + n-C_{40}H_{82}(2)$. Proyección involucrando la temperatura y la composición de las fases. Fase líquido I (celestes). Fase líquido II (azul). Fase vapor (rojo). Fase sólido I (verde claro). Fase sólido II (verde oscuro). $S_{II}L_{II}V/S_{II}L_{II}V$ (líneas llenas). $S_{I}LV$ (líneas de guiones). $S_{I}S_{II}L$ (líneas de guiones y puntos). $S_{I}S_{II}V$ (líneas de guiones cortos). $S_{II}L_{I}L_{II}$ (líneas de guiones largos). Temperatura de punto cuádruple (Q) calculada (línea gris punteada). Modelo: SS [(Ec. 5.1)] con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.1 y 5.4.

La Figura 5.11 presenta la proyección que involucra a la temperatura y a la razón de las fracciones molares para las seis líneas trifásicas calculadas. En la Figura 5.11, es interesante ver la variación de la composición de las fases en el equilibrio $S_{II}L_{I}L_{II}$, en donde las dos fases líquidas presentes igualan sus propiedades primero a una temperatura de 336.9744 K y luego a una temperatura de 1119.749 K (puntos críticos). Cabe mencionar que la curva $S_{II}L_{I}L_{II}$, corresponde a una línea de puntos monotéticos, con L_{II} , con composición intermedia entre las composiciones de las fases S_{II} , y L_{I} . Además, la curva $S_{I}S_{II}L_{I}$ es una línea de puntos peritéticos con la fase S_{I} con composición intermedia entre las composiciones de S_{II} y L_{I} .

Con el propósito de resumir la información sobre los principales puntos clave encontrados en los mapas característicos del comportamiento de fases calculados

para la serie homóloga etano (1) + n-alcanos (2), se elaboró un diagrama maestro que presenta la evolución de los puntos invariantes, para todos los sistemas abordados en este estudio exploratorio. En la Figura 5.12, se puede observar una tendencia creciente para la temperatura para los CEP $S_{II}+(L_I=L_{II})$ de alta temperatura a medida que se incrementa el número de átomos de carbono del componente pesado, contrario a lo que ocurre para los CEP de baja temperatura [también del tipo $S_{II}+(L_I=L_{II})$], para los cuales la temperatura disminuye con el aumento del número de carbono. Además, se observó una progresión para el máximo en presión de la curva $S_{II}LV$, a medida que el nivel de asimetría de la mezcla crece, hasta que finalmente tal línea y la línea crítica $L=V$ se interfieren mutuamente quedando esta última dividida en dos partes, como en el caso del sistema C_2H_6 (1) + n- $C_{40}H_{82}$ (2).

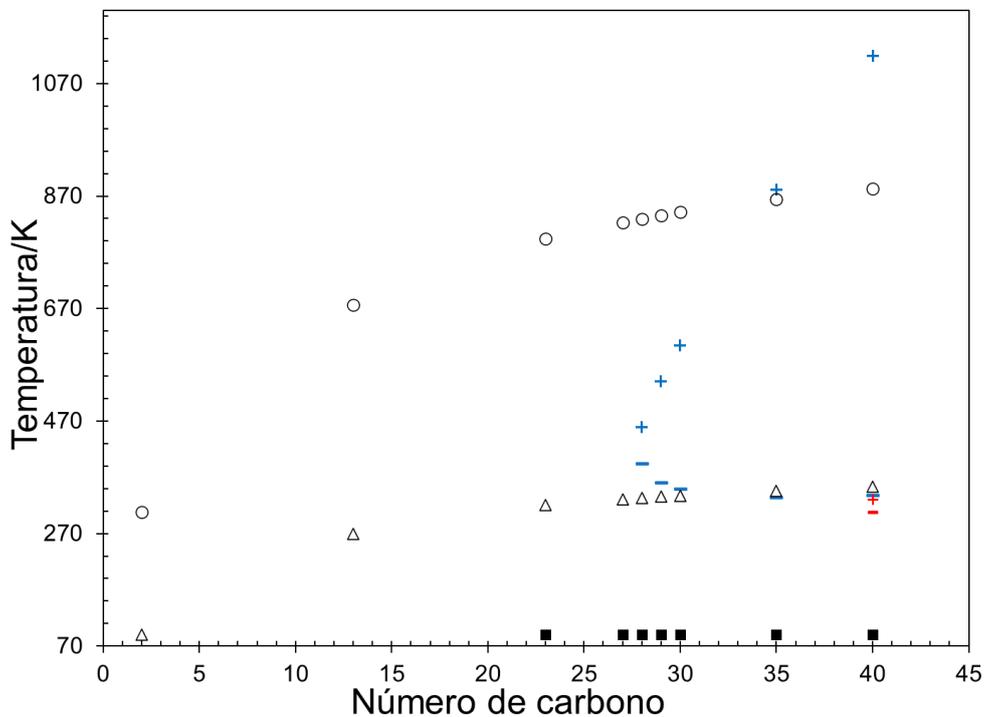


Figura 5.12 Diagrama maestro con los puntos invariantes computados para los sistemas C_2H_6 (1) + n-alcano (2). Δ : Puntos triples de componente puro. \circ : Puntos críticos de componente puro. \blacksquare : Puntos cuádruples. $-$: Puntos críticos terminales baja temperatura [$S+(L=L)$]. $+$: puntos críticos terminales alta temperatura [$S+(L=L)$]. $-$: puntos críticos terminales baja temperatura ($S+L=V$). $+$: puntos críticos terminales alta temperaturas [$S+(L=V)$]. Estudio paramétrico. Modelo: SS [(Ec. 5.1)] con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.1 y 5.4.

5.3. Estudio paramétrico para el enfoque SS según el tipo de mapa característico del comportamiento de fases a nivel fluido.

Con el propósito de analizar más profundamente el comportamiento de fases, observar el desempeño del enfoque SS y evaluar en forma más completa el rendimiento de los algoritmos de cálculo, presentados en el capítulo anterior, se seleccionaron diferentes sistemas binarios del tipo dióxido de carbono + n-alcano (metano, n-octano, n-tridecano y n-eicosano). Tales sistemas exhiben a nivel fluido diferentes tipos de mapas característicos del comportamiento de fases (MCCFs) [104] (tipo I, II, IV y III respectivamente).

Los sistemas binarios elegidos en este estudio, son caracterizados por un conjunto de parámetros para el modelo de solución sólida (SS) y para la RKPR-EoS [105], seleccionada para la descripción de las fases fluidas reales en esta sección. Los parámetros que caracterizan al componente puro en la RKPR-EoS fueron extraídos de la literatura [104] y son reportados en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6 Parámetros de componente puro para la RKPR-EoS [104].

Componente	$a_c / (\text{bar} \cdot \text{l}^2 / \text{mol}^2)$	$b / (\text{l} / \text{mol})$	δ_i	k
CO ₂	3.9809	0.026440	2.509688	2.04173
CH ₄	14.6687	0.075559	1.904346	2.09604
n-C ₈ H ₁₈	41.5046	0.145042	2.633607	2.67573
n-C ₁₃ H ₂₈	89.5311	0.541046	3.316538	3.25130
n-C ₂₀ H ₄₂	171.8450	0.380561	3.842323	4.01140

Los parámetros C_1 , C_2 y C_3 , utilizados en la Ecuación (3.35) del modelo SS, se ajustaron en este trabajo a datos de las curvas de fusión experimentales para cada componente puro (CO₂ [106], metano [85], n-octano [107], n-tridecano [108] y n-eicosano [86]). Mientras que los valores para el Δv^{S-L} fueron obtenidos haciendo uso de la información disponible en la base de datos DiPPR [77] para la temperatura de

puntos triples de los componentes puros y su densidad en estado sólido a dicha temperatura. Todos los valores de los parámetros de componente puro del SS se presentan en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7 Parámetros de componente puro para el modelo SS de la Ecuación (3.35).

Comp.	$T_{tp}^1/(K)$	$P_{tp}^2/(\text{bar})$	$\Delta v^{S-L}/(l/mol)$	$C_1/(\text{bar})$	$C_2/(\text{bar})$	$C_3/(\text{bar})$
CO ₂	216.58	5.17400516	-0.008774178	-10173.4182	77690.4434	-92921.8623
CH ₄	90.6941	0.11855387	-0.002477583	-3582.1946	0	-2270.89865
n-C ₈ H ₁₈	216.38	2.39746E-05	-0.019679662	-10085.8094	0	-17235.4665
n-C ₁₃ H ₂₈	267.76	2.924602E-6	-0.039135564	-1029.7745	0	-7731.94339
n-C ₂₀ H ₄₂	309.58	6.62685E-08	-0.014343419	-11688.9617	34047.5683	-70535.1757

¹DiPPR 801 [77].² Presión de equilibrio líquido-vapor para el componente puro a la temperatura del punto triple T_{tp} predicha por la RKPR-EoS.

Las reglas de mezclado utilizadas para la solución fluida real son las reglas cúbicas en fracción molar (CMR) y los valores de los parámetros de interacción fueron tomados de la literatura [104]. En este estudio paramétrico, que también es exploratorio, se optó por utilizar las mismas reglas de mezclado y valores de los parámetros de interacción para la solución hipotética (HLS-EoS) y para la solución fluida real (RF-EoS). Los valores de los parámetros de interacción utilizados se muestran en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8 Parámetros de interacción para las CMR en la RKPR-EoS [104] (RF-EoS y HLS-EoS) para sistemas CO₂ + n-alcano.

		Sistema			
		CH ₄ (1) + n-CO ₂ (2)	CO ₂ (1) + n-C ₈ H ₁₈ (2)	CO ₂ (1) + n-C ₁₃ H ₂₆ (2)	CO ₂ (1) + n-C ₂₀ H ₄₂ (2)
Parámetros de interacción	k_{112}^{inf}	0.10795	0.20995	0.22924	0.27139
	k_{122}^{inf}	0.02070	0.54902	0.51408	0.32758
	k'_{112}	-0.02720	-0.18521	-0.22652	-0.31299
	k'_{122}	0.00016	-0.59344	-0.67716	-0.83642
	l_{112}	0.00732	0.00013	0.06752	0.09198
	l_{122}	-0.03829	0.03503	0.03952	0.05224
	$T^*_{112}/(K)$	321.14	250.80	222.24	141.65
	$T^*_{122}/(K)$	1475.42	980.64	799.39	1879.65

Definidos todos los parámetros requeridos para la representación de los sistemas binarios, se procedió a computar los equilibrios y elaborar los nuevos mapas característicos del comportamiento de fases que consideran la aparición de soluciones sólidas por medio del enfoque de SS, empleando los algoritmos descritos en el Capítulo 4 de la presente tesis. Los resultados obtenidos para cada sistema se presentan a continuación. Cabe hacer notar que los valores reportados para los parámetros de la RKPR-EoS en las Tablas 5.6 y 5.8 implican una excelente calidad de reproducción del equilibrio multifásico binario de estos sistemas en ausencia de fases sólidas.

5.3.1. Tipo I (CO₂+CH₄)

Para estudiar la incidencia generada por la aparición de fases sólidas en un sistema binario que presenta el comportamiento de fases fluidas del tipo I, según la clasificación de Scott y Van Konynenburg [25], se seleccionó al sistema binario metano(1) + dióxido de carbono (2). Similar a como se realizó en la sección anterior, el mapa característico del comportamiento de fases (MCCF) se presenta en dos diagramas separados, para evitar la superposición de curvas y facilitarle al lector la visualización de los resultados.

La Figura 5.13 muestra las líneas de equilibrio bifásico pertenecientes al MCCF y la línea crítica binaria que conecta los dos puntos críticos de los componentes puros, L=V, característica de un sistema binario con asimetría baja entre componentes.

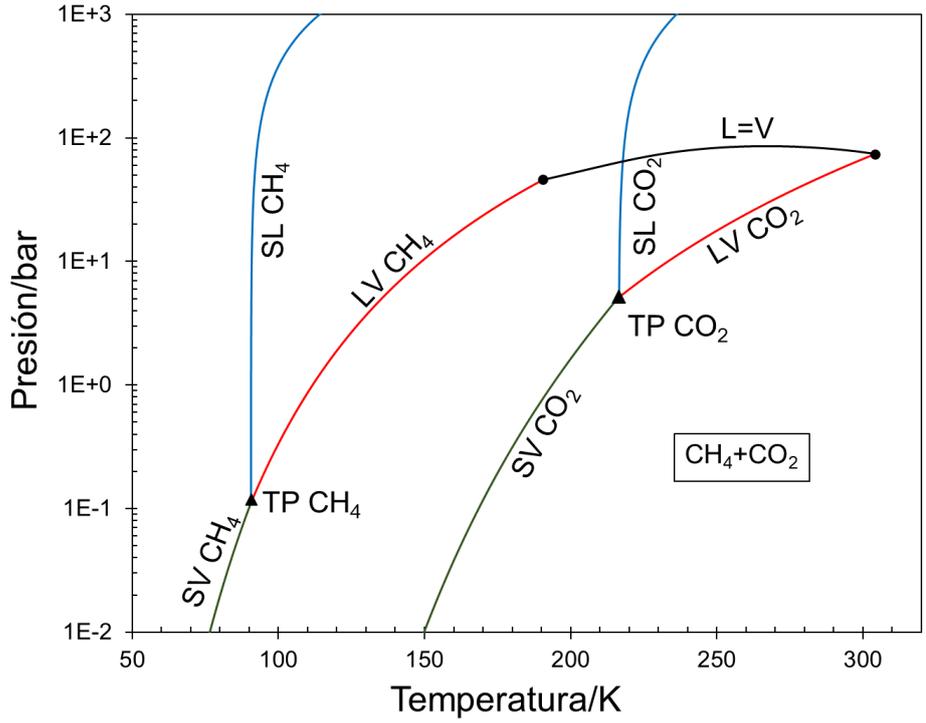


Figura 5.13 Parte del mapa característico del comportamiento de fases computado para el sistema CH_4 (1) + CO_2 (2). Proyección P vs T. L=V (negro). LV (rojo). SL (azul). SV (verde). (●: Punto crítico de componente puro, ▲: Punto triple calculado para el componente puro). Modelo: SS [(Ec. 3.35)] con RKPR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.6 a 5.8.

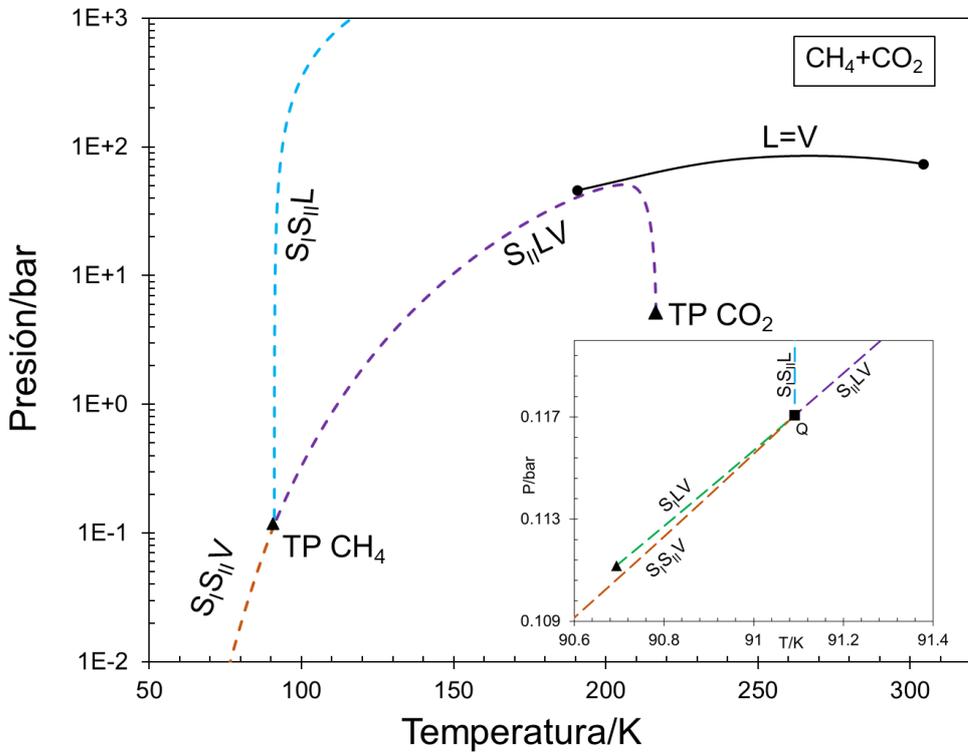


Figura 5.14 Parte del mapa característico del comportamiento de fases computado para el sistema CO_2 (1) + CH_4 (2). Proyección P vs T. L=V (negro). $S_{II}LV$ (guiones violetas). S_{ILV} (guiones verdes). S_{IIL} (guiones celestes). S_{IIV} (guiones naranjas). (●: Punto crítico de componente puro, ■: Punto cuádruple calculado, ▲: Punto triple calculado para el componente puro). Modelo: SS [(Ec. 3.35)] con RKPR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.6 a 5.8.

En la Figura 5.14 se muestran las cuatro curvas de equilibrio trifásico que fueron calculadas para el sistema y la línea crítica $L=V$, que puede usarse como referencia respecto a la Figura 5.13. Inicialmente, se computó la curva $S_{II}LV$, que parte del punto triple del dióxido de carbono, presentando un máximo en presión cercana, pero de menor presión, que la curva crítica $L=V$ a la temperatura del máximo mencionado, y finalizando en el punto cuádruple (Q) exhibido por el sistema (ver recuadro de la Figura 5.14). Desde el punto triple del metano puro, fue posible computar a la curva $S_I LV$ la cual se extiende en estrechos rangos de presión y de temperatura hasta terminar en el punto cuádruple del sistema. Las líneas $S_I S_{II} L$ y $S_I S_{II} V$ fueron calculadas desde Q y se extienden a hacia la zona de alta presión presentando baja variación en temperatura en el caso de la $S_I S_{II} L$, y hacia la zona de baja presión y baja temperatura, en el caso de la $S_I S_{II} V$. El MCCF presentado por el sistema CH_4 (1) + CO_2 (2) presenta una concordancia cualitativa en el plano P vs. T con el comportamiento del tipo A (Figura 2.5, Capítulo 2), según la clasificación de Yamamoto et al. [27], que recordemos que sólo considera la posibilidad de la aparición de fases sólidas puras.

En las Figuras 5.15 y 5.16 las proyecciones de las cuatro líneas trifásicas calculadas son presentadas en los planos Presión-razón de las fracciones molares para cada fase, y Presión-Densidad. En la Figura 5.15 se observa una línea de puntos peritéticos, la $S_I S_{II} L$, donde la composición de la fase S_I es intermedia entre las composiciones de las fases S_{II} y L. Este comportamiento es inaccesible por el modelo cuando se supone precipitación en estado de pureza.

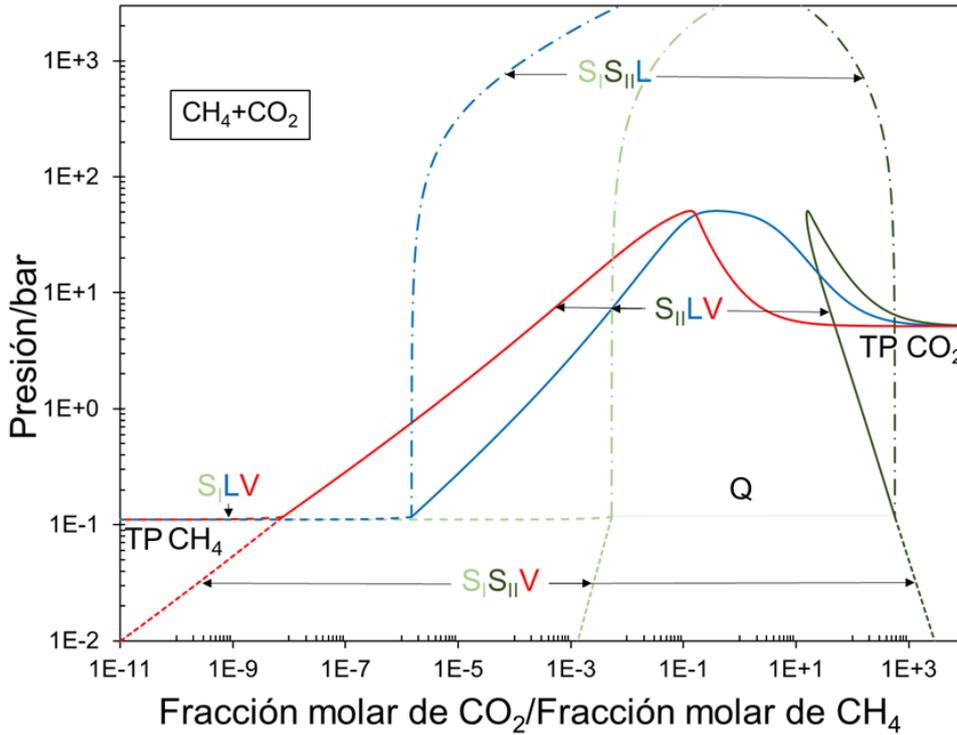


Figura 5.15 Equilibrios trifásicos calculados para el sistema CH₄ (1) + CO₂ (2). Proyección involucrando la presión y la composición de las fases. Fase líquido (azul). Fase vapor (rojo). Fase sólido I (verde claro). Fase sólido II (verde). S_{II}LV (líneas llenas). S_ILV (líneas de guiones). S_IS_{II}L (líneas de guiones y puntos). S_IS_{II}V (líneas de guiones cortos). Presión de punto cuádruple (Q) calculada (línea gris punteada). Modelo: SS [(Ec. 3.35)] con RKPR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.6 a 5.8.

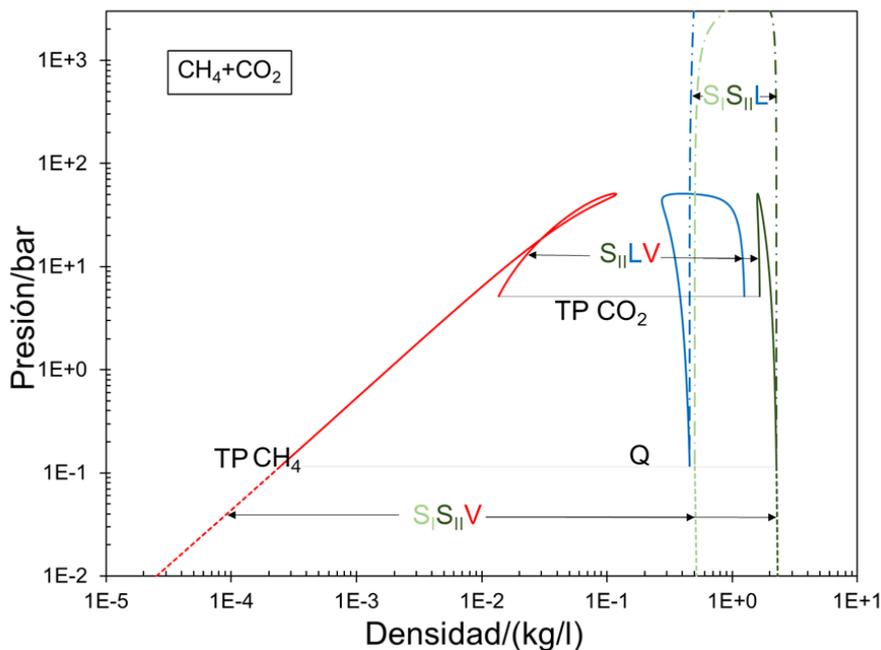


Figura 5.16 Equilibrios trifásicos calculados para el sistema CO₂(1) + CH₄(2). Proyección involucrando la presión y la densidad de las fases. Fase líquido (azul). Fase vapor (rojo). Fase sólido I (verde claro). Fase sólido II (verde). S_{II}LV (líneas llenas). S_ILV (líneas de guiones). S_IS_{II}L (líneas de guiones y puntos). S_IS_{II}V (líneas de guiones cortos). Presión de punto cuádruple (Q) calculada (línea gris punteada). Temperatura de punto triple calculada (línea negra punteada). Modelo: SS [(Ec. 3.35)] con RKPR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.6 a 5.8.

5.3.2. Tipo II ($\text{CO}_2 + n\text{-C}_8\text{H}_{18}$)

El estudio de las alteraciones topológicas generadas en un diagrama de fases del tipo II [25] por la consideración de la aparición de fases sólidas, fue llevado a cabo a partir del estudio del sistema binario dióxido de carbono (1) + n-octano (2). En la Figura 5.17 se presentan las líneas de equilibrio bifásico y las líneas críticas L=L y L=V, pertenecientes al MCCF. De la Figura 5.17, es interesante observar la aparición de una curva crítica líquido=líquido (L=L) y la superposición que se presenta entre las curvas de fusión de cada componente puro en el sistema, dado que ambos componentes poseen una temperatura de punto triple similar (ver Tabla 5.5).

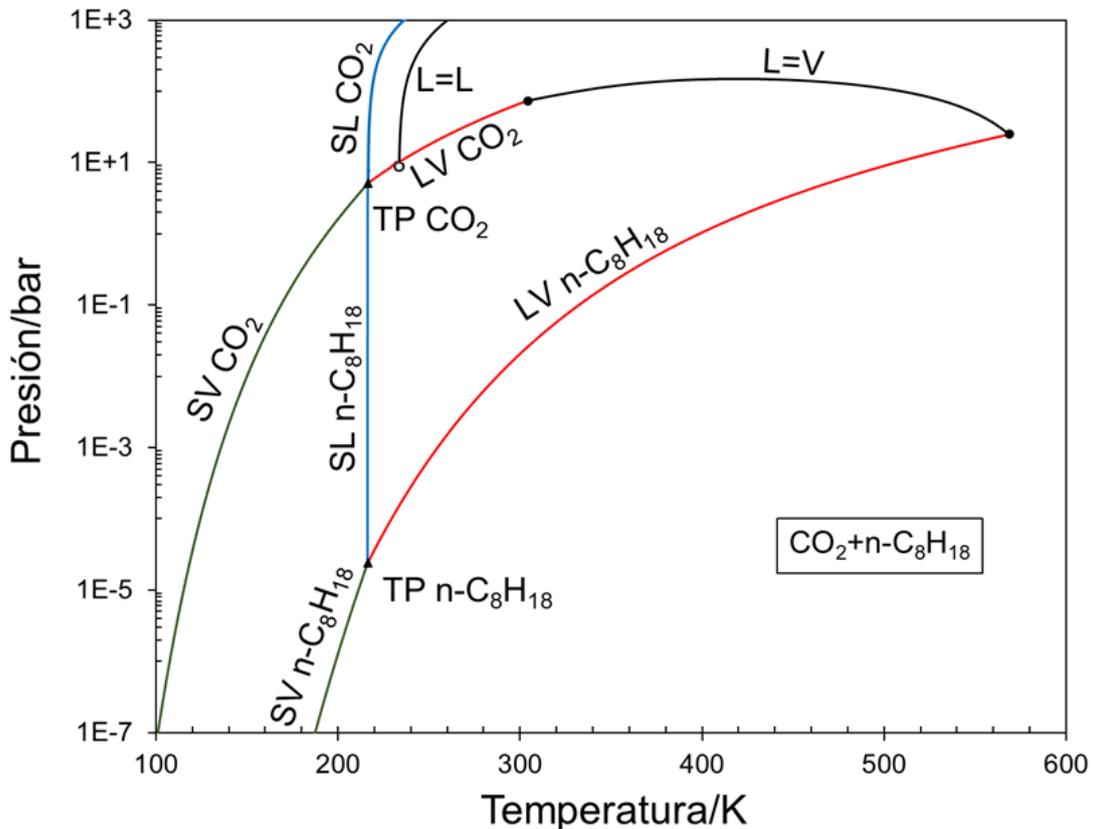


Figura 5.17 Parte del mapa característico del comportamiento de fases computado para el sistema CO_2 (1) + $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ (2). Proyección P vs T, L=V y L=L (negro). LV (rojo). SL (azul). SV (verde). ●: Punto crítico de componente puro, ▲: Punto triple calculado para el componente puro. ○: Punto crítico terminal (CEP). Modelo: SS [(Ec. 3.35)] con RKPR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.6 a 5.8.

La Figura 5.18 presenta las siete curvas de equilibrio trifásico calculadas para el sistema junto con dos puntos cuádruples, encontrados a condiciones de temperatura y presión cercanas entre sí (ver recuadro de la Figura 5.18). En el primer punto cuádruple Q_I ($S_I L_I L_{II} V$), convergen las líneas de equilibrio trifásico $S_I L_I V$ (computada desde el punto triple del dióxido de carbono), la $L_I L_{II} V$ (calculada desde un CEP $L=L_V$), la $S_I L_I L_{II}$, en la cual una fase sólida rica en dióxido de carbono se encuentra en equilibrio con dos fases líquidas, la misma fue calculada desde el Q_I y su trazado se extiende hacia la zona de alta presión presentando una baja variación en temperatura. Finalmente, la curva $S_I L_{II} V$ conecta al Q_I con el segundo punto cuádruple Q_{II} ($S_{II} L_{II} V$), computado a temperatura y presión ligeramente menor.

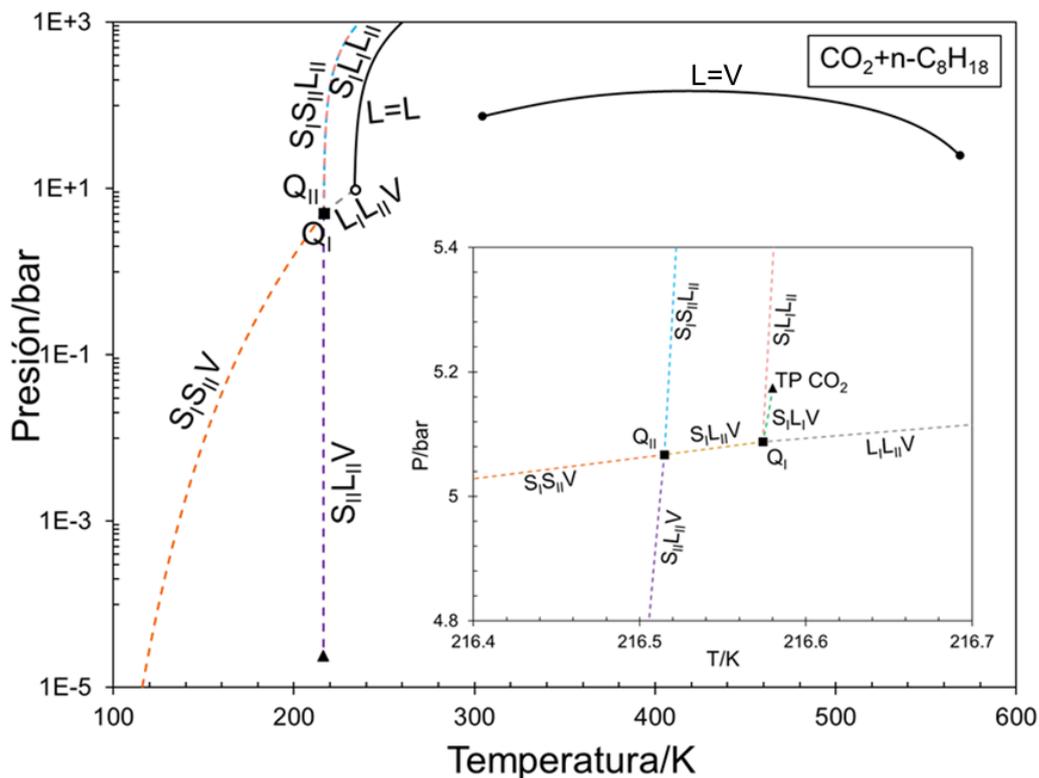


Figura 5.18 Parte del mapa característico del comportamiento de fases computado para el sistema CO_2 (1) + $n-C_8H_{18}$ (2). Proyección P vs T, $L=L_V$ y $L=L$ (negro). $S_I L_I L_{II} V$ (guiones violetas). $S_I L_I V$ (guiones verdes). $S_I L_I L_{II}$ (guiones amarillos). $S_I L_I L_{II}$ (guiones celestes). $S_I L_I L_{II}$ (guiones rosas). $L_I L_{II} V$ (guiones grises). $S_I S_{II} V$ (guiones naranjas). (●: Punto crítico de componente puro, Q/■: Puntos cuádruples calculados, ▲: Punto triple calculado para el componente puro. ○: Punto crítico terminal (CEP)). Modelo: SS [(Ec. 3.35)] con RKPR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.6 a 5.8.

El punto Q_{II} se ubica en la intersección de la curva $S_{II}L_{II}V$, computada desde el punto triple del n-octano, y la curva $S_I L_{II} V$. Desde dicha intersección, se logró calcular la curva trifásica $S_I S_{II} L_{II}$, la cual se extiende indefinidamente hasta altas presiones sin cruzarse con la $S_I L_I L_{II}$. Por último, la curva $S_I S_{II} V$ fue calculada desde Q_{II} hacia la zona de baja temperatura y baja presión. El MCCF computado para este sistema es compatible, cualitativamente, con el tipo C según la clasificación de Yamamoto et al. [27] (ver Figura 2.7, Capítulo 2) que considera únicamente la aparición de fases sólidas puras.

En la Figura 5.19 se presenta la proyección de las siete líneas trifásicas calculadas en el plano Presión-razón de fracciones molares. En dicha proyección, puede verse un cruce entre las fases sólido II y líquido II sobre la $S_{II}L_{II}V$ a 0.0171 bar, para presiones inferiores a ese valor, la fase más rica en el componente pesado es la sólido II y para presiones superiores a tal punto, hasta el Q_{II} , la fase más rica en n-octano es la fase líquido II. Dada la cercanía entre los puntos cuádruple calculados, no es posible distinguirlos en la Figura 5.19. Aunque no es posible visualizarlo en la Figura 5.19, los resultados numéricos indican que a lo largo de la curva de equilibrio $S_I L_I L_{II}$ se tiene como fase de composición intermedia a la fase líquido I, es decir que se tienen puntos monotéticos; mientras que, a lo largo del equilibrio $S_I S_{II} L_{II}$, desde Q_{II} y hasta cerca de los 1000 bar de presión, la fase de composición intermedia es S_{II} (Puntos peritéticos), para presiones superiores a la mencionada, a lo largo de la $S_I S_{II} L_{II}$, la fase de composición intermedia es la fase líquido II (puntos monotéticos).

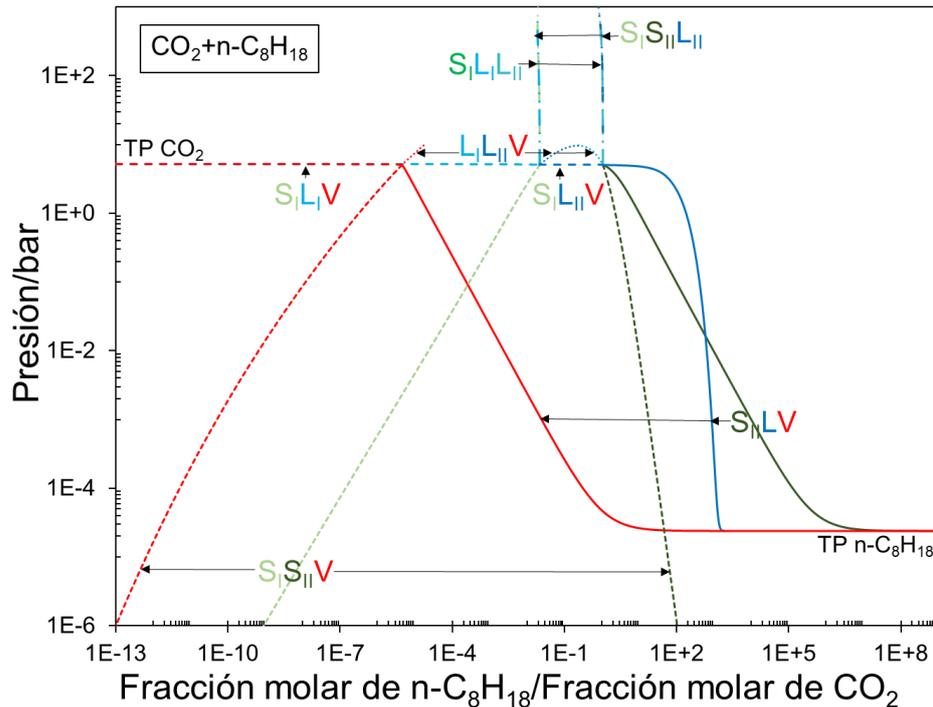


Figura 5.19 Equilibrios trifásicos calculados para el sistema CO_2 (1) + $\text{n-C}_8\text{H}_{18}$ (2). Proyección involucrando la presión y la composición de las fases. Fase líquido I (celeste). Fase líquido II (azul/verde azul en $\text{S}_I\text{L}_I\text{L}_{II}$). Fase vapor (rojo). Fase sólido I (verde claro/verde en $\text{S}_I\text{L}_I\text{L}_{II}$). Fase sólido II (verde oscuro). $\text{S}_{II}\text{L}_{II}\text{V}$ (líneas llenas). $\text{S}_I\text{L}_I\text{V}/\text{S}_I\text{L}_{II}\text{V}$ (líneas de guiones). $\text{S}_I\text{S}_{II}\text{L}_{II}$ (líneas de guiones y puntos). $\text{L}_I\text{L}_{II}\text{VE}$ (líneas punteadas). $\text{S}_I\text{S}_{II}\text{VE}$ (líneas de guiones cortos). $\text{S}_I\text{L}_I\text{L}_{II}$ (líneas de guion y dos puntos). Modelo: SS [(Ec. 3.35)] con RKPR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.6 a 5.8.

La Figura 5.20 presenta la proyección en el plano Presión-Densidad, de las curvas de equilibrio trifásico calculadas para el sistema dióxido de carbono + n-octano. Dada la gran complejidad del diagrama, debido a la diferencia de escala en la que se encuentran las densidades de algunas fases presentes en los equilibrios calculados, se presenta en la Figura 5.21 a la misma proyección, pero en un rango más acotado de densidad y presión, con el propósito de identificar fácilmente a las fases involucradas en los equilibrios tetrafásicos (puntos cuádruples). Las fases tipo vapor no aparecen en la Figura 5.21 porque la misma se limita a la región de alta densidad.

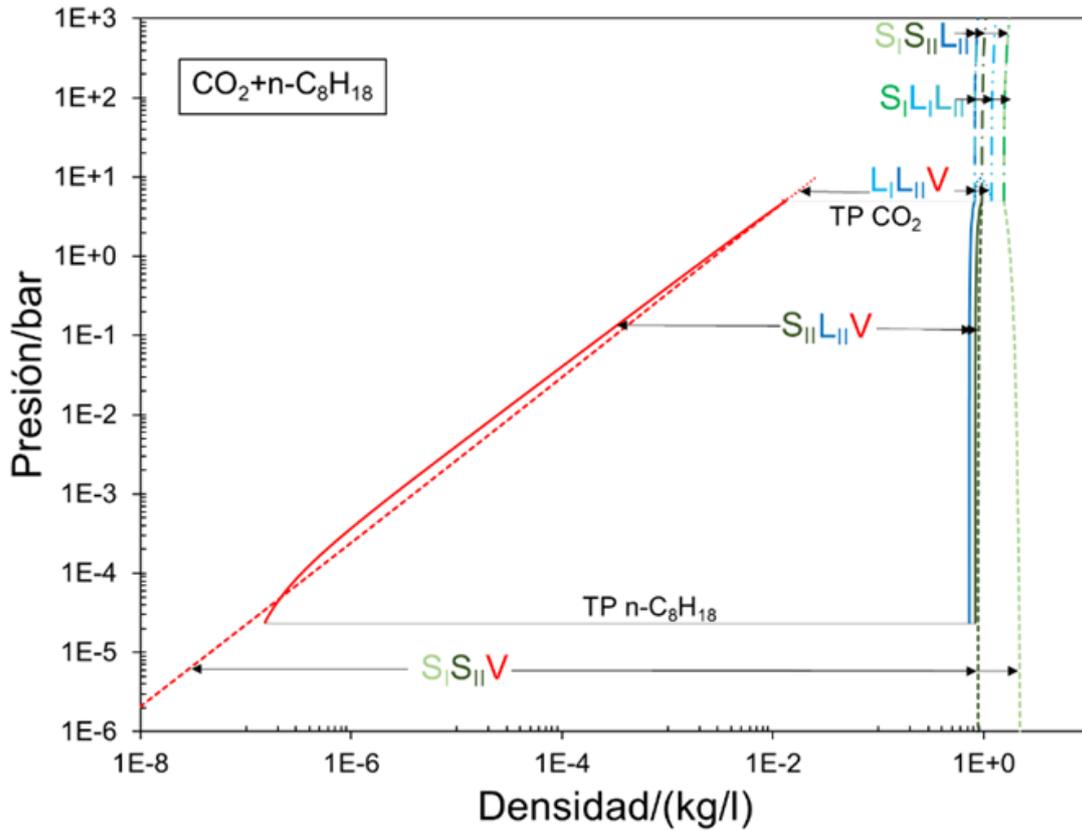


Figura 5.20 Equilibrios trifásicos calculados para el sistema $\text{CO}_2(1) + \text{n-C}_8\text{H}_{18}(2)$. Proyección involucrando la presión y la densidad de las fases. Fase líquido I (celeste). Fase líquido II (azul/verde azul en $\text{S}_I\text{L}_I\text{L}_{II}$). Fase vapor (rojo). Fase sólido I (verde claro/verde en $\text{S}_I\text{L}_I\text{L}_{II}$). Fase sólido II (verde oscuro). $\text{S}_{II}\text{L}_{II}\text{V}$ (líneas llenas). $\text{S}_I\text{L}_I\text{V}/\text{S}_I\text{L}_{II}\text{V}$ (líneas de guiones). $\text{S}_I\text{S}_{II}\text{L}_{II}$ (líneas de guiones y puntos). $\text{L}_I\text{L}_{II}\text{VE}$ (líneas punteadas). $\text{S}_I\text{S}_{II}\text{V}$ (líneas de guiones cortos). $\text{S}_I\text{L}_I\text{L}_{II}$ (líneas de guion y dos puntos). Presión de punto triple TP calculada (línea negra punteada). Modelo: SS [(Ec. 3.35)] con RKPR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.6 a 5.8.

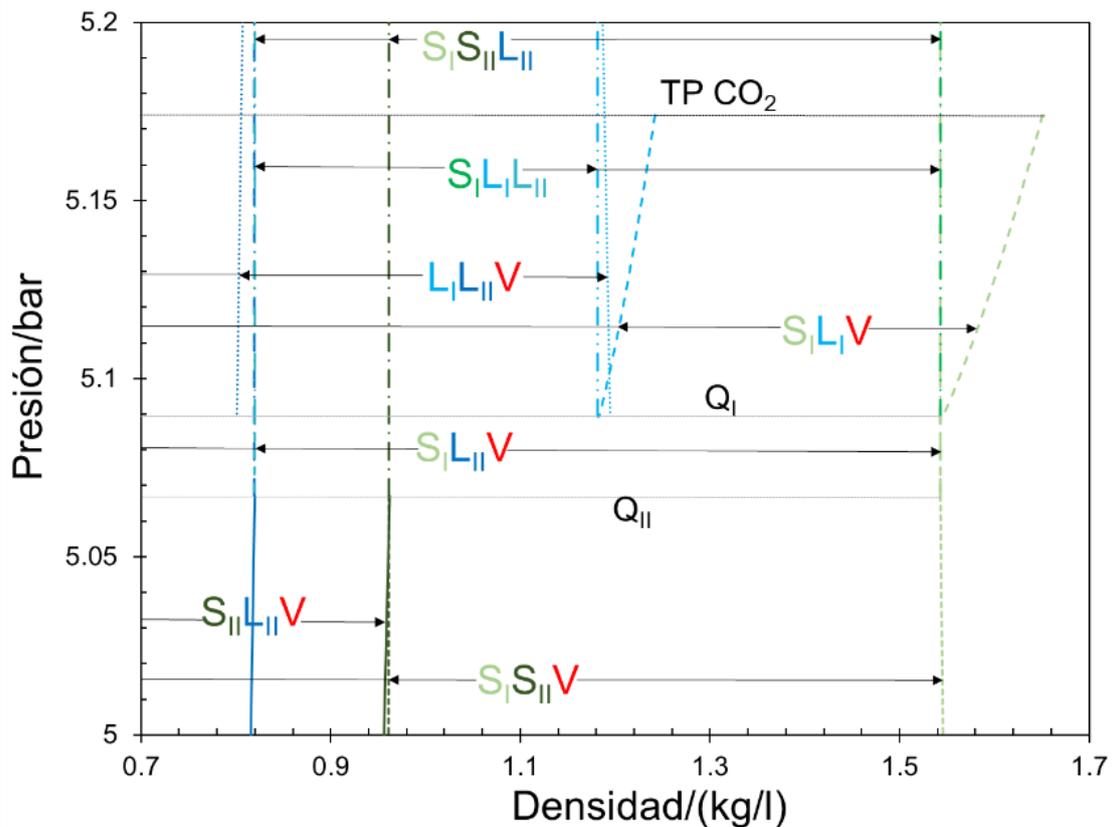


Figura 5.21 Equilibrios trifásicos calculados para el sistema CO_2 (1) + $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ (2). Proyección involucrando la presión y las densidades de las fases. Fase líquido I (celeste). Fase líquido II (azul/verde azul en $S_1L_1L_{11}$). Fase vapor (rojo). Fase sólido I (verde claro/verde en $S_1L_1L_{11}$). Fase sólido II (verde oscuro). $S_{11}L_{11}V$ (líneas llenas). $S_1L_1V/S_{11}L_{11}V$ (líneas de guiones). $S_1S_{11}L_{11}$ (líneas de guiones y dos puntos). $L_1L_{11}V$ (líneas punteadas). $S_1S_{11}V$ (líneas de guiones cortos). $S_1L_1L_{11}$ (líneas de guion y dos puntos). Presión de punto cuádruple calculada (línea gris punteada). Presión de punto triple calculada (línea negra punteada). Modelo: SS [(Ec. 3.35)] con RKPR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.6 a 5.8.

5.3.3. Tipo III ($\text{CO}_2+n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$)

En esta sección se muestran los resultados obtenidos del cómputo del equilibrio de fases para el sistema binario dióxido de carbono (1) + n -eicosano (2). Este sistema presenta un comportamiento del tipo III [25] a nivel fluido y un comportamiento cualitativo comparable con el del tipo E según este modelo, discutido por Yamamoto et al. [27]. En la Figura 5.22 se muestran las líneas de equilibrio bifásico y las líneas críticas y en la Figura 5.23 el punto cuádruple $S_{11}L_1L_{11}V$ (Q_{II}), resultado de la intersección de la línea LLV con la línea trifásica la $S_{11}L_{11}V$, originaria del punto triple del componente pesado (ver Figura 5.23).

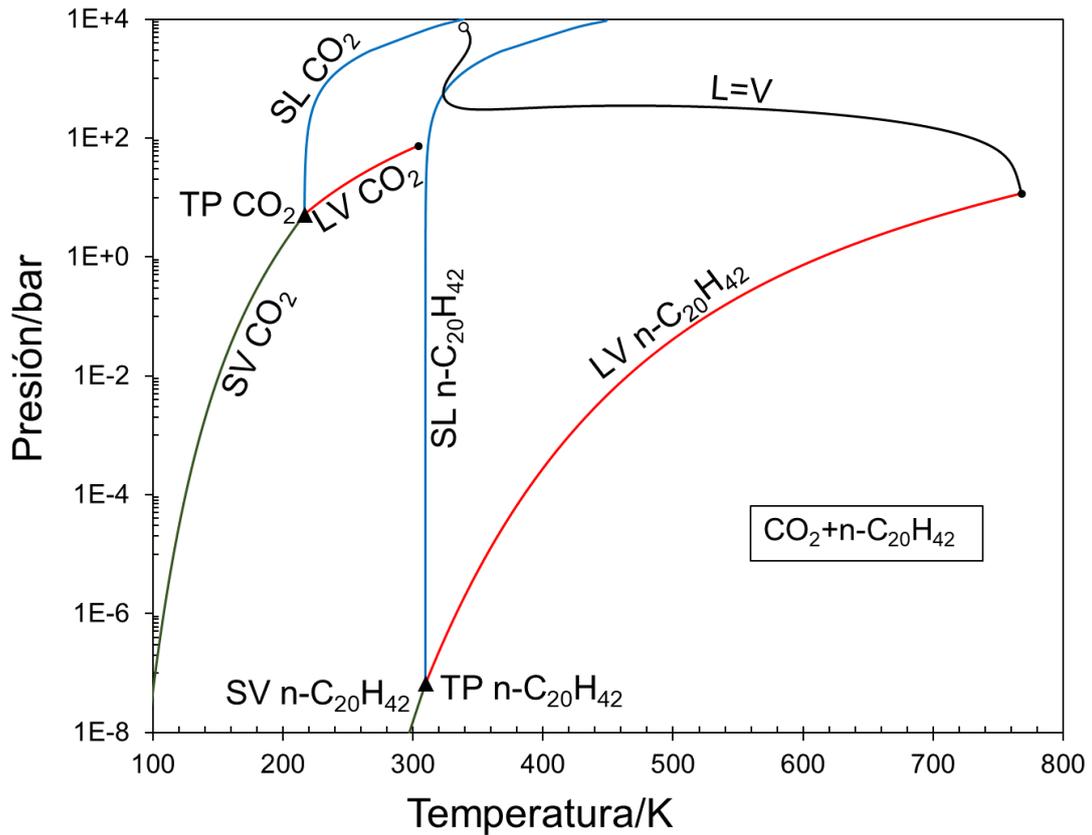


Figura 5.22 Parte del mapa característico del comportamiento de fases computado para el sistema CO_2 (1) + $n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$ (2). Proyección P vs T. L=V (negro). LVE (rojo). SLE (azul). SVE (verde). (●: Punto crítico de componente puro, ▲: Punto triple calculado para el componente puro. ○: Punto crítico terminal (CEP)). Modelo: SS [(Ec. 3.35)] con RKPR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.6 a 5.8.

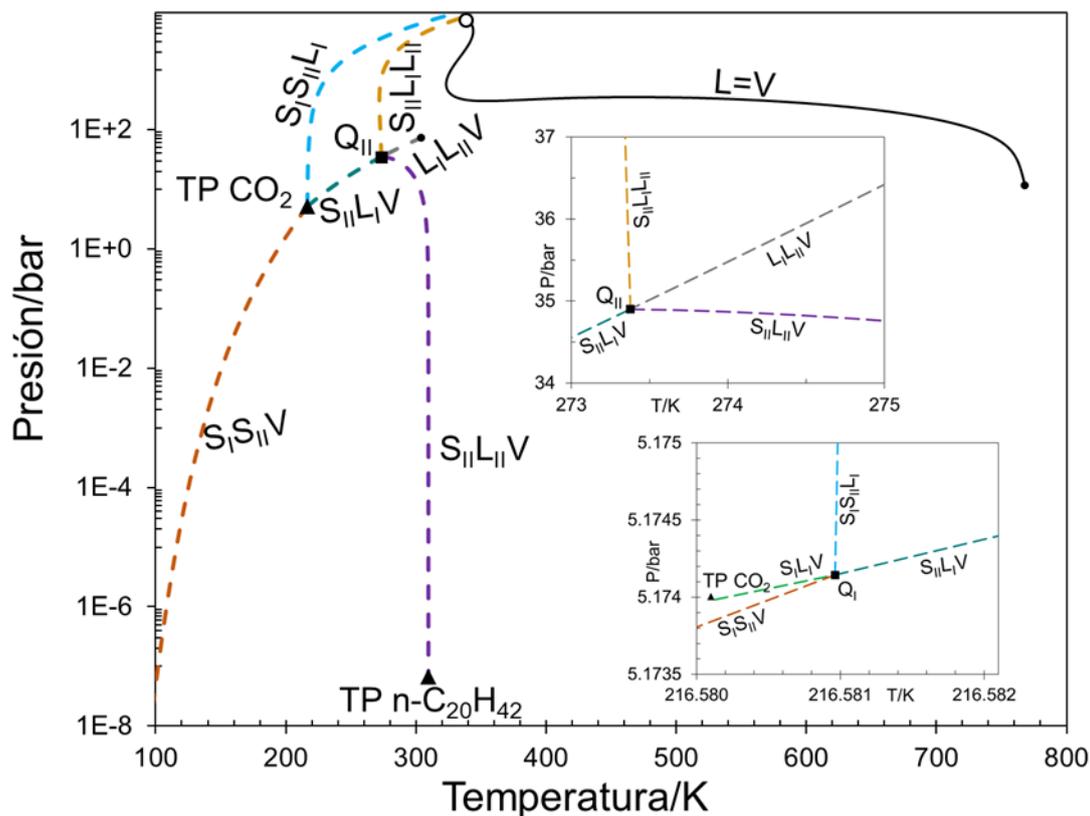


Figura 5.23 Parte del mapa característico del comportamiento de fases computado para el sistema CO_2 (1) + $\text{n-C}_{20}\text{H}_{42}$ (2). Proyección P vs T. L=V (negro). $\text{S}_{\text{II}}\text{L}_{\text{II}}\text{V}$ (guiones violetas). $\text{S}_{\text{II}}\text{L}_{\text{I}}\text{V}$ (guiones verdes azul). $\text{S}_{\text{I}}\text{L}_{\text{I}}\text{V}$ (guiones verdes). $\text{S}_{\text{I}}\text{S}_{\text{II}}\text{L}_{\text{I}}$ (guiones celestes). $\text{S}_{\text{II}}\text{L}_{\text{I}}\text{L}_{\text{II}}$ (guiones amarillos). $\text{L}_{\text{I}}\text{L}_{\text{II}}\text{V}$ (guiones grises). $\text{S}_{\text{I}}\text{S}_{\text{II}}\text{V}$ (guiones naranjas). (●): Punto crítico de componente puro, Q/■: Puntos cuádruples calculados, ▲: Punto triple calculado para el componente puro. ○: Punto crítico terminal (CEP). Modelo: SS [(Ec. 3.35)] con RKPR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.6 a 5.8.

Desde el Q_{II} (Figura 5.23) fue posible computar otras dos curvas de equilibrio trifásico, la $\text{S}_{\text{II}}\text{L}_{\text{I}}\text{L}_{\text{II}}$ y la $\text{S}_{\text{II}}\text{L}_{\text{I}}\text{V}$. El trazado de la curva $\text{S}_{\text{II}}\text{L}_{\text{I}}\text{L}_{\text{II}}$ se extiende a la zona de alta presión hasta finalizar en un punto CEP; mientras que, para la $\text{S}_{\text{II}}\text{L}_{\text{I}}\text{V}$ su trazado se calculó desde Q_{II} decreciendo en temperatura y presión hasta finalizar en el punto cuádruple $\text{S}_{\text{I}}\text{S}_{\text{II}}\text{L}_{\text{I}}\text{V}$ (Q_{I}), ver recuadros de la Figura 5.23. También, de la Fig. 5.23, se pueden observar las siete curvas de equilibrio trifásico L calculadas para el sistema en un amplio rango de condiciones, cuatro de ellas convergen en el punto cuádruple Q_{I} . La $\text{S}_{\text{I}}\text{L}_{\text{I}}\text{V}$ fue computada desde el punto triple del dióxido de carbono, su existencia se limita a un estrecho rango de temperatura y presión hasta finalizar en Q_{I} . La curva $\text{S}_{\text{I}}\text{S}_{\text{II}}\text{L}_{\text{I}}$, se extiende hacia la zona de alta presión con una pendiente muy pronunciada.

Finalmente, la $S_I S_{II} V$ computada en este sistema binario presenta el mismo comportamiento cualitativo que sus análogas, presentadas en sistemas anteriores, dirigiéndose monótonamente hacia la zona de baja temperatura y baja presión.

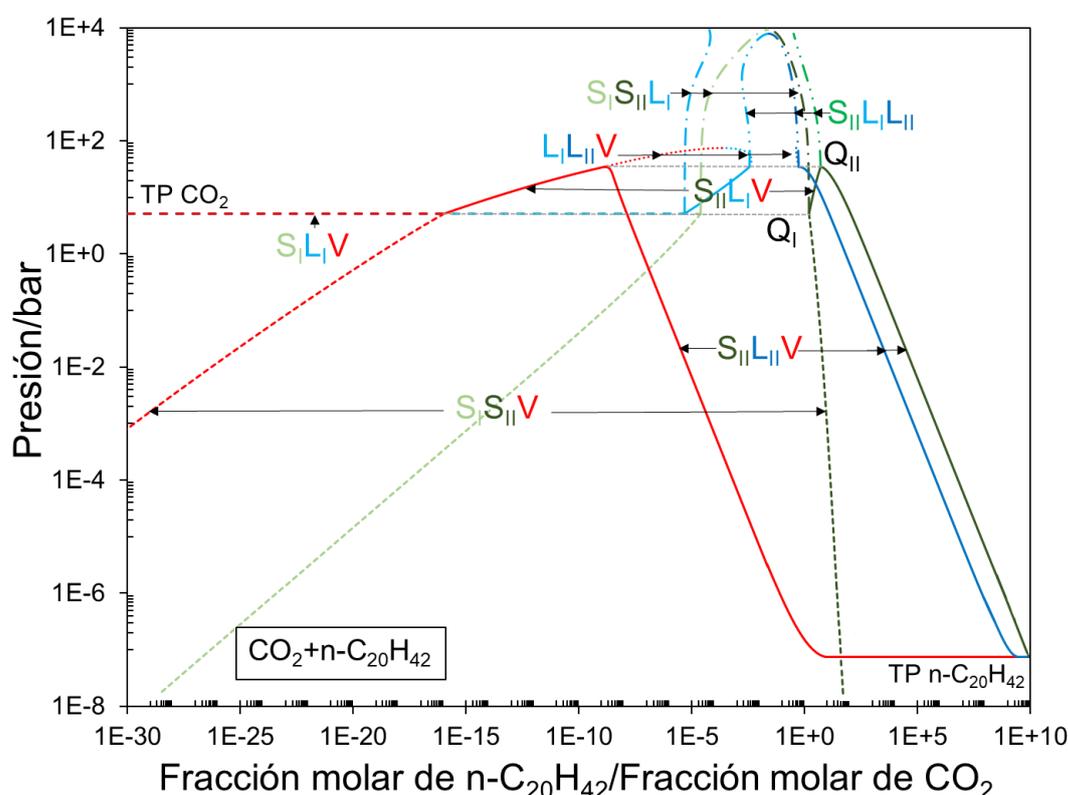


Figura 5.24 Equilibrios trifásicos calculados para el sistema CO_2 (1) + $\text{n-C}_{20}\text{H}_{42}$ (2). Proyección involucrando la presión y la composición de las fases. Fase líquido I (celeste). Fase líquido II (azul). Fase vapor (rojo). Fase sólido I (verde claro). Fase sólido II (verde oscuro/ verde en $S_{II}L_{II}L_{II}$). $S_{II}L_{II}V/S_{II}L_{II}V$ (líneas llenas). $S_I L_I V$ (líneas de guiones). $S_I S_{II} L_I$ (líneas de guiones y puntos). $L_I L_{II} V$ (líneas punteadas). $S_I S_{II} V$ (líneas de guiones cortos). $S_{II} L_I L_{II}$ (líneas de guion y dos puntos). Presión de punto cuádruple calculada (línea gris punteada). Modelo: SS [(Ec. 3.35)] con RKPR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.6 a 5.8.

La proyección en el plano Presión-razón de fracciones molares para cada fase involucrada en los siete equilibrios trifásicos, para el sistema dióxido de carbono + n-eicosano, se presenta en la Figura 5.24. De esta puede observarse, en la zona de alta presión, como las composiciones de las fases líquido I y líquido II, en equilibrio con la fase sólido II, se igualan a la presión del CEP de alta temperatura, mientras que, para el CEP de baja temperatura, son las fases líquido I y vapor, en equilibrio con el líquido II, las que se hacen críticas. Además, se observa que las curvas $S_I S_{II} L_I$ y

$S_{II}L_I L_{II}$ corresponden a líneas de puntos peritéticos y monotéticos respectivamente. En el caso de la curva $S_I S_{II} L_I$, la composición de la fase sólida S_I es intermedia entre la composición de la otra fase sólida (S_{II}) y la de la fase líquida (L_I). Para la curva $S_{II} L_I L_{II}$, la composición de la fase L_{II} es intermedia entre las de las fases L_I y S_{II} .

5.3.4. Tipo IV ($CO_2+n-C_{13}H_{28}$)

La Figura 5.25 muestra las líneas de equilibrio bifásico y líneas críticas binarias pertenecientes al MCCF, calculadas a partir del modelo SS y la RKPR-EoS para el sistema binario dióxido de carbono y tridecano. Para este, se calcularon un conjunto de ocho líneas de equilibrio trifásicas (líneas de guiones en la Fig. 5.26) que involucran dos diferentes fases sólidas (soluciones sólidas). A nivel de comportamiento únicamente fluido este sistema puede etiquetarse como tipo IV [25], mientras que, al considerar todas las fases involucradas en el sistema, el sistema presenta concordancia cualitativa, en la proyección Presión-Temperatura, con el sistema tipo D discutido en la sección 2.2.3. de esta tesis (Figura 2.8, Capítulo 2).

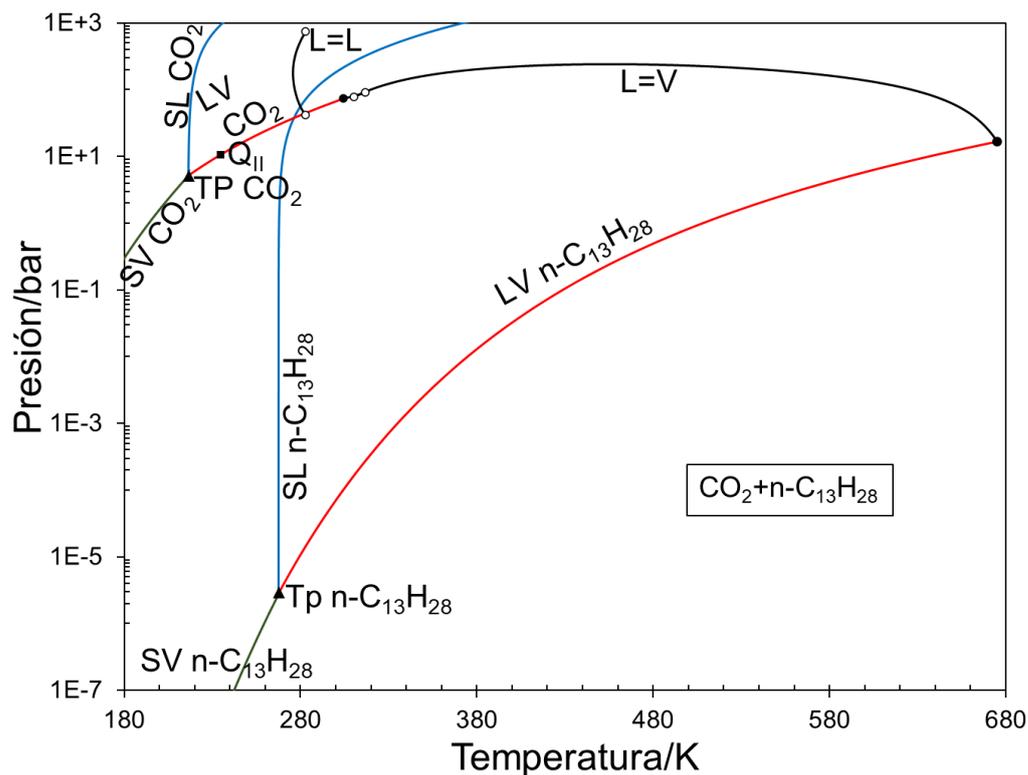


Figura 5.25 Parte del mapa característico del comportamiento de fases computado para el sistema $\text{CO}_2(1) + \text{n-C}_{13}\text{H}_{28}(2)$. Proyección P vs T, L=V y L=L (negro). LV (rojo). SL (azul). SVE (verde). (●: Punto crítico de componente puro, ▲: Punto triple calculado para el componente puro. ○: Punto crítico terminal (CEP)). Modelo: SS [(Ec. 3.35)] con RKPR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.6 a 5.8.

La primera línea de equilibrio líquido-líquido-vapor ($L_I L_{II} V$) comienza en un punto crítico terminal a 282.88 K (CEP), en donde dos de sus tres fases en equilibrio se vuelven iguales (líquido I y líquido II), y termina en un punto cuádruple $S_{II} L_I L_{II} V$ (Q_{II}). Una segunda línea de equilibrio líquido-líquido-vapor ($L_I L_{II} V_2$) existe en un rango estrecho de temperatura y presión entre dos CEP (entre 310.34 K y 316.88 K en la zona de alta temperatura de la Figura 5.26). La línea trifásica $S_{II} L_I L_{II} V$ comienza en el punto triple del n-tridecano, luego disminuye en temperatura hasta finalmente terminar en Q_{II} . Desde Q_{II} se computaron además otras dos líneas trifásicas; la $S_{II} L_I L_{II}$ comienza en Q_{II} , luego aumenta en presión y temperatura hasta alcanzar un punto crítico terminal, donde las dos fases líquidas en equilibrio se vuelven indistinguibles (líquido I y líquido II). Por otro lado, la $S_{II} L_I V$ comienza en Q_{II} y luego disminuye en

temperatura y presión hasta terminar en el punto cuádruple $S_I S_{II} L_I V$ (Q_I), ver recuadro de la Figura 5.26.

La línea trifásica $S_I L V$ comienza en el punto triple del dióxido de carbono, esta línea disminuye monótonamente en presión en un rango de temperatura muy estrecho hasta terminar en Q_I (ver recuadro de la Figura 5.26). La línea $S_I S_{II} L_I$, comienza en Q_I y se incrementa significativamente en presión y su trazado se extiende a presiones indefinidamente altas. Finalmente, el locus $S_I S_{II} V$, también calculado desde Q_I , disminuye monótonamente en temperatura y presión, hasta temperaturas y presiones indefinidamente bajas.

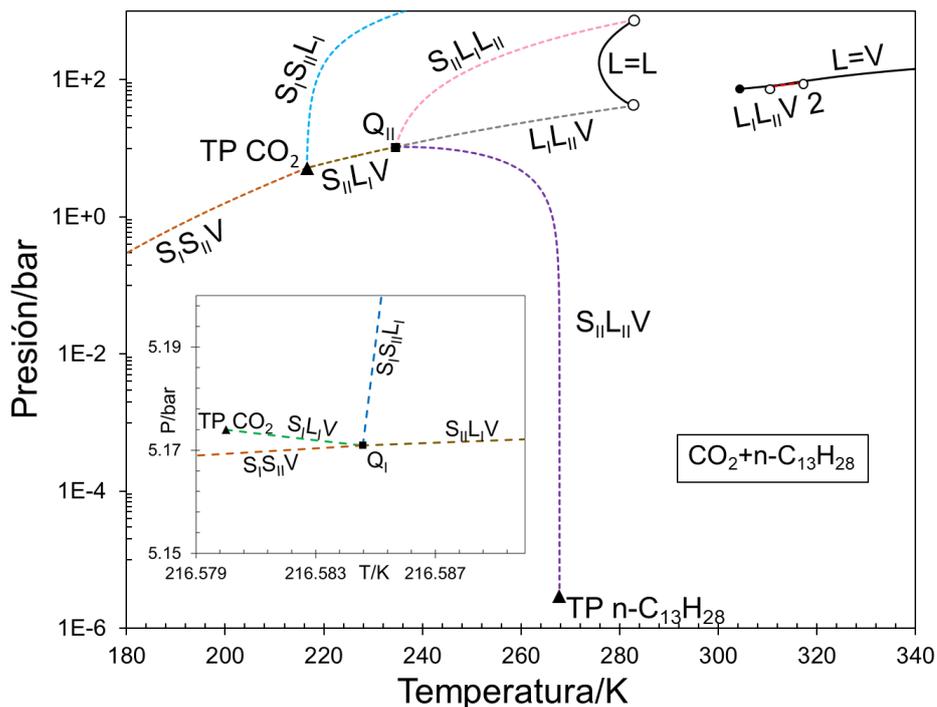


Figura 5.26 Parte del mapa característico del comportamiento de fases computado para el sistema CO_2 (1) + $n-C_{13}H_{28}$ (2). Proyección P vs T, L=V y L=L (negro). $S_{II} L_{II} V$ (guiones violetas). $S_{II} L_I V$ (guiones dorados). $S_I L V$ (guiones verdes). $S_I S_{II} L_I$ (guiones celestes). $S_{II} L_I L_{II}$ (guiones rosas). $L_I L_{II} V$ (guiones grises). $L_I L_{II} V$ 2 (guiones rojos). $S_I S_{II} V$ (guiones naranjas). (●: Punto crítico de componente puro, Q/■: Puntos cuádruples calculados, ▲: Punto triple calculado para el componente puro, ○: Punto crítico terminal (CEP)). Modelo: SS [(Ec. 3.35)] con RKPR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.6 a 5.8.

La Figura 5.27 muestra la composición para cada fase involucrada en los diferentes equilibrios trifásicos en función de la presión. Se observa que las curvas

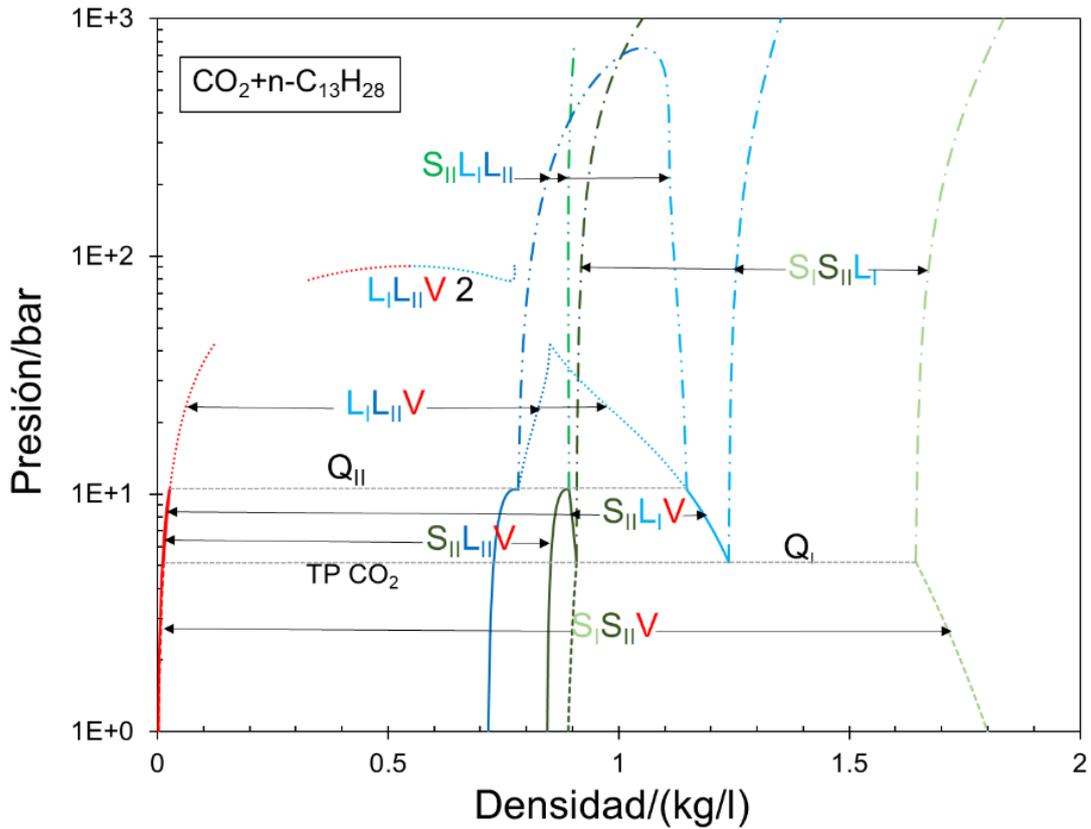


Figura 5.28 Equilibrios trifásicos calculados para el sistema CO_2 (1) + $n\text{-C}_{13}\text{H}_{28}$ (2). Proyección involucrando la presión y la densidad de las fases. Fase líquido I (celeste). Fase líquido II (azul). Fase vapor (rojo). Fase sólido I (verde claro). Fase sólido II (verde oscuro/ verde en $S_{II}L_1L_{II}$). $S_{II}L_1V/S_{II}L_{II}V$ (líneas llenas). S_1L_1V (líneas de guiones). $S_1S_{II}L_1$ (líneas de guiones y puntos). $L_1L_{II}V/L_1L_{II}V_2$ (líneas punteadas). $S_1S_{II}V$ (líneas de guiones cortos). $S_{II}L_1L_{II}$ (líneas de guion y dos puntos). Presión de punto cuádruple calculada (línea gris punteada). Presión de punto triple calculada (línea negra punteada). Modelo: SS [(Ec. 3.35)] con RKPR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.6 a 5.8.

5.4. Conclusiones

En este capítulo se comprobó que el enfoque SS es flexible en cuanto a los variados comportamientos de fases a los que se tiene acceso. También se verificó que los algoritmos descritos en el Capítulo 4 posibilitan el estudio del comportamiento de fases en amplios rangos de condiciones de temperatura, presión y composición. Para la representación de las fases fluidas se emplearon dos ecuaciones de estado diferentes, la PR-EoS y la RKPR-EoS, y se calcularon equilibrios trifásicos para sistemas binarios, de asimetría variable, en un amplio rango de condiciones. Cada hiper-curva de equilibrio trifásico presentada en este capítulo se

calculó en una sola ejecución, incluso en condiciones de alta no linealidad o cercanas a las de CEPs. La estabilidad global se determinó mediante el análisis de la tpd.

Los resultados presentados en este capítulo para diversos sistemas, permiten demostrar las capacidades del enfoque de SS para estudiar y analizar el comportamiento de las fases teniendo en cuenta la presencia potencial de las fases sólidas. La topología desafiante y compleja de las fronteras de fases en sistemas binarios puede abordarse, ahora considerando en la fase sólida la presencia de todos los componentes del sistema.

Capítulo 6.

Representación del equilibrio entre fases en sistemas reales a partir del enfoque SS

6.1. Introducción

La aplicabilidad práctica del enfoque SS a la descripción del comportamiento de fases es presentada en este capítulo a partir del cálculo de las condiciones de equilibrio mediante el uso de tres modelos diferentes para la representación de las fases fluidas (reales o hipotéticas): la PR-EoS [75], SRK-EoS [109] y RKPR-EoS [105].

Los resultados obtenidos al modelar once sistemas binarios, de diferente grado de asimetría molecular, considerando información experimental de la literatura, se presentan en este capítulo. Dentro de dichos resultados, se encuentran los mapas característicos del comportamiento de fases en equilibrio computados para cada sistema binario, y algunas de sus proyecciones. También se incluyen algunas secciones isotérmicas, isobáricas e isopléticas calculadas haciendo uso del enfoque SS, detallado en el Capítulo 3, y los algoritmos presentados en el Capítulo 4.

6.2. Resultados de la representación del equilibrio de fases a partir del uso del enfoque SS y la PR-EoS

Haciendo uso del enfoque SS, introducido en la sección 3.5 de la presente tesis, se generaron los mapas característicos del comportamiento de fases

empleando la ecuación de estado de Peng Robinson [75] (PR-EoS) para la descripción de las fases fluidas en los sistemas binarios: argón + metano, metano + dióxido de carbono, metano + n-eicosano y dióxido de carbono + n-eicosano.

Con el fin de modelar los datos de equilibrio de interés, en primera instancia se selecciona un modelo para la descripción de las fases fluidas (RF-EoS y HLS-EoS), en particular se emplea la PR-EoS [75] en esta sección. Luego, con el enfoque de modelado propuesto en esta tesis, es posible realizar el ajuste de parámetros de forma secuencial, tal como se describió en el Capítulo 4. Así, primero se ajustan los parámetros de interacción y se calculan los equilibrios que sólo involucran fases fluidas. Posteriormente, se ajustan los parámetros de los compuestos puros en estado sólido y los parámetros de interacción binaria para los equilibrios que involucran a las fases sólidas (a través de la HLS-EoS), para luego calcular estos equilibrios en amplios rangos de condiciones.

Para el empleo de la PR-EoS se requiere contar con las propiedades de los componentes puros T_C , P_C y ω (ver Tabla 6.1) y contar con los parámetros de interacción binaria del estado fluido real para los sistemas. Una vez ajustados estos últimos con respecto a información experimental de equilibrio entre fases fluidas reales, se procedió a ajustar los parámetros característicos para el modelo SS de cada componente puro (ver Tabla 6.2) y luego, los parámetros de interacción correspondientes a las fases sólidas, que son los de la HLS-EoS.

Tabla 6.1 Propiedades de componente puro [77].

Componente	$T_{tp}/(K)$	$T_{Crit}/(K)$	$P_{Crit}/(bar)$	ω
Ar	83.78	150.86	48.98	0
CH₄	90.6941	190.56	45.99	0.012
CO₂	216.58	304.21	73.83	0.2236
n-C₂₀H₄₂	309.58	768	11.6	0.902

Tabla 6.2 Parámetros de componente puro (Modelo SS).

Componente	P_{tp}^a /(bar)	Δv^{S-L} /(l/mol)	C_1 /(bar)	C_2 /(bar)	C_3 /(bar)
Ar	0.69397166	-0.003620	-3246.1973	-2569.56463	0.0
CH ₄	0.118554	-0.002478	-3582.1946	0.0	-2270.89865
CO ₂	5.17400516	-0.008208	-10173.4182	77690.4434	-92921.8623
n-C ₂₀ H ₄₂	2.10503E-7	-0.040115	-11688.962	34047.5683	-70535.1757

^aPresión de vapor predicha por la t-PR-EoS a la T_{tp} .

Los parámetros de interacción de la HLS-EoS son ajustados con base en la información experimental de equilibrio entre fases involucrando fases sólidas, disponible para cada sistema.

Las curvas correspondientes a equilibrios entre fases fluidas, al igual que las líneas críticas, fueron computadas haciendo uso del programa GPEC, desarrollado por el Grupo de Termodinámica de Procesos de PLAPIQUI-CONICET [92]. Mientras que, las líneas de equilibrio involucrando fases sólidas fueron computadas haciendo uso de rutinas de cálculo desarrolladas en el marco de la presente tesis.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en el modelado de sistemas binarios, haciendo uso del modelo SS y la PR-EoS:

6.2.1. Sistema argón+metano (Ar+CH₄)

Con el fin de asegurar la reproducción exacta del volumen molar del líquido saturado a la temperatura del punto triple de cada componente puro, o a la condición experimental más cercana a la misma disponible, se adoptó la traslación en volumen propuesta originalmente por Pénélox et al. [103], [110]. Los parámetros de traslación (*c-tras*) de la ecuación de estado Peng-Robinson trasladada (t-PR-EoS) para cada componente puro, fueron fijados para reproducir los valores experimentales de los volúmenes molares de líquido saturado en el

punto triple de cada componente y se presentan en la Tabla 6.2. En el caso del argón se usó el valor experimental del volumen molar del líquido saturado a la temperatura de 83.9 K.

Tabla 6.3 Volúmenes molares y parámetros de traslación para la t-PR-EoS de los componentes puros.

Componente	v_s/(l/mol)	v_l/(l/mol)	c-tras (l/mol)
Ar	0.02461 ¹	0.028208 ³	-0.0036
CH₄	0.03294 ²	0.03542 ⁴	-0.0039

¹Volumen molar del sólido a la T_{tp} [111].²Volumen molar del sólido a la T_{tp} [77]. ³Volumen de líquido saturado a 83.9 K [76]. ⁴Volumen de líquido saturado a la T_{tp} [76].

El valor del parámetro Δv^{S-L} , se estimó a partir de la diferencia de los volúmenes molares en fase sólida y líquida de cada componente puro y son reportados en la Tabla 6.3. Las constantes C_1 , C_2 y C_3 , que caracterizan a la curva de fusión de cada componente puro en el modelo SS, se obtuvieron a partir de la reproducción de datos de fusión experimentales tomados de Tegeler et al. [84] en el caso del argón, y de Setzmann and Wagner [85] para el metano. Los parámetros y propiedades, de cada componente puro, necesarios en la t-PR-EoS, tales como T_{Crit} (temperatura crítica), P_{Crit} (presión crítica) y ω (factor acéntrico) fueron informados en las Tablas 6.1 y 6.2.

Para este sistema reglas de mezclado cuadráticas fueron implementadas tanto para la RF-EoS como para la HLS-EoS con el fin de describir las interacciones entre los componentes puros. Los parámetros de interacción binarios de la t-PR-EoS, considerados para la descripción de las fases fluidas reales (RF-EoS), fueron tomados de la literatura [112], mientras que los parámetros de interacción para la solución líquida hipotética (HLS-EoS) se ajustaron para la reproducción exacta del punto cuádruple experimental Sólido-Sólido-Líquido-Vapor ($S_{II}LV$) [113] de argón + metano. El ajuste del sistema Ar (1) + CH₄ (2), empleando el modelo propuesto en

esta tesis, requirió del uso de un par de parámetros de interacción para cada fase sólida involucrada en el punto cuádruple (S_I y S_{II}), los cuales se reportan en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4 Parámetros de interacción para la HLS-EoS. Ar (1) + CH₄ (2)

Fase	k_{12}	l_{12}
Sólido I (HLS I)	0.0865	0.0008
Sólido II (HLS II)	0.26357	0.2

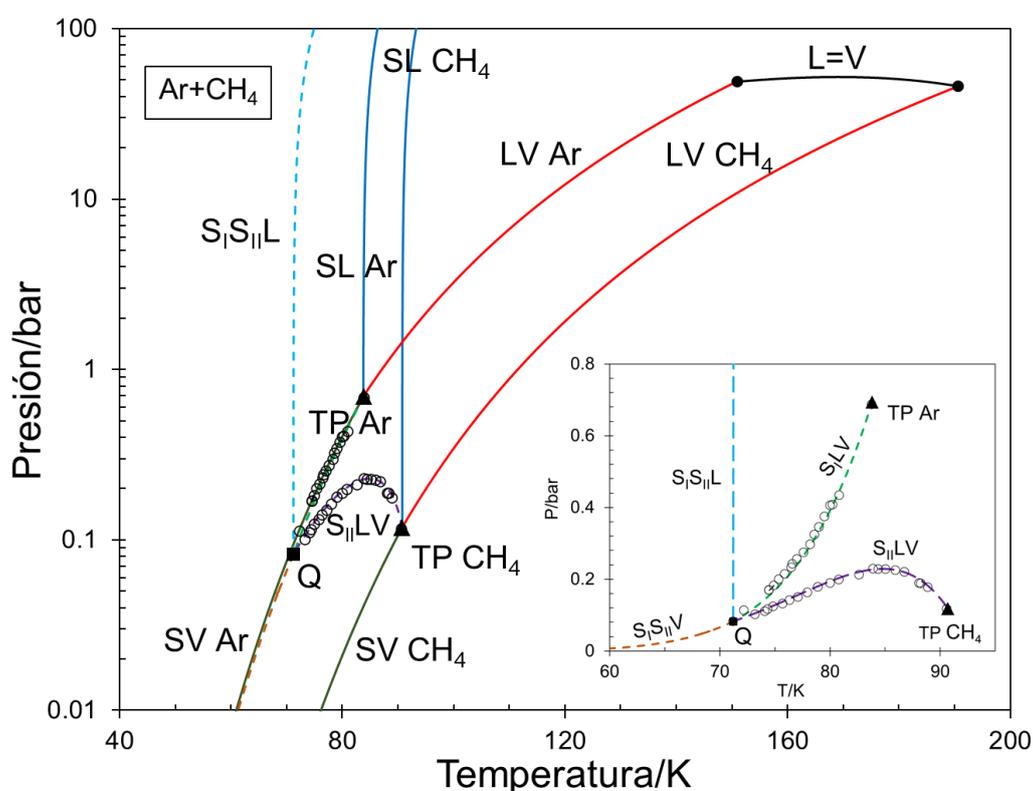


Figura 6.1 Mapa característico del comportamiento de fases computado para el sistema Ar (1) + CH₄ (2). Proyección P vs T. L=V (negro). LV (rojo). SL (azul). SV (verde). S_IL_V (guiones verdes claros). S_{II}L_V (guiones violetas). S_IS_{II}L (guiones azules). S_IS_{II}V (guiones naranjas). (●): Punto crítico de componente puro. ▲: Punto triple calculado para el componente puro. ■/Q: Punto cuádruple calculado. ○: Puntos SLV experimentales [113]). Modelo: SS con t-PR-EoS para fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 6.1 a 6.4.

En la Figura 6.1 se presenta el MCCF calculado para el sistema Ar (1) + CH₄ (2). El comportamiento de fases exhibido por el sistema a nivel de fluido puede considerarse de tipo I según la clasificación de Scott y Van Konynenburg [25]. Mientras que, si se comparan cualitativamente las proyecciones de las fronteras de

fase exhibidas en la Figura 6.1, las mismas presentan similitudes con el diagrama tipo A según la clasificación de Yamamoto et al. [27], la cual sólo considera la posibilidad de existencia de fases sólidas puras. En la Figura 6.1, cuatro líneas de equilibrio trifásico (líneas de guiones) fueron calculadas. La primera de estas líneas trifásicas, la $S_{II}LV$, comienza en el punto triple del metano, disminuye su temperatura mientras alcanza un máximo en presión, desde allí decrece hasta finalizar en el punto cuádruple del sistema (Q). La línea trifásica $S_I LV$, que se inicia en el punto triple del argón, disminuye monótonamente en temperatura y presión hasta terminar en Q. La línea de equilibrio trifásico $S_I S_{II} L$, comienza en Q y su presión aumenta significativamente exhibiendo incrementos muy pequeños de temperatura y se prolonga hasta presiones indefinidamente altas. Por último, el locus $S_I S_{II} V$, cuyo trazado también se inicia desde Q, disminuye monótonamente en presión y en temperatura. En el recuadro de la Figura 6.1 se presentan a los datos trifásicos experimentales disponibles para este sistema como círculos vacíos [113]. Un error medio relativo porcentual (AAD%) de 0.407 fue calculado para la temperatura predicha por el modelo con respecto a la experimental a la correspondiente presión experimental para las dos curvas SLV.

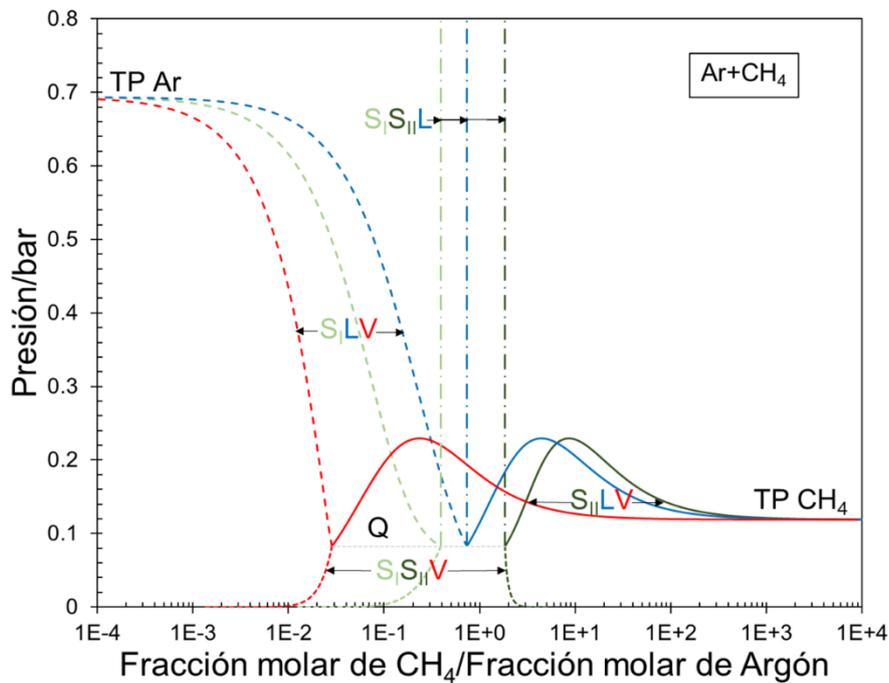


Figura 6.2 Líneas de equilibrio trifásico calculadas para el sistema Ar (1) + CH₄ (2). Proyección P vs z_2/z_1 . Fase Líquida (azul). Fase vapor (rojo). Fase Sólido I (verde claro). Fase Sólido II (verde oscuro). S_{II}LV (líneas llenas). S_ILV (líneas de guiones). S_IS_{II}L (líneas de puntos y guiones). S_IS_{II}V (líneas de guiones cortos). Presión de punto cuádruple calculada Q (línea gris punteada). Modelo: SS con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 6.1 a 6.4.

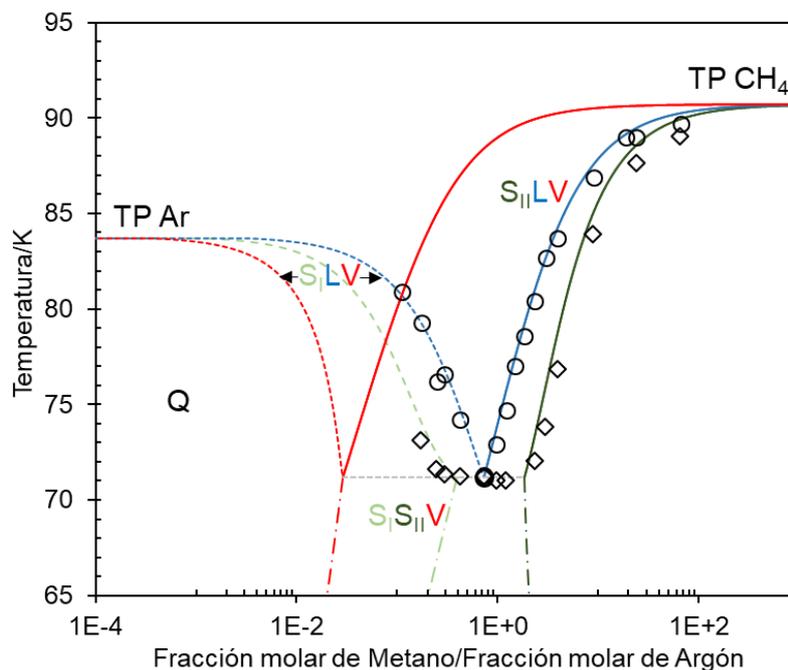


Figura 6.3 Líneas de equilibrio trifásico calculadas para el sistema Ar (1) + CH₄ (2). Proyección T vs z_2/z_1 . Fase Líquida (azul). Fase Vapor (rojo). Fase Sólido I (verde claro). Fase Sólido II (verde oscuro). S_{II}LV (líneas llenas). S_ILV (líneas de guiones). S_IS_{II}V (líneas de punto-guion). Temperatura del punto cuádruple Q calculado (línea gris horizontal de guiones). (○: Temperatura experimental de solidificación para las líneas SLV ◇: Temperatura experimental de fusión para las líneas SLV) [113]. Modelo: SS con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 6.1 a 6.4.

En las Figuras 6.2 y 6.3 se presentan las proyecciones que involucran a las composiciones de cada fase a lo largo de las cuatro diferentes líneas trifásicas calculadas. Para facilitar la visualización, el eje de abscisas muestra, en escala logarítmica, a la razón entre la fracción molar de metano y la fracción molar de argón. De las Figuras 6.2 y 6.3, se puede observar que la fase Sólido II, involucrada en el equilibrio $S_{II}LV$, presenta una composición extrema; a diferencia de la fase Sólido I de la línea $S_I LV$ que presenta una concentración intermedia de metano, menor a la de la fase Líquida y mayor que la de la fase de Vapor. Por otro lado, la fase Líquida del locus $S_I S_{II} L$ exhibe una concentración de metano intermedia entre las de las fases Sólido I y el Sólido II. Finalmente, la fase de vapor del locus $S_I S_{II} V$ está más concentrada en argón que las fases sólidas con las cuales se encuentra en equilibrio.

En la Figura 6.3 se presentan con círculos vacíos a los datos experimentales disponibles para las fases líquidas en los equilibrios SLV , para los cuales se calculó una AAD% de 1.92 por parte del modelo para la fracción molar de metano en la fase líquida en equilibrio trifásico; mientras que para las fases sólidas en los equilibrios SLV se calculó un AAD% de 2.03 para la fracción molar de la fase sólida a la temperatura experimental.

La Figura 6.4 muestra la relación entre la temperatura y las densidades de fase para las cuatro diferentes líneas trifásicas calculadas. Las líneas punteadas indican el punto triple (TP) de cada componente puro. Se puede ver que las tres fases de argón puro en el punto triple son más densas que las fases correspondientes en el punto triple del metano puro. El rango de variación de densidad es significativo para la fase Sólido II del locus $S_I S_{II} L$ (Figura 6.4). A lo largo de la línea de equilibrio $S_I LV$, a cualquier temperatura, la fase Sólido I es la más densa mientras que la fase vapor es la fase es la más ligera. Lo mismo es cierto para la fase Sólido II de la línea

$S_{II}LV$ desde la temperatura del punto triple del metano hasta la temperatura del punto A en la Figura 6.4 (aproximadamente 85 K), en donde la curva de la fase Líquida (L) y la curva de fase Sólido II exhiben un punto de intersección (punto de inversión). El punto A es el punto de máxima presión para el locus $S_{II}LV$ (ver recuadro de la Figura 6.1).

Por encima de la temperatura del punto A en la Figura 6.4, la fase Sólido II es la fase más pesada a lo largo del equilibrio $S_{II}LV$, y por debajo de ella, la fase Líquida se convierte en la más pesada. A lo largo del locus $S_{II}LV$ (Figura 6.4), las densidades de las fases Sólido II y Líquido aumentan monótonamente con la disminución de la temperatura. Esto sucede simultáneamente con el aumento en la concentración de argón en cada fase a medida que la línea $S_{II}LV$ se acerca al punto cuádruple Q (ver Figuras 6.2 y 6.3). Sin embargo, la fase de vapor (Figura 6.4) del locus $S_{II}LV$ presenta un comportamiento diferente ya que, con la reducción de temperatura, su densidad primero aumenta y luego disminuye después de alcanzar un máximo a una temperatura alrededor de 82.5 K.

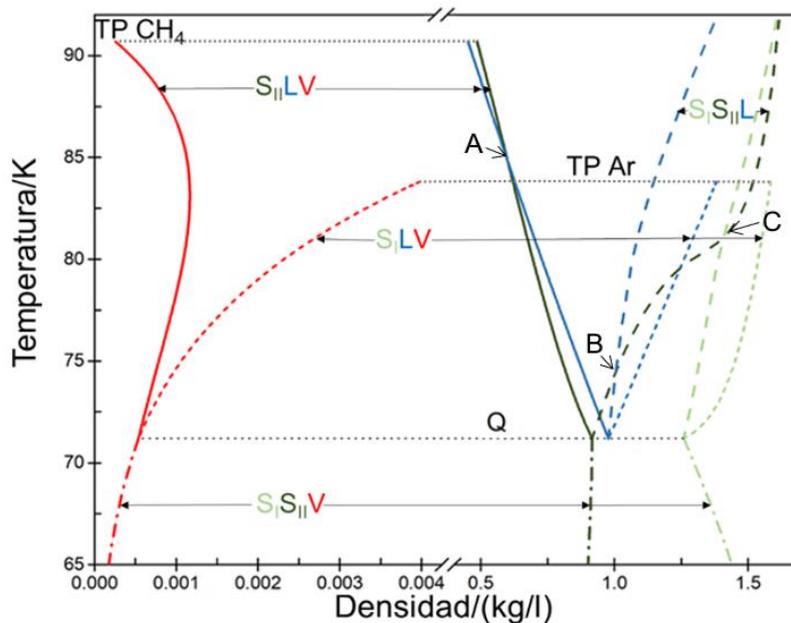


Figura 6.4 Líneas de equilibrio trifásico calculadas para el sistema Ar (1) + CH₄ (2). Proyección Temperatura vs densidad de fase. Fase Líquida (azul). Fase vapor (rojo). Fase Sólido I (verde claro). Fase Sólido II (verde oscuro). S_{II}LV (líneas llenas). S_ILV (líneas de guiones). S_IS_{II}L (líneas de guiones largos). S_IS_{II}V (líneas de puntos y guiones). Temperatura de punto cuádruple calculada (línea gris punteada). Modelo: SS con t-PR-EoS para fases fluidas con parámetros y propiedades y de las Tablas 6.1 a 6.4.

La temperatura más alta del locus S_IS_{II}L en la Figura 6.4 es 91.73 K. El valor de presión correspondiente (no mostrado) es 358 bar. Claramente, el rango de presión del locus S_IS_{II}L en la Figura 6.4 es mucho más amplio que los rangos de presión cubiertos en las Figs. 6.1 y 6.2. La temperatura más baja donde existe el locus S_IS_{II}L es la del punto Q cuádruple que aparece en la Figura 6.4, que tiene una presión baja de 0.0827 bar (Figura 6.2). A la temperatura del Q, la fase Sólido II es la fase más ligera del locus S_IS_{II}L, pero resulta también ser la más pesada a la temperatura más alta de tal equilibrio. A medida que aumenta la temperatura, primero se encuentra un punto de inversión de densidad sólido-líquido (S_{II}L) (punto B en la Figura 6.4). A continuación, se alcanza un punto de inversión de densidad sólido-sólido (S_IS_{II}) (punto C en la Figura 6.4). A temperaturas superiores a la del punto C, la fase Sólido II es más densa que la fase Sólido I. En la Figura 6.4 también es posible observar que la densidad del Sólido II a lo largo del locus S_IS_{II}V, no presenta una gran variación. Una vez que se conoce el valor del volumen molar de una fase binaria, su conversión a densidad másica requiere calcular el peso molecular de la fase como el promedio ponderado por las fracciones molares de los pesos moleculares de los componentes puros.

6.2.2. Sistema metano+dióxido de carbono (CH₄+CO₂)

En esta sección se presentan los resultados obtenidos a partir del modelo SS junto con la t-PR-EoS para el sistema binario metano (1) + dióxido de carbono (2), CH₄ (1) + CO₂ (2). Las propiedades de los componentes puros y los parámetros que

caracterizan a los sólidos puros, cuando se emplea la t-PR-EoS, se presentaron previamente en las Tablas 6.1 y 6.2. Los parámetros que caracterizan a la curva de fusión del CO₂ (C_1, C_2, C_3) fueron ajustados para reproducir los datos experimentales de fusión disponibles para este componente [106] y se informan junto con los demás parámetros característicos del sólido puro en la Tabla 6.2. El parámetro de traslación para el metano en la t-PR-EoS se mostró en la Tabla 6.3, mientras que, el correspondiente parámetro para dióxido de carbono se presenta a continuación en la Tabla 6.5. Recordemos que los parámetros de traslación fueron fijados para reproducir los valores experimentales de los volúmenes molares de líquido saturado en el punto triple de cada componente.

Tabla 6.5 Volúmenes molares y parámetros de traslación para la t-PR-EoS del CO₂.

Componente	v_s^a /(l/mol)	v_l^b /(l/mol)	c-tras/(l/mol)
CO ₂	0.029067	0.037275	-0.00161

^aVolumen molar del sólido a la T_{tp} y ^bVolumen de líquido saturado a la T_{tp} [77].

Para modelar las fases fluidas reales se usaron reglas de mezclado cúbicas y se tomaron los valores de los parámetros de interacción disponibles en la literatura [104]. Para la representación de las fases sólidas en este sistema se requirió ajustar sólo un par de parámetros de interacción para las reglas de mezclado cuadráticas utilizadas en la HLS-EoS. El ajuste se hizo con base en la información experimental disponible para una curva de equilibrio SLV [114,115]. Dichos valores son presentados en la Tabla 6.6.

Tabla 6.6 Parámetros de interacción para la HLS-EoS. Sistema CH₄ (1) + CO₂ (2)

Fase	k_{12}	l_{12}
Sólido (HLS)	0.123947	0.0

El mapa característico del comportamiento de fases (MCCF) computado para el sistema CH_4 (1) + CO_2 (2) es presentado en dos figuras por separado con el propósito de evitar la superposición de curvas y facilitar su interpretación. En la Figura 6.5, se muestran los equilibrios bifásicos de compuesto puro y líneas críticas calculadas. De esta figura es importante destacar la aparición de una línea crítica Sólido-Sólido (S=S), globalmente estable, en la región de alta presión y cuyo trazo se extiende desde un CEP [L+(S=S)] (ubicado a 191.91 K y 4209.7 bar, donde la curva $S_{II}L$ se encuentra con la curva crítica S=S) hasta presiones indefinidamente altas. Este comportamiento cualitativo no fue reportado en la clasificación de Yamamoto et al. [27]. Si bien dicha curva crítica S=S podría ser una artificialidad del modelo, no se dispone en principio de información experimental para dilucidarlo.

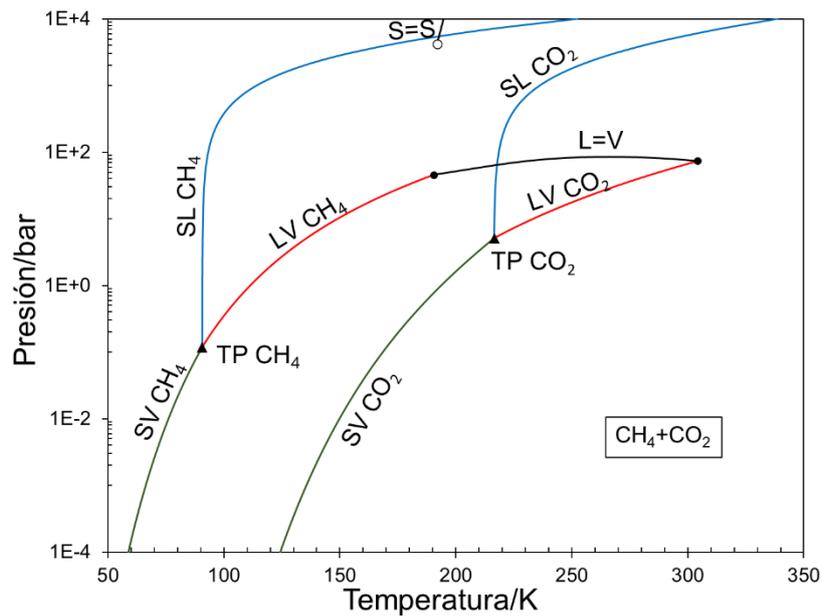


Figura 6.5 Mapa característico del equilibrio de fases computado para el sistema CH_4 (1) + CO_2 (2). Proyección P vs T. Líneas de equilibrio bifásico. LV (rojo). SL (azul). L=V/S=S (negro). ●: Punto crítico de componente puro. ▲: Punto triple para el componente puro. ○: Punto crítico terminal (CEP). Modelo: SS con t-PR-EoS para fases fluidas con parámetros y propiedades de las Tablas 6.1-6.3 y 6.5-6.6.

En la Figura 6.6, se presentan nuevamente los puntos triples y críticos de los componentes puros, y las líneas críticas y el punto CEP [L+(S=S)] de la Figura 6.5, a modo de referencia espacial sobre la ubicación de los equilibrios trifásicos

calculados. En la Figura 6.6 se observa que el sistema presenta cuatro líneas de equilibrio trifásico ($S_{II}LV$, $S_I LV$, $S_I S_{II}L$ y $S_I S_{II}V$), las cuales convergen en el punto cuádruple (Q) calculado en las cercanías del punto triple del metano (ver recuadro de la Figura 6.6). Para la línea trifásica $S_{II}LV$ se calculó un AAD% de 0.259 en la temperatura del equilibrio a la presión experimental [114,115].

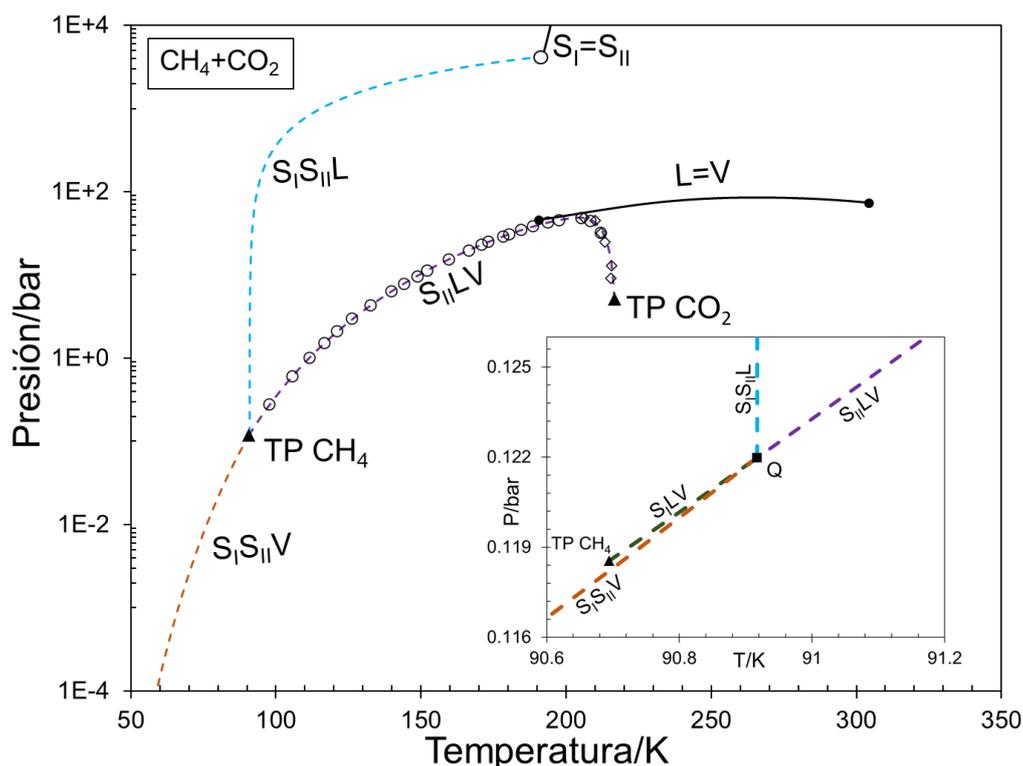


Figura 6.6 Mapa característico del equilibrio de fases computado para el sistema CH_4 (1) + CO_2 (2). Proyección P vs T. Líneas de equilibrio trifásico. $S_I LV$ (guiones verdes). $S_{II}LV$ (guiones violetas). $S_I S_{II}L$ (guiones azul claro). $S_I S_{II}V$ (guiones naranjas). $L=V/S=S$ (negro). ▲: Punto triple para el componente puro. ■/Q: Punto cuádruple calculado. ○: Punto crítico terminal (CEP). ○: Puntos SLV experimentales [114]. ◇: Puntos SLV experimentales [115]. Modelo: SS con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 6.1-6.3 y 6.5-6.6.

En las Figuras 6.7 y 6.8 se presentan las proyecciones que involucran, respectivamente, a la temperatura y a la presión de las curvas trifásicas vs. la razón de sus fracciones molares en cada fase. De la Figura 6.7 puede observarse una satisfactoria descripción del comportamiento de fases para el sistema en la proyección Temperatura vs composición de la línea $S_{II}LV$, con una AAD% de 2.19 en la fracción molar del componente liviano en la fase líquida [116] y una AAD% de

3.61 en la fracción molar del componente liviano en la fase Vapor [117] a la temperatura experimental.

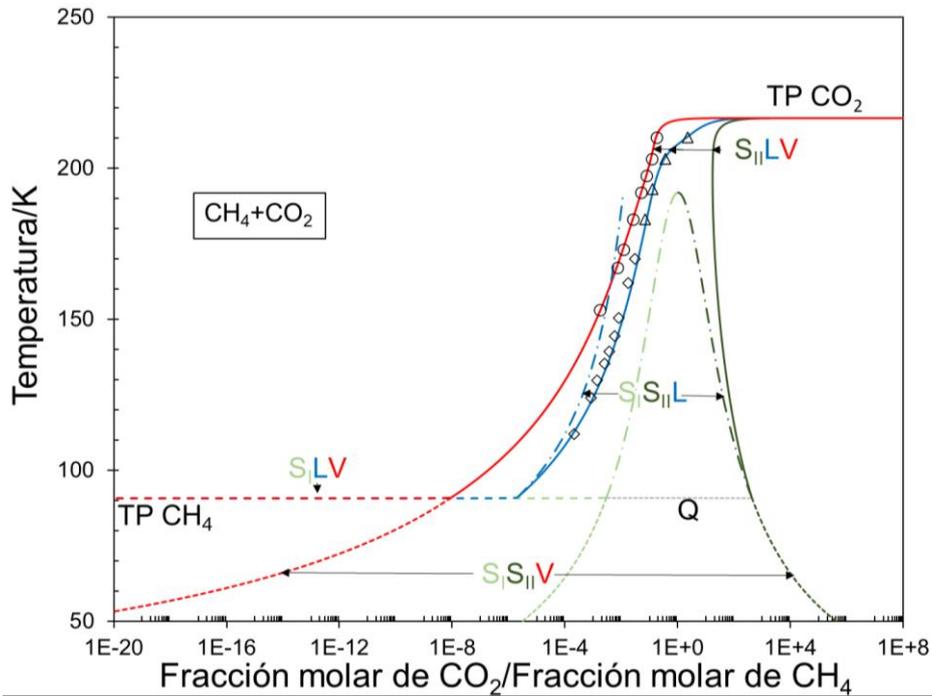


Figura 6.7 Equilibrios trifásicos calculados para el sistema CH_4 (1) + CO_2 (2). Proyección T vs z_2/z_1 . Fase Líquida (azul). Fase vapor (rojo). Fase Sólido I (verde claro). Fase Sólido II (verde oscuro). $S_{II}LV$ (líneas llenas). $S_I LV$ (líneas de guiones). $S_{II}L$ (líneas de punto y guion). $S_I S_{II}V$ (líneas de guiones cortos). Temperatura del punto cuádruple calculado (línea gris punteada). [Datos experimentales: Δ : x_2/x_1 en función de T en el equilibrio SLV [118], \diamond : x_2/x_1 en función de T en el equilibrio SLV [116], \circ : y_2/y_1 en función de T equilibrio SLV [117]. Modelo: SS con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 6.1-6.3 y 6.5-6.6.

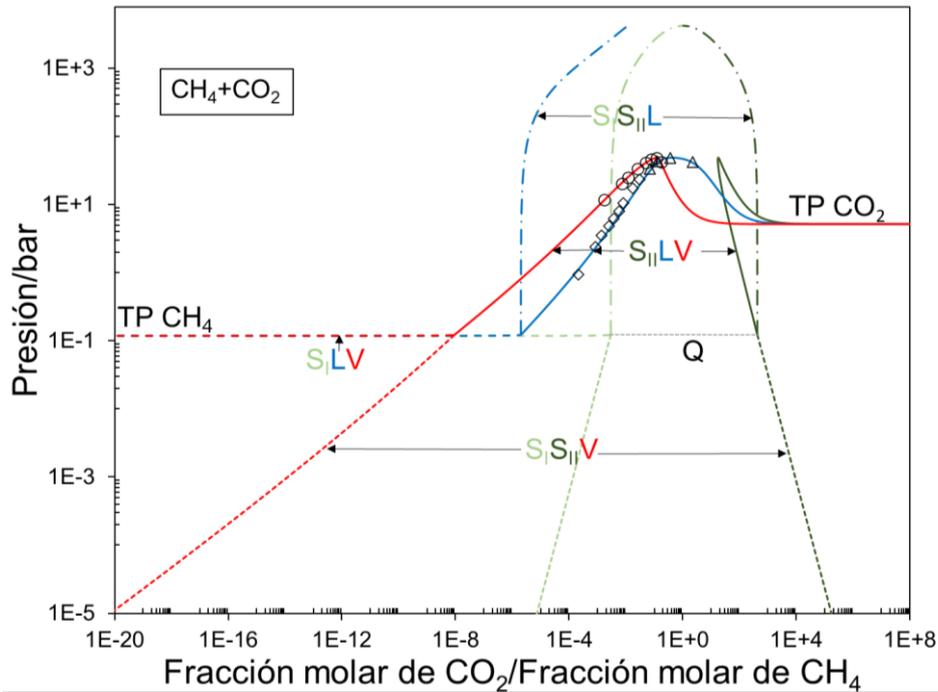


Figura 6.8 Equilibrios trifásicos calculados para el sistema CH_4 (1) + CO_2 (2). Proyección P vs z_2/z_1 . Fase Líquida (azul). Fase vapor (rojo). Fase Sólido I (verde claro). Fase Sólido II (verde oscuro). $S_{II}LV$ (líneas llenas). $S_{I}LV$ (líneas de guiones). $S_{II}L$ (líneas de punto y guion). $S_{II}V$ (líneas de guiones cortos). Presión del punto cuádruple calculado (línea gris punteada). [Datos experimentales: Δ : x_2/x_1 en función de P en el equilibrio $S_{II}LV$ [118], \diamond : x_2/x_1 en función de P en el equilibrio $S_{I}LV$ [116], \circ : y_2/y_1 en función de P equilibrio $S_{II}LV$ [117]. Modelo: SS con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 6.1-6.3 y 6.5-6.6.

En la Figura 6.8 es posible identificar en la región de alta presión al CEP $[L+(S=S)]$ mencionado anteriormente. En dicho punto, una fase líquida con una fracción molar de metano de 98.84% se encuentra en equilibrio con una fase sólida crítica de fracción molar de metano igual a 49.02%. El sistema binario metano + dióxido de carbono ha sido ampliamente estudiado en las últimas décadas, lo cual ha permitido disponer de sets de datos experimentales de diversa naturaleza que posibilitan evaluar la capacidad predictiva del modelado aquí considerado. Tal evaluación requiere aplicar los algoritmos de cálculo de secciones isobáricas, isopléticas e isocóricas presentados en la sección 4.3 de la presente tesis. Haciendo uso de las coordenadas de puntos clave, que son puntos ya calculados de la curva trifásica $S_{II}LV$, como información de partida para la inicialización del cálculo de

secciones isotérmicas, isobáricas o isopléticas fue posible computar los diagramas de fases que se discuten a continuación.

En la Figura 6.9, se presenta el comportamiento de fases calculado para el sistema a una presión fija de 62 bar. A baja temperatura también se muestran los datos experimentales reportados en la literatura por Brewer y Kurata [119] para el fluido en equilibrio SF. A mayor temperatura, se muestra el equilibrio líquido-vapor, computado por medio de la t-PR-EoS que presenta una reproducción satisfactoria de los datos de Kaminishi et al. [120]. Es importante mencionar que, para las fases sólidas presentes en la isobara computada, descritas como soluciones sólidas de metano en dióxido de carbono (S_{II}) y de dióxido de carbono en metano (S_I), se calcularon una fracción molar máxima del componente minoritario del 6.02% y 0.33%, respectivamente. A una presión de 62 bar, el modelo SS predice un punto peritético a la temperatura de 92.56 K para el sistema metano + dióxido de carbono.

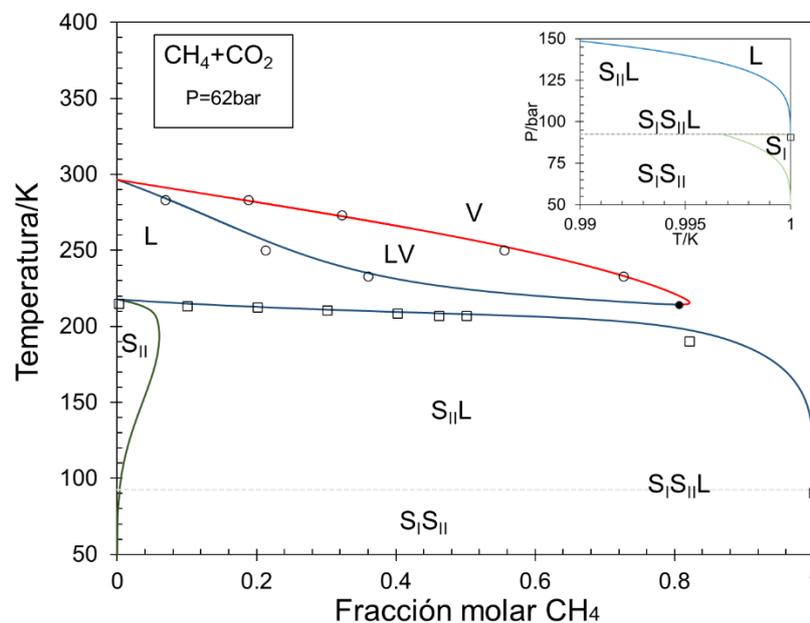


Figura 6.9 Diagrama de fases isobárico calculado para el sistema CH_4 (1) + CO_2 (2). Presión constante a 62 bar. Fase Líquida (azul). Fase vapor (rojo). Fase Sólido I (verde claro). Fase Sólido II (verde oscuro). Temperatura de punto triple binario $S_I S_{II} L$ (línea punteada). (□: Datos experimentales equilibrio Sólido-Líquido [119], ○: Datos experimentales equilibrio Líquido-Vapor [120]). Modelo: SS con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 6.1-6.3 y 6.5-6.6.

En la Figura 6.10 se presentan partes de seis diferentes isotermas de equilibrio entre fases calculadas para el sistema CH_4+CO_2 . El rango de temperatura de los datos experimentales va desde 152.87 K hasta 210.15 K. Los datos experimentales son de tipo SL y SV en la Figura 6.10 (para mayor detalle de la isoterma de 183.15 K ver Figuras 6.11 y 6.12). La Figura 6.10 muestra una aceptable capacidad predictiva por parte del modelo SS, considerando que sólo información experimental de equilibrio SLV fue tomada en cuenta en el ajuste de los parámetros de interacción de la HLS-EoS.

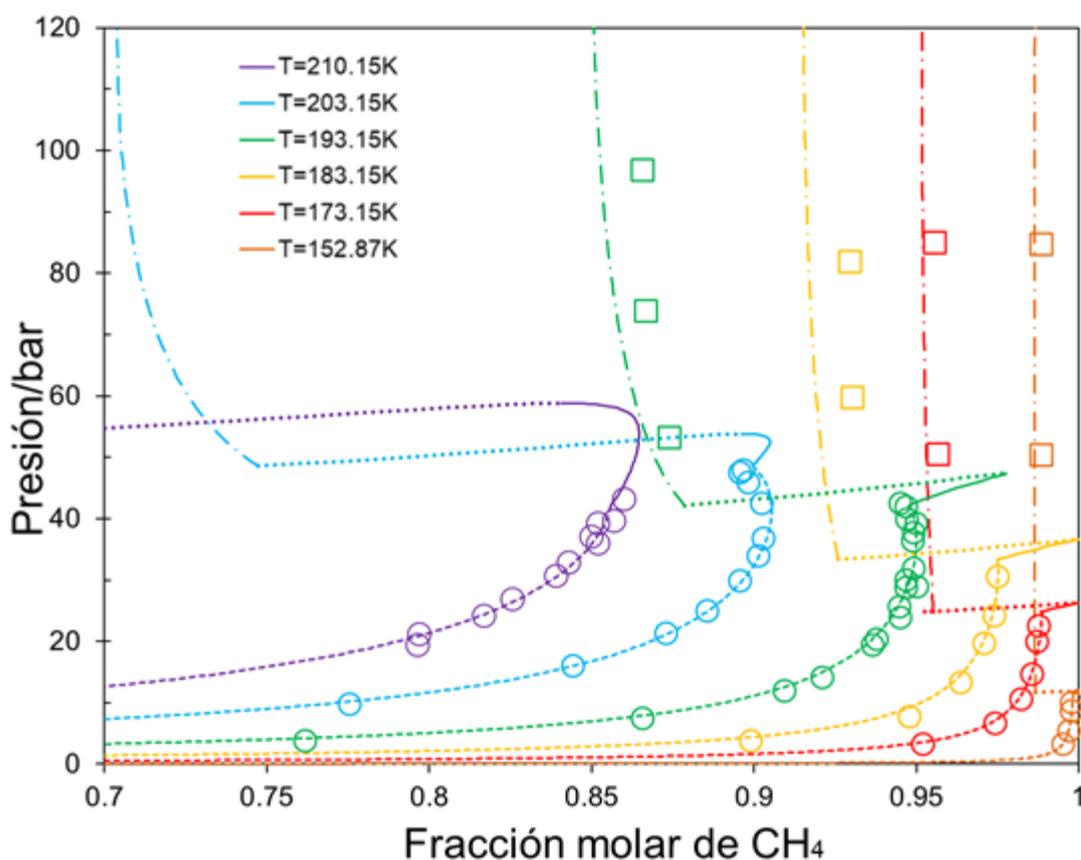


Figura 6.10 Isotermas de equilibrio entre fases calculadas para el sistema CH_4 (1) + CO_2 (2). Temperaturas constantes [210.15 K (violeta), 203.15 K (azul claro), 193.15 K (verde), 183.15 K (amarillo) [Ver Figs. 6.11 y 6.12], 173.15 K (rojo), 152.87 (naranja)]. [Fase vapor mayoritaria y fase sólida incipiente, V_s (Línea de guiones). Fase vapor mayoritaria y fase líquida incipiente, V_L (Línea sólida). Fase líquida mayoritaria y fase vapor incipiente, L_V (Línea de puntos). Fase líquida mayoritaria y fase sólida incipiente, L_s (Línea de guiones y puntos)]. (□: Datos experimentales equilibrio Sólido-Líquido, ○: Datos experimentales equilibrio Sólido-Vapor) [121]. Modelo: SS con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 6.1-6.3 y 6.5-6.6.

En las Figuras 6.11 y 6.12 se muestra con mayor detalle a la isoterma de equilibrio entre fases calculada a la temperatura de 183.15K, primero en un amplio rango de presión (Figura 6.11) y luego en rangos más estrechos de condiciones (Figura 6.12). En las figuras se pueden identificar claramente las regiones homogéneas y bifásicas, además de los puntos de equilibrio trifásico.

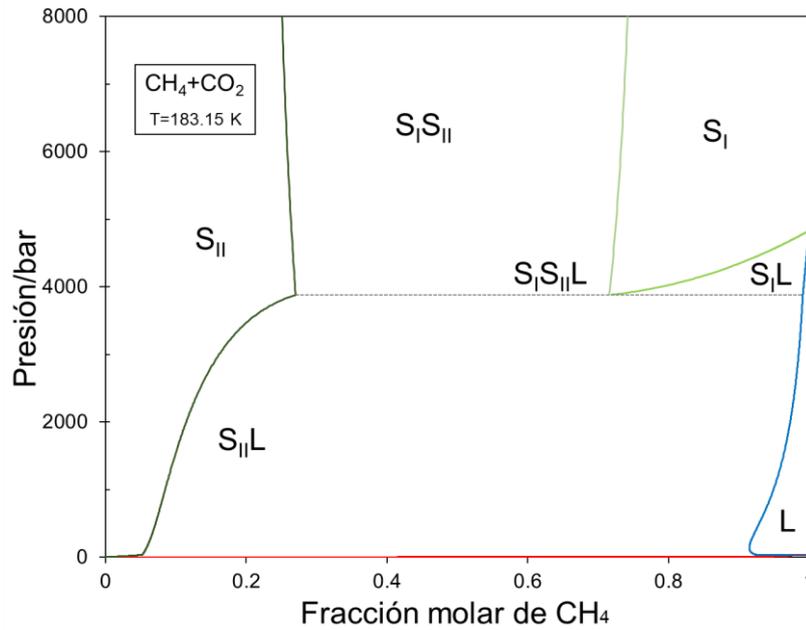


Figura 6.11 Diagrama de fases isotérmico calculado para el sistema CH_4 (1) + CO_2 (2). Temperatura constante 183.15 K. Fase Líquida (azul). Fase Vapor (rojo). Fase Sólido I (verde claro). Fase Sólido II (verde oscuro). Presión de punto triple binario $S_{II} S_I L$ (línea punteada). Modelo: SS con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 6.1-6.3 y 6.5-6.6.

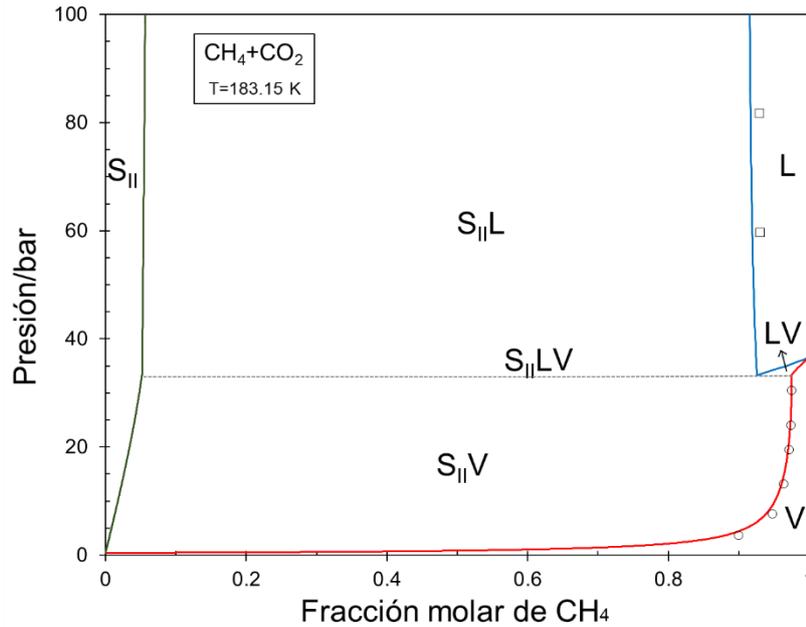


Figura 6.12 Diagrama de fases isotérmico calculado para el sistema CH_4 (1) + CO_2 (2). Temperatura constante 183.15 K. Fase líquida (azul). Fase vapor (rojo). Fase Sólido II (verde oscuro). Presión de punto triple binario $S_{II}LV$ (línea punteada). (\square : Datos experimentales de equilibrio Sólido-Líquido, \circ : Datos experimentales de equilibrio Sólido-Vapor) [121]. Modelo: SS con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 6.1-6.3 y 6.5-6.6.

De la Figura 6.11 se destaca que el comportamiento cualitativo del equilibrio $S_I S_{II}$ predicho por el enfoque SS que no puede ser capturado por modelos clásicos de solución sólida basados en coeficientes de actividad [53,122]. En estos modelos, los coeficientes de actividad son independientes de la presión, por tanto, no pueden producir composiciones variables con la presión para las fases en equilibrio sólido-sólido. Al despreciar el efecto de la presión sobre el equilibrio sólido-sólido, los modelos clásicos que emplean al coeficiente de actividad para describir la no idealidad de la solución sólida predicen regiones heterogéneas $S_I S_{II}$, delimitadas por dos líneas verticales (de pendiente infinita), a diferencia de las fronteras descritas por el modelo SS para la región $S_I S_{II}$ en la Figura 6.11. De acuerdo a lo que se observa en la Figura 6.11, el modelo SS predice que a presiones superiores a la del equilibrio trifásico $S_I S_{II} L$ la región heterogénea $S_I S_{II}$ está delimitada por una línea con pendiente negativa y otra línea con pendiente positiva.

También, mediante el uso de los algoritmos descritos en la sección 4.3.3 de la presente tesis, fue posible calcular los tramos de secciones de composición global constante que aparecen en la Figura 6.13 con el propósito de compararlos con la información experimental disponible en la literatura para el sistema estudiado.

En la Figura 6.13 se presenta para el sistema CH_4+CO_2 la proyección en el plano Presión vs Temperatura de la curva de equilibrio trifásico $S_{II}LV$ calculada desde el punto triple del dióxido de carbono hasta el punto cuádruple (Q), junto con tramos de equilibrio bifásico para seis diferentes composiciones globales constantes del tipo fase fluida mayoritaria y fase sólida incipiente. Nuevamente se observa una relativamente aceptable concordancia entre el modelo y la información experimental.

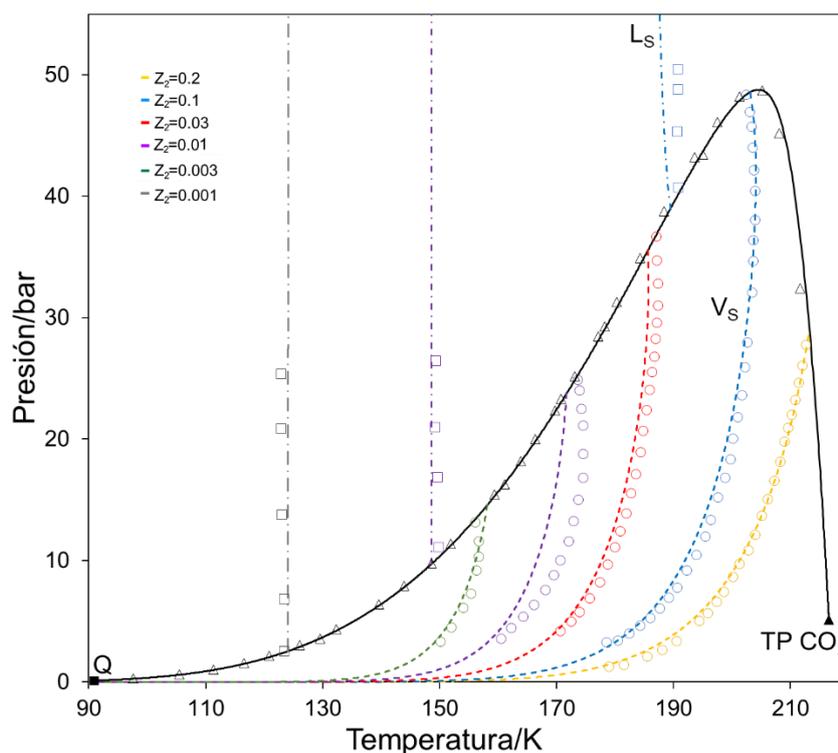


Figura 6.13 Tramos de equilibrio sólido-fluido de isopletras calculadas para el sistema CH_4 (1) + CO_2 (2). Proyección P vs T. $S_{II}LV$ (línea continua). V_s : Tramos isopléticos de fase vapor mayoritaria y fase sólida incipiente (líneas de guiones). L_s : Tramos isopléticos de fase líquida mayoritaria y fase sólida incipiente (líneas de puntos y guiones). \blacktriangle : Punto triple para el componente pesado puro. \blacksquare/Q : Punto cuádruple calculado. \triangle : Datos experimentales SLV. \square : Datos experimentales de equilibrio Sólido-Líquido. \circ : Datos experimentales de equilibrio Sólido-Vapor [114]. Modelo: SS con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 6.1-6.3 y 6.5-6.6.

Las estrategias de cálculo, descritas en capítulos previos, posibilitan el estudio del sistema a través de la generación de diagramas de fases isopléticos, considerando la aparición de fases sólidas, en un amplio rango de condiciones, incluyendo el caso en que la fase sólida es la mayoritaria, mientras que, en la literatura actual suelen presentarse diagramas isopléticos que contemplan únicamente a las fases fluidas como fases mayoritarias. La Figura 6.14 muestra la isopleta completa calculada para una mezcla del 90% en fracción molar de metano. En ella se pueden identificar dos regiones homogéneas. Una de las regiones homogéneas es la región fluida en que se observa una transición continua entre el estado líquido y el estado vapor. La otra región homogénea corresponde a una única fase sólida de composición $Z_1=0.9$. Además, en la Figura 6.14, se observan cuatro regiones de equilibrio bifásico y los tramos de las curvas de equilibrio trifásico, compatibles con la composición global especificada, que separan a las regiones bifásicas entre sí. También aparecen un punto crítico binario (L=V), tres puntos de doble saturación (triángulos vacíos) y un punto cuádruple.

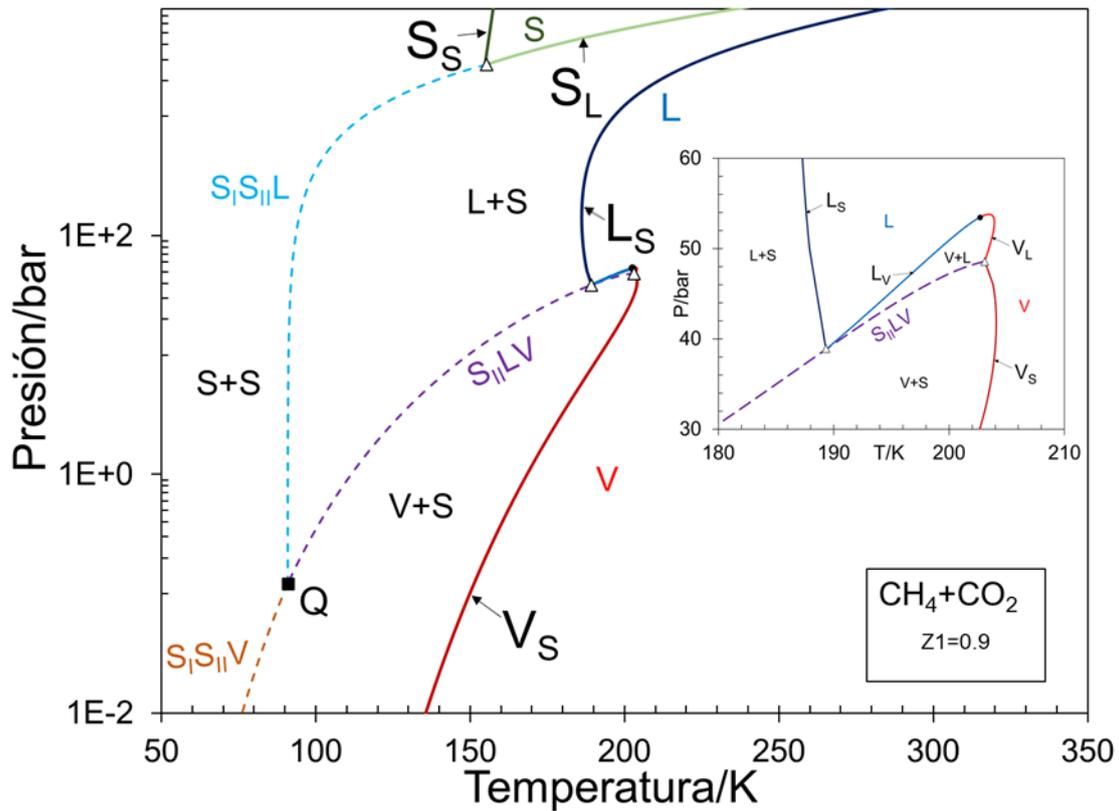


Figura 6.14 Isopleta calculada para el sistema CH_4 (1) + CO_2 (2). Fracción molar global: $Z_1=0.9$. Equilibrios bifásicos: Líneas continuas [Fase vapor mayoritaria y fase sólida incipiente, V_S (bordó). Fase vapor mayoritaria y fase líquida incipiente, V_L (rojo). Fase líquida mayoritaria y fase vapor incipiente, L_V (azul). Fase líquida mayoritaria y fase sólida incipiente, L_S (azul oscuro). Fase Sólida mayoritaria y fase líquida incipiente, S_L (verde). Fase Sólida mayoritaria y fase sólida incipiente, S_S (verde oscuro)]. Equilibrios trifásicos compatibles con $Z_1=0.9$: $S_{II}LV$ (guiones violetas). $S_I S_{II}L$ (guiones azul claro). $S_I S_{II}V$ (guiones naranjas). [Δ : Puntos triples binarios. \blacksquare : Punto cuádruple compatible con $Z_1=0.9$. \bullet : Punto crítico binario $L=V$]. Modelo: SS con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 6.1-6.3 y 6.5-6.6.

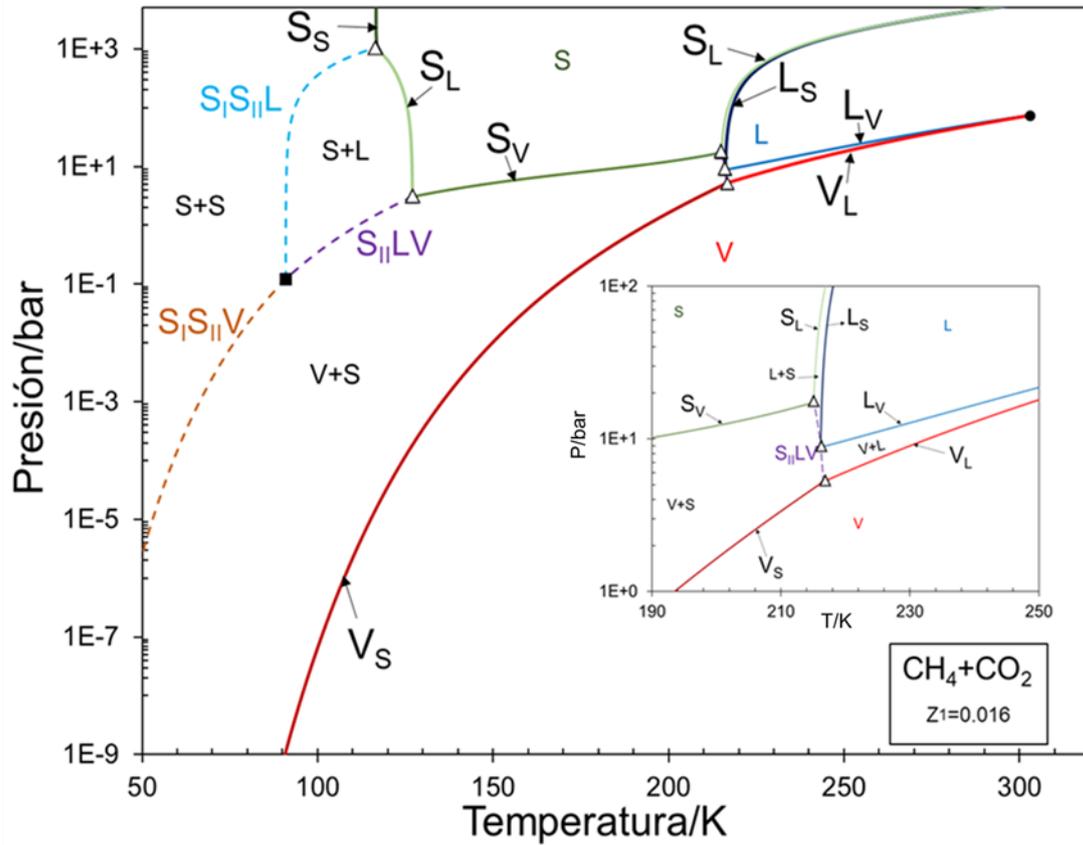


Figura 6.15 Isolepta calculada para el sistema CH_4 (1) + CO_2 (2). Fracción molar global: $Z_1=0.016$. Equilibrios bifásicos: Líneas continuas [Fase vapor mayoritaria y fase sólida incipiente, V_S (bordó). Fase vapor mayoritaria y fase líquida incipiente, V_L (rojo). Fase líquida mayoritaria y fase vapor incipiente, L_V (azul). Fase líquida mayoritaria y fase sólida incipiente, L_S (azul oscuro). Fase Sólida mayoritaria y fase líquida incipiente, S_L (verde). Fase Sólida mayoritaria y fase sólida incipiente, S_S (verde oscuro)]. Equilibrios trifásicos compatibles con $Z_1=0.016$: $S_{II}L_{II}V_{II}$ (guiones violetas). $S_{II}L_{II}$ (guiones azul claro). $S_{II}V_{II}$ (guiones naranjas). [Δ : Puntos triples binarios. \blacksquare : Punto cuádruple compatible con $Z_1=0.016$. \bullet : Punto crítico binario $L=V$]. Modelo: SS con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 6.1-6.3 y 6.5-6.6.

A diferentes valores de composición global constante, la topografía del diagrama isoplético puede sufrir grandes cambios como se observa en la Figura 6.15, en donde se presenta la isopleta completa calculada para una fracción molar del 1.6% de metano. En ella se puede observar la aparición de dos nuevas fronteras de fases para la región sólida homogénea, si se compara con la isopleta calculada para una composición global constante de 90% de metano (Figura 6.14). La primera de estas nuevas fronteras corresponde a una curva de equilibrio en la que se tiene una fase sólida con 1.6% de metano y una fase vapor incipiente (S_V). La segunda nueva frontera de fases es la curva de equilibrio de una fase sólida de composición

1.6% de metano y una fase líquida incipiente (S_L), que conecta a la curva S_V con la frontera S_S [fase sólida mayoritaria en equilibrio con una fase sólida incipiente (S_s)]. En la isopleta presentada en la Figura 6.15 se tienen dos regiones homogéneas y cinco regiones de equilibrio bifásico.

Es interesante observar que, si se tiene una celda de equilibrio conteniendo una mezcla de fracción molar global (fija) de 1.6% de metano (y por ende un 98.4% de dióxido de carbono) a una presión constante de 10 bar y a una temperatura de 300 K, dicho sistema se encontrará en una fase homogénea vapor (ver recuadro en la Figura 6.15). Al disminuir la temperatura, manteniendo la presión constante, el sistema alcanzará el punto de rocío a esa presión y una temperatura de 233.1 K, y una disminución posterior de la temperatura permitirá obtener un sistema en equilibrio líquido-vapor con cantidades finitas de cada fase. Si el sistema se continúa enfriando, a presión constante de 10 bar, se alcanzará el punto de burbuja a 221 K y luego de continuar reduciendo la temperatura, se tendrá un intervalo de temperatura para el cual el sistema permanecerá como un líquido homogéneo. Al disminuir nuevamente la temperatura hasta 216.17 K se alcanzará el estado de saturación líquido-sólido (con fase sólida incipiente) y luego se pasará por un equilibrio del tipo líquido-sólido, con cantidades finitas de cada fase, hasta alcanzar una temperatura de 216.14 K en la intersección con la curva de equilibrio sólido-líquido-vapor $S_{III}LV$. A tal temperatura se observa la aparición de un vapor incipiente. A temperaturas inferiores a esta última y hasta los 188.82 K el sistema presentará equilibrio del tipo sólido-vapor con cantidades de fases finitas. Un enfriamiento posterior del sistema permitirá obtener una fase sólida homogénea (de composición igual a la composición global del sistema) que existe en un intervalo de temperatura de 61.9 K de longitud. Finalmente, si se continúa con el enfriamiento a presión

constante, el sistema alcanzará un punto de saturación líquido-sólido a una temperatura de 126.9 K (con fase líquida incipiente) y seguidamente aparece una región de equilibrio líquido-sólido hasta que la disminución de temperatura lleva al sistema a alcanzar un punto triple binario en el que aparecerá una segunda fase sólida incipiente a los 91.17 K, y para temperaturas inferiores a la dicho punto triple binario (S₁S₁L), en la celda se tendrán cantidades finitas de dos fases sólidas en equilibrio.

6.2.3. CH₄+n-C₂₀H₄₂

El sistema binario metano (1) + n-eicosano (2), CH₄ (1) + n-C₂₀H₄₂ (2), es un sistema de gran interés en la industria del Oil & Gas ya que representa un sistema modelo para el estudio de fluidos de yacimiento. El estudio de sistemas modelo simples es una herramienta ampliamente utilizada en la ingeniería de reservorios para obtener una perspectiva sobre propiedades y el comportamiento de fases dentro de un yacimiento [86].

En este trabajo, para la representación de este sistema se utilizaron parámetros y propiedades del metano y n-eicosano puros, presentados previamente en las Tablas 6.1 y 6.2. El parámetro de traslación para la reproducción del volumen molar del líquido en el punto triple del n-eicosano se presenta en la Tabla 6.7.

Tabla 6.7 Volúmenes molares y parámetro de traslación para la t-PR-EoS del n-C₂₀H₄₂.

Componente	v _s ^a /(l/mol)	v _l ^b /(l/mol)	c-tras (l/mol)
n-C ₂₀ H ₄₂	0.32357	0.36369 ²	0.0916

^aVolumen molar del sólido a la T_{tp} y ^bVolumen de líquido saturado a la T_{tp} [77].

Las constantes C₁, C₂ y C₃, que caracterizan a la curva de fusión del n-eicosano puro, fueron ajustadas de información experimental [86] y se presentan junto con el resto de los parámetros requeridos por el modelo SS en la Tabla 6.2.

Se utilizaron reglas de mezclado cuadráticas. Los valores de los parámetros de interacción en la t-PR-EoS, necesarios para la descripción de las fases fluidas reales (RF-EoS), fueron tomados del ajuste realizado por Rodríguez Reartes [16]. Los parámetros de interacción para la solución líquida hipotética (HLS-EoS) se ajustaron para reproducir los datos experimentales SLV disponibles en la literatura para este sistema [86], dando principal importancia a la reproducción de presión del punto crítico terminal de dicha curva de equilibrio trifásico. Un único par de parámetros de interacción binaria para las reglas de mezclado cuadráticas de la HLS-EoS fue utilizado para una reproducción satisfactoria del comportamiento experimental (ver Tabla 6.8).

Tabla 6.8 Parámetros de interacción para la HLS-EoS. Sistema CH₄ (1) + n-C₂₀H₄₂(2)

Fase	k_{12}	l_{12}
Sólido (HLS)	0.0	-0.025

La Figura 6.16 muestra el MCCF calculado para el sistema CH₄ (1) + n-C₂₀H₄₂ (2), en el cual se pueden identificar, entre otros, parte de los equilibrios binarios a nivel de componentes puros (LV, SL y SV), así como la línea crítica L=V. Si sólo se consideran las fases fluidas el comportamiento de las fases obtenido es de tipo III, en la clasificación de Scott y Van Konynenburg [25] y, una vez permitida la presencia de fases sólidas, el diagrama resultante (Figuras 6.16 y 6.17) puede considerarse cualitativamente similar, a nivel de la proyección P vs T, al diagrama tipo F en la clasificación de Yamamoto et al. [27], aunque esta última clasificación considera a las fases sólidas como puras. Además, para el sistema presentado en la Figura 6.16 se calcularon cinco curvas de equilibrio trifásico que involucran fases sólidas (como soluciones sólidas), las cuales son descritas a continuación.

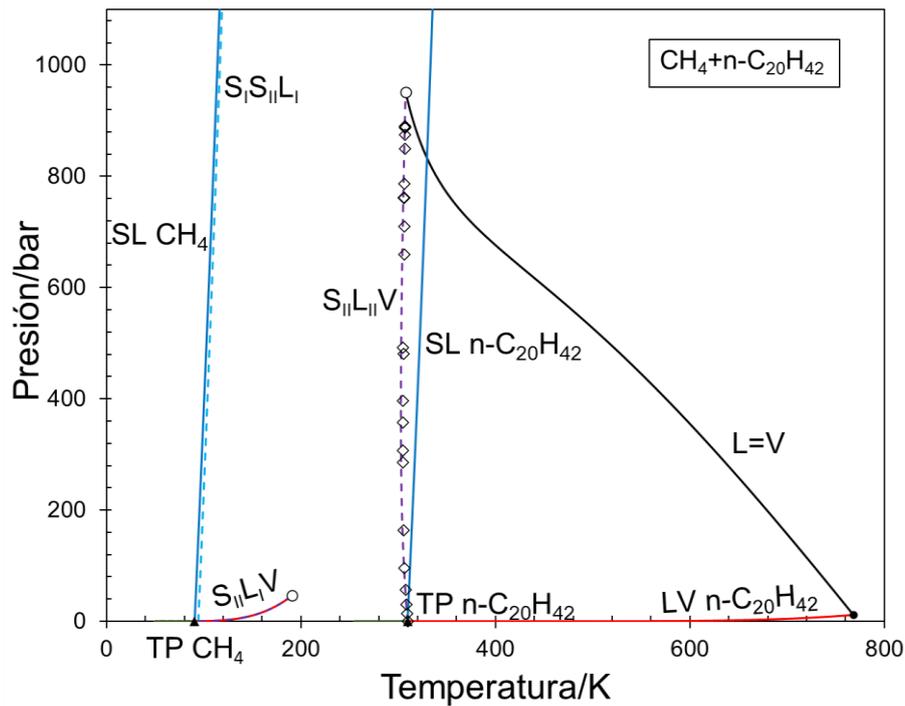


Figura 6.16 Mapa característico del comportamiento de fases computado para el sistema CH_4 (1) + $\text{n-C}_{20}\text{H}_{42}$ (2). Proyección P vs T. L=V (negro). LV (rojo). SL (azul). SV (verde). $\text{S}_\text{I}\text{L}_\text{I}\text{V}$ (guiones verdes claros). $\text{S}_\text{II}\text{L}_\text{II}\text{V}$ (guiones violetas). $\text{S}_\text{I}\text{S}_\text{II}\text{L}$ (guiones naranjas). (●: Punto crítico de componente puro, ▲: Punto triple calculado para el componente puro, ■: Punto cuádruple calculado. ○: Puntos críticos terminales (CEP). ◇: Datos experimentales SLV [86]). Modelo: SS con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 6.1-6.3 y 6.7-6.8.

La línea de equilibrio $\text{S}_\text{II}\text{L}_\text{II}\text{V}$ comienza en el punto triple del n-eicosano, aumenta su presión mientras disminuye su temperatura hasta alcanzar un mínimo en temperatura, para luego continuar su trazado hacia altas temperaturas y presiones finalizando en un punto crítico terminal (CEP) (Ver Figura 6.19), donde una solución sólida rica en n-eicosano se encuentra en equilibrio con una fase crítica fluida. Dada la gran asimetría entre los componentes del sistema, la visualización de las otras cuatro líneas trifásicas se dificulta en la Figura 6.16, es por eso que en la Figura 6.17 se presenta al MCCF en un rango más estrecho de condiciones de temperatura y de presión.

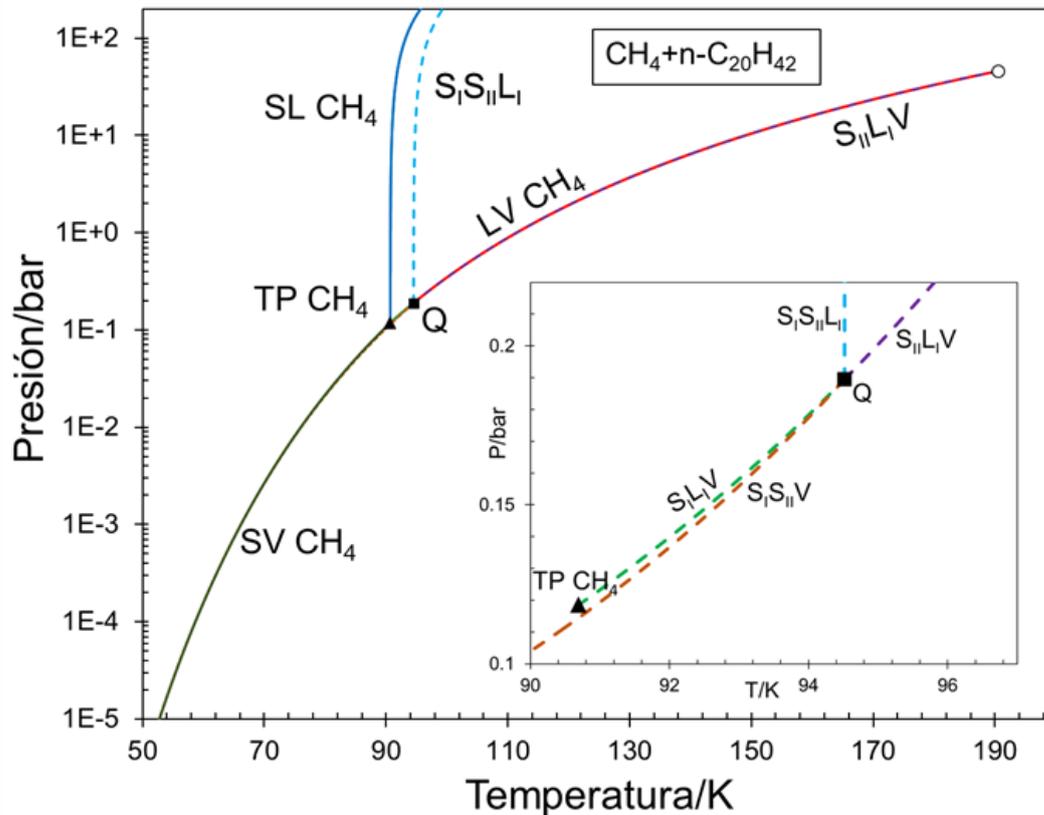


Figura 6.17 Parte del mapa característico del comportamiento de fases computado para el sistema CH_4 (1) + $n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$ (2). Proyección P vs T. L=V (negro). LV (rojo). SL (azul). SV (verde). $S_{\text{I}}L_{\text{I}}V$ (guiones verdes claros). $S_{\text{II}}L_{\text{I}}V$ (guiones violetas). $S_{\text{I}}S_{\text{II}}L_{\text{I}}$ (guiones celestes). $S_{\text{I}}S_{\text{II}}V$ (guiones naranjas). (\blacktriangle : Punto triple calculado para el componente puro, \blacksquare : Punto cuádruple calculado. \circ : Punto crítico terminal (CEP)). Modelo: SS con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 6.1-6.3 y 6.7-6.8.

En la Figura 6.17 se pueden observar las cuatro líneas de equilibrio trifásico restantes. La $S_{\text{II}}L_{\text{I}}V$ fue calculada desde un CEP cercano al punto crítico del componente liviano y su computo fue inicializado con ayuda del análisis tpd. Esta línea decrece monótonamente en temperatura y presión hasta finalizar en el punto cuádruple del sistema (Q). La proyección de la línea $S_{\text{II}}L_{\text{I}}V$ en el plano Presión-Temperatura se superpone a la curva de presión de vapor del metano puro en la escala de la Figura 6.17. Por otro lado, desde el punto triple del metano fue posible computar la línea de equilibrio trifásico $S_{\text{I}}L_{\text{I}}V$, la cual se extiende en un pequeño rango de condiciones y termina en el Q (ver recuadro de la Figura 6.17). Tanto la línea de equilibrio trifásico $S_{\text{I}}S_{\text{II}}V$ como la $S_{\text{I}}S_{\text{II}}L_{\text{I}}$ se originan en Q, la primera se

extiende hacia la zona de baja temperatura y baja presión, mientras que la segunda se dirige a la zona de alta presión con una pendiente muy pronunciada.

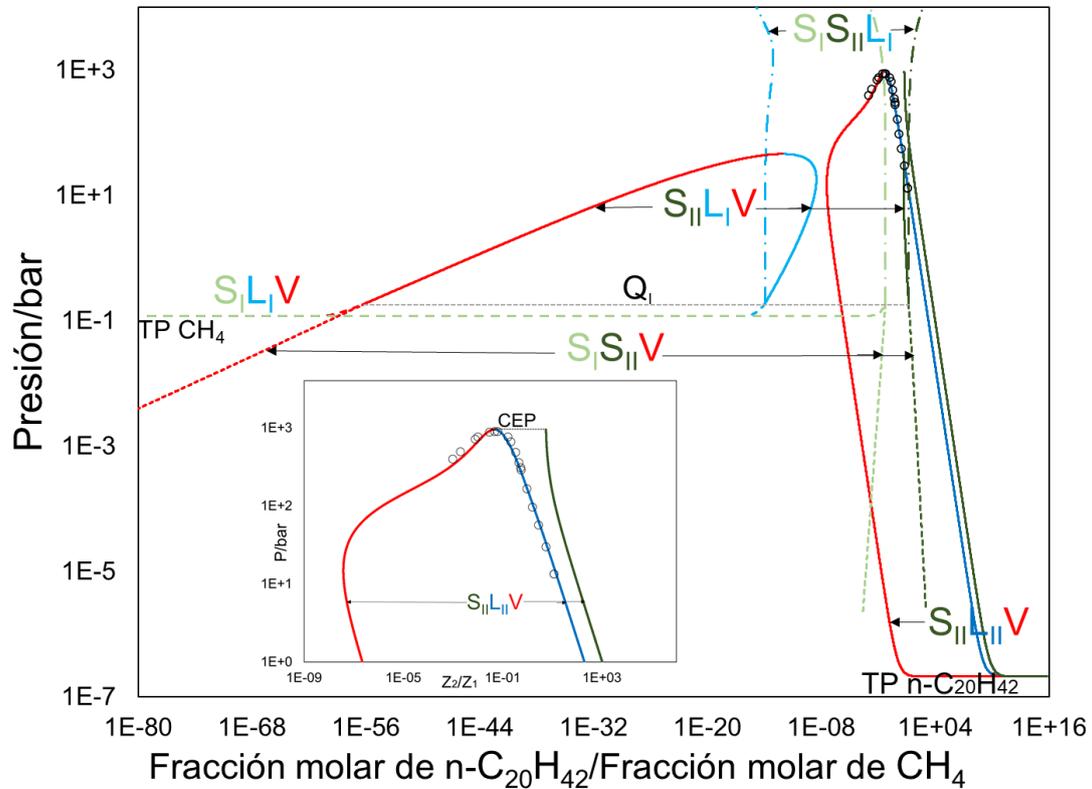


Figura 6.18 Equilibrios trifásicos calculados para el sistema CH_4 (1) + $\text{n-C}_{20}\text{H}_{42}$ (2). Proyección P vs z_2/z_1 . Fase líquida (azul/azul claro). Fase vapor (rojo). Fase Sólido I (verde claro). Fase Sólido II (verde oscuro). $S_{II}L_{II}V$ / $S_{II}L_{II}V$ (líneas llenas). $S_I L_I V$ (líneas de guiones). $S_I S_{II} L$ (líneas de puntos y guiones). $S_I S_{II} V$ (líneas de guiones cortos). Presión del punto cuádruple calculado (línea gris de guiones). \circ : Datos experimentales [86]. Modelo: SS con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 6.1-6.3 y 6.7-6.8.

La Figura 6.18 muestra la proyección de las líneas trifásicas calculadas en el plano Presión-Razón de fracciones molares y en ella se puede ver cómo las composiciones de las tres fases a lo largo del equilibrio $S_{II}L_{II}V$ corresponden al n-eicosano puro a la presión de su punto triple y varían en diferente medida, con el incremento de presión, hasta terminar este locus en un CEP de alta temperatura, en donde la fase Líquido II y la fase Vapor se hacen indistinguibles entre sí (críticas). En el recuadro de la Figura 6.18 se presenta un zoom de la curva calculada $S_{II}L_{II}V$ calculada en el rango de presión de los datos experimentales disponibles [86].

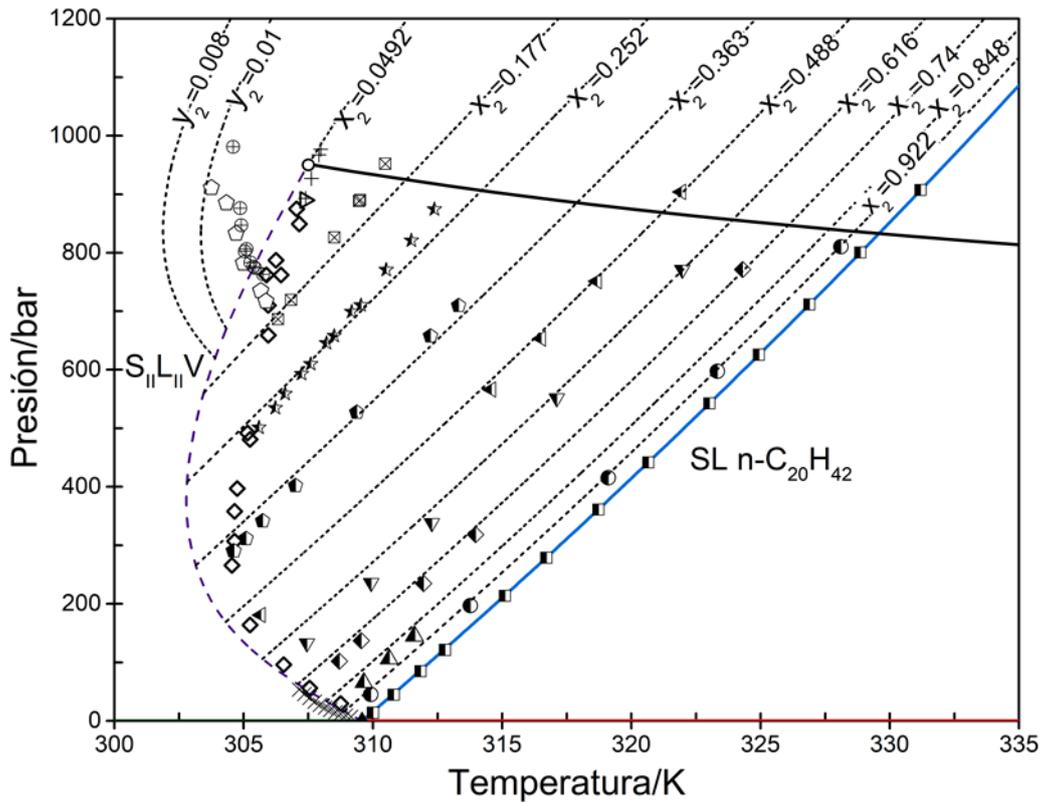


Figura 6.19 Tramos de isopletas calculadas para el sistema CH_4 (1) + $\text{n-C}_{20}\text{H}_{42}$ (2). Proyección P vs T. L=V (negro). LV (rojo). SL (azul). SV (verde). $S_{II}L_{II}V$ (guiones violetas). \blacktriangle : Punto triple calculado para el componente puro. \circ : Punto crítico terminal calculado (CEP). Isopletas SF computadas (negro guiones cortos). \times : Datos experimentales SLV [123], \diamond : Datos experimentales SLV [86]. Datos isopléticos experimentales [\blacksquare : $x_2=1$, \bullet : $x_2=0.922$, \blacktriangle : $x_2=0.848$, \blacklozenge : $x_2=0.74$, \blacktriangledown : $x_2=0.616$, \blacktriangleleft : $x_2=0.488$, \blacklozenge : $x_2=0.363$, \star : $x_2=0.252$, \boxtimes : $x_2=0.177$, $+$: $x_2=0.0492$, \oplus : $y_2=0.01$, \circ : $y_2=0.008$.] [86]. x_2 o y_2 = fracción molar del componente pesado en la fase líquida o vapor respectivamente. Modelo: SS con t-PR-EoS para fases fluidas con parámetros y propiedades de las Tablas 6.1-6.3 y 6.7-6.8.

En la Figura 6.19 se presenta a la línea $S_{II}L_{II}V$ junto con once diferentes tramos de isopletas del tipo sólido-fluido (L_S y L_V) calculadas para el sistema y los datos experimentales correspondientes [86,123]. De la Figura 6.19, se observa una concordancia aceptable entre los datos experimentales y los resultados obtenidos en modelado del sistema. La AAD% es 0.324 para la temperatura predicha a la presión experimental $S_{II}L_{II}V$ de equilibrio.

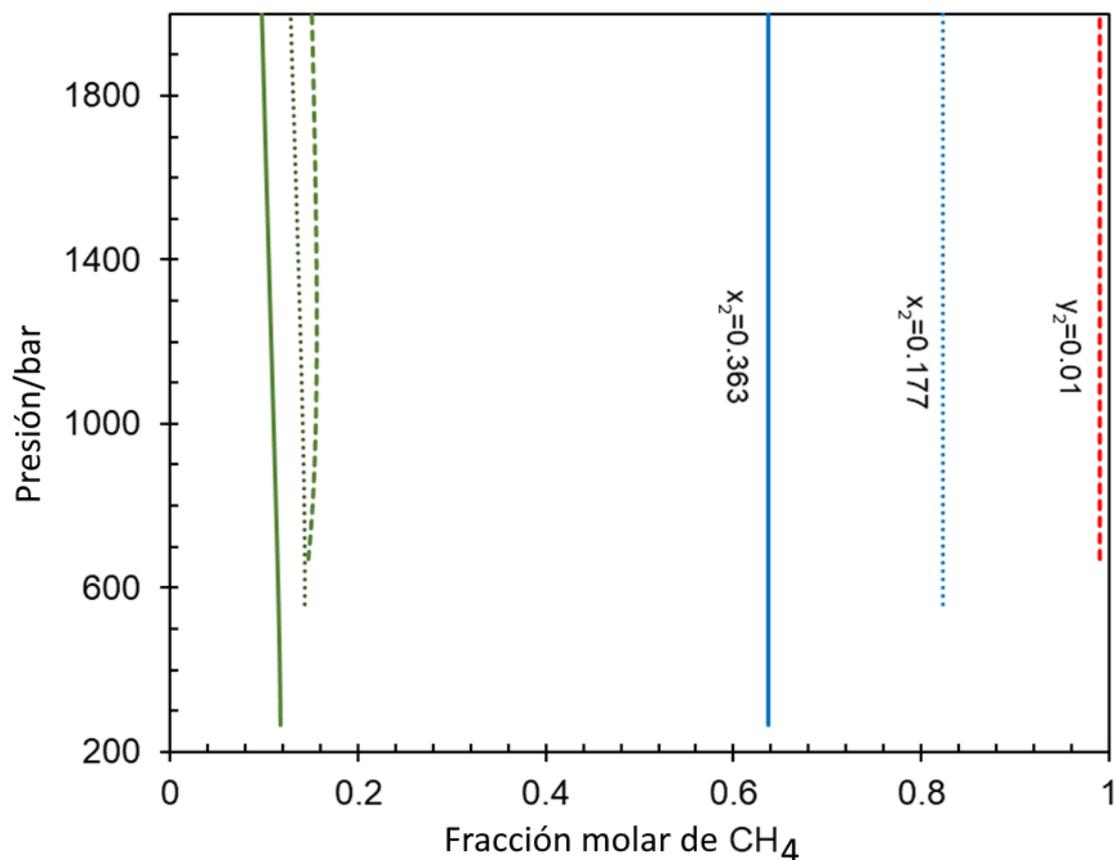


Figura 6.20 Tramos de isopletras calculadas para el sistema CH_4 (1) + $n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$ (2). Proyección P vs Fracción molar de CH_4 . Fase vapor de fracción molar constante $y_2=0.01$ (línea roja vertical de guiones cortos) y su correspondiente fase sólida computada (línea de guiones cortos verdes). Fase líquida de fracción molar constante $x_2=0.177$ (línea azul vertical punteada) y su correspondiente fase sólida computada (línea verde punteada). Fase líquida de fracción molar constante $x_2=0.363$ (línea azul vertical) y su correspondiente fase sólida computada (línea verde). Modelo: SS con t-PR-EoS para fases fluidas con parámetros y propiedades de las Tablas 6.1-6.3 y 6.7-6.8.

Por último, La Figura 6.20 muestra las proyecciones para tres de las isopletras de la Figura 6.19, en el plano Presión vs. fracción molar de metano. Por ejemplo, las líneas de guiones cortos corresponden a la isopleta de fase fluida con fracción molar de n-eicosano (y_2) igual a 0,01. La línea roja de guiones cortos es estrictamente vertical ya que representa la composición (constante) de la fase fluida (vapor) a lo largo de la isopleta. A una presión dada, la línea verde de guiones cortos permite leer la composición de la solución sólida en equilibrio con la fase fluida (vapor) de $y_2=0,01$. Vemos en la Figura 6.20, para cualquier isopleta dada, una variación relativamente pequeña para la composición calculada de la fase sólida en un amplio

rango de presión. Además, a partir de la información de la Figura 6.20, puede demostrarse que la concentración de metano en la fase sólida nunca es superior a una fracción en peso de aproximadamente el 1%.

6.2.4. CO₂+n-C₂₀H₄₂

Similar al sistema binario descrito anteriormente, el sistema dióxido de carbono (1) + n-eicosano (2), CO₂ (1) + n-C₂₀H₄₂ (2), es una mezcla modelo de interés debido a su potencial para el estudio de la formación de depósitos sólidos. El análisis de este sistema binario permite obtener información sobre una serie de problemas de interés práctico, entre los cuales se encuentra la aparición no deseada de sólidos en los procesos de explotación y transporte de fluidos de yacimiento.

Para el modelado del sistema, el parámetro de traslación para la reproducción del volumen molar del dióxido de carbono líquido en el punto triple, se presentó en la Tabla 6.5 mientras que, el del n-eicosano se presentó en la Tabla 6.7. Los parámetros y propiedades de los componentes puros son los que se presentaron en la 6.1 y 6.2.

Los parámetros de interacción para reglas de mezclado cuadráticas, utilizados en la t-PR-EoS para la descripción de las fases fluidas reales (RF-EoS), fueron tomados de Rodríguez-Reartes et. al [17] y los parámetros de interacción para la HLS (HLS-EoS) fueron ajustados de acuerdo con los datos experimentales disponibles para el sistema en el mismo trabajo, y corresponden a datos de equilibrio del tipo SLV y SLL. Sus valores se informan en la Tabla 6.9.

Tabla 6.9. Parámetros de interacción para la HLS-EoS. CO₂ (1) + n-C₂₀H₄₂ (2)

Fase	k_{12}	l_{12}
Sólido (HLS)	-0.245	0.0

Para este sistema binario se calculó el MCCF que a nivel fluido es del tipo III según la clasificación de Scott y Van Konynenburg [25] y que, una vez permitida la precipitación de sólidos, no se ajusta cualitativamente a ninguno de los tipos de diagramas propuestos en la clasificación de Yamamoto et al. [27], ya que en el diagrama calculado para este sistema se observa que las curvas trifásicas que nacen en los puntos triples de los componentes puros se encuentran en el único punto cuádruple de equilibrio $SL_{II}L_{IV}$ del sistema.

Para el sistema dióxido de carbono (1) + n-eicosano (2), se computaron cuatro curvas de equilibrio trifásico. Tres de ellas involucran una única fase sólida. Dado el gran nivel de asimetría del sistema, se optó por presentar en la Figura 6.21(a) el mapa característico del comportamiento de fases computado (MFFC) y en la Figura 6.21(b) el mismo diagrama de forma esquemática, para facilitar la visualización cualitativa de las curvas que se describirán a continuación.

En la Figura 6.21 se observa a la curva $SL_{II}V$, cuyo trazado se origina en el punto triple del n-eicosano y se extiende, mientras decrece en temperatura e incrementa en presión, hasta el punto cuádruple del sistema (Q). Desde el punto triple del dióxido de carbono, se inicia el trazado de la curva $SL_{I}V$ la cual crece monótonamente en presión y temperatura hasta encontrar el punto Q. La curva de equilibrio trifásico $SL_{I}L_{II}$ fue computada desde Q y se extiende hasta presiones mayores a los 8000 bar, sin encontrar indicios de una posible intersección con la línea crítica que nace en el punto crítico del n-eicosano puro. Finalmente, la línea $L_{I}L_{II}V$ fue computada desde el CEP cercano al punto crítico dióxido de carbono puro. La misma se extiende hasta el punto Q (ver Figuras 6.21 y 6.22).

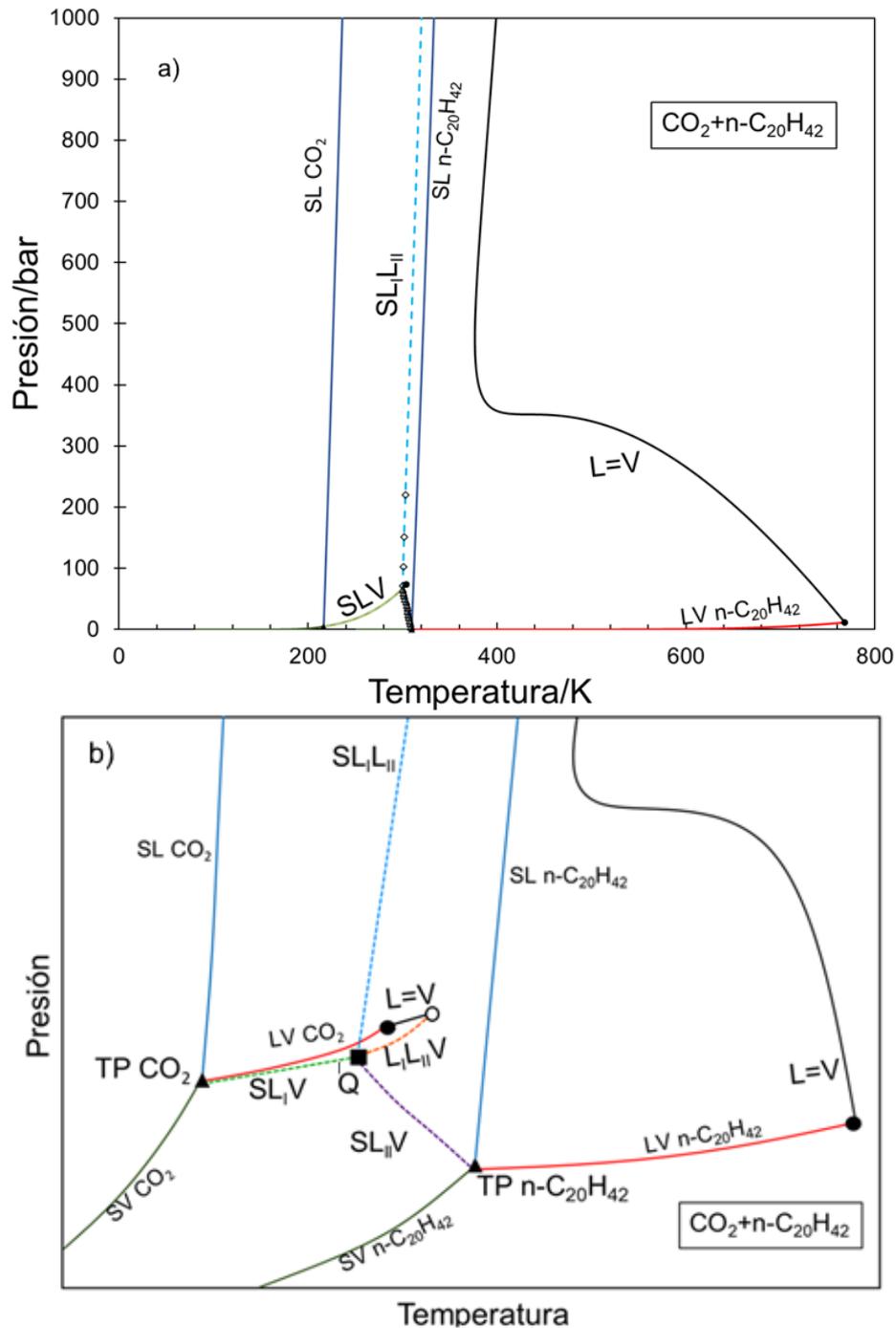


Figura 6.21 a) Mapa característico del comportamiento de fases computado para el sistema CO_2 (1) + $n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$ (2). b) Diagrama esquemático correspondiente a a). Proyección P vs T. L=V (negro). LV (rojo). SL (azul). SV (verde). $\text{SL}_{\text{I}}\text{V}$ (guiones verdes claros). $\text{SL}_{\text{II}}\text{V}$ (guiones violetas). $\text{SL}_{\text{I-II}}$ (guiones azul claro). $\text{L}_{\text{I}}\text{L}_{\text{II}}\text{V}$ (guiones naranjas). (●: Punto crítico de componente puro. ▲: Punto triple para el componente puro. ■: Punto cuádruple. ○: Punto crítico terminal (CEP)). Modelo: SS con t-PR-EoS para fases fluidas con parámetros y propiedades y de las Tablas 6.1-6.3 y 6.7-6.8.

En la Figura 6.22 se muestra parte del MCCF calculado para el sistema CO_2 (1) + $n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$ (2) en el rango de los datos experimentales. El modelado del sistema presenta un buen grado de concordancia, exhibiendo en la temperatura predicha a

la presión experimental correspondiente a cada dato un AAD% de 0.021 para la curva SLV y un AAD% de 0.065 para la curva SLL.

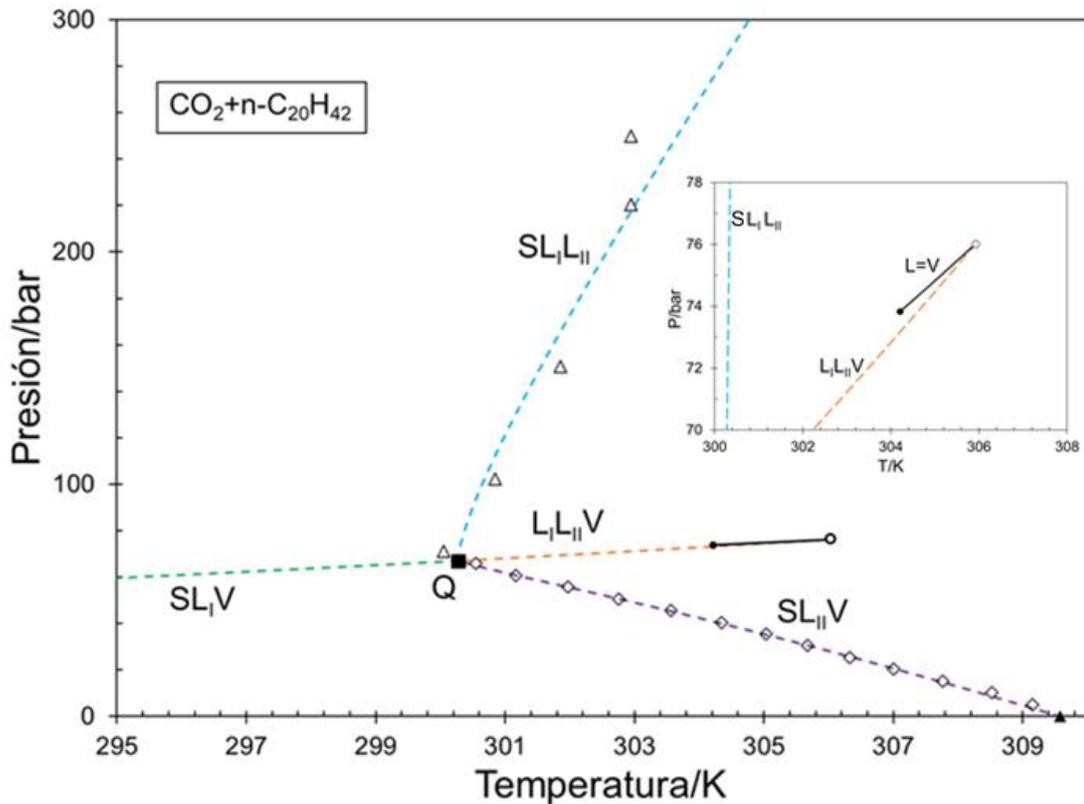


Figura 6.22 Parte del mapa característico del comportamiento de fases calculado para el sistema CO_2 (1) + $n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$ (2). Líneas de equilibrio trifásico. Proyección P vs T. $\text{L}=\text{V}$ (negro). $\text{L}_I\text{L}_{II}\text{V}$ (rojo). SL_I (azul). S_IV (verde). SL_IV (guiones verdes claros). SL_{II}V (guiones violetas). SL_IL_{II} (guiones azul claro). $\text{L}_I\text{L}_{II}\text{V}$ (guiones naranjas). (●): Punto crítico de componente puro, (▲): Punto triple calculado para el componente puro. (■): Punto cuádruple calculado. (○): Punto crítico terminal (CEP). Datos experimentales [17]: Δ :SLL, \diamond :SLV). Modelo: SS con t-PR-EoS para fases fluidas con parámetros y propiedades de las Tablas 6.1-6.2, 6.5, 6.7 y 6.9.

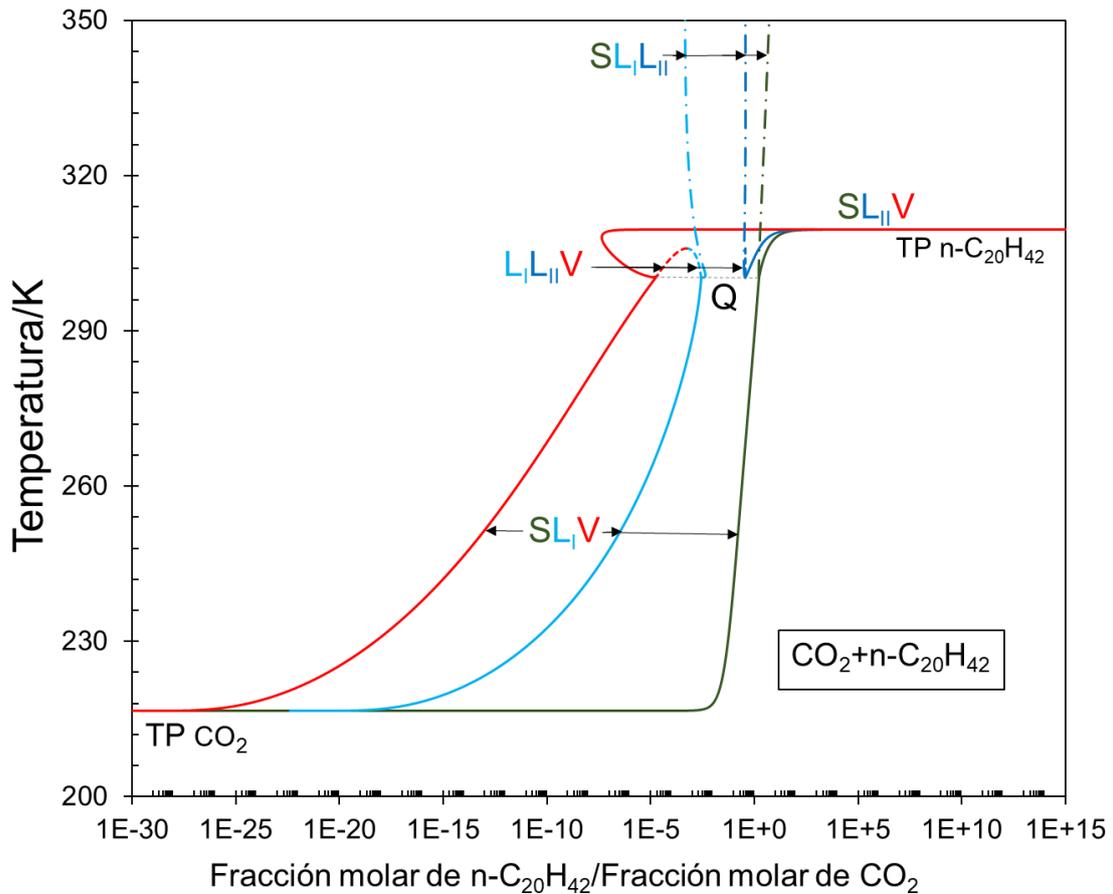


Figura 6.23 Equilibrios trifásicos calculados para el sistema CO_2 (1) + $\text{n-C}_{20}\text{H}_{42}$ (2). Proyección P vs z_2/z_1 . Fase Líquido II (azul). Fase Líquida I (azul claro). Fase vapor (rojo). Fase Sólida (verde). SL_iV / SL_{ii}V (líneas llenas). $\text{L}_i\text{L}_{ii}\text{V}$ (líneas de guiones). SL_iL_{ii} (líneas de puntos y guiones). Temperatura del punto cuádruple calculado (línea gris punteada). Modelo: SS con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 6.1-6.2, 6.5, 6.7 y 6.9.

Por último, en la Figura 6.23 se muestra la proyección Temperatura vs razón de fracciones molares de una dada fase para las cuatro curvas de equilibrio trifásico calculadas para el sistema (tal como aparecen en la Figura 6.22). También de la Figura 6.23, se puede observar como la composición de una dada fase involucrada en el equilibrio SL_iL_{ii} no presenta grandes variaciones, a diferencia de lo que se ve en las fases de los equilibrios SL_iV y SL_{ii}V . Sobre el equilibrio SL_{ii}V vale la pena destacar el comportamiento exhibido por la fase Vapor, la cual presenta un mínimo en composición antes de alcanzar la composición del punto cuádruple. En cuanto a la fase sólida, se puede decir que la misma presenta una reducción gradual para la

concentración de n-eicosano, siendo esta máxima en el punto triple del componente pesado puro, y nula en el punto triple del dióxido de carbono.

6.3. Resultados del ajuste de sistemas reales mediante el modelo SS y otras ecuaciones del estado fluido

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al modelar diferentes sistemas binarios utilizando al enfoque SS junto con diferentes RF-EoS, distintas de la PR-EoS. La ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK-EoS [109]) se utilizó, para la descripción de las fases fluidas en el sistema dióxido de carbono + naftaleno y dióxido de carbono + bifenilo, mientras que, para los sistemas: metano + n-hexano, propano + n-decano, etano + n-hexadecano, metano + n-heptano y metano + n-octano se usó a la RKPR-EoS [105]. Los parámetros de interacción binarios, fueron extraídos de la literatura para de cada sistema y los parámetros de interacción usados en la HLS-EoS fueron ajustados, siendo el principal interés de esta sección la reproducción de las líneas trifásicas.

6.3.1. Resultado de la representación del equilibrio de fases para los sistemas CO_2 +naftaleno (C_{10}H_8) y bifenilo (CO_2 + $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$) a partir del enfoque SS y la SRK-EoS

La extracción con fluidos supercríticos o cuasi críticos es la base de diversos procesos de extracción industrial, que van desde el desasfaltado del petróleo hasta procesos de separación para las industrias farmacéutica y alimenticia [124]. En esta sección, los mapas característicos del comportamiento de fases para los sistemas binarios dióxido de carbono + naftaleno y dióxido de carbono + bifenilo fueron computados empleando el enfoque SS junto con la ecuación de estado Soave-Redlich-Kwong [109] para la descripción de las fases fluidas. Las propiedades de

los componentes puros, involucrados en los sistemas, y los parámetros característicos de los sólidos puros son presentados en las Tablas 6.10 y 6.11, respectivamente. La SRK-EoS fue trasladada para reproducir el volumen de líquido saturado experimental, a la temperatura del punto triple de cada componente puro. Los parámetros de traslación para cada componente son presentados en la Tabla 6.12.

Tabla 6.10 Propiedades de componente puro [77].

Componente	T _{tp} /(K)	T _{Crit} /(K)	P _{Crit} /(bar)	ω
CO ₂	216.58	304.21	73.83	0.2236
naftaleno (C ₁₀ H ₈)	353.53	748.4	40.5	0.302
bifenilo (C ₁₂ H ₁₀)	342.2	773	33.8	0.403

Tabla 6.11 Parámetros de componente puro (Modelo SS).

Componente	P _{tp} ¹ /(bar)	Δv ^{S-L} /(l/mol)	C ₁ /(bar)	C ₂ /(bar)	C ₃ /(bar)
CO ₂	5.178802	-0.008208	-10173.4182	77690.4434	-92921.8623
naftaleno (C ₁₀ H ₈)	0.009572	-0.020235282	-9379.6566	0	0
bifenilo (C ₁₂ H ₁₀)	0.000963	-0.024395913	-7616.0297	0	0

¹Presión de equilibrio líquido-vapor predicha por la t-SRK EoS a la T_{tp}.

De la Tabla 6.11 es interesante resaltar que, los valores para los parámetros Δv^{S-L}, C₁, C₂ y C₃ correspondientes al dióxido de carbono cuando se usa la SRK-EoS son idénticos a los presentados en la Tabla 6.2, en donde se usó la PR-EoS como RF-EoS, los valores para dichos parámetros serán invariantes si se asegura la reproducción del volumen de líquido saturado experimental en el punto triple de cada componente puro (obtenido de la base de datos DiPPR [77]).

Los parámetros de interacción binaria para la descripción de las fases fluidas reales (RF-EoS) a través de la t-SRK-EoS, fueron extraídas de la literatura [124] y los parámetros de interacción para la HLS (HLS-EoS) fueron ajustados a los datos experimentales del tipo SLV [125–127].

Tabla 6.12 Volúmenes molares y parámetros de traslación para la t-SRK EoS de los componentes puros.

Componente	v_s^a (l/mol)	v_l^b (l/mol)	c-tras (l/mol)
CO ₂	0.029067	0.037275	-0.00322
naftaleno (C ₁₀ H ₈)	0.110782	0.131017	-0.02065
bifenilo (C ₁₂ H ₁₀)	0.131244	0.15564	-0.02782

^aVolumen molar del sólido a la T_{tp} y ^bVolumen de líquido saturado a la T_{tp} [77].

Tabla 6.13. Parámetros de interacción para la HLS-EoS.

Sistema	Fase	k_{12}	l_{12}
CO ₂ + naftaleno (C ₁₀ H ₈)	Sólido (HLS)	-0.205	0.0
CO ₂ + bifenilo (C ₁₂ H ₁₀)	Sólido (HLS)	-0.143	0.0

Para los dos sistemas binarios estudiados, se calculó un MCCF a nivel fluido del tipo III [25], típico de mezclas que presentan asimetría molecular. Al considerar la precipitación de fases sólidas, fue posible computar dos curvas de equilibrio trifásico en ambos sistemas (ver Figuras 6.24 y 6.25). La línea S_ILV, parte del punto triple del dióxido de carbono y se extiende incrementando monótonamente su presión y temperatura, casi superponiéndose, en el plano PT, a la curva de presión de vapor del dióxido de carbono, hasta terminar en un punto crítico terminal de baja temperatura ubicado en las cercanías del punto crítico del componente liviano puro. Este comportamiento no está considerado por Yamamoto et al. [27]. La S_{II}LV, para ambos sistemas, fue computada desde el punto triple del componente pesado puro, desde allí incrementa su presión mientras la temperatura se reduce hasta alcanzar un mínimo en temperatura, a 332.62 K cuando el naftaleno es el componente pesado y a 321.52 K cuando lo es el bifenilo. A presiones superiores a la del mínimo de temperatura, la curva S_{II}LV crece monótonamente en presión y temperatura hasta finalizar en un punto crítico terminal (CEP) de alta temperatura en ambos sistemas.

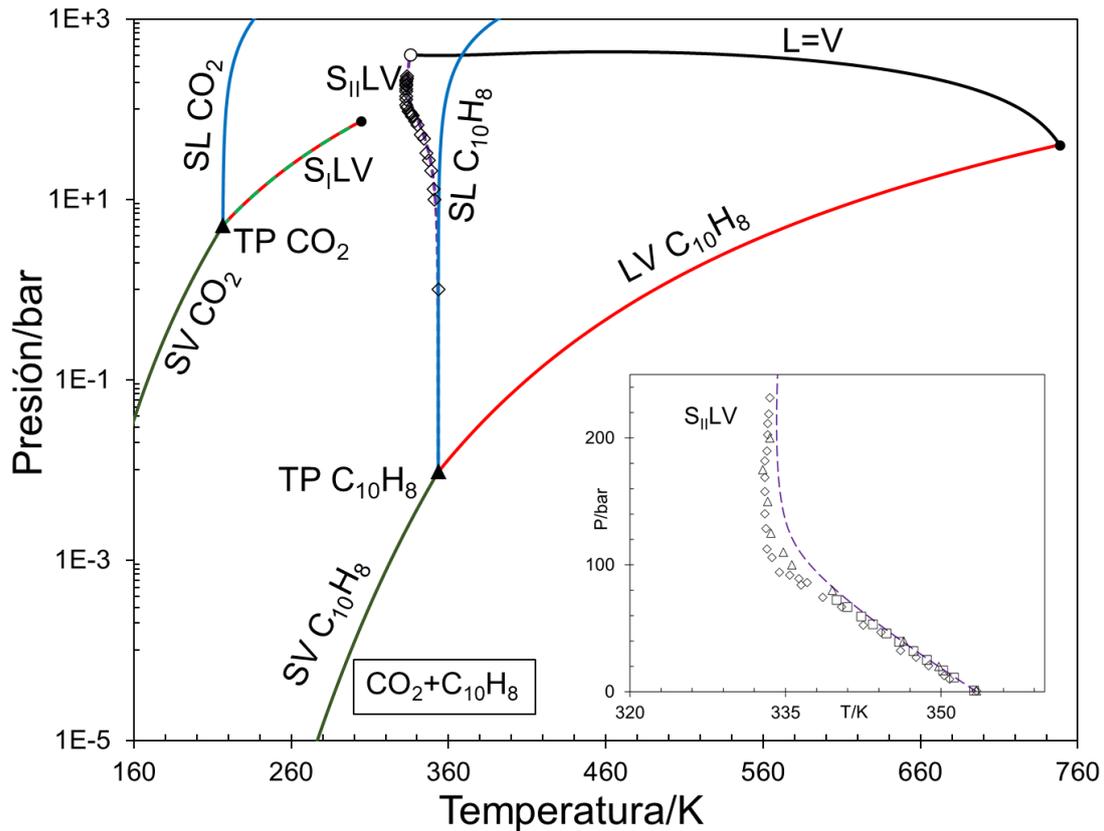


Figura 6.24 Mapa característico del comportamiento de fases computado para el sistema CO_2 (1) + naftaleno (C_{10}H_8) (2). Proyección P vs T. L=V (negro). LV (rojo). SL (azul). SV (verde). $S_{\text{I}}\text{LV}$ (guiones verdes claros). $S_{\text{II}}\text{LV}$ (guiones violetas). (●: Punto crítico de componente puro ▲: Punto triple calculado para el componente puro. ○: Punto crítico terminal (CEP)). (Datos experimentales SLV: Δ : [125], \diamond : [126], \square : [127]). Modelo: SS con t-SRK-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 6.10-6.13.

Al comparar los resultados obtenidos con el modelo SS y la información experimental disponible para los sistemas binarios estudiados, se obtuvo una AAD% de 0.278 con respecto a la temperatura experimental de la $S_{\text{II}}\text{LV}$ del sistema dióxido de carbono + naftaleno [126], mientras que para el sistema dióxido de carbono + bifenilo la AAD% calculada fue de 0.141 para la temperatura predicha por el modelo a la presión experimental de la $S_{\text{II}}\text{LV}$ [128].

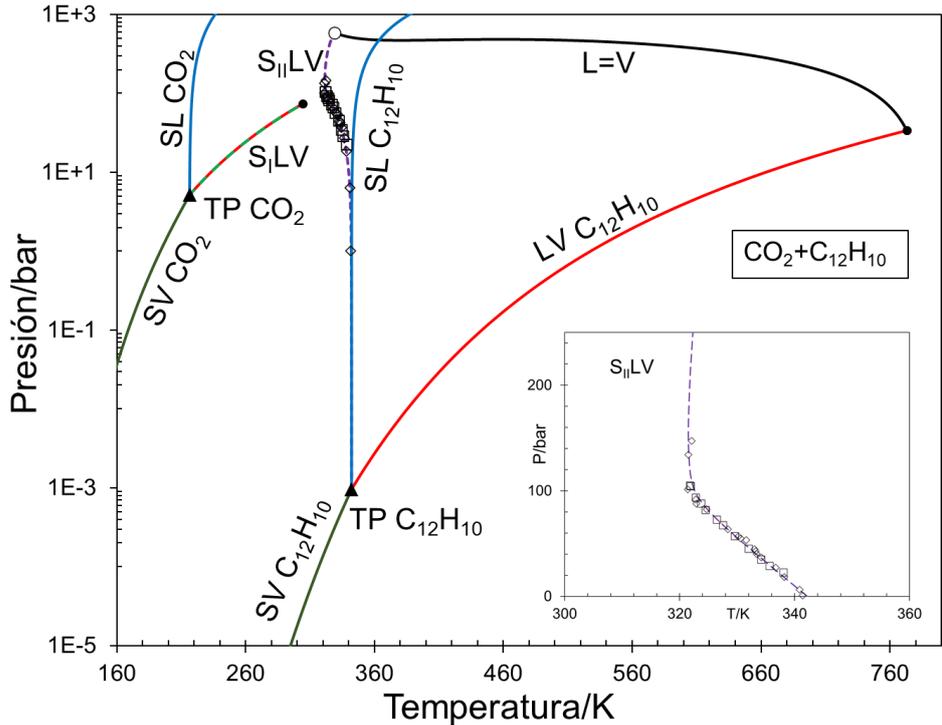


Figura 6.25 Mapa característico del comportamiento de fases computado para el sistema CO_2 (1) + bifenilo ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}$) (2). Proyección P vs T. L=V (negro). LV (rojo). SL (azul). SV (verde). S_{iLV} (guiones verdes claros). S_{iiLV} (guiones violetas). (●: Punto crítico de componente puro. ▲: Punto triple calculado para el componente puro. ○: Punto crítico terminal (CEP)). (Datos experimentales SLV: ◇: [125], □: [128]). Modelo: SS con t-SRK-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 6.10-6.13.

En las Figuras 6.26 y 6.27 se presentan isobaras calculadas por medio del algoritmo presentado en la sección 4.3.1 de la presente tesis. En la Figura 6.26 se observa como el modelo SS junto con la t-SRK EoS capturan adecuadamente el comportamiento cualitativo del sistema binario dióxido de carbono + naftaleno. Sin embargo, para obtener un mejor ajuste a nivel cuantitativo se podría realizar una reparametrización de las interacciones binarias en las fases fluidas, dado que los parámetros de interacción extraídos de la literatura fueron ajustados con el propósito de reproducir solubilidades a partir de un modelo de sólido puro [124]. De forma similar ocurre con el sistema dióxido de carbono + bifenilo, ver Figura 6.27. La repametrización mencionada, de ser llevada a cabo, también implicaría el reajuste de los parámetros de la Tabla 6.13.

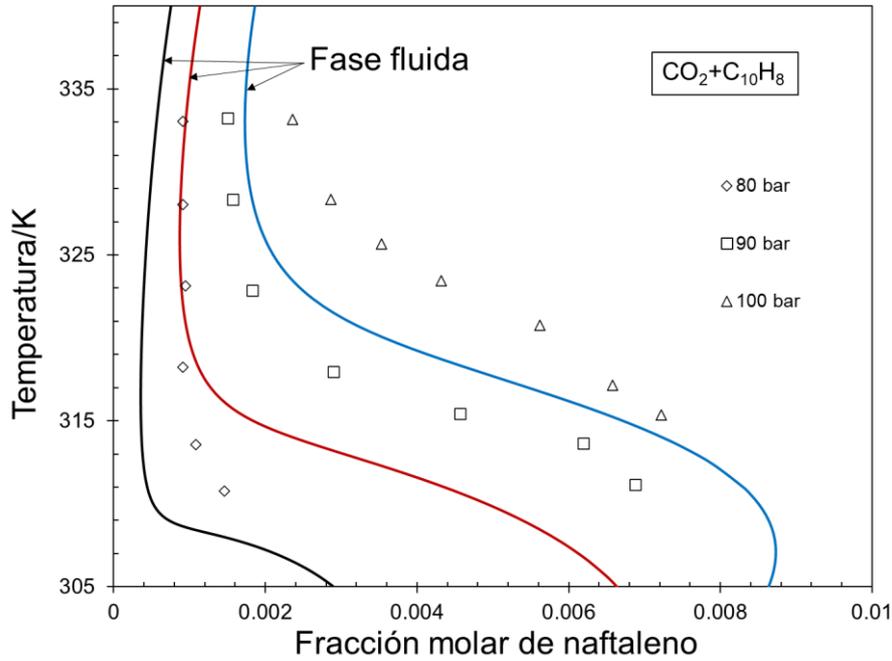


Figura 6.26 Isobaras de equilibrio SF computadas para el sistema CO_2 (1) + naftaleno (C_{10}H_8) (2). Proyección Temperatura vs Fracción molar del componente pesado. Fracción molar de naftaleno en la fase fluida: 80 bar (negro), 90 bar (rojo), 100 bar (azul). Datos experimentales: rombos cuadrados y triángulos [129]. Modelo: SS con t-SRK-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 6.10-6.13.

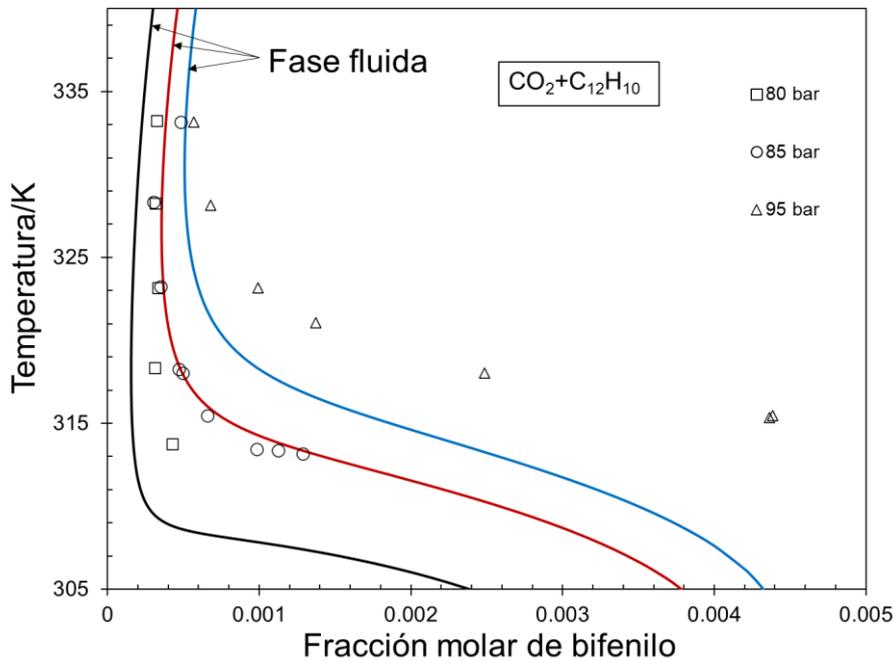


Figura 6.27 Isobaras de equilibrio SF computadas para el sistema CO_2 (1) + bifenilo ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}$) (2). Proyección Temperatura vs Fracción molar del componente pesado. Fracción molar de bifenilo en la fase fluida: 80 bar (negro), 85 bar (rojo), 95 bar (azul). Datos experimentales: cuadrados, círculos y triángulos [129]. Modelo: SS con t-SRK-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 6.10-6.13.

6.3.2. Resultados de la representación del equilibrio de fases para sistemas binarios de n-alcenos a partir del enfoque SS y la RKPR-EoS

El desempeño del enfoque SS en la representación del comportamiento termodinámico de sistemas que contienen hidrocarburos en amplias condiciones de temperatura, presión y composición es de gran interés en esta tesis. La correcta descripción del comportamiento de fases en este tipo de sistemas en el caso multicomponente requiere de una adecuada representación del comportamiento binario (sistemas n-alceno + n-alceno). En estudios disponibles en la bibliografía [130], se menciona la superioridad de la RKPR-EoS en la predicción del equilibrio líquido-vapor (LV) de sistemas binarios n-alceno + n-alceno con alto grado de asimetría y en condiciones de alta presión, condiciones las cuales podrían no ser razonablemente representados con EoS clásicas de dos parámetros como Soave-Redlich-Kwong (SRK-EoS [109]) o Peng-Robinson (PR-EoS [75]).

En esta sección de la tesis se presentan los resultados obtenidos en el ajuste de cinco sistemas binarios tipo n-alceno + n-alceno, involucrando diferentes grados de simetría molecular, a partir del enfoque SS y empleando como ecuación de estado para la representación de las fases fluidas a la RKPR-EoS [105]. Los parámetros y propiedades de cada componente puro involucrado en los diferentes sistemas se presentan en la Tabla 6.14.

Tabla 6.14 Parámetros y propiedades de componente puro de los n-alcanos.

Componente	a_c^a /(bar* l^2 /mol 2)	b^a /(l/mol)	δ_r^a	K^a	T_c^b /(K)	P_c^b /(bar)	ω^b
CH ₄	2.533	0.026	2.716	1.125	190.56	45.99	0.012
C ₂ H ₆	6.144	0.039	2.732	1.491	305.32	48.72	0.099
C ₃ H ₈	10.346	0.055	2.747	1.703	369.83	42.48	0.152
n-C ₆ H ₁₄	27.425	0.105	2.789	2.273	507.6	30.25	0.301
n-C ₇ H ₁₆	34.314	0.123	2.802	2.45	540.2	27.4	0.35
n-C ₈ H ₁₈	41.874	0.143	2.815	2.63	568.7	24.9	0.4
n-C ₁₀ H ₂₂	58.366	0.183	2.839	2.953	617.7	21.1	0.492
n-C ₁₆ H ₃₄	120.888	0.321	2.904	3.687	723	14	0.717

^aParámetros RKPR-EoS [131],^bDiPPR 801[77].

En esta sección la estrategia de traslación en volumen fue nuevamente implementada de igual forma que en secciones previas y se obtuvieron los parámetros de traslación que son reportados en la Tabla 6.15.

Tabla 6.15 Volúmenes molares y parámetros de traslación para la t-RKPR-EoS de los n-alcanos puros.

Componente	v_s^a /(l/mol)	v_l^b /(l/mol)	c_i /(l/mol)
CH ₄	0.032993718	0.035486664	0.005014067
C ₂ H ₆	0.041196851	0.046209867	0.003732827
C ₃ H ₈	0.058400299	0.060303811	0.00251662
n-C ₆ H ₁₄	0.101733954	0.114324911	0.001366712
n-C ₇ H ₁₆	0.116029471	0.129873672	-0.001053957
n-C ₈ H ₁₈	0.130565689	0.150245351	-0.003981071
n-C ₁₀ H ₂₂	0.158760651	0.18583561	-0.011128997
n-C ₁₆ H ₃₄	0.251063253	0.292508848	-0.049218806

^aVolumen molar del sólido a la T_{tp} [77]. ^bVolumen de líquido saturado a la T_{tp} [77].

En la Tabla 6.16 se presentan todos los parámetros de componente puro para el modelo SS. Los parámetros que caracterizan a las curvas de fusión de cada componente puro fueron ajustados de datos disponibles en la literatura, de Setzmann y Wagner para el metano [85], de Bücken y Wagner para el etano [132], de Goodwin y Haynes para el propano [133], de Würtliiger para el n-hexano, n-heptano, n-octano y n-decano [134] y de Würtliiger y Sandman para el n-hexadecano [135].

Tabla 6.16 Parámetros de n-alcano puro para el modelo SS (Ecuación 3.35).

Componente	T_{tp}^a /(K)	P_{tp}^b /(bar)	Δv^{S-L} /(l/mol)	C_1 /(bar)	C_2 /(bar)	C_3 /(bar)
CH₄	90.694	0.11855387	-0.002478	-3582.1946	0	-2270.89865
C₂H₆	90.352	2.35705E-05	-0.00501302	-5615.23738	4375.92996	-8902.75788
C₃H₈	85.47	7.86808E-09	-0.001904	-9290.44909	0	-2002.21019
n-C₆H₁₄	177.83	1.67658E-05	-0.012591	-8810.082287	0	-18091.25672
n-C₇H₁₆	182.57	1.07382E-06	-0.013844	-9909.742941	0	-25307.3578
n-C₈H₁₈	216.38	2.58423E-05	-0.019680	-10085.8094	0	-17235.4665
n-C₁₀H₂₂	243.51	1.54114E-05	-0.027075	-11298.221	0	-29787.11087
n-C₁₆H₃₄	291.308	1.05959E-06	-0.04144749	-11484.2073	0	-28363.2687

^aTemperatura punto triple T_{tp} [77], ^bPresión de equilibrio líquido-vapor predicha por la t-RKPR-EoS a la T_{tp} .

Los parámetros de interacción para todos los sistemas binarios tratados en esta sección fueron extraídos de Tassin et al. [131]. Mientras que, los parámetros de interacción usados en la HLS-EoS fueron ajustados a datos trifásicos experimentales del tipo SLV. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 6.17.

Tabla 6.17. Parámetros de interacción para la HLS-EoS.

Sistema	k_{12}	l_{12}
CH₄+n-C₆H₁₄	-0.029	0.0
CH₄+n-C₇H₁₆	0.0059	0.0
CH₄+n-C₈H₁₈	0.047	0.0
C₂H₆+n-C₁₆H₃₄	-0.557	0.0
C₃H₈+ n-C₁₀H₂₂	0.342	0.0

En la Figura 6.28, se muestra el MCCF para el sistema metano (1) + n-hexano (2), CH₄ (1)+n-C₆H₁₄ (2), el cual presenta un comportamiento de fases a nivel fluido del tipo IV según la clasificación de Scott y Van Konynenburg [25]. El comportamiento de fases exhibido por el sistema al considerar la aparición de las fases sólidas no se reporta en la clasificación de Yamamoto [27], dado que una única curva de equilibrio SLV que conecta a los dos puntos triples de los componentes puros fue computada. Tal curva sería imposible de obtener en la clasificación de Yamamoto [27] porque este autor considera a las fases sólidas como puras. La curva

SLV presenta un máximo en presión, ubicado a 17.612 bar y 176.237 K (ver recuadro de la Figura 6.28). En ese punto, la fase sólida contiene una fracción molar de metano del 0.41 (correspondiente a 0.11 en fracción másica). Una segunda curva de equilibrio trifásico del tipo LLV es contenida entre los dos puntos críticos terminales (CEP).

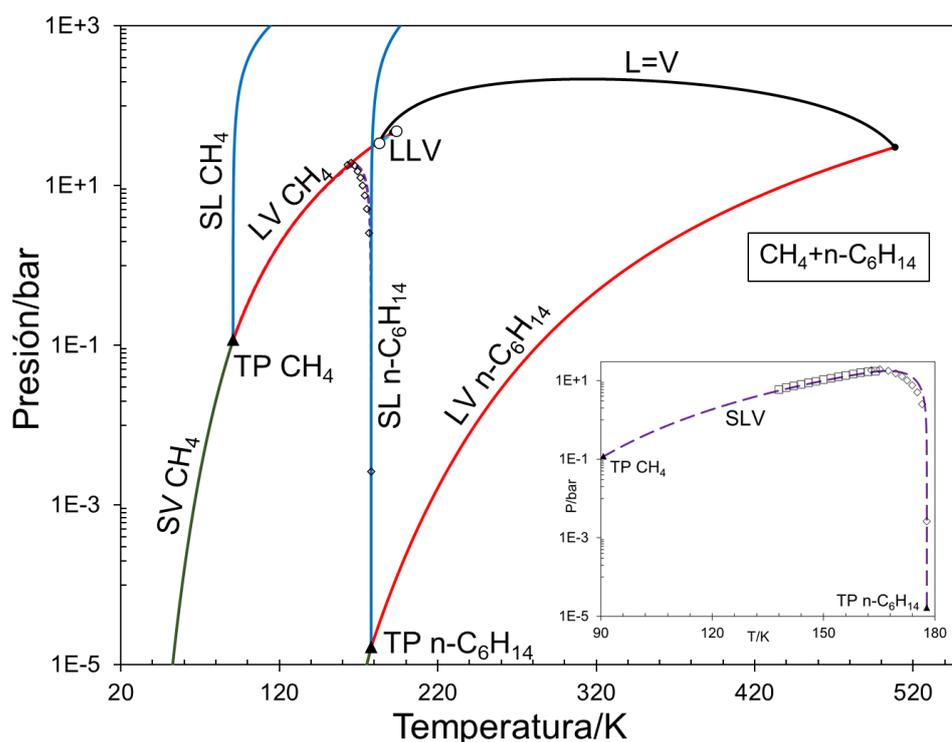


Figura 6.28 Mapa característico del comportamiento de fases computado para el sistema CH_4 (1) + $\text{n-C}_6\text{H}_{14}$ (2). Proyección P vs T. L=V (negro). LV (rojo). SL (azul). SV (verde). SLV (guiones violetas). LLV (guiones azul claro). (●: Punto crítico de componente puro. ▲: Punto triple calculado para el componente puro, ■: Punto cuádruple calculado. ○: Punto crítico terminal (CEP). Datos experimentales SLV(◇:[136] □:[137])). Modelo: SS con t-RKPR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 6.14-6.17.

El MCCF para sistema propano (1) + n-decano (2), C_3H_8 (1) + $\text{n-C}_{10}\text{H}_{22}$ (2), se presenta en la Figura 6.29. En él, puede distinguirse una única línea crítica que conecta los puntos críticos de cada componente puro, característica de los sistemas tipo I y tipo II en la clasificación de Scott y Van Konynenburg [25] para fases fluidas. Nuevamente el comportamiento exhibido por el sistema, al considerar la aparición de fases sólidas, no se encuentra en la clasificación elaborada por Yamamoto [27], a

diferencia del diagrama tipo A, en la Figura 6.29 se observa una línea de equilibrio trifásico SLV que conecta a los dos puntos triples de los componentes puros, pasando por un máximo en presión a 0.708 bar y 230.136 K. Para temperaturas inferiores a la del máximo mencionado, las coordenadas de existencia de la curva SLV en presión y temperatura se aproximan a las de la curva de equilibrio líquido-vapor del propano puro, decreciendo monótonamente hasta alcanzar el punto triple del componente liviano, como puede apreciarse en el recuadro de la Figura 6.29.

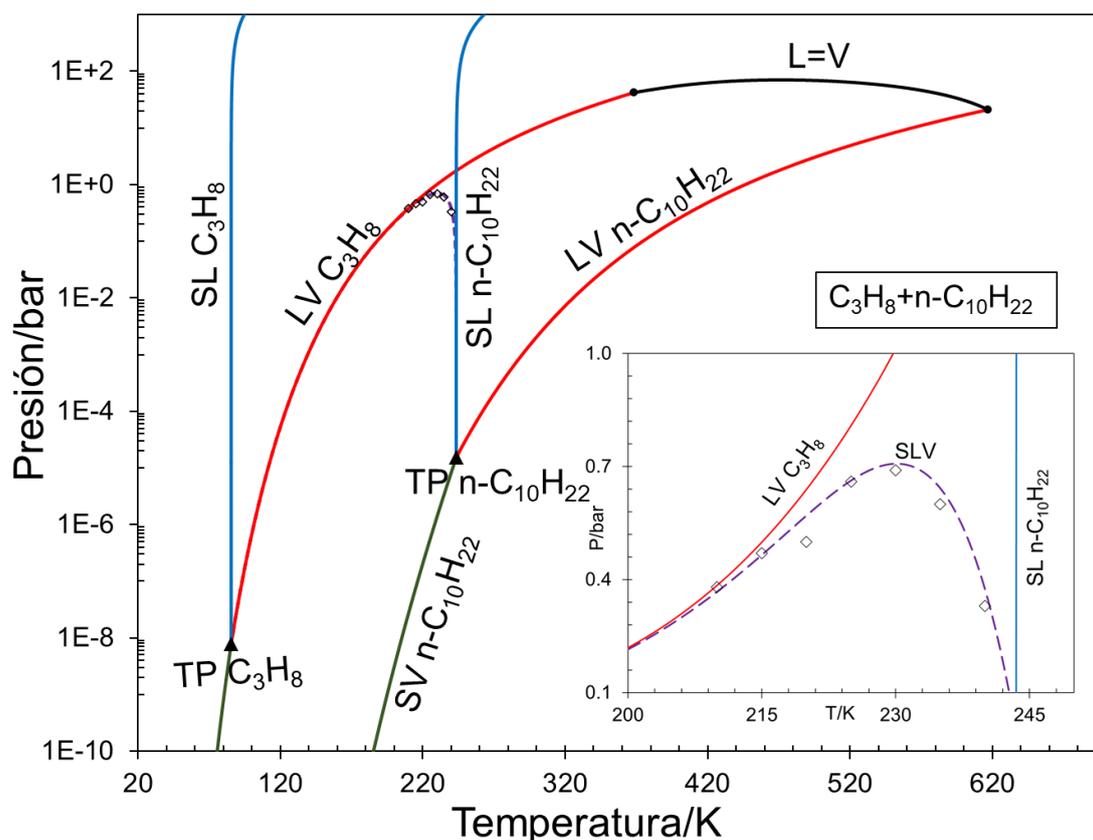


Figura 6.29 Mapa característico del comportamiento de fases computado para el sistema C_3H_8 (1) + $n-C_{10}H_{22}$ (2). Proyección P vs T. L=V (negro). LV (rojo). SL (azul). SV (verde). SLV (guiones violetas). (●: Punto crítico de componente puro. ▲: Punto triple calculado para el componente puro). Datos experimentales SLV:◇ [138]. Modelo: SS con t-RKPR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 6.14-6.17.

En la Figura 6.30 se presenta el MCCF para sistema etano (1) + n-hexadecano (2), C_2H_6 (1) + $n-C_{16}H_{34}$ (2). De él, se puede apreciar el mismo comportamiento

descrito anteriormente para el sistema C_3H_8 (1) + $n-C_{10}H_{22}$ (2), en donde se observa una solubilidad total entre los componentes y un máximo en la curva de equilibrio trifásico SLV ubicado a 19.48 bar y 270.24 K.

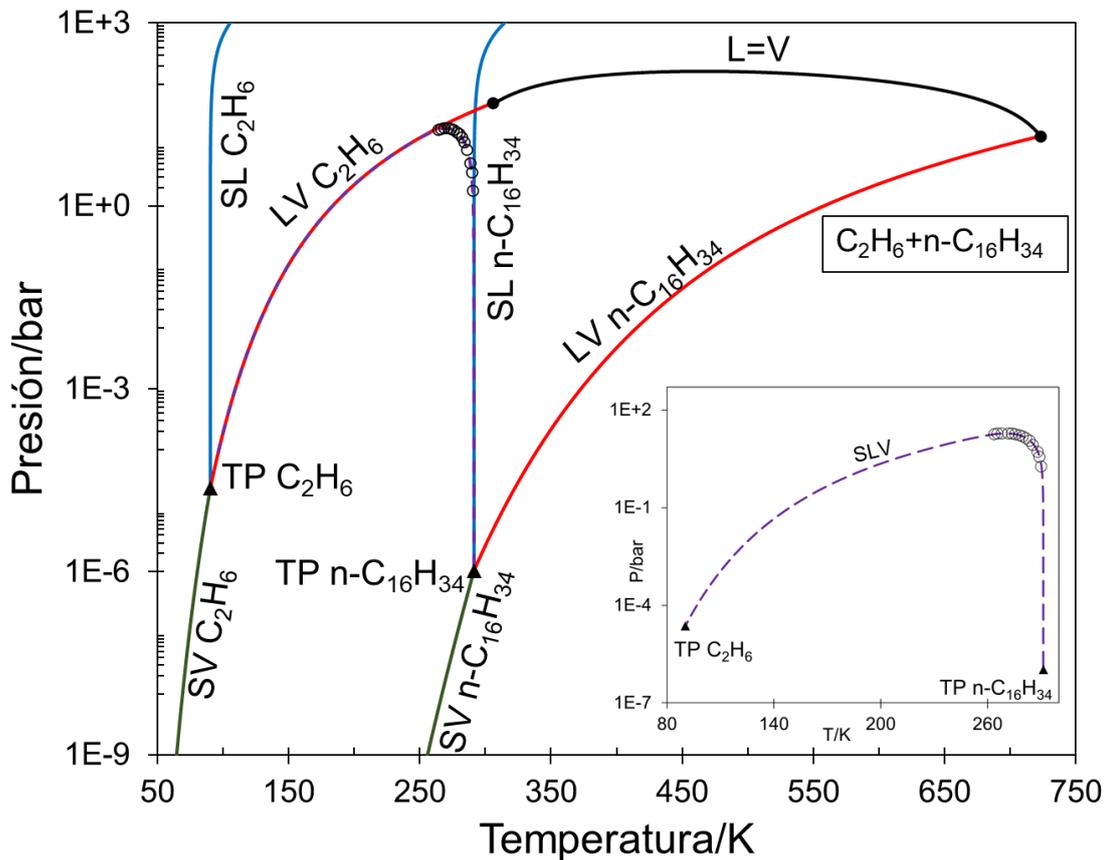


Figura 6.30 Mapa característico del comportamiento de fases computado para el sistema C_2H_6 (1) + $n-C_{16}H_{34}$ (2). Proyección P vs T. L=V (negro). LV (rojo). SL (azul). SV (verde). SLV (guiones violetas). (●: Punto crítico de componente puro. ▲: Punto triple calculado para el componente puro). Datos experimentales SLV:○ [139]. Modelo: SS con t-RKPR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 6.14-6.17.

Adicionalmente, para este sistema en la Figura 6.31 se presentan varias secciones isopléticas calculadas, de fase líquida mayoritaria, y se comparan con los correspondientes datos experimentales de composición global constante para este sistema disponibles en la literatura [139]. Puede observarse que el nivel de concordancia entre los datos isopléticos y el modelo es elevado.

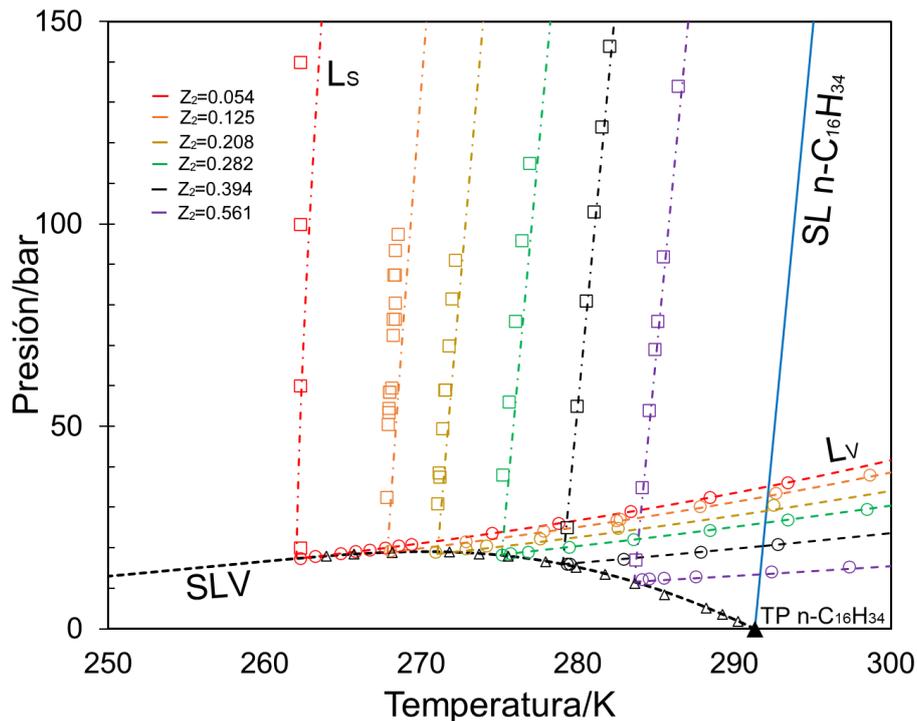


Figura 6.31 Isopletras de equilibrio entre fases L_s y L_v calculadas para el sistema C_2H_6 (1) + $n-C_{16}H_{34}$ (2). Proyección P vs T. $L=V$ (negro). L_v : Tramos isopléticos fase líquida mayoritaria y fase vapor incipiente (líneas de guiones). L_s : Tramos isopléticos fase líquida mayoritaria y fase sólida incipiente (líneas de puntos y guiones). $SL\ n-C_{16}H_{34}$ (Azul). SLV (Línea de guiones negra). (\blacktriangle : Punto triple calculado para el componente puro). Datos experimentales: (\triangle : SLV , \square : Equilibrio Líquido-Sólido, \circ : Equilibrio Líquido-Vapor) [139]. Modelo: SS con t-RKPR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 6.14-6.17.

El MCCF para el sistema binario metano (1) + n-heptano (2), CH_4 (1) + $n-C_7H_{16}$ (2), fue computado haciendo uso de los parámetros que se presentan en las Tablas 6.14 a 6.17. El resultado fue un comportamiento de fases que, en la clasificación a nivel de fases fluidas, puede considerarse como tipo V [25]. Una línea crítica proveniente del punto crítico del componente pesado se extiende hacia la región de baja temperatura y alta presión, en donde es interrumpida por una línea de equilibrio trifásico sólido-líquido-líquido (SLL) con la cual se intersecta en un CEP [S+(L=L)]. La línea SLL presenta una baja variación en temperatura y su trazado se extiende desde el CEP [S+(L=L)] hasta el punto cuádruple (Q) del tipo SLLV ubicado a 22.16 bar y 169.33 K. En Q, convergen la línea SLL, una línea LLV y dos líneas trifásicas SLV, con líquidos diferentes. La composición de la fase sólida varía desde el n-heptano puro, en su punto triple, hasta el metano en estado de pureza en su

punto triple (ver recuadro de la Figura 6.32). La existencia de punto cuádruple $SL_{II}V$ fue reconocida en [140]. Este tipo de comportamiento tampoco fue descrito en la clasificación de Yamamoto [27].

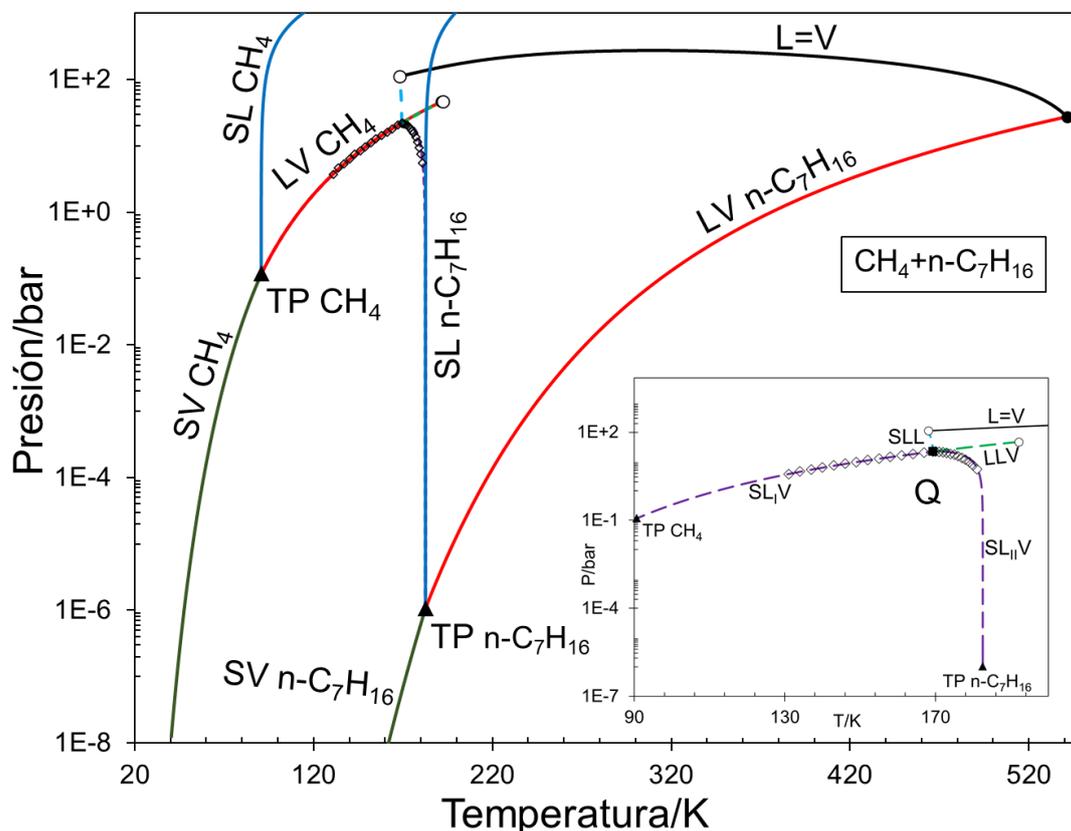


Figura 6.32 Mapa característico del comportamiento de fases computado para el sistema CH_4 (1) + $n-C_7H_{16}$ (2). Proyección P vs T. L=V (negro). LV (rojo). SL (azul). SV (verde). $SL_{I}V/SL_{II}V$ (guiones violetas). SLL (guiones azules). LLV (guiones verdes). (●: Punto crítico de componente puro. ▲: Punto triple calculado para el componente puro, ■: Punto cuádruple calculado. ○: Punto crítico terminal (CEP)). (◇: Datos experimentales SLV [140]). Modelo: SS con t-RKPR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 6.14-6.17.

Finalmente, el MCCF del sistema binario metano (1) + n-octano (2), CH_4 (1) + $n-C_8H_{18}$ (2), fue computado y es presentado en las Figuras 6.33 y 6.34 para facilitar su interpretación dada la superposición de curvas. En la Figura 6.33 se pueden observar las líneas de equilibrio bifásico de cada componente puro (sublimación, fusión y presión de vapor), junto con tres curvas críticas globalmente estables. La primera del tipo L=V, que se extiende desde el punto crítico del n-octano hasta un

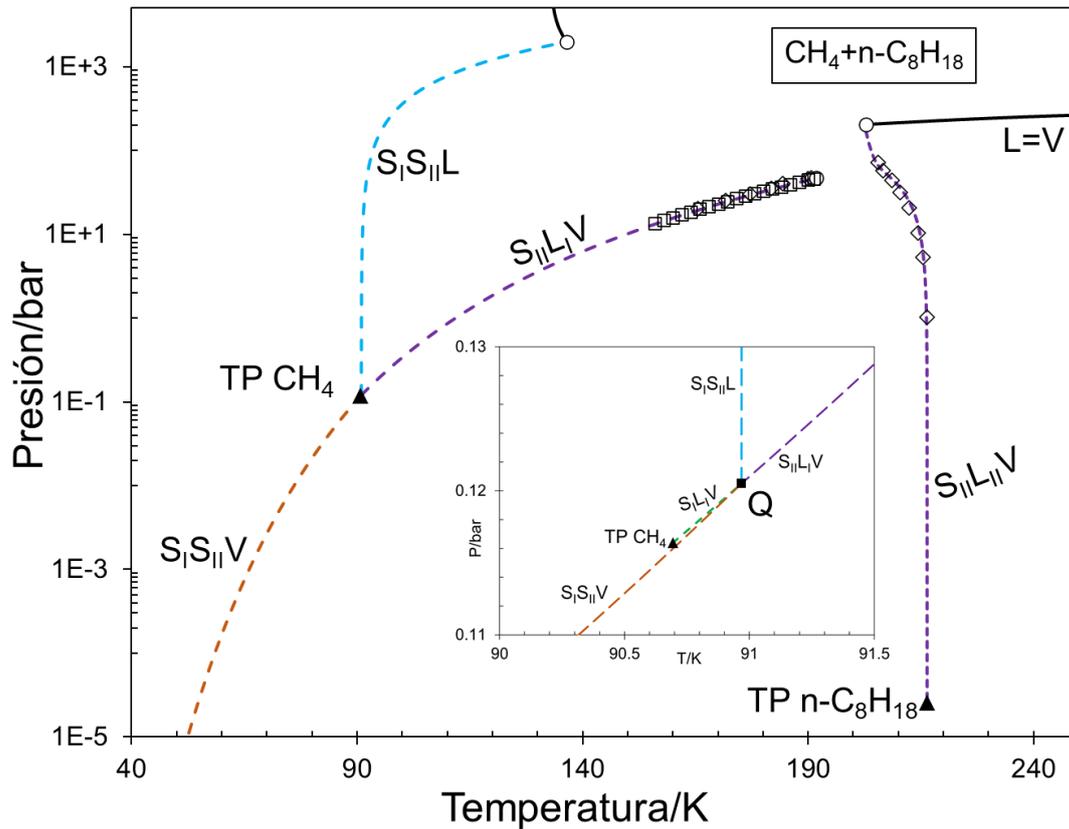


Figura 6.34 Mapa característico del comportamiento de fases computado para el sistema CH_4 (1) + $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ (2). Proyección P vs T. Líneas de equilibrio trifásico. S_1L_1V (guiones verdes claros). $S_{11}L_1V$ (guiones violetas). $S_1S_{11}L$ (guiones azules). $S_1S_{11}V$ (guiones naranjas). (▲: Punto triple calculado para el componente puro, ■: Punto cuádruple calculado. ○: Punto crítico terminal (CEP)). (Datos experimentales SLV: □ [141], ◇ [142]). Modelo: SS con t-RKPR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 6.14-6.17.

En la Figura 6.34, se pueden ver las cinco curvas de equilibrio trifásico computadas para la mezcla binaria. La curva $S_{11}L_{11}V$, se ubica en la zona de alta temperatura conectando al punto triple del n-octano puro con la línea crítica $L=V$ en un CEP, en donde la fracción molar de metano es la máxima de dicha curva y corresponde a un valor de 0.24 en la fase sólida. La curva $S_{11}L_1V$ fue computada desde el segundo CEP [$S+(L=V)$] y su trazado decrece monótonamente en T y P hasta encontrarse con el punto cuádruple Q exhibido por el sistema en las cercanías del punto triple del componente liviano (ver recuadro de la Figura 6.34). La curva trifásica S_1L_1V fue trazada desde el punto triple del metano y se extiende en un estrecho rango de temperatura hasta terminar en el punto Q. Finalmente, desde el

punto Q fue posible calcular las curvas trifásicas $S_1S_{II}L$ y $S_1S_{II}V$. La primera se extiende hasta presiones altas, variando poco en su temperatura y finalizando en el CEP $[L+(S=S)]$ mientras que, la segunda se extiende monótonamente hacia temperaturas y presiones indefinidamente bajas.

6.4. Conclusiones

En este capítulo se presentaron los resultados obtenidos tras calcular las fronteras de fases, considerando la aparición de fases sólidas, en sistemas binarios que presentan diferentes niveles de asimetría. Para modelar las fases fluidas, tanto reales como hipotéticas, se emplearon las ecuaciones de estado PR-EoS, SRK-EoS y RKPR-EoS (con la traslación en volumen propuesta por Pénélox et al. [103], [110]), y se utilizó el enfoque SS para representar a la fugacidad de las fases sólidas.

Se demostró la generalidad del uso del modelo SS, al ser capaz de captar cualitativamente el comportamiento experimental de todos los sistemas modelados. Para algunos de los sistemas se detectaron comportamientos de fases que no aparecen descritos en la clasificación adoptada como referencia en esta tesis para las fases sólidas [27], la cual considera a las fases sólidas como formadas por compuestos puros, y por tanto resultaría deficiente. Al presente, para algunos de los resultados obtenidos, no existe evidencia experimental para comprobar las predicciones o para catalogarlas como artificialidades del modelo dadas las condiciones a las que se presentan algunos de los equilibrios predichos. A pesar de esto, el modelado de los sistemas presentó en general buenos resultados en los intervalos de condiciones donde existen datos disponibles. En la Tabla 6.4, que se presenta a continuación, se rescatan algunos de los principales aspectos exhibidos por cada sistema.

Tabla 6.4 Principales características exhibidas por los sistemas computados en el Capítulo 6.

Sistema	Tipo Fluido	Tipo sólido	Tipo de punto cuádruple	Num Trifas	AAD%	Ref EoS	Num Dat	Ref.	T Exp. (K)	P Exp. (bar)	W ₁ max
Ar+CH ₄	I	A	SSFF	4	0.407	PR	37	[113]	71.2-90.6	0.082-0.23	0.35
CH ₄ +CO ₂	I	A*	SSFF	4	0.259	PR	18	[114]	132.37-211.70	4.1-48.67	0.054
CH ₄ + n-C ₂₀ H ₄₂	III	F	SSFF	5	0.324	PR	14	[86]	304.55-309.65	2e-5-889.5	0.151
CO ₂ +n-C ₂₀ H ₄₂	III	N/A	SFFF	4	0.021	PR	13	[17]	300.55-309.15	5.065-65.86	0.37
CO ₂ +C ₁₀ H ₈	III	N/A	No	2	0.278	SRK	10	[125]	335.5-353.4	1-200	0.158
CO ₂ +C ₁₂ H ₁₀	III	N/A	No	2	0.141	SRK	15	[125]	321.85-338.11	22.5-104.8	0.12
CH ₄ +n-C ₆ H ₁₄	IV	N/A	No	1	0.71	RKPR	14	[137]	138-164	5.87-17.23	0.62
C ₃ H ₈ +n-C ₁₀ H ₂₂	I	N/A	No	1	0.556	RKPR	7	[138]	210-240	0.33-0.69	0.016
C ₂ H ₆ +n-C ₁₆ H ₃₄	I	N/A	No	1	0.087	RKPR	13	[139]	263.96-290.96	1.82-17.89	0.24
CH ₄ +n-C ₇ H ₁₆	V	N/A	SFFF	4	0.551	RKPR	26	[140]	131-181	3.7-22.16	0.54
CH ₄ +n-C ₈ H ₁₈	III	E*	SSFF	5	0.23	RKPR	30	[141]	156-216.42	1.013-71.42	0.3

Tipo Fluido: Comportamiento de fases bajo la clasificación de Scott y Van Konynenburg [25]. **Tipo sólido:** Comportamiento de fases comparable bajo la clasificación de Yamamoto et al. [27] (A*/E* exhiben una curva de equilibrio S=S). **Num Trifas:** Número de curvas trifásicas calculadas en el sistema. **AAD%:** Error relativo medio calculado para la temperatura a la presión experimental bajo condiciones de equilibrio trifásico. **Num Dat:** número de datos experimentales considerados en el cálculo de AAD%. **W₁ max:** Fracción molar máxima calculada del componente liviano en fase sólida en el rango de datos experimentales.

Los sistemas metano + n-hexano, etano + n-hexadecano y propano+ n-decano presentaron una curva trifásica del tipo SLV que conecta en forma continua los puntos triples de los componentes puros, pasando por un máximo en presión y exhibiendo una solubilidad total en fase sólida, con base en dichos resultados tales sistemas podrían considerarse moderadamente asimétricos, o no tan altamente asimétricos, y queda en evidencia la carencia de información experimental del equilibrio SLV en la región de baja temperatura. En el análisis cuantitativo de los resultados obtenidos en este capítulo de las proyecciones en el plano PT de las líneas trifásicas, no se observó un mejor desempeño por parte de la RKPR-EoS respecto a las otras dos ecuaciones cúbicas de estado a la hora de implementarse en el modelo SS, aunque no se compararon los desempeños de todas las EoSs para predecir el comportamiento del mismo sistema. Así mismo, se observó que a partir del enfoque SS se puede obtener una descripción cualitativa mucho más amplia, a través de la generación de diagramas de fases isopléticos que consideran aparición de fronteras de fase en que un sólido como fase mayoritaria está en equilibrio con otro en sólido como fase minoritaria.

El ajuste de datos experimentales de equilibrio entre fases para sistemas altamente asimétricos, considerando a las fases sólidas como soluciones sólidas, con gran frecuencia ha arrojado como resultado, en este trabajo, fases sólidas en que uno de los componentes está muy diluido en el otro. Ello implica que en estos casos se obtiene lo esperado para las fases sólidas (composición cercana al límite de pureza total) pero con la ventaja de disponer de parámetros de interacción en fase sólida para el ajuste de los equilibrios de fases, los cuales son suficientemente sensitivos a tales parámetros de interacción.

En virtud de los resultados obtenidos, el enfoque SS es considerado promisorio, por lo que se continuará utilizando en el estudio de nuevos sistemas.

Capítulo 7.

Conclusiones y trabajo a futuro

7.1. Conclusiones

La contribución desde la ciencia al conocimiento del equilibrio entre fases considerando la precipitación de fases sólidas en sistemas de asimetría variable (sistemas con grandes diferencias, o no, de tamaños moleculares, o de interacciones energéticas, entre sus componentes) es de importancia a la hora de determinar condiciones operativas óptimas en el procesamiento de mezclas complejas en diferentes industrias.

En la primera parte de la tesis (Capítulo 2) se introdujeron conceptos fundamentales para el desarrollo de la misma, tales como la condición de equilibrio entre fases y las clasificaciones de referencia adoptadas para el comportamiento de fases en sistemas binarios considerando únicamente a las fases fluidas, y luego considerando a las fases fluidas junto con la precipitación de los componentes puros. Así mismo, se definió como mapa característico del comportamiento de fases (MCCF) a la proyección en el plano Presión vs Temperatura de: las líneas de equilibrio bifásico de compuesto puro (SL, SV, LV), más las líneas críticas binarias (L=V, L=L, S=S), más las líneas binarias de equilibrio trifásico (SLV, SSL, SSV, LLV), más los puntos invariantes del sistema (puntos triples de componente puro, puntos cuádruples y puntos críticos terminales). Posteriormente, se analizaron algunas de las propuestas más

relevantes para el modelado de fases sólidas que se encuentran en la literatura y se discutieron algunas de sus limitaciones en cuanto a su aplicabilidad a componentes puros y mezclas en amplios rangos de condiciones.

En el Capítulo 3 de esta tesis se presentaron y discutieron nuevas propuestas alternativas para abordar la descripción ingenieril de las fases sólidas. Inicialmente se intentó desarrollar una ecuación de estado (EoS) para las fases sólidas, análoga, en cierta medida, a las EoS del tipo Van der Waals (Modelo MS1). Con tal enfoque de modelado de fases sólidas fue posible representar equilibrios involucrando fases sólidas a nivel de componente puro.

Debido a que para sistemas polimórficos la parametrización del modelo MS1 resultó ser muy compleja, se optó por explorar otra alternativa y se desarrolló un enfoque de modelado (SSA = Solid Solution Approach = Enfoque SS) cuyo punto de partida es una expresión para la fugacidad global de la solución sólida (SS) multicomponente, de la cual se derivan, o pueden derivarse, las expresiones de todas las demás propiedades termodinámicas de la SS, en particular la expresión de la fugacidad de un componente en la SS.

El enfoque SS, propuesto y estudiado en esta tesis, es una extensión de un enfoque de la literatura para representar a los componentes puros en estado sólido, que fue estudiado en gran detalle, y mejorado en lo que respecta a su estrategia de parametrización, en trabajos previos del Grupo de Termodinámica de Procesos de PLAPIQUI.

En el Capítulo 4, se presentaron los algoritmos de cálculo desarrollados, en el contexto del enfoque SS (SSA), para el cómputo de los diferentes tipos de equilibrios involucrando fases sólidas en sistemas binarios. Los algoritmos son

aplicables en amplios rangos de condiciones. Se evaluó, en un estudio inicial, el potencial, por parte del SSA, de describir, a nivel cualitativo, comportamientos de fases de variada naturaleza. Esta evaluación se realizó a través de un estudio paramétrico efectuado para la serie homóloga de sistemas binarios etano + n-alcano (Capítulo 5), cubriendo un amplio rango de asimetría molecular, entre otras variables. Tal estudio permitió concluir que el enfoque SS es capaz de capturar una importante diversidad de comportamientos cualitativos de fases.

Además, se verificó la robustez de los algoritmos propuestos e implementados para el cálculo de líneas de equilibrio entre fases de naturaleza diversa, para sistemas binarios.

Para realizar la evaluación mencionada más arriba, se efectuaron especificaciones particulares sobre la representación de fases fluidas y soluciones sólidas (ecuación de estado + regla de mezclado). Sin embargo, el presente SSA puede en principio usarse seleccionando cualquier regla de mezclado para las fases fluidas, cualquier regla de mezclado para las soluciones sólidas y cualquier forma funcional para la ecuación del estado fluido de compuesto puro, siempre que sea capaz de describir la transición líquido-vapor. El usuario puede especificar el nivel de complejidad matemática de la EOS adoptada para la representación de las fases fluidas, por ejemplo, puede emplear una EoS simple, como SRK, o una EoS más compleja, por ejemplo, de la familia SAFT.

En el enfoque clásico de soluciones sólidas (ECSS), la fugacidad de un componente en la SS se expresa en términos de su coeficiente de actividad, siendo este último independiente de la presión. En el presente SSA tal

coeficiente de actividad resulta naturalmente ser una función de la presión, además de serlo de la temperatura y composición de la SS.

En el SSA no se requiere que un dado componente exista como sólido puro (estable o metaestable) a la temperatura y presión de la SS, al efecto de computar la fugacidad del mismo en la SS. Este no es el caso del ECSS.

El SSA ofrece flexibilidad por aportar parámetros de interacción en fase sólida, no disponibles si se supone precipitación en estado de pureza.

En el Capítulo 6 se abordó la representación cuantitativa del equilibrio entre fases, considerando la aparición de fases sólidas (soluciones sólidas) por medio del enfoque SS, y utilizando diferentes ecuaciones de estado para la representación de las fases fluidas. Se obtuvo una reproducción en general satisfactoria de las condiciones experimentales de equilibrio reportadas en la literatura para un considerable número de diferentes sistemas binarios.

En los Capítulos 5 y 6 se observa que el SSA tiene acceso a una variedad de situaciones, como las correspondientes a los puntos peritéticos, eutécticos y monotéticos. De otra manera, los puntos peritéticos no son accesibles al enfoque en que se asume precipitación en estado de pureza. De forma similar, en diagramas de fases de composición global constante, el SSA es capaz de predecir la existencia de zonas de homogeneidad en estado sólido, lo cual es imposible cuando se excluye la posibilidad de precipitación de soluciones sólidas. Por otro lado, la incorporación de tal posibilidad puede implicar comportamientos de fases binarios que no se corresponden, en el plano Presión versus Temperatura, con los casos cubiertos en clasificaciones existentes que asumen precipitación en estado de pureza.

Durante el desarrollo del presente trabajo se evidenció la frecuente escasez o inexistencia de información sobre la composición de las fases sólidas en los datos experimentales de la literatura. Con frecuencia se carece también de información experimental sobre densidades de fases sólidas, tanto para componentes puros como para sistemas binarios o multicomponente.

Concluimos que, en términos generales, la concordancia (al menos cualitativa) entre las formas particulares del SSA ya consideradas en este trabajo, y el comportamiento experimental, es satisfactoria, tanto para los sistemas asimétricos estudiados como para los más simétricos. La conclusión más importante es que los resultados de este trabajo indican que el SSA propuesto es capaz de captar correctamente los patrones de comportamiento de fases de los sistemas estudiados, lo que incentiva estudios adicionales basados en este enfoque.

7.2. Trabajo a futuro

Las líneas de investigación que pueden surgir a partir de los aportes presentados en esta tesis son:

- Estudio del comportamiento de fases en sistemas binarios que involucren componentes polimórficos a partir del enfoque SS.
- Evaluar el desempeño del enfoque SS en sistemas de potencial interés para la industria farmacéutica, tales como CO_2 +mitotano, CO_2 +progesterona y CO_2 +p-nitrobenzaldeido, y en los correspondientes sistemas ternarios que se obtienen agregando un cosolvente.
- Evaluar el desempeño del enfoque SS cuando se utilizan expresiones matemáticas complejas para la representación de las fases fluidas, como las EOS de la familia SAFT.

- Evaluar el desempeño del SSA para el caso de los modelos de solución sólida que surgirían de aplicar esquemas de promediado de las variables U_i más complejos que el de la Ecuación (3.30). Tales esquemas proveerían parámetros de interacción adicionales. En tal estudio deberá prestarse especial atención a evitar que los modelos considerados predigan en algún rango de condiciones volúmenes molares negativos para las soluciones sólidas.
- Aplicación del enfoque SS a sistemas multicomponente, estudiando, en particular, los posibles comportamientos del equilibrio entre fases en sistemas ternarios, considerando líneas ternarias univariantes como las de puntos críticos terminales sólido + (fluido=fluido).
- Extensión de los algoritmos de cálculo desarrollados a sus versiones equivalentes en sistemas multicomponente y multifásicos.
- Profundizar, a partir del enfoque SS, el estudio de envolventes de fases que, como parte de diagramas de fases de composición global constante, involucren fases sólidas, para sistemas reales multicomponente representativos de fluidos de reservorios de gas y petróleo.
- Estudiar la posible extensión o aplicación del enfoque SS
 - a sistemas conteniendo iones y a sistemas con presencia de solventes eutécticos profundos.
 - a la representación de hidratos de gas y de los equilibrios de fases en que los mismos participan.
- Estudiar el desempeño del SSA en la descripción de diversas propiedades termodinámicas de fases sólidas como entalpías y calores específicos.

- Incrementar el nivel de automatización del ajuste de parámetros de sistemas representados a través del SSA. Implementar, en particular, la opción de ajuste simultáneo de parámetros de interacción de fases fluidas y de soluciones sólidas, a partir de datos experimentales de equilibrio sólido-fluido y fluido-fluido.

Apéndice A: Modelado del equilibrio entre fases de componentes puros mediante el uso del MS1

En el marco de la presente tesis, se exploraron diferentes propuestas en con el fin de desarrollar un enfoque de modelado consistente que permita considerar la presencia de todos los componentes del sistema en las fases sólidas, además de admitir la posibilidad de que un mismo componente pueda precipitar en diferentes formas sólidas (polimorfismo), y que sea de aplicabilidad general en un amplio rango de condiciones. Una de las propuestas exploradas fue el Modelo del estado Sólido MS1, cuya derivación fue presentada en la sección 3.2 del Capítulo 3 de la tesis, y cuya estrategia de parametrización y principales resultados serán presentados a continuación.

Parametrización del compuesto puro en el MS1

El punto de partida en la estrategia de parametrización consiste en ajustar los parámetros positivos característicos del sólido puro (PCSP) R' , q , d y c propios de cada componente puro [Ecuación 3.1], o de cada forma sólida polimórfica de componente puro, mediante la reproducción de información PVT experimental de la fase sólida. Además, cumpliendo con la restricción que $0 < d < v < c$. Posteriormente, se fija un valor, relativamente arbitrario y conveniente, para el PCSP k [Ecuación 3.7], considerando únicamente valores que respeten que $0 < k < 1$. La relativa arbitrariedad en la selección del valor del parámetro k va orientada

hacia facilitar la obtención de la dependencia adecuada de la variable k^*v^*/d , con respecto a la temperatura, que permita reproducir los valores de fugacidad predichos por la EoS seleccionada para representar a las fases fluidas bajo las condiciones de T y P de la curva de fusión experimental. Por último, el valor para el PCSP b_h fue elegido igual al valor del covolumen del sólido (d).

Resultados

Empleando la PR-EoS [1], para la representación de las fases fluidas, junto con el modelo MS1, para la representación de las fases sólidas, se computaron equilibrios del tipo sólido-líquido y sólido-vapor para tres diferentes componentes puros imponiendo la condición de isofugacidad. La Tabla A.1. presenta los valores de los PCSP para cada componente puro. En el caso del n-C₂₀H₄₂ los mismos fueron ajustados para reproducir la información volumétrica presentada en [2]. Para el CO₂ los valores de los parámetros se obtuvieron ajustando datos experimentales sobre volumen molar del sólido en función de la presión, a muy elevadas presiones [3]. Para el agua se calcularon equilibrios que involucran a cinco de sus diferentes formas polimórficas (Hielo I, Hielo III, Hielo V, Hielo VI y Hielo VII). Los parámetros para las cinco formas se obtuvieron al ajustar los datos experimentales de densidad del hielo presentados por Bridgman [4,5]. Se encontró que para las diferentes formas sólidas del hielo es posible mantener constantes a los parámetros R' , q , c y k , mientras que, para d se obtuvo un valor para cada forma polimórfica. Todos los parámetros requeridos en la PR-EoS [1] para la representación de un componente puro fueron extraídos de la base de datos DIPPR (2003) [6].

La dependencia óptima, con respecto a la temperatura, para la variable $k^* v^*/d$ fue obtenida de reproducir datos de equilibrio sólido-fluido (P vs T) para cada componente puro, para el n-C₂₀H₄₂ de la referencia [7], de la referencia [8] en el caso del CO₂ y finalmente, de la referencia [9] para el caso del hielo. Las diferentes expresiones para $k^* v^*/d$ en función de la temperatura son presentadas en la Tabla A.2.

Tabla A.1. Parámetros del sólido puro en el modelo MS1

Componente	R' [bar.cm ³ /K.mol]	q [bar.cm ³ /mol]	c [cm ³ /mol J]	d [cm ³ /mol J]	k
n-C ₂₀ H ₄₂	49.89	15000	283.73	323.97	0.1
CO ₂	420.12	21682.73	31.43	17.413	0.15
Hielo I	8.22983	21698.5769	30.6878	18.4948	0.08
Hielo III				15.0621	
Hielo V				13.9245	
Hielo VI				13.1068	
Hielo VII				10.7605	

Tabla A.2. Parámetros del sólido puro en el modelo MS1

Componente	$\frac{k^* v^*}{d}(T)$
n-C ₂₀ H ₄₂	$1.00458169 + 0.06336056 \exp(-0.00507323T)$
CO ₂	$1.01838251 + 0.03355743 \exp(-0.02114165T)$
Hielo I	$1.14761177 + 1.36532002 \exp(-0.01130656T)$
Hielo III	$1.09557003 + 3.46905046 * 10^6 \exp(-0.05405405T)$
Hielo V	$1.46161872 + 7.52405462 * 10^7 \exp(-0.06060606T)$
Hielo VI	$1.44570355 + 1.34448956 * 10^7 \exp(-0.05128205T)$
Hielo VII	$1.07341926 + 58.272976210 \exp(-0.01263683T)$

Con los parámetros presentados en las tablas anteriores fue posible generar diagramas de fases para componentes puros. La calidad en la reproducción de los datos experimentales de equilibrio en las proyecciones presión temperatura y presión densidad es considerada satisfactoria como puede verse en las Figuras A.1.- A.6. las cuales son presentadas a continuación.

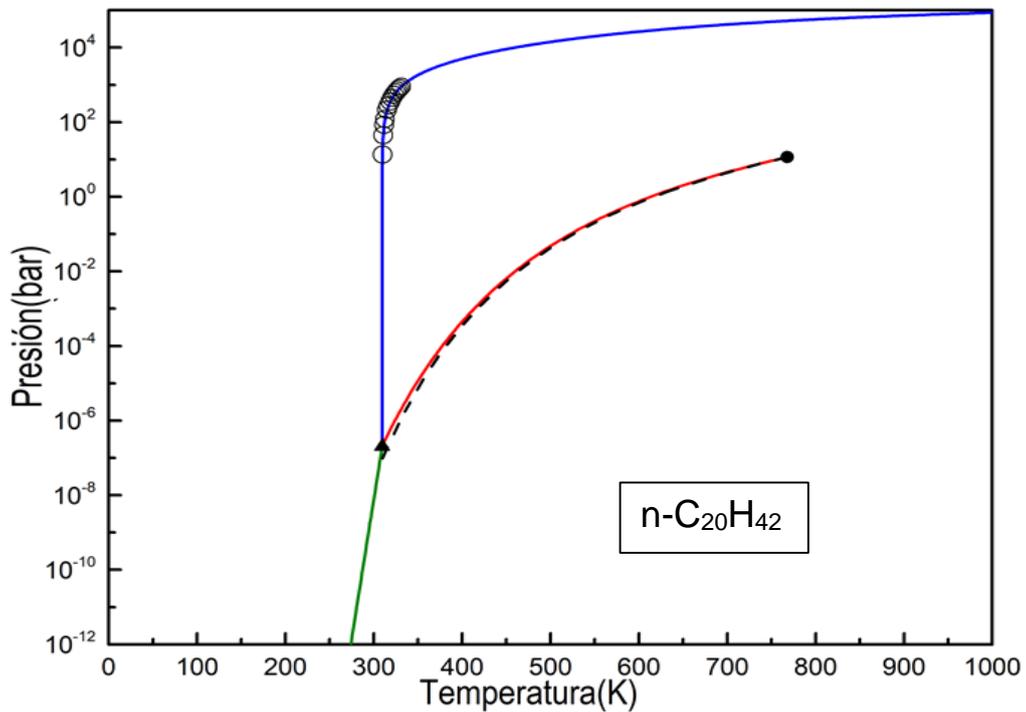


Figura A.1. Diagrama de fases del $n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$ puro. Proyección P vs T. Azul: Curva de fusión calculada. Verde: Curva de sublimación calculada. Rojo: Curva de equilibrio LV calculada. Curva de guiones: Curva de equilibrio LV correspondiente a la base de datos DiPPR [6]. Círculos vacíos: Datos experimentales de equilibrio SL [10]. Modelo: MS1 con PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas A.1 y A.2.

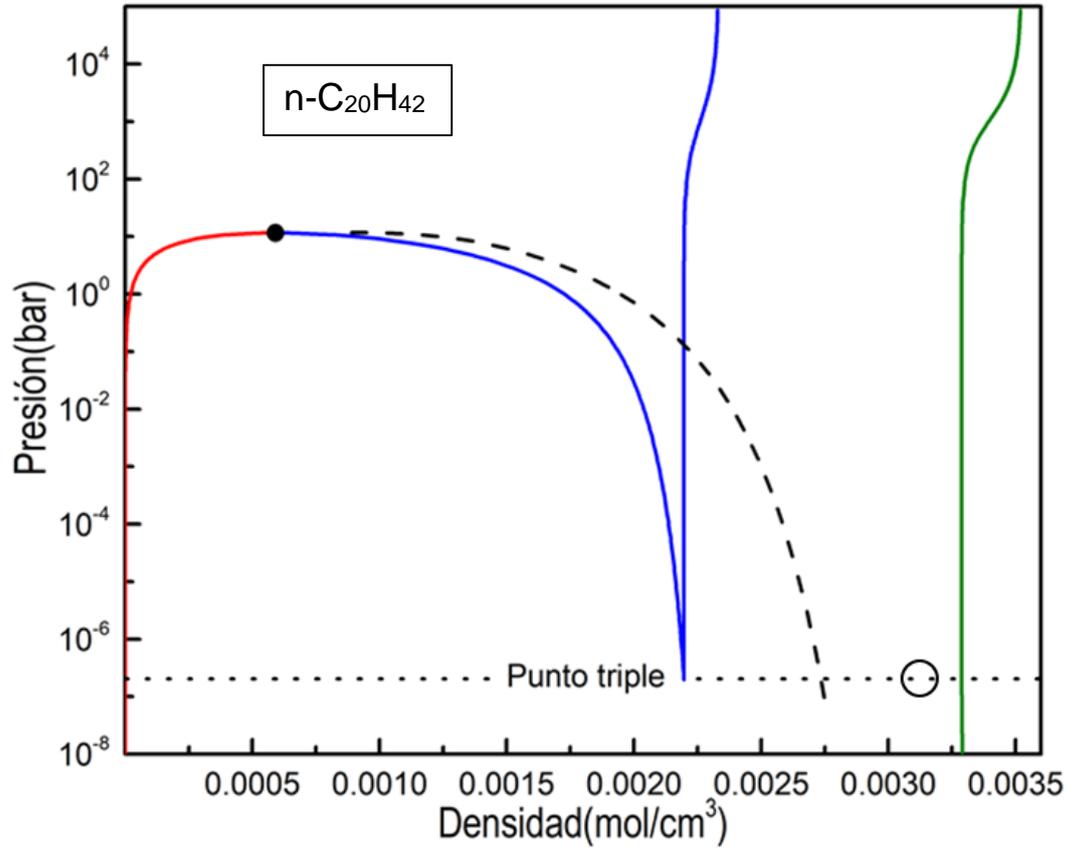


Figura A.2. Diagrama de fases del n-C₂₀H₄₂ puro. Proyección P vs. densidad. Verde: sólido saturado. Azul: Líquido saturado. Rojo: vapor saturado. Curva de guiones: equilibrio LV. Círculo vacío: Densidad del sólido a la temperatura de punto triple) (DiPPR) [6]. Modelo: MS1 con PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas A.1 y A.2.

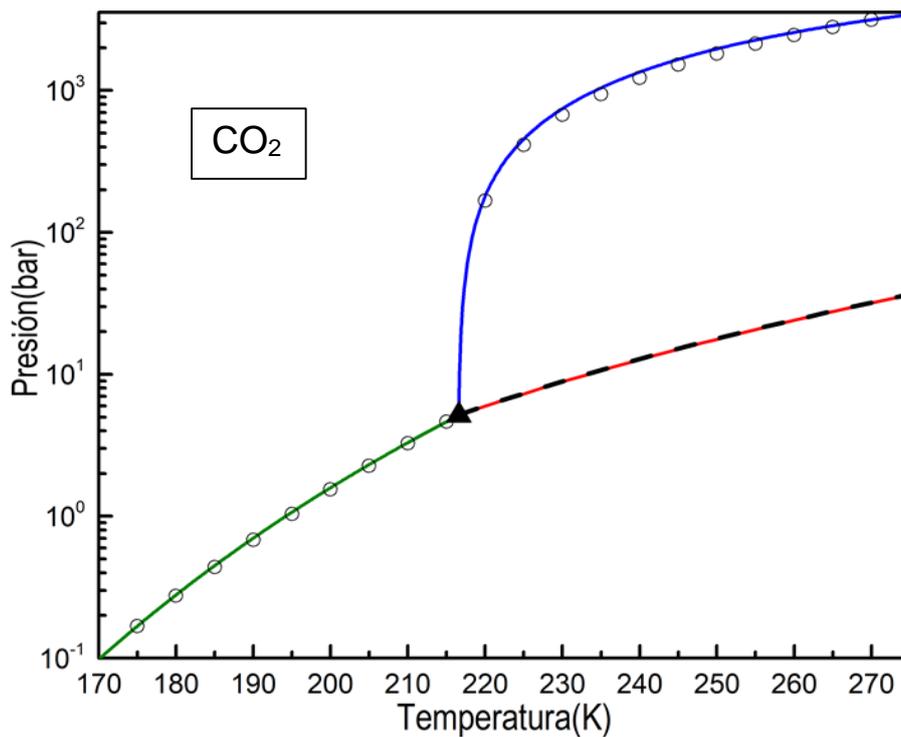


Figura A.3. Diagrama de fases del CO₂ puro. Proyección P vs. T. Azul: Curva de fusión calculada. Verde: Curva de sublimación calculada. Rojo: Curva de equilibrio LV calculada. Curva de guiones: Curva de equilibrio LV [11]. Círculos vacíos: Datos equilibrio SL (sobre la curva azul) y de equilibrio SL (sobre la curva verde) [8]. Modelo: MS1 con PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas A.1 y A.2.

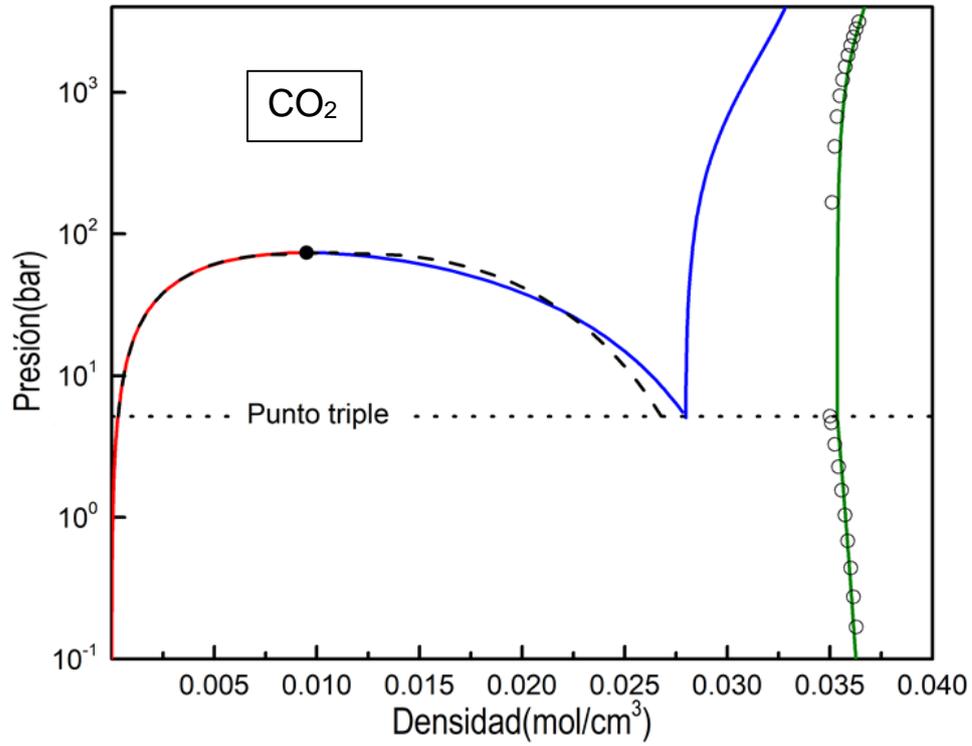


Figura A.4. Diagrama de fases del CO₂ puro. Proyección P vs. densidad. Verde: sólido saturado. Azul: líquido saturado. Rojo: vapor saturado. Curva de guiones: equilibrio LV [11]. Círculos vacíos: Datos pseudo datos experimentales SV y SL obtenidos combinando las expresiones de las referencias [8,12]. Modelo: MS1 con PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas A.1 y A.2.

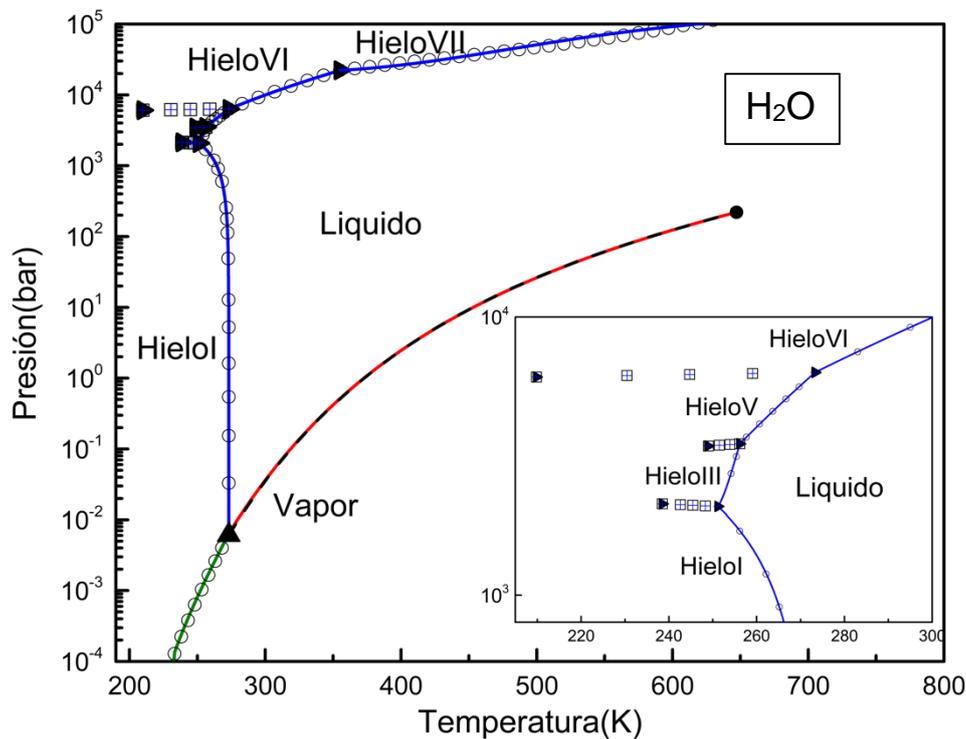


Figura A.5. Diagrama de fases del H₂O pura. Proyección P vs. T. Azul: Curvas de fusión calculadas Verde: Curva de sublimación calculada. Rojo: Curva de equilibrio LV calculada. Curva de guiones: Curva de equilibrio LV [11]. Círculos vacíos: Datos de equilibrio SL sobre la curva azul y de equilibrio SV sobre la curva verde [9]. Cuadrados vacíos: Datos experimentales SS [13]. Cruces azules: Puntos SS calculados. Triángulos llenos: puntos triples calculados. Modelo: MS1 con PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas A.1 y A.2.

Los resultados presentados en este apéndice hacen parte de la información presentada en:

- **Porras Giraldo, A.F.;** Rodríguez Reartes, S.B.; Zabaloy, M.S. **“New modelling approach for the properties of solid phases”**. XI iberoamerican conference on phase equilibria and fluid properties for process design (Equipase 2018). Carlos Paz-Córdoba-Argentina, 22-25 Oct 2018. ISBN: 978-950-33-1447-0.
- **Porras Giraldo, A.F.;** Rodríguez Reartes, S.B.; Zabaloy, M.S. **“Nuevo Enfoque de Modelado de las Propiedades de las Fases Sólidas”**. IV Reunión Interdisciplinaria de Tecnología y Procesos Químicos (RITeQ-2018). Villa Carlos Paz-Córdoba-Argentina, Jun 1 2018. work: RT 058. ISBN: 978-950-33-1433-3.

Como se mencionó en el Capítulo 3 de la tesis, el modelo MS1 describe adecuadamente las fronteras sólido-fluido para los compuestos puros estudiados, tal como se observa en las figuras anteriores. Sin embargo, la estabilidad relativa apropiada entre formas polimórficas de un dado compuesto puro requiere obtener una funcionalidad correcta de los parámetros que la caracterizan con respecto a la temperatura. Este asunto resultó ser no trivial, por lo que se decidió pausar el estudio de este modelo y continuar con la generación y estudio de otras propuestas para el modelado del equilibrio entre fases fluidas y sólidas.

Apéndice B: Sistemas de ecuaciones para Q SFFF y Q SSFF

En este apéndice se presentan los sistemas de ecuaciones que resultan de imponer la condición de equilibrio para cuatro diferentes fases en un sistema binario, considerando la presencia de fases sólidas como soluciones sólidas. El siguiente es el sistema de ecuaciones para un punto cuádruple Sólido-Fluido-Fluido-Fluido.

$$F = \left(\begin{array}{l} P - h_{PVT}(T, \bar{x}, v_x) \\ P - h_{PVT}(T, \bar{o}, v_o) \\ P - h_{PVT}(T, \bar{y}, v_y) \\ P - h_{PVT}^{HLS}(T, \bar{w}, v_w) \\ \hat{f}_1(T, \bar{x}, v_x) - \hat{f}_1(T, \bar{o}, v_o) \\ \hat{f}_2(T, \bar{x}, v_x) - \hat{f}_2(T, \bar{o}, v_o) \\ \hat{f}_1(T, \bar{x}, v_x) - \hat{f}_1(T, \bar{y}, v_y) \\ \hat{f}_2(T, \bar{x}, v_x) - \hat{f}_2(T, \bar{y}, v_y) \\ \hat{f}_{1,SS}(T, P, \bar{w}, v_w) - \hat{f}_1(T, \bar{y}, v_y) \\ \hat{f}_{2,SS}(T, P, \bar{w}, v_w) - \hat{f}_2(T, \bar{y}, v_y) \\ x_1 + x_2 - 1 \\ o_1 + o_2 - 1 \\ y_1 + y_2 - 1 \\ w_1 + w_2 - 1 \end{array} \right) = 0 \quad \begin{array}{l} \text{(B.1.1)} \\ \text{(B.1.2)} \\ \text{(B.1.3)} \\ \text{(B.1.4)} \\ \text{(B.1.5)} \\ \text{(B.1.6)} \\ \text{(B.1.7)} \\ \text{(B.1.8)} \\ \text{(B.1.9)} \\ \text{(B.1.10)} \\ \text{(B.1.11)} \\ \text{(B.1.12)} \\ \text{(B.1.13)} \\ \text{(B.1.14)} \end{array}$$

En el sistema de ecuaciones (B.1), h_{PVT} representa a la función PVTx correspondiente a la RF-EoS seleccionada y h_{PVT}^{HLS} es la función PVTx correspondiente a la HLS-EoS. h_{PVT} y h_{PVT}^{HLS} , como se mencionó antes en la sección 3.5, son EoS idénticas para componentes puros. Mientras que, para mezclas, h_{PVT} y h_{PVT}^{HLS} pueden

diferir en los valores de sus parámetros de interacción o incluso en sus reglas de mezclado. \hat{f}_i es la fugacidad del componente i en la mezcla fluida y está dada por la RF-EoS. $\hat{f}_{i,SS}$ es la fugacidad del componente i en la solución sólida [Ecuación (3.32)].

El vector X se define como:

$$X^T = [T, P, x_1, x_2, o_1, o_2, y_1, y_2, w_1, w_2, v_x, v_o, v_y, v_w] \quad (\text{B.2})$$

Los elementos del Vector X son las variables del sistema de ecuaciones (B) las cuales se definen así: Temperatura absoluta T , presión absoluta P , fracciones molares de los componentes en las tres fases fluidas (\bar{x} , \bar{o} y \bar{y}), las fracciones molares de los componentes en la fase sólida \bar{w} , volúmenes molares de las tres fases fluidas (v_x , v_o y v_y), y volumen molar de la HLS v_w .

A continuación, se presenta el sistema de ecuaciones correspondiente a un punto cuádruple binario Sólido-Sólido-Fluido-Fluido.

$$F = \left. \begin{array}{l} P - h_{PVT}(T, \bar{x}, v_x) \\ P - h_{PVT}(T, \bar{o}, v_o) \\ P - h_{PVT}^{HLSI}(T, \bar{y}, v_y) \\ P - h_{PVT}^{HLSII}(T, \bar{w}, v_w) \\ \hat{f}_1(T, \bar{x}, v_x) - \hat{f}_{1,SSI}(T, P, \bar{y}, v_y) \\ \hat{f}_2(T, \bar{x}, v_x) - \hat{f}_{2,SSI}(T, P, \bar{y}, v_y) \\ \hat{f}_1(T, \bar{o}, v_o) - \hat{f}_{1,SSI}(T, P, \bar{y}, v_y) \\ \hat{f}_2(T, \bar{o}, v_o) - \hat{f}_{2,SSI}(T, P, \bar{y}, v_y) \\ \hat{f}_{1,SSII}(T, P, \bar{w}, v_w) - \hat{f}_{1,SSI}(T, P, \bar{y}, v_y) \\ \hat{f}_{2,SSII}(T, P, \bar{w}, v_w) - \hat{f}_{2,SSI}(T, P, \bar{y}, v_y) \\ x_1 + x_2 - 1 \\ o_1 + o_2 - 1 \\ y_1 + y_2 - 1 \\ w_1 + w_2 - 1 \end{array} \right\} = 0 \quad \begin{array}{l} \text{(B.3.1)} \\ \text{(B.3.2)} \\ \text{(B.3.3)} \\ \text{(B.3.4)} \\ \text{(B.3.5)} \\ \text{(B.3.6)} \\ \text{(B.3.7)} \\ \text{(B.3.8)} \\ \text{(B.3.9)} \\ \text{(B.3.10)} \\ \text{(B.3.11)} \\ \text{(B.3.12)} \\ \text{(B.3.13)} \\ \text{(B.3.14)} \end{array}$$

En el sistema de ecuaciones (B.2), similar a como se definieron antes, h_{PVT} es la función PVTx correspondiente a la RF-EoS adoptada. h_{PVT}^{HLSI} y h_{PVT}^{HLSII} son las funciones PVTx para las HLS-EoS, las cuales podrían diferir entre sí en los valores de los parámetros de interacción y/o en las reglas de mezclado. \hat{f}_i es la fugacidad del componente i en la fase fluida correspondiente, y es dada por la RF-EoS. $\hat{f}_{i,SSI}$ es la fugacidad del componente i en la primera solución sólida (Si) y $\hat{f}_{i,SSII}$ en la segunda (SII), calculadas mediante la Ecuación (3.32). \bar{x} y \bar{o} son vectores cuyas

componentes son las fracciones molares de los compuestos 1 y 2 en las fases fluidas (sean líquida o vapor), mientras que \bar{y} y \bar{w} son los vectores de las fracciones molares para los compuestos 1 y 2 en la solución sólida rica en el componente liviano y la solución sólida rica en el componente pesado, respectivamente. v_x y v_o son los volúmenes molares de las fases fluidas. v_y y v_w son los volúmenes molares de las soluciones líquidas hipotéticas HLS_I y HLS_{II} , respectivamente. El vector constituido por las variables del nuevo sistema de ecuaciones (B.3) contiene las mismas componentes que el vector X presentado en la Ecuación (B.2), con la diferencia de que en este caso las variables " v_y ", " y_1 " e " y_2 " hacen referencia al volumen de una solución líquida hipotética (HLS_I) y a las fracciones molares de los componentes una fase sólida ($SS I$), en vez de estar relacionadas a una fase fluida. Una vez resuelto el sistema (B.3), los volúmenes molares de las fases sólidas son obtenidos de la Ecuación (3.36), aplicada una vez para la $SS I$ (fijando $v_{HLS} = v_y$), y aplicada nuevamente para la $SS II$ (fijando $v_{HLS} = v_w$).

Apéndice C: Proyecciones adicionales de los mapas característicos del comportamiento de fases para la serie homóloga etano + n-alcanos

En la sección 5.2 de esta tesis, se presentaron algunas de las proyecciones de las curvas de equilibrio trifásico pertenecientes a los mapas característicos del comportamiento de fases de sistemas binarios del tipo etano + n-alcano.

A continuación, se presentan líneas de equilibrios univariantes para los sistemas binarios $C_2H_6+n-C_{28}H_{58}$, $C_2H_6+n-C_{29}H_{60}$ y $C_2H_6+n-C_{35}H_{72}$ calculadas a través de la PR-EoS trasladada para describir a las fases fluidas, y del modelo SS simplificado [Ec. (5.1)], empleando los parámetros de las Tablas 5.1 y 5.2 (del Capítulo 5).

Sistema $C_2H_6+n-C_{28}H_{56}$

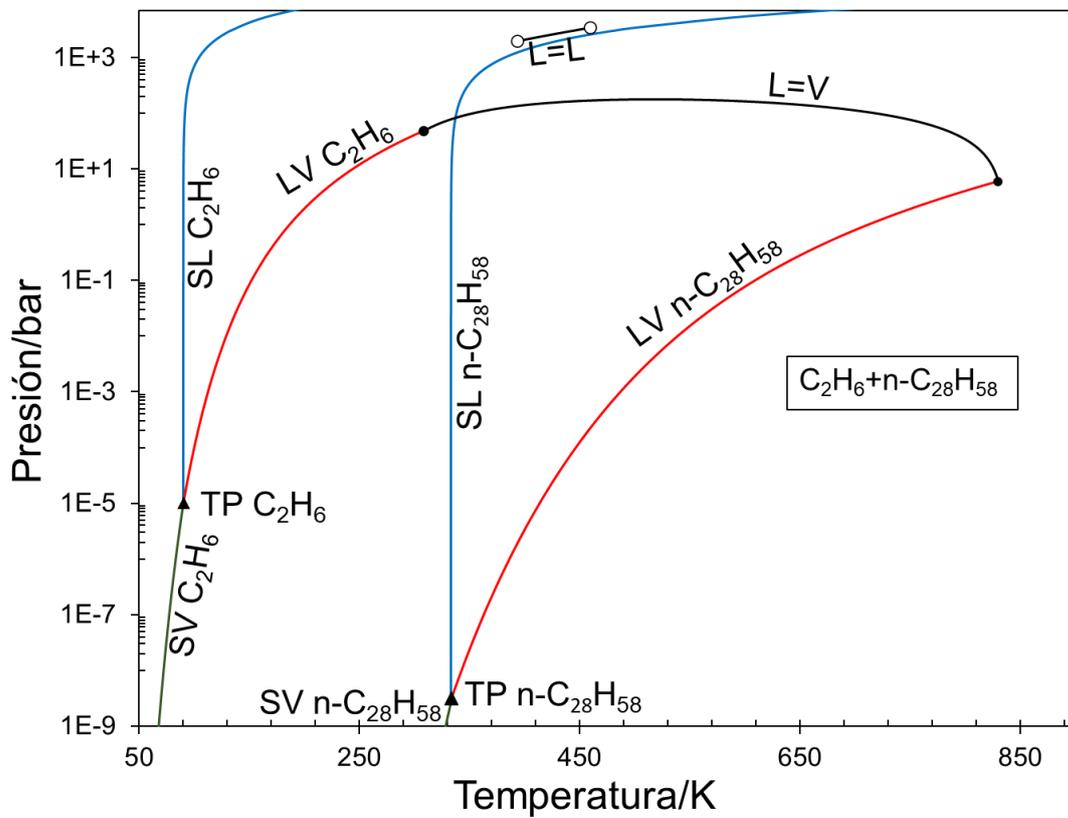


Figura C.1. Parte del mapa característico del comportamiento de fases computado para el sistema $C_2H_6(1) + n-C_{28}H_{58}(2)$. Proyección P vs T, L=V y L=L (negro). LV (rojo). SL (azul). SV (verde). \bullet : Punto crítico de componente puro, \blacktriangle : Punto triple calculado para el componente puro. \circ : Punto crítico terminal (CEP). Modelo: SS [(Ec. 5.1)] con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.1 y 5.4.

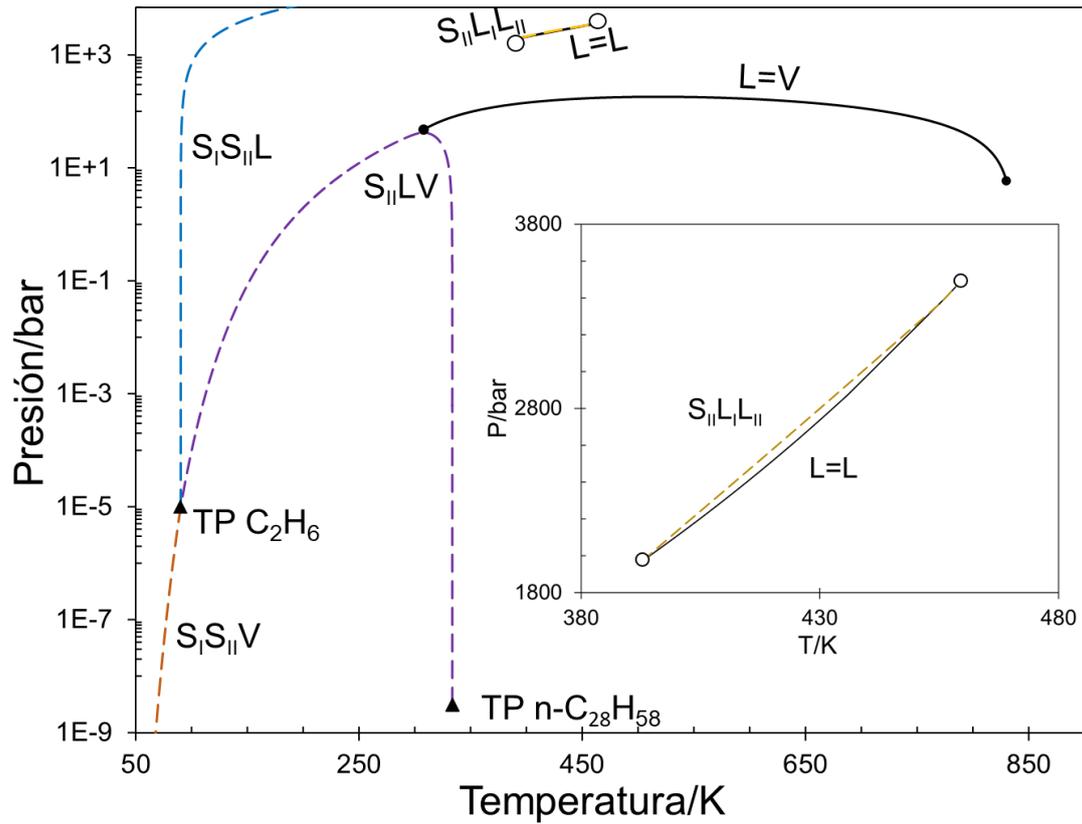


Figura C.2. Parte del mapa característico del equilibrio de fases computado para el sistema $C_2H_6(1) + n-C_{28}H_{58}(2)$. Proyección P vs T, $L=V$ y $L=L$ (negro). $S_{II}LV$ (guiones violetas). $S_I S_{II}L$ (guiones celestes). $S_{II}L_I L_{II}$ (guiones amarillos). $S_I S_{II}V$ (guiones naranjas). ●: Punto crítico de componente puro, Q: Punto cuádruple calculado, ▲: Punto triple calculado para el componente puro. ○: Punto crítico terminal (CEP). Modelo: SS [(Ec. 5.1)] con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.1 y 5.4.

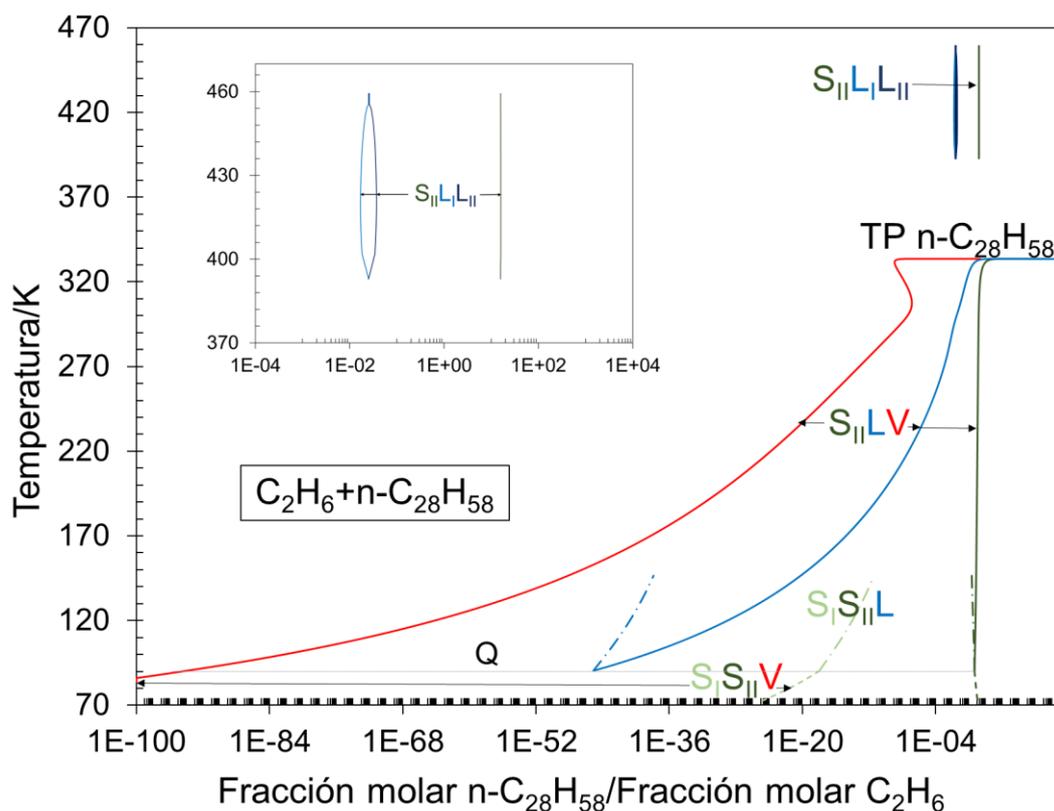


Figura C.3. Equilibrios trifásicos calculados para el sistema $C_2H_6(1) + n-C_{28}H_{58}(2)$. Proyección involucrando la temperatura y la composición de las fases. Fase líquida (azul). Fase líquido I (celestes). Fase vapor (rojo). Fase sólido I (verde claro). Fase sólido II (verde oscuro). $S_{II}LV$ (líneas llenas). $S_I LV$ (líneas de guiones). $S_I S_{II}L$ (líneas de guiones y puntos, curva de puntos peritéticos). $S S_{II}V$ (líneas de guiones cortos). $S_{II}L_I L_{II}$ (líneas de guiones largos, curva de puntos monotéticos). Temperatura de puntos cuádruples calculada (línea gris punteada). Modelo: SS [(Ec. 5.1)] con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.1 y 5.4.

Sistema $C_2H_6+n-C_{29}H_{60}$

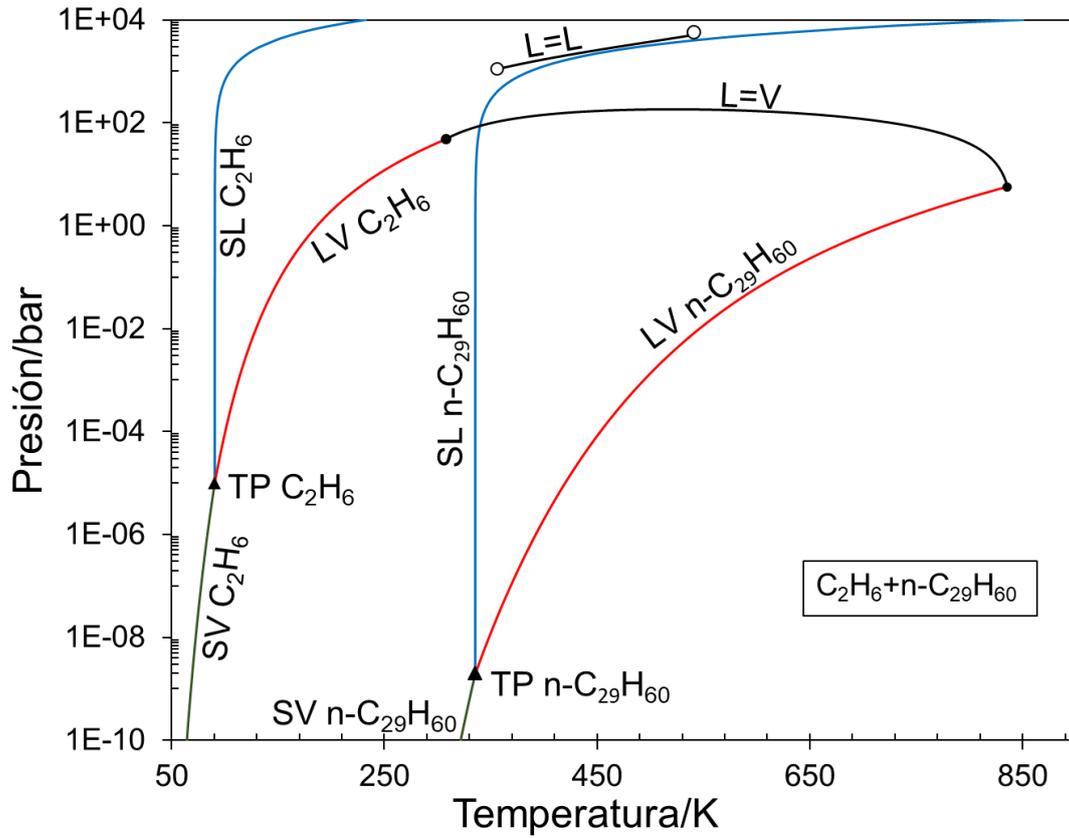


Figura C.4. Parte del mapa característico del comportamiento de fases computado para el sistema $C_2H_6(1) + n-C_{29}H_{60}(2)$. Proyección P vs T, L=V y L=L (negro). LV (rojo). SL (azul). SV (verde). (●: Punto crítico de componente puro, ▲: Punto triple calculado para el componente puro. ○: Punto crítico terminal (CEP)). Modelo: SS [(Ec. 5.1)] con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.1 y 5.4.

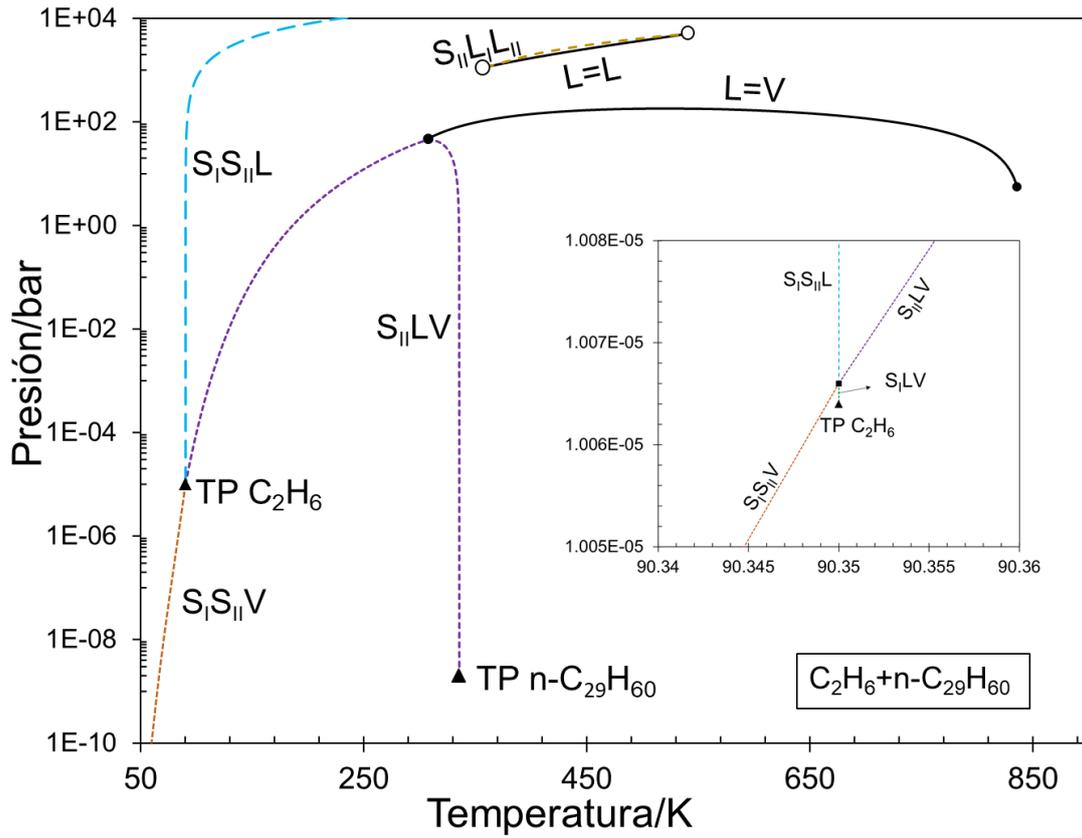


Figura C.5. Parte del mapa característico del equilibrio de fases computado para el sistema $C_2H_6(1) + n-C_{29}H_{60}(2)$. Proyección P vs T, $L=V$ y $L=L$ (negro). $S_{II}LV$ (guiones violetas). $S_1S_{II}L$ (guiones celestes). $S_{II}L_{II}L_{II}$ (guiones amarillos). $S_1S_{II}V$ (guiones naranjas). \bullet : Punto crítico de componente puro, \circ : Punto cuádruple calculado, \blacktriangle : Punto triple calculado para el componente puro. \blacktriangle : Punto triple calculado para el componente puro. \circ : Punto crítico terminal (CEP). Modelo: SS [(Ec. 5.1)] con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.1 y 5.4.

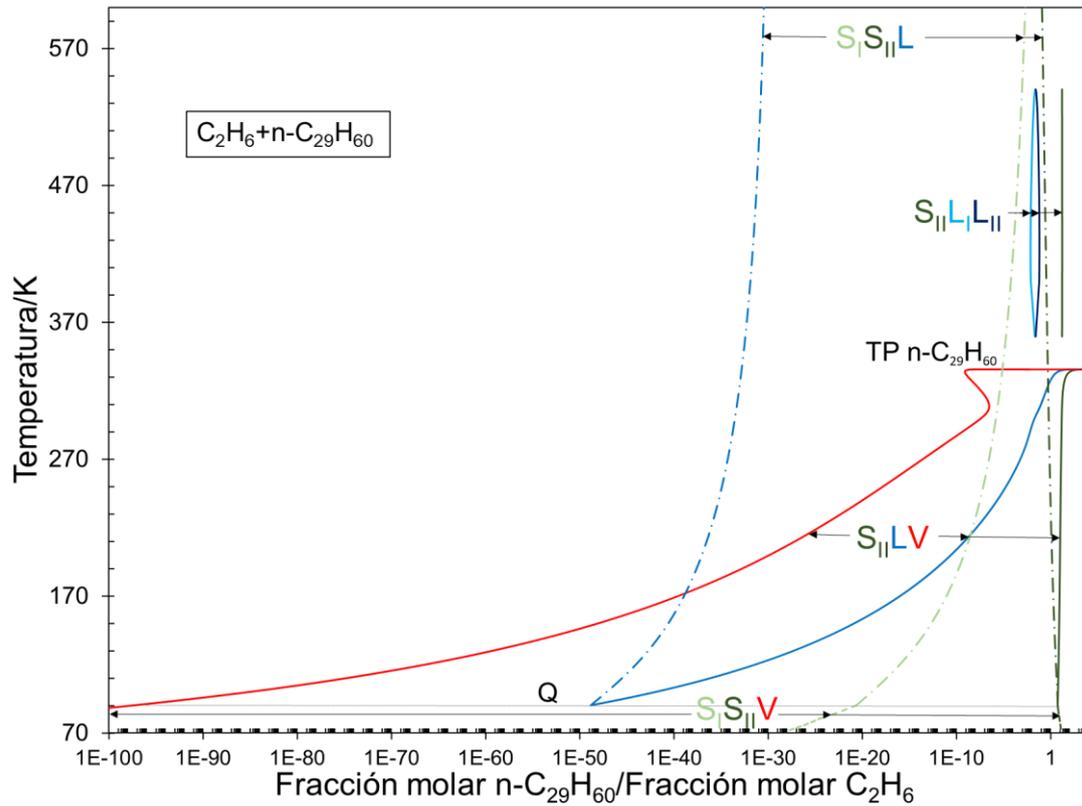


Figura C.6. Equilibrios trifásicos calculados para el sistema $C_2H_6(1) + n-C_{29}H_{60}(2)$. Proyección involucrando la temperatura y la composición de las fases. Fase líquida (azul). Fase líquido I (celestes). Fase vapor (rojo). Fase sólido I (verde claro). Fase sólido II (verde oscuro). $S_{II}LV$ (líneas llenas). $S_I LV$ (líneas de guiones). $S_I S_{II} L$ (líneas de guiones y puntos, curva de puntos peritéticos). $S_I S_{II} V$ (líneas de guiones cortos). $S_{II} L_I L_{II}$ (líneas de guiones largos, curva de puntos monotéticos). Temperatura de puntos cuádruples calculada (línea gris punteada). Modelo: SS [(Ec. 5.1)] con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.1 y 5.4.

Sistema $C_2H_6+n-C_{35}H_{72}$

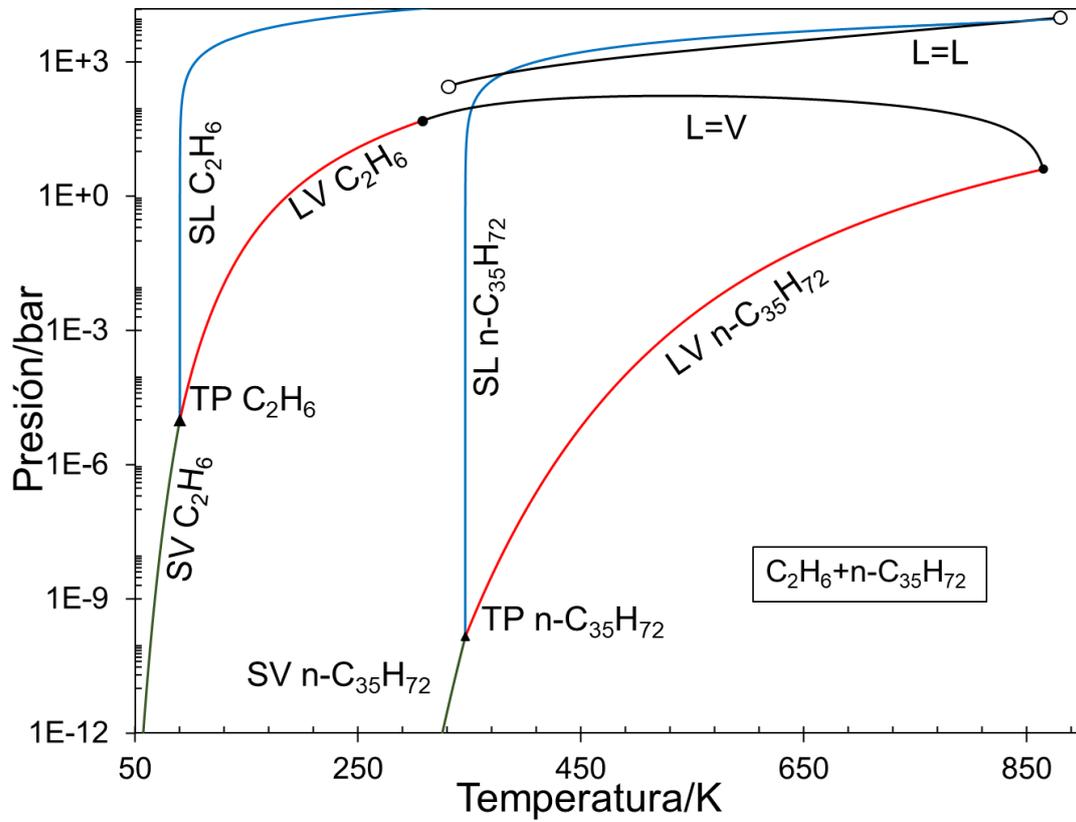


Figura C.7. Parte del mapa característico del comportamiento de fases computado para el sistema $C_2H_6(1) + n-C_{35}H_{72}(2)$. Proyección P vs T, L=V y L=L (negro). LV (rojo). SL (azul). SV (verde). ●: Punto crítico de componente puro, ▲: Punto triple calculado para el componente puro. ○: Punto crítico terminal (CEP). Modelo: SS [(Ec. 5.1)] con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.1 y 5.4.

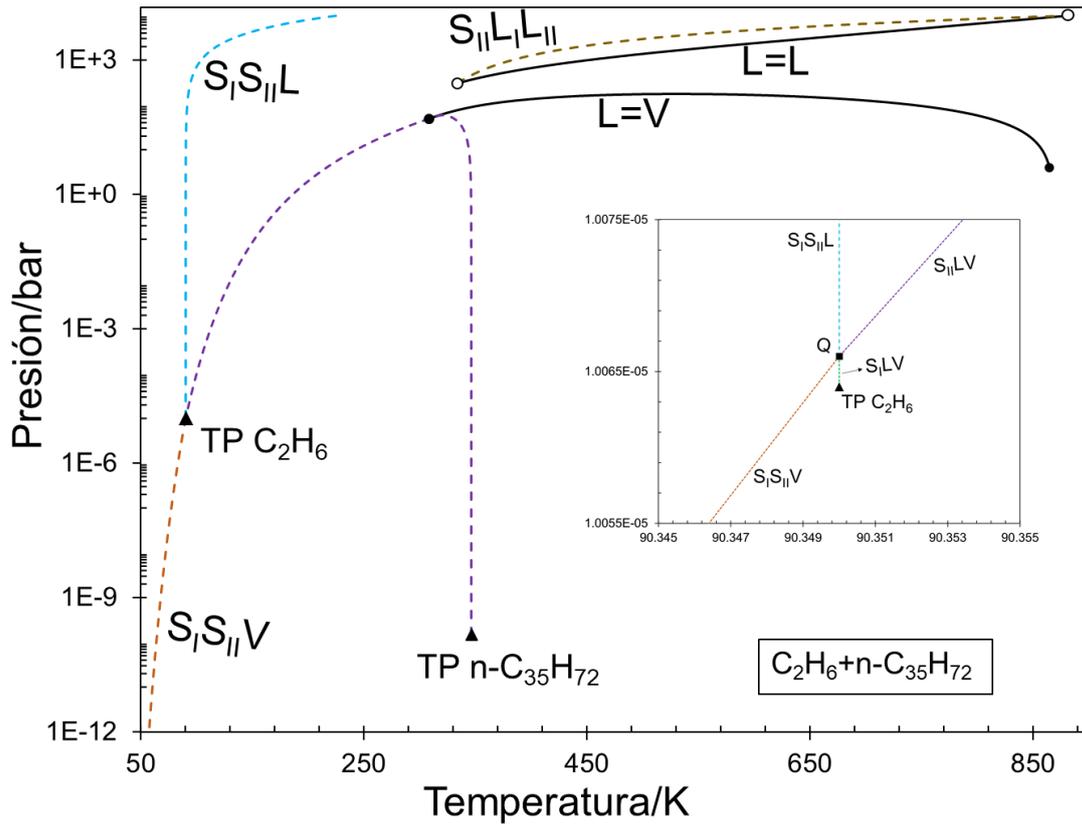


Figura C.8. Parte del mapa característico del equilibrio de fases computado para el sistema $C_2H_6(1) + n-C_{35}H_{72}(2)$. Proyección P vs T, $L=V$ y $L=L$ (negro). $S_{II}LV$ (guiones violetas). $S_I S_{II} L$ (guiones celestes). $S_{II} L_I L_{II}$ (guiones amarillos). $S_I S_{II} V$ (guiones naranjas). \bullet : Punto crítico de componente puro, Q : Punto cuádruple calculado, \blacktriangle : Punto triple calculado para el componente puro. \circ : Punto crítico terminal (CEP). Modelo: SS [(Ec. 5.1)] con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.1 y 5.4.

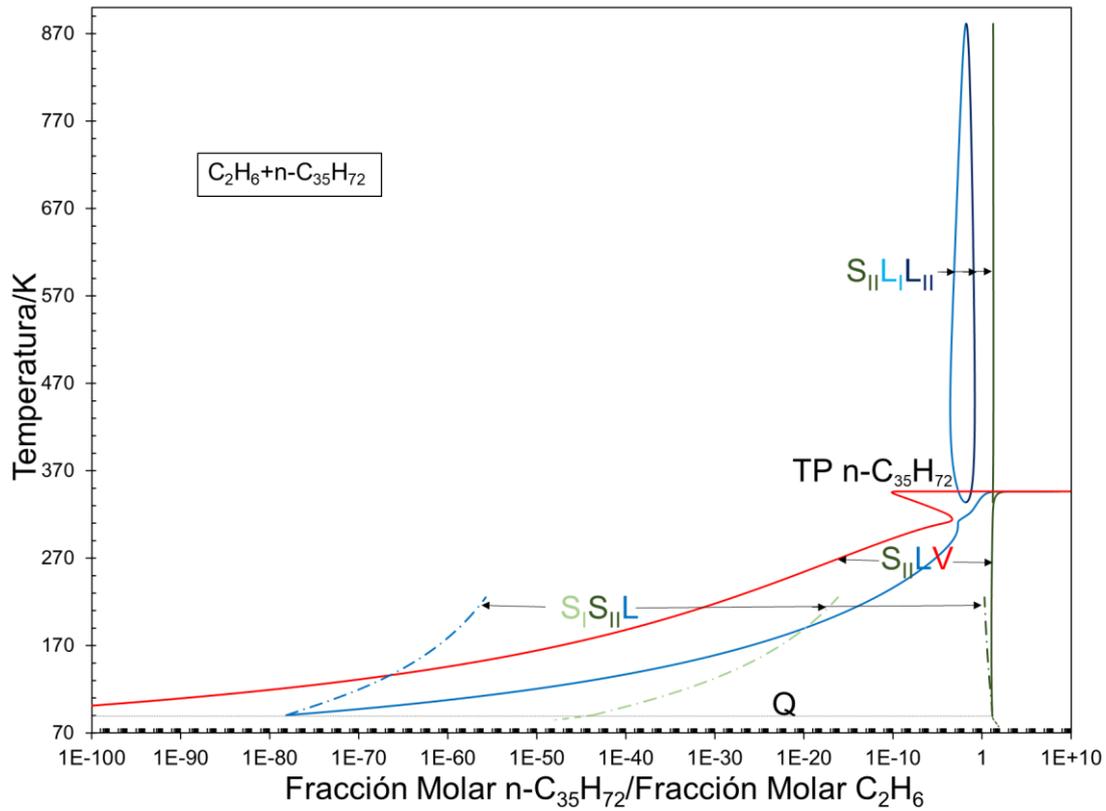


Figura C.9. Equilibrios trifásicos calculados para el sistema $C_2H_6(1) + n-C_{35}H_{72}(2)$. Proyección involucrando la temperatura y las composiciones de las fases. Fase líquida (azul). Fase líquido I (celeste). Fase vapor (rojo). Fase sólido I (verde claro). Fase sólido II (verde oscuro). $S_{II}LV$ (líneas llenas). $S_I LV$ (líneas de guiones). $S_I S_{II} L$ (líneas de guiones y puntos, curva de puntos peritéticos). $S_I S_{II} V$ (líneas de guiones cortos). $S_{II} L_I L_{II}$ (líneas de guiones largos, curva de puntos monotéticos). Temperatura de punto cuádruple calculada (línea gris punteada). Modelo: SS [(Ec. 5.1)] con t-PR-EoS para las fases fluidas, parámetros y propiedades de las Tablas 5.1 y 5.4.

Nomenclatura

Lista de símbolos

A^r	Energía residual de Helmholtz
b	Covolumen en una dada EoS
c	Parámetro de traslación de volumen de la mezcla
c_i	Parámetro de traslación de volumen del componente puro i en la mezcla
C_1, C_2, C_3	Constantes de la curva de fusión del componente puro i
C_P	Capacidad calorífica a presión constante
f	Fugacidad global
f_h^*	Fugacidad de un fluido hipotético puramente repulsivo (FHR)
f_i	Fugacidad del componente puro i
f_{SS}	Fugacidad global de la solución sólida
f_{PS}	Fugacidad del componente sólido puro
f_{HPL}	Fugacidad del componente puro en estado de líquido hipotético
\hat{f}_i	Fugacidad del componente i en la mezcla
$\hat{f}_{i,SS}$	Fugacidad del componente i en la solución sólida
G	Energía libre de Gibbs

g_{spec}	Función especificación
h_{PVT}	Función que mapea a T , al vector de fracciones molares en fase fluida y v en P (RF-EoS)
h_{PVT}^{HLS}	Función que mapea a T, \bar{w} y v_w en P (HLS-EoS)
h_{fus}	Entalpía de fusión
k_{12}	Parámetro de interacción [1,2] atractivo
L	Fase Líquida
l_{12}	Parámetro de interacción [1,2] repulsivo
MW	Peso molecular
NC	Número de componentes
n_l	Número de moles del componente l
P	Presión absoluta
P_{SL}	Presión de equilibrio sólido-líquido
R	Constante universal de los gases
S	Entropía
S	Fase Sólida
S_{spec}	Parámetro especificación
T	Temperatura absoluta
V	Fase Vapor

v	Volumen molar de la mezcla
\bar{v}_i	Volumen molar parcial del componente i en la mezcla
$v_{\text{líquido}, i}$	Volumen molar líquido del componente i
$v_{\text{sólido}, i}$	Volumen molar sólido del componente i
v_{SS}	Volumen molar de la solución sólida
w_i	Fracción molar del componente i en la fase sólida
x_i	Fracción molar del componente i en la fase fluida
y_i	Fracción molar del componente i [en la fase fluida para el sistema de ecuaciones (4.1) y en fase sólida para el sistema (4.19)]
z_i	Fracción molar global del componente i en la mezcla
R', q, c, d, k	Parámetros que caracterizan al sólido puro en el MS1

Letras Griegas

$\hat{\phi}_i$	Coefficiente de fugacidad del componente i en la mezcla
π	Número de fases
μ_i	Potencial químico del componente i
γ_i	Coefficiente de actividad del componente i en la solución sólida
κ	Compresibilidad isotérmica
ω	Factor acéntrico

Subíndices y superíndices

*	Límite de integración conveniente
<i>OL</i>	Componente puro <i>i</i> en fase la líquida
<i>OS</i>	Componente puro <i>i</i> en fase la sólida
1	Referente al componente liviano
2	Referente al componente pesado
<i>C</i>	Referente al punto crítico
<i>f</i>	Referente a una fase fluida
<i>fus</i>	Fusión
<i>h</i>	Referente a un fluido hipotético puramente repulsivo
<i>HPL</i>	Referente al componente puro en estado de líquido hipotético
<i>HLS</i>	Referente a la solución en estado de líquido hipotético
I	Referente a la composición mayoritaria del componente liviano
<i>i</i>	Referente al componente <i>i</i>
II	Referente a la Composición mayoritaria del componente pesado
L	Referente a la fase Líquida
max	Máximo
<i>PS</i>	Referente al componente sólido puro
<i>RPL</i>	Referente al componente puro en la fase líquida real

S	Referente a la fase Sólida
SS	Referente a la solución sólida
<i>tp</i>	Referente al punto triple
V	Referente a la fase Vapor
∞	Dilución infinita

Abreviaturas

AAD%	Desviación absoluta promedio porcentual
CEP	Punto crítico terminal
CN	Número de carbonos
CPA EoS	Ecuación de estado cúbica con asociación
EoS	Ecuación de estado
ECSS	Enfoque clásico de soluciones sólidas
FHR	Fluido hipotético puramente repulsivo
HLP	Líquido hipotético puro
HLS	Solución líquida hipotética
LL	Líquido-Líquido
LLV	Líquido-Líquido-Vapor
LV	Líquido-Vapor
MCCF	Mapa característico del comportamiento de fases

NCM	Numerical continuation method = Método de continuación numérica
PCSP	Parámetros que caracterizan al sólido puro
PVT	Presión-Temperatura-Volumen
PVTx	Presión-Temperatura-Volumen-Fracción molar
Q	Punto cuádruple binario
RF	Fluido real
RPL	Líquido real puro
SF	Sólido-Fluido
SFF	Sólido-Fluido-Fluido
SFFF	Sólido-Fluido-Fluido-Fluido
SSFF	Sólido-Sólido-Fluido-Fluido
SL	Sólido-Líquido
SS	Solución sólida
SS*	Equilibrio Sólido-Sólido
SSA	Enfoque de modelado de soluciones sólidas
S _α L	Equilibrio Sólido puro α-Líquido
S _α V	Equilibrio Sólido puro α -Vapor
S _β L	Sólido puro α-Sólido puro β
S _α S _β	Equilibrio Sólido α-Sólido β

SV	Sólido-Vapor
TP	Punto triple
<i>tpd</i>	Distancia reducida con respecto al plano tangente (tangent plane distance).

Referencias

- [1] M. Campestrini, Thermodynamic study of solid-liquid-vapor equilibrium : application to cryogenics and air separation unit. Chemical and Process Engineering. PhD Thesis. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2014.
- [2] P.A. Monson, Molecular Thermodynamics of Solid-Fluid and Solid-Solid Equilibria, AIChE J. 54 (2008) 1122–1128.
<https://doi.org/10.1002/aic.14002>.
- [3] R. Hamadou, M. Khodja, M. Kartout, A. Jada, Permeability reduction by asphaltenes and resins deposition in porous media, Fuel. 87 (2008) 2178–2185. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.12.009>.
- [4] C. Xu, Y. Kang, Z. You, M. Chen, Review on formation damage mechanisms and processes in shale gas reservoir: Known and to be known, J. Nat. Gas Sci. Eng. 36 (2016) 1208–1219. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.03.096>.
- [5] S.H. Hosseini, H. Shakouri G., A study on the future of unconventional oil development under different oil price scenarios: A system dynamics approach, Energy Policy. 91 (2016) 64–74.
<https://doi.org/10.1016/j.enpol.2015.12.027>.
- [6] E. Savoy, S. Ucan, A.M. Casamayor, L. Monti, J.F. Martínez, J.I. Álvarez, Impacto de la precipitación de parafinas y asfaltenos en Vaca Muerta, Y-TEC: Desafíos, vol. 3. 2014.

- [7] M. Crabtree, A. Johnson, Fighting Scale — Removal and Prevention, *Oilf. Rev. Schlumberger*. 11 (1999) 30–45.
- [8] Independent Statistics & Analysis, Technically recoverable shale oil and shale gas resources: Argentina, 2015.
- [9] J. Oakley, X. Xiao, S.Z.S. Al Ghafri, B.F. Graham, T.J. Hughes, E.F. May, High-Pressure Melting Temperature Measurements in Mixtures Relevant to Liquefied Natural Gas Production and Comparisons with Model Predictions, *J. Chem. Eng. Data*. 66 (2021) 11, 4103–4111.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00321>.
- [10] E. Spatolisano, L.A. Pellegrini, Solid-Liquid-Vapor Equilibrium Prediction for Typical Helium-Bearing Natural Gas Mixtures, *J. Chem. Eng. Data*. 66 (2021) 11, 4122–4131. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00326>.
- [11] G. De Guido, E. Spatolisano, Simultaneous Multiphase Flash and Stability Analysis Calculations Including Solid CO₂ for CO₂–CH₄, CO₂ –CH₄ –N₂, and CO₂ –CH₄ –N₂–O₂ Mixtures, *J. Chem. Eng. Data*. 66 (2021) 4132–4147.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00330>.
- [12] P.M. Gallagher, M.P. Coffey, V.J. Krukonis, N. Klasutis, Gas Antisolvent Recrystallization : New Process To Recrystallize Compounds Insoluble in Supercritical Fluids, *Supercrit. Fluid Sci. Technol.* Johnston, K., Al.; ACS Symp. Ser. Am. Chem. Soc. Washington, DC, 1989. (1989) 334–354.
<https://doi.org/doi:10.1021/bk-1989-0406.ch022>.
- [13] S.P. Tan, J.S. Kargel, G.M. Marion, Titan’s atmosphere and surface liquid: New calculation using Statistical Associating Fluid Theory, *Icarus*. 222 (2013) 53–

72. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2012.10.032>.
- [14] K.S. Pedersen, P.L. Christensen, J.A. Shaikh, Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids, CRC Press, London, 2014.
<https://doi.org/10.1201/b17887>.
- [15] S.B. Rodriguez-Reartes, M. Cismondi, M.S. Zabaloy, Modeling Approach for the High Pressure Solid–Fluid Equilibrium of Asymmetric Systems, Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 3049–3059. <https://doi.org/10.1021/ie101620p>.
- [16] S.B. Rodriguez-Reartes, Equilibrio entre fases sólidas y fluidas en mezclas asimétricas. TESIS DOCTORAL. Dpto Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, 2010, pp. 233. Director: M. S. Zabaloy.
- [17] S.B. Rodriguez-Reartes, M. Cismondi, E. Franceschi, M.L. Corazza, J.V. Oliveira, M.S. Zabaloy, High-pressure phase equilibria of systems carbon dioxide + n-eicosane and propane + n-eicosane, J. Supercrit. Fluids. 50 (2009) 193–202. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.06.017>.
- [18] T.S. Bastos, S.B. Rodriguez Reartes, M.S. Zabaloy, R.F. Cassaro, R.C. Bazito, G.R. Borges, C. Dariva, E. Franceschi, Phase Behavior for the System Carbon Dioxide + p-Nitrobenzaldehyde: Experimental and Modeling, J. Chem. Eng. Data. 64 (2019) 2116–2125. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01067>.
- [19] N.G. Tassin, S.B. Rodríguez Reartes, M.S. Zabaloy, M. Cismondi, Modeling of solid-fluid equilibria of pure n-alkanes and binary methane + n-alkane systems through predictive correlations, J. Supercrit. Fluids. 166 (2020) 105028. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.105028>.

- [20] S.B. Rodriguez-Reartes, J.A. Guapacha, M.S. Zabaloy, Characterization of solid-fluid equilibrium regions of computed constant-overall-composition phase diagrams, *J. Supercrit. Fluids*. 130 (2017) 210–229. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.07.010>.
- [21] T.L. Brown, *Química: La ciencia central*, 9º Ed., PRENTICE HALL, INC, Ciudad de México, 2004. <https://doi.org/10.1021/ed074p378>.
- [22] R. Chang, K. Goldsby, *Química*, 12ed ed., MCGRAW-HILL, Ciudad de México, 2017.
- [23] A.J. Mannino, J.A. Timm, Network Covalent Solids and Ionic Solids., *Am. J. Nurs.* 51 (1951) 36. <https://doi.org/10.2307/3468263>.
- [24] J. M. Smith, H. C. Van Ness, and M. M. Abbott, *Introduction to chemical engineering thermodynamics*, Third edition. Mc Graw-Hill, 1975.
- [25] R.L. Scott, P.H. van Konynenburg, Static properties of solutions. Van der Waals and related models for hydrocarbon mixtures, *Discuss. Faraday Soc.* 49 (1970) 87. <https://doi.org/10.1039/df9704900087>.
- [26] U.K. Deiters, T. Kraska, *High-Pressure Fluid Phase Equilibria* Volume 2, *Supercritical Fluid Science and Technology*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56347-7.00001-3>.
- [27] S. Yamamoto, K. Ohgaki, T. Katayama, Phase behavior of binary mixtures of indole or quinoxaline with CO₂, C₂H₄, C₂H₆, and CHF₃ in the critical region, *J. Supercrit. Fluids*. 2 (1989) 63–72. [https://doi.org/10.1016/0896-8446\(89\)90012-0](https://doi.org/10.1016/0896-8446(89)90012-0).

- [28] T.W. de Loos, On the phase behaviour of asymmetric systems: The three-phase curve solid–liquid–gas, *J. Supercrit. Fluids*. 39 (2006) 154–159.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.02.002>.
- [29] F.N. Rhines, *Phase diagrams in metallurgy: their development and application*, McGraw-Hill Book Company, INC, New York, 1956.
[https://doi.org/10.1016/0016-0032\(57\)90944-4](https://doi.org/10.1016/0016-0032(57)90944-4).
- [30] K.D. Luks, The occurrence and measurement of multiphase equilibria behavior, *Fluid Phase Equilib.* 29 (1986) 209–224.
[https://doi.org/10.1016/0378-3812\(86\)85022-1](https://doi.org/10.1016/0378-3812(86)85022-1).
- [31] V.M. Valyashko, Derivation of complete phase diagrams for ternary systems with immiscibility phenomena and solid–fluid equilibria, *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 1871–1884. <https://doi.org/10.1351/pac200274101871>.
- [32] L.F. Pinto, S.B. Rodriguez-Reartes, M.L. Corazza, V.F. Cabral, P.H.H. de Araújo, E.H. Madureira, M.S. Zabaloy, L. Cardozo-Filho, Phase behavior of carbon dioxide+medroxyprogesterone acetate system at high pressures, *Fluid Phase Equilib.* 349 (2013) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.03.019>.
- [33] J. M. Prausnitz: *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*. International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1969.
- [34] M.A. McHugh, J.J. Watkins, B.T. Doyle, V.J. Krukonis, High-Pressure Naphthalene-Xenon Phase Behavior, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 1025–1033. <https://doi.org/10.1021/ie00078a023>.

- [35] R.M. Lemert, K.P. Johnston, Solid-liquid-gas equilibria in multicomponent supercritical fluid systems, *Fluid Phase Equilib.* 45 (1989) 265–286.
[https://doi.org/10.1016/0378-3812\(89\)80262-6](https://doi.org/10.1016/0378-3812(89)80262-6).
- [36] G.S. Soave, Application of the redlich-kwong-soave equation of state to solid-liquid equilibria calculations, *Chem. Eng. Sci.* 34 (1979) 225–229.
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(79\)87008-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(79)87008-6).
- [37] C. Lira-Galeana, A. Firoozabadi, J.M. Prausnitz, Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures, *AIChE J.* 42 (1996) 239–248.
<https://doi.org/10.1002/aic.690420120>.
- [38] M.L. Michelsen, The isothermal flash problem. Part I. Stability, *Fluid Phase Equilib.* 9 (1982) 1–19. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(82\)85001-2](https://doi.org/10.1016/0378-3812(82)85001-2).
- [39] H. Pan, A. Firoozabadi, P. Fotland, Pressure and Composition Effect on Wax Precipitation: Experimental Data and Model Results, *SPE Production & Facilities.* 12 (1997) 250–258. <https://doi.org/10.2118/36740-PA>.
- [40] S.B. Rodriguez-Reartes, M. Cismondi, M.S. Zabaloy, Computation of solid-fluid equilibria for binary asymmetric mixtures in wide ranges of conditions, *J. Supercrit. Fluids.* 57 (2011) 9–24.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.02.004>.
- [41] D.C. Garcia, K.D. Luks, Patterns of solid-fluid phase equilibria: New possibilities?, *Fluid Phase Equilib.* 161 (1999) 91–106.
[https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(99\)00163-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(99)00163-6).
- [42] H. Heidariyan, M. Ehsani, T.J. Behbahani, M. Mohammadi, Experimental Investigation and Thermodynamic Modeling of Wax Precipitation in Crude

- Oil Using the Multi-Solid Model and PC-SAFT EOS, *Energy & Fuels*. 33 (2019) 9466–9479. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01445>.
- [43] J. Gross, G. Sadowski, Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1244–1260. <https://doi.org/10.1021/ie0003887>.
- [44] K.S. Pedersen, M.L. Michelsen, Letters to the editor, *AIChE J.* 43 (1997) 1372–1374. <https://doi.org/10.1002/aic.690430529>.
- [45] V. Chevallier, A.J. Briard, D. Petitjean, N. Hubert, M. Bouroukba, M. Dirand, Influence of the Distribution General Shape of n-Alkane Molar Concentrations on the Structural State of Multi-Alkane Mixtures, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 350 (2000) 273–291. <https://doi.org/10.1080/10587250008025250>.
- [46] A.-J. Briard, M. Bouroukba, D. Petitjean, N. Hubert, J.-C. Moïse, M. Dirand, Thermodynamic and structural analyses of the solid phases in multi-alkane mixtures similar to petroleum cuts at ambient temperature, *Fuel*. 84 (2005) 1066–1073. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.01.009>.
- [47] D. Clavell-Grunbaum, H.L. Strauss, R.G. Snyder, Structure of model waxes: Conformational disorder and chain packing in crystalline multicomponent n-alkane solid solutions, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 335–343. <https://doi.org/10.1021/jp962616>.
- [48] K.W. Won, Thermodynamics for solid solution-liquid-vapor equilibria: wax phase formation from heavy hydrocarbon mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 30 (1986) 265–279. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(86\)80061-9](https://doi.org/10.1016/0378-3812(86)80061-9).

- [49] J.H. Hansen, A. Fredenslund, K.S. Pedersen, H.P. Rønningsen, A thermodynamic model for predicting wax formation in crude oils, *AIChE J.* 34 (1988) 1937–1942. <https://doi.org/10.1002/aic.690341202>.
- [50] K. Schou Pedersen, P. Skovborg, H.P. Roenningsen, Wax precipitation from North Sea crude oils. 4. Thermodynamic modeling, *Energy & Fuels.* 5 (1991) 924–932. <https://doi.org/10.1021/ef00030a022>.
- [51] D.D. Erickson, V.G. Niesen, T.S. Brown, Thermodynamic Measurement and Prediction of Paraffin Precipitation in Crude Oil, in: *Proc. SPE Annu. Tech. Conf. Exhib.*, Society of Petroleum Engineers, 1993, 933–948. <https://doi.org/10.2523/26604-MS>.
- [52] J.A.P. Coutinho, S.I. Andersen, E.H. Stenby, Evaluation of activity coefficient models in prediction of alkane solid-liquid equilibria, *Fluid Phase Equilib.* 103 (1995) 23–39. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(94\)02600-6](https://doi.org/10.1016/0378-3812(94)02600-6).
- [53] J.A.P. Coutinho, A Thermodynamic Model for Predicting Wax Formation in Jet and Diesel Fuels, *Energy & Fuels.* 14 (2000) 625–631. <https://doi.org/10.1021/ef990203c>.
- [54] H.-Y. Ji, B. Tohidi, A. Danesh, A.C. Todd, Wax phase equilibria: developing a thermodynamic model using a systematic approach, *Fluid Phase Equilib.* 216 (2004) 201–217. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2003.05.011>.
- [55] W.H. Chen, X.D. Zhang, Z.C. Zhao, C.Y. Yin, UNIQUAC model for wax solution with pour point depressant, *Fluid Phase Equilib.* 280 (2009) 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.03.003>.

- [56] A. Yokozeki, Analytical Equation of State for Solid-Liquid-Vapor Phases, *Int. J. Thermophys.* 24 (2003) 589–620.
<https://doi.org/10.1023/A:1024015729095>.
- [57] A. Yokozeki, Solid-liquid-vapor phases of water and water-carbon dioxide mixtures using a simple analytical equation of state, *Fluid Phase Equilib.* 222–223 (2004) 55–66. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.06.017>.
- [58] A. Yokozeki, Phase equilibria of benzene-cyclohexane binary mixtures using a solid-liquid-vapor equation-of-state, *Appl. Energy.* 81 (2005) 334–349.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2004.06.008>.
- [59] A. Yokozeki, Solid–liquid phase equilibria of binary indole mixtures with some aromatic compounds using a solid–liquid–vapor equation-of-state, *Appl. Energy.* 81 (2005) 322–333.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2004.07.009>.
- [60] A. Yokozeki, Methane gas hydrates viewed through unified solid-liquid-vapor equations of state, *Int. J. Thermophys.* 26 (2005) 743–765.
<https://doi.org/10.1007/s10765-005-5575-5>.
- [61] M. Campestrini, P. Stringari, Solubilities of solid n-alkanes in methane: Data analysis and models assessment, *AIChE J.* 64 (2018) 2219–2239.
<https://doi.org/10.1002/aic.16071>.
- [62] K.-C. Kan, An Equation of State and the Gas-Liquid-Solid Equilibrium in Argon, *Chinese J. Phys.* 17 (1979) 32. <https://doi.org/0577-9073>.
- [63] H. Wenzel, G. Schmidt, A modified van der Waals equation of state for the representation of phase equilibria between solids, liquids and gases, *Fluid*

- Phase Equilib. 5 (1980) 3–17. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(80\)80040-9](https://doi.org/10.1016/0378-3812(80)80040-9).
- [64] E. Lang, H. Wenzel, Extension of a cubic equation of state to solids, *Fluid Phase Equilib.* 51 (1989) 101–117. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(89\)80357-7](https://doi.org/10.1016/0378-3812(89)80357-7).
- [65] F.J. Guevara-Rodríguez, A. Romero-Martínez, An empirical extension for a generalized cubic equation of state, applied to a pure substance with small molecules, *Fluid Phase Equilib.* 347 (2013) 22–27. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.03.011>.
- [66] P.H. Salim, M.A. Trebble, Modelling of solid phases in thermodynamic calculations via translation of a cubic equation of state at the triple point, *Fluid Phase Equilib.* 93 (1994) 75–99. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(94\)87004-7](https://doi.org/10.1016/0378-3812(94)87004-7).
- [67] S.P. Tan, H. Adidharma, J.S. Kargel, G.M. Marion, Equation of state for solid solution-liquid-vapor equilibria at cryogenic conditions, *Fluid Phase Equilib.* 360 (2013) 320–331. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.09.061>.
- [68] H. Adidharma, S.P. Tan, M. Radosz, Prototype of an LJ solid equation of state applied to argon, krypton and methane, *Mol. Phys.* 100 (2002) 2559–2569. <https://doi.org/10.1080/00268970110118024>.
- [69] H. Adidharma, M. Radosz, The LJ-Solid Equation of State Extended to Thermal Properties, Chain Molecules, and Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 6890–6897. <https://doi.org/10.1021/ie0495628>.

- [70] J. Sakabe, H. Uchida, Y. Shimoyama, Modeling of drug solubility in supercritical carbon dioxide using equation of state based on hole theory with molecular surface charge density, *Chem. Eng. Res. Des.* 92 (2014) 1970–1976. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.08.003>.
- [71] M.A. Mahabadian, Solid-Fluid Phase Equilibria Modelling in Wax , Hydrate and Combined Wax-Hydrate Forming Systems, PhD Thesis, Institute of Petroleum Engineering, Heriot-Watt University, 2016.
- [72] M.A. Mahabadian, A. Chapoy, B. Tohidi, A New Thermodynamic Model for Paraffin Precipitation in Highly Asymmetric Systems at High Pressure Conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 10208–10217. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02804>.
- [73] J.N. Jaubert, F. Mutelet, VLE predictions with the Peng–Robinson equation of state and temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method, *Fluid Phase Equilib.* 224 (2004) 285–304. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.06.059>.
- [74] M.S. Zabaloy, J.H. Vera, Identification of variant and invariant properties in the thermodynamics of mixtures: Tests for models and computer codes, *Fluid Phase Equilib.* 119 (1996) 27–49. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(95\)02979-66](https://doi.org/10.1016/0378-3812(95)02979-66).
- [75] D.Y. Peng, D.B. Robinson, A New Two-Constant Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1976) 59–64. <https://doi.org/10.1021/i160057a011>.
- [76] Eric W. Lemmon, Mark O. McLinden and Daniel G. Friend, "Thermophysical Properties of Fluid Systems" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard

- Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard,
National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899,
<https://doi.org/10.18434/T4D303>.
- [77] DIPPR 801, Evaluated Process Design Data, Public Release (2003), AIChE,
Design Institute for Physical Property Data, BYU-DIPPR, Thermoph.
Properties Laboratory. Provo, Utah.
- [78] W. Wagner, A. Saul, A. Pruss, International Equations for the Pressure Along
the Melting and Along the Sublimation Curve of Ordinary Water Substance, J.
Phys. Chem. Ref. Data. 23 (1994) 515–527.
<https://doi.org/10.1063/1.555947>.
- [79] W. Wagner, A. Pruß, The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic
properties of ordinary water substance for general and scientific use, J. Phys.
Chem. Ref. Data. 31 (2002) 387–535. <https://doi.org/10.1063/1.1461829>.
- [80] A.N. Dunaeva, D. V Antsyshkin, O.L. Kuskov, Phase Diagram of H₂O:
Thermodynamic Functions of the Phase Transitions of High Pressure Ices,
Solar System Research. 44 (2010) 202–222.
<https://doi.org/10.1134/S0038094610030044>.
- [81] J. M. Smith, H. C. Van Ness, and M. M. Abbott, Introduction to chemical
engineering thermodynamics, Third edition. Mc Graw-Hill, 1975.
- [82] J.P. Martin Trusler, Equation of State for Solid Phase I of Carbon Dioxide
Valid for Temperatures up to 800 K and Pressures up to 12 GPa, J. Phys.
Chem. Ref. Data. 40 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3664915>.

- [83] A. Firoozabadi, *Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs*, 1st Ed, Mc Graw-Hill, USA, 1999.
- [84] C. Tegeler, R. Span, W. Wagner, A New Equation of State for Argon Covering the Fluid Region for Temperatures From the Melting Line to 700 K at Pressures up to 1000 MPa, *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 28 (1999) 779–850.
<https://doi.org/10.1063/1.556037>.
- [85] U. Setzmann, W. Wagner, A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting Line to 625 K at Pressures up to 100 MPa, *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 20 (1991) 1061–1155. <https://doi.org/10.1063/1.555898>.
- [86] H.J. van der Kooi, E. Flöter, T.W. d. Loos, High-pressure phase equilibria of $\{(1-x)\text{CH}_4+x\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3\}$, *J. Chem. Thermodyn.* 27 (1995) 847–861.
<https://doi.org/10.1006/jcht.1995.0089>.
- [87] M. Michelsen, J. Mollerup, *Thermodynamic Modelling: Fundamentals and Computational Aspects*, 1st ed., Tie-Line Publications, Denmark. 2004.
- [88] J. Sakabe, H. Uchida, Y. Shimoyama, Mixed solid phase model using equation of state based on hole-theory for solubility prediction of pharmaceutical compound in supercritical CO₂, *J. Supercrit. Fluids*. 100 (2015) 26–33.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.02.002>.
- [89] J.M. Mollerup, M.L. Michelsen, Calculation of thermodynamic equilibrium properties, *Fluid Phase Equilib.* 74 (1992) 1–15.
[https://doi.org/10.1016/0378-3812\(92\)85049-E](https://doi.org/10.1016/0378-3812(92)85049-E).

- [90] H.C. Abbott, M. M.; Van Ness, Schaum's Outline of Theory and Problems of Thermodynamics, 2nd ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 1989.
- [91] M.L. Michelsen, Calculation of phase envelopes and critical points for multicomponent mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 4 (1980) 1–10.
[https://doi.org/10.1016/0378-3812\(80\)80001-X](https://doi.org/10.1016/0378-3812(80)80001-X).
- [92] M. Cismondi, M. Michelsen, Automated calculation of complete Pxy and Txy diagrams for binary systems, *Fluid Phase Equilib.* 259 (2007) 228–234.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.07.019>.
- [93] M. Cismondi, M.L. Michelsen, Global phase equilibrium calculations: Critical lines, critical end points and liquid–liquid–vapour equilibrium in binary mixtures, *J. Supercrit. Fluids.* 39 (2007) 287–295.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.03.011>.
- [94] S.B. Rodriguez-Reartes, M. Cismondi, M.S. Zabaloy, Computation of solid–fluid–fluid equilibria for binary asymmetric mixtures in wide ranges of conditions, *J. Supercrit. Fluids.* 57 (2011) 9–24.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.02.004>.
- [95] M.J. Molina, S.B. Rodriguez-Reartes, M.S. Zabaloy, Computation and analysis of binary multiphase isochores, *Fluid Phase Equilib.* 500 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.06.017>.
- [96] J. Labadie, D. Garcia, K. Luks, Patterns of solid–fluid phase equilibria, *Fluid Phase Equilib.* 171 (2000) 11–26. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(00\)00355-1](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(00)00355-1).

- [97] R. Elliot, *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*, 1st Ed., Prentice Hall PTR, Upper saddle River, New Jersey, 1999.
- [98] J. Gregorowicz, Solubility of eicosane in supercritical ethane and ethylene, *J. Supercrit. Fluids*. 26 (2003) 95–113. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(02\)00158-4](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(02)00158-4).
- [99] J. Specovius, M.A. Leiva, R.L. Scott, C.M. Knobler, Tricritical phenomena in quasi-binary mixtures of hydrocarbons. 2. Binary ethane systems, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 2313–2316. <https://doi.org/10.1021/j150616a003>.
- [100] S.S. Estrera, K.D. Luks, Liquid-liquid-vapor equilibria behavior of certain ethane + n-paraffin mixtures, *J. Chem. Eng. Data*. 32 (1987) 201–204. <https://doi.org/10.1021/je00048a022>.
- [101] A.B. Rodrigues, J.P. Kohn, Three phase equilibria in the binary systems ethane-n-docosane and ethane-n-octacosane, *J. Chem. Eng. Data*. 12 (1967) 191–193. <https://doi.org/10.1021/je60033a008>.
- [102] J. Gregorowicz, Solubility of tetracosane in supercritical ethane and ethylene, *J. Supercrit. Fluids*. 27 (2003) 13–23. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(02\)00211-5](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(02)00211-5).
- [103] A. Péneloux, E. Rauzy, R. Fréze, A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes, *Fluid Phase Equilib.* 8 (1982) 7-23. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(82\)80002-2](https://doi.org/10.1016/0378-3812(82)80002-2).
- [104] 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, *Ind.*

- Eng. Chem. Res. 51 (2012) 6232–6250. <https://doi.org/10.1021/ie2018806>.
- [105] M. Cismondi, J. Mollerup, Development and application of a three-parameter RK-PR equation of state, *Fluid Phase Equilib.* 232 (2005) 74–89.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.03.020>.
- [106] R. Span, W. Wagner, A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 25 (1996) 1509–1596.
<https://doi.org/10.1063/1.555991>.
- [107] A. Würflinger, Differential thermal analysis under high pressure IV: Low-temperature DTA of solid-solid and solid-liquid transitions of several hydrocarbons up to 3 kbar, *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Phys. Chemie.* 79 (1975) 1195–1201.
<https://doi.org/10.1002/bbpc.19750791206>.
- [108] J.L. Daridon, J. Pauly, M. Milhet, High pressure solid–liquid phase equilibria in synthetic waxes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 4458–4461.
<https://doi.org/10.1039/B205017J>.
- [109] G. Soave, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chem. Eng. Sci.* 27 (1972) 1197–1203. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4).
- [110] M.S. Zabaloy, E. a. Brignole, On volume translations in equations of state, *Fluid Phase Equilib.* 140 (1997) 87–95. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(97\)00185-4](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(97)00185-4).

- [111] R.A. Wllsak, G. Thodos, Coexistence behavior of the vapor-liquid-solid equilibrium states for argon, *J. Chem. Eng. Data.* (1984).
<https://doi.org/10.1021/je00037a009>.
- [112] Z.L. Jin, K.Y. Liu, W.W. Sheng, Vapor-Liquid Equilibrium in Binary and Ternary Mixtures of Nitrogen, Argon, and Methane, *J. Chem. Eng. Data.* 38 (1993) 353–355. <https://doi.org/10.1021/je00011a004>.
- [113] P. Van 'T Zelfde, M.H. Omar, H.G.M. Le Pair-Schroten, Z. Dokoupil, Solid-liquid equilibrium diagram for the argon-methane system, *Physica.* 38 (1968) 241–252. [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(68\)90148-1](https://doi.org/10.1016/0031-8914(68)90148-1).
- [114] J.A. Davis, N. Rodewald, F. Kurata, Solid-liquid-vapor phase behavior of the methane-carbon dioxide system, *AIChE J.* 8 (1962) 537–539.
<https://doi.org/10.1002/aic.690080423>.
- [115] H.G. Donnelly, D.L. Katz, Phase Equilibria in the Carbon Dioxide–Methane System, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 511–517.
<https://doi.org/10.1021/ie50531a036>.
- [116] H. Li, S. Li, B. Shen, Correlating and predicting the solubilities of solid n-alkanes in supercritical ethane using carnahan-starling-van der waals model, *Chinese J. Chem. Eng.* 21 (2013) 1360–1369.
[https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(13\)60635-7](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(13)60635-7).
- [117] S.C. Hwang, H. mu Lin, P.S. Chappellear, R. Kobayashi, Dew Point Study in the Vapor–Liquid Region of the Methane–Carbon Dioxide System, *J. Chem. Eng. Data.* 21 (1976) 493–497. <https://doi.org/10.1021/je60071a019>.

- [118] S.C. Mraw, S.C. Hwang, R. Kobayashi, Vapor-Liquid Equilibrium of the CH₄-CO₂ System at Low Temperatures, *J. Chem. Eng. Data.* 23 (1978) 135–139. <https://doi.org/10.1021/je60077a014>.
- [119] J. Brewer, F. Kurata, Freezing points of binary mixtures of methane, *AIChE J.* 4 (1958) 317–318. <https://doi.org/10.1002/aic.690040316>.
- [120] G. I. Kaminishi, Y. Arai, S. Saito, S. Maeda, Vapor-Liquid equilibria for binary and ternary systems containing carbon dioxide, *J. Chem. Eng. Japan.* 1 (1968) 109–116. <https://doi.org/10.1252/jcej.1.109>.
- [121] M.J. Pikaar, Ph.D. Thesis, University of London, London, 1959.
- [122] J.A.P. Coutinho, Predictive UNIQUAC: A new model for the description of multiphase solid-liquid equilibria in complex hydrocarbon mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 4870–4875. <https://doi.org/10.1021/ie980340h>.
- [123] S. Puri, J.P. Kohn, Solid-Liquid-Vapor Equilibrium in the Methane-n-Eicosane and Ethane-n-Eicosane Binary Systems, 15 (1970) 372–374. <https://doi.org/10.1021/je60046a024>.
- [124] A. Karim, D. M. Kassim, M. S. Hameed, Phase Equilibrium Study for the Separation of Solid Components Using Supercritical Carbon Dioxide, *Open Thermodyn. J.* 4 (2010) 201–211. <https://doi.org/10.2174/1874396X01004010201>.
- [125] K. Fukné-Kokot, A. König, Ž. Knez, M. Škerget, Comparison of different methods for determination of the S-L-G equilibrium curve of a solid component in the presence of a compressed gas, *Fluid Phase Equilib.* 173 (2000) 297–310. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(00\)00437-4](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(00)00437-4).

- [126] E. Bertakis, I. Lemonis, S. Katsoufis, E. Voutsas, R. Dohrn, K. Magoulas, D. Tassios, Measurement and thermodynamic modeling of solid–liquid–gas equilibrium of some organic compounds in the presence of CO₂, *J. Supercrit. Fluids*. 41 (2007) 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.10.003>.
- [127] S.P. Hong, K.D. Luks, Multiphase equilibria of the mixture carbon dioxide + toluene + naphthalene, *Fluid Phase Equilib.* 74 (1992) 133–144. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(92\)85058-G](https://doi.org/10.1016/0378-3812(92)85058-G).
- [128] P.L. Cheong, D. Zhang, K. Ohgaki, B.C.-Y. Lu, High pressure phase equilibria for binary systems involving a solid phase, *Fluid Phase Equilib.* 29 (1986) 555–562. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(86\)85054-3](https://doi.org/10.1016/0378-3812(86)85054-3).
- [129] Z. Suoqi, W. Renan, Y. Guanhua, A method for measurement of solid solubility in supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids*. 8 (1995) 15–19. [https://doi.org/10.1016/0896-8446\(95\)90045-4](https://doi.org/10.1016/0896-8446(95)90045-4).
- [130] M. Cismondi Duarte, J. Cruz Doblaz, M.J. Gomez, G.F. Montoya, Modelling the phase behavior of alkane mixtures in wide ranges of conditions: New parameterization and predictive correlations of binary interactions for the RKPR EOS, *Fluid Phase Equilib.* 403 (2015) 49–59. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.06.005>.
- [131] N.G. Tassin, S.R. Rodríguez-Reartes, M. Cismondi. New Correlations for Prediction of High-Pressure Phase Equilibria of n - Alkane Mixtures with the RKPR EoS: Back from the Use of l_{ij} , *Journal of Chemical & Engineering Data* 2019 64 (5), 2093-2109. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01050>.

- [132] D. Bückner, W. Wagner, A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Ethane for Temperatures from the Melting Line to 675 K and Pressures up to 900 MPa, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 35 (2006) 205–266. <https://doi.org/10.1063/1.1859286>.
- [133] W.M. Goodwin, Robert D.; Haynes, Thermophysical Properties of Propane from 85 to 700 K at Pressures to 70 MPa, National Bureau of Standards Monograph (1982).
- [134] A. Würflinger, G.M. Schneider, Differential Thermal Analysis under High Pressures II: Investigation of the Rotational Transition of Several n-Alkanes, *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Phys. Chemie.* 77 (1973) 121–128. <http://dx.doi.org/10.1002/bbpc.19730770213>.
- [135] A. Würflinger, M. Sandmann, Thermodynamic Measurements on w-Hexadecane ($C_{16}H_{34}$) and / z-Heptadecane ($C_{17}H_{36}$) at Elevated Pressures, *Z. Naturforsch.* 55a (2000) 533-538.
- [136] J. Shim, J.P. Kohn, Multiphase and Volumetric Equilibria of Methane-n-Hexane Binary System at Temperatures Between -110° and 150° C., *J. Chem. Eng. Data.* 7 (1962) 3–8. <https://doi.org/10.1021/je60012a002>.
- [137] D. Luks, J.D. Hottovy, P. Kohn, Three-Phase Solid-Liquid-Vapor Equilibria in the Binary Hydrocarbon Systems Methane-n-Hexane and Methane-Benzene, *J. Chem. Eng. Data.* 26 (1981) 402–403. <https://doi:10.1021/je00026a016>
- [138] D.L. Tiffin, J.P. Kohn, K.D. Luks, Three phase solid-liquid-vapor equilibriums of the binary hydrocarbon systems ethane-2-methylnaphthalene, ethane-naphthalene, propane-n-decane, and propane-n-dodecane, *J. Chem. Eng.*

- Data. 24 (1979) 98–100. <https://doi.org/10.1021/je60081a020>.
- [139] R. De Goede, C.J. Peters, H.J. Van Der Kooi, R.N. Lichtenthaler, Phase equilibria in binary mixtures of ethane and hexadecane, *Fluid Phase Equilib.* 50 (1989) 305–314. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(89\)80297-3](https://doi.org/10.1016/0378-3812(89)80297-3).
- [140] D.L. Tiffin, J.P. Kohn, K.D. Luks, Solubility enhancement of solid hydrocarbons in liquid methane due to the presence of ethane, *Advances in Cryogenic Engineering. Advances in Cryogenic Engineering*, vol 23. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-4039-3_66.
- [141] J.P. Kohn, K.D. Luks, P.H. Liu, D.L. Tiffin, Three-phase Solid-Liquid-Vapor Equilibria of the Binary Hydrocarbon Systems Methane-n-Octane and Methane-Cyclohexane, *J. Chem. Eng. Data.* 22 (1977) 419–421. <https://doi.org/10.1021/je60075a011>.
- [142] J.P. Kohn, W.F. Bradish, Multiphase and Volumetric Equilibria of the Methane- n -Octane System at Temperatures between -110° and 150° C., *J. Chem. Eng. Data.* 9 (1964) 5–8. <https://doi.org/10.1021/je60020a003>.

