



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

**ESTUDIO DE DIAGRAMAS DE FASES DE SISTEMAS FLUIDOS
REACTIVOS**

MATÍAS JOSÉ MOLINA

DIRECTOR

MARCELO SANTIAGO ZABALOY

CO-DIRECTORA

SABRINA BELÉN RODRIGUEZ REARTES

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2022

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 08 de junio de 2022, bajo la dirección del Doctor Marcelo S. Zabaloy y la co-dirección de la Doctora Sabrina Belén Rodríguez Reartes.

Matías José Molina



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

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

A mi madre

AGRADECIMIENTOS

Quiero brindar mis agradecimientos a Marcelo y a Belén principalmente por aceptarme como becario y darme la oportunidad de poder llevar a cabo un doctorado en PLAPIQUI. También les agradezco su tiempo, su enorme conocimiento y todas las enseñanzas que me brindaron las cuales contribuyeron a mi crecimiento como profesional.

También quiero agradecer a todo el grupo de Termodinámica de Procesos de PLAPIQUI: a Andrés y a Mari con quienes pasé momentos muy divertidos y agradables e hicieron que esta etapa sea más fácil de transcurrir; a Francisco, por sus conocimientos y por siempre estar dispuesto a darme una mano en lo que necesitaba, a Clari con quien he compartido largas charlas y siempre me aconseja sobre mi salud, a Aldana, Paula, Guillermo, y al resto del grupo de termodinámica que siempre están ahí dispuestos a brindar su apoyo.

Quiero brindar mis agradecimientos especiales a Selva y a Susana que fueron mis profesoras de grado y fueron las que hicieron crecer mi amor por la termodinámica.

Doy también gracias a Esteban, uno de los fundadores del grupo de Termodinámica de Procesos y agradezco mucho haber tenido el privilegio de conocerlo y de tomar un curso con él.

Agradezco a mi madre quien me enseñó que a pesar de las adversidades de la vida y de todas las dificultades que se nos puedan presentar, siempre hay que seguir adelante.

Gracias a Josh y a “Mica” y “Ori (Odi)” con quienes pasé la pandemia y su compañía fue esencial para continuar trabajando día a día.

Doy gracias a toda la comunidad de PLAPIQUI, en particular a mis compañeros que comenzaron el doctorado el mismo año que yo y a al grupo de chicos con quienes comparto noches de cine.

Finalmente, y no menos importante, agradezco a toda la gente que me ayudo a continuar mis estudios principalmente de grado. Sin su ayuda y apoyo no hubiera sido posible llegar hasta donde he llegado hoy.

RESUMEN

El modelado del equilibrio simultáneo de fases y reactivo, o sólo de fases, o sólo reactivo, es relevante para el diseño y el análisis de una amplia variedad de procesos químicos. El conocimiento de las condiciones bajo las que se produce el equilibrio químico y de fases permite lograr una visión amplia del comportamiento de un sistema reactivo, y establecer sus limitaciones termodinámicas, por ejemplo, las relativas a las conversiones máximas esperadas.

En la presente tesis se estudiaron sistemas multifásicos multicomponente reactivos y no reactivos en amplios rangos de condiciones considerando únicamente fases fluidas. Para el caso de sistemas binarios no reactivos se desarrollaron, implementaron y validaron algoritmos para el cálculo de isocoras completas (con segmentos monofásicos, bifásicos y trifásicos) a composición global y densidad global especificada, que utilizan información tomada de la envolvente de fases y de los segmentos de líneas trifásicas computadas previamente compatibles con la misma composición global. También se desarrolló, para sistemas binarios no reactivos, un algoritmo que permite detectar todos los segmentos de una curva trifásica líquido – líquido – vapor (LLV) previamente calculada, que deben formar parte de la región heterogénea de una isopleta (composición global especificada) binaria no reactiva. Este último algoritmo también permite detectar puntos LLV que son puntos terminales clave de segmentos de curvas bifásicas de fracción molar de fase especificada, así como también puntos LLV que están localizados sobre la envolvente de fases binaria no reactiva (puntos de doble saturación). Finalmente, se desarrolló un algoritmo de cómputo de curvas de fracción molar de fase especificada (y composición global especificada) para sistemas binarios no reactivos.

El estudio inicial de sistemas no-reactivos facilitó el desarrollo de herramientas de cómputo robustas para sistemas que sí incluyen reacciones químicas. Para el caso de sistemas multicomponente, multifásicos, con presencia de múltiples reacciones químicas (multi – reacción) se definió una estrategia para la construcción, en amplios rangos de condiciones, de isopletas reactivas (R-IPs, por sus siglas en inglés: Reactive Isopleths), que son diagramas completos de equilibrio monofásico o multifásico a composición global inicial especificada. Una R-IP está constituida por una envolvente de fases reactiva, por líneas de equilibrio trifásico reactivas (o bien curvas trifásicas reactivas o bien envolventes trifásicas reactivas dependiendo del número de grados de libertad del equilibrio trifásico reactivo) y por cualquier otro tipo de hiper – línea multifásica o monofásica reactiva computada para la misma composición global inicial, que permita caracterizar en forma más completa las regiones homogénea y heterogénea de la R-IP, como por ejemplo, curvas de densidad másica global constante. Las R-IPs son el tipo de diagrama de fases adecuado para interpretar trabajos experimentales sobre sistemas reactivos efectuados en reactores batch. Más específicamente en esta tesis se desarrollaron, implementaron y validaron, para el caso de sistemas multicomponente multi – reacción, algoritmos de cálculo de: a) un primer punto convergido de una envolvente de fases reactiva utilizando una metodología eficiente y robusta basada en una homotopía de continuación, b) envolventes de fases reactivas (R-PEs), c) líneas trifásicas reactivas (R-3PLs) generadas haciendo uso de la información proporcionada por la envolvente de fases reactiva computada previamente, d) envolventes trifásicas reactivas (R-3PEs) y e) curvas multi-segmento completas, de diversos tipos, que caracterizan la región heterogénea y la homogénea de isopletas reactivas de sistemas multicomponente multi-reacción: curvas de conversión constante; de densidad másica constante (isocoras reactivas), de fracción de fase constante, etc. Estas curvas tienen en general segmentos

monofásicos, bifásicos y eventualmente trifásicos. Todos los algoritmos desarrollados para sistemas multicomponente multi – reacción hacen uso del método estequiométrico, por lo que se deben definir a priori las reacciones químicas (independientes) que se producen en el sistema y, en tal método, el efecto de la estequiometría de las reacciones químicas se expresa en términos de grados de avance de reacción.

En principio, los algoritmos desarrollados en esta tesis no están limitados en cuanto al número de componentes constitutivos del sistema, ni en lo relativo al número de reacciones químicas que tienen lugar en el mismo.

En todos los algoritmos desarrollados tanto para sistemas reactivos como para no reactivos se emplearon métodos de continuación numérica, que permitieron computar hiper – líneas de equilibrio monofásico o multifásico, reactivas o no, altamente no lineales, con la mínima intervención por parte del usuario. Por otro lado, las fases fluidas fueron modeladas utilizando ecuaciones de estado cúbicas en volumen molar acopladas a reglas de mezclado cuadráticas y/o cúbicas en composición.

Los algoritmos desarrollados fueron aplicados al estudio de diversos sistemas, en general multicomponente multifásicos multi-reacción, cubriendo amplios rangos de condiciones, habiéndose obtenido comportamientos complejos en numerosos casos. Entre los sistemas considerados se cuentan los relacionados con: [a] la síntesis de metanol en presencia de CH_4 como inerte, [b] la síntesis de carbonato de propileno a partir de óxido de propileno y CO_2 supercrítico, y, [c] la síntesis de metil oleato (biodiesel) a partir de triglicéridos en CO_2 supercrítico.

ABSTRACT

The modelling of the simultaneous phase and chemical equilibrium, or of only the phase equilibrium, or of only the chemical equilibrium, is relevant for the design and analysis of a wide variety of chemical processes. Knowledge of the conditions under which the chemical and phase equilibrium occurs makes possible to acquire a broad view of the behaviour of a reactive system, and to establish its thermodynamic limitations, for example, those related to the maximum expected conversions.

In this thesis, reactive and non-reactive multicomponent multiphase systems were studied in wide ranges of conditions considering only fluid phases. In the case of non-reactive binary systems, algorithms were developed, implemented and validated for the calculation of complete isochores (with single-phase, two-phase and three-phase segments) at specified global composition and global density, that make use of information taken from the previously computed phase envelope and segments of three-phase lines, all compatible with such global composition. An algorithm was also developed, for non-reactive binary systems, that allows detecting all the segments, of a previously calculated liquid-liquid-vapor (LLV) three-phase line, which should be part of the heterogeneous region of a non-reactive binary isopleth (specified global composition). This latter algorithm is also able to detect LLV points that are endpoints of segments of two-phase curves, of specified phase mole fraction, as well as LLV points that are located on the non-reactive binary phase envelope (double saturation points). Finally, an algorithm for computing two-phase, constant phase mole fraction, lines (at specified overall composition), for non-reactive binary systems, was developed.

The initial study of non-reactive systems facilitated the development of robust computational tools for systems that do include chemical reactions. In the case of multi-

component, multiphase systems with multiple chemical reactions (multi-reaction), a strategy for the construction of reactive isopleths (R-IP) over a wide range of conditions was defined. R-IPs are complete diagrams of single-phase or multiphase reactive equilibrium at specified initial global composition. A R-IP is composed of a reactive phase envelope, of reactive three-phase equilibrium lines (either reactive three-phase lines or reactive three-phase envelopes, depending on the number of degrees of freedom of the reactive three-phase equilibrium) and of any other type of reactive multiphase or reactive single-phase hyper-line, computed for the same initial global composition, which allows a more complete characterization of the homogeneous and of the heterogeneous region of the R-IP, such as, for example, constant overall mass density lines. R-IPs are the type of phase diagram suitable for interpreting experiments for reactive systems carried out in batch reactors. More specifically, in this thesis, algorithms were developed, implemented and validated, for the case of multi-component multi-reaction systems, for the calculation of: a) a first converged point of a reactive phase envelope using an efficient and robust methodology based on a continuation homotopy, b) reactive phase envelopes (R-PEs), c) reactive three-phase lines (R-3PLs) generated making use of information provided by the previously computed reactive phase envelope, d) reactive three-phase envelopes (R-3PEs) and e) complete multi-segment lines, of various types, which characterize the heterogeneous and homogeneous region of reactive isopleths of multi-component multi-reaction systems: constant conversion lines, constant mass density lines (reactive isochores), constant phase mole fraction lines, etc. These lines generally have single-phase, two-phase and possibly three-phase segments. All the algorithms developed for multi-component multi-reaction systems use the stoichiometric method, so the (independent) chemical reactions that occur in the system must be defined a priori and, in such method,

the effect of the stoichiometry of the chemical reactions is expressed in terms of extents of reactions.

The algorithms developed in this thesis can handle, in principle, any number of components and any number of chemical reactions.

In all developed algorithms for both, reactive and non-reactive systems, numerical continuation methods were employed, which allowed computing single or multiphase, reactive or non-reactive, highly nonlinear equilibrium hyper-lines with minimal user intervention. On the other hand, fluid phases were modelled using cubic equations of state in molar volume coupled to quadratic and/or cubic mixing rules in composition.

The developed algorithms were applied to the study of a variety of in general multicomponent, multiphase, multi-reaction systems, covering wide ranges of conditions, being frequently the outcome the observation of complex behaviours. The systems considered include those related to: [a] the methanol synthesis in the presence of methane as inert component, [b] the synthesis of propylene carbonate from propylene oxide and supercritical CO₂, and, [c] the synthesis of methyl oleate (biodiesel) from triglycerides in supercritical CO₂.

ÍNDICE

PREFACIO	III
AGRADECIMIENTOS	VII
RESUMEN	IX
ABSTRACT	XIII
ÍNDICE.....	XVII
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1. Introducción.....	1
1.2. Objetivos.....	3
1.2.1. Objetivo general	3
1.2.2. Objetivos específicos.....	4
1.3. Organización de la tesis.....	6
CAPÍTULO 2: EQUILIBRIO QUÍMICO Y DE FASES SIMULTÁNEO	9
2.1. Introducción.....	9
2.2. Reacciones químicas.....	10
2.3. Cálculo del equilibrio químico y de fases simultáneo.....	11
2.3.1. Restricciones de conservación de masa/estequiométricas.....	12
2.3.2. Función termodinámica de optimización	15
2.3.3. Método no estequiométrico	16
2.3.4. Método estequiométrico	19
2.3.5. Equivalencia entre los métodos estequiométrico y no estequiométrico	28
2.4. Potenciales químicos	30
2.5. Estados estándar	32
2.6. Regla de las fases para sistemas reactivos.....	33
2.7. Ecuaciones de estado	36
2.7.1. Ecuaciones de estado cúbicas o de la familia de van der Waals	37
2.7.2. Extensión a mezclas	39
2.8. Antecedentes.....	43
2.9. Conclusiones.....	49
NOMENCLATURA.....	50
CAPÍTULO 3: CÁLCULO Y ANÁLISIS DE ISOCORAS MULTIFÁSICAS BINARIAS	53
3.1. Introducción.....	53
3.2. Tipos de líneas de equilibrio de fases.....	55
3.2.1. Isopletras binarias (B-IP)	55
3.2.2. Isocoras binarias (ICs).....	57
3.3. Cálculo de isocoras.....	58
3.3.1. Identificación de los puntos clave de una isocora	58
3.3.2. Cómputo de un segmento bifásico de una isocora binaria	66
3.3.3. Cálculo de un segmento monofásico de una isocora binaria.....	69

3.3.4. Cálculo de un segmento trifásico de una isocora binaria	71
3.3.5. Procedimiento general de cálculo de una isocora binaria completa.....	72
3.3.6. Derivadas de P con respecto a T en un segmento heterogéneo de una isocora	74
3.4. Resultados y discusión	77
3.4.1. Sistema CO ₂ + n-hexadecano	77
3.4.2. Sistema CO ₂ + n-decano.....	88
3.4.3. Efecto del coeficiente de expansión térmica del material sólido de la celda de equilibrio en el cálculo de curvas isopléticas - (cuasi) isocóricas	97
3.5. Conclusiones.....	97
NOMENCLATURA.....	100

CAPÍTULO 4: RELACIÓN ENTRE ISOPLETAS, LÍNEAS TRIFÁSICAS Y LÍNEAS BIFÁSICAS DE FRACCIÓN DE FASE CONSTANTE PARA SISTEMAS BINARIOS 103

4.1. Introducción.....	103
4.2. Isopleta binaria (B-IP)	104
4.3. Líneas bifásicas de fracción molar de fase constante a composición global especificada ($C\Phi 2PL$)	106
4.4. Selección de segmentos de líneas LLV compatibles con una dada composición global z especificada	106
4.5. Cómputo de un segmento de una $C\Phi 2PL$ a composición global z especificada ..	111
4.6. Procedimiento general propuesto para la caracterización de la región heterogénea de una B-IP.....	115
4.7. Resultados y discusión	116
4.7.1. Fracción molar global de CO ₂ de $z_1 = 0.84$	117
4.7.2. Fracción molar global de CO ₂ de $z_1 = 0.88$	128
4.7.3. Fracción molar global de CO ₂ de $z_1 = 0.96516$	132
4.7.4. Fracción molar global de CO ₂ de $z_1 = 0.98$	136
4.8. Conclusiones.....	142
NOMENCLATURA.....	144

CAPÍTULO 5: EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR SIMULTÁNEO EN UN SISTEMA ALTAMENTE RESTRINGIDO 147

5.1. Introducción.....	147
5.2. Cómputo del mapa característico de equilibrio de fases fluidas binario reactivo (R-B-CM).....	149
5.3. Cómputo de un segmento monofásico de una isocora binaria reactiva.....	156
5.4. Cómputo de un segmento monofásico de una isoterma reactiva.....	157
5.5. Resultados y discusión	158
5.6. Conclusiones.....	181
NOMENCLATURA.....	183

CAPÍTULO 6: CÁLCULO DE ENVOLVENTES DE FASES REACTIVAS 185

6.1. Introducción.....	185
6.2. Cálculo de envolvente de fases reactivas.	188
6.2.1. Cálculo de un punto de equilibrio bifásico reactivo multicomponente	188
6.2.2. Cálculo de un punto de burbuja o de rocío reactivo	194

6.2.3. Cálculo de un punto de equilibrio bifásico reactivo a fracción molar de fase especificada	195
6.2.4. Búsqueda de un primer punto convergido de una envolvente de fases reactiva	195
6.2.5. Procedimiento general para el cómputo de un segmento de una R-PE a composición global inicial especificada	205
6.3. Estimación de extremos de presión y temperatura de una R-PE	206
6.4. Degeneración de una envolvente de fases reactiva	208
6.5. Resultados y discusión	211
6.5.1. Síntesis de carbonato de propileno a partir de óxido de propileno y CO_2 supercrítico	211
6.5.2. Esterificación de ácido acético con etanol en presencia de CO_2 como inerte	232
6.5.3. Síntesis de metanol	242
6.5.4. Transesterificación de trioleína con metanol en presencia de CO_2 como solvente inerte	251
6.6. Conclusiones	261
NOMENCLATURA	263

CAPÍTULO 7: CÁLCULO DE CURVAS DE EQUILIBRIO FLUIDO TRIFÁSICO Y DE FRONTERAS DE REGIONES TRIFÁSICAS DE SISTEMAS REACTIVOS MULTICOMPONENTE

7.1. Introducción	267
7.2. Cálculo de curvas de equilibrio fluido-fluido-fluido reactivas (R-3PLs)	268
7.2.1. Cálculo de un primer punto convergido de una R-3PL	272
7.2.2. Cálculo de curvas de equilibrio trifásico reactivo completas	276
7.2.3. Selección de segmentos de R-3PLs compatibles con una dada composición global inicial z^0 para sistemas reactivos multicomponente	277
7.3. Cálculo de envolventes trifásicas reactivas a composición global inicial especificada	285
7.3.1. Sistema de ecuaciones para el cálculo de un punto de equilibrio trifásico reactivo a composición global inicial especificada	285
7.3.2. Cálculo de un punto de una envolvente trifásica reactiva	291
7.3.3. Determinación de un primer punto convergido de una envolvente trifásica reactiva	291
7.3.4. Cómputo de un segmento de envolvente trifásica reactiva	291
7.4. Resultados y discusión	292
7.4.1. Resultados correspondientes al cálculo de curvas trifásicas reactivas	292
7.4.2. Resultados obtenidos para el cálculo de envolventes trifásicas reactivas	306
7.5. Conclusiones	311
NOMENCLATURA	313

CAPÍTULO 8: CÁLCULO DE ISOPLETAS REACTIVAS

8.1. Introducción	317
8.2. Tipos de hiper – líneas multifásicas multicomponente reactivas	318
8.2.1. Curvas de fracción molar de fase constante reactivas (R-C Φ 2PL)	318
8.2.2. Isocora reactiva (R-IC)	319
8.2.3. Curvas de conversión constante (CCL)	319
8.2.4. Isobara reactiva a composición global inicial especificada (R-CPL)	319

8.2.5. Envolverte de fases reactiva (R-PE)	320
8.2.6. Envolverte trifásica reactiva (R-3PE)	320
8.2.7. Isopleta reactiva (R-IP).....	320
8.3. Puntos clave reactivos de hiper – líneas multifásicas multicomponente reactivas	321
8.4. Sistema de ecuaciones general para el cálculo de un punto de equilibrio reactivo monofásico	321
8.5. Cálculo de hiper – líneas de equilibrio multifásico reactivo	325
8.5.1. Cálculo de isocoras reactivas (R-IC).....	325
8.5.2. Cómputo de un segmento trifásico de una R-IC	328
8.5.3. Cálculo de curvas de conversión constante de un dado reactivo a composición global inicial especificada (CCL).....	328
8.5.4. Cálculo de isobaras reactivas a composición global inicial especificada (R-CPL)	333
8.6. Resultados.....	336
8.6.1. Resultados de la aplicación del algoritmo propuesto para el cálculo de isocoras reactivas a composición global inicial especificada	336
8.6.2. Resultados de la aplicación del algoritmo propuesto para el cálculo de curvas de conversión global de un dado reactivo constante a composición global inicial especificada (CCLs)	343
8.6.3. Resultados de la aplicación del algoritmo propuesto para el cálculo de isobaras reactivas a composición global inicial especificada	356
8.7. Conclusiones.....	363
NOMENCLATURA.....	366
CAPÍTULO 9: CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	369
9.1. Conclusiones.....	369
9.2. Trabajo futuro.....	374
NOMENCLATURA.....	378
APÉNDICE A: ISOCORAS PARA EL SISTEMA CO₂ (1) + N-DECANO (2) CON FRACCIÓN MOLAR GLOBAL DE CO₂ z₁ = 0.9986	379
APÉNDICE B: EFECTO DE LA DEPENDENCIA CON RESPECTO A LA TEMPERATURA DEL VOLUMEN INTERNO DE LA CELDA DE EQUILIBRIO SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE LA ISOCORA	387
APÉNDICE C: RELACIÓN ENTRE EL VOLUMEN INTERNO DE UNA CELDA DE EQUILIBRIO ESFÉRICA Y LA TEMPERATURA	399
APÉNDICE D: RELACIÓN ENTRE EL VOLUMEN INTERNO DE UNA CELDA DE EQUILIBRIO CILÍNDRICA Y LA TEMPERATURA	403
APÉNDICE E: EVOLUCIÓN DE LAS ISOCORAS DE BAJA DENSIDAD PARA EL SISTEMA CO₂ (1) + N-DECANO (2) A FRACCIÓN MOLAR GLOBAL DE CO₂ z₁ = 0.9986	405
APÉNDICE F: RESULTADOS ADICIONALES PARA EL SISTEMA CO₂ (1) + N-TETRADECANO (2)	413
APÉNDICE G: ISOTERMAS DE EQUILIBRIO ENTRE FASES FLUIDAS CALCULADAS PARA EL SISTEMA CO₂ + N-TETRADECANO (2)	437

APÉNDICE H: RELACIÓN ENTRE LAS FRACCIONES MOLARES GLOBALES (z_i) Y EL AVANCE DE LA REACCIÓN RELATIVO AL NÚMERO DE MOLES TOTAL INICIAL (ξ^*)	439
APÉNDICE I: APLICACIÓN DE LA EDE SRK AL SISTEMA C4 (1) + IC4 (2) CUANDO SE CONSIDERA NO REACTIVO	443
APÉNDICE J: ISOCORAS REACTIVAS PARA EL SISTEMA TERNARIO CO ₂ (1) + ÓXIDO DE PROPILENO (2) + CARBONATO DE PROPILENO (3)	445
APÉNDICE K: VALIDACIÓN DEL ALGORITMO DE CÁLCULO DE FLASHES BIFÁSICOS REACTIVOS DESARROLLADOS EN ESTA TESIS	449
APÉNDICE L: DIAGRAMAS DE FLUJO DE LOS PRINCIPALES ALGORITMOS DESARROLLADOS EN ESTA TESIS	453
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	461

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción

El modelado del equilibrio químico y de fases simultáneo es importante en el diseño y simulación de una amplia variedad de procesos químicos ya que permite establecer condiciones operativas adecuadas para las unidades de procesos involucradas (por ejemplo, reactores o unidades integradas de reacción y separación) y para estudiar el comportamiento de una amplia variedad de sistemas reactivos de interés [1].

Algunos ejemplos de procesos en donde es necesario conocer el equilibrio químico y de fases simultáneo son: destilación reactiva en donde se pueden combinar las etapas de reacción química y de separación en una única unidad eliminando los requerimientos de separación y purificación aguas debajo del reactor [2–5], extracción reactiva en donde los productos de reacción son extraídos continuamente a medida que se producen por medio de un agente extractor o solvente [6,7], síntesis orgánica heterogénea, producción de biodiesel [8–10] y diseño de reactores [11–13] y de equipos de control de polución [14].

El cálculo del equilibrio químico y de fases simultáneo consiste típicamente en determinar el número y tipo de fases presentes en el equilibrio y las concentraciones de todos los componentes en cada una de las fases, a una dada composición global inicial especificada. Para una dada temperatura, presión y composición global inicial especificadas, la condición de equilibrio químico y de fases simultáneo es que la energía libre de Gibbs se encuentre en un mínimo absoluto. Consecuentemente, la resolución del equilibrio químico y de fases simultáneo implica minimizar la función energía libre de

Gibbs a temperatura, presión y composición global inicial especificadas sujeto a las restricciones de los balances de materia. Smith y Missen [15] clasificaron a los métodos de cálculo de equilibrio químico y de fases simultáneo en dos categorías: método estequiométrico y método no estequiométrico. En el método estequiométrico, las restricciones estequiométricas de los balances de materia se expresan en función de los grados de avance de las reacciones químicas, los cuales son una medida del progreso de cada reacción química y, en una de las opciones de implementación disponibles, se introducen en la expresión de la energía de Gibbs la cual es minimizada con respecto a los grados de avance. En el método no estequiométrico, en cambio, las restricciones de conservación de masa se expresan en parte en términos de masas de los elementos químicos presentes en el sistema. Luego se resuelve un problema de optimización restringida utilizando el método de los multiplicadores de Lagrange.

En la literatura se encuentran numerosos métodos para la resolución del equilibrio químico y de fases simultáneo a condiciones de temperatura, presión y composición global inicial especificadas empleando tanto el método estequiométrico como el no estequiométrico. Por el contrario, los métodos que permiten computar puntos de saturación reactivos (como, por ejemplo, puntos de burbuja o de rocío reactivo), son escasos. De igual manera, en la literatura no se encontraron algoritmos que permiten computar fronteras de fases para sistemas multicomponente reactivos a composición global inicial especificada considerando todas las complejidades posibles (puntos de rocío, de burbuja y de niebla reactivos, puntos de doble saturación, curvas trifásicas reactivas, etc.) y en amplios rangos de temperatura y presión pues es un tema de investigación que se encuentra aún en desarrollo [1]. Por tal motivo, el desarrollo de algoritmos que permitan calcular envolventes de fases reactivas (y líneas reactivas de otros tipos) representa una contribución significativa, ya que para numerosos procesos es

importante establecer las condiciones en las que ocurren las transiciones de fases en el sistema reactivo. Por ejemplo, en la producción de biodiesel es importante conocer las condiciones en que el sistema tiene la transición de dos a una fase durante la reacción de transesterificación del aceite vegetal para dar como productos alquil ésteres de ácidos grasos (biodiesel).

En este marco, en la presente tesis se propone desarrollar algoritmos para el cálculo de sets continuos de puntos equilibrio químico y de fases simultáneo utilizando el método estequiométrico en el cual las restricciones estequiométricas se expresan en términos de los grados de avance de las reacciones involucradas. Tales algoritmos utilizan modelos del tipo de ecuación de estado, como el de van der Waals y sus derivados, los cuales son altamente no lineales. Por ello, para los cálculos de curvas completas de equilibrio químico y de fases simultáneos se propone el uso de métodos de continuación numérica (MsCN) [16], que permiten generar segmentos de curvas de equilibrio de manera robusta (isopletras, isopletras-isocoras, etc.). Las metodologías y algoritmos propuestos se aplican al estudio del comportamiento de sistemas binarios y multicomponente de diverso grado de complejidad cuya información experimental se relevó de la literatura. Cabe mencionar que inicialmente se proponen y desarrollan herramientas para la mejor comprensión del equilibrio de fases en sistemas no reactivos; como paso fundamental para el análisis de sistemas que involucran reacciones químicas.

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

1.2. Objetivos.

1.2.1. Objetivo general

El objetivo general de la presente tesis es contribuir a la comprensión del comportamiento de fases con o sin reacción química, de mezclas altamente no ideales de

interés tecnológico/económico, en amplios rangos de condiciones, y proponer y validar algoritmos de cálculo apropiados que faciliten el modelado y el estudio del comportamiento de los sistemas considerados.

1.2.2. Objetivos específicos.

Los objetivos específicos del presente trabajo son los siguientes:

- Desarrollar e implementar un algoritmo para el cálculo de curvas de saturación de composición global especificada constante para sistemas binarios o multicomponente no reactivos (envolventes de fases no reactiva NR-PE), utilizando modelos del tipo Ecuación de Estado (EdE). Este objetivo se planteó al efecto de facilitar la consecución de otros objetivos de índole más compleja.
- Desarrollar, para sistemas binarios no reactivos, un algoritmo que permita detectar todos los segmentos de una curva trifásica líquido – líquido – vapor (LLV) previamente calculada, que deben formar parte de la región heterogénea de una isopleta (composición global especificada) binaria no reactiva.
- Desarrollar e implementar, para sistemas binarios no reactivos, un algoritmo para el cálculo de isocoras completas (con segmentos monofásicos, bifásicos y trifásicos) a composición global y densidad global especificadas, utilizando información tomada de los previamente computados envolvente de fases y segmentos de líneas trifásicas compatibles con la misma composición global.
- Desarrollar un algoritmo de cómputo de curvas de fracción molar de fase especificada (y composición global especificada) para sistemas binarios no reactivos, basado en puntos clave trifásicos, previamente detectados.

- Desarrollar e implementar un algoritmo para el cálculo de isopletras reactivas (R-IP), que son diagramas completos de equilibrio monofásico o multifásico a composición global inicial especificada para sistemas multicomponente donde ocurren un cierto número de reacciones químicas. Para ello se empleará el método estequiométrico, por lo que se deben definir a priori las reacciones químicas (independientes) que se producen en el sistema; y las fases fluidas se modelarán utilizando Ecuaciones de Estado. El cálculo de una R-IP completa para sistemas multicomponente multi-reacción implica el desarrollo de algoritmos para el cálculo de: [a] un primer punto convergido de una envolvente de fases reactiva utilizando una metodología eficiente y robusta; [b] envolventes de fases reactivas (R-PEs); [c] líneas trifásicas reactivas (R-3PLs) o envolventes trifásicas reactivas (R-3PE); y [d] curvas multi-segmento, de diversos tipos, que caracterizan a las regiones homogénea y heterogénea de las R-IPs de sistemas multicomponente multi-reacción (por ejemplo, curvas de densidad másica global constante (isocoras reactivas), de conversión constante, de fracción de fase constante, etc.).
- Evaluar el desempeño de las metodologías y algoritmos propuestos en el estudio de diversos sistemas, reactivos o no, de interés industrial y/o científico, aunque el ajuste de los modelos empleados, que son del tipo de ecuaciones de estado, a datos experimentales específicos no es uno de los objetivos primordiales de este trabajo.
- Como objetivo transversal a los objetivos ya enunciados se plantea el objetivo de que los algoritmos que se desarrollen sean robustos. Para ello se propone adoptar métodos de continuación numérica para desarrollar algoritmos tanto para sistemas reactivos como para no reactivos que permitan computar hiper – líneas de equilibrio multicomponente monofásico o multifásico, reactivas o no, altamente no lineales, con mínima intervención por parte del usuario.

1.3. Organización de la tesis

Los diferentes temas abordados en esta tesis fueron planificados y desarrollados de manera de generar las herramientas y el conocimiento en orden creciente de complejidad. Estos contenidos están organizados en 9 capítulos. El primero es el presente capítulo que incluye una breve introducción y los objetivos general y específicos de esta tesis.

En el Capítulo 2 se exponen conceptos asociados a la termodinámica del equilibrio químico y de fases simultáneo que serán fundamentales para el desarrollo de esta tesis. Se presentan los diferentes enfoques disponibles en la literatura para el cálculo del equilibrio químico y de fases simultáneo, así como también las metodologías existentes hasta el momento para el cálculo de fronteras de fases en sistemas reactivos a composición global inicial especificada, señalando las diferencias entre tales metodologías y las que se proponen en el marco de esta tesis.

En el Capítulo 3 se presenta una metodología para el cálculo de isocoras fluidas binarias no reactivas, la cual considera todos los segmentos posibles de una dada isocora y se basa en información tomada de la isopleta binaria (envolvente de fases + segmentos apropiados de curvas trifásicas) computada previamente.

En el Capítulo 4 se desarrolla un criterio para detectar los segmentos de líneas trifásicas que deben formar parte de la región heterogénea de una isopleta para sistemas binarios sin reacción química. En este capítulo también se presenta un algoritmo para el cálculo y estudio de líneas bifásicas de fracción de fase constante y composición molar global especificada para sistemas binarios. Este algoritmo utiliza información de la envolvente de fases binaria y de segmentos apropiados de líneas trifásicas calculadas previamente. Si bien, en los Capítulos 3 y 4 se estudian sistemas binarios no reactivos,

las metodologías propuestas en los mismos son las bases para el estudio de sistemas reactivos multicomponente, tal como se desarrolla en los Capítulos 7 y 8.

En el Capítulo 5 se calcula el mapa característico del equilibrio de fases fluidas del sistema binario isobutano + n-butano sujeto a la reacción de isomerización n-butano \leftrightarrow isobutano (R-B-CM, por sus siglas en inglés: Reactive Binary Characteristic Map). Las reacciones de isomerización en ausencia de compuestos inertes son las reacciones más sencillas que se pueden presentar en la naturaleza. En este capítulo también se incluyen algoritmos para el cálculo de segmentos monofásicos de isopletas e isocoras binarias reactivas que se basan en información procedente del R-B-CM previamente calculado.

En el Capítulo 6 se estudian sistemas multicomponente que presentan una o más reacciones químicas. Se desarrollan algoritmos para el cálculo de envolventes de fases reactivas a composición global inicial especificada considerando todos los segmentos que las constituyen, como curvas de puntos de burbuja, de rocío y de niebla todos ellos reactivos. También se desarrolla una metodología para obtener un primer punto convergido de una envolvente de fases reactiva a composición global inicial especificada que recurre al método de homotopía de continuación.

En el Capítulo 7 se desarrollan algoritmos de cómputo de curvas trifásicas reactivas completas y de envolventes trifásicas reactivas a composición global inicial especificada. También se extiende la metodología desarrollada en el Capítulo 4 para la selección de segmentos de la curva trifásica compatibles con una dada composición global al caso de sistemas reactivos que tengan la posibilidad de presentar curvas trifásicas reactivas.

En el Capítulo 8 se muestra cómo una envolvente de fases reactiva junto, con segmentos de curvas trifásicas reactivas o envolventes trifásicas reactivas, para una dada composición global inicial, actúa como un mapa característico reactivo a composición global inicial especificada a partir del cual se pueden obtener puntos clave que permiten inicializar el cómputo de diferentes hiper-líneas reactivas (curvas en el espacio n-dimensional). De esta manera, en este capítulo se presentan algoritmos que permiten el cómputo de diferentes tipos de hiper-líneas (isocoras reactivas, isobaras reactivas y curvas de conversión constante) a composición global inicial especificada que considera todos los segmentos posibles de las mismas (monofásico, bifásicos y trifásicos) haciendo uso de información tomada de la isopleta reactiva (envolvente de fases reactiva + envolventes trifásicas reactivas) para la misma composición global inicial previamente calculada.

Finalmente, en el Capítulo 9 se presentan las conclusiones generales de esta tesis y se sugieren posibles futuras líneas de investigación que pueden derivarse de la presente tesis.

CAPÍTULO 2

EQUILIBRIO QUÍMICO Y DE FASES SIMULTÁNEO

2.1. Introducción

Un sistema cerrado formado por una mezcla de NC compuestos químicos que son capaces de reaccionar entre sí, cuando es sometido a determinadas condiciones de presión y temperatura durante suficiente tiempo, logra alcanzar un estado de equilibrio termodinámico, es decir de equilibrio químico y de fases simultáneos. Un estado de equilibrio se caracteriza por la ausencia de fuerzas impulsoras que produzcan cambios en las propiedades macroscópicas del sistema, y es independiente del tiempo y de la historia previa del sistema.

Bajo condiciones de equilibrio termodinámico, un sistema puede estar constituido por una o más fases. Una fase en equilibrio es una porción del sistema en equilibrio en la que las propiedades macroscópicas son constantes (independientes del tiempo y de la posición espacial). En general, las fases que se encuentran en equilibrio tienen composiciones (y otras propiedades como por ejemplo densidad) diferentes, es decir, las proporciones de los compuestos químicos en una dada fase no son las mismas que en las otras fases. Las proporciones globales de los compuestos químicos en el sistema son, en la situación de equilibrio y, para sistemas no reactivos, independientes de la temperatura y de la presión. Esto último no ocurre cuando los compuestos tienen la posibilidad de reaccionar entre sí; en este caso, las proporciones globales de los compuestos químicos en el equilibrio dependerán de las condiciones de temperatura y de presión que se impongan sobre el sistema. Por otro lado, las proporciones globales de los átomos de distintos tipos que componen a los compuestos químicos se conserva tanto para sistemas no reactivos como para sistemas reactivos.

En este capítulo se introducen en forma sintética conceptos teóricos necesarios para el desarrollo y comprensión de esta tesis. Se presentan los diferentes enfoques existentes en la literatura para el cómputo del equilibrio químico y de fases simultáneos, como lo son el método estequiométrico y el método no estequiométrico, y se demuestra la equivalencia entre ambos. Posteriormente, se presenta la regla de las fases para sistemas reactivos y se da una breve descripción de los modelos termodinámicos utilizados en esta tesis para describir el comportamiento de fases fluidas. Finalmente, se presentan los antecedentes de esta Tesis en donde se discuten las estrategias empleadas hasta el momento para el estudio del comportamiento de fases en sistemas reactivos y se mencionan las diferentes metodologías disponibles en la literatura para el cómputo de diagramas de fases para sistemas reactivos.

2.2. Reacciones químicas

Dado un sistema cerrado constituido por NC compuestos químicos. Una reacción química ocurre cuando se rompen y forman enlaces químicos entre los átomos que constituyen a los compuestos químicos. Si en el sistema cerrado ocurren NR reacciones químicas, estas se pueden expresar de la siguiente manera:

$$\sum_{i=1}^{NC} \nu_{i,k} \cdot A_i = 0 \quad k = 1..NR \quad (2.1)$$

donde A_i es la fórmula molecular de compuesto químico ' i ' y $\nu_{i,k}$ es el coeficiente estequiométrico del compuesto químico ' i ' en la reacción química ' k '. Por convención, $\nu_{i,k}$ es positivo para reactivos, negativo para productos y cero para compuestos inertes.

El vector $\mathbf{v}_k = [v_{1,k} \ \dots \ v_{NC,k}]^T$, con $k = 1..NR$, es el vector de coeficientes estequiométricos de la reacción química ‘ k ’. Además, se define el coeficiente estequiométrico global de la reacción ‘ k ’ como

$$v_{T,k} = \sum_{i=1}^{NC} v_{i,k} \quad k = 1..NR \quad (2.2)$$

Para el caso en el que $v_{T,k} = 0$, no se producen cambios en el número de moles total en el sistema debido a la reacción ‘ k ’.

La matriz $\bar{\mathbf{v}} = [\mathbf{v}_1 \ \dots \ \mathbf{v}_{NR}]$ es de orden $(NC \times NR)$ se denomina matriz de coeficientes estequiométricos.

2.3. Cálculo del equilibrio químico y de fases simultáneo

El cálculo del equilibrio simultáneo de fases y reactivo (EQF) consiste en determinar el número y tipo de fases coexistentes y la distribución de los componentes en cada fase en el estado de equilibrio. El cálculo del EQF es similar al cálculo del equilibrio de fases no reactivo en el sentido de que ambos implican efectuar una optimización de una función termodinámica sujeta a un conjunto de restricciones de conservación de masa/estequiométricas. La función termodinámica se selecciona según las condiciones especificadas para el proceso que se está analizando. Por ejemplo, para el caso de un proceso reactivo que ocurre a presión y temperatura constantes, la función termodinámica adecuada es la energía libre de Gibbs total. Más específicamente, el cómputo del equilibrio químico y de fases simultáneo implica minimizar la energía de Gibbs a temperatura, presión y composición global inicial especificadas sujeto a las restricciones de conservación de masa/estequiométricas [15,17]. Smith y Missen [15] clasificaron los métodos de cálculo de equilibrio químico y de fases simultáneo en dos categorías: método

estequiométrico y método no estequiométrico dependiendo de la forma en que se formula el problema de optimización. En las siguientes secciones se describen las formas en las que se pueden expresar las restricciones de conservación de masa/estequiométricas y la selección de la función de optimización. Finalmente se describirán las formulaciones estequiométricas y no estequiométricas.

2.3.1. Restricciones de conservación de masa/estequiométricas

2.3.1.1. Restricciones de conservación de masa/elementos

Durante una reacción química, los compuestos químicos (= especies moleculares) se generan o se consumen por lo que los balances de materia no pueden ser expresados en términos de números de moles de los mismos de manera directa. Por tal motivo se suelen expresar los balances de materia en términos de elementos cuyo número permanece invariante durante las reacciones químicas. Un dado elemento puede estar constituido por un grupo de átomos de uno o más tipos o simplemente por un único átomo.

Dado un sistema cerrado constituido por NC compuestos químicos, sea NE el número total de elementos presentes en sistema y sea NF el número de fases que coexisten en el equilibrio; las restricciones de los balances de materia expresadas en términos de elementos están dadas por:

$$\sum_{l=1}^{NF} \sum_{i=1}^{NC} a_{j,i} \cdot n_{i,l} = \hat{b}_j \quad j = 1..NE \quad (2.3)$$

donde $a_{j,i}$ es el número de unidades del elemento 'j' en la fórmula química del componente 'i', \hat{b}_j es número de moles total del elemento 'j' y $n_{i,l}$ es el número de moles del componente 'i' en la fase 'l'. Cabe enfatizar que \hat{b}_j permanece constante mientras se producen reacciones químicas.

Las ecuaciones de conservación de elementos (2.3) se pueden expresar en un formato vector-matriz [15] de la siguiente manera:

$$\mathbf{A} \cdot \sum_{l=1}^{NF} \mathbf{n}_l = \hat{\mathbf{b}} \quad (2.4)$$

donde \mathbf{A} es una matriz denominada matriz de fórmulas, \mathbf{n}_l es el vector de abundancia de especies en la fase ' l ' cuyas componentes son los números de moles de cada especie química presente en la fase ' l ', y $\hat{\mathbf{b}}$ es el vector de abundancia de elementos cuyas componentes representan el número de moles de cada elemento en el sistema. Notar que la matriz \mathbf{A} es de orden $(NE \times NC)$ y los vectores \mathbf{n}_l son de orden $(NC \times 1)$. Una dada columna de la matriz \mathbf{A} define la fórmula química de una de las especies moleculares presentes en el sistema.

Las ecuaciones de conservación de elementos (Ecs. (2.3) o (2.4)) son válidas en cualquier instante de tiempo se encuentre el sistema reactivo en equilibrio o no. Si se conoce la composición molar global inicial del sistema \mathbf{z}^0 y el número de moles total inicial n_T^0 del mismo, el vector de abundancia de elementos se puede determinar a partir de:

$$\hat{\mathbf{b}} = n_T^0 \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{z}^0 \quad (2.5)$$

Se enfatiza que \mathbf{z}^0 es el vector de fracciones molares globales iniciales.

2.3.1.2. Restricciones de los balances de materia en términos de grados de avance

Dado un sistema cerrado constituido por NC especies moleculares en el que se llevan a cabo NR reacciones químicas dadas por las Ecs. (2.1), la composición global del

sistema en un instante dado de tiempo se relaciona con la composición global en otro instante de tiempo a partir de:

$$\mathbf{n} = \mathbf{n}^0 + \sum_{k=1}^{NR} \mathbf{v}_k \cdot \xi_k \quad (2.6)$$

donde \mathbf{n} es el vector de composición global en un instante de tiempo t , \mathbf{n}^0 es el vector composición global en un instante de tiempo t_0 (normalmente al inicio de la reacción por lo que \mathbf{n}^0 es la composición global inicial del sistema) y el escalar ξ_k es el grado de avance de la reacción química 'k'. Notar que una componente del vector \mathbf{n} es el número total de moles de un dado compuesto químico a tiempo "t". La Ec. (2.6) es aplicable en cualquier instante de tiempo se encuentre el sistema en equilibrio o no.

Otra forma de escribir la Ec. (2.6) es

$$\mathbf{n} = \mathbf{n}^0 + \bar{\mathbf{v}} \cdot \boldsymbol{\xi} \quad (2.7)$$

donde $\bar{\mathbf{v}}$ es la matriz de coeficientes estequiométricos previamente mencionada y $\boldsymbol{\xi}$ es el vector de grados de avance de dimensión NR .

Multiplicando ambos miembros de la Ec. (2.7) por la matriz de fórmulas, se obtiene

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{n} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{n}^0 + \mathbf{A} \cdot \bar{\mathbf{v}} \cdot \boldsymbol{\xi} \quad (2.8)$$

Teniendo en cuenta que $\mathbf{A} \cdot \mathbf{n} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{n}^0 = \hat{\mathbf{b}}$, resultado que se obtiene a partir de las Ecs. (2.4) y (2.5), escribimos

$$\mathbf{A} \cdot \bar{\mathbf{v}} \cdot \boldsymbol{\xi} = 0 \quad (2.9)$$

Asumiendo que al menos un grado de avance es distinto de cero, entonces la Ec. (2.9) es válida para cualquier $\boldsymbol{\xi}$. Esto significa que

$$\mathbf{A} \cdot \bar{\mathbf{v}} = 0 \quad (2.10)$$

o en términos de sumatorias

$$\sum_{i=1}^{NC} a_{j,i} \cdot v_{i,k} = 0 \quad \begin{array}{l} j = 1..NE \\ k = 1..NR \end{array} \quad (2.11)$$

Un resultado importante de la Ec. (2.10) o (2.11) es que si se conoce la matriz de fórmulas \mathbf{A} , se puede determinar la matriz de coeficientes estequiométricos \mathbf{v} y viceversa. Es decir, si se conoce la fórmula química de cada compuesto químico presente en el sistema reactivo, a partir de la Ec. (2.10) se puede determinar un conjunto de reacciones químicas linealmente independientes (en general, este conjunto de reacciones químicas no es único) [15].

2.3.2. Función termodinámica de optimización

Como se mencionó previamente, el cálculo del equilibrio químico y de fases simultáneo implica efectuar una optimización de una función termodinámica sujeta a las restricciones de conservación. La segunda ley de la termodinámica especifica qué función de optimización gobierna la dirección espontánea de un dado proceso. La selección de la función termodinámica a optimizar depende de variables termodinámicas consideradas como independientes o especificadas. Cuando se especifican valores para estas variables

independientes, se define el estado termodinámico del sistema, es decir, la situación del equilibrio. Las funciones termodinámicas más importantes son la entropía S^t , la energía libre de Hemholtz A^t y la energía libre de Gibbs G^t totales. Para cada una de estas funciones, la segunda ley de la termodinámica proporciona un criterio que se debe satisfacer cuando se alcanza el equilibrio termodinámico. Así, para un sistema que alcanza un estado de equilibrio (estable), la entropía alcanza un valor máximo absoluto a U^t y V^t especificados, o bien a P y H^t especificadas, y las energías de Hemholtz y de Gibbs alcanzan un valor mínimo absoluto, en el caso de A^t a T y V^t especificados, y en el caso de G^t a T y P especificadas.

La función termodinámica considerada más importante es la energía libre de Gibbs puesto que sus variables canónicas son temperatura y presión (y composición para sistemas multicomponente) por lo que se utilizará de aquí en adelante. Así, para el caso de un sistema constituido por NC componentes (reactivo o no) en el que coexisten NF fases, a temperatura, presión y composición global especificadas, la función energía libre de Gibbs total estará dada por:

$$G^t(T, P, \bar{\mathbf{n}}) = \sum_{l=1}^{NF} \sum_{i=1}^{NC} n_{i,l} \cdot \mu_i(T, P, \mathbf{n}_l) \quad (2.12)$$

donde $\mu_i(T, P, \mathbf{n}_l)$ es el potencial químico del componente 'i' en la fase 'l' y $\bar{\mathbf{n}}$ es una matriz cuyos elementos son los números de moles del componente 'i' en la fase 'l' $n_{i,l}$.

2.3.3. Método no estequiométrico

En el método no estequiométrico, las restricciones de conservación de masa total de los elementos involucrados se expresan en términos de las abundancias de los mismos,

Ecs. (2.3). El cálculo del equilibrio químico y de fases simultáneo a temperatura, presión y composición global inicial especificadas es formulado como una minimización de la energía libre de Gibbs sujeto a las NE restricciones de conservación de elementos, es decir:

$$\min G^t(T, P, \bar{\mathbf{n}}) = \min \sum_{l=1}^{NF} \sum_{i=1}^{NC} n_{i,l} \cdot \mu_i(T, P, \mathbf{n}_l) \quad (2.13.1)$$

sujeto a

$$\sum_{l=1}^{NF} \sum_{i=1}^{NC} a_{j,i} \cdot n_{i,l} = \hat{b}_j \quad j = 1..NE \quad (2.13.2)$$

$$\begin{aligned} n_{i,l} &\geq 0 & i &= 1..NC \\ & & l &= 1..NF \end{aligned} \quad (2.13.3)$$

Notar que la Ec. (2.13.2) es idéntica a la Ec. (2.3).

El enfoque más utilizado para la resolución de este problema de optimización restringido es el método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange el cual permite transformar el problema de optimización restringido en uno no restringido.

Primero se escribe la función Lagrangiana, \mathcal{L}

$$\mathcal{L}(\bar{\mathbf{n}}, \boldsymbol{\lambda}) = \sum_{l=1}^{NF} \sum_{i=1}^{NC} n_{i,l} \cdot \mu_i(T, P, \mathbf{n}_l) + \sum_{j=1}^{NE} \lambda_j \cdot \left(\hat{b}_j - \sum_{l=1}^{NF} \sum_{i=1}^{NC} a_{j,i} \cdot n_{i,l} \right) \quad (2.14)$$

donde λ es un vector de dimensión NE cuyas componentes son los denominados multiplicadores de Lagrange λ_j . Un punto de equilibrio químico y de fases simultáneo es un punto estacionario de la función Lagrangiana lo que implica que el vector gradiente de \mathcal{L} tiene que ser igual a cero en tal punto. Derivando \mathcal{L} con respecto a los números de moles $n_{i,l}$ y con respecto a los multiplicadores de Lagrange e igualando las derivadas parciales obtenidas a cero se obtiene:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial n_{i,l}}\right)_{n_{r \neq i,l}, n_{q,s \neq l}, \lambda} = \mu_i(T, P, \mathbf{n}_l) - \sum_{j=1}^{NE} \lambda_j \cdot a_{j,i} = 0 \quad \begin{array}{l} i = 1..NC \\ l = 1..NF \end{array} \quad (2.15.1)$$

$$\left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \lambda_j}\right)_{\lambda_{k \neq j}, \bar{n}} = \hat{b}_j - \sum_{l=1}^{NF} \sum_{i=1}^{NC} a_{j,i} \cdot n_{i,l} = 0 \quad j = 1..NE \quad (2.15.2)$$

Por lo tanto, para calcular un punto de equilibrio químico y de fases, se debe resolver el sistema de $NC \times NF + NE$ ecuaciones (2.15) con $NC \times NF + NE$ incógnitas, que son los $n_{i,l}$ y los multiplicadores de Lagrange λ_j (los valores de T y P se consideran conocidos).

Si bien, en el sistema de ecuaciones (2.15) no aparece a primera vista la composición global inicial del sistema, esta aparece implícitamente en el vector de abundancia de especies $\hat{\mathbf{b}}$ (ver Ec. (2.5)). Por otro lado, el EQF no necesariamente es estable, por lo que una vez calculado, se debe efectuar un análisis de estabilidad de fases utilizando el método de la distancia al plano tangente (TPD) [18].

2.3.4. Método estequiométrico

El método estequiométrico consiste en expresar las restricciones de los balances en términos de grados de avance de las reacciones químicas involucradas en el sistema. Luego, el problema de optimización que se debe resolver para calcular el equilibrio químico y de fases simultáneo a temperatura, presión y composición global inicial especificada es:

$$\min G^t(T, P, \bar{\mathbf{n}}) = \min \sum_{l=1}^{NF} \sum_{i=1}^{NC} n_{i,l} \cdot \mu_i(T, P, \mathbf{n}_l) \quad (2.16.1)$$

sujeto a

$$n_i^0 + \sum_{k=1}^{NR} \nu_{i,k} \cdot \xi_k = n_i \quad i = 1..NC \quad (2.16.2)$$

$$n_{i,l} \geq 0 \quad i = 1..NC \quad (2.16.3)$$

$$l = 1..NF$$

donde n_i es el número de moles total del componente 'i' en el sistema reactivo y n_i^0 es el número de moles total inicial del componente 'i'. Notar que $n_i = \sum_{l=1}^{NF} n_{i,l}$, donde $n_{i,l}$ es el número de moles del componente 'i' en la fase 'l' como se indicó en secciones anteriores de este Capítulo.

El problema de optimización restringido (Ecs. (2.16)) se puede resolver de diferentes maneras. En una de las opciones de implementación disponibles, las restricciones de conservación de masa/estequiométricas se introducen en la expresión de la energía libre de Gibbs total obteniéndose un problema de optimización no restringido

[15]. Sin embargo, esto no es tan sencillo para el caso de sistemas reactivos multifásicos. Para sistemas multifásicos, el sistema de ecuaciones (2.16.2) se rescribe en términos de los $n_{i,l}$ lo que da por resultado un sistema lineal de NC ecuaciones con $(NC \times NF)$ incógnitas. Resolviendo tal sistema de ecuaciones para NC de los $n_{i,l}$ y reemplazando la solución obtenida en la expresión de G^t queda un problema no restringido. En un enfoque alternativo, como el desarrollado en la ref. [19], se utiliza el método de los multiplicadores de Lagrange. Para este último caso, la función Lagrangiana queda expresada como

$$\mathcal{L}(\bar{\mathbf{n}}, \boldsymbol{\lambda}, \boldsymbol{\xi}) = \sum_{l=1}^{NF} \sum_{i=1}^{NC} n_{i,l} \cdot \mu_i(T, P, \mathbf{n}_l) + \sum_{i=1}^{NC} \lambda_i \cdot \left(\sum_{l=1}^{NF} n_{i,l} - n_i^0 - \sum_{k=1}^{NR} \nu_{i,k} \cdot \xi_k \right) \quad (2.17)$$

Las variables independientes de la función Lagrangiana son los NR grados de avance ξ_k , los $NC \times NF$ números de moles del componente ‘ i ’ en la fase ‘ l ’, $n_{i,l}$, y los NC multiplicadores de Lagrange λ_i .

Derivando \mathcal{L} con respecto a $n_{i,l}$ (a temperatura y presión constantes) e igualando las derivadas parciales a cero se obtiene el siguiente set de ecuaciones:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial n_{i,l}} \right)_{n_{r \neq i,l}, n_{q,s \neq l}, \boldsymbol{\lambda}, \boldsymbol{\xi}} = \mu_i(T, P, \mathbf{n}_l) + \lambda_i = 0 \quad \begin{array}{l} i = 1..NC \\ l = 1..NF \end{array} \quad (2.18)$$

Esto implica que $\mu_i(T, P, \mathbf{n}_l) = -\lambda_i$ para todo $l = 1..NF$. Es decir,

$$\begin{aligned} \mu_i(T, P, \mathbf{n}_1) &= \mu_i(T, P, \mathbf{n}_2) = \mu_i(T, P, \mathbf{n}_3) = \dots \\ &= \mu_i(T, P, \mathbf{n}_{NF}) = -\lambda_i \end{aligned} \quad \begin{array}{l} i = 1..NC \end{array} \quad (2.19)$$

Las Ecs. (2.19) establecen que una de las condiciones de equilibrio en un sistema multicomponente reactivo multifásico es que se satisfaga la igualdad del potencial químico de un dado componente en todas las fases, para todo componente. [19].

Por otro lado, derivando la función Lagrangiana con respecto a cada grado de avance ξ_k se obtiene:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \xi_k}\right)_{\xi_{p \neq k}, \lambda, \bar{n}} = - \sum_{i=1}^{NC} \nu_{i,k} \cdot \lambda_i = 0 \quad k = 1..NR \quad (2.20)$$

Sustituyendo λ_i obtenido a partir de las Ecs. (2.18) en las Ecs. (2.20) se obtiene

$$\sum_{i=1}^{NC} \nu_{i,k} \cdot \mu_i(T, P, \mathbf{n}_I) = 0 \quad k = 1..NR \quad (2.21)$$

Las Ecs. (2.21) establecen una condición de equilibrio adicional para un sistema multicomponente reactivo multifásico que se debe satisfacer en cada una de las fases. Además, como en el equilibrio, el potencial químico de cada especie es el mismo en cada una de las fases (Ec. (2.19)), si se satisface la Ec. (2.21) para una fase cualquiera, se satisface también en todas las fases restantes.

Finalmente, derivando la función Lagrangiana con respecto a los multiplicadores de Lagrange λ_i (con $i = 1..NC$) se obtienen las restricciones estequiométricas en términos de los grados de avance (Ecs. (2.16.2)).

En resumen, a partir del método estequiométrico se derivan las condiciones que se deben satisfacer cuando se computa un punto de equilibrio químico y de fases simultáneo a temperatura, presión y composición global inicial especificada; tales

condiciones son las Ecs. (2.16.2), (2.19) y (2.21). Nuevamente, el EQF calculado utilizando las condiciones de equilibrio derivadas en esta sección no es necesariamente estable por lo que una vez calculado, se debe aplicar un análisis de estabilidad de fases utilizando el método de la distancia al plano tangente (TPD) [18,20].

El método estequiométrico ha sido utilizado por varios investigadores para el desarrollo de algoritmos de cálculo de equilibrio químico y de fases simultáneo. Sanderson y Chien [14] desarrollaron un algoritmo para el cálculo del equilibrio líquido – vapor reactivo para sistemas multicomponente transformando el problema de minimización de la energía libre de Gibbs a temperatura, presión y composición global inicial especificadas, sujeto a las restricciones estequiométricas en un problema no restringido obteniéndose un sistema de ecuaciones no lineales que se resuelve utilizando el método de Marquardt. El enfoque desarrollado requiere conocer un set de reacciones químicas independientes, pues se utiliza el método estequiométrico, e información sobre las constantes de equilibrio de cada una de ellas. La resolución del problema se lleva a cabo mediante un lazo insertado en otro de mayor nivel. En el lazo interno se resuelve un cálculo flash bifásico no reactivo y en el lazo externo se calculan los grados de avance de las reacciones químicas. El método desarrollado considera la no idealidad de las fases líquida y vapor y también es aplicable a sistemas reactivos monofásicos. Estos autores no aplican tests de estabilidad de fases a los equilibrios computados.

El cálculo del equilibrio de fases en el lazo interno en el algoritmo de Sanderson y Chien (algoritmo S-C) puede ser lento lo que consume demasiado tiempo de CPU. Xiao et al. [21] propusieron una mejora al algoritmo S-C que llamaron algoritmo KZ. En el algoritmo KZ el cálculo del equilibrio químico y de fases simultáneo también se realiza con un par de lazos, pero en este caso, el cálculo del equilibrio de fases se realiza en el lazo externo manteniendo constante las relaciones de equilibrio mientras que el cálculo

del equilibrio químico se realiza en el lazo interno. Este enfoque reduce el número de evaluaciones de las relaciones de equilibrio lo que conlleva a una disminución en el tiempo de CPU total. Al igual que el algoritmo S-C, el algoritmo KZ permite calcular equilibrios bifásicos (LV) reactivos a temperatura, presión y composición global inicial especificadas para una o más reacciones químicas teniendo en cuenta la no idealidad de las fases vapor y líquido.

Castier et al. [18] también utilizan el método estequiométrico para resolver el problema de optimización sin restricciones, ya que este requiere un menor número de variables de optimización en contraste con la formulación no estequiométrica. En primer lugar, se determina un conjunto de reacciones químicas independientes, es decir, un set de reacciones químicas linealmente independientes y luego se expresan los números de moles en términos de factores de rendimiento que se definen como el número de moles de un dado componente ' i ' en una fase ' l ' relativo al número de moles total del componente ' i '. Las variables de optimización del problema resultan ser las extensiones de las reacciones y los factores de rendimiento. Luego se procede a minimizar la función energía libre de Gibbs empleando el algoritmo de minimización sin restricciones de segundo orden de Murray [22]. Para inicializar el procedimiento de minimización se hace uso de lo propuesto por Myers y Myers [23] sobre el equilibrio químico y por Michelsen [24] para el equilibrio de fases. Una vez que se localiza el mínimo local de la función energía libre de Gibbs del sistema reactivo multifásico, se utiliza el análisis de estabilidad propuesto por Michelsen [20], el cual se basa en el análisis de la distancia al plano tangente (TPD, por sus siglas en inglés). Se busca el mínimo de la función TPD y si su valor es negativo, la fase que se está examinando no es estable, entonces se agrega una nueva fase. Con esto se reinicia nuevamente procedimiento de minimización de la energía libre de Gibbs.

Stateva y Wakeham [25] desarrollaron un algoritmo de cálculo del equilibrio químico y de fases simultáneo a temperatura, presión y composición global inicial especificadas modificando el algoritmo KZ [21] por lo que se utiliza el método estequiométrico. Al igual que en el algoritmo KZ, el cálculo del EQF simultáneo se lleva a cabo en un lazo anidado en donde el cálculo del equilibrio de fases se efectúa en el lazo externo manteniendo las relaciones de equilibrio constantes, mientras que el cálculo del equilibrio químico se lleva a cabo en el lazo interno. Sin embargo, Stateva y Wakeham [25] particionaron el sistema de ecuaciones correspondiente al cálculo del equilibrio químico en dos partes independientes: un sistema de ecuaciones no lineales (ecuaciones de constantes efectivas de equilibrio en función de grados de avance para cada reacción química) y un sistema de ecuaciones lineales (balances de materia por componente expresados en términos de grados de avance) que se resuelven subsecuentemente. Además, Stateva y Wakeham [25] aplicaron un método de estabilidad de fases, basado en el análisis de la distancia entre la superficie de energía libre de Gibbs y su plano tangente, para identificar el número y tipos de las fases presentes en el equilibrio.

Cuando el número de reacciones químicas es grande o bien cuando no se conocen a priori las reacciones químicas en las que participan las especies en un dado sistema reactivo, se utilizan los métodos no estequiométricos. Uno de los algoritmos más antiguos para el cómputo del equilibrio químico utilizando el método no estequiométrico es el desarrollado por White, Johnson, and Dantzig [26]. Estos autores propusieron un algoritmo de cálculo de las concentraciones de los componentes en el equilibrio utilizando el método de Newton para minimizar la energía libre de Gibbs de una mezcla reactiva de gases ideales. Se utiliza una expansión en serie de Taylor de segundo orden para aproximar la energía libre de Gibbs en función de la composición. Entonces, se minimiza esta función objetivo, sujeta a las restricciones de balances de materia de los elementos

utilizando el método de los multiplicadores de Lagrange. Este método, conocido como método de Rand, es de convergencia cuadrática, y tiene como desventajas que en algunas situaciones puede conducir a números de moles negativos, la convergencia puede ser lenta cuando los componentes están en cantidades muy bajas y finalmente solo sirve para mezclas reactivas de gases ideales. Greiner [27] modificó el algoritmo de Rand permitiendo su utilización para el cálculo de equilibrios químicos multifásicos que involucran fases no ideales. Como este algoritmo utiliza el método de Newton, requiere una buena estimación inicial de la solución como punto de partida. Esta estimación se puede obtener mediante un algoritmo basado en la programación lineal generalizada. La desventaja de este método es que se debe definir el número y la identidad de las fases antes de realizar el cálculo.

Gautam and Seider [28] desarrollaron un método para determinar el número de fases presentes en el equilibrio, que utiliza el algoritmo de programación cuadrática de Wolfe. En este método, los cálculos se inician con un número reducido de fases. Se minimiza la energía libre de Gibbs y se comprueba la estabilidad termodinámica de la solución obtenida. Si esta solución es inestable se agrega una nueva fase y se procede a minimizar, nuevamente, la energía libre de Gibbs. Este método proporciona resultados satisfactorios para sistemas ideales y simples, pero su desventaja principal es que no considera la no idealidad de las fases.

Castillo y Grossmann [29] propusieron un enfoque de programación no lineal para minimizar la función energía libre de Gibbs que permite determinar el número y la identidad de las fases presentes en el equilibrio. Para la minimización de la energía libre de Gibbs se utiliza el método de la proyección métrica variable de Sargent and Murtagh [30]. Se inicia el cálculo incluyendo todas las fases que se supone que estarán presentes en el equilibrio y se realiza la minimización. Si en la solución óptima, el número de moles

de un componente en una fase es muy cercano a cero, se elimina el componente de la fase en equilibrio y se reinicia el procedimiento de minimización de la energía de Gibbs. Cuando el número de moles total de una fase es cercano a cero, esta fase se elimina. La desventaja de este tipo de enfoque es que el problema se establece con más variables de optimización de lo necesario y varias iteraciones pueden llevarse a cabo antes de que la eliminación de la fase adecuada tenga lugar.

Burgos-Solórzano y colaboradores [31] mencionaron que el algoritmo de la ref. [18] puede fallar, en algunos casos, durante el análisis de estabilidad al no detectar el mínimo global de la TPD. Por tal motivo propusieron una nueva metodología para computar el equilibrio simultáneo de fases y reactivo. En esta metodología se calcula, en un primer paso, el equilibrio químico y de fases reactivo utilizando el algoritmo propuesto por la ref. [18]. El resultado obtenido en este paso es sometido a un proceso de validación utilizando un método de análisis de estabilidad de fases. Tal método es una optimización global determinística que proporciona una garantía matemática y computacional de que el mínimo global de la función distancia con respecto al plano tangente es encontrada y está basado en el enfoque de Newton/bisección general (IN/GB) intervalar. Este análisis de estabilidad requiere una región inicial de búsqueda, a diferencia de otros métodos que necesitan un punto inicial, por lo que esta región debe ser lo suficientemente amplia como para incluir todas las soluciones factibles. Por lo tanto, todas las fracciones molares de los componentes pueden iniciarse en el intervalo que va de 0 a 1. Los puntos estacionarios de la TPD se buscan usando una prueba de inclusión de raíz basada en el método de Newton intervalar. Esta prueba puede determinar con certeza si un intervalo contiene o no un punto estacionario y si tal punto estacionario es único o no. Si ninguna de estas situaciones se produce, el intervalo es bisechado y se aplica la prueba de inclusión de la raíz a cada subintervalo. Al finalizar, el algoritmo IN/GB determina con pequeña

incertidumbre todos los puntos estacionarios posibles de la TPD y el mínimo global puede ser identificado fácilmente. Cuando el procedimiento de validación determina que el sistema es estable, entonces el resultado encontrado con el algoritmo de la ref. [18] es, efectivamente, la solución estable. Por el contrario, si el procedimiento de validación determina que el sistema es inestable (pues encontró que el mínimo global de la función TPD tiene un valor negativo), el equilibrio químico y de fases simultáneo computado con el algoritmo de la ref. [18] es incorrecto. En este caso, se agrega una nueva fase al sistema y se utiliza nuevamente el algoritmo de la ref. [18] para calcular el EQF. Como valor inicial de la composición para la nueva fase agregada se utiliza la del mínimo global de la TPD (negativo) encontrado en el procedimiento de validación.

Jalali-Farahani and Seader [32] propusieron un algoritmo de cálculo del equilibrio químico y de fases simultáneo utilizando un método de homotopía de continuación y empleando el enfoque no estequiométrico. En su propuesta, estos autores asumen como punto de partida un equilibrio químico monofásico, y luego de encontrar la solución del EQ, chequean su estabilidad mediante un análisis de la distancia al plano tangente (TPD). Si el sistema no es estable, se asume un sistema bifásico y se efectúa un cálculo de equilibrio químico y de fases simultáneo. Este paso se repite hasta que se obtiene un punto de EQF simultáneo estable. El método de homotopía de continuación fue utilizado tanto para el cálculo del EQF simultáneo como para hallar los mínimos locales de la función TPD.

También es posible encontrar en la literatura autores que computaron puntos de equilibrio químico y de fases simultáneo utilizando una función de optimización diferente a la energía libre de Gibbs. Por ejemplo, De Sousa y colaboradores [33] estudiaron la producción de hidrógeno a partir del reformado autotérmico de metano en un reactor tubular adiabático continuo. Por lo que se optó por maximizar, a presión constante, la

entropía total de la mezcla sujeta a los balances de conservación de materia en términos de los elementos y a la conservación de la entalpía total, ya que esta última permanece constante a lo largo de la coordenada axial del reactor. Como la mezcla es un gas ideal, bajo las condiciones de operación consideradas, el problema matemático no resulta complejo.

2.3.5. Equivalencia entre los métodos estequiométrico y no estequiométrico

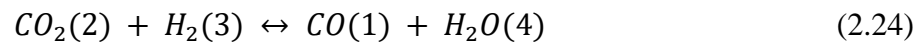
La solución de un mismo problema de equilibrio químico y de fases simultáneo, obtenida sea con el método estequiométrico o con el no estequiométrico, a composición global inicial, temperatura y presión especificadas, corresponde a un mínimo de la energía de Gibbs del sistema. Sin embargo, las soluciones predichas por ambos métodos podrían no ser la misma. En general, los métodos estequiométrico y no estequiométrico no siempre son equivalentes ya que pueden predecir diferentes composiciones de equilibrio. Saffarian et. al [34] proporcionaron un teorema matemático riguroso que permite verificar si para un dado sistema multicomponente reactivo los métodos estequiométrico y no estequiométrico conducirán a soluciones idénticas o podrían proporcionar soluciones potencialmente diferentes. Tal teorema establece que los métodos estequiométrico y no estequiométrico son equivalentes si y sólo si se verifica la siguiente igualdad:

$$r = m - \text{rank}(\mathbf{A}) \quad (2.22)$$

donde r es el número de reacciones químicas independientes en el método estequiométrico, m es el número de especies moleculares, \mathbf{A} es la matriz de fórmulas (ver Sección 2.3.1.1), $\text{rank}(\mathbf{A})$ es el rango de la matriz de fórmulas. Notar que m es igual al número de columnas de la matriz \mathbf{A} .

Cuando el número de reacciones químicas independientes r especificadas para el método estequiométrico es tal que $r < m - \text{rank}(\mathbf{A})$ entonces, los métodos estequiométrico y no estequiométrico no son equivalentes. En tal caso, el método no estequiométrico accede a un dominio más amplio para la función “energía libre de Gibbs”.

Consideremos como ejemplo de aplicación del Teorema de equivalencia entre los métodos estequiométrico y no estequiométrico (Ec. (2.22)) al sistema de 5 componentes correspondiente a la síntesis de metanol. Las reacciones químicas que se llevan a cabo en este sistema están dadas por:



Así, el sistema reactivo está constituido por las especies químicas $CO(1)$, $CO_2(2)$, $H_2(3)$, $H_2O(4)$ y $CH_3OH(5)$. Por otro lado, los elementos que constituyen a estas 5 especies químicas son C , O e H . Teniendo en cuenta esto, la matriz de fórmulas para la síntesis de metanol estará dada por:

$$\begin{matrix} & CO & CO_2 & H_2 & H_2O & CH_3OH \\ \begin{matrix} C \\ O \\ H \end{matrix} & \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 2 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 2 & 2 & 4 \end{bmatrix} & = & \mathbf{A} \end{matrix} \quad (2.25)$$

El rango de la matriz \mathbf{A} es 3.

Por otro lado, la matriz de coeficientes estequiométricos $\bar{\mathbf{v}}$ para las reacciones (2.23) y (2.24) se puede expresar como

	Reacción (2.23)	Reacción (2.24)	
CO	-1	1	$= \bar{\mathbf{v}}$
CO_2	0	-1	
H_2	-2	-1	
H_2O	0	1	
CH_3OH	1	0	

(2.26)

El rango de la matriz $\bar{\mathbf{v}}$ es 2, lo que implica que las reacciones químicas (2.23) y (2.24) son linealmente independientes.

De esta manera, tenemos que $\text{rank}(\mathbf{A}) = 3$, $r = \text{rank}(\bar{\mathbf{v}}) = 2$, $m = 5$ y $m - \text{rank}(\mathbf{A}) = 5 - 3 = 2$. Por, lo tanto, para el sistema reactivo de 5 componentes correspondiente a la síntesis de metanol, se satisface la Ec. (2.22), por lo que se puede concluir que los métodos estequiométrico y no estequiométricos son equivalentes para tal sistema. Es decir, las composiciones de equilibrio predichas por ambos métodos serán las mismas.

2.4. Potenciales químicos

Tanto en el método estequiométrico como en el no estequiométrico, las condiciones de equilibrio químico y de fases simultáneo dependen de la forma funcional del potencial químico de cada componente en cada fase. El potencial químico de un dado componente 'i' en una dada fase 'l', $\mu_i(T, \mathbf{x}_l, \tilde{v}_l)$, es una función de la temperatura, la presión (o volumen molar de la fase) y la composición de la fase 'l'. La expresión para $\mu_i(T, \mathbf{x}_l, \tilde{v}_l)$ está dada por:

$$\mu_i(T, \mathbf{x}_l, \tilde{v}_l) = \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln \left[\frac{\hat{f}_i(T, \mathbf{x}_l, \tilde{v}_l)}{f_i^0} \right] \quad \begin{array}{l} i = 1..NC \\ l = 1..NF \end{array} \quad (2.27)$$

donde R es la constante universal de los gases y f_i^0 es la fugacidad del i -ésimo componente en su estado de estándar a la temperatura T . En esta tesis el estado estándar adoptado es el del compuesto puro en estado de gas ideal a la presión estándar (P^0) de 1 bar. Por lo tanto, $f_i^0 = 1 \text{ bar}$, la cual es en realidad independiente de la temperatura. $\mu_i^0(T)$ es el potencial químico del componente ' i ' en su estado estándar a la temperatura T y está dado por [35]:

$$\mu_i^0(T) = \Delta H_{f,i}^0(T_0) - \frac{T}{T_0} [\Delta H_{f,i}^0(T_0) - \Delta G_{f,i}^0(T_0)] + R \int_{T_0}^T \frac{C_{p,i}^0}{R} dT - R \cdot T \int_{T_0}^T \frac{C_{p,i}^0}{R} \frac{dT}{T} \quad (2.28)$$

donde T_0 es una temperatura de referencia ($T_0 = 298 \text{ K}$ en esta tesis), $\Delta H_{f,i}^0(T_0)$ es el calor de formación del i -ésimo componente en su estado estándar a la temperatura T_0 y $\Delta G_{f,i}^0(T_0)$ es la energía libre de Gibbs estándar del i -ésimo componente a T_0 . $C_{p,i}^0$ es la capacidad calorífica a presión constante del componente ' i ' en el estado de gas ideal (o estado estándar). En esta tesis, la expresión utilizada para la evaluación de $C_{p,i}^0$ fue extraída de la base de datos de DIPPR [36] (en casos en donde se utilice otra expresión se indicará) y es la siguiente:

$$C_{p,i}^0 = A_i + B_i \cdot \left[\frac{\left(\frac{C_i}{T}\right)}{\sinh\left(\frac{C_i}{T}\right)} \right]^2 + D_i \cdot \left[\frac{\left(\frac{E_i}{T}\right)}{\cosh\left(\frac{E_i}{T}\right)} \right]^2 \quad (2.29)$$

Los valores para las constantes A_i , B_i , C_i , D_i y E_i para cada compuesto se obtienen de la base de datos de DIPPR [36].

2.5. Estados estándar

Como se indicó previamente, la condición de equilibrio químico, Ec. (2.21) está expresada en términos de los potenciales químicos de los componentes en una fase ' l ', pero podría ser reemplazada por una ecuación análoga escrita en términos de los potenciales químicos de los componentes en una fase ' x ' con $x \neq l$ si la fase ' x ' está en equilibrio con la fase ' l ' (ver Ec. (2.19)). Esto conduce a la pregunta de si la elección de los estados estándar de los componentes del sistema debería ser diferente para las fases ' l ' y ' x '. La respuesta es que, por una parte, los estados estándar pueden ser diferentes, pero, en tal caso, los valores de los dos potenciales químicos estándar, junto con los de las dos fugacidades estándar, para los componentes bajo consideración, deben cumplir la restricción dada por la Ec. (2.30) en que a uno de los estados estándar se lo identifica con la letra 'A' y al otro con la letra 'B'. Por otra parte, la respuesta es completada indicando que es innecesario, y por lo tanto impráctico, elegir diferentes estados estándar de los componentes para las fases ' l ' y ' x '.

El potencial químico de un dado componente debería ser calculado, por simplicidad, usando un único estado estándar en la Ec. (2.27), independientemente de la naturaleza de la fase bajo consideración. Así, si, por ejemplo, la elección del estado estándar es, para un dado componente, el compuesto puro en el estado de gas ideal a la presión estándar, entonces, tal estado estándar debería ser usado tanto para una fase vapor, como para una fase líquida.

Si, de todos modos, se decidiera usar más de un estado estándar para un componente dado, digamos, los estados estándar A y B, entonces éstos estarían conectados, a una temperatura dada, por la siguiente ecuación:

$$\mu_{i,B}^0 = \mu_{i,A}^0 + R \cdot T \cdot \ln \left[\frac{\hat{f}_{i,B}^0}{\hat{f}_{i,A}^0} \right] \quad (2.30)$$

donde $\mu_{i,A}^0$ y $\mu_{i,B}^0$ son los potenciales químicos, y $\hat{f}_{i,A}^0$ y $\hat{f}_{i,B}^0$ las fugacidades del componente 'i' en los estados estándar A y B, respectivamente (ver, por ejemplo, la Ec. 2-46 en la referencia [37]).

Para fijar ideas, el estado estándar A podría ser, por ejemplo, el líquido real puro a la presión estándar y a la temperatura T , mientras que el estado estándar B podría ser, por ejemplo, el sólido real puro también a la presión estándar y a la temperatura T . Además, los estados estándar A o B no necesariamente tienen que corresponder a los compuestos puros.

La Ec. (2.30) es una relación entre dos estados estándar y se deriva de la termodinámica exacta. Establece que las propiedades termodinámicas de dos estados estándar diferentes están interrelacionadas. De esta manera, para un dado componente, diferentes estados estándar no son mutuamente independientes. Notar que la restricción dada por la Ec. (2.30) se debe cumplir a cualquier temperatura.

2.6. Regla de las fases para sistemas reactivos

Cuando se desea determinar el estado termodinámico de un sistema reactivo multifásico es necesario identificar el número de variables intensivas que se deben especificar. Para el caso de sistemas no reactivos multifásicos, el número de variables intensivas o grados de libertad que se debe especificar para determinar completamente el estado termodinámico del sistema se puede obtener a partir de la regla de las fases de Gibbs [38]. Para el caso de un sistema multicomponente químicamente reactivo constituido por NC componentes distribuidos en NF fases y en el cual ocurren NR

reacciones químicas independientes, se puede obtener una expresión análoga a la de la regla de las fases de Gibbs para sistemas no reactivos a partir de la cual se puede determinar el número de grados de libertad del sistema. Para esto se deben considerar las condiciones necesarias de equilibrio para el sistema reactivo considerado, las cuales se listan a continuación:

$$T^1 = T^2 = \dots = T^{NF} \quad (2.31.1)$$

$$P^1 = P^2 = \dots = P^{NF} \quad (2.31.2)$$

$$\begin{aligned} \mu_i(T^1, P^1, x_1^1, \dots, x_{NC-1}^1) &= \mu_i(T^2, P^2, x_1^2, \dots, x_{NC-1}^2) = \dots \\ &= \mu_i(T^{NF}, P^{NF}, x_1^{NF}, \dots, x_{NC-1}^{NF}) \end{aligned} \quad i = 1..NC \quad (2.31.3)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} \nu_{i,k} \cdot \mu_i(T^1, P^1, x_1^1, \dots, x_{NC-1}^1) = 0 \quad k = 1..NR \quad (2.31.4)$$

donde T^l y P^l son la temperatura y presión absolutas de la fase ' l ', respectivamente, que contribuyen con $2 \cdot NF$ variables intensivas en total. $\mu_i(T^l, P^l, x_1^l, \dots, x_{NC-1}^l)$ y x_i^l son el potencial químico y la fracción molar de componente ' i ' en la fase ' l ', respectivamente. El número de fracciones molares independientes de cada fase es $NC - 1$ puesto que se debe verificar que $\sum x_i^l = 1$ para cada una de las NF fases.

La Ec. (2.31.1) es la condición de equilibrio térmico y establece que la temperatura es la misma en todas las fases en equilibrio y provee $(NF - 1)$ ecuaciones. La Ec. (2.31.2) es la condición de equilibrio mecánico y establece que la presión absoluta es la misma en todas las fases en equilibrio y proporciona $(NF - 1)$ ecuaciones. La Ec. (2.31.3) es la

condición de equilibrio material obtenida a partir de la Ec. (2.19) y aporta $NC \cdot (NF - 1)$ ecuaciones. Finalmente, la Ec. (2.31.4) es la condición de equilibrio químico (Ec. (2.21)) que proporciona NR ecuaciones. En la Ec. (2.31.4) se expresa la condición de equilibrio químico en términos de la fase 1 pero podría expresarse en términos de cualquier fase debido a la validez de la Ec. (2.31.3).

El número de variables intensivas o grados de libertad (F) que se debe fijar en un sistema reactivo en equilibrio se obtiene a partir de la diferencia entre el número total de variables que caracterizan el estado intensivo del sistema reactivo y el número de ecuaciones independientes que se pueden escribir conectando a tales variables (Ecs. (2.31)), es decir:

$$F = 2 \cdot NF + NF \cdot (NC - 1) - [(NF - 1) + (NF - 1) + NC \cdot (NF - 1) + NR] \quad (2.32)$$

O

$$F = NC - NF - NR + 2 \quad (2.33)$$

La Ec. (2.33) es la regla de las fases de Gibbs para sistemas reactivos. En ciertas situaciones, se imponen restricciones especiales que conectan a las variables intensivas que se agregan al sistema de ecuaciones (2.31). Si el número de ecuaciones que resulta de estas restricciones es σ , la Ec. (2.33) se debe modificar para considerarlas. De esta manera se obtiene:

$$F = NC - NF - NR + 2 - \sigma \quad (2.34)$$

que es la forma más general de la regla de las fases de Gibbs para sistemas reactivos.

La regla de las fases para sistemas reactivos permite clasificar a los objetos termodinámicos en un sistema reactivo. Por ejemplo, para el caso de un sistema multicomponente en el que se llevan a cabo múltiples reacciones químicas, un equilibrio reactivo con $F = 0$ se denomina invariante y se representa a través de un punto (o hiper-punto) en el espacio multidimensional; un equilibrio reactivo con $F = 1$ se denomina monovariante o univariante y se representa a través de una hiper-línea en el espacio multidimensional, la cual está conformada por un conjunto continuo de puntos de equilibrio univariantes; un equilibrio reactivo con $F = 2$ es bi-variante y se representa a través de una superficie (o hiper-superficie) constituida por un conjunto continuo de puntos de equilibrio bi-variantes; etc.

También es de importancia en el marco de esta tesis el Teorema de Duhem para sistemas reactivos que se menciona más adelante en el Capítulo 5.

2.7. Ecuaciones de estado

Para el cálculo del equilibrio químico y de fases simultáneo en sistemas fluidos se requiere un modelo termodinámico que sea capaz de describir adecuadamente el comportamiento de las fases fluidas. En esta tesis, el enfoque utilizado para el modelado termodinámico de los sistemas reactivos es el basado en Ecuaciones de Estado (EsdE) debido a que no solamente permiten calcular el equilibrio químico y de fases simultáneo, sino que también permiten obtener propiedades importantes como volúmenes molares de las fases fluidas en equilibrio, propiedades caloríficas como calores específicos y entalpías, entre otras. Además, las EsdE, permiten evaluar propiedades termodinámicas

en la región crítica de una mezcla, lo cual no es posible con modelos termodinámicos más sencillos como los de energía de Gibbs de exceso.

Una EdE es una expresión matemática que relaciona la presión, la temperatura, el volumen molar y la composición de una fase. De manera general, se pueden establecer tres categorías de EsdE según sus fundamentos que las sustentan: empíricos, teóricos y semi-empíricos [39]. Existe un gran número de EsdE empíricas, teóricas y semi-empíricas por lo que sería imposible listarlas a todas.

En esta sección se describen las ecuaciones de estado cúbicas o EsdE de la familia de Van der Waals, ya que son las que se utilizarán en esta tesis para el modelado de las fases fluidas en sistemas reactivos y no reactivos, pues permiten calcular propiedades termodinámicas de líquidos, vapores y fluidos supercríticos. Las EsdE de la familia de Van der Waals son las más utilizadas en la industria química y petroquímica y son de naturaleza semi-empírica.

2.7.1. Ecuaciones de estado cúbicas o de la familia de van der Waals

La primera EdE cúbica capaz de describir cualitativamente los estados líquido y vapor y las transiciones de fases fluidas para un compuesto puro o mezcla es la ecuación de van der Waals cuya expresión matemática es la siguiente

$$P = \frac{R \cdot T}{\tilde{v} - b} - \frac{a}{\tilde{v}^2} \quad (2.35)$$

donde R es la constante universal de los gases, T , P y \tilde{v} son la temperatura absoluta, la presión absoluta y el volumen molar del compuesto puro o mezcla; y a y b son parámetros característicos de un compuesto puro o de una mezcla.

El parámetro a se denomina parámetro atractivo y está relacionado con las fuerzas intermoleculares atractivas como, por ejemplo, dispersas dipolo – dipolo, dipolo inducido – dipolo, entre otras. El parámetro b se denomina co-volumen y es el volumen molar mínimo posible que se obtiene cuando se alcanza la máxima compactación de un mol de moléculas. b está relacionado con las fuerzas repulsivas.

El primer término del miembro derecho de la Ec. (2.35) es una contribución repulsiva a la presión P y se relaciona con el volumen finito de las moléculas. Este término contribuye a incrementar la presión con respecto a la del gas ideal para la misma temperatura y volumen molar. El segundo término del lado derecho de la Ec. (2.35) es un término atractivo y contribuye negativamente a la presión del sistema.

Claramente la EdE de van der Waals es una ecuación de dos parámetros (a y b). Es sabido que las ecuaciones de estado de dos parámetros no son adecuadas para la representación del comportamiento de fases de mezclas constituidas por moléculas de gran tamaño y complejidad, por lo que se han desarrollado otras ecuaciones de estado que introducen un tercer y eventualmente un cuarto parámetro, lo que permite aumentar la flexibilidad de las mismas [40].

En esta tesis se utilizan las ecuaciones de estado cúbicas Soave – Redlich – Kwong (SRK) [41], Peng Robinson (PR) [42] y Redlich – Kwong – Peng – Robinson (RK – PR) [40] que corresponden a la familia de van der Waals. Estas tres EsdE conservan el término repulsivo original de la EdE de van der Waals, pero modifican el término atractivo, el cual se expresa como una función de la temperatura. En la Tabla 2.1 se indican los términos atractivo y repulsivo, y dependencia con la temperatura del parámetro ' a ' para las tres EsdE que se utilizarán en esta tesis. Notar que las EsdE SRK

y PR son ecuaciones de dos parámetros mientras que la RK – PR es una EdE de tres parámetros (incorpora el parámetro δ_1).

Tabla 2.1. Términos repulsivo y atractivo y dependencia del parámetro ‘a’ con la temperatura para compuestos puros para las EsdE de SRK, PR y RK – PR.

Ecuación de estado	Término repulsivo	Término atractivo	Dependencia del parámetro ‘a’ con la temperatura para compuestos puros
SRK	$\frac{R \cdot T}{\tilde{v} - b}$	$\frac{a(T)}{\tilde{v} \cdot (\tilde{v} - b)}$	$a(T) = a_c \cdot [1 + m \cdot (1 - (T/T_c)^{1/2})]^2$ $m = 0.48 + 1.574 \cdot \omega - 0.176 \cdot \omega^2$
PR	$\frac{R \cdot T}{\tilde{v} - b}$	$\frac{a(T)}{\tilde{v} \cdot (\tilde{v} + b) + b \cdot (\tilde{v} - b)}$	$a(T) = a_c \cdot [1 + m \cdot (1 - (T/T_c)^{1/2})]^2$ $m = 0.37464 + 1.54226 \cdot \omega - 0.26992 \cdot \omega^2$
RK – PR	$\frac{R \cdot T}{\tilde{v} - b}$	$\frac{a(T)}{(\tilde{v} + \delta_1 \cdot b) \cdot (\tilde{v} + \frac{1 - \delta_1}{1 + \delta_1} \cdot b)}$	$a(T) = a_c \cdot \left(\frac{3}{2 + T/T_c}\right)^k$

En la Tabla 2.1 T_c es la temperatura crítica, ω es el factor acéntrico y a_c es el parámetro atractivo a la temperatura crítica.

Es importante mencionar que, a pesar de que en esta tesis se utilizan EsdE cúbicas, existen otras EdE que se han derivado a partir de modelos teóricos como por ejemplo, la EdE PC – SAFT [43] la cual tiene capacidad predictiva para el caso de sistemas fluidos con asociaciones fuertes o conteniendo polímero para los cuales hay pocos datos experimentales disponibles [1].

2.7.2. Extensión a mezclas

El enfoque ampliamente utilizado para el cálculo de propiedades de mezclas es considerarla como un pseudo fluido puro de manera tal que se pueda utilizar la misma relación matemática ente temperatura T , presión P y volumen molar \tilde{v} que, para un

compuesto puro, pero computando los parámetros atractivo y repulsivo de la mezcla en función de la composición estableciendo algún tipo de promedio entre los parámetros de los compuestos puros que constituyen a la mezcla. Las expresiones matemáticas utilizadas para el cálculo de parámetros de mezclas en función de la composición y de los parámetros de los compuestos puros se denominan reglas de mezclado. Las reglas de mezclado más utilizadas son las cuadráticas o de van der Waals (QMRs), las cuales están dadas por las siguientes expresiones:

$$a_m = \sum_{i=1}^{NC} x_i \sum_{j=1}^{NC} x_j \cdot a_{ij} \quad (2.36.1)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^{NC} x_i \sum_{j=1}^{NC} x_j \cdot b_{ij} \quad (2.36.2)$$

donde NC es el número de componentes en el sistema, a_m y b_m son los parámetros atractivo y repulsivo de la mezcla, respectivamente; x_i es la fracción molar del componente 'i', x_j es la fracción molar de un componente 'j' y a_{ij} y b_{ij} son los parámetros cruzados que se pueden computar a partir de las siguientes expresiones para especies distintas ($i \neq j$):

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \cdot \sqrt{a_i \cdot a_j} \quad (2.37.1)$$

$$b_{ij} = \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) \cdot (1 - l_{ij}) \quad (2.37.2)$$

donde k_{ij} y l_{ij} son llamados parámetros de interacción binaria. a_i (o a_j) y b_i (o b_j) son los parámetros atractivo y repulsivo, respectivamente, del componente 'i' (o 'j').

Notar que, para el caso de un compuesto puro donde ($i = j$), las Ecs. (2.37) proporcionan los parámetros de los compuestos puros, imponiendo $k_{ij} = 0$ y $l_{ij} = 0$.

Las Ecs (2.37.1) y (2.37.2) están basadas en medias de los parámetros de compuestos puros geométrica y aritmética respectivamente. Además, para el caso en que $l_{ij} = 0$, la Ec. (2.36.2) se reduce a

$$b_m = \sum_{j=1}^{NC} x_j \cdot b_j \quad (2.38)$$

que es una regla de mezclado lineal.

Las reglas de mezclado cuadráticas, si bien son de mucha utilidad para el modelado de fases fluidas, no son muy flexibles para poder representar el comportamiento de fases en mezclas altamente asimétricas como CO₂ + alcano de elevado peso molecular o aceites. Para tales situaciones pueden utilizarse reglas de mezclado cúbicas (CMRs) [44] las cuales establecen una dependencia cúbica de los parámetros de la mezcla con la composición y son una extensión natural de las QMRs. Las CMRs están dadas por

$$a_m = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NC} x_i \cdot x_j \cdot x_k \cdot a_{ijk} \quad (2.39.1)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NC} x_i \cdot x_j \cdot x_k \cdot b_{ijk} \quad (2.39.2)$$

donde NC es el número de componentes en el sistema, a_m y b_m son los parámetros atractivo y repulsivo de la mezcla, x_i es la fracción molar del componente 'i'

y a_{ijk} y b_{ijk} son parámetros cruzados que se calculan utilizando las siguientes reglas de combinación:

$$a_{ijk} = (1 - k_{ijk}) \cdot \sqrt[3]{a_i \cdot a_j \cdot a_k} \quad (2.40.1)$$

$$b_{ijk} = \left(\frac{b_i + b_j + b_k}{3} \right) \cdot (1 - l_{ijk}) \quad (2.40.2)$$

siendo k_{ijk} y l_{ijk} los parámetros de interacción atractivos y repulsivos, respectivamente y a_i y b_i los parámetros energético atractivo y repulsivo, o co-volumen, respectivamente, del compuesto 'i' puro. Notar que el número de parámetros de interacción requerido para las CMRs es mayor que para las QMRs debido a que en las primeras se considera la interacción entre tres moléculas mientras que en las QMRs se considera la interacción de dos moléculas solamente.

Para mejorar la predicción del comportamiento de fases en mezclas fluidas, muchas veces se utilizan parámetros de interacción atractivos dependientes de la temperatura. En esta tesis se implementará una dependencia exponencial de los parámetros de interacción atractivos respecto a la temperatura solamente cuando se utilice la EdE RK – PR acoplada a reglas de mezclado cúbicas (Capítulo III). Para este caso en particular, el parámetro de interacción atractivo estará dado por [45,46]:

$$k_{ijk} = k_{ijk}^{\infty} + k'_{ijk} \cdot e^{\left(\frac{T}{T_{ijk}^*} \right)} \quad (2.41)$$

donde k_{ijk}^{∞} , k'_{ijk} y T_{ijk}^* son, para el caso de sistemas binarios, parámetros binarios de tres índices obtenidos a partir de información experimental.

Finalmente, cuando se utilice la EdE RK – PR, la regla de mezclado que se utilizará para el parámetro δ_1 será lineal, es decir

$$\delta_1 = \sum_{j=1}^{NC} x_j \cdot \delta_{1,j} \quad (2.42)$$

2.8. Antecedentes

La presente tesis está motivada en parte por necesidades de cálculo y modelado que se manifestaron durante el desarrollo de investigaciones en las que se estudió, a nivel experimental, la producción de biodiesel en medio supercrítico a partir de aceites vegetales [9,47,48] la cual ocurre con altas velocidades para la reacción [49–51] de transesterificación del aceite vegetal. Esta reacción se lleva a cabo en ausencia de catalizadores siendo los productos de la misma alquil ésteres de ácidos grasos (biodiesel).

Vélez y colaboradores [47,51] aplicaron el método experimental isoplético-isocórico para detectar transiciones de fases. El método consiste en cargar una mezcla (reactiva o no) de composición conocida, en una celda de equilibrio de volumen constante. Se fija un valor de temperatura, se espera a que el sistema alcance el equilibrio, y se registra la presión correspondiente al mismo. La medición se repite en un rango de temperaturas. Se obtienen líneas en el plano presión temperatura que, en general, presentan una pendiente discontinua en los puntos en que se producen transiciones de fases. Estas líneas reciben el nombre de isopletas-isocoras (isopleta=>composición global constante, isocora=>volumen total constante) o simplemente isocoras, para sistemas multicomponente no reactivos; o de isocoras reactivas para el caso de sistemas multicomponente reactivos. En particular interesan las transiciones en las que el sistema pasa de tener dos fases a tener sólo una (zona homogénea). A modo de ejemplo, Vélez y

colaboradores [47] obtuvieron isocoras reactivas a composición global inicial especificada en el rango de temperatura de 430 K a 650 K y en el rango de presión de 50 a 250 bar, para el sistema reactivo aceite de girasol + etanol. También estudiaron los sistemas asimétricos no reactivos metil oleato + metanol, octadecano + metanol, y metanol + naftaleno.

Cotabarren y col. [52] emplearon la ecuación de estado RK-PR para modelar sistemas reactivos relacionados a la producción de biodiesel supercrítico. Ajustaron parámetros de interacción binaria empleando la ecuación de estado RK-PR para los sistemas no reactivos octadecano + metanol, metanol + naftaleno y metil oleato + metanol [47], y predijeron las isocoras medidas para estos sistemas por Vélez y colaboradores [47]. También ajustaron datos de equilibrio líquido-vapor para los sistemas metanol + glicerol y glicerol metil oleato [53,54] empleando la RK-PR. Para el modelado de la mezcla reactiva de biodiesel (como metil oleato) + glicerol + metanol Cotabarren y col. [52] consideraron que la conversión del sistema reactivo (metanol + metil oleato con una relación molar 40:1) era completa por estar el sistema a una temperatura elevada (superior a 560 K). Empleando los parámetros binarios previamente ajustados, Cotabarren y col. [52] predijeron la transición de fases del sistema reactivo y las propiedades volumétricas de la zona homogénea para la mezcla reactiva obteniendo una buena predicción de los datos medidos utilizando el método isocórico [47], aunque el cálculo de la mezcla reactiva consideró una composición única, es decir, el cálculo se realizó sin considerar la presencia de reacciones químicas.

El cómputo de líneas isopléticas-isocóricas completas (set continuo de equilibrio) para sistemas no reactivos a alta presión (considerando las zonas homogénea y heterogénea para tales sistemas) es un tipo de cálculo que parece no haber sido explorado completamente en la literatura, ni está disponible en simuladores de procesos comerciales

o en programas más específicos como SPECS [55]. En la literatura, el enfoque más utilizado para el trazado de curvas isopléticas-isocóricas en sistemas multicomponente no reactivos consiste en realizar repetidos cálculos flash a temperatura y volumen molar especificados variando gradualmente la temperatura (y manteniendo constante el volumen molar global) y haciendo uso de información aportada por el diagrama de fases (conteniendo por ejemplo, curvas de burbuja y de rocío) a composición global igual a la de la curva isoplética-isocórica previamente computada [56–59]. Por el contrario, al cómputo de curvas de isocoras reactivas completas para sistemas reactivos a composición global inicial especificada, parece no haber sido estudiado en la literatura abierta hasta el momento en que fue escrita esta tesis.

Hegel [9] obtuvo, experimentalmente, isocoras reactivas para un proceso de transesterificación en un reactor batch, las cuales fueron comparadas con pares de envolventes de fases no reactivas calculadas con la ecuación de estado a contribución grupal (GC-EOS). Una de tales envolventes tenía una composición global igual a la composición inicial del sistema, mientras que la otra tenía una composición global igual a la final del sistema, correspondiente a conversión completa. Si bien el análisis aportó información útil, hubiera sido más apropiado emplear una única envolvente de fases reactiva, calculada a fin de realizar un análisis más realista. Esto hubiera sido posible si hubieran estado disponibles los correspondientes algoritmos de cálculo de envolventes de fases reactivas que aquí se propone desarrollar.

Las metodologías para el cálculo de puntos de saturación y para la construcción de diagramas de fases que involucran reacciones químicas están bastante dispersas en los diferentes ámbitos científicos y, por lo general, se adaptan a aplicaciones específicas [60]. En particular, los diagramas Txy reactivos (diagramas isobáricos) están entre los diagramas de fases reactivos más estudiados hasta el momento. Por ejemplo, Barbosa y

Doherty computaron diagramas T_{xy} reactivos de sistemas multicomponente en los que se lleva a cabo una única reacción química, utilizando un conjunto de concentraciones transformadas como variables [61]. Estos autores utilizaron el método estequiométrico y consideraron comportamiento ideal para las fases líquida y vapor. Las concentraciones transformadas consideradas en ese trabajo tienen la ventaja que permiten una mejor representación gráfica de los diagramas T_{xy} del equilibrio líquido-vapor reactivo. Además, la concentración transformada de un dado componente en cada fase es la misma en un punto azeotrópico reactivo. Posteriormente, Barbosa y Doherty [62] incorporaron la no idealidad en la fase líquida y desarrollaron un algoritmo para el cálculo de diagramas T_{xy} en sistemas multicomponente en donde ocurre una única reacción química. Los autores presentaron situaciones en las que existen azeótropos reactivos aún cuando se considera comportamiento de fases ideal, lo cual es imposible en sistemas no reactivos.

Ung y Doherty [63] introdujeron nuevas variables de concentración transformada aplicables a sistemas multicomponente bifásicos en los que se llevan a cabo múltiples reacciones químicas en presencia o no de compuestos inertes. Haciendo uso de este nuevo set de concentraciones transformadas Ung y Doherty [63] desarrollaron un algoritmo general para el cómputo diagramas reactivos T_{xy} . Estos autores sólo consideraron la posibilidad de no idealidad en la fase líquida, mientras que a la fase vapor la consideraron como un gas ideal.

Platt y de Medeiros [64] presentaron una metodología para el cálculo de superficies de puntos de burbuja y de rocío reactivos a presión constante utilizando las variables de composición transformadas propuestas en [65]. En su trabajo, estos autores utilizaron la EdE SRK para modelar tanto la fase líquida como la fase vapor y presentaron resultados para un sistema cuaternario en donde ocurre una única reacción química.

Las envolventes de fases reactivas han sido poco abordadas en la literatura. Wilhelmsen et al. [1] mencionan no sólo la importancia de contar con modelos termodinámicos para el cálculo del equilibrio químico y de fases simultáneo sino que también indican que el cálculo de envolventes de fases reactivas es un tema de investigación bajo desarrollo. Además, estos autores hacen énfasis en la necesidad de desarrollar modelos termodinámicos robustos y confiables en conexión con el equilibrio de fases reactivo para poder desarrollar modelos predictivos de mezclas reactivas.

Hasta el momento en que se escribió esta tesis, existe en la literatura de acceso público disponible un solo trabajo, de reciente publicación, en el que se calculan envolventes de fases reactivas a composición global inicial especificada. Azevedo Medeiros et al. [60] desarrollaron un algoritmo para el cálculo de puntos de saturación reactivos basado en el método de RAND, empleando el método no estequiométrico. Si bien, originalmente la formulación RAND ha sido utilizada para el cálculo del equilibrio químico y de fases simultáneo a temperatura, presión y composición global inicial especificadas, Azevedo Medeiros et al. lo extendieron para introducir la especificación de fracción de fase. Los autores consideraron dos tipos de fracciones de fase: fracción molar de fase basada en elementos o bien fracción molar de fase basada en especies moleculares por lo que introdujeron nuevas restricciones posibles a la formulación RAND. Finalmente, Azevedo Medeiros et al. extendieron la nueva formulación RAND desarrollada para el cómputo de envolventes de fases reactivas a composición global inicial especificada utilizando un método de continuación numérica. En ese trabajo se computó una serie de envolventes de fases reactivas sencillas constituidas por una curva de puntos de burbuja reactivos y una curva de puntos de rocío reactivos para la reacción de hidratación de propeno para producir 1-propanol en presencia de propano como compuesto inerte (4 componentes, 1 reacción química). También se computaron curvas

de fracción molar de fase constante basadas en elementos y en especies químicas para la misma composición global inicial que la de la envolvente de fases reactiva. Es importante destacar que el algoritmo de cálculo de envolventes de fases reactivas desarrollado por estos autores puede ser simplificado y utilizado para el cálculo de envolventes de fases a composición global especificada para sistemas multicomponente no reactivos.

Tras revisar la bibliografía de acceso público se hace evidente la falta algoritmos que sean capaces de computar diagramas de fases reactivos a composición global inicial especificada que tengan en cuenta las diferentes complejidades que se puedan presentar. Este tipo de diagramas permite analizar rigurosamente el comportamiento de fases de diversos sistemas de interés tecnológico/económico en amplios rangos de temperatura y presión. Por ello, en esta tesis se desarrollan algoritmos que permiten computar diagramas de fases a composición global inicial especificada completos que consideran todas las complejidades posibles. Estas incluyen, en la frontera entre la zona homogénea y la heterogénea, la presencia de líneas de puntos de niebla reactivos (equilibrio líquido – líquido), líneas de puntos de burbuja y de rocío reactivos (equilibrio líquido – vapor) y dentro de la región heterogénea, la presencia de fronteras entre la región trifásica y la región bifásica o líneas de equilibrio trifásico reactivos. También se desarrollan algoritmos para el cálculo de diagramas de fases reactivos restringidos en los que se agregan restricciones de interés práctico, como, por ejemplo, la constancia de la densidad másica global o la constancia de la conversión global de un dado reactivo de interés.

Los algoritmos desarrollados se basan en el enfoque estequiométrico, por lo que se requiere definir a priori las reacciones químicas que se llevan a cabo en el sistema y las restricciones estequiométricas se expresan en términos de grados de avance de reacción. En cuanto a los modelos termodinámicos, se utilizan ecuaciones de estado cúbicas acopladas con reglas de mezclado cuadráticas o cúbicas siempre y cuando se

disponga de los requeridos valores para los parámetros de interacción binaria. Es importante destacar en este punto, que el objetivo principal de esta tesis es el desarrollo de algoritmos para el cómputo de diagramas de fases reactivos y no el ajuste de datos experimentales. Por consiguiente, cuando no haya valores de parámetros de interacción binaria en la literatura, se considerarán iguales a cero. Finalmente, todos los algoritmos desarrollados no consideran la formación de fases sólidas, es decir, solo consideran fases fluidas.

2.9. Conclusiones

En este capítulo se presentaron fundamentos teóricos concernientes al equilibrio químico y de fases simultáneo que serán utilizados a lo largo del desarrollo de esta tesis. Se describieron los métodos estequiométrico y no estequiométrico, y se discutieron brevemente los diferentes enfoques que los utilizan para el cómputo de equilibrios químico y de fases simultáneo. Finalmente se destacó la importancia de la generación de diagramas de fases reactivos a composición global inicial especificada.

NOMENCLATURA

Abreviaturas

EdE	Ecuación de estado
EQ	Equilibrio químico
EQF	Equilibrio químico y de fases simultáneo
NC	Número de componentes
NE	Número de elementos
NF	Número de fases
NR	Número de reacciones químicas
TPD	Distancia con respecto al plano tangente (tangent plane distance)

Símbolos

A	Matriz de fórmulas
A_i	Fórmula molecular de la especie química ' i '
A^t	Energía libre de Hemholtz
a	parámetro atractivo
a_c	Parámetro atractivo crítico
$a_{j,i}$	Número de elementos ' j ' en la fórmula química del componente ' i '
a_m	Parámetro atractivo de la mezcla
\hat{b}	Vector de abundancia de elementos
b	co-volumen
b_j	Número de moles total del elemento ' j '
b_m	Co-volumen de la mezcla
$\Delta G_{f,i}^0$	Energía libre de Gibbs estándar del i -ésimo componente a T_0
$\Delta H_{f,i}^0$	Calor de formación del i -ésimo componente en su estado estándar a la temperatura T_0
F	Número de grados de libertad
f_i^0	Fugacidad del i -ésimo componente en su estado de referencia a la temperatura T
\hat{f}_i	Fugacidad del componente ' i ' en una solución o fase
G^t	Energía libre de Gibbs total

k_{ij}	Parámetro de interacción atractivo
\mathcal{L}	Función Lagrangiana
l_{ij}	Parámetro de interacción repulsivo
\mathbf{n}	Vector de composición global
\mathbf{n}^0	vector composición global inicial
n_i	Número de moles total del componente ‘ i ’
$n_{i,l}$	Número de moles del componente ‘ i ’ en la fase ‘ l ’
n_i^0	Número de moles total inicial del componente ‘ i ’
\mathbf{n}_l	Vector de abundancia de especies en la fase ‘ l ’
n_T^0	Número de moles total inicial
P	Presión absoluta
P_c	Presión crítica
R	Constante universal de los gases
S^t	Entropía total
T	Temperatura absoluta
T_c	Temperatura crítica
T_0	Temperatura de referencia ($T_0 = 298\text{ K}$ en esta tesis)
\mathbf{x}_l	Vector de fracciones molares para la fase ‘ l ’
x_i^l	Fracción molar del componente ‘ i ’ en la fase ‘ l ’
\mathbf{z}^0	Vector de fracciones molares globales iniciales

Letras griegas

λ_j	Multiplicador de Lagrange
μ_i^0	Potencial químico del componente ‘ i ’ en su estado estándar a la temperatura T
$\mu_{i,l}$	Potencial químico del componente ‘ i ’ en la fase ‘ l ’
\mathbf{v}	Matriz de coeficientes estequiométricos
$\nu_{i,k}$	Coefficiente estequiométrico del componente ‘ i ’ en la reacción química ‘ k ’
\mathbf{v}_k	Vector de coeficientes estequiométricos de la reacción química ‘ k ’
$\nu_{T,k}$	Coefficiente estequiométrico global de la reacción ‘ k ’
ξ	Vector de grados de avances

ξ_k	Grado de avance de la reacción química ' k '
σ	Restricción adicional en la Regla de las fases de Gibbs para sistemas reactivos
\tilde{v}_l	Volumen molar de la fase ' l '
\tilde{v}	Volumen molar
ω	Factor acéntrico

CAPÍTULO 3

CÁLCULO Y ANÁLISIS DE ISOCORAS MULTIFÁSICAS BINARIAS

3.1. Introducción

El método isocórico hace posible la medición de propiedades PVT y de equilibrio de fases [47,51,66–69]. Típicamente, una celda de volumen constante se carga con cantidades conocidas de las sustancias de interés (composición global especificada (vector de fracción molar, \mathbf{z}) y densidad global especificada (ρ_g)); luego se fija la temperatura (T) y una vez que se alcanza el estado de equilibrio, se mide la presión. Luego, se fija una nueva temperatura y se mide una nueva presión. Esto se repite hasta que el rango de T deseado es cubierto. De esta manera, se obtiene una curva isocórica (volumen molar global \tilde{v}_g , $\tilde{v}_g = 1/\rho_g$ constante), la cual también es isoplética (\mathbf{z} , constante). Una discontinuidad de la pendiente de la isocora (IC) indica transición de fase. Frecuentemente, las isocoras son obtenidas en el laboratorio para sistemas binarios. Esto implica que sería conveniente tener disponible un algoritmo riguroso para calcular isocoras binarias completas. Tal algoritmo facilitaría la evaluación/ajuste de modelos termodinámicos a través de la comparación con datos experimentales isocóricos homogéneos o heterogéneos. El algoritmo también sería de ayuda en la interpretación del comportamiento experimental, en particular en la comprensión de la evolución de tal comportamiento bajo condiciones cambiantes.

Vélez et al [47] calcularon ICs usando ecuaciones de estado (EsdE) a través de cálculos flash a T , V (volumen total del sistema) y \mathbf{z} especificadas, cuyo resultado es el número, composiciones, densidades y cantidades relativas de las fases en equilibrio. Bajo condiciones homogéneas, la presión es calculada directamente para EsdE explícitas en

presión [52,70]. El cálculo flash isocórico (V especificado) puede ser inicializado usando un test de estabilidad global [24,71,72]. Cismonti et al [73] han propuesto un algoritmo basado en el método de sustitución sucesiva para el caso de especificaciones temperatura - volumen (TV), similar al propuesto por Michelsen para especificaciones TP [24]. En la referencia [73], la cual trata con sistemas multicomponente, se indica que la estabilidad de los puntos calculados de una isocora puede ser evaluada a través de diferentes enfoques de análisis de estabilidad, o a partir de la posición relativa de los puntos calculados con respecto a una frontera trifásica ya calculada.

Los test de estabilidad pueden ser evitados cuando se calculan ICs binarias si la isopleta (IP) (no isocórica), de composición z igual a la de la IC, es calculada previamente (por ejemplo, curva sólida roja + curva sólida azul + curva azul punteada en la Fig. 3.1).

Una isopleta binaria (B-IP, z especificada) está constituida básicamente por una envolvente de fases (B-PE) y, eventualmente, también por una o más líneas trifásicas (B-3PL), o segmentos de tales líneas las cuales, en esta tesis, pueden ser solamente de tipo líquido-líquido-vapor (LLV), ya que la presencia potencial de fases sólidas no se considera aquí.

Una B-IP (o B-PE) y una IC binaria que tienen la misma composición global z , se dice, en este capítulo, que están asociadas. Una dada IC binaria tiene una única B-IP (y consecuentemente una única B-PE) asociada. En contraste, una dada B-IP (o una dada B-PE) tiene un número infinito de ICs binarias asociadas (Fig. 3.4).

En este capítulo, se propone y evalúa un método para el cálculo de isocoras fluidas binarias (ICs) completas, el cual tiene en cuenta todos los posibles segmentos de una dada IC y se basa en información tomada de la isopleta binaria asociada (B-IP = B-PE + B-3PLs), previamente computada de acuerdo a la referencia [74].

El incremento simultáneo en temperatura y presión que toma lugar a lo largo de la IC hace que, en términos estrictos, el volumen interno de la celda de equilibrio disponible para el sistema fluido se incremente a lo largo de la IC (lo cual implica una disminución en la densidad global del sistema). Esto hace que la IC en realidad sea una cuasi isocora (ver, por ejemplo, la Tabla 5 de la ref. [69]). El incremento en el volumen interno es debido a la expansión del material sólido de la celda relacionado al incremento de la temperatura y es también debido a la expansión causada por el incremento de presión del fluido localizado en el interior de la celda. En este capítulo, se presenta una derivación detallada que tiene en cuenta el efecto de la expansión térmica del material sólido de la celda y conduce a una expresión para el volumen interno de la celda como una función de la temperatura. Luego, esta expresión se utiliza para ilustrar el efecto de la variable volumen interno de la celda real en las isocoras calculadas. También se incluye una breve discusión sobre la consideración simultánea del efecto de la temperatura y de la presión sobre el volumen interno de la celda.

3.2. Tipos de líneas de equilibrio de fases

3.2.1. Isopletras binarias (B-IP)

Como se mencionó previamente, una isopletra binaria (B-IP) está formada básicamente por la envolvente de fases (B-PE) y, eventualmente, por una o más líneas trifásicas (B-3PLs), o segmentos de tales líneas (LLV en este capítulo). La B-PE es una línea de equilibrio bifásico. Es la frontera entre la homogeneidad y la heterogeneidad a la composición global especificada \mathbf{z} . En cada punto de una B-PE, una fase de composición \mathbf{z} (fase mayoritaria) está en equilibrio con una fase incipiente (fase de tamaño infinitesimal).

En la Fig. 3.1 se muestra la isopletra para el sistema CO_2 (1) + n-hexadecano (2) de $z_1 = 0.83$. Esta isopletra fue calculada usando la ecuación de estado RK-PR acoplada

con reglas de mezclado cúbicas (CMRs) y parámetros tomados de la ref. [46]. En la Fig. 3.1, la curva sólida azul corresponde a puntos de burbuja (LV, líquido-vapor) o de niebla (LL, líquido-líquido) y la curva sólida roja es un locus de puntos de rocío. Las curvas sólidas roja y azul constituyen la B-PE. El punto crítico del sistema, el punto crítico terminal (CEP) y la curva LLV calculadas también se incluyen en la Fig. 3.1. Esta isopleta fue computada usando los algoritmos de la ref. [74].

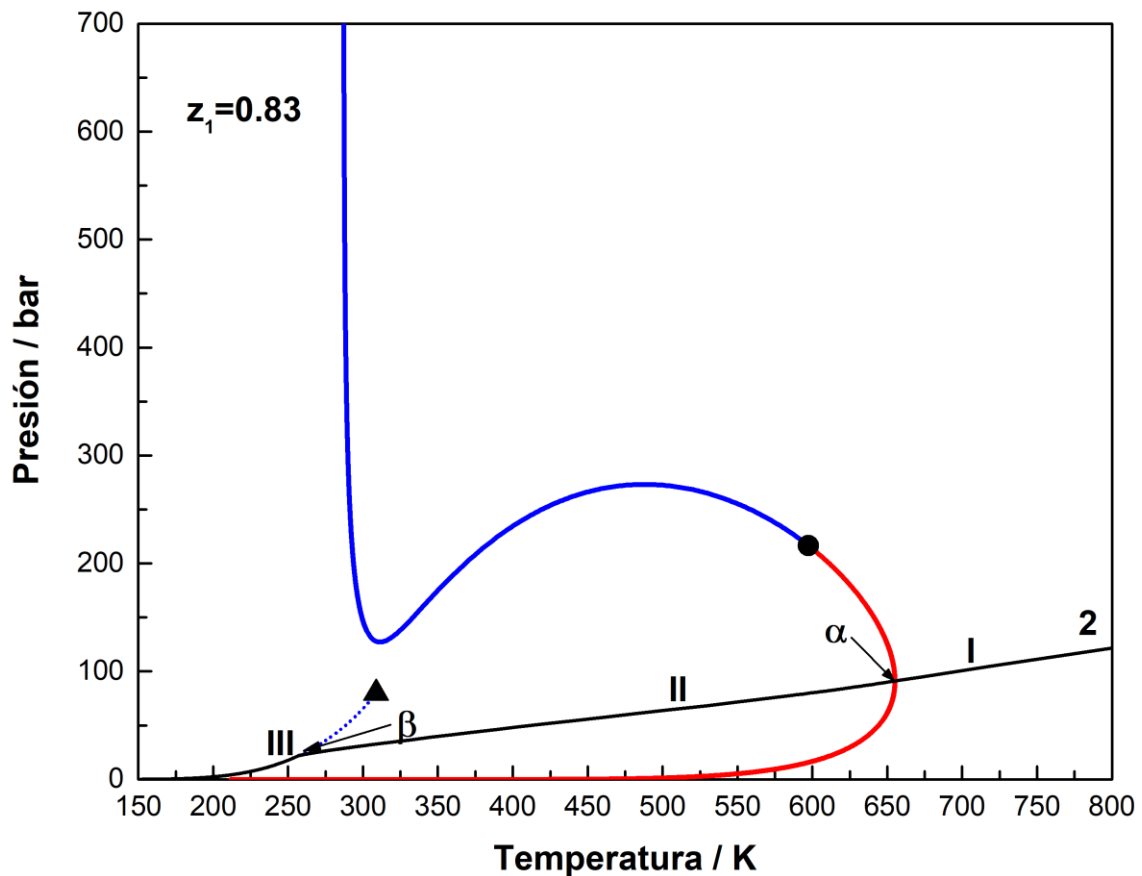


Figura 3.1. Isopleta calculada para el sistema CO_2 (1) + n-hexadecano (2) de composición global $z_1 = 0.83$ (fracción molar). Curva azul: puntos de burbuja (líquido – vapor, LV) o de niebla (líquido – líquido, LL). Curva roja: puntos de rocío. Curva de guiones: locus de equilibrio líquido – líquido – vapor (LLV). ●: punto crítico. ▲: Punto crítico terminal (CEP). Curvas sólidas negras (I, II, III): isocora computada para la densidad molar global $\rho_g = 1.86399 \text{ mol/l}$ (y a $z_1 = 0.83$). Modelo: EdE RK-PR con reglas de mezclado cúbicas y valores de parámetros de [46].

3.2.2. Isocoras binarias (ICs)

Una isocora binaria (IC) es un locus de puntos de equilibrio a volumen molar global constante ($\tilde{v}_g, \tilde{v}_g = 1/\rho_g$) y composición global especificada \mathbf{z} . Típicamente, los experimentos conducen a la proyección P vs. T de la IC. Para un dado punto de la IC, el sistema puede ser homogéneo o puede estar constituido por dos o más fases.

Una IC binaria tiene segmentos homogéneos (H) y bifásicos (FF=Fluido-Fluido). Si existe una B-3PL, entonces, la IC debería presentar también segmentos LLV. La Fig. 3.1 muestra los segmentos H(I), FF(II) y LLV(III) de una isocora calculada a la densidad global $\rho = 1.86399$ mol/l, junto con la B-IP asociada para el sistema CO₂ (1) + n-hexadecano (2) de composición global $z_1 = 0.83$. El segmento III se inicia en un punto de equilibrio LLV y se extiende hacia bajas temperaturas a lo largo de la línea LLV (indicada con puntos azules en la Fig. 3.1). En general, una dada isocora contendrá un segmento monofásico que se extenderá indefinidamente hacia altas temperaturas y altas presiones (ya que la formación de fases sólidas no es considerada aquí). En cualquier IC, la P debe incrementarse con el incremento en T .

3.2.2.1. Puntos clave de una isocora binaria

Los puntos clave (KPs) de una IC son los puntos terminales de sus segmentos isocóricos. Los KPs de una IC pueden ser: (i) puntos de equilibrio líquido-vapor (LV) ó líquido-líquido (LL) localizados sobre la B-PE (por ejemplo, el punto α en la Fig. 3.1), o (ii) puntos de equilibrio LLV (por ejemplo, el punto β en la Fig. 3.1). Detalles específicos sobre el cálculo o la identificación de KPs serán dados en la sección 3.3.1.

En un punto clave LV o LL, se encuentran un segmento monofásico y un segmento bifásico (por ejemplo, el punto α en la Fig. 3.1). En un punto clave LLV de una isocora,

se encuentran un segmento trifásico y un segmento bifásico (por ejemplo, el punto β en la Fig. 3.1).

3.3. Cálculo de isocoras

El cálculo de una IC binaria fluida completa se basa en información tomada de la B-IP completa asociada (B-PE + B-3PLs), previamente computada de acuerdo a la ref. [74]. Un dado segmento de IC es computado comenzando en un KP de IC detectado, y continuando utilizando un método de continuación numérica (MCN) [75,76]. En esta sección se explica el procedimiento para encontrar los puntos clave de una IC y el procedimiento de cálculo de diferentes segmentos de ICs con el fin de construir la isocora completa.

3.3.1. Identificación de los puntos clave de una isocora

3.3.1.1. Identificación de los IC KPs localizados en la envolvente de fases binaria asociada (KPs bifásicos)

El cálculo de una envolvente de fases binaria, asociada a la IC de interés, incluye el cómputo de las densidades de las fases mayoritaria e incipiente para cada punto de la B-PE. La densidad de la fase mayoritaria en cada punto de la B-PE (ρ_{MP}) es comparada con la densidad global especificada (ρ_g) de la isocora asociada. Cuando las dos densidades coinciden ($\rho_{MP}=\rho_g$), un punto clave bifásico de la isocora es encontrado. En el caso de la envolvente de fases de la Fig. 3.1, el punto α es el único compatible con la IC de densidad global $\rho = 1.86399$ mol/l. Claramente, ya que el punto α es un punto de rocío, la fase vapor es la que tiene una densidad igual a 1.86399 mol/l.

La densidad de la fase mayoritaria (ρ_{MP}) de la B-PE puede ser graficada como una función de, por ejemplo, la temperatura (o viceversa), como ha sido hecho para un

caso particular, en la Fig. 3.3 (curva 'a' (roja) y 'b' (azul)). Luego, un KP bifásico puede ser identificado leyendo sobre la curva 'a' o 'b', la temperatura correspondiente a la densidad global especificada de la isocora. Ver, por ejemplo, el KP bifásico α localizado sobre la línea vertical # 2 en la Fig. 3.3. La línea # 2 corresponde a una densidad global de isocora igual a 1.86399 mol/l. La temperatura del KP bifásico α es aproximadamente 650 K (Figs. 3.3 y 3.1).

3.3.1.2. Identificación de KPs localizados sobre una curva trifásica (LLV KPs)

3.3.1.2.1. Identificación de pares de isocoras que se encuentran en un dado punto LLV

Consideremos una B-IP de composición global \mathbf{z} especificada teniendo un segmento LLV en su región heterogénea (por ejemplo, la B-IP de la Fig. 3.4). A partir de un dado punto trifásico, de tal segmento LLV (por ejemplo, el punto β en la Fig. 3.4), se origina un par de segmentos bifásicos de isocoras, de composición global \mathbf{z} , y de diferentes densidades globales (o volúmenes molares globales). Ver, por ejemplo, las isocoras '2' y '8' en la Fig. 3.4, las cuales se encuentran en el punto trifásico β y tienen diferentes densidades globales. En esta subsección se muestra cómo encontrar tales valores de densidades globales y como identificar la naturaleza (LL o LV) para cada uno de los segmentos bifásicos isocóricos que se encuentran en el dado punto LLV.

Cuando un segmento bifásico de isocora se aproxima a un punto LLV, las composiciones de las dos fases tienden a las composiciones de dos (de las tres) de las fases del punto LLV. Cuando el segmento isocórico bifásico encuentra a la curva LLV, entonces, una tercera fase (incipiente) aparece, cuya composición difiere de las de las otras dos fases.

La Fig. 3.2 muestra la proyección temperatura – composición de la curva LLV calculada para el sistema CO₂ (1) + n-hexadecano (2); el cual implica un comportamiento de fases de tipo III de acuerdo a la clasificación de Van Konynenburg y Scott [77]. El sistema binario de tipo III tiene una única línea LLV.

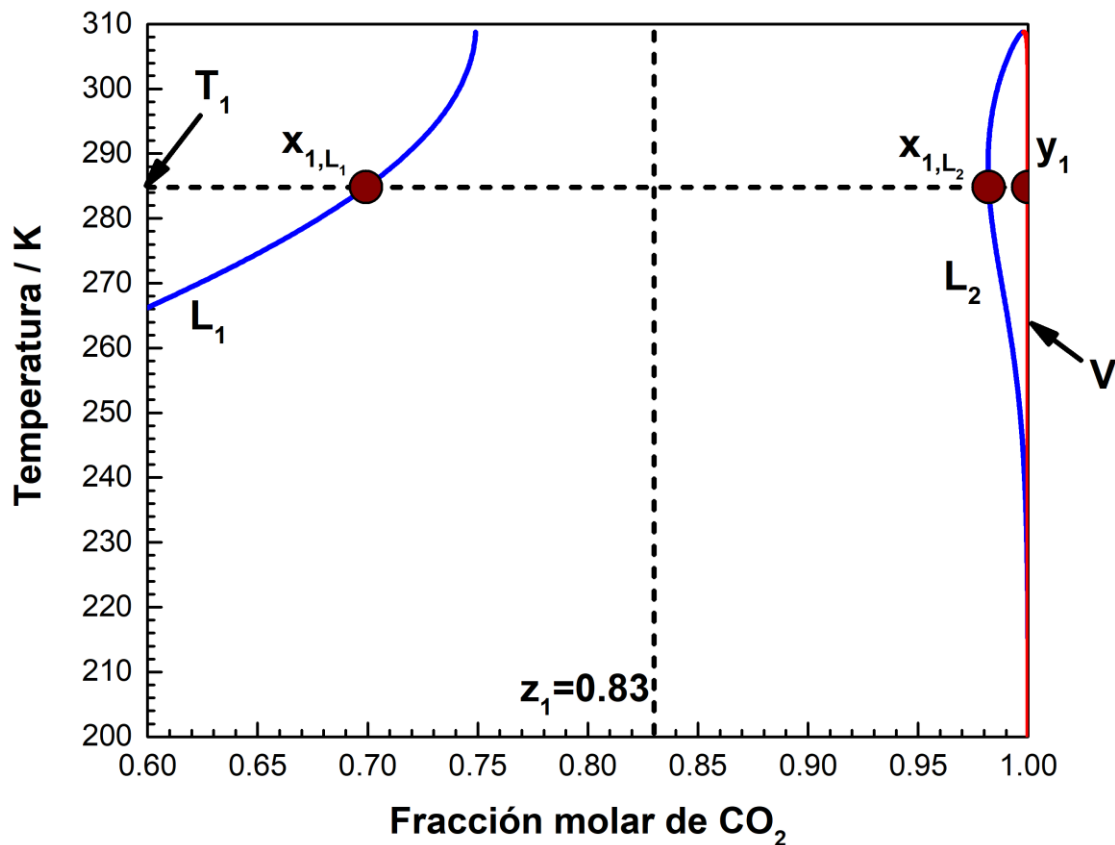


Figure 3.2. Proyección temperatura – composición de la curva LLV calculada (completa) para el sistema CO₂ (1) + n-hexadecano (2). L_1 : fase líquida 1. L_2 : fase líquida 2. V : Fase vapor. $T_1 = 284.8 K$. $x_{1,L_1} = 0.69923$, $x_{1,L_2} = 0.98207$, $y_1 = 0.99999$ (coordenadas de un punto específico nombrado LLV Ω). Modelo: EdE RK-PR con reglas de mezclado cúbicas y valores de parámetros de [14].

La composición global $z_1 = 0.83$ de la Fig. 3.1 se indica mediante una línea de guiones vertical en la Fig. 3.2. Toda la curva LLV aparece en la región heterogénea de la B-IP de la Fig. 3.1. Un punto LLV específico, al cual llamamos Ω , es indicado también en la Fig. 3.2. Este punto tiene coordenadas $T_1 = 284.8 K$, $x_{1,L_1} = 0.69923$, $x_{1,L_2} = 0.98207$, $y_1 = 0.9999986$, donde, x_{1,L_1} , x_{1,L_2} e y_1 son las fracciones molares de CO₂ (1)

para las fases líquidas 1 (L_1) y 2 (L_2), y para la fase vapor (V), respectivamente, fases en equilibrio a la temperatura T_1 . Con respecto a las dos fases líquidas involucradas en el equilibrio LLV, la fase líquida L_1 es la más “pobre” en CO_2 (Fig. 3.2), y la fase líquida L_2 es la más rica en CO_2 (Fig. 3.2). Notar que, en la curva punteada en la Fig. 3.4, a $T_1 = 284.8 \text{ K}$, se encuentran las ICs ‘3’ y ‘7’.

Es importante hacer énfasis que en la Fig. 3.1, a, por ejemplo 250 K y a una presión por encima de la curva LLV (por ejemplo a 300 bar), hay un equilibrio bifásico de tipo L_1L_2 . También, a 250 K , pero a una presión entre aquellas dadas por la curva roja (rocío) y la curva LLV hay un equilibrio bifásico de tipo L_1V .

Claramente, a partir de la Fig. 3.2, se concluye que, para el punto LLV Ω

$$x_{1,L_1} = 0.69923 < z_1 = 0.83 < x_{1,L_2} = 0.98207 < y_1 = 0.99999 \quad (3.1)$$

A partir de la inecuación (3.1) (o de la Fig. 3.2) es evidente que: [a] $x_{1,L_1} < z_1 < x_{1,L_2}$, [b] $x_{1,L_1} < z_1 < y_1$, y [c] $z_1 < x_{1,L_2} < y_1$. Por lo tanto:

[a] un segmento isocórico bifásico de $z_1 = 0.83$ y de (aún desconocida) densidad global $\rho_{S_{L_1L_2}}$ encuentra al punto LLV Ω con composiciones de fases x_{1,L_1} y x_{1,L_2} .

[b] otro segmento isocórico bifásico de $z_1 = 0.83$ y de (aún desconocida) densidad global $\rho_{S_{L_1V}}$, con $\rho_{S_{L_1V}} \neq \rho_{S_{L_1L_2}}$, encuentra al punto LLV Ω con composiciones de fases x_{1,L_1} e y_1 .

[c] Ningún segmento isocórico bifásico de $z_1 = 0.83$ puede encontrar el punto LLV Ω con composiciones de fase x_{1,L_2} y y_1 , ya que en este caso se viola el principio de conservación de la masa.

Notar que en [a] y en [b] z_1 se encuentra entre las composiciones de las dos fases tomadas del conjunto de las tres fases del punto LLV Ω ; mientras que en [c] no lo está.

Se identifica al segmento de isocora de [a] como el segmento $S_{L_1L_2}$, de [b] como segmento S_{L_1V} , y el segmento de isocora no compatible con la isocora de interés de [c] como S_{L_2V} .

En los párrafos anteriores se consideraron las tres posibles combinaciones de pares de fases para las tres fases especificadas del punto LLV Ω , es decir, las combinaciones L_1L_2 , L_1V y L_2V , las cuales corresponden, respectivamente, a los segmentos isocóricos bifásicos nombrados como $S_{L_1L_2}$ (densidad global $\rho_{S_{L_1L_2}}$), S_{L_1V} (densidad global $\rho_{S_{L_1V}}$), y S_{L_2V} (no compatible y por lo tanto inexistentes para la composición global especificada).

A partir de la imposición del principio de conservación de masa para el segmento $S_{L_1L_2}$ cuando está por encontrar al punto LLV Ω , se obtiene la fracción molar de fase para la fase L_2 como sigue:

$$\Phi_{L_2, S_{L_1L_2}, \Omega} = \frac{z_1 - x_{1,L_1}}{x_{1,L_2} - x_{1,L_1}} = \frac{0.83 - 0.69923}{0.98207 - 0.69923} = 0.4623 \quad (3.2)$$

Para este caso, el principio de conservación de la masa se satisface ya que $0 \leq \Phi_{L_2, S_{L_1L_2}, \Omega} \leq 1$, y el segmento L_1L_2 sale del punto LLV Ω como un segmento de tipo L_1L_2 . Además, el volumen molar global ($\tilde{v}_{S_{L_1L_2}} = 1/\rho_{S_{L_1L_2}}$) del segmento de isocora $S_{L_1L_2}$ se obtiene a partir de la relación entre $\tilde{v}_{S_{L_1L_2}}$, las fracciones molares de fase y los volúmenes molares de las fases L_1 y L_2 en el punto Ω :

$$\tilde{v}_{S_{L_1L_2}} = (1 - \Phi_{L_2, S_{L_1L_2}, \Omega}) \cdot \tilde{v}_{L_1, \Omega} + \Phi_{L_2, S_{L_1L_2}, \Omega} \cdot \tilde{v}_{L_2, \Omega} \quad (3.3)$$

donde $\tilde{v}_{L_1, \Omega}$ y $\tilde{v}_{L_2, \Omega}$ son los volúmenes molares de las fases L_1 y L_2 del punto LLV Ω , respectivamente. Los valores de $\tilde{v}_{L_1, \Omega}$ y $\tilde{v}_{L_2, \Omega}$ (y también el valor de $\tilde{v}_{V, \Omega}$) son obtenidos junto con las composiciones de fases cuando se calculan los puntos de equilibrio LLV como aquellos graficados en la Fig. 3.2. Tales valores son los siguientes para el punto

LLV Ω : $\tilde{v}_{L_1,\Omega} = 0.12071$ l/mol, $\tilde{v}_{L_2,\Omega} = 0.056502$ l/mol y $\tilde{v}_{V,\Omega} = 0.31807$ l/mol.

Para el ejemplo particular aquí considerado, el valor resultante es $\tilde{v}_{S_{L_1L_2}} = 0.09100$ l/mol el cual corresponde a la IC '7' en la Fig. 3.4. Notar que $\tilde{v}_{V,\Omega}$ es el volumen molar de la fase vapor del punto LLV Ω .

Para el segmento S_{L_1V} se desarrolla, como sigue, un análisis análogo para obtener la fracción molar de la fase vapor ($\Phi_{V,S_{L_1V},\Omega}$) cuando el segmento S_{L_1V} está a punto de encontrar al punto LLV Ω :

$$\Phi_{V,S_{L_1V},\Omega} = \frac{z_1 - x_{1,L_1}}{y_1 - x_{1,L_1}} = \frac{0.83 - 0.69923}{0.99999 - 0.69923} = 0.4647 \quad (3.4)$$

Ya que $0 \leq \Phi_{V,S_{L_1V},\Omega} \leq 1$, el principio de conservación de la masa se satisface nuevamente, y el segmento de isocora S_{L_1V} se origina en el punto LLV Ω como un segmento de tipo L_1V . A partir de la siguiente ecuación, es decir, Ec. (3.5), se obtiene el volumen molar global ($\tilde{v}_{S_{L_1V}} = 1/\rho_{S_{L_1V}}$) del segmento de isocora S_{L_1V} :

$$\tilde{v}_{S_{L_1V}} = (1 - \Phi_{V,S_{L_1V},\Omega}) \cdot \tilde{v}_{L_1,\Omega} + \Phi_{V,S_{L_1V},\Omega} \cdot \tilde{v}_{V,\Omega} \quad (3.5)$$

El valor resultante es $\tilde{v}_{S_{L_1V}} = 0.20652$ l/mol, el cual corresponde a la IC '3' en la Fig. 3.4.

Finalmente, para el segmento S_{L_2V} cuando estaría a punto de encontrar el punto LLV Ω , se obtiene la fracción molar de la fase vapor ($\Phi_{V,S_{L_2V},\Omega}$) como sigue:

$$\Phi_{V,S_{L_2V},\Omega} = \frac{z_1 - x_{1,L_2}}{y_1 - x_{1,L_2}} = \frac{0.83 - 0.98207}{0.99999 - 0.98207} = -8.48604 \quad (3.6)$$

Como $\Phi_{V,S_{L_2V},\Omega}$ es negativa, el principio de conservación de la masa es violado. Luego el segmento S_{L_2V} no corresponde a una isocora asociada a la B-IP de $z_1 = 0.83$. En otras

palabras, un segmento bifásico de isocora de composición global $z_1 = 0.83$ no se puede originar en el punto LLV Ω si sus dos fases (no incipientes) fueran las fases L_2 y V (de tal punto LLV Ω).

En resumen, para el sistema considerado de composición global $z_1 = 0.83$, los dos segmentos bifásicos de isocoras asociadas que se encontrarán a la temperatura $T_1 = 284.8\text{ K}$ sobre la curva LLV (es decir, en el punto LLV Ω) serán de tipo L_1L_2 y L_1V siendo sus valores de volumen molar global $\tilde{v}_{S_{L_1L_2}} = 0.09100\text{ l/mol}$ y $\tilde{v}_{S_{L_1V}} = 0.20652\text{ l/mol}$, respectivamente. Estos valores identifican unívocamente al par de isocoras que se encuentran en el punto LLV Ω .

3.3.1.2.2. Mapa de isocoras y detección de puntos clave LLV de isocoras

El procedimiento antes descrito puede ser repetido para cada punto LLV que aparece en la región heterogénea de la B-IP de interés. Esto proporcionará un par de valores de volumen molar global (o equivalentemente un par de valores de densidad molar global) como una función de, por ejemplo, la temperatura. Tal información puede ser graficada, como se ha realizado en la Fig. 3.3 (curva naranja ‘c’ y curva marrón ‘d’) para el sistema CO_2 (1) + n-hexadecano (2) de fracción molar global $z_1 = 0.83$. El punto de intersección de la curva ‘c’ (o de la curva ‘d’) con una dada línea vertical es un punto clave LLV de la isocora correspondiente a la línea vertical, por ejemplo, el punto β en la Fig. 3.3 para la isocora correspondiente a la línea vertical de guiones 2 (isocora ‘2’ de densidad global $\rho_g = 1.86399\text{ mol/l}$, ver también Fig. 3.4).

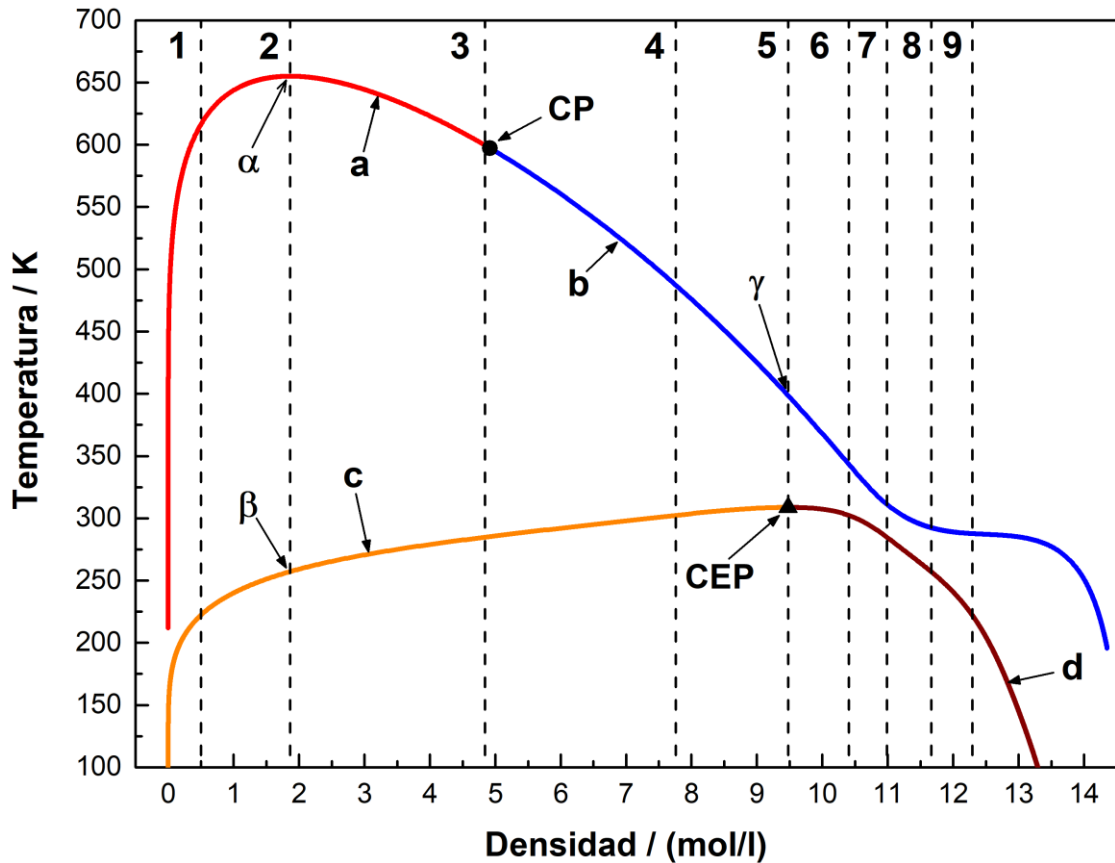


Figura 3.3. Proyección temperatura – densidad global del mapa de isocoras calculado para el sistema CO₂ (1) + n-hexadecano (2) para la composición molar global $z_1 = 0.83$. Curva ‘a’ y ‘b’: temperatura vs. densidad de la fase mayoritaria (ρ_{MP}) a lo largo de la envolvente de fases de $z_1 = 0.83$ (Figs. 3.1 y 3.4). Curva ‘a’: puntos de rocío. Curva ‘b’ puntos de burbuja o de niebla (LL). Curvas ‘c’ y ‘d’: Temperatura de puntos clave LLV como una función de la densidad global isocórica, para la fracción molar global $z_1 = 0.83$. Curva ‘c’: isocoras de tipo LV. Curva ‘d’: isocoras de tipo LL. ●: Punto crítico. ▲: Punto crítico terminal (CEP) de la curva LLV. Las líneas de guiones verticales son las mismas isocoras que las de la Fig. 3.4. Modelo: EdE RK-PR con reglas de mezclado cúbicas y valores de parámetros de [14].

Claramente, la Fig. 3.3 es un mapa de isocoras (o una proyección de él) para el sistema CO₂ (1) + n-hexadecano (2) de fracción molar global $z_1 = 0.83$, el cual proporciona los puntos clave bifásicos y LLV para cada isocora de $z_1 = 0.83$. Se brindan más detalles sobre la Fig. 3.3 en la sección 4.1. Notar que la IC ‘3’ intercepta a la curva ‘c’ a la misma temperatura en la cual la IC ‘7’ intercepta a la curva ‘d’. Tal temperatura es $T_1 = 284.8 K$, es decir, la temperatura del punto LLV Ω . Así, la Fig. 3.3 muestra que las ICs ‘3’ y ‘7’ se encuentran en el punto LLV de temperatura $T_1 = 284.8 K$.

Notar también, en la Fig. 3.2, que, ya que en el CEP (temperatura máxima de la curva LLV en la Fig. 3.2) las fases L_2 y V son idénticas, las Ecs. (3.2) y (3.4) darán el mismo valor de fracción molar de fase; y las Ecs. (3.3) y (3.5) darán el mismo valor de volumen molar global. En conclusión, a la composición global fijada z_1 , hay una única densidad global de isocora correspondiente al CEP de la línea LLV.

3.3.2. Cómputo de un segmento bifásico de una isocora binaria

El cálculo de un punto de un segmento bifásico de una isocora binaria requiere resolver el sistema de ecuaciones que surge de imponer: (a) la igualdad de temperatura y de presión en todo el sistema bifásico, (b) la isofugacidad en las dos fases para cada componente, y (c) la especificación del volumen molar global (\tilde{v}) y del vector de fracción molar global ‘ \mathbf{z} ’, como iguales a los valores deseados. El sistema de ecuaciones resultante es el siguiente:

$$\mathbf{F}(\mathbf{X}) = \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \\ F_4 \\ F_5 \\ F_6 \\ F_7 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} P - h_{PVT}(T, x_1, 1 - x_1, \tilde{v}_x) \\ P - h_{PVT}(T, y_1, 1 - y_1, \tilde{v}_y) \\ \hat{f}_1(T, y_1, 1 - y_1, \tilde{v}_y) - \hat{f}_1(T, x_1, 1 - x_1, \tilde{v}_x) \\ \hat{f}_2(T, y_1, 1 - y_1, \tilde{v}_y) - \hat{f}_2(T, x_1, 1 - x_1, \tilde{v}_x) \\ z_1 - \Phi_y \cdot y_1 - (1 - \Phi_y) \cdot x_1 \\ \tilde{v} - (1 - \Phi_y) \cdot \tilde{v}_x - \Phi_y \cdot \tilde{v}_y \\ g_{spec}(T, P, x_1, y_1, \tilde{v}_x, \tilde{v}_y, \Phi_y) - S_{spec} \end{bmatrix} = \mathbf{0}$$

(3.7.1)

(3.7.2)

(3.7.3)

(3.7.4)

(3.7.5)

(3.7.6)

(3.7.7)

donde P y T son la presión y la temperatura absolutas del sistema respectivamente, x_1 es la fracción molar del componente 1 en la fase fluida “x”, y_1 es la fracción molar del componente 1 en la fase fluida “y”, \tilde{v}_x es el volumen molar de la fase fluida “x”, \tilde{v}_y es el volumen molar de la fase fluida “y”, z_1 es la fracción molar global del componente 1 en

el sistema heterogéneo binario (especificada constante), \tilde{v} es el volumen molar global del sistema (especificado constante) y Φ_y es la fracción molar de la fase “y”, la cual se define como sigue:

$$\Phi_y = \frac{n_y}{n^T} \quad (3.8)$$

donde n_y es el número total de moles en la fase “y”, y n^T es el número total de moles en todo el sistema bifásico.

Notar que z_1 y \tilde{v} son parámetros con valores conocidos del sistema de ecuaciones (3.7.1) a (3.7.7).

La función h_{pVT} , la cual está dada por una ecuación de estado (tal como la EdE RK-PR [46]) acoplada a reglas de mezclado especificadas, impone cómo se relaciona la presión absoluta con la temperatura absoluta, el volumen molar y la composición (vector de fracciones molares) de una dada fase. Para el sistema CO₂ + n-hexano estudiado en este Capítulo, se empleó la EdE RK-PR acoplada a reglas cúbicas de mezclado. A través de la termodinámica exacta, la función h_{pVT} impone las expresiones de las fugacidades de los componentes (\hat{f}_i , $i=1,2$).

Las ecuaciones (3.7.1) y (3.7.2) indican que la presión de las fases “x” e “y” es única e igual a la P del sistema. Las ecuaciones (3.7.3) y (3.7.4) imponen la condición de isofugacidad por componente para las dos fases en equilibrio. $\hat{f}_i(T, y_1, 1 - y_1, \tilde{v}_y)$ es la fugacidad del i -ésimo componente en la fase “y” ($i=1,2$) y $\hat{f}_i(T, x_1, 1 - x_1, \tilde{v}_x)$ es la fugacidad del i -ésimo componente en la fase “x” ($i=1,2$).

La ecuación (3.7.5) impone la restricción de conservación de la masa, mientras que la ecuación (3.7.6) se formula considerando que el volumen molar global del sistema

bifásico $[(1 - \Phi_y) \cdot \tilde{v}_x + \Phi_y \cdot \tilde{v}_y]$ coincide con el valor especificado para el volumen molar global \tilde{v} (este último valor define a la IC asociada a la B-IP de composición global z_1).

Las variables del sistema de ecuaciones (3.7.1) a (3.7.6) son $T, P, x_1, y_1, \tilde{v}_x, \tilde{v}_y$ y Φ_y . Estas son las componentes del vector \mathbf{X} :

$$\mathbf{X} = [T \quad P \quad x_1 \quad y_1 \quad \tilde{v}_x \quad \tilde{v}_y \quad \Phi_y]^T \quad (3.9)$$

El sistema de seis ecuaciones (3.7.1) a (3.7.6) tiene las siete variables del vector \mathbf{X} . Por lo tanto, existe un grado de libertad. Luego, se incorpora la ecuación de especificación (3.7.7) para hacer que el número de ecuaciones iguale al número de variables. En la Ec. (3.7.7), $g_{spec}(T, P, x_1, y_1, \tilde{v}_x, \tilde{v}_y, \Phi_y)$ es la función de especificación la cual establece la variable a ser especificada para calcular un punto isocórico particular. El parámetro S_{spec} es el valor numérico de la variable especificada. Por ejemplo, para computar un equilibrio bifásico a z_1 y \tilde{v} especificadas y a $T = 400 \text{ K}$, $g_{spec}(T, P, x_1, y_1, \tilde{v}_x, \tilde{v}_y, \Phi_y) = T$ y $S_{spec} = 400$. Así, en este caso particular, la Ec. (3.7.7) se vuelve $\{T - 400 = 0\}$. Esta última ecuación consume el único grado de libertad disponible para el sistema de ecuaciones (3.7.1) a (3.7.6)

Como se indicó previamente, el cálculo de un segmento bifásico de una isocora comienza en un punto clave conocido de tipo LV, LL o LLV que satisface el sistema de ecuaciones (3.7.1) a (3.7.6). Con el fin de generar un algoritmo más robusto, todas las variables son escaladas logarítmicamente. Esto es útil cuando algunas variables toman valores muy pequeños, como x_1, y_1 o Φ_y . Para resolver el sistema de ecuaciones se utiliza el método de Newton-Raphson con derivadas analíticas. Como el primer punto del segmento es un punto ya convergido (ya que es un KP), los puntos subsiguientes son

calculados de una manera automatizada a través de un método de continuación numérica (MCN), y la IC completa es computada. Los MsCN tienen la capacidad de seleccionar la variable óptima, entre las variables involucradas en un dado sistema de ecuaciones con un único grado de libertad, es decir, la variable que debería ser especificada para calcular el siguiente punto de la curva. Esto significa que la forma de la función $g_{spec}(T, P, x_1, y_1, \tilde{v}_x, \tilde{v}_y, \Phi_y)$ puede diferir para dos puntos consecutivos de la isocora que está siendo calculada, es decir, en general, diferentes puntos de una curva IC son obtenidos especificando diferentes variables en un MCN [75,76,78].

Las isopleas binarias consideradas en este Capítulo tienen curvas LLV. Por lo tanto, para todos los segmentos bifásicos de IC calculados, un punto clave LLV fue seleccionado como primer punto convergido del segmento, mientras que la información en el otro punto clave (segundo) (un KP LLV o un KP bifásico) fue usada en el criterio de terminación del cálculo del segmento bifásico de la IC. Cuando la distancia entre el último punto convergido y el segundo KP es menor que una tolerancia especificada, entonces el cálculo del segmento es finalizado. Cuando los dos KPs del segmento de la IC son del tipo LLV, entonces el KP de menor temperatura es seleccionado como primer punto convergido del segmento.

3.3.3. Cálculo de un segmento monofásico de una isocora binaria

Para calcular un punto de un segmento monofásico de una isocora, se debe resolver la ecuación de estado (es decir, la relación presión-temperatura-composición) para valores fijos de 'z' y del volumen molar de la única fase (en este caso establecido igual al volumen molar global \tilde{v}), especificando un valor apropiado de T o P . El sistema de ecuaciones que debe ser resuelto es

$$\mathbf{F}(\mathbf{X}) = \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} P - h_{PVT}(T, z_1, 1 - z_1, \tilde{v}) \\ g_{spec}(T, P) - S_{spec} \end{bmatrix} = \mathbf{0} \quad (3.10.1)$$

$$(3.10.2)$$

donde T y P son la presión y la temperatura absolutas, respectivamente, del sistema homogéneo, z_1 es la fracción molar global del componente 1 (constante en una IC), y \tilde{v} es el volumen molar global (también constante en una IC).

Las variables del sistema de ecuaciones (3.10.1) y (3.10.2) son P y T mientras que z_1 y \tilde{v} son parámetros especificados. Así, el vector \mathbf{X} es definido, en este caso, como sigue

$$\mathbf{X} = [T \quad P]^T \quad (3.11)$$

Se agrega la Ec. (3.10.2) al sistema de ecuaciones para llevar al número de grados de libertad a cero. En esta ecuación, $g_{spec}(T, P)$ es la función de especificación la cual establece la variable a ser especificada (T o P) para el cálculo de un punto isocórico monofásico. S_{spec} es el valor numérico de la variable especificada.

El cálculo de un segmento monofásico de una isocora se inicia en un punto clave de tipo LV o LL. Sólo información relacionada con la fase mayoritaria del KP es relevante en este caso. Tal información satisface la ecuación (3.10.1). Se continúa el cálculo del segmento con la ayuda de un MCN implementado para el sistema de ecuaciones (3.10.1) y (3.10.2), como se describe en la sección 3.2, y el cálculo finaliza cuando se alcanza una temperatura máxima, o presión máxima, preseleccionada. En este cálculo también se emplea el escalado logarítmico de las variables.

Como ya se indicó, el cálculo de un segmento monofásico de la isocora se inicia en la envolvente de fases, es decir, en un punto ya convergido. La variable a ser especificada para el cálculo del segundo punto debe ser seleccionada cuidadosamente.

Por ejemplo, si el segmento monofásico isocórico se origina en un punto de burbuja de baja temperatura, entonces, la única fase será de tipo líquido. Por lo tanto, la pendiente del segmento monofásico isocórico será grande (en el plano PT , por ejemplo, ver la IC ‘21’ en la Fig. 3.9 (a)). Esto significa que la presión será la variable más sensitiva y tendrá que ser elegida como la variable a ser especificada. Este tipo de análisis puede ser llevado a cabo automáticamente calculando el vector de sensitividades (como se detalla más adelante en este Capítulo) del sistema de ecuaciones (3.10.1) y (3.10.2) convergido.

3.3.4. Cálculo de un segmento trifásico de una isocora binaria

Un punto LLV de un segmento trifásico de una dada IC de composición global especificada \mathbf{z} y densidad global especificada, es caracterizado por la temperatura, por la presión y por las composiciones, densidades y cantidades relativas (o fracciones molares de fase) de las fases. A una temperatura fijada, la presión, las composiciones y las densidades de las fases son conocidas porque se asume que está disponible (ya calculada) la isopleta binaria asociada de composición global \mathbf{z} , la cual incluye los propios segmentos trifásicos en su región heterogénea. Por lo tanto, sólo quedan por cuantificar las fracciones molares de fase.

Las cantidades relativas de fases de un punto IC LLV, a volumen molar global \tilde{v} , composición global z_1 y, por ejemplo, T especificadas son obtenidas resolviendo el sistema de ecuaciones (3.12.1) a (3.12.3):

$$\tilde{v} - \Phi_{L_1} \cdot \tilde{v}_{L_1} - \Phi_{L_2} \cdot \tilde{v}_{L_2} - \Phi_V \cdot \tilde{v}_V = 0 \quad (3.12.1)$$

$$z_1 - \Phi_{L_1} \cdot x_{1,L_1} - \Phi_{L_2} \cdot x_{1,L_2} - \Phi_V \cdot y_{1,V} = 0 \quad (3.12.2)$$

$$\Phi_{L_1} + \Phi_{L_2} + \Phi_V - 1 = 0 \quad (3.12.3)$$

donde Φ_{L_1} , Φ_{L_2} y Φ_V son las fracciones molares de las fases líquido 1, líquido 2 y vapor, respectivamente; \tilde{v}_{L_1} , \tilde{v}_{L_2} y \tilde{v}_V son los volúmenes molares de las fases líquido 1, líquido 2 y vapor, respectivamente. x_{1,L_1} , x_{1,L_2} y $y_{1,V}$ son las fracciones molares del componente 1 en las fases líquido 1, líquido 2 y vapor, respectivamente. z_1 es la fracción molar global del componente 1 (especificada) y \tilde{v} es el volumen molar global (especificado). Nuevamente, z_1 y \tilde{v} son parámetros de valores conocidos del sistema de ecuaciones (3.12.1) a (3.12.3). En este caso, a, por ejemplo, T especificada, también x_{1,L_1} , x_{1,L_2} , $y_{1,V}$, \tilde{v}_{L_1} , \tilde{v}_{L_2} y \tilde{v}_V son parámetros de valores conocidos.

La Ec. (3.12.1) establece que el volumen molar global del sistema trifásico ($\Phi_{L_1} \cdot \tilde{v}_{L_1} + \Phi_{L_2} \cdot \tilde{v}_{L_2} + \Phi_V \cdot \tilde{v}_V$) es igual al volumen molar global especificado de la isocora (\tilde{v}). La ecuación (3.12.2) es el balance de materia para el componente 1 en el sistema LLV. La Ec. (3.12.3) es el balance de materia global para el sistema trifásico.

Una vez que una variable intensiva ha sido especificada, por ejemplo, la temperatura, no quedan grados de libertad en el sistema de ecuaciones (3.12.1) a (3.12.3). Por lo tanto, se resuelve el sistema para Φ_{L_1} , Φ_{L_2} y Φ_V .

Claramente, la proyección presión-temperatura de un segmento trifásico de una isocora binaria es idéntico a una porción de la proyección presión-temperatura de la curva LLV binaria correspondiente.

3.3.5. Procedimiento general de cálculo de una isocora binaria completa

Para un dado sistema binario, representado por un modelo termodinámico específico del tipo de ecuación de estado (EDE) con valores de parámetros especificados, se propone el siguiente algoritmo, el cual está basado en el análisis previo, para el cálculo de una isocora completa:

- I. Especificar la composición global ' \mathbf{z} ' y la densidad global (ρ_g).
- II. Computar la isopleta binaria (B-PE + B-3PL) de composición global ' \mathbf{z} ' de acuerdo al procedimiento de la ref. [74].
- III. Computar el mapa de isocoras (por ejemplo, Fig. 3.3) para la ' \mathbf{z} ' especificada.
- IV. Leer a ρ_g los "puntos clave" (KPs) de la isocora a partir del mapa de isocoras.
- V. Computar todos los segmentos de la isocora (segmentos monofásico, bifásicos y trifásicos) comenzando desde (y eventualmente terminando en) los KPs detectados.

En la Fig. L.1 del Apéndice L se muestra el diagrama de flujo del algoritmo descrito previamente para el cómputo de isocoras binarias multifásicas no reactivas completas.

Los puntos clave detectados en el paso (IV) son puntos ya convergidos de la isocora a ser calculada. Por esta razón, los diferentes segmentos de la isocora son calculados comenzando en tales KPs, y continuados con la ayuda de métodos de continuación numérica (MsCN) [75,76] hasta finalizar el cálculo. Claramente, el cómputo de segmentos trifásicos de una IC no requiere un MCN debido a la disponibilidad previa de los puntos LLV computados de la B-IP asociada.

Notar que los pasos (III) a (V) se pueden programar evitando la lectura de información a partir de gráficos, es decir, evitando el procesamiento de información gráfica. Así, el proceso de cálculo de una IC puede ser automatizado completamente, y realizar gráficos, si se desea, después de ejecutar el paso (V). Notar también que en el presente enfoque el mapa de isocoras debe ser calculado incluso cuando el usuario desea computar

una única isocora. Sin embargo, el cálculo del mapa de isocoras no es una tarea difícil o cara computacionalmente, ya que se basa en la B-IP asociada ya disponible.

3.3.6. Derivadas de P con respecto a T en un segmento heterogéneo de una isocora

La IC '5' en la Fig. 3.4 tiene cierto valor de pendiente en T_γ para $T \rightarrow T_\gamma^+$ (segmento homogéneo (HOM)), y un valor de pendiente diferente, también en T_γ , pero para $T \rightarrow T_\gamma^-$ (segmento heterogéneo (HET)). La relación de tales pendientes para una dada IC se expresa como $\left\{ ([dP/dT]_{\tilde{v},z_1})_{HOM} / ([dP/dT]_{\tilde{v},z_1})_{HET} \right\}_{PE}$, donde el subíndice PE significa 'evaluada en la envolvente de fases (B-PE)'. En esta sección, entre otras cosas, se muestra cómo se calcula tal relación.

La solución del sistema de ecuaciones (3.7.1) a (3.7.7) (vector \mathbf{X}) depende de S_{spec} , es decir, todas las variables del vector \mathbf{X} de la Ec. (3.9) son funciones de S_{spec} . Tales funciones no son explícitas. De otra manera están definidas implícitamente por el sistema de ecuaciones (3.7.1) a (3.7.7). Las funciones tienen asociadas sus correspondientes derivadas con respecto a S_{spec} , por ejemplo, la derivada dP/dS_{spec} , la cual corresponde a un proceso de diferenciación en que el sistema de ecuaciones (3.7.1) a (3.7.7) se mantiene satisfecho mientras S_{spec} es infinitesimalmente modificada en una medida dS_{spec} . Las derivadas de las variables en el vector \mathbf{X} con respecto a S_{spec} son obtenidas a través de un proceso de diferenciación implícita simultánea de ambos miembros de cada ecuación en el sistema (3.7.1) a (3.7.7) con respecto a S_{spec} . Tal proceso de diferenciación implícita conduce al siguiente sistema de ecuaciones:

$$J_F \frac{d\mathbf{X}}{dS_{spec}} + \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial S_{spec}} = 0 \quad (3.13)$$

donde \mathbf{J}_F es la matriz Jacobiana del vector función $\mathbf{F}(\mathbf{X})$. \mathbf{J}_F es una matriz de derivadas parciales, es decir, el elemento (l, m) de la matriz \mathbf{J}_F es la derivada parcial $(\partial F_l / \partial X_m)_{X_{n \neq m}} = (\mathbf{J}_F)_{l,m}$; donde X_m es una de las variables del vector \mathbf{X} de la Ec. (3.9). $d\mathbf{X}/dS_{spec}$ es el vector de sensibilidades, definido como sigue:

$$\begin{aligned} & \frac{d\mathbf{X}}{dS_{spec}} \\ &= \left[\frac{dP}{dS_{spec}} \quad \frac{dT}{dS_{spec}} \quad \frac{dx_1}{dS_{spec}} \quad \frac{dy_1}{dS_{spec}} \quad \frac{d\tilde{v}_x}{dS_{spec}} \quad \frac{d\tilde{v}_y}{dS_{spec}} \quad \frac{d\Phi_y}{dS_{spec}} \right]^T \end{aligned} \quad (3.14)$$

Para fijar ideas, por ejemplo, el 3^{er} elemento del vector $d\mathbf{X}/dS_{spec}$, es decir, dx_1/dS_{spec} es la tasa de cambio de la variable x_1 con respecto al parámetro S_{spec} , en el locus de soluciones del sistema de ecuaciones (3.7), es decir, en la isocora. Entre todas las ecuaciones de tal sistema, el parámetro S_{spec} sólo contribuye a la ecuación de especificación [Ec. (3.7.7)], es decir, sólo el último elemento de la función vectorial $\mathbf{F}(\mathbf{X})$, es decir, F_7 , depende explícitamente de S_{spec} . Consecuentemente:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial S_{spec}} \\ &= \left[\frac{dF_1}{dS_{spec}} \quad \frac{dF_2}{dS_{spec}} \quad \frac{dF_3}{dS_{spec}} \quad \frac{dF_4}{dS_{spec}} \quad \frac{dF_5}{dS_{spec}} \quad \frac{dF_6}{dS_{spec}} \quad \frac{dF_7}{dS_{spec}} \right]^T \\ &= [0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad -1]^T \end{aligned} \quad (3.15)$$

Claramente, todas las componentes del vector $\partial \mathbf{F} / \partial S_{spec}$ son nulas, excepto la componente $\partial F_7 / \partial S_{spec}$ cuyo valor es -1.

Los pasos para calcular el vector de sensibilidades son los siguientes: [a] a un valor especificado de S_{spec} resolver el sistema de ecuaciones (3.7.1) a (3.7.7) para el vector \mathbf{X} (Ec. (3.9)). [b] Evaluar la matriz Jacobiana \mathbf{J}_F en la solución encontrada previamente. [c] Computar el vector de sensibilidades $d\mathbf{X}/dS_{spec}$ resolviendo el sistema de

ecuaciones (3.13). El vector calculado en el paso [c] es el vector de sensibilidades (Ec. (3.14)) en el punto de equilibrio computado en [a].

Cuando ya se ha calculado $d\mathbf{X}/dS_{spec}$, es posible computar la derivada dP/dT a partir de las componentes apropiadas del vector de sensibilidades como sigue:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\left(\frac{dP}{dS_{spec}}\right)}{\left(\frac{dT}{dS_{spec}}\right)} = \left(\left[\frac{dP}{dT}\right]_{\tilde{v},z_1}\right)_{HET} \quad (3.16)$$

En la ecuación previa (Ec. (3.16)) se estableció que el valor computado de la derivada es igual a $\left(\left[\frac{dP}{dT}\right]_{\tilde{v},z_1}\right)_{HET}$ para indicar que es la derivada de la presión con respecto a la temperatura en un punto del segmento (bifásico) heterogéneo (HET) de una isocora de volumen molar global \tilde{v} y composición global z_1 .

De una manera completamente análoga a la descrita para la derivada $\left(\left[\frac{dP}{dT}\right]_{\tilde{v},z_1}\right)_{HET}$ de la Ec. (3.16), es posible obtener la derivada $\left(\left[\frac{dP}{dT}\right]_{\tilde{v},z_1}\right)_{HOM}$. Esta es la derivada de la presión con respecto a la temperatura en un punto de un segmento homogéneo (HOM) de una isocora de volumen molar global \tilde{v} y composición global z_1 . Notar que $\left(\left[\frac{dP}{dT}\right]_{\tilde{v},z_1}\right)_{HOM}$ se obtiene a partir del vector de sensibilidades correspondiente al sistema de ecuaciones (3.10.1) y (3.10.2), el cual tiene sólo dos elementos (dP/dS_{spec} y dT/dS_{spec}).

Las dos derivadas, es decir, $\left(\left[\frac{dP}{dT}\right]_{\tilde{v},z_1}\right)_{HET}$ y $\left(\left[\frac{dP}{dT}\right]_{\tilde{v},z_1}\right)_{HOM}$, pueden, en particular, ser evaluadas sobre la envolvente de fases, es decir, en el punto clave bifásico de la isocora, es decir, en un punto de la B-PE en donde el volumen molar de la fase mayoritaria es igual a \tilde{v} . La envolvente de fases es la asociada a la B-IP de composición global z_1 . Tal evaluación hace posible establecer cómo cambia la pendiente de la isocora

en el punto de transición desde la heterogeneidad bifásica a la homogeneidad, es decir, en el punto donde un segmento bifásico isocórico se encuentra con un segmento monofásico isocórico. Tal cambio en la pendiente puede ser cuantificado calculando la relación $\left\{ \left([dP/dT]_{\bar{v},z_1} \right)_{HOM} / \left([dP/dT]_{\bar{v},z_1} \right)_{HET} \right\}_{PE}$, donde el subíndice *PE* significa ‘evaluada en la envolvente de fases’.

Notar que, para una dada isocora, los dos sistemas de ecuaciones se satisfacen en la envolvente de fases, es decir, el sistema de ecuaciones (3.7.1) a (3.7.7) y el sistema de ecuaciones (3.10.1) y (3.10.2).

3.4. Resultados y discusión

Con la finalidad de mostrar las capacidades del método riguroso antes propuesto para el cálculo y análisis de isocoras binarias fluidas, se seleccionaron los sistemas binarios de CO₂ + n-hexadecano y CO₂ + n-decano. Para ambos sistemas se computaron y analizaron sets de ICs, tal como se muestra en las siguientes secciones.

3.4.1. Sistema CO₂ + n-hexadecano

En esta subsección se presentan resultados de la aplicación del algoritmo de cálculo de IC propuesto para el sistema CO₂ + n-hexadecano. El comportamiento volumétrico y de fases de este sistema se modeló a través de la EdE RK-PR acoplada a CMRs con valores de parámetros tomados de la ref. [46].

La isopleta (B-IP + B-3PL) de la Fig. 3.4 para $z_{CO_2} = 0.83$ es la misma que la de la Fig. 3.1. Como se indicó previamente, la B-PE tiene un segmento de puntos de burbuja/niebla y un segmento de puntos de rocío. La región heterogénea incluye un segmento LLV (línea azul de puntos en la Fig. 3.4). Primero se computó la B-IP. Luego, se generó el mapa de isocoras para $z_{CO_2} = 0.83$ de la Fig. 3.3 y se obtuvieron los puntos clave (KPs)

para cada una de las nueve ICs indicadas en la Fig. 3.3 a partir de tal mapa. Finalmente, se computaron todos los segmentos de las nueve ICs que aparecen en la Fig. 3.4.

En la Fig. 3.3 se indican las densidades globales de las nueve isocoras graficadas en la Fig. 3.4 (líneas verticales de guiones de densidad constante). Se indica que: [a] el punto de intersección entre una línea vertical de densidad constante ρ_g y la curva ‘a’ (o la curva ‘b’) es un punto clave bifásico de la isocora de densidad global ρ_g (ver el punto α en la línea vertical ‘2’ en la Fig. 3.3); [b] el punto de intersección entre una línea vertical de densidad constante ρ_g y la curva ‘c’ (o la curva ‘d’) es un punto clave trifásico de la isocora de densidad global ρ_g (por ejemplo, el punto β de la línea vertical ‘2’). En la Fig. 3.4, el punto α (cricondenterm, punto de rocío a aproximadamente 655 K) y el punto β son KPs de la IC ‘2’. En efecto, los valores de temperatura leídos para los puntos α y β en la Fig. 3.4 son los mismos que aquellos leídos a partir de la Fig. 3.3 para α y β . Para la isocora ‘2’, se indican en la Fig. 3.4 los segmentos monofásico (I), bifásico (II) y trifásico (III). El segmento bifásico (II) de la IC ‘2’ se inicia en el punto β y termina en el punto α donde encuentra con el segmento monofásico (I), el cual se extiende hacia altas temperaturas y altas presiones. Finalmente, el segmento trifásico (III) de la IC ‘2’ comienza en el punto β (257.2 K y 22.1 bar) y se extiende hacia bajas temperaturas sobre la curva LLV (curva azul de puntos).

La Fig. 3.4 muestra que la pendiente promedio de las IC (dP/dT) se incrementa, tanto en la zona homogénea como en la zona bifásica, a medida que la densidad global se incrementa. Además, la Fig. 3.4 también muestra que la pendiente de una dada IC es generalmente discontinua en los KPs de la IC. La excepción es la IC ‘2’ en el punto α . Este punto es el punto de temperatura máxima de la B-PE (cricondenterm). Esta excepción es llamada “colinearidad isocórica” [47,79,80].

La Fig. 3.4 sugiere que una línea recta que conecta el KP LLV y el KP bifásico de una dada isocora es una buena aproximación para la proyección P versus T del segmento bifásico de la IC. Cabe enfatizar que los segmentos bifásicos en la Fig. 3.4 fueron obtenidos resolviendo el sistema de ecuaciones (3.7.1) a (3.7.7), cuya solución proporciona todas las proyecciones del segmento bifásico de la IC.

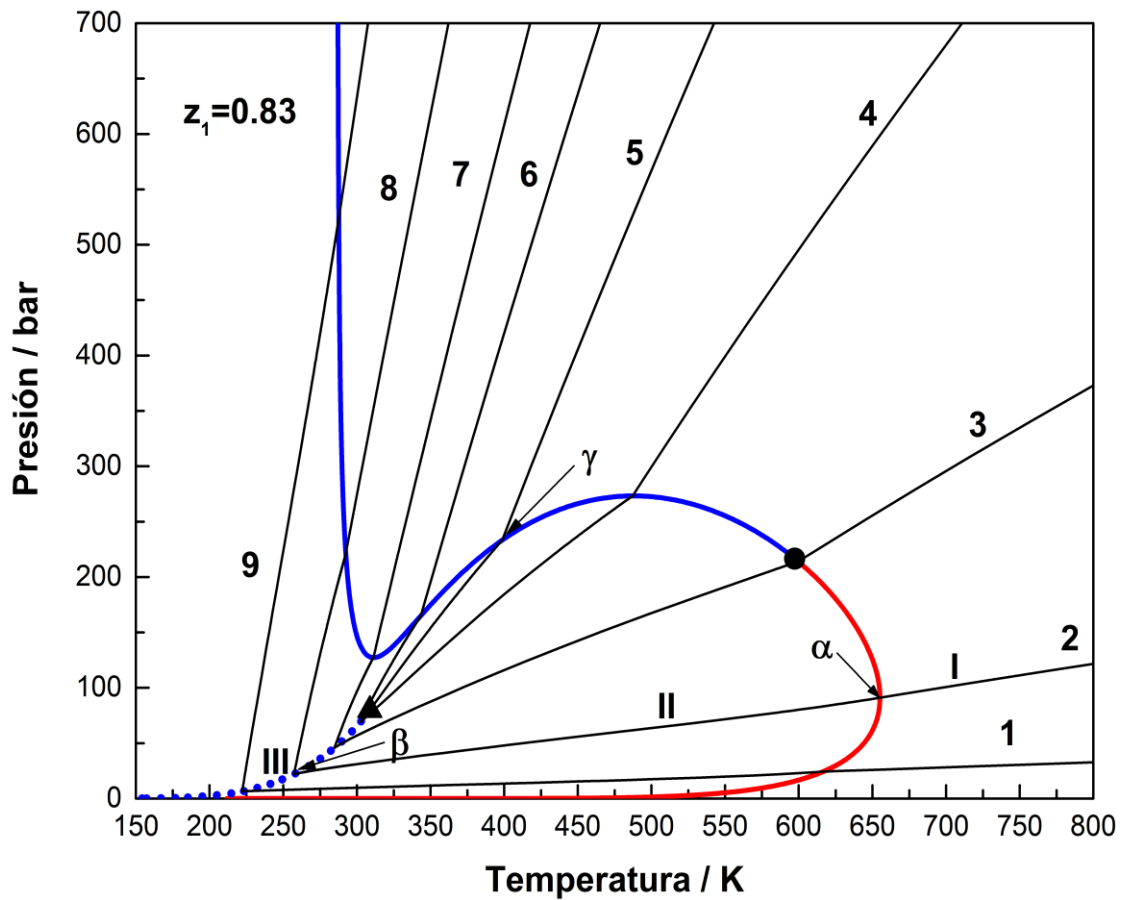


Figura 3.4. Isopleta calculada del sistema CO_2 (1) + n-hexadecano (2) de composición global $z_1 = 0.83$ (fracción molar). Curva azul: puntos de burbuja (LV) o de niebla (LL). Curva roja: puntos de rocío. Curva punteada: locus de equilibrio líquido – líquido – vapor (LLV). ●: Punto crítico. ▲: Punto crítico terminal (CEP). Curvas sólidas negras: isocoras (asociadas) computadas para $z_1 = 0.83$, teniendo las siguientes densidades globales: 1: $\rho_g = 0.50143$ (mol/l), 2: $\rho_g = 1.86399$, 3: $\rho_g = 4.84216$, 4: $\rho_g = 7.76106$, 5: $\rho_g = 9.47573$, 6: $\rho_g = 10.40331$, 7: $\rho_g = 10.98901$, 8: $\rho_g = 11.66213$, 9: $\rho_g = 12.28968$. Modelo: EdE RK-PR con reglas de mezclado cúbicas y valores de parámetros de [14].

La Fig. 3.5 presenta las fracciones molares de fase para la isocora del sistema CO_2 (1) + n-hexadecano (2) de composición global $z_1 = 0.83$ y densidad global igual a la del

punto crítico terminal (CEP) del locus LLV a la z_1 especificada (isocora '5' en las Figs. 3.3 y 3.4, $\rho_g = 9.47573 \text{ mol/l}$). Como se puede ver en la Fig. 3.4, la isocora '5' tiene tres segmentos. El primero, en la región homogénea, va desde altas presiones hasta la B-PE (punto de burbuja γ). El segundo segmento es el bifásico y se extiende desde el punto γ hasta el CEP a 308.8 K ($= T_{CEP}$) y 79.9 bar (\blacktriangle , Fig. 3.4). La fracción molar de la fase líquida Φ_{L_1} y la fracción molar de la fase vapor Φ_V de este segmento bifásico aparecen a la derecha ($T > T_{CEP}$) en la Fig. 3.5 (líneas azul y roja, respectivamente con $T > T_{CEP}$). Se observa que Φ_{L_1} disminuye y Φ_V se incrementa cuando la temperatura se reduce tendiendo a la T_{CEP} . Notar que Φ_V es igual a cero a una temperatura cercana a 400 K en la Fig. 3.5. Esta condición es la del punto γ en las Figs. 3.3 y 3.4 (punto de burbuja, $\Phi_V = 0.0$). El tercer segmento se extiende desde el CEP (\blacktriangle , en la Fig. 3.4) hacia bajas temperaturas y presiones (sobre la curva LLV trazada en el plano PT , curva azul punteada en la Fig. 3.4). Las tres fracciones molares de fase correspondientes aparecen en la Fig. 3.5 para $T < T_{CEP}$. Se observa que Φ_{L_2} y Φ_V se vuelven iguales cuando $T = T_{CEP}$ (las fases L_2 y V son las que se vuelven idénticas, es decir, críticas, en el CEP, como se muestra en la Fig. 3.2 a 308.8 K), y que su suma es igual a Φ_V del segmento bifásico a $T = T_{CEP}$, es decir, $(\Phi_{L_2} + \Phi_V)_{segmento\ trifásico} = (\Phi_V)_{segmento\ bifásico}$ cuando $T = T_{CEP}$. Claramente, la fase vapor se descompone en una fase líquida y una fase vapor cuando el segmento bifásico de la isocora alcanza el CEP.

La Fig. 3.5 muestra que Φ_{L_1} es continua en el CEP, aunque sus derivadas no lo son, lo cual indica la transición de fases ($2 \text{ fases} \leftrightarrow 3 \text{ fases}$). La IC de la Fig. 3.5 presenta tres fases hasta temperaturas indefinidamente bajas, a las cuales las fracciones molares de fase alcanzan valores que permanecen constantes (Fig. 3.5). Notar que esta tesis se enfoca exclusivamente en el estado fluido, es decir, la interferencia de fases sólidas no se tiene

en cuenta. A condiciones bajo las cuales tal interferencia sucedería, los resultados de los cálculos obtenidos en esta tesis deberían ser considerados como equilibrios metaestables.

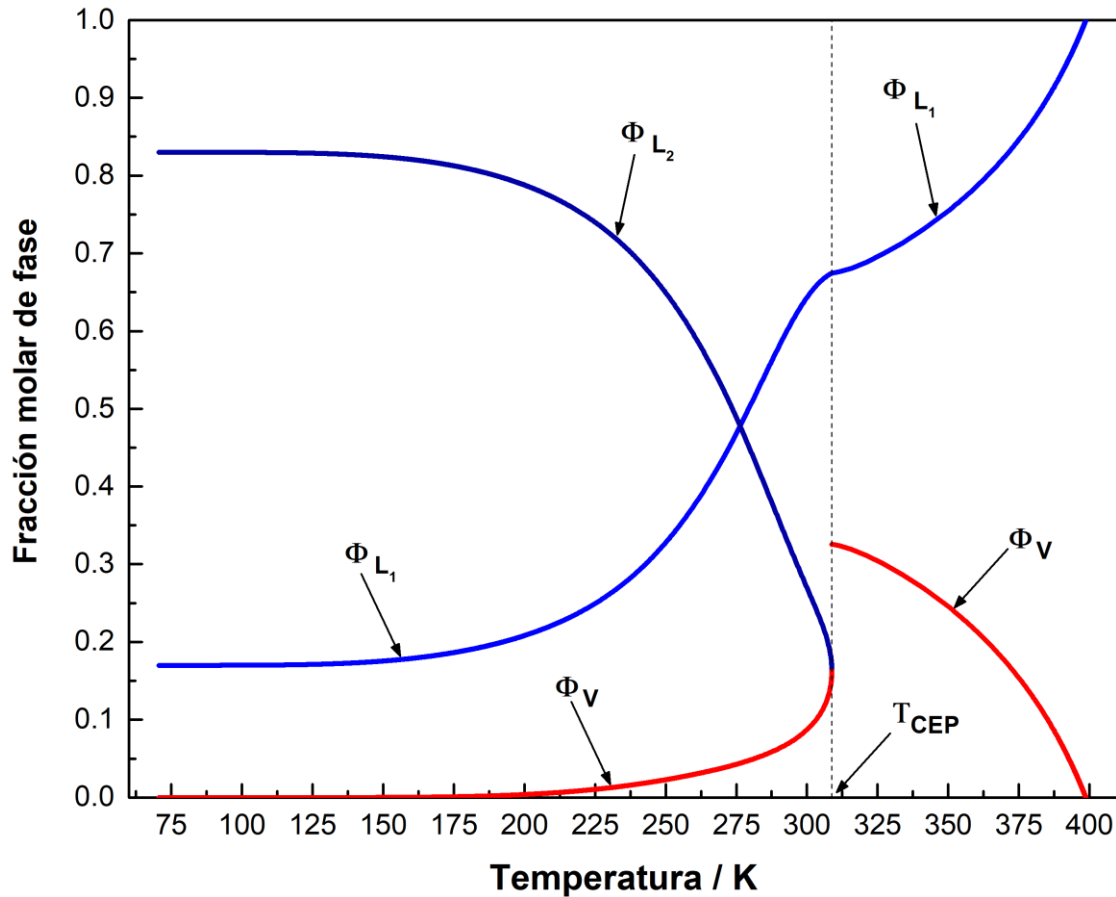


Figura 3.5. Proyección fracción molar de fase – temperatura de la isocora calculada ‘5’ del sistema CO_2 (1) + n-hexadecano (2) de composición global $z_1 = 0.83$ y densidad global igual a la del punto crítico terminal (CEP) para $z_1 = 0.83$ ($\rho_g = 9.47573 \text{ mol/l}$, isocora ‘5’ en las Figs 3.3 y 3.4). T_{CEP} ; Temperatura del CEP. Φ_V : Fracción molar de la fase vapor. Φ_{L_1} : Fracción molar de la fase líquido 1. Φ_{L_2} : Fracción molar de la fase líquido 2. Modelo: EdE RK-PR con reglas de mezclado cúbicas y valores de parámetros de [14].

Es interesante comparar el comportamiento de las fracciones molares de fase con el de las fracciones volumétricas de fase. La Fig. 3.6 muestra la proyección fracción volumétrica de fase – temperatura de la isocora ‘5’ mostrada en las Figs. 3.4 y 3.5 ($\rho_g = 9.47573 \text{ mol/l}$). Las fracciones volumétricas de la fase líquida (ψ_{L_1}) y de la fase vapor (ψ_V) en el segmento isocórico bifásico son mostradas en el lado derecho de la Fig. 3.6

$(T > T_{CEP})$, en colores azul y rojo, respectivamente. Se puede ver que ψ_{L_1} disminuye y ψ_V se incrementa cuando la temperatura se reduce tendiendo a T_{CEP} . Este comportamiento cualitativo es el mismo que el de las fracciones molares de fase en la Fig. 3.5 para $T > T_{CEP}$. Las fracciones volumétricas de fase del segmento trifásico de la isocora '5' son mostradas en el lado izquierdo de la Fig. 3.6 ($T < T_{CEP}$). Se observa que ψ_V y ψ_{L_2} son iguales para $T = T_{CEP}$ y que su suma cuando $T = T_{CEP}$ es igual a ψ_V del segmento bifásico a $T = T_{CEP}$, es decir $(\psi_{L_2} + \psi_V)_{\text{segmento trifásico}} = (\psi_V)_{\text{segmento bifásico}}$ para $T = T_{CEP}$. Esto es análogo a lo que se observa para las fracciones molares de fase en la Fig. 3.5. ψ_{L_1} es continua en el CEP, pero sus derivadas no lo son. En este caso, cuando la temperatura disminuye indefinidamente por debajo de T_{CEP} , las fracciones volumétricas de fase no tienden a valores constantes (al menos en el rango de temperatura mostrado, es decir, desde 70 K hasta T_{CEP}). Aunque, en la Fig. 3.5, Φ_{L_2} se incrementa monótonicamente cuando la temperatura disminuye, ψ_{L_2} en la Fig. 3.6 no es monótona. Específicamente, presenta un máximo local. Además, mientras para $T < T_{CEP}$ en la Fig. 3.5, Φ_V disminuye cuando la temperatura disminuye, ψ_V en la Fig. 3.6 se incrementa (también para $T < T_{CEP}$ cuando la temperatura disminuye). Es interesante notar que hay un punto de intersección para las curvas Φ_{L_1} y Φ_{L_2} (Fig. 3.5), pero no hay un punto de intersección para las curvas ψ_{L_1} y ψ_{L_2} (Fig. 3.6). Notar que la fracción volumétrica de una dada fase w se obtiene simplemente como $\psi_w = \Phi_w \cdot \tilde{v}_w / \tilde{v}$ (en un punto convergido de un segmento de IC, Φ_w y \tilde{v}_w son conocidos).

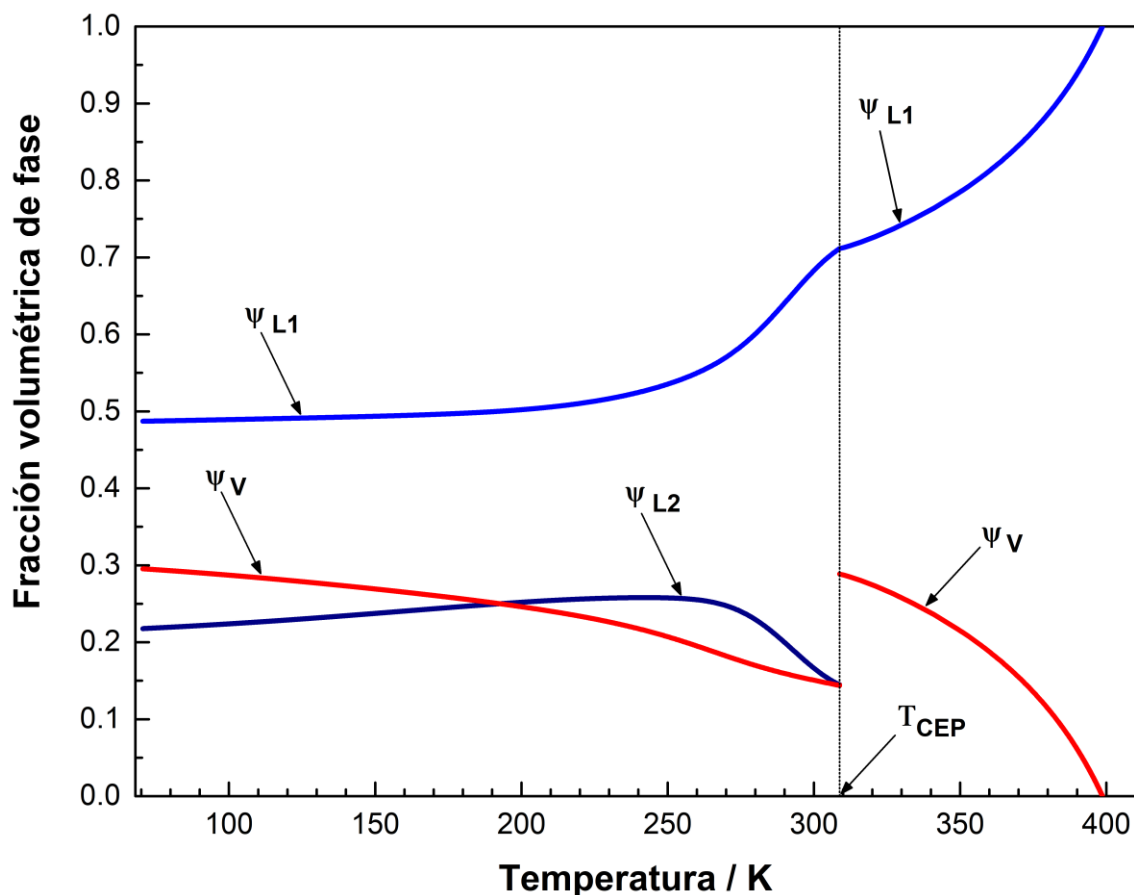


Figura 3.6. Proyección fracción volumétrica de fase – temperatura de la isocora calculada ‘5’ del sistema CO₂ (1) + n-hexadecano (2) de composición global $z_1 = 0.83$ y densidad global igual a la del punto crítico terminal (CEP) para $z_1 = 0.83$ ($\rho_g = 9.47573 \text{ mol/l}$, isocora ‘5’ en las Figs 3.3 y 3.4). T_{CEP} ; Temperatura del CEP. ψ_V : Fracción volumétrica de la fase vapor. ψ_{L1} : Fracción volumétrica de la fase líquido 1. ψ_{L2} : Fracción volumétrica de la fase líquido 2. Modelo: EdE RK-PR con reglas de mezclado cúbicas y valores de parámetros de [14].

La Fig. 3.7 muestra la proyección fracción molar de fase – temperatura para la isocora del sistema CO₂ (1) + n-hexadecano (2) de composición $z_1 = 0.83$, que tiene la densidad molar global del cricondenterm (punto α de las Figs. 3.3 y 3.4) de la B-PE de $z_1 = 0.83$ (isocora ‘2’ de las Fig. 3.3 y 3.4, $\rho_g = 1.86399 \text{ mol/l}$). Como se indicó previamente, la isocora ‘2’ tiene tres segmentos (Fig. 3.4). Las fracciones molares de fases del líquido Φ_{L1} y del vapor Φ_V del segmento isocórico bifásico son mostradas a la derecha de la línea vertical indicada como T_β en la Fig. 3.7, en colores azul y rojo, respectivamente. A T_α , el sistema se encuentra en su punto de rocío para la densidad global

especificada, es decir, $\Phi_V = 1.0$ y $\Phi_{L_1} = 0.0$. Se observa que Φ_V disminuye conforme Φ_{L_1} se incrementa cuando la temperatura se reduce tendiendo a T_β ($T > T_\beta$). También se observa un cambio de concavidad en Φ_V y en Φ_{L_1} para $T > T_\beta$. El tercer segmento de la isocora '2' corresponde a un equilibrio trifásico y se extiende desde T_β hacia bajas temperaturas y presiones (Figs. 3.4 y 3.7). Las fracciones molares de fase de las tres fases en equilibrio son graficadas en la Fig. 3.7 para $T < T_\beta$. A T_β , L_2 es una fase incipiente, es decir, su fracción molar de fase (Φ_{L_2}) es igual a cero. Luego, Φ_{L_2} se incrementa cuando T disminuye ($T < T_\beta$) a expensas de las otras dos fracciones molares de fase. También se observa que Φ_{L_1} y Φ_V son continuas en T_β pero sus derivadas no lo son. Al igual que la isocora '5', la isocora '2' (Fig. 3.7) tiene tres fases hasta temperaturas indefinidamente bajas, en las cuales las fracciones molares de fase alcanzan valores constantes. Cualquier curva dada en la Fig. 3.7, en el rango $T < T_\beta$ tiene dos puntos de intersección, uno para cada una de las curvas restantes. Notar que mientras que la isocora '5' ingresa a la curva trifásica en una condición crítica para las fases L_2 y V (Fig. 3.5), la isocora '2' (Fig. 3.7) nunca tiene una condición crítica en su segmento trifásico.

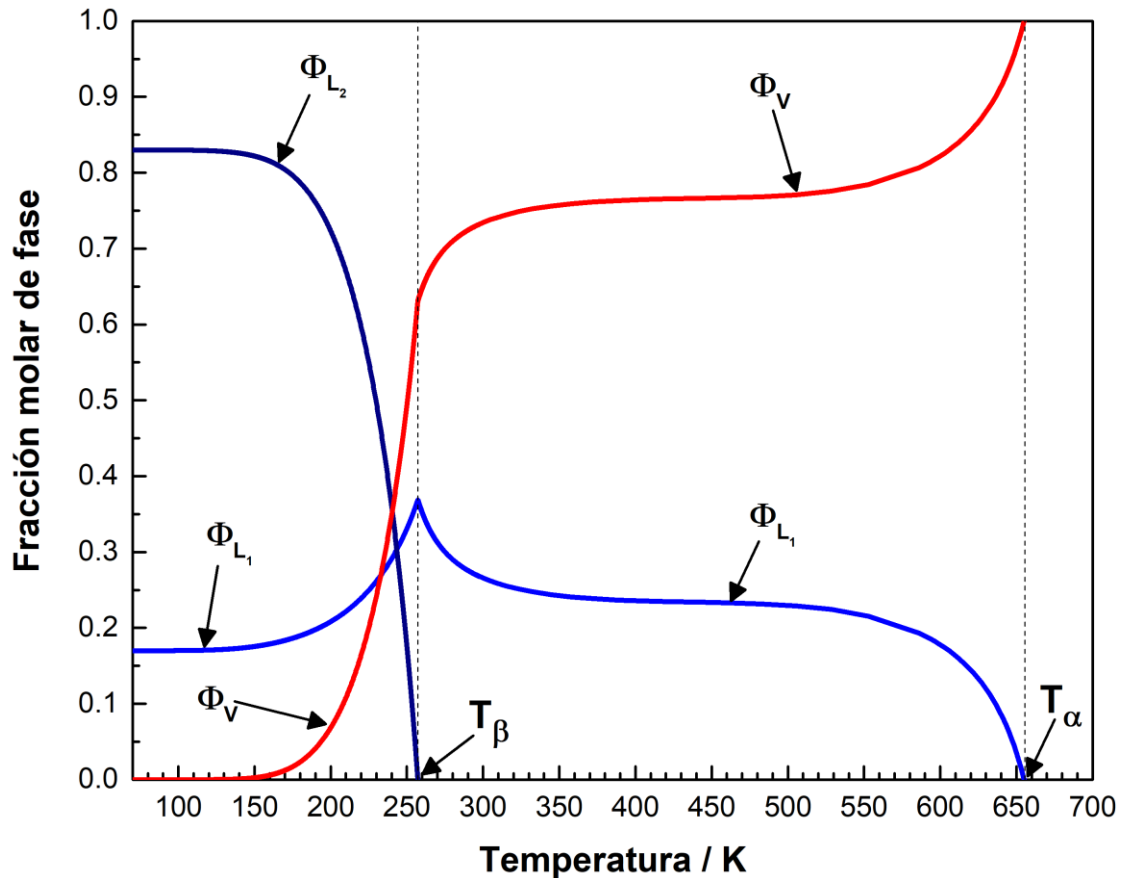


Figura 3.7. Proyección fracción molar de fase – temperatura de la isocora calculada ‘2’ del sistema CO₂ (1) + n-hexadecano (2) de composición global $z_1 = 0.83$ y densidad molar global igual a la del cricondenterm para $z_1 = 0.83$ ($\rho_g = 1.86399 \text{ mol/l}$, isocora ‘2’ en las Figs. 3.3 y 3.4). Φ_V : Fracción molar de la fase vapor. Φ_{L_1} : Fracción molar de la fase líquido 1. Φ_{L_2} : Fracción molar de la fase líquido 2. T_α y T_β son las temperaturas de los puntos α y β , respectivamente, en las Figs. 3.3 y 3.4. Modelo: EdE RK-PR con reglas de mezclado cúbicas y valores de parámetros de [14].

La Fig. 3.8 muestra la relación $R_{HOM/HET} = \left\{ \frac{([dP/dT]_{\bar{v},z_1})_{HOM}}{([dP/dT]_{\bar{v},z_1})_{HET}} \right\}_{PE}$ vs. temperatura de transición homogeneidad – heterogeneidad de la isocora, para la isopleta del sistema CO₂ (1) + n-hexadecano (2) de composición $z_1 = 0.83$. Todas las posibles isocoras que alcanzan la envolvente de fases de la Fig. 3.4 están involucradas en la Fig. 3.8, incluyendo las isocoras ‘1’ a ‘9’ en la Fig. 3.4. La relación $R_{HOM/HET}$ computada en los puntos de rocío es vista como una curva roja en la Fig. 3.8, mientras que la relación $R_{HOM/HET}$ computada en los puntos de burbuja/niebla, es vista como una curva azul, en correspondencia con el código de colores

en la Fig. 3.4. Los dos valores para la ordenada, que pueden ser leídos a una dada temperatura de la Fig. 3.8 corresponden a dos valores de densidades globales de isocoras que pueden ser leídos en la Fig. 3.3, a la temperatura especificada, usando solamente la curva ‘a’ en la Fig. 3.3 si la temperatura es mayor que la del CP, o usando las curvas ‘a’ y ‘b’ en la Fig. 3.3 si $T < T_{CEP}$. Por otro lado, para una IC de densidad global especificada, la Fig. 3.3, a través de la curva ‘a’ o la curva ‘b’, proporciona el valor de temperatura a ser usado en la Fig. 3.8 para obtener el valor de la relación $R_{HOM/HET}$ para tal IC.

En la Fig. 3.8, se observa que la relación de derivadas es igual a uno en el punto de la B-PE donde la temperatura es un máximo local (cricondenterm, punto α en las Figs. 3.3 y 3.4). Este fenómeno es llamado “colinearidad isocórica” y ha sido reportada en la literatura [47,79]. Esto indica que, para esta isocora en particular (IC ‘2’ en la Fig. 3.4), es posible pasar de la región heterogénea a la región homogénea sin observar discontinuidad en la pendiente (en el plano presión vs. temperatura) en el punto de transición de fase. En la Fig. 3.8 también se puede observar que $R_{HOM/HET}$ en la curva de puntos de burbuja/niebla (curva azul) alcanza un mínimo local a la temperatura de 287.3 K, donde $R_{HOM/HET} > 1$ (ver recuadro en la Fig. 3.8). En principio, uno podría pensar que este mínimo local corresponde al mínimo local en presión de la envolvente de fases visto en la curva azul en la Fig. 3.4, sin embargo, este no es el caso: tal mínimo en presión ocurre a 311.16 K.

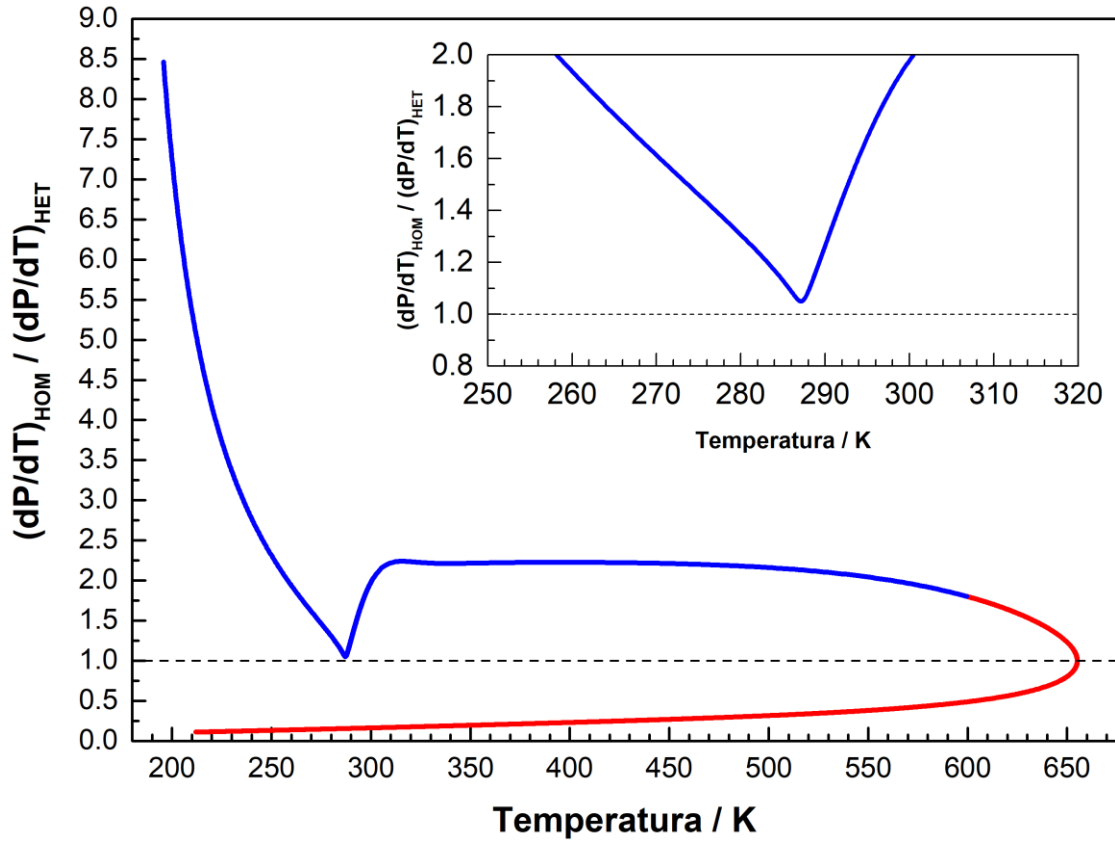


Figura 3.8. Cambio de pendiente para la transición homogeneidad-heterogeneidad de las isocoras como una función de la temperatura, para la isopleta del sistema CO_2 (1) + n-hexadecano (2) de composición global $z_1 = 0.83$: relación $\left\{ \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\bar{v}, z_1} \right\}_{HOM} / \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\bar{v}, z_1} \right\}_{HET} \Big|_{PE}$ vs. temperatura de transición homogeneidad-heterogeneidad. La curva roja en esta figura corresponde al segmento de puntos de rocío de la B-PE, es decir, a la curva roja en la Fig. 3.4. La curva azul en esta figura corresponde a la curva azul en la Fig. 3.4. Modelo: EdE RK-PR con reglas de mezclado cúbicas y valores de parámetros de [14].

En la Fig. 3.8, $R_{HOM/HET} > 1$ siempre sobre la curva azul. Así, en cada punto de burbuja o punto de niebla, las isocoras correspondientes presentarán una discontinuidad en la pendiente, con una pendiente mayor para el segmento homogéneo de las IC (por ejemplo, ICs ‘3’ a ‘9’ en la Fig. 3.4). Notar que observando la IC ‘9’ en la Fig. 3.4, no es evidente si para tal IC hay un incremento en la pendiente en la envolvente de fases (curva azul) cuando se pasa de la heterogeneidad a la homogeneidad. Sin embargo, a la temperatura de tal punto de transición bifásico a monofásico, la Fig. 3.8 dice, a través de su curva azul, que la pendiente se incrementará en la transición desde la heterogeneidad a la

homogeneidad. Similarmente, aunque la isocora '1' en la Fig. 3.4 no parece tener una discontinuidad en la pendiente en el punto de rocío, (curva roja en la Fig. 3.4), en realidad, a partir de la Fig. 3.8, tal IC presenta una disminución discontinua en la pendiente ($R_{HOM/HET} < 1$) en el punto de rocío cuando se va desde el segmento heterogéneo al segmento homogéneo.

3.4.2. Sistema $CO_2 + n$ -decano

En esta sección se ilustra aún más la variedad de resultados que se puede obtener utilizando la metodología propuesta. Se considera ahora el sistema CO_2 (1) + n -decano (2). El comportamiento volumétrico y de fases de este sistema también se modeló a través de la EDE RK-PR acoplada a reglas de mezclado cúbicas (CMRs). Los valores empleados para los parámetros de interacción son aquellos de la ref. [46]. La Fig. 3.9 (a) muestra una isopleta computada para este sistema binario de fracción molar global $z_1 = 0.9986$. La envolvente de fases tiene un segmento de puntos de rocío (curva roja), un segmento de puntos de burbuja (curva azul) y un segmento de puntos de niebla (LL, curva verde). En la zona heterogénea, se incluye la sección de la curva LLV (curva de guiones violeta) compatible con la composición global especificada $z_1 = 0.9986$.

El punto τ en la Fig. 3.9 (a) es un punto LLV que pertenece tanto a la envolvente de fases como a la curva LLV. En el punto τ se encuentran las curvas de puntos de burbuja, de puntos de niebla y LLV. En el punto τ , una fase líquida mayoritaria (L_2) con alta concentración de CO_2 se encuentra en equilibrio con dos fases incipientes simultáneamente (L_1 y V). En la zona de la región heterogénea, cuyas fronteras son la curva verde de puntos de niebla y la curva LLV de guiones, existe un equilibrio L_1L_2 . A temperatura especificada, entre la curva roja de puntos de rocío y la curva LLV de guiones, hay un equilibrio L_1V . Finalmente, a temperatura especificada entre la curva LLV y la curva azul

de puntos de burbuja, existe un equilibrio L_2V . Notar que la curva LLV (curva de guiones) se encuentra siempre por debajo de la curva azul de puntos de burbuja en la Fig. 3.9 (a) (excepto en el punto τ , donde ambas se encuentran). Esto último puede ser mejor apreciado en la ampliación de la Fig. 3.9 (a), mostrada en la Fig. 3.9 (b).

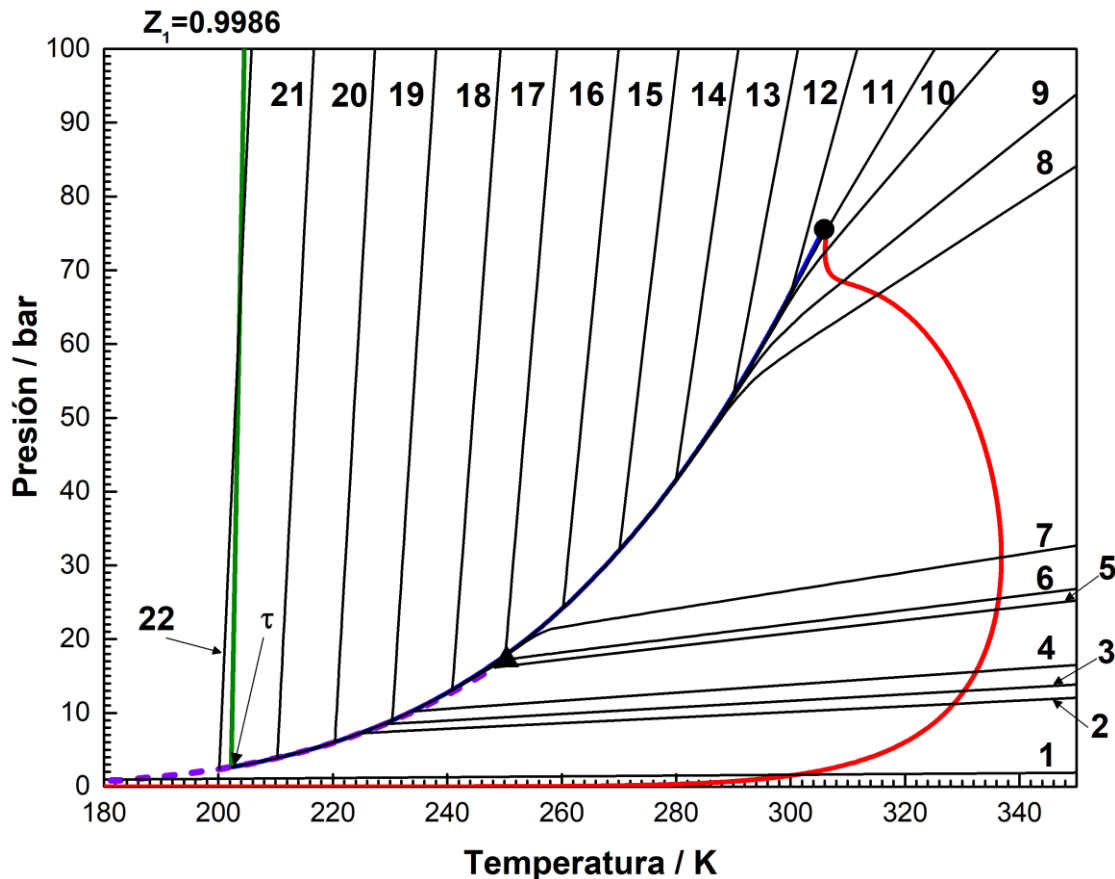


Figura 3.9 (a). Isopleta calculada para el sistema CO_2 (1) + n-decano (2) de composición global $z_1 = 0.9986$ (fracción molar). Curva azul: puntos de burbuja (LV). Curva verde: puntos de niebla (LL). Curva roja: puntos de rocío. Curva de guiones violeta: locus LLV. ●: Punto crítico. ▲: Punto crítico terminal (CEP). Curvas sólidas negras: isocoras computadas para $z_1 = 0.9986$ teniendo las densidades globales indicadas en la Tabla 3.1. Modelo: EdE RK-PR con reglas de mezclado cúbicas y valores de parámetros de [14].

El punto τ aparece en la envolvente de fases de la Fig. 3.9 (a) porque en un diagrama para el sistema CO_2 (1) + n-decano (2) análogo a la Fig. 3.2 (no mostrado), a la temperatura del punto τ , la fase L_2 tiene una composición idéntica a la composición global de la B-IP de la Fig. 3.9 (a) ($z_1 = 0.9986$). En la Fig. 3.2, cuyo sistema es CO_2 (1) +

n-hexadecano (2), las fases L_1 y V se encuentran en el punto crítico terminal CEP. Por otro lado, para el caso del sistema CO_2 (1) + n-decano (2), el gráfico análogo (ver Fig. 7A en la ref. [46]) indica que las fases que se encuentran en el punto crítico terminal son las fases L_1 y L_2 .

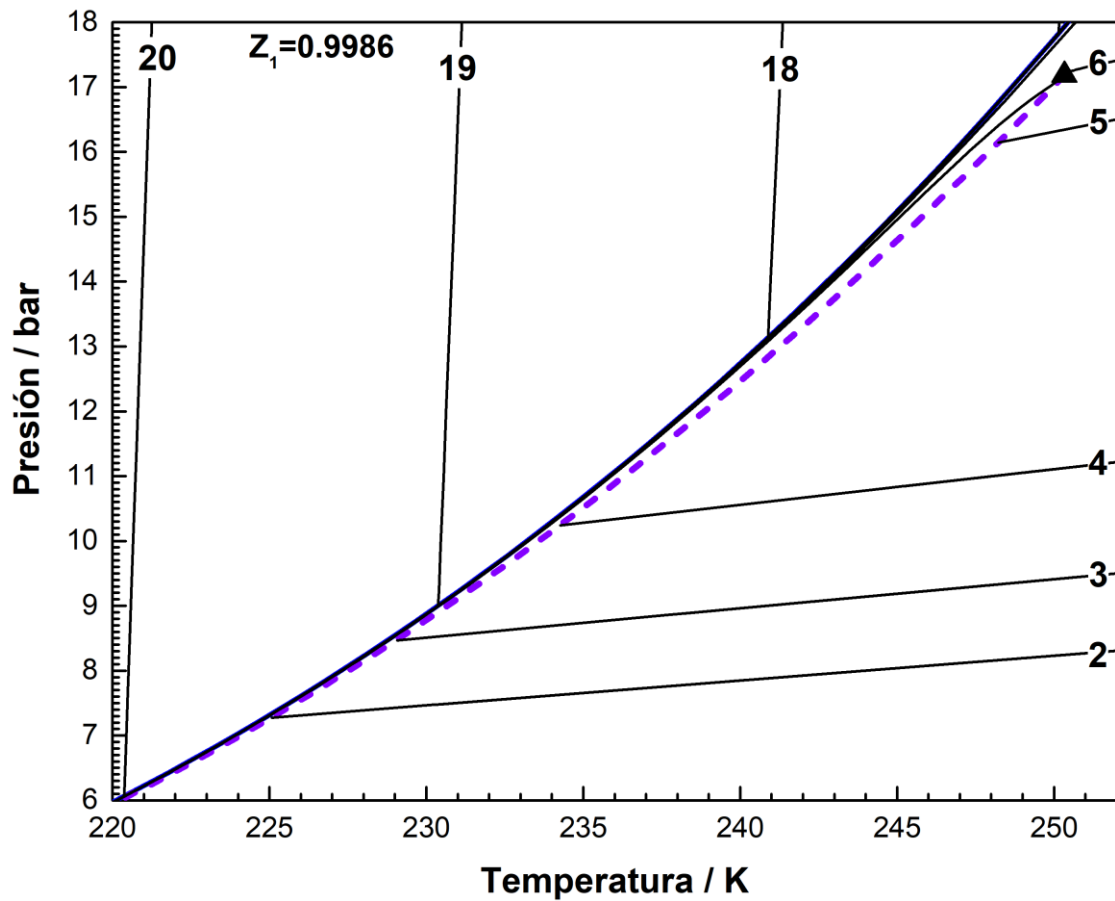


Figura 3.9 (b). Zoom de la Fig. 3.9 (a) en rangos de bajas presiones y bajas temperaturas.

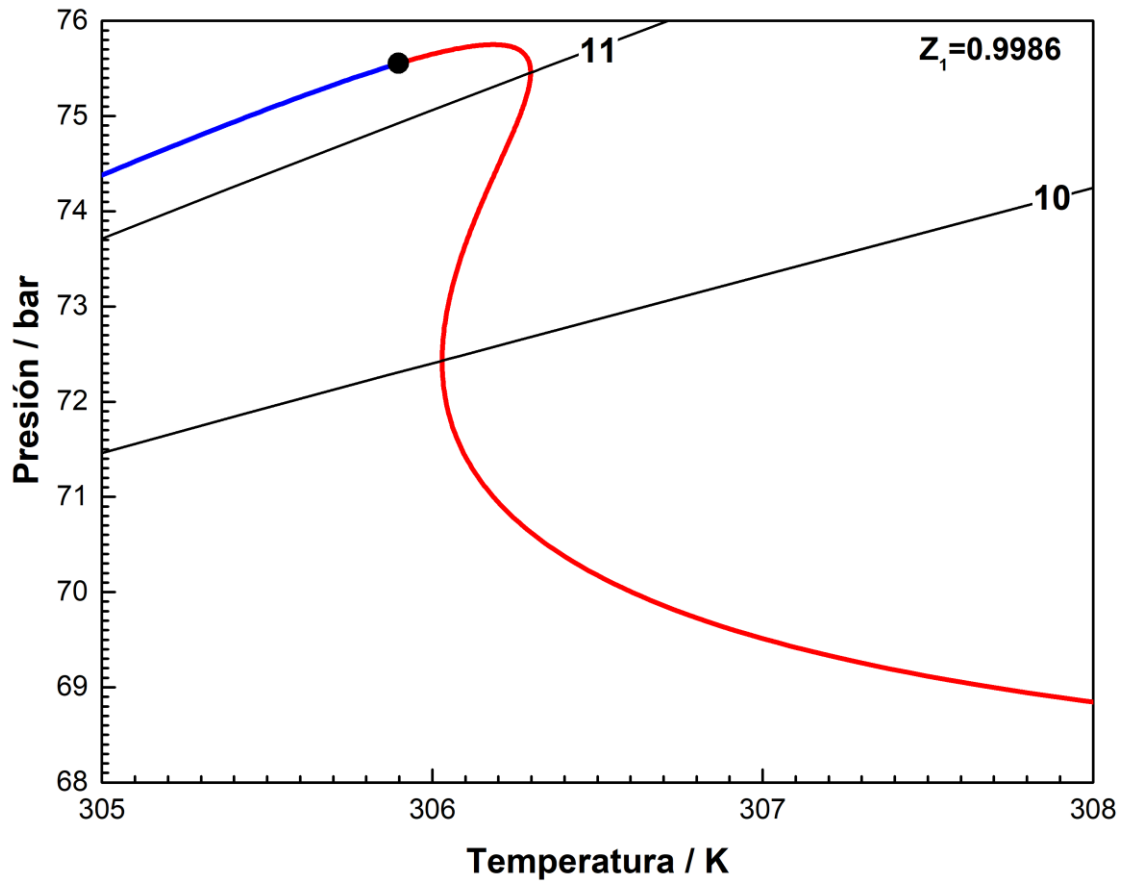


Figura 3.9 (c). Zoom de la Fig. 3.9 (a) en el rango de altas presiones.

Debido a la alta concentración de CO_2 en la Fig. 3.9 (a), la curva azul de puntos de burbuja es muy cercana a la curva de equilibrio líquido-vapor para el CO_2 (no mostrada) dada por el modelo.

La Fig. 3.9 (a) incluye 22 isocoras computadas con el algoritmo propuesto, las cuales están numeradas en orden creciente de densidad molar global. Las densidades molares globales y los volúmenes molares globales de las isocoras son reportados en la Tabla 3.1. En esta tabla también se indican las coordenadas de P y T del punto donde cada isocora encuentra a la B-PE.

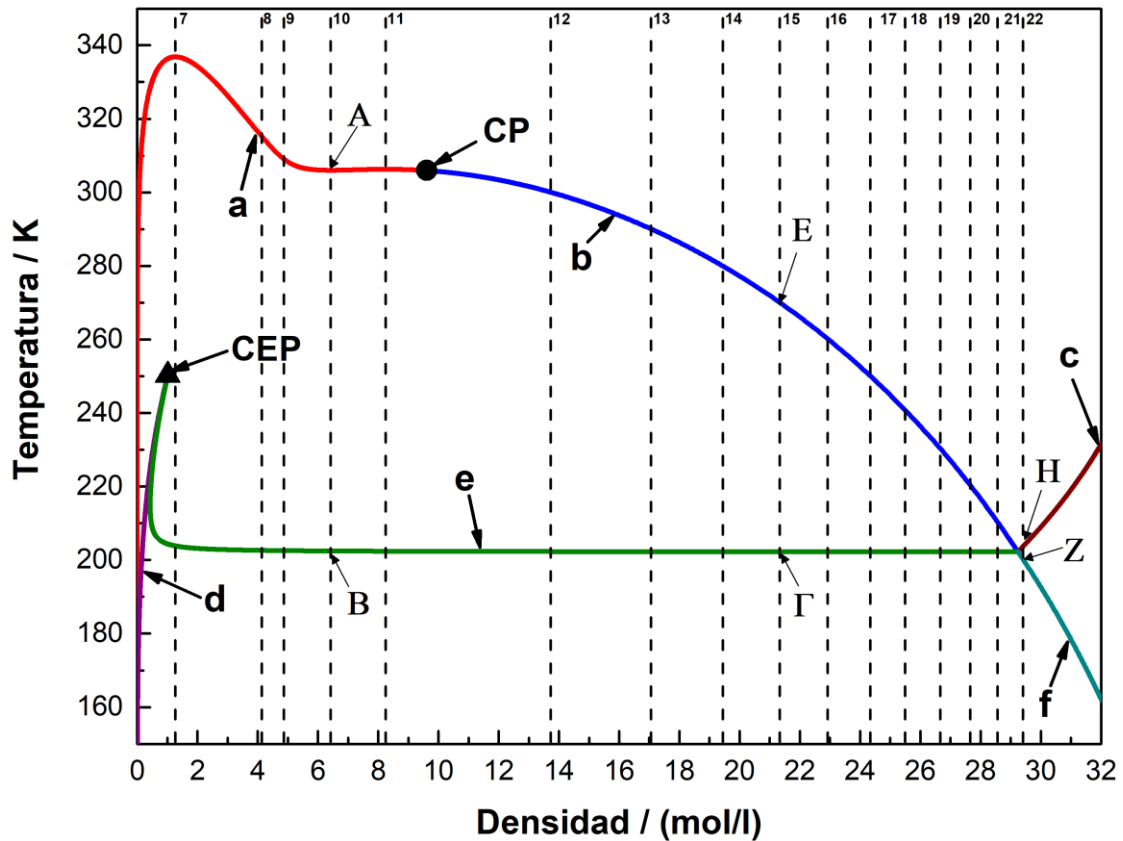


Figura 3.10. Proyección temperatura – densidad global del mapa de isocoras calculado para el sistema CO_2 (1) + n-decano (2) de composición global $z_1 = 0.9986$ (fracción molar). Curvas ‘a’, ‘b’ y ‘c’. Temperatura vs. densidad de la fase mayoritaria (ρ_{MP}) a lo largo de la envolvente de fases de $z_1 = 0.9986$ (Fig. 3.9 (a)). Curva ‘a’: puntos de rocío. Curva ‘b’: puntos de burbuja. Curva ‘c’: puntos de niebla (L_1L_2). Curvas ‘d’, ‘e’ y ‘f’: temperatura de los puntos clave LLV como una función de la densidad global a fracción molar global $z_1 = 0.9986$. Tipos de segmentos IC bifásicos: curva ‘d’: L_1V . Curva ‘e’: L_2V . Curva ‘f’: L_1L_2 . ●: Punto crítico. ▲: Punto crítico terminal (CEP) de la curva LLV. Las líneas de guiones verticales corresponden a diferentes isocoras de $z_1 = 0.9986$. Sus valores de densidades globales son los mismos que los de la Fig. 3.9 (a) (ver Tabla 3.1 para los valores de ρ_g). Se indican los puntos de intersección entre las curvas ‘a’, ‘b’, ‘c’, ‘d’, ‘e’ ó ‘f’ y algunas de las líneas verticales con valores de ρ_g especificados (por ejemplo, los puntos A y B para la IC ‘10’). Modelo: EdE RK-PR con reglas de mezclado cúbicas y valores de parámetros de [14].

Tabla 3.1. Volumen molar global y densidad global para las isocoras computadas para el sistema CO₂ (1) + n-decano (2) con composición global $z_1 = 0.9986$. También se indican las coordenadas de presión y temperatura del punto donde cada isocora encuentra a la B-PE de $z_1 = 0.9986$. Ver Figs. 3.9 (a), 3.10 y 3.11.

Isocora	Volumen molar global ($\tilde{v}_g, l/mol$)	Densidad molar global ($\rho_g, mol/l$)	Temperatura de transición de fase* (K)	Presión de transición de fase* (bar)
1	15.287159	0.065414	300.993	1.62264
2	2.320000	0.431034	328.522	11.21871
3	2.001924	0.499519	330.330	12.98248
4	1.662145	0.601632	332.403	15.57426
5	1.053490	0.949225	336.067	23.99985
6 (CEP)	0.985792	1.014413	336.374	25.50558
7	0.789867	1.266036	336.848	31.08303
8	0.241529	4.140289	315.229	66.67401
9	0.205373	4.869189	309.094	68.45586
10	0.155784	6.419144	306.029	72.43033
11	0.121272	8.245927	306.297	75.45439
12	0.072850	13.726836	300.055	66.97776
13	0.058619	17.059315	290.062	53.24611
14	0.051450	19.436346	280.015	41.59392
15	0.046895	21.324235	270.113	32.05547
16	0.043632	22.918959	260.243	24.25557
17	0.041093	24.335045	250.150	17.83051
18	0.039236	25.486798	240.888	13.13602
19	0.037516	26.655294	230.381	9.004526
20	0.036160	27.654867	220.369	6.062729
21	0.035008	28.564899	210.305	3.909126
22	0.034003	29.409170	203.715	64.33793

La Fig. 3.10 es el mapa de isocoras para $z_1 = 0.9986$, es decir, a la composición global 'z' de la isopleta de la Fig. 3.9 (a). Las tres curvas 'a', 'b' y 'c' fueron obtenidas directamente a partir de la envolvente de fases previamente calculada y proporcionan puntos clave bifásicos de la IC. Se observan tres curvas ('a', 'b', 'c') en lugar de dos

curvas ('a', 'b') como las de la Fig. 3.3, debido a que la B-PE de la Fig. 3.9 (a) tiene tres segmentos en lugar de los dos segmentos de la B-PE de la Fig. 3.1. Las curvas 'd', 'e' y 'f' en la Fig. 3.10 proporcionan puntos clave LLV de las ICs. El punto en el cual las curvas 'b', 'c', 'e' y 'f' se encuentran en la Fig. 3.10 es el punto LLV τ indicado en la Fig. 3.9 (a).

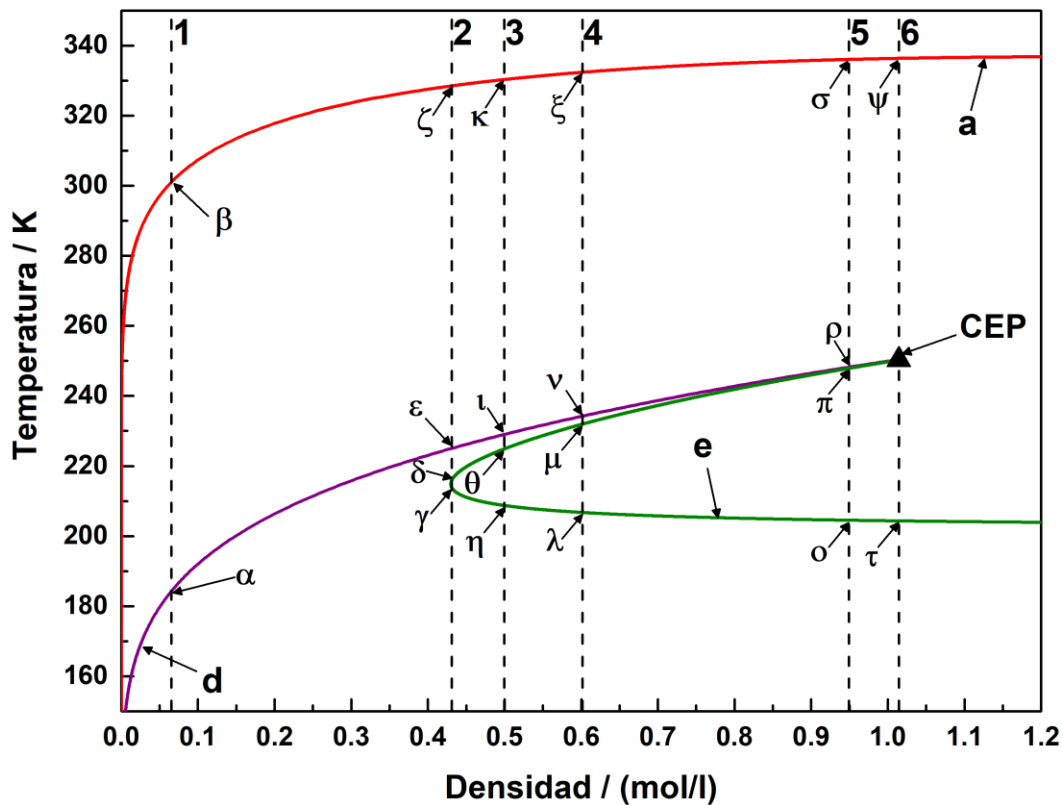


Figura 3.11. Proyección temperatura – densidad global del mapa de isocoras calculado para el sistema CO_2 (1) + n-decano (2) de composición global $z_1 = 0.9986$ (fracción molar). Este gráfico es un zoom del eje de la abscisa de la Fig. 3.10 enfocado en el rango de baja densidad. Se indican seis isocoras de $z_1 = 0.9986$ y de baja densidad global con líneas de guiones verticales junto con sus puntos de intersección con las curvas 'a', 'd' o 'e'. Los valores de densidad global de las isocoras son los mismos que los de la Fig. 3.9 (a) (ver Tabla 3.1 para los valores de ρ_g . Modelo: EdE RK-PR con reglas de mezclado cúbicas y valores de parámetros de [14].

La Fig. 3.11 es como la Fig. 3.10 pero en el rango de densidad molar global baja (bajas densidades). En las Figs. 3.10 y 3.11 se pueden leer las densidades de las 22 isocoras graficadas en la Fig. 3.9 (a) (líneas verticales de guiones de densidad constante). El

Apéndice A, y también el Apéndice E, presenta información detallada sobre isocoras calculadas para el sistema CO₂ (1) + n-decano (2) a $z_1 = 0.9986$. La complejidad del mapa de isocoras para $z_1 = 0.9986$ que se observa en el rango de densidad global que va desde aproximadamente la de la IC ‘2’ a la de la IC ‘6’ implica que las correspondientes ICs tendrán un comportamiento cualitativo más complejo que los presentados hasta este punto.

La Fig. 3.12 muestra la relación $R_{HOM/HET} = \left\{ \frac{([dP/dT]_{\bar{v},z_1})_{HOM}}{([dP/dT]_{\bar{v},z_1})_{HET}} \right\}_{PE}$ vs. temperatura de transición homogeneidad – heterogeneidad de la isocora para el sistema CO₂ (1) + n-decano (2) con composición global $z_1 = 0.9986$. La relación de derivadas computada para la curva de puntos de rocío se muestra con color rojo mientras que la relación de derivadas calculada para la curva de puntos de burbuja se muestra con color azul. La Fig. 3.12 indica que la relación de derivadas es igual a uno en tres valores diferentes de temperatura. Tales valores de temperatura resultan ser los de los tres extremos locales en temperatura de la curva de puntos de rocío en la Fig. 3.9 (a). Uno de los extremos es el punto de intersección de la IC ‘7’ y la curva roja en la Fig. 3.9 (a). Los otros dos extremos son vistos en los puntos de intersección de las ICs ‘10’ y ‘11’ con la curva roja en la Fig. 3.9 (c), la cual es un zoom de la Fig. 3.9 (a) en el rango de alta presión. La existencia de tres extremos locales en la curva de puntos de rocío implica un doble comportamiento retrógrado para la composición global $z_1 = 0.9986$. Las isocoras que contienen estos puntos no muestran una discontinuidad en la pendiente cuando se pasa de la región heterogénea a la región homogénea. Así la isopleta de la Fig. 3.9 (a) presenta “colinearidad isocórica” [47,79,80] en tres instancias a lo largo de la curva roja de puntos de rocío. Para las ICs a lo largo de la curva de puntos de rocío en la Fig. 3.9 (a), a bajas presiones, la pendiente de las ICs en la región homogénea (SHom) es menor que la pendiente de las ICs en la región heterogénea (SHet) (Fig.

3.12). Luego, $SHom$ supera a $SHet$ ($SHom > SHet$) después de pasar el cricondenterm. Posteriormente, en un rango de temperatura estrecho (Fig. 3.12), nuevamente $SHom < SHet$, y finalmente, también en un rango estrecho de temperatura, $SHom$ supera nuevamente a $SHet$ a lo largo de la curva de puntos de rocío hasta que el punto crítico es alcanzado.

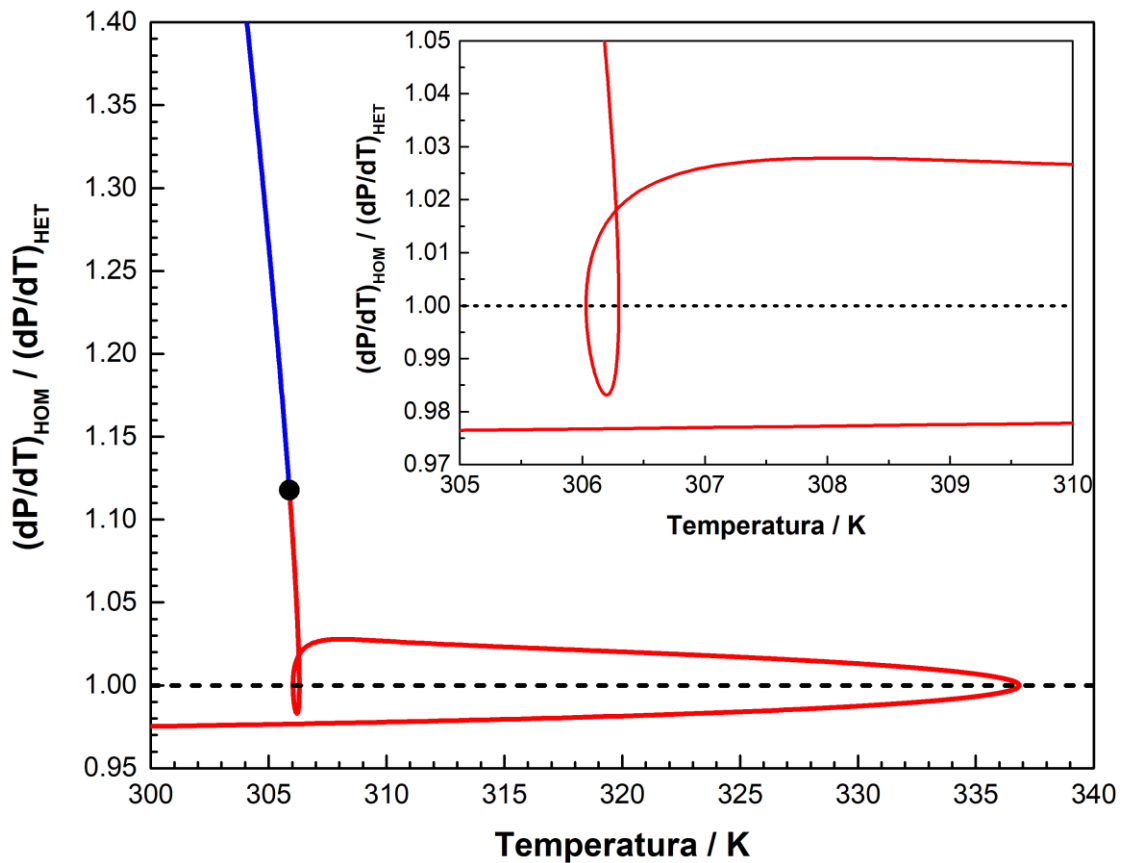


Figura 3.12. Cambio de pendiente en el punto de transición homogeneidad-heterogeneidad de las isocoras como una función de la temperatura, para la isopleta del sistema CO_2 (1) + n-decano (2) de composición global $z_1 = 0.9986$: relación $\left\{ \left([dP/dT]_{\tilde{v}, z_1} \right)_{HOM} / \left([dP/dT]_{\tilde{v}, z_1} \right)_{HET} \right\}_{PE}$ vs. temperatura de transición homogeneidad-heterogeneidad. La curva roja en esta figura corresponde al segmento de puntos de rocío de la B-PE, es decir, a la curva roja en la Fig. 3.9 (a). La curva azul en esta figura corresponde al segmento de puntos de burbuja de la B-PE, es decir, a la curva azul en la Fig. 3.9 (a). Modelo: EdE RK-PR con reglas de mezclado cúbicas y valores de parámetros de [14].

3.4.3. Efecto del coeficiente de expansión térmica del material sólido de la celda de equilibrio en el cálculo de curvas isopléticas - (cuasi) isocóricas

Los materiales sólidos, a partir de los cuales se construyen las celdas de equilibrio usadas en un experimento isocórico, están sujetos a condiciones de expansión térmica cuando la temperatura se incrementa, como sucede con la temperatura a lo largo de una isocora. Esto implica que el volumen interno de la celda, es decir, el volumen disponible para las fases fluidas, cambie con la temperatura. Para una dada cantidad de una mezcla de composición conocida cargada en la celda, el cambio del volumen interno con la temperatura implica un cambio del volumen molar global \tilde{v} con la temperatura. Por lo tanto, los datos experimentales “isocóricos” obtenidos en el rango de temperatura para el cual un único valor de \tilde{v} es reportado, sensu stricto, no son datos isocóricos. El nivel de inconsistencia entre la presión y el único valor de \tilde{v} reportados depende de muchas variables, tales como los valores de los coeficientes de expansión térmica de los materiales sólidos de los cuales está construida la celda de equilibrio, el rango de temperatura cubierto, la naturaleza del equilibrio a una dada temperatura (presencia versus ausencia de una fase vapor), etc. En este capítulo se estudió también el efecto, sobre las variables computadas, de la sensibilidad del volumen molar global de la IC a la temperatura, originado en la expansión térmica de la celda de equilibrio. Tal estudio se incluye en el Apéndice B. Este Apéndice también incluye una breve discusión sobre la consideración de los efectos simultáneos de la temperatura y de la presión sobre el volumen interno de la celda.

3.5. Conclusiones

En este capítulo se presentó un método para el cómputo y análisis de hipercurvas de equilibrio de fases fluidas binarias isopléticas isocóricas (isocoras, IC). Se explota la información de las isopletas binarias (B-IP) computadas previamente, las cuales están

constituidas por envolventes de fases fluidas binarias (B-PE) y por líneas trifásicas binarias (B-3PL). Tal información se emplea para:

1. Generar mapas de isocoras a composición global especificada (por ejemplo, Figs. 3.3 y 3.10). Tales mapas hacen posible:

- 1.1. determinar y visualizar de rápidamente:

- 1.1.1. el número y la condición de fases de los segmentos que componen a una isocora específica; y

- 1.1.2. el número y la condición de fases de los puntos de transición (puntos clave) donde se encuentran pares de segmentos IC.

- 1.2. Inicializar el cómputo de segmentos IC monofásicos y bifásicos.

2. generar diagramas (por ejemplo, Figs. 3.8 y 3.12) que proveen, a composición global especificada, el grado de discontinuidad, en el plano P vs. T , de la pendiente de una IC en el punto donde la IC encuentra a la envolvente de fases.

3. computar las cantidades relativas de las fases a lo largo de segmentos LLV de una IC.

Se destaca que el método hace posible la detección rápida del número, tipo y condición de fases de los segmentos que componen a una dada isocora. Con fines ilustrativos, se seleccionaron dos sistemas diferentes, $\text{CO}_2 + \text{n-hexadecano}$ y $\text{CO}_2 + \text{n-decano}$, cada uno de composición global especificada, y se computaron isocoras de variada complejidad. Tal complejidad puede incluir criticidad en el punto de transición entre dos segmentos de una IC (ver, por ejemplo, la Fig. E.5), multiplicidad de segmentos de IC LLV a composición global y volumen global dados (ver, por ejemplo, Fig. E.2) y multiplicidad, a composición global especificada, de isocoras presentando colinearidad isocórica, es

decir, continuidad de la pendiente de la IC en el plano P vs. T en la envolvente de fases (por ejemplo, Fig. 3.12).

Los métodos de continuación numérica usados para el cómputo de los segmentos bifásicos y monofásico isocóricos individuales han mostrado ser robustos.

Se llevó a cabo un análisis simplificado de la influencia, sobre el comportamiento de las isocoras, de la dependencia con respecto a la temperatura (debido a la no nula expansividad de los materiales sólidos) del volumen interno (disponible para el sistema fluido) de la celda de equilibrio usada para los experimentos “isocóricos”. Esta variación del volumen interno da lugar a cuasi isocoras en lugar de isocoras. Se observó que la dependencia con respecto a la temperatura del volumen molar global del sistema fluido puede tener una influencia significativa sobre, por ejemplo, segmentos isocóricos de tipo líquido-líquido.

Además, se discutió brevemente la influencia, en el sistema cuasi isocórico, de los efectos simultáneos de la temperatura y de la presión sobre el volumen interno de la celda.

El algoritmo propuesto para el cómputo de isocoras podría ser usado por investigadores que emplean el método isocórico para obtener datos experimentales sobre el comportamiento PVT y de fases de sistemas binarios. El algoritmo puede ser empleado para facilitar la interpretación de los datos experimentales observados, especialmente para comprender la evolución del comportamiento isocórico bajo condiciones cambiantes. También puede ser usado como ayuda en el ajuste de parámetros de modelos termodinámicos, no sólo a partir de datos de saturación sino también a partir de comportamiento PVT bajo condiciones de homogeneidad y heterogeneidad. La reproducción del comportamiento isocórico de sistemas binarios y multicomponente en amplios rangos de condiciones, es una severa prueba para modelos termodinámicos.

NOMENCLATURA

Abreviaturas

B-3PL	Línea trifásica binaria (Binary Three-Phase Line)
B-IP	Isopleta binaria (Binary Isopleth)
B-PE	Envolvente de fases binaria (Binary Phase Envelope)
CEP	Punto crítico terminal (Critical End Point)
CMRs	Reglas de mezclado cúbicas (Cubic Mixing Rules)
CP	Punto crítico (Critical Point)
EdE	Ecuación de estado
FF	Fluido – fluido
H	Homogéneo
HET	Heterogéneo
HOM	Homogéneo
HS	Espacio hueco (Hollow Space)
IC	Isocora
IP	Isopleta
KP	Punto clave (Key Point)
L	Longitud de la celda
L1	Fase líquida ‘1’
L1L2	Líquido 1 – líquido 2
L1V	Líquido 1 – vapor
L2	Líquido 2
L2V	Líquido 2 – vapor
LL	Líquido – líquido
LLV	Líquido – líquido – vapor
LV	Líquido – vapor
MCN	Método de continuación numérica
P	Presión absoluta
PVT	Presión – temperatura – volumen
q-IC	Cuasi isocora
R	Radio externo de la celda
r	Radio interno de la celda
SHET	Pendiente de la isocora en la región heterogénea

SHOM	Pendiente de la isocora en la región homogénea
T	Temperatura absoluta
TP	Temperatura – Presión
TV	Temperatura – Volumen
V	Volumen total
V	Fase vapor

Símbolos

n^T	Número de moles total
n_y	Número de moles de la fase y
T_{CEP}	Temperatura del punto crítico terminal
T_0	Temperatura de referencia
x_1	Fracción molar del componente ‘1’ en la fase ‘x’
$x_{1,L1}$	Fracción molar del componente ‘1’ en la fase líquida ‘1’
$x_{1,L2}$	Fracción molar del componente ‘1’ en la fase líquida ‘2’
y_1	Fracción molar del componente ‘1’ en la fase vapor
\mathbf{z}	Vector fracciones molares globales
z_1	Fracción molar global del componente ‘1’

Letras griegas

α_S	Coefficiente de expansión térmica lineal del material sólido
ρ_{CEP}	Densidad molar global en el punto crítico terminal
ρ_g	Densidad molar global
ρ_{MP}	Densidad de la fase mayoritaria en un punto de la B-PE
$\rho_{S_{L1L2}}$	Densidad global del sistema heterogéneo líquido ‘1’ – líquido ‘2’
$\rho_{S_{L1V}}$	Densidad global del sistema heterogéneo ‘1’ – vapor
$\rho_{S_{L2V}}$	Densidad global del sistema heterogéneo ‘2’ – vapor
ρ_0	Densidad molar global a una temperatura conocida (T_0)
\tilde{v}	Volumen molar global
\tilde{v}_{IC}	Volumen molar global de la isocora
\tilde{v}_{L1}	Volumen molar de la fase líquida ‘1’
\tilde{v}_{L2}	Volumen molar de la fase líquida ‘2’

\tilde{v}_{qIC}	Volumen molar global de la “cuasi isocora”
\tilde{v}_V	Volumen molar de la fase vapor
\tilde{v}_x	Volumen molar de la fase ‘x’
\tilde{v}_y	Volumen molar de la fase ‘y’
\tilde{v}_0	Volumen molar global a una temperatura conocida (T_0)
Φ_{L1}	Fracción molar de la fase líquida ‘1’
Φ_{L2}	Fracción molar de la fase líquida ‘2’
Φ_V	Fracción molar de la fase vapor
Φ_y	Fracción molar de la fase ‘y’
ψ_{L1}	Fracción volumétrica de la fase líquida ‘1’
ψ_{L2}	Fracción volumétrica de la fase líquida ‘2’
ψ_V	Fracción volumétrica de la fase vapor

CAPÍTULO 4

RELACIÓN ENTRE ISOPLETAS, LÍNEAS TRIFÁSICAS Y LÍNEAS BIFÁSICAS DE FRACCIÓN DE FASE CONSTANTE PARA SISTEMAS BINARIOS

4.1. Introducción

Cuando se trabaja con modelos del tipo de ecuaciones de estado (EdE), es posible computar, para sistemas binarios no reactivos, líneas de equilibrio de fases fluidas univariantes [líneas críticas y líneas de equilibrio líquido-líquido-vapor (LLV)] antes de calcular secciones específicas de superficies termodinámicas, tales como, isotermas, isobaras o isopletas (IPs, por sus siglas en inglés: Isopleth). Una isopleta está definida por una composición global establecida \mathbf{z} , y está constituida por una envolvente de fases (PE, por sus siglas en inglés: Phase Envelope), por una región heterogénea (HR, por sus siglas en inglés Heterogeneous Region) y por una región homogénea. La PE está constituida, generalmente, por curvas de puntos de rocío, curvas de puntos de burbuja y curvas de puntos de niebla (equilibrio líquido-líquido). La HR de una IP está caracterizada por segmentos adecuados de línea/s LLV, y por líneas bifásicas de, por ejemplo, fracción molar de fase constante. En particular, las curvas LLV ya computadas aportan información valiosa para el posterior cómputo de la IP de composición global especificada, \mathbf{z} . En este caso, es necesario disponer de un criterio que permita detectar los segmentos de la/s curva/s LLV que formarán parte de la HR de la IP a ser computada. Uno de tales criterios es el propuesto en este capítulo. No es conveniente que el criterio esté basado en la consideración simultánea de las tres fases en equilibrio LLV. Esto se debe a que un equilibrio LLV de un sistema binario es un estado indiferente compatible con un número infinito de situaciones, por ejemplo, con un número infinito de valores de densidades globales para el sistema heterogéneo. El criterio aquí propuesto, está basado en el hecho de que sólo dos

curvas bifásicas de fracción de fase constante pueden encontrarse en un dado punto de una curva LLV. El criterio es establecido en términos de un sistema de ecuaciones que surge a partir del principio de conservación de la materia y cuya solución, aplicada a un set continuo de puntos trifásicos, hace posible identificar los segmentos de la/s curvas/s LLV que deben aparecer en la HR de una dada IP. Tal solución matemática permite detectar también, todos los puntos que son puntos terminales de los segmentos que constituyen a una línea bifásica de fracción molar de fase constante. Además, el método propuesto detecta automáticamente los puntos LLV que estarán localizados sobre la PE de una IP. Tales puntos son llamados puntos de doble saturación, debido a la presencia de dos fases incipientes en equilibrio con una fase mayoritaria.

4.2. *Isopleta binaria (B-IP)*

Una isopleta binaria (B-IP, por sus siglas en inglés: Binary Isopleth) está definida por una composición global \mathbf{z} especificada y básicamente está formada por una envolvente de fases (PE), una o más curvas trifásicas, o segmentos de tales curvas (curvas LLV) y por otros tipos de líneas auxiliares que caracterizan la región homogénea y heterogénea para la composición global \mathbf{z} especificada (por ejemplo, isocoras). La PE es una curva bifásica y es la frontera entre la homogeneidad y la heterogeneidad. En cada punto de una PE existe un equilibrio entre una fase mayoritaria de composición \mathbf{z} y una fase incipiente (de tamaño infinitesimal) cuya composición, en general, es diferente de \mathbf{z} . La composición global \mathbf{z} se mantiene constante a lo largo de toda la PE, no así la composición de la fase incipiente la cual varía punto a punto a lo largo de la PE.

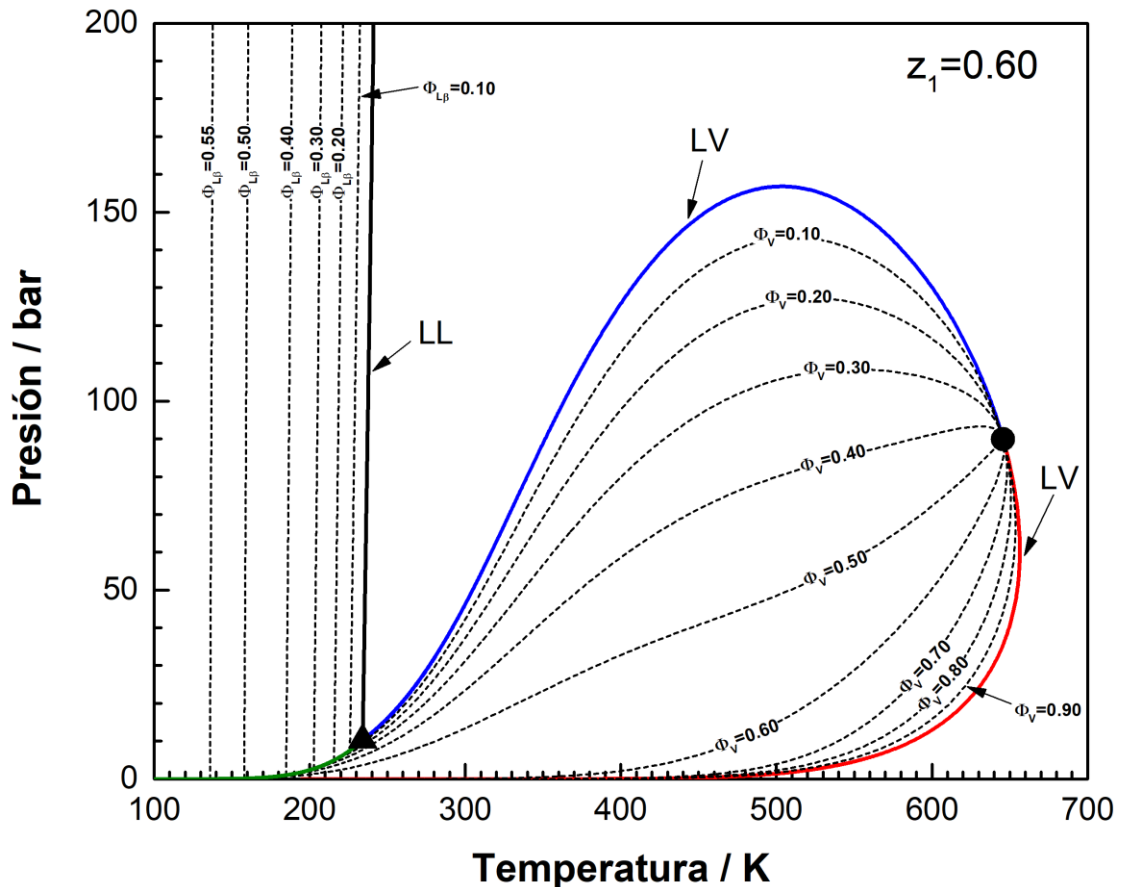


Figura 4.1. Isopleta computada para el sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2) con $z_1 = 0.60$. Curva roja: Puntos de rocío (LV). Curva azul: Puntos de burbuja (LV). Curva negra: puntos de niebla (LL). Curva verde: curva LLV (trifásica). -----: C Φ 2PLs. ●: Punto crítico. ▲: punto de doble saturación. Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

La Fig. 4.1 muestra la B-IP para el sistema binario CO₂ (1) + n-tetradecano (2) para una fracción molar global de CO₂ de $z_1 = 0.60$. La B-IP fue computada utilizando la ecuación de estado PR (EdE PR) acoplada a reglas de mezclado cuadráticas (QMRs, por sus siglas en inglés: Quadratic Mixing Rules) y con parámetros de interacción $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$. En la Fig. 4.1, la curva roja corresponde a puntos de rocío (LV, equilibrio líquido-vapor), la curva azul corresponde a puntos de burbuja (LV, equilibrio líquido-vapor), y la curva negra es una curva de puntos de niebla (LL, equilibrio líquido-líquido). Finalmente, la curva verde es el segmento de la curva trifásica compatible con la fracción molar global $z_1 = 0.60$ (LLV, equilibrio líquido-líquido-vapor). También se

incluyen, en la Figura 4.1, el punto crítico y el punto trifásico (punto de doble saturación) de la mezcla binaria para la composición molar global especificada. Esta isopleta fue computada usando los algoritmos de la referencia [74].

4.3. Líneas bifásicas de fracción molar de fase constante a composición global especificada (CΦ2PL)

La CΦ2PL (Constant Phase Fraction Two-Phase Line) es una curva de equilibrio fluido-fluido a composición global \mathbf{z} y fracción molar de una fase Φ_i (i =fase fluida) especificadas. En efecto, la fracción de fase es una variable relacionada a este objeto termodinámico, así como la composición global \mathbf{z} [81]. Ejemplos de CΦ2PL son las curvas de guiones negros mostradas en la Fig. 4.1 para fracciones molares de fase vapor Φ_V variando desde cero a uno y para fracciones molares de fase líquida (líquido liviano en equilibrio con otro líquido) $\Phi_{L\beta}$ variando entre cero y 0.55. La CΦ2PL tiene, en términos generales, un segmento de PE como caso límite. Esto sucede cuando la fracción de una de las fases es cero o uno. Ejemplos de tales casos límites son los segmentos etiquetados como LV (puntos de rocío o burbuja) y LL (puntos de niebla) en la Fig. 4.1.

4.4. Selección de segmentos de líneas LLV compatibles con una dada composición global \mathbf{z} especificada

En esta sección se presenta un criterio para detectar los segmentos de la/s curva/s LLV que forman parte de la HR de una B-IP de composición global \mathbf{z} especificada. El criterio se establece en términos de un sistema de ecuaciones correspondiente a restricciones de balances de materia cuya solución hace posible identificar los segmentos de la/s curva/s LLV que deben aparecer en la HR de la B-IP de composición global especificada. Además, este método detecta automáticamente puntos de doble saturación, es decir,

puntos de la PE con presencia de dos fases incipientes. El método también detecta todos los puntos LLV que son puntos terminales de los segmentos que constituyen a una C Φ 2PL.

Sea el caso en el cual se está estudiando una mezcla binaria y ya se ha calculado su mapa característico de equilibrio de fases (B-CM, por sus siglas en inglés: Binary Characteristic Map), el cual está compuesto por todas las líneas univariantes del sistema: líneas de presión de vapor de compuestos puros, líneas críticas y líneas LLV. Por simplicidad, se asume que se ha obtenido una única línea univariante LLV para este sistema de estudio. Luego se selecciona una composición global \mathbf{z} para la cual se desea computar la correspondiente B-IP. Ahora, se quiere determinar si la línea LLV completa o una parte de ella aparecerá en la HR de la B-IP.

Asimismo, a partir de un dado punto trifásico de la línea LLV, compatible con la B-IP, se originarán un par de C Φ 2PL de composición global \mathbf{z} teniendo diferentes valores de fracción molar de fase Φ_i . También, se desea determinar tales valores de Φ_i y establecer la naturaleza (líquido-líquido, LL o líquido-vapor, LV) de cada uno de los segmentos de las C Φ 2PLs de composición global \mathbf{z} que se encuentran en un dado punto LLV. Cuando una C Φ 2PL se aproxima a un punto LLV, las composiciones de las fases tienden a las composiciones de dos (de las tres) de las fases del punto LLV. Cuando una C Φ 2PL encuentra, estrictamente, a la línea LLV, entonces, una tercera fase (incipiente) aparece, cuya composición generalmente difiere de aquellas de las otras dos fases.

La Fig. 4.2 muestra la proyección temperatura vs. fracción molar del B-CM computado para el sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2). Más detalles sobre la Fig. 4.2 serán dados en la Sección 4.6 (Resultados y discusión). Una fracción molar global del componente 1, $z_1 = 0.84$ es indicada como una línea vertical de guiones negra en la Fig.

4.2. Un punto LLV específico, el cual se denomina punto ψ , es indicado en la Fig. 4.2. Las coordenadas del punto LLV ψ son: $T_\psi = 280\text{ K}$, $x_{1,L\alpha} = 0.817749$, $x_{1,L\beta} = 0.97359$ y $y_1 = 0.99999$, donde $x_{1,L\alpha}$, $x_{1,L\beta}$ y y_1 son las fracciones molares de CO_2 en las fases líquido α (L_α), líquido β (L_β) y vapor (V), respectivamente, las cuales son fases en equilibrio LLV a la temperatura T_ψ . Con respecto a las fases líquidas involucradas en el equilibrio LLV, el líquido L_α es el más pobre en CO_2 y el líquido L_β es el más rico en CO_2 .

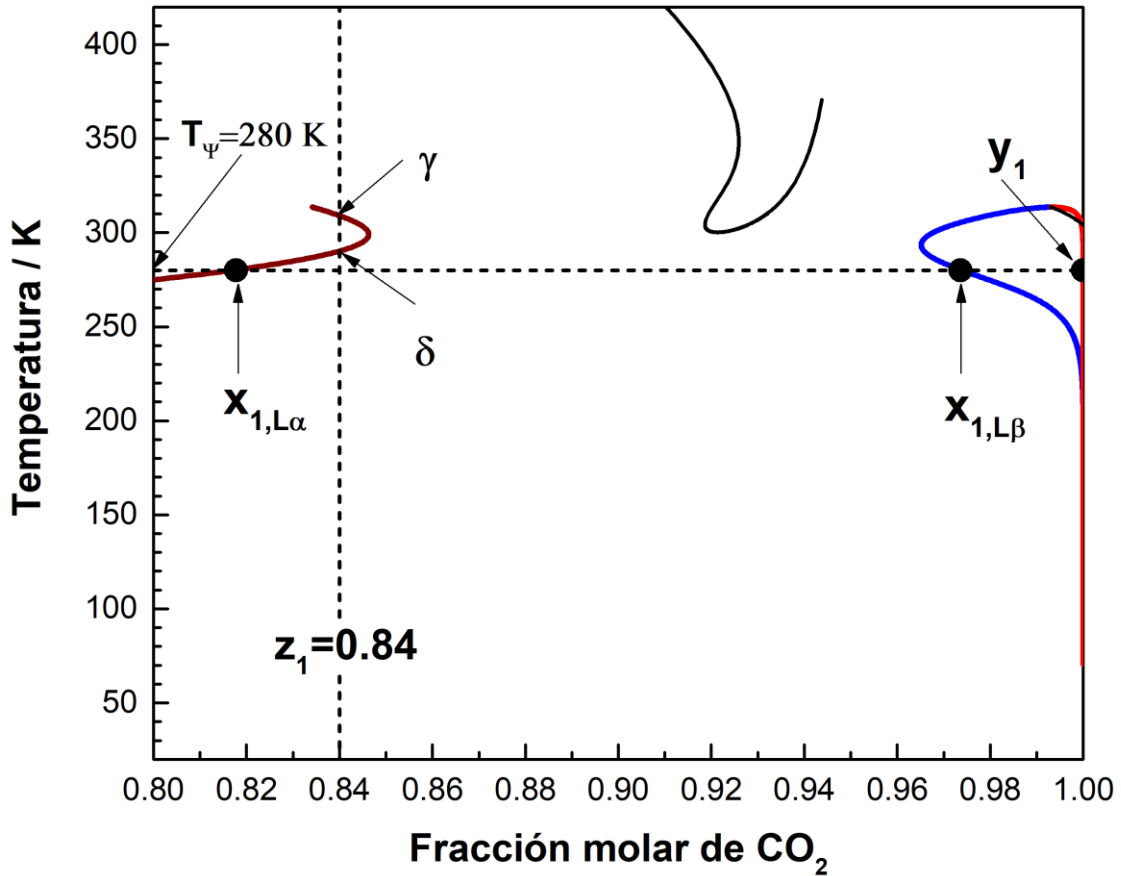


Figura 4.2. Proyección temperatura – fracción molar del diagrama global de equilibrio de fases computado para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2). Curva azul: fase líquida rica en CO_2 (líquido β , L_β). Curva marrón: fase líquida rica en n-tetradecano (líquido α , L_α). Curva roja: fase vapor. Curvas negras: locus crítico. Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$. Las fases líquidas y la fase vapor mencionadas se encuentran en equilibrio LLV.

Hay tres posibles combinaciones de pares de fases para las tres fases del punto LLV ψ , es decir, $L_\alpha V$, $L_\beta V$ y $L_\alpha L_\beta$ las cuales corresponden a segmentos de C Φ 2PL (de potencial existencia) denominados $S_{L_\alpha V}$ ($\Phi_{V,S_{L_\alpha V},\psi} = constante$), $S_{L_\beta V}$ ($\Phi_{V,S_{L_\beta V},\psi} = constante$) y $S_{L_\alpha L_\beta}$ ($\Phi_{L_\beta,S_{L_\alpha L_\beta},\psi} = constante$).

Si se plantean balances de materia para un sistema binario bifásico constituido por la fase 'x' (x= L_α , L_β o V) de composición molar x y por la fase 'y' (y= L_α , L_β o V) de composición molar y , para la composición global especificada z , entonces es posible formular el siguiente sistema de ecuaciones:

$$z_1 = \Phi_x \cdot x_1 + \Phi_y \cdot y_1 \quad (4.1.1)$$

$$1 = \Phi_x + \Phi_y \quad (4.1.2)$$

donde Φ_x es la fracción molar de la fase 'x', Φ_y es la fracción molar de la fase 'y', x_1 es la fracción molar del componente 1 en la fase 'x', y_1 es la fracción molar del componente 1 en la fase 'y', y z_1 es la fracción molar global del componente 1. La Ec. (4.1.1) es el balance de materia para el componente 1 y la ecuación (4.1.2) es el balance de materia global para el sistema bifásico. La resolución del sistema de Ecs. (4.1) para Φ_x y Φ_y es la siguiente:

$$\Phi_x = \frac{z_1 - y_1}{x_1 - y_1} \quad (4.2.1)$$

$$\Phi_y = \frac{z_1 - x_1}{y_1 - x_1} \quad (4.2.2)$$

En la Tabla 4.1 se indican el punto LLV ψ y las fracciones molares de fase (calculadas con las Ecs. (4.2.1) y (4.2.2)) cuando se consideran las tres posibles combinaciones de pares de fases para las tres fases del punto LLV ψ .

Si se imponen las restricciones de conservación de masa al segmento $S_{L_\alpha V}$ cuando está por encontrar al punto LLV ψ se obtiene $0 < \Phi_{L_\alpha, S_{L_\alpha V}, \psi} < 1$ y $0 < \Phi_{V, S_{L_\alpha V}, \psi} < 1$ (ver Tabla 4.1). Para este caso, se satisface el principio de conservación de la masa y el segmento $S_{L_\alpha V}$ efectivamente se origina en punto LLV ψ como un segmento de tipo $L_\alpha V$. Cuando se imponen las restricciones de conservación de materia al segmento $S_{L_\beta V}$ cuando está a punto de encontrar al punto LLV ψ se obtiene $\Phi_{L_\beta, S_{L_\beta V}, \psi} > 1$ y $\Phi_{V, S_{L_\beta V}, \psi} < 0$. Como $\Phi_{V, S_{L_\beta V}, \psi}$ es negativa, y además $\Phi_{L_\beta, S_{L_\beta V}, \psi} > 1$ (ver Tabla 4.1), el principio de conservación de la masa es violado y ninguna C Φ 2PL de tipo $L_\beta V$ alcanza el punto LLV ψ . En otras palabras, en el punto LLV ψ no se puede originar un segmento de una C Φ 2PL si sus dos fases (no incipientes) fueran las fases L_β y V de tal punto LLV ψ . Finalmente, cuando se aplica la conservación de la masa al segmento $S_{L_\alpha L_\beta}$ cuando está a punto de encontrar el punto LLV ψ se obtiene $0 < \Phi_{L_\alpha, S_{L_\alpha L_\beta}, \psi} < 1$ y $0 < \Phi_{L_\beta, S_{L_\alpha L_\beta}, \psi} < 1$ (ver Tabla 4.1). Es decir, se satisface la conservación de la masa y el segmento $S_{L_\alpha L_\beta}$ efectivamente se origina en el punto LLV ψ como un segmento de tipo $L_\alpha L_\beta$. El test que se ha mostrado aquí puede ser realizado para la composición global \mathbf{z} y para las tres combinaciones posibles de pares de fases de cada punto LLV previamente computado del B-CM. Para cada combinación de fases de un dado punto LLV, se obtienen un par de valores de Φ_i como se mostró en la Tabla 4.1. Luego, se pueden graficar estos pares de valores Φ_i como función de, por ejemplo, temperatura o presión (como se muestra en la Fig. 4.4), para visualizar su comportamiento. Cuando dos (de los tres) pares de valores Φ_i (cuatro valores Φ_i involucrados) son tales que cada valor Φ_i se encuentra en el rango $[0,1]$, entonces, el punto LLV testeado es compatible con la B-IP de composición global \mathbf{z} y tal punto LLV aparecerá en la región heterogénea de la B-IP, o bien en la B-PE. Cuando ningún valor de Φ_i , en el conjunto de los tres pares de valores de Φ_i ,

está en el rango $[0,1]$, entonces, el punto LLV testado no es compatible con la B-IP de composición global \mathbf{z} y por lo tanto no pertenece a la HR de la B-IP. Si el punto LLV testado es compatible con la B-IP de composición \mathbf{z} , entonces será un punto inicial (o final = terminal) de un segmento de una $C\Phi 2PL$ que tiene valores específicos de fracciones de fase. Por lo tanto, tal punto es reconocido como un punto clave (KP: Por sus siglas en inglés: Key Point) de tal segmento.

4.5. Cómputo de un segmento de una $C\Phi 2PL$ a composición global \mathbf{z} especificada

El cálculo de un punto de un segmento de una $C\Phi 2PL$ de un sistema binario a composición molar global \mathbf{z} especificada requiere resolver un set de ecuaciones que surge de imponer: (a) la uniformidad de temperatura y presión en todo el sistema bifásico, (b) la isofugacidad en las dos fases para cada componente, (c) la conservación de la masa para cada componente, y (d) la especificación de la fracción molar de fase Φ_i y del vector fracción molar global “ \mathbf{z} ” como iguales a los valores deseados. El set de ecuaciones que se formula es el siguiente:

Tabla 4.1. Identificación de CΦ2PLs que alcanzan un punto LLV particular para el sistema CO₂ + n-tetradecano (punto ψ de la Fig. 4.2). Fracción molar global de CO₂ $z_1 = 0.84$

Punto LLV ψ										
Punto LLV ψ				$S_{L_\alpha V}$		$S_{L_\beta V}$		$S_{L_\alpha L_\beta}$		
T/K	x_{1,L_α}	x_{1,L_β}	y_1	$\Phi_{L_\alpha, S_{L_\alpha V}, \psi}$	$\Phi_{V, S_{L_\alpha V}, \psi}$	$\Phi_{L_\beta, S_{L_\beta V}, \psi}$	$\Phi_{V, S_{L_\beta V}, \psi}$	$\Phi_{L_\alpha, S_{L_\alpha L_\beta}, \psi}$	$\Phi_{L_\beta, S_{L_\alpha L_\beta}, \psi}$	
280	0.817749	0.97359	0.99999	0.87791	0.122090	6.058503	-5.058503	0.142781	0.857219	

$$\begin{array}{l}
F_1 \\
F_2 \\
F_3 \\
F_4 \\
F_5 \\
F_6 \\
F_7 \\
F_8 \\
F_9 \\
F_{10} \\
F_{11} \\
F_{12}
\end{array}
=
\begin{array}{l}
P - h_{PVT}(T, x_1, x_2, \tilde{v}_x) \\
P - h_{PVT}(T, y_1, y_2, \tilde{v}_y) \\
\hat{f}_1(T, y_1, y_2, \tilde{v}_y) - \hat{f}_1(T, x_1, x_2, \tilde{v}_x) \\
\hat{f}_2(T, y_1, y_2, \tilde{v}_y) - \hat{f}_2(T, x_1, x_2, \tilde{v}_x) \\
z_1 - \Phi_x \cdot x_1 - \Phi_y \cdot y_1 \\
z_2 - \Phi_x \cdot x_2 - \Phi_y \cdot y_2 \\
x_1 + x_2 - 1 \\
y_1 + y_2 - 1 \\
z_1 - z_{1,SPEC} \\
z_2 - z_{2,SPEC} \\
\Phi_y - \Phi_{y,SPEC} \\
g_{SPEC}(T, P, x_1, x_2, y_1, y_2, \tilde{v}_x, \tilde{v}_y) - S_{SPEC}
\end{array}
= 0
\begin{array}{l}
(4.3.1) \\
(4.3.2) \\
(4.3.3) \\
(4.3.4) \\
(4.3.5) \\
(4.3.6) \\
(4.3.7) \\
(4.3.8) \\
(4.3.9) \\
(4.3.10) \\
(4.3.11) \\
(4.3.12)
\end{array}$$

donde P y T son la presión y temperatura absolutas del sistema, respectivamente, x_1 y x_2 son las fracciones molares de los componentes 1 y 2, respectivamente, en la fase fluida 'x', y_1 e y_2 son las fracciones molares de los componentes 1 y 2, respectivamente, en la fase fluida 'y', z_1 y z_2 son las fracciones molares globales de los componentes 1 y 2, respectivamente, \tilde{v}_x es el volumen molar de la fase fluida 'x', \tilde{v}_y es el volumen molar de la fase fluida 'y', Φ_x es la fracción molar de la fase 'x', y Φ_y es la fracción molar de la fase 'y'.

En las ecuaciones (4.3.1) a (4.3.4) se ha impuesto que la presión (o la temperatura) de la fase 'x' es la misma que la presión (o la temperatura) de la fase 'y'. La función h_{PVT} , la cual está dada por la EdE adoptada, establece cómo se relaciona la presión absoluta con la temperatura absoluta, el volumen molar y la composición de una fase dada. La función h_{PVT} impone, a través de la termodinámica exacta, las expresiones de las fugacidades de los componentes ($\hat{f}_i, i = 1, 2$). Las ecuaciones (4.3.3) y (4.3.4) son las

condiciones de isofugacidad para los componentes 1 y 2, respectivamente. $\hat{f}_i(T, x_1, x_2, \tilde{v}_x)$ es la fugacidad del i-ésimo ($i=1,2$) componente en la fase fluida 'x' y $\hat{f}_i(T, y_1, y_2, \tilde{v}_y)$ es la fugacidad del i-ésimo ($i=1,2$) componente en la fase fluida 'y'. Las ecuaciones (4.3.5) y (4.3.6) son las restricciones de conservación de masa para los componentes 1 y 2, respectivamente. Las ecuaciones (4.3.7) y (4.3.8) establecen que la suma de las fracciones molares de los componentes 1 y 2 debe ser igual a la unidad en las fases fluidas 'x' e 'y', respectivamente. Las ecuaciones (4.3.9) y (4.3.10) establecen que las fracciones molares globales de los componentes 1 y 2 permanecen constantes e iguales a los valores especificados $z_{1,SPEC}$ y $z_{2,SPEC}$, respectivamente. La ecuación (4.3.11) es la especificación de la fracción molar de una de las fases como igual al valor deseado $\Phi_{y,spec}$. Las variables del sistema de ecuaciones (4.3.1) a (4.3.11) son $T, P, x_1, x_2, y_1, y_2, z_1, z_2, \tilde{v}_x, \tilde{v}_y, \Phi_x$ y Φ_y . Estas variables son las componentes del vector \mathbf{X} .

$$\mathbf{X} = [T \quad P \quad x_1 \quad x_2 \quad y_1 \quad y_2 \quad z_1 \quad z_2 \quad \tilde{v}_x \quad \tilde{v}_y \quad \Phi_x \quad \Phi_y]^T \quad (4.4)$$

El sistema de ecuaciones (4.3.1) a (4.3.11) tiene 12 variables que son las componentes del vector \mathbf{X} . Por lo tanto, hay un grado de libertad. Luego, la ecuación (4.3.12) es incorporada para hacer que el número de grados de libertad sea cero. En la ecuación (4.3.12), $g_{spec}(T, P, x_1, x_2, y_1, y_2, \tilde{v}_x, \tilde{v}_y)$ es la función de especificación, la cual establece la variable a ser especificada para calcular el punto correspondiente del segmento de una C Φ 2PL. En la función de especificación no se tienen en cuenta las variables z_1, z_2, Φ_x y Φ_y ya que estas variables son establecidas como constantes e iguales a los valores deseados en el sistema de ecuaciones (4.3.1) a (4.3.12). El parámetro S_{spec} es el valor numérico de la variable especificada.

El cómputo de un segmento de una C Φ 2PL se inicializa en un KP de tipo LV o LL que satisface el sistema de ecuaciones (4.3.1) a (4.3.12). Es importante destacar que,

para favorecer la robustez del algoritmo, todas las variables son escaladas logarítmicamente. Esto es útil cuando algunas variables toman valores muy pequeños como suele ocurrir por ejemplo para x_1, y_1 . Para resolver el sistema de ecuaciones se utiliza el método de Newton-Raphson con derivadas parciales calculadas analíticamente. Como el primer punto es un punto convergido (o casi convergido) ya que es un KP, los puntos subsiguientes son calculados en una manera automatizada a través de un método de continuación numérica (NCM) [17], [78] hasta que se completa el trazado del segmento de la C Φ 2PL. El cálculo de una C Φ 2PL finaliza cuando una de las siguientes condiciones se cumple: [a] otro KP es alcanzado, [b] una presión máxima preseleccionada es alcanzada, [c] una temperatura o presión mínima preseleccionada es alcanzada, o [d] un punto crítico binario es alcanzado.

4.6. Procedimiento general propuesto para la caracterización de la región heterogénea de una B-IP

Para un dado sistema binario (representado por un modelo termodinámico específico del tipo de ecuación de estado con valores de parámetros especificados) se propone el siguiente algoritmo, basado en el análisis previo, para la caracterización de la HR de una B-IP:

4.5.1. Computar el B-CM de acuerdo a [82]

4.5.2. Fijar una composición global \mathbf{z} y computar la B-IP de acuerdo a [74]

4.5.3. Testear para cada punto de cada línea LLV presente en el B-CM si el mismo es compatible con la B-IP de composición \mathbf{z} (Ecs. (4.2.1) y (4.2.2)), es decir si aparecerá en la HR o en la B-PE, e identificar, para los puntos LLV compatibles, la naturaleza del par de fases de cada segmento de C Φ 2PL que alcanza el punto LLV testeado.

4.5.4. Computar los segmentos de las C Φ 2PL de interés comenzando en los KP conocidos, considerando los tipos de fases apropiados y continuar con la ayuda de un MCN resolviendo el sistema de ecuaciones (4.3.1) a (4.3.12) para cada punto.

4.7. Resultados y discusión

Con el fin de ilustrar el funcionamiento del algoritmo propuesto, en esta Sección se considera al sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2) como caso de estudio y se aplica el criterio antes presentado para detectar los segmentos de la/s línea/s LLV que deberían ser parte de la HR de una B-IP de composición global especificada. El comportamiento volumétrico y de fases de este sistema fue modelado a través de la ecuación de estado de Peng-Robinson (EdE PR) [83] acoplada a reglas de mezclado cuadráticas (QMRs). Los valores usados para los parámetros de interacción son $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$ los cuales reproducen semi cuantitativamente los datos experimentales de la ref. [84]. Estos valores de parámetros implican, para este sistema binario, un B-CM computado de tipo III, de acuerdo a la clasificación de Scott y Van Konynenburg [85]. Los sistemas binarios de tipo III tienen una única línea LLV.

Se seleccionó un set de composiciones globales \mathbf{z} para el sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2) que permiten ilustrar el funcionamiento de la metodología propuesta. Luego se aplicó, en cada caso, el criterio propuesto para detectar los segmentos de la curva LLV que deberían formar parte de la HR de una B-IP. Finalmente, se consideró un set de C Φ 2PLs para cada composición global \mathbf{z} .

4.7.1. Fracción molar global de CO₂ de $z_1 = 0.84$

La Fig. 4.3 muestra la proyección temperatura-composición del B-CM computado (obtenido con los algoritmos de [82]) para el sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2). En la Fig. 4.3, se indica la fracción molar global de CO₂, $z_1 = 0.84$, con una línea vertical de guiones; las curvas negras sólidas son los locus críticos; y las curvas marrón, azul y roja corresponden a las fases en equilibrio LLV. La línea vertical correspondiente a $z_1 = 0.84$ interseca dos veces (puntos γ y δ) a la rama correspondiente al líquido pesado L_α (pobre en CO₂) que se encuentra en equilibrio LLV. La Fig. 4.4 es el resultado de aplicar, a lo largo de la línea LLV, para $z_1 = 0.84$ y para el par de fases $L_\beta V$, el test de compatibilidad propuesto a cada punto LLV como fue explicado en la Sección 4.5 (Ecs. (4.2.1) y (4.2.2)). A una temperatura especificada T, la Fig. 4.4 permite leer dos valores Φ_i de un segmento de una C Φ 2PL que, en principio, alcanza la línea LLV a la temperatura T. En la Fig. 4.4, sin embargo, el valor de Φ_V calculado es siempre menor que cero (negativo) a lo largo de toda la línea LLV. Por lo tanto, el valor de Φ_{L_β} resultante es siempre mayor que uno a cualquier temperatura. Esto significa que no existe una C Φ 2PL de tipo $L_\beta V$ que comience en la línea LLV para la B-IP de $z_1 = 0.84$.

La Fig. 4.5 es como la Fig. 4.4 pero para el par de fases $L_\alpha V$. En la Fig. 4.5 Φ_V es negativo en el rango de temperaturas comprendido entre T_δ y T_γ (segmento de la curva roja no mostrado en la Fig. 4.5). Para temperaturas mayores que T_γ o menores que T_δ , Φ_V se encuentra en el rango de cero a uno. Por lo tanto, a T mayores que T_γ o menores que T_δ , se satisface el principio de conservación de la materia mientras que es violado en el rango de T que va desde T_δ a T_γ . Un análisis análogo basado en el comportamiento de Φ_{L_α} mostrada en la Fig. 4.5 conduce a la misma conclusión, ya que $\Phi_{L_\alpha} = 1 - \Phi_V$. El

segmento LLV excluido es el único con $\Phi_{L\alpha} > 1$ (lo cual implica $\Phi_V < 0$), es decir, el segmento LLV con T entre T_δ y T_γ .

La Fig. 4.6 es como la Fig. 4.4 pero para el par de fases $L_\alpha L_\beta$. En la Fig. 4.6, $\Phi_{L\beta}$ es negativa en el rango de T que va desde T_δ a T_γ (segmento de curva marrón no mostrado en la Fig. 4.6). Para T mayores que T_γ o menores que T_δ se satisface el principio de conservación de la masa ($\Phi_{L\beta}$ esta en el rango que va de 0 a 1) mientras que para $T_\delta < T < T_\gamma$ es violado.

Analizando conjuntamente las Figs. 4.4, 4.5 y 4.6, se observa que para los pares de fases $L_\alpha V$ (Fig. 4.5) y $L_\alpha L_\beta$ (Fig. 4.6) se satisface el principio de conservación de la materia para $T > T_\gamma$ y para $T < T_\delta$. Además, ninguno de los tres pares de fases posibles de la línea LLV satisface la conservación de la masa en el rango $T_\delta < T < T_\gamma$. Por lo tanto, el segmento de la línea LLV para el cual $T_\delta < T < T_\gamma$ no es compatible con la B-IP de fracción molar global $z_1 = 0.84$. Así, hay dos segmentos de la línea LLV que pertenecen a la HR de la B-IP de fracción molar global $z_1 = 0.84$. Uno de estos segmentos es el de altas temperaturas ($T > T_\gamma$) que se extiende desde el punto γ hasta el critical end point (CEP=punto terminal de la línea LLV=punto donde se encuentran las curvas roja y azul en la Fig. 4.3). El otro segmento es el de bajas temperaturas ($T_\delta < T$) que se extiende desde el punto δ hasta bajas temperaturas.

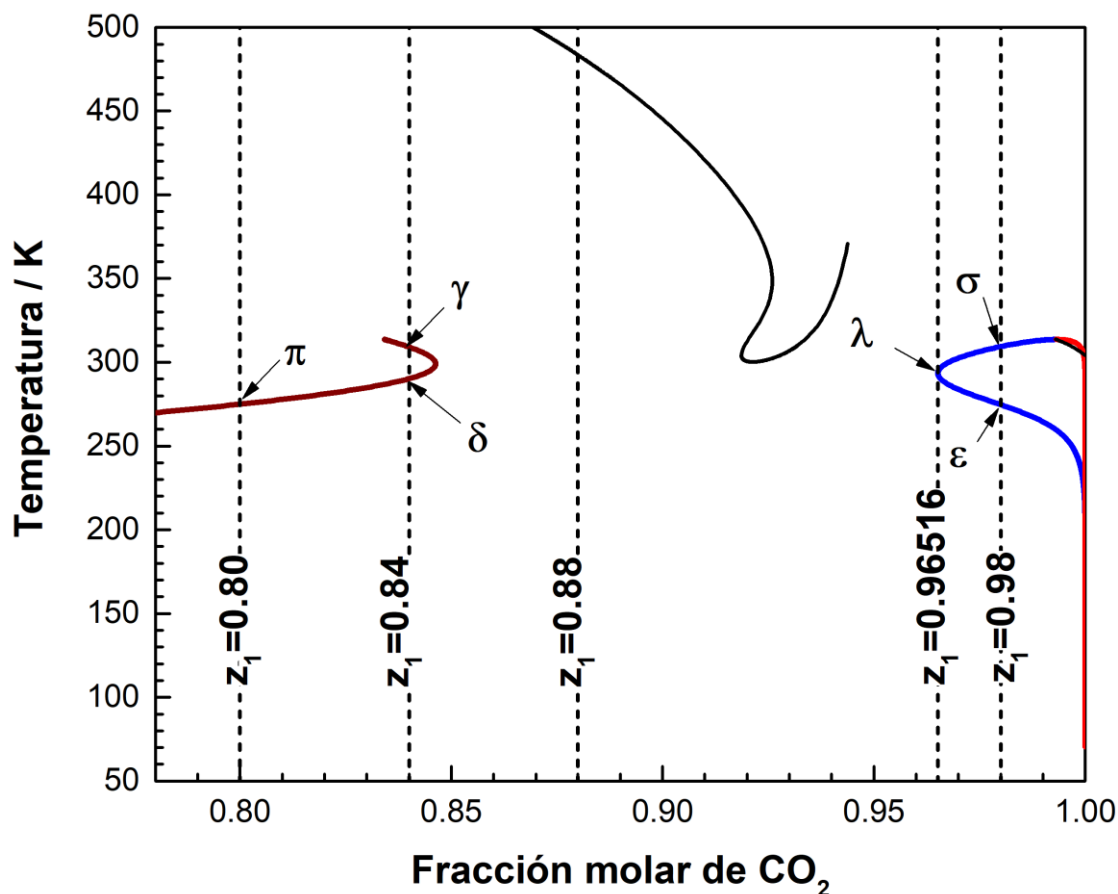


Figura 4.3. Proyección temperatura – fracción molar del diagrama global de equilibrio de fases computado para el sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2). Curva azul: fase líquida rica en CO₂ (líquido β, L_β). Curva marrón: fase líquida rica en n-tetradecano (líquido α, L_α). Curva roja: fase vapor. Curvas negras: locus crítico. Las líneas verticales de guiones corresponden a diferentes fracciones molares globales de CO₂. Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

Ya que para los puntos δ y γ un Φ_i es igual a la unidad (Φ_{L_α}) y los otros Φ_i 's (Φ_{L_β} y Φ_V) son iguales a cero (Figs. 4.5 y 4.6), los puntos δ y γ están localizados sobre la envolvente de fases (B-PE, por sus siglas en inglés: Binary Phase Envelope) de la B-IP de $z_1 = 0.84$. Los puntos δ y γ son puntos de doble saturación donde la fase líquida L_α (fase mayoritaria) se encuentra en equilibrio, simultáneamente, con otra fase líquida (L_β) más liviana, y con una fase vapor (V), siendo L_β y V fases incipientes. En otras palabras, estos puntos de doble saturación son puntos trifásicos de la B-PE de la B-IP de $z_1 = 0.84$.

Asimismo, el análisis de la Fig. 4.4 para el par de fases L_β y V indica que desde ninguno de los puntos trifásicos emergerá una $C\Phi 2PL$ de tipo $L_\beta V$.

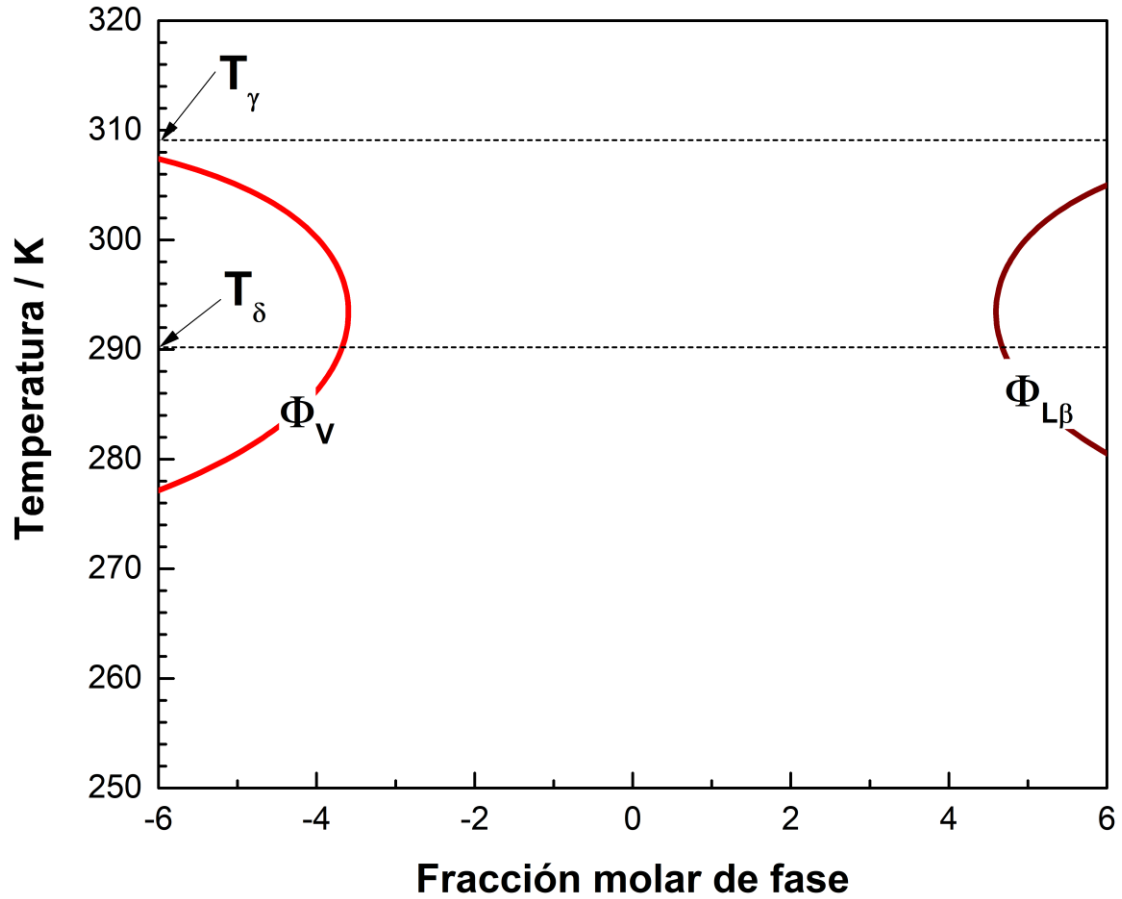


Figura 4.4. Proyección temperatura – fracción molar de fase (para el par de fases L_β y V) de la curva LLV computada para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2). $\Phi_{L\alpha} = 0$ y $z_1 = 0.84$. Curva roja: fracción molar de fase vapor. Curva marrón: fracción molar de la fase líquido β . Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

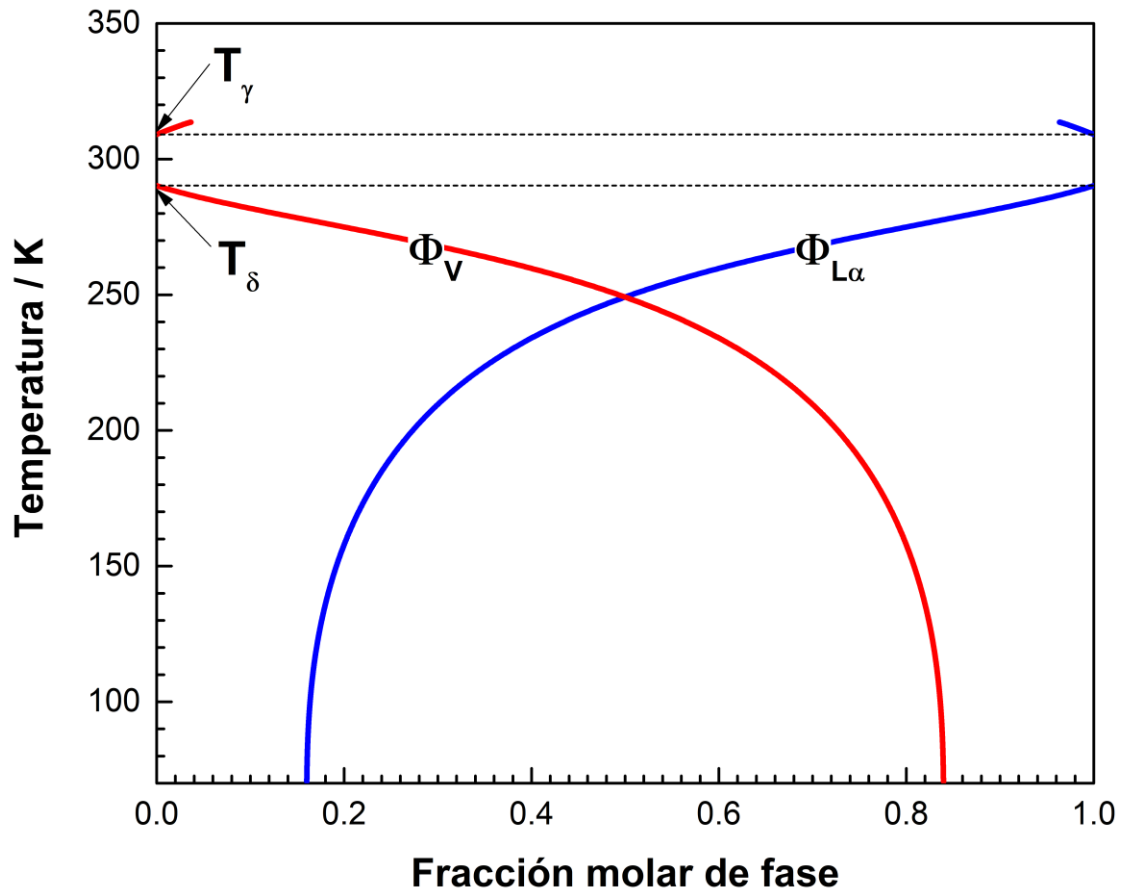


Figura 4.5. Proyección temperatura – fracción molar de fase (para el par de fases L_α y V) de la curva LLV computada para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2). $\Phi_{L\beta} = 0$ y $z_1 = 0.84$. Curva roja: fracción molar de fase vapor. Curva azul: fracción molar de la fase líquido α . Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

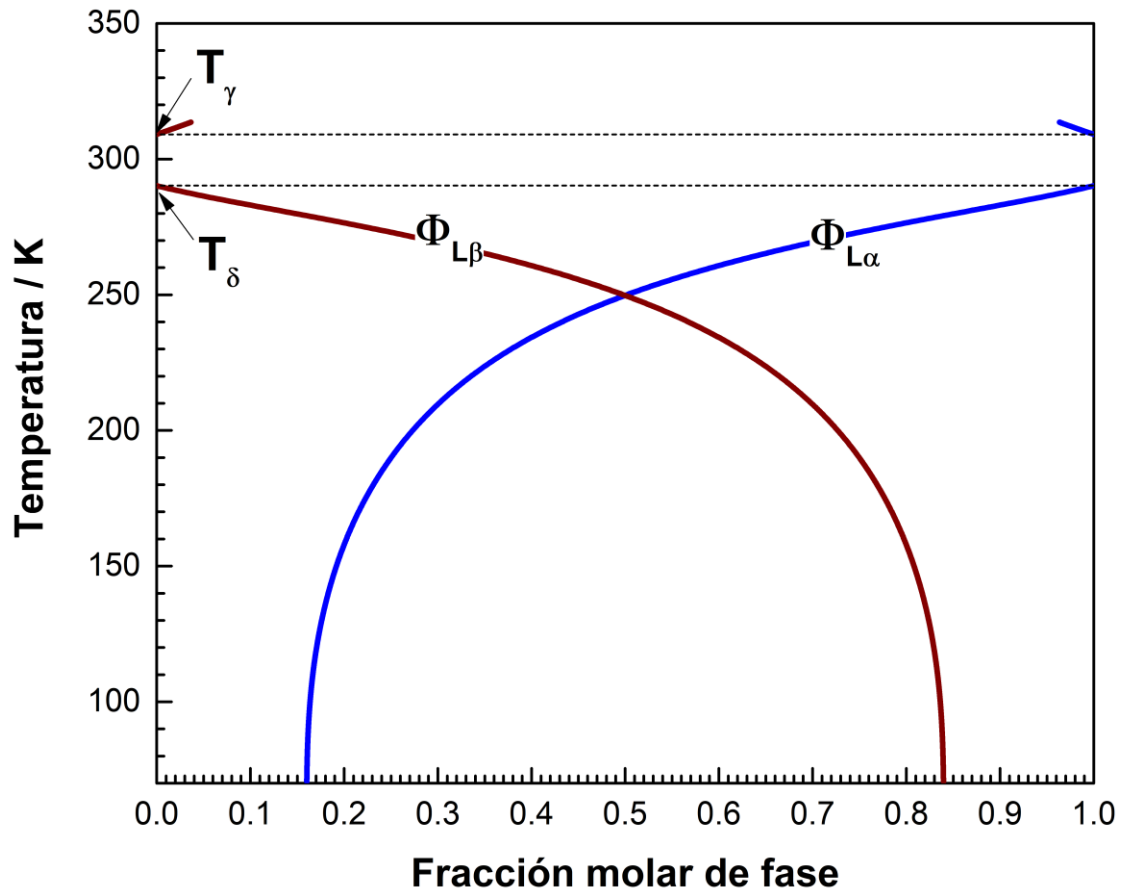


Figura 4.6. Proyección temperatura – fracción molar de fase (para el par de fases L_α y L_β) de la curva LLV computada para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2). $\Phi_V = 0$ y $z_1 = 0.84$. Curva marrón: fracción molar de la fase líquido β . Curva azul: fracción molar de la fase líquido α . Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

La Fig. 4.7 muestra la B-IP (líneas LLV + B-PE) del sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) para $z_1 = 0.84$. En la Fig. 4.7, la curva sólida azul corresponde a puntos de burbuja (LV, líquido-vapor, a altas temperaturas) o de niebla (LL, líquido-vapor, a bajas temperaturas), la curva sólida negra corresponde a puntos de niebla (LL, líquido-líquido, a bajas temperaturas), la curva sólida magenta es otra curva de puntos de burbuja, y la curva sólida roja es una curva de puntos de rocío (LV, líquido-vapor). Las curvas sólidas roja, azul, magenta y negra constituyen la B-PE del sistema binario para $z_1 = 0.84$. También se incluyen, en la Fig. 4.7, el punto crítico calculado (\bullet), los puntos de doble saturación (trifásicos) (\blacktriangle) y los dos segmentos de la línea LLV compatibles con la isopleta de fracción global $z_1 = 0.84$ (curvas verdes). En la Fig. 4.7, además, se incluyen varias

C Φ 2PL (líneas de guiones negras). El valor de la fracción molar de fase y el tipo de equilibrio para cada C Φ 2PL mostrada en la Fig. 4.7 se indican en la Tabla 4.2. En la Tabla 4.2, la etiqueta $1^{L\alpha V}$ corresponde a una C Φ 2PL de tipo $L\alpha V$ y su fracción molar de fase vapor (V, es la fase de fracción de fase especificada) es 0.20. Notar que la fase de fracción de fase especificada se indica en negrita. La Fig. 4.5 muestra que para Φ_V menores que 0.84 aproximadamente, y para temperaturas por debajo de T_δ , las C Φ 2PL de tipo $L\alpha V$ se originan en el segmento de baja temperatura de la línea LLV compatible con la isopleta. Como se puede observar en la Fig. 4.7, estas C Φ 2PL de tipo $L\alpha V$ se originan en el segmento LLV de baja temperatura y terminan en el punto crítico de la B-IP. La Fig. 4.8 muestra la proyección temperatura – presión de dos C Φ 2PLs ($2^{L\alpha V}$ y $4^{L\alpha V}$ con Φ_V iguales a 0.4 y 0.6 respectivamente) para el sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2) con fracción molar global $z_1 = 0.84$. Cada una de estas líneas se origina en un punto clave de tipo $L\alpha V$ sobre el segmento de baja temperatura de la curva LLV (Δ) y termina en el punto crítico de la B-IP de $z_1 = 0.84$.

Tabla 4.2. Fracciones molares de fase consideradas en la HR para la B-IP del sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2) computada para una fracción molar global de CO₂ $z_1 = 0.84$ (ver Figs. 4.7 y 4.8).

$z_1 = 0.84$			
Etiqueta	Tipo de equilibrio	Tipo de fase para el que se especifica el valor de la fracción molar de fase	Fracción molar de fase
$1^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.20
$2^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.40
$3^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.50
$4^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.60
$5^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.65
$6^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.70
$7^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.75
$8^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.80
$9^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.85
$10^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.90
$1^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.2
$2^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.4
$3^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.6
$4^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.7
$5^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.75

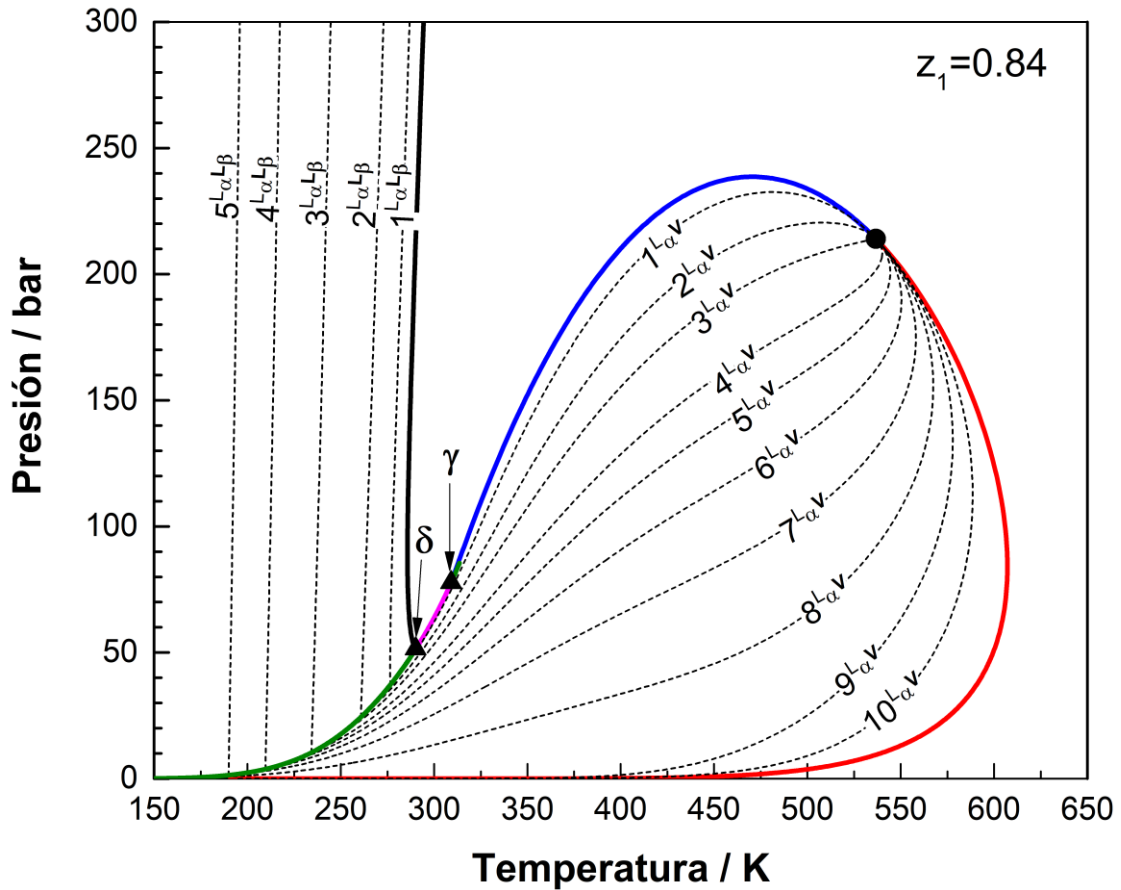


Figura 4.7. Isopleta computada para el sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2) con $z_1 = 0.84$. Curva roja: puntos de rocío (LV). Curva azul: puntos de burbuja (LV, altas temperaturas) o puntos de niebla (LL, bajas temperaturas). Curva magenta: puntos de burbuja (LV). Curva negra: puntos de niebla (LL). Curva verde: Curva trifásica (LLV). -----: CΦ2PLs (valores de fracciones molares de fases en Tabla 4.2). ●: Punto crítico. ▲: Puntos de doble saturación. Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

A partir de la Fig. 4.5, se deduce que para Φ_V en el rango comprendido entre cero y 0.0365 y para T en el rango entre T_γ y T_{CEP} ($T_{CEP} = 313.62$ K, no indicada en la Fig. 4.5), existirán CΦ2PLs de tipo $L_\alpha V$ que se originan en el segmento de alta temperatura de la línea LLV. De acuerdo a los cálculos realizados, se observa que las CΦ2PLs originadas sobre la línea LLV de alta temperatura con un determinado valor de Φ_V , terminan sobre el segmento de la línea LLV de baja temperatura con el mismo valor de Φ_V , sin pasar por el punto crítico de la B-IP de $z_1 = 0.84$. A modo ilustrativo, se presenta la Fig. 4.9 (que es un zoom de la Fig. 4.7) en el cual una CΦ2PL de $\Phi_V = 0.02$ (fracción molar de la fase vapor) muestra el comportamiento descrito anteriormente. Esta CΦ2PL se

origina en un punto clave de tipo $L_{\alpha}V$ sobre la curva LLV (Δ) de baja T ($T_{\delta} > T_{LLV}$) y finaliza en un punto clave de tipo $L_{\alpha}V$ sobre la curva LLV de temperatura más alta ($T_{LLV} > T_{\gamma}$). La $C\Phi 2PL$ de $\Phi_V = 0.02$ conecta en forma continua sus dos puntos clave LLV.

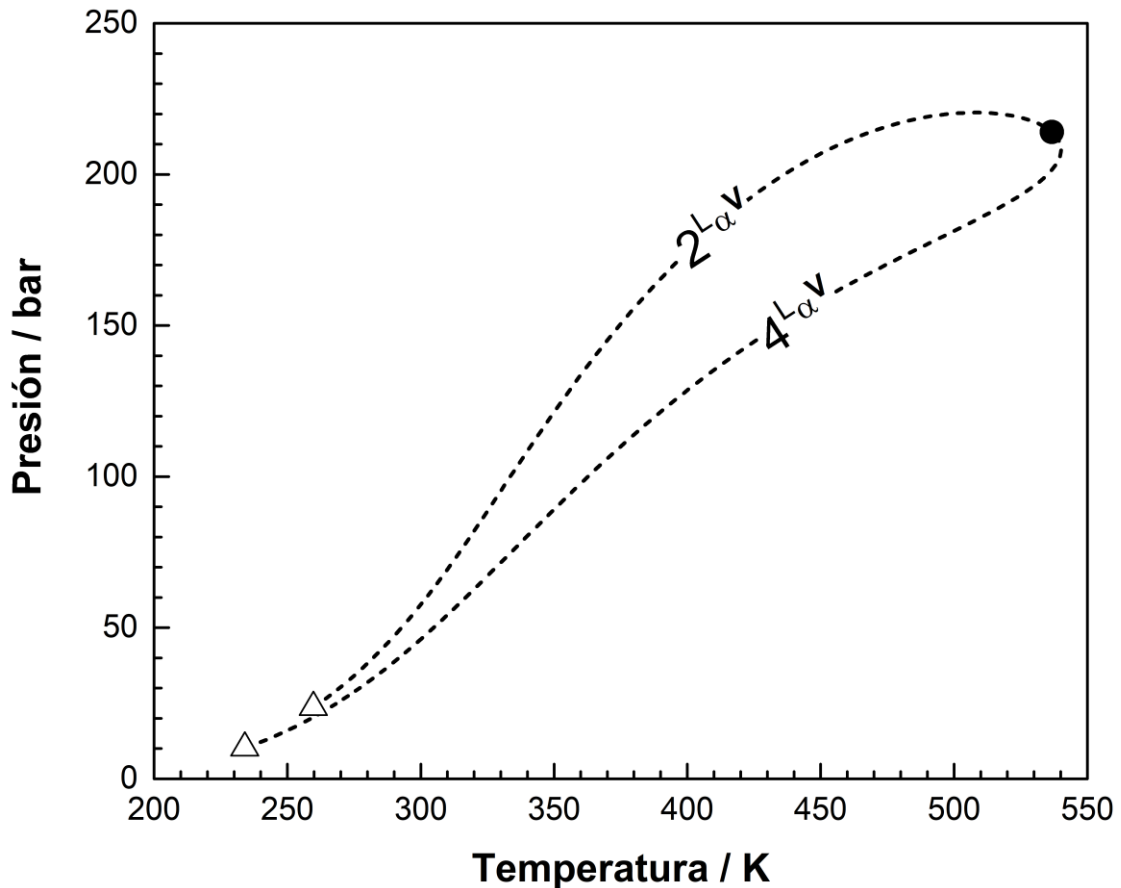


Figura 4.8. Proyección presión – temperatura de dos $C\Phi 2PLs$ calculadas ($2^{L_{\alpha}V}$ y $4^{L_{\alpha}V}$ con Φ_V iguales a 0.4 y 0.6 respectivamente) para $z_1 = 0.84$ (Ver Fig. 4.7) Δ : puntos clave LLV. \bullet : punto crítico. Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

La Fig. 4.6 muestra que para temperaturas en particular por debajo de T_{δ} se pueden originar de la curva LLV, compatible con la isopleta de $z_1 = 0.84$ (Fig.4.7), $C\Phi 2PLs$ de tipo $L_{\alpha}L_{\beta}$. Además, de acuerdo a lo observado en la Fig. 4.7, estas $C\Phi 2PL$ de tipo $L_{\alpha}L_{\beta}$ que se originan en el segmento LLV de baja temperatura, se extienden indefinidamente hacia altas presiones con pendientes muy grandes similares a la de la curva de puntos de niebla.

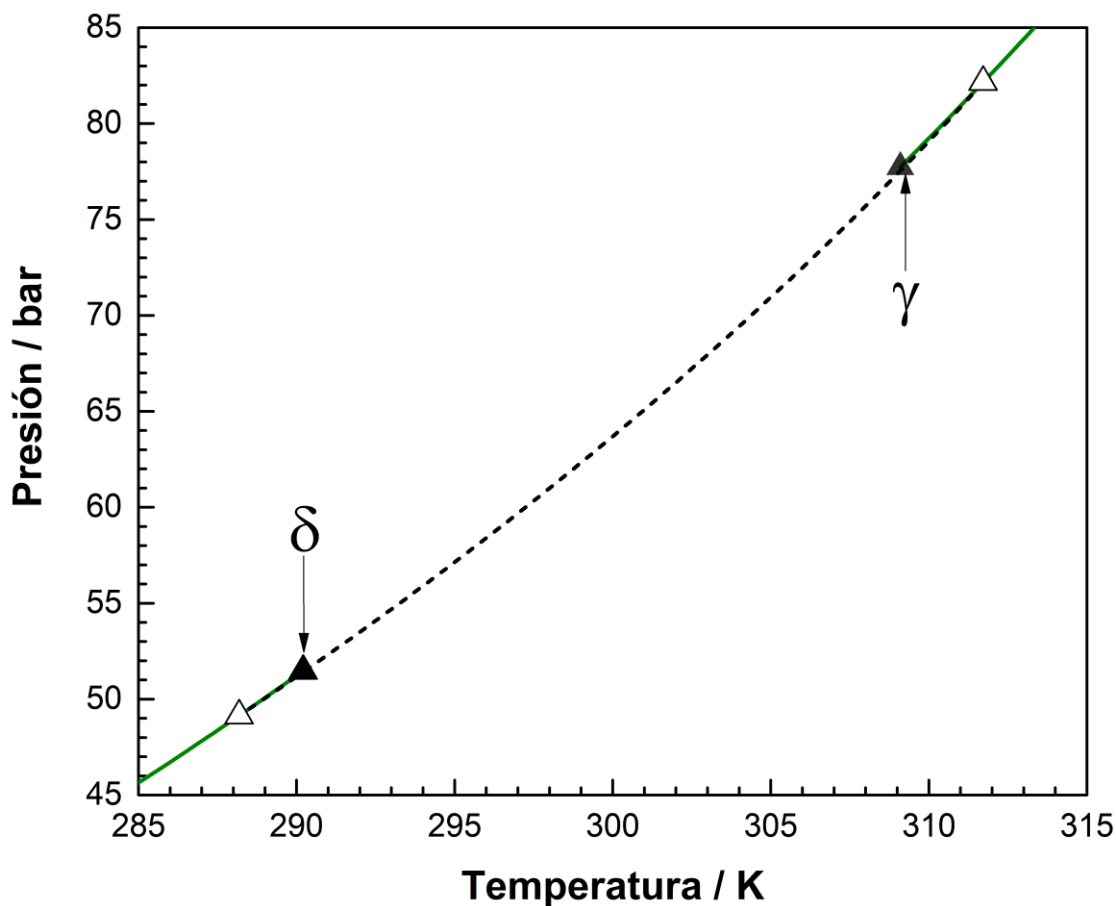


Figura 4.9. Proyección presión – temperatura de una $C\Phi 2PL$ computada para $z_1 = 0.84$ y para $\Phi_V = 0.02$ (fracción molar de fase vapor). Curva verde: curva LLV. ▲: puntos de doble saturación. Δ: puntos clave LLV de la $C\Phi 2PL$. Sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2). Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

La Fig. 4.6, también, muestra que para valores de $\Phi_{L\beta}$ entre cero y 0.0368 y para temperaturas en el rango comprendido entre T_γ y T_{CEP} existen otras $C\Phi 2PL$ s de tipo $L_\alpha L_\beta$ que se originan en el segmento de alta temperatura de la línea LLV compatible con la isopleta. Estas $C\Phi 2PL$ s experimentan una transición continua de tipo $L_\alpha L_\beta$ a tipo $L_\alpha V$ (en la HR de la B-IP), terminando en el punto crítico de la B-IP. La Fig. 4.10 muestra la proyección temperatura – presión de una $C\Phi 2PL$ del sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) con fracción global $z_1 = 0.84$. Esta $C\Phi 2PL$ tiene una fracción molar de fase líquida β igual a 0.02 y se origina en un punto clave (Δ) de tipo $L_\alpha L_\beta$ sobre el segmento de la curva LLV de alta temperatura ($T > T_\gamma$). La $C\Phi 2PL$ sufre una transición continua desde un

equilibrio de tipo $L_\alpha L_\beta$ a otro de tipo $L_\alpha V$ y termina en el punto crítico de la B-IP (●). Luego en el punto crítico de la B-IP, se origina una $C\Phi 2PL$ de fracción molar de fase vapor (V) igual a 0.98 y se extiende hacia bajas temperaturas y presiones. Es posible afirmar que la Fig. 4.10 muestra una única curva en que $\Phi_{L_\beta} = 0.02$ la cual contiene un punto crítico líquido-vapor.

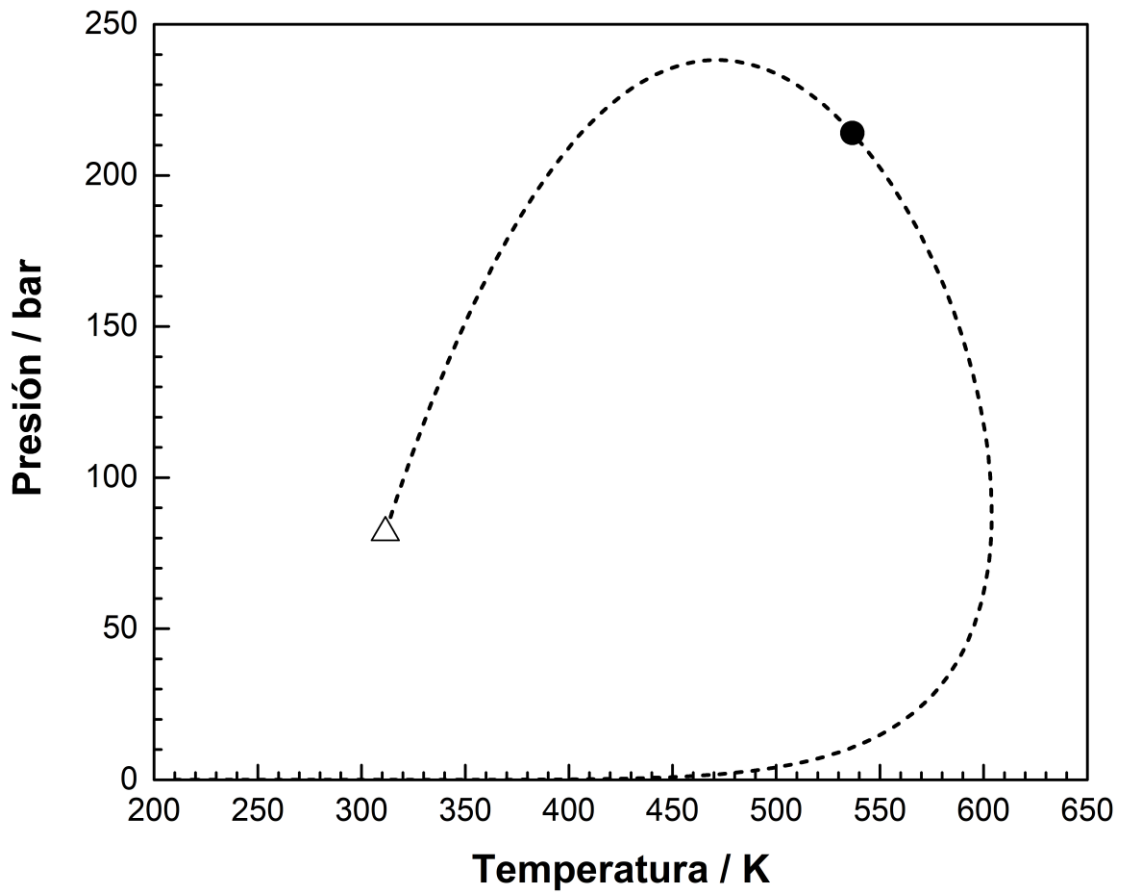


Figura 4.10. Proyección presión – temperatura de dos $C\Phi 2PL$ s computadas para $z_1 = 0.84$. $\Phi_{L_\beta} = 0.02$ (fracción molar de la fase L_β) y $\Phi_V = 0.98$ (fracción molar de la fase vapor). Δ : punto clave LLV. \bullet : punto crítico de la B-IP computada para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) con $z_1 = 0.84$. Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

4.7.2. Fracción molar global de CO_2 de $z_1 = 0.88$

En la Fig. 4.3, la línea vertical correspondiente $z_1 = 0.88$ no corta a las ramas de L_α , L_β y V las cuales se encuentran en equilibrio LLV; sólo interseca al locus crítico. Es

posible aplicar el test de compatibilidad, como fue aplicado a la B-IP de fracción global $z_1 = 0.84$ a cada punto a lo largo de la curva LLV, para $z_1 = 0.88$ y para los pares de fases $L_\alpha V$, $L_\beta V$ y $L_\alpha L_\beta$. El resultado es un set de proyecciones temperatura – fracción molar de fase las cuales son incluidos en el Apéndice F (ver Figs. F.8, F.9 y F.10). Efectuando un análisis conjunto de las Figs. F.8 – F.10, se observa que para los pares de fases $L_\alpha V$ y $L_\alpha L_\beta$, se satisface el principio de conservación de materia a lo largo de toda la curva LLV (fracciones molares de fase entre 0 y 1). Por lo tanto, la curva LLV completa es compatible con la fracción molar global $z_1 = 0.88$. Es decir, la curva LLV completa está contenida dentro de la HR de la B-IP de $z_1 = 0.88$. Por otro lado, para el par de fases $L_\beta V$, no se satisface el principio de conservación de la materia a lo largo de toda la curva LLV (ver Fig. F.8). Por lo tanto, ninguna C Φ 2PL de tipo $L_\beta V$ puede comenzar en (o encontrar a) la curva LLV para la B-IP de $z_1 = 0.88$.

La Fig. 4.11 muestra la B-IP del sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2) para la fracción molar global $z_1 = 0.88$. La B-PE que constituye a esta B-IP fue computada usando los algoritmos de la ref. [74]. En la Fig. 4.11, la curva roja sólida es un locus de puntos de rocío y la curva azul sólida es un locus de puntos de burbuja o puntos de niebla (LL). Las curvas sólidas roja y azul constituyen la B-PE del sistema binario para $z_1 = 0.88$. El punto crítico calculado (●) y la curva LLV completa (compatible con la fracción molar global $z_1 = 0.88$, curva verde) también son incluidas en la Fig. 4.11. La B-IP de $z_1 = 0.88$ no tiene puntos de doble saturación. En la Tabla 4.3 se indican los valores de las fracciones molares de fase y el tipo de equilibrio de las C Φ 2PLs mostradas en la Fig. 4.11.

Tabla 4.3. Fracciones molares de fase consideradas en la HR para la B-IP del sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2) computada para una fracción molar global de CO₂ $z_1 = 0.88$ (ver Fig. 4.11).

$z_1 = 0.88$			
Etiqueta	Tipo de equilibrio	Tipo de fase para el que se especifica el valor de la fracción molar de fase	Fracción molar de fase
$1^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.15
$2^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.277719
$3^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.50
$4^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.65
$5^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.722805
$6^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.80
$7^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.85
$8^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.90
$9^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.95
$1^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.40
$2^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.60
$3^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.70
$4^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.80

En la Fig. 4.11 algunas CΦ2PLs de tipo $L_\alpha V$ se originan en puntos clave LLV sobre la curva LLV (por ejemplo, las curvas $3^{L_\alpha V}$ y $5^{L_\alpha V}$) y terminan en el punto crítico de la B-IP. La CΦ2PL etiquetada como $2^{L_\alpha V}$ ($\Phi_V = 0.277718$, fracción molar de fase vapor) comienza en el punto crítico de la B-IP de $z_1 = 0.88$ alcanza un mínimo local sobre la curva LLV y luego se extiende indefinidamente hacia altas presiones en la HR de la B-IP. El mínimo local de la CΦ2PL $2^{L_\alpha V}$ es un punto en que las curvas LLV y CΦ2PL $2^{L_\alpha V}$ se tocan, pero no se cruzan (oculation point). Por lo tanto, en este caso hay un único punto sobre la curva LLV donde una CΦ2PL alcanza un mínimo local. Además. La CΦ2PL ' $2^{L_\alpha V}$ ', experimenta una transición continua desde un equilibrio de tipo $L_\alpha V$ a otro de tipo $L_\alpha L_\beta$.

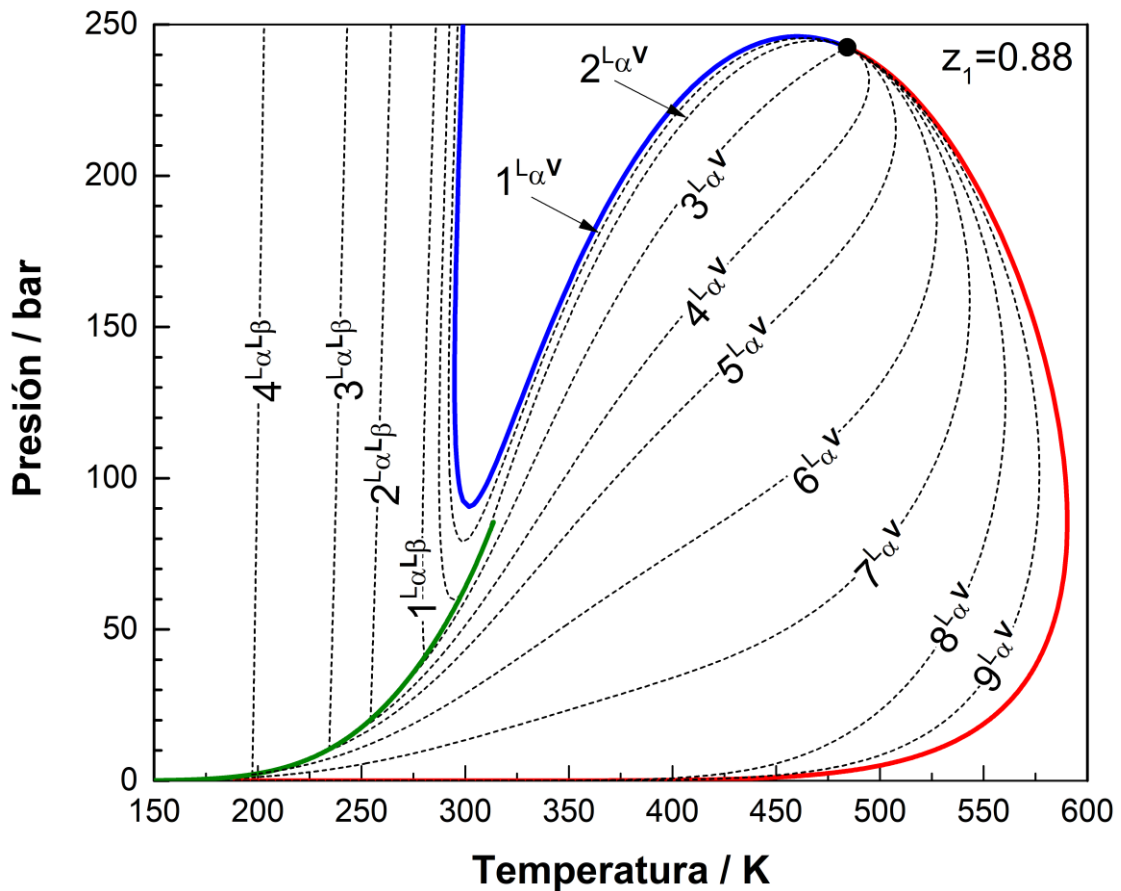


Figura 4.11. Isopleta computada para el sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2) con $z_1 = 0.88$. Curva roja: puntos de rocío (LV). Curva azul: puntos de burbuja (LV, altas temperaturas) o puntos de niebla (LL, bajas temperaturas). Curva verde: Curva trifásica (LLV). -----: CΦ2PLs (valores de fracciones molares de fases en Tabla 4.3). ●: Punto crítico. Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

La Fig. 4.11 muestra que para Φ_V menores que 0.277719 ($2^{L\alpha V}$) las CΦ2PLs tipo $L_\alpha V$ se originan en el punto crítico de la B-IP de $z_1 = 0.88$, experimentan una transición continua de equilibrio $L_\alpha V$ a $L_\alpha L_\beta$ y luego se extienden hacia altas presiones sin pasar por la curva LLV. La Fig. 4.11 también muestra CΦ2PLs de tipo $L_\alpha L_\beta$ que se originan sobre la curva LLV y se extienden indefinidamente hacia altas presiones con pendientes grandes.

4.7.3. Fracción molar global de CO₂ de $z_1 = 0.96516$

En la Fig. 4.3 se indica la fracción molar global de CO₂, $z_1 = 0.96516$, con una línea vertical de guiones. Esta línea vertical corta una única vez (y en forma tangencial) a la rama del líquido liviano L_β (rico en CO₂) el cual se encuentra en equilibrio con un líquido pesado L_α (rico en n-tetradecano) y con un vapor (V). Ya que la línea vertical correspondiente a $z_1 = 0.96516$ no corta a la curva de puntos críticos, la B-IP de $z_1 = 0.96516$ no presenta puntos críticos. Es posible aplicar el criterio propuesto en la Sección 4.5 a cada punto de la curva LLV para $z_1 = 0.96516$ y para los pares de fases $L_\alpha V$, $L_\beta V$ y $L_\alpha L_\beta$. Nuevamente se obtienen tres proyecciones temperatura – fracción molar de fase como resultado de la aplicación de la metodología propuesta en la Sección 4.5, las cuales son incluidas en el Apéndice F (Figs. F.12, F.13 y F.14). Efectuando un análisis conjunto de las Figs. F.12 – F.14 se puede decir que para los pares de fases $L_\alpha V$ y $L_\alpha L_\beta$ el principio de conservación de la materia se satisface a lo largo de toda la curva LLV pues las fracciones molares de fases se encuentran entre 0 y 1 (ver Figs. F.13 y F.14). Por lo tanto, la curva LLV completa es compatible con la fracción molar global $z_1 = 0.96516$, es decir, la curva LLV completa pertenece a la HR de la B-IP de $z_1 = 0.96516$.

Además, el par de fases $L_\beta V$ no satisface el principio de conservación de la masa a lo largo de toda la curva LLV excepto en el punto λ donde la fracción molar de la fase vapor es igual a cero (ver Figs. F.12). En cada punto de la curva LLV, se originan dos C Φ 2PL, una de tipo $L_\alpha V$ y otra de tipo $L_\alpha L_\beta$. La excepción es el punto λ a partir del cual se pueden originar tres C Φ 2PLs dos de las cuales son de saturación (B-PE) y otra no. Las Figs. F.12 y F.14 del Apéndice F también muestran que en el punto λ , Φ_{L_β} es igual a uno (para el par de fases $L_\alpha L_\beta$); y que Φ_{L_α} y Φ_V son iguales a cero (para los pares de fases $L_\alpha L_\beta$ y $L_\beta V$ respectivamente). Luego, el punto λ es un punto de doble saturación donde la

fase L_α está en equilibrio simultáneo con otra fase líquida más liviana (L_β) (Fig. F.14) y con una fase vapor (V) (Fig. F.12), siendo L_α y V fases incipientes. Asimismo, el análisis de la Fig. F.13 para el par de fases L_α y V, indica que desde este punto de doble saturación a T_λ emergerá una C Φ 2PL involucrando a estas dos fases que tendrá un valor de Φ_{L_α} distinto de uno o cero. Este aspecto se desarrollará en mayor detalle en la Sección 4.6.4 para la B-IP de $z_1 = 0.98$.

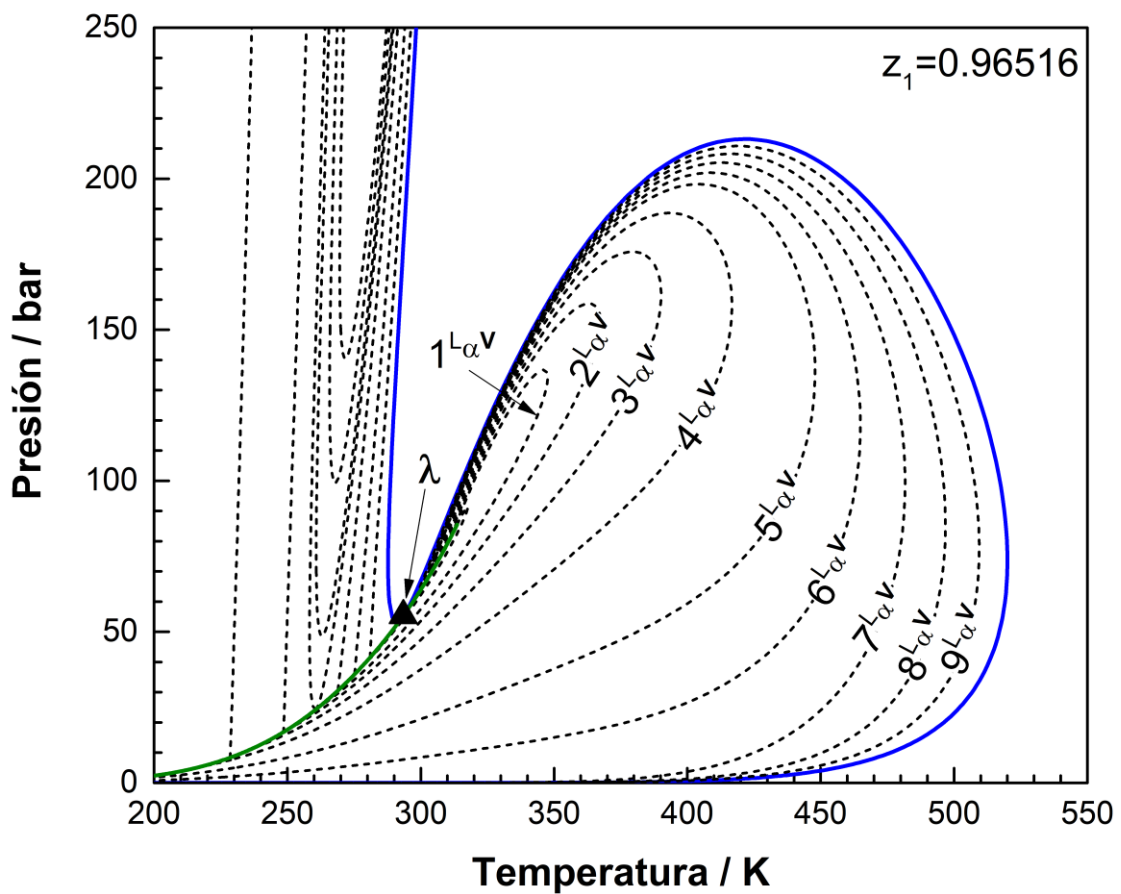


Figura 4.12. Isopleta computada para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) a $z_1 = 0.96516$. Curva azul: puntos de rocío o de burbuja o de niebla. Curva verde: Curva trifásica (LLV). -----: C Φ 2PLs (valores de fracciones molares de fases en Tabla 4.4). ▲: Punto de doble saturación. Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

La Fig. 4.12 muestra la B-IP calculada del sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) para la fracción molar global $z_1 = 0.96516$. La B-PE de este sistema para $z_1 = 0.96516$ fue calculada usando los algoritmos de la ref. [74]. En la Fig. 4.12 la curva azul sólida

corresponde a puntos de rocío o puntos de burbuja o puntos de niebla y constituye la B-PE del sistema binario para $z_1 = 0.96516$. También se incluyen en la Fig. 4.12, el punto de doble saturación (punto λ) y la curva LLV completa (compatible con la fracción molar global $z_1 = 0.96516$). Además, en la Fig. 4.12 las curvas negras de guiones corresponden a diferentes C Φ 2PLs. En la Tabla 4.4 se indican los valores de las fracciones molares de fase y el tipo de equilibrio para cada C Φ 2PL mostrada en la Fig. 4.12.

Tabla 4.4. Fracciones molares de fase para la B-IP del sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2) computada para una fracción molar global de CO₂ $z_1 = 0.96516$ (ver Figs. 4.12 y 4.13).

$z_1 = 0.96516$			
Etiqueta	Tipo de equilibrio	Tipo de fase para el que se especifica el valor de la fracción molar de fase	Fracción molar de fase
$1^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$ ó $EL_\alpha L_\beta$	V (en $EL_\alpha V$) o L_β (en $EL_\alpha L_\beta$)	0.87
$2^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$ ó $EL_\alpha L_\beta$	V (en $EL_\alpha V$) o L_β (en $EL_\alpha L_\beta$)	0.89
$3^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$ ó $EL_\alpha L_\beta$	V (en $EL_\alpha V$) o L_β (en $EL_\alpha L_\beta$)	0.91
$4^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$ ó $EL_\alpha L_\beta$	V (en $EL_\alpha V$) o L_β (en $EL_\alpha L_\beta$)	0.93
$5^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$ ó $EL_\alpha L_\beta$	V (en $EL_\alpha V$) o L_β (en $EL_\alpha L_\beta$)	0.95
$6^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$ ó $EL_\alpha L_\beta$	V (en $EL_\alpha V$) o L_β (en $EL_\alpha L_\beta$)	0.96
$7^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$ ó $EL_\alpha L_\beta$	V (en $EL_\alpha V$) o L_β (en $EL_\alpha L_\beta$)	0.97
$8^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$ ó $EL_\alpha L_\beta$	V (en $EL_\alpha V$) o L_β (en $EL_\alpha L_\beta$)	0.98
$9^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$ ó $EL_\alpha L_\beta$	V (en $EL_\alpha V$) o L_β (en $EL_\alpha L_\beta$)	0.99
$1^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.88516
$2^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.88757
$3^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.89078
$4^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.8923
$5^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.90
$5^{L_\alpha L_\beta'}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.90
$6^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.92
$7^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.95

La Fig. 4.12 muestra que las C Φ 2PLs de tipo $L_\alpha L_\beta$ se originan en un punto clave LLV sobre el segmento de la curva LLV de alta temperatura ($T > T_\lambda$) luego experimentan una transición continua desde un equilibrio $L_\alpha L_\beta$ a otro de tipo $L_\alpha V$ y finalmente terminan en otro punto clave LLV sobre el segmento de la curva LLV correspondiente a bajas temperaturas ($T < T_\lambda$). También hay C Φ 2PLs de tipo $L_\alpha V$ que se originan en un punto

clave LLV sobre el segmento de la curva LLV de alta temperatura ($T > T_\lambda$) y no experimentan una transición continua desde un equilibrio $L_\alpha V$ a otro $L_\alpha L_\beta$ sino que se extienden hacia bajas temperaturas terminando en un punto clave LLV sobre esta curva trifásica como un segmento de tipo $L_\alpha V$ (este comportamiento no se muestra en la Fig. 4.12).

La Fig. 4.13 es un zoom de la Fig. 4.12 en el rango de bajas temperaturas. La Fig. 4.13 muestra claramente el comportamiento de las C Φ 2PLs de tipo $L_\alpha L_\beta$ que se originan en un punto clave LLV sobre el segmento de la curva LLV de bajas temperaturas ($T < T_\lambda$). Se puede observar en la Fig. 4.13, que para valores de $\Phi_{L\beta}$ superiores a 0.8923 (C Φ 2PL con etiqueta $4^{L_\alpha L_\beta}$), las C Φ 2PLs de tipo $L_\alpha L_\beta$ se originan sobre el segmento LLV de bajas temperaturas y se extienden indefinidamente hacia altas presiones con pendiente elevada. La C Φ 2PL de $\Phi_{L\beta} = 0.8923$ (C Φ 2PL con etiqueta $4^{L_\alpha L_\beta}$) es tangente a la curva LLV y también se puede decir que hay dos C Φ 2PLs que se originan en un único punto de la curva LLV y tienen la misma fracción molar de fase $\Phi_{L\beta} = 0.8923$. Asimismo, se puede observar en la Fig. 4.13 que para valores de $\Phi_{L\beta}$ menores que 0.8923 las C Φ 2PLs (C Φ 2PLs con etiquetas $1^{L_\alpha L_\beta}$, $2^{L_\alpha L_\beta}$ y $3^{L_\alpha L_\beta}$) no interceptan a la curva LLV. En este caso, las C Φ 2PLs alcanzan un mínimo local y luego se extienden indefinidamente hacia altas presiones en la HR de la B-IP de $z_1 = 0.96516$.

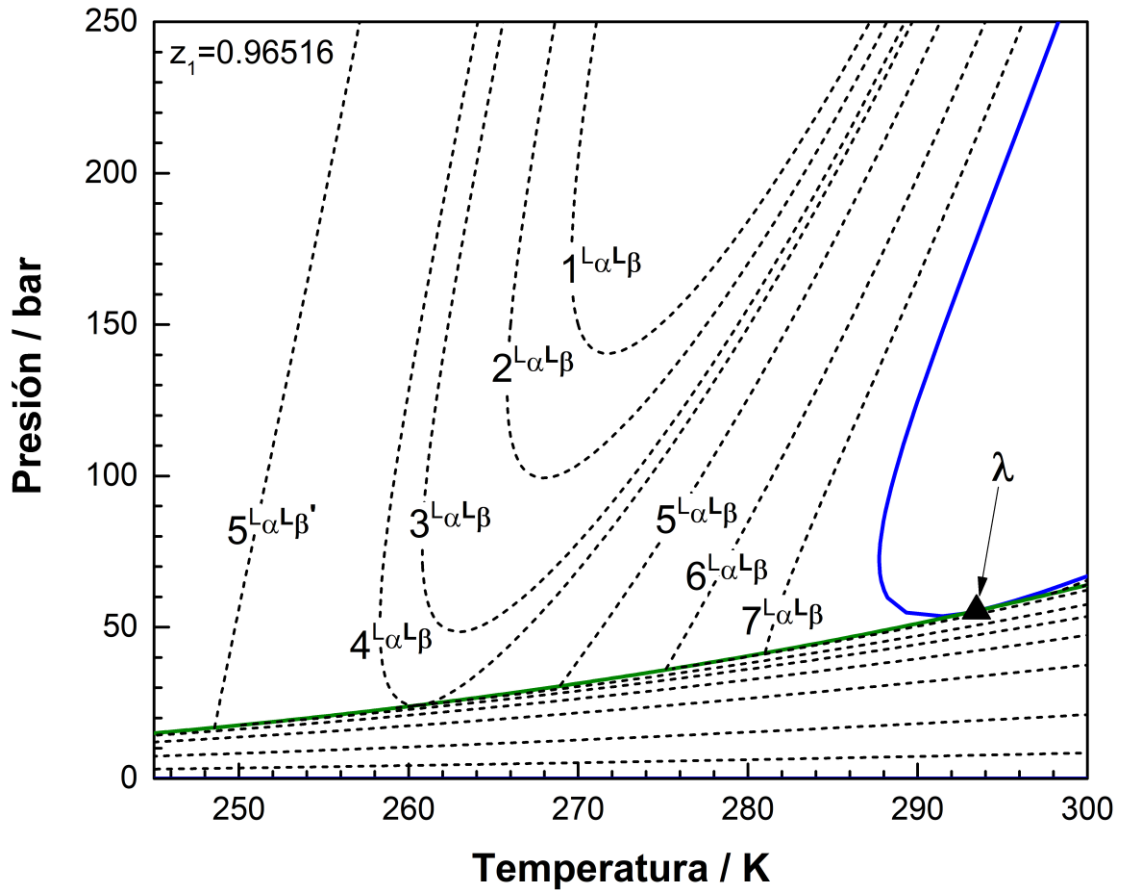


Figura 4.13. Zoom de la Fig. 4.12 en el rango de baja temperatura.

4.7.4. Fracción molar global de CO_2 de $z_1 = 0.98$

En la Fig. 4.3 se indica la fracción molar de CO_2 $z_1 = 0.98$ con una línea vertical de guiones. Esta línea vertical corta dos veces (puntos σ y ϵ) a la rama correspondiente al líquido liviano L_β el cual se encuentra en equilibrio LLV. La Fig. 4.3 también muestra que la línea vertical de guiones correspondiente a $z_1 = 0.98$ no corta a la curva crítica lo que implica que la B-IP de $z_1 = 0.98$ no tiene ningún punto crítico. Las Figs. F.15, F.16 y F.17 incluidas en el Apéndice F son el resultado de aplicar a lo largo de la curva LLV para $z_1 = 0.98$ y para los pares de fases $L_\alpha V$, $L_\beta V$ y $L_\alpha L_\beta$, la metodología propuesta en la Sección 4.5. Analizando conjuntamente las Figs. F.15 – F.17 del Apéndice F, se puede observar que el principio de conservación de la materia se satisface para los pares de fases $L_\alpha V$ y $L_\alpha L_\beta$ cuando $T < T_\epsilon$ y $T > T_\sigma$ (ver Figs. F.15, F.16 y F.17). Además, para los pares

de fases $L_\alpha V$ y $L_\beta V$ se satisface para $T_\varepsilon < T < T_\sigma$ (ver Figs. F.15 y F.16). Basado en este análisis se puede concluir que la curva LLV completa pertenece a la B-IP de $z_1 = 0.98$. Como, según las Figs. F.15 y F.17 para los puntos σ y ε un Φ_i (Φ_{L_β}) es igual a uno y los otros dos Φ_i 's son iguales a cero (Φ_{L_α} y Φ_V), se deduce que los puntos σ y ε están localizados sobre la envolvente de fases de la B-IP de $z_1 = 0.98$ (ver Figs. F.15 y F.17). Los puntos σ y ε son puntos de doble saturación donde una fase líquida L_β (fase mayoritaria) se encuentra en equilibrio simultáneo con otra fase líquida (L_α) y con una fase vapor (V), siendo L_α y V fases incipientes. Asimismo, el análisis de la Fig. F.16 para el par de fases L_α y V, indica que desde cada punto de doble saturación emergerá una C Φ 2PL de tipo $L_\alpha V$ que tendrá un valor de L_α diferente de cero y de uno. Este aspecto se desarrollará en mayor detalle más adelante en esta Sección.

La Fig. 4.14 muestra la B-IP del sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) calculada para la fracción molar global $z_1 = 0.98$. La B-PE de este sistema fue calculada usando los algoritmos de la ref. [74]. En la Fig. 4.14 la curva roja sólida es una curva de puntos de rocío o puntos de burbuja. La curva azul sólida es una curva de puntos de burbuja y la curva negra sólida es una curva de puntos de niebla. Las curvas sólidas roja, azul y negra constituyen la B-PE del sistema binario. También se incluyen en la Fig. 4.14 los puntos de doble saturación (\blacktriangle) y la curva LLV completa (que es compatible en su totalidad con la fracción global $z_1 = 0.98$). La Fig. 4.14 muestra varias C Φ 2PLs (curvas negras de guiones) que presentan diferentes comportamientos. Los valores de las fracciones molares de fase y el tipo de equilibrio correspondiente a cada C Φ 2PL se indican en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Fracciones molares de fase para la B-IP del sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2) computada para una fracción molar global de CO₂ $z_1 = 0.98$ (ver Figs. 4.14 y 4.15).

$z_1 = 0.98$			
Etiqueta	Tipo de equilibrio	Tipo de fase para el que se especifica el valor de la fracción molar de fase	Fracción molar de fase
$1^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$ ó $EL_\alpha L_\beta$	V (en $EL_\alpha V$) o L_β (en $EL_\alpha L_\beta$)	0.88173
$2^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$ ó $EL_\alpha L_\beta$	V (en $EL_\alpha V$) o L_β (en $EL_\alpha L_\beta$)	0.91762
$3^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$ ó $EL_\alpha L_\beta$	V (en $EL_\alpha V$) o L_β (en $EL_\alpha L_\beta$)	0.930
$4^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$ ó $EL_\alpha L_\beta$	V (en $EL_\alpha V$) o L_β (en $EL_\alpha L_\beta$)	0.940
$5^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$ ó $EL_\alpha L_\beta$	V (en $EL_\alpha V$) o L_β (en $EL_\alpha L_\beta$)	0.950
$6^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$ ó $EL_\alpha L_\beta$	V (en $EL_\alpha V$) o L_β (en $EL_\alpha L_\beta$)	0.960
$7^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$ ó $EL_\alpha L_\beta$	V (en $EL_\alpha V$) o L_β (en $EL_\alpha L_\beta$)	0.970
$8^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$ ó $EL_\alpha L_\beta$	V (en $EL_\alpha V$) o L_β (en $EL_\alpha L_\beta$)	0.975
$9^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$ ó $EL_\alpha L_\beta$	V (en $EL_\alpha V$) o L_β (en $EL_\alpha L_\beta$)	0.980
$10^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$ ó $EL_\alpha L_\beta$	V (en $EL_\alpha V$) o L_β (en $EL_\alpha L_\beta$)	0.990
$1^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.943869
$2^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.944990
$3^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.9460
$4^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.9500
$4^{L_\alpha L_\beta'}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.9500
$5^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.9600
$5^{L_\alpha L_\beta'}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.9600

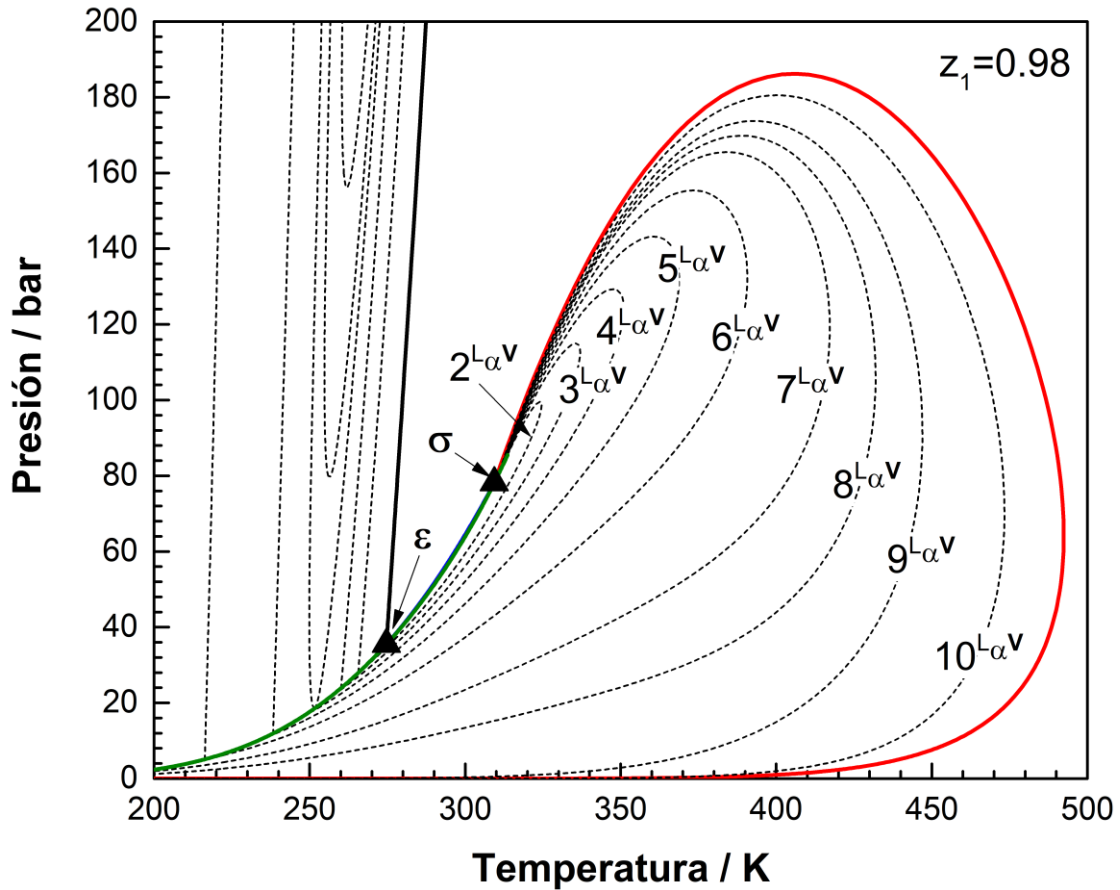


Figura 4.14. Isopleta computada para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) a $z_1 = 0.98$. Curva roja: puntos de rocío o de burbuja (LV). Curva azul: puntos burbuja (LV). Curva negra: puntos de niebla (LL). Curva verde: Curva trifásica (LLV). -----: $C\Phi$ 2PLs (valores de fracciones molares de fases en Tabla 4.5). \blacktriangle : Puntos de doble saturación. Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

Las $C\Phi$ 2PLs de tipo $L_\alpha L_\beta$ se originan en un punto clave LLV sobre el segmento de la curva LLV de alta temperatura ($T > T_\sigma$), sufren una transición continua de un equilibrio $L_\alpha L_\beta$ a otro de tipo $L_\alpha V$ y luego encuentran un punto clave LLV sobre el segmento de la curva LLV de temperatura más baja ($T < T_\epsilon$). Ejemplos de este tipo de curvas son las $C\Phi$ 2PLs $2^{L_\alpha V}$ a $10^{L_\alpha V}$. Algunas $C\Phi$ 2PLs de tipo $L_\alpha V$ se originan en un punto clave LLV sobre el segmento de la curva LLV de alta temperatura ($T > T_\sigma$) y no sufren una transición continua de un equilibrio $L_\alpha V$ a otro $L_\alpha L_\beta$, sino que se extienden hacia bajas temperaturas terminando en un punto clave LLV sobre la curva LLV como una $C\Phi$ 2PLs de tipo $L_\alpha V$ (este comportamiento no es mostrado en la Fig. 4.14). La Fig. 4.14 también

muestra las C Φ 2PLs de tipo $L_\alpha L_\beta$ que comienzan en el segmento de la curva LLV de bajas temperaturas. Estas C Φ 2PLs se extienden indefinidamente hacia altas presiones con pendientes grandes. La Fig. F.18 del Apéndice F es un zoom de la Fig. 4.14 y muestra claramente el comportamiento de las C Φ 2PLs de tipo $L_\alpha L_\beta$ que comienzan en el segmento de la curva LLV de baja temperatura. Como en el caso de la B-IP de $z_1 = 0.96516$, en la Fig. 4.14 se observa que algunas C Φ 2PLs de tipo $L_\alpha L_\beta$ no interceptan a la curva LLV; estas C Φ 2PLs se originan en un mínimo absoluto en presión y se extienden indefinidamente hacia altas presiones. Un caso particular de este tipo de comportamiento es la C Φ 2PL etiquetada como $3^{L_\alpha L_\beta}$ (Fig. F.18, Apéndice F) la cual es tangente a la curva LLV. La C Φ 2PL $3^{L_\alpha L_\beta}$ tiene dos ramas que comienzan en un mismo punto LLV y ambas tienen la misma fracción molar de fase.

Finalmente, la Fig. 4.15 es un zoom de la Fig. 4.14 y muestra que hay un caso especial donde tres C Φ 2PLs se originan en un único punto LLV. Se observan dos C Φ 2PLs que tienen una $\Phi_i = 0$ (segmentos de B-PE) y una C Φ 2PL con $\Phi_V = 0.88173$ (C Φ 2PL con etiqueta $1^{L_\alpha V}$). Las tres líneas se originan en el punto σ (punto de doble saturación). Esto ocurre también en el punto de doble saturación ε de esta B-IP, como se puede observar en la Fig. F.16, y en el punto de doble saturación λ de la B-IP de $z_1 = 0.96516$ (ver Fig. F.13). Por consiguiente, de cada punto de una curva LLV compatible con una dada composición global \mathbf{z} , pueden emerger dos C Φ 2PLs, excepto en los puntos de doble saturación en donde se pueden originar dos o tres C Φ 2PLs dependiendo del valor de la composición global \mathbf{z} .

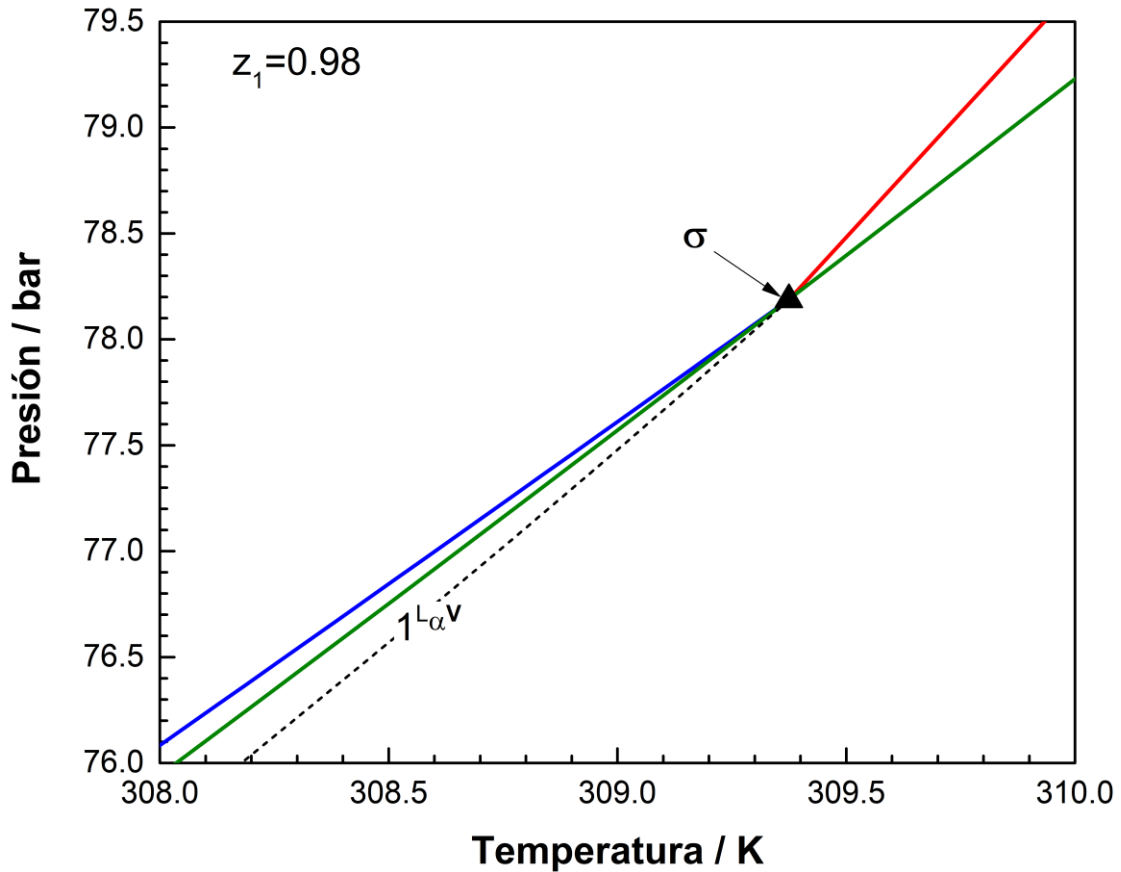


Figura 4.15. Isopleta computada para el sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2) para $z_1 = 0.98$ (zoom de la Fig. 4.14 alrededor del punto de doble saturación). Curva roja: puntos de rocío o de burbuja (LV). Curva azul: puntos burbuja (LV). Curva negra: puntos de niebla (LL). Curva verde: Curva trifásica (LLV). -----: CΦ2PL ($\Phi_V=0.88173$). ▲: Puntos de doble saturación. Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

En los Apéndices F y G se incluyen, además de las figuras antes mencionadas en este Capítulo:

- Las Figs. F.1, F.2 y F.3 que fueron obtenidas mediante la aplicación de la metodología propuesta en la Sección 4.5 a lo largo de la curva LLV computada para el sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2) para $z_1 = 0.8$ y para los pares de fases $L_\alpha V$, $L_\beta V$ y $L_\alpha L_\beta$.
- La Fig. F.7 que muestra la isopleta computada para el sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2) con $z_1 = 0.84628$; y las correspondientes Figs. F.4, F.5 y F.6 que son

el resultado de la aplicación de la metodología propuesta en la Sección 4.5 a lo largo de la curva LLV.

- Las Fig. F.8, F.9, F.10 y F.11 para CO_2 (1) + n-tetradecano (2) a $z_1 = 0.88$.
- Las Fig. F.12, F.13 y F.14 para $z_1 = 0.96516$.
- Las Fig. F.15, F.16 y F.17 para $z_1 = 0.98$ y la Fig. F.18 que es un zoom de la Fig. 4.14 en el rango de bajas temperaturas.
- La Fig. F.22 que muestra la isopleta computada para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) con $z_1 = 0.996$; y las correspondientes Figs. F.19, F.20 y F.21.
- Las Figs. G.1, G.2 y G.3. que corresponden a isotermas de equilibrio entre fases fluidas calculadas para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) en las que se marca la línea vertical de $z_1 = 0.84$. Estas isotermas muestran que para una isopleta de $z_1 = 0.84$ habrá puntos trifásicos compatibles (como el de $T = 275 \text{ K}$) y puntos trifásicos incompatibles, como el de $T = 300 \text{ K}$.

4.8. Conclusiones

En este Capítulo se desarrolló e implementó una metodología para detectar los segmentos de curva/s LLV que forman parte de la región heterogénea de una isopleta a ser computada para un dado sistema binario. El correspondiente criterio debe ser aplicado a todas las curvas LLV computadas del sistema binario en estudio. Además, se propuso e implementó un algoritmo para el cómputo de curvas bifásicas de fracción molar de fase constante (C Φ 2PL) para sistemas binarios. Este algoritmo usa información resultante de la aplicación del criterio relacionado a curvas LLV mencionado previamente.

Con el fin de evaluar las capacidades de la metodología propuesta, se calcularon cinco isopletras para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2). Las mismas incluyen la envolvente de fases, los segmentos de curvas LLV compatibles con la fracción molar global especificada y varias curvas $C\Phi 2PLs$ que presentan variados comportamientos. Las $C\Phi 2PLs$ permiten una caracterización más completa de la región heterogénea de las isopletras computadas. El resultado obtenido para la región heterogénea de las B-IPs sugiere la existencia de patrones complejos de comportamiento para el equilibrio entre fases fluidas.

A partir de las B-IPs analizadas, se puede observar que de un dado punto LLV se pueden originar dos $C\Phi 2PLs$. Sin embargo, hay un caso particular donde tres $C\Phi 2PLs$ se originan en un único punto LLV, dependiendo de la composición global. Estos puntos particulares son puntos de doble saturación y dos de las tres $C\Phi 2PLs$ son partes constitutivas de la envolvente de fases del sistema binario.

NOMENCLATURA

Abreviaturas

B-IP	Isopleta binaria (Binary Isopleth)
B-PE	Envolvente de fase binaria (Binary Phase Envelope)
C Φ 2PL	Curva bifásica de fracción de fase constante (Constant Phase Fraction Two-Phase Line)
EdE	Ecuación de estado
HR	Región heterogénea (Heterogeneous Region)
IP	Isopleta (Isopleth)
KP	Punto clave (Key Point)
LL	Líquido – líquido
LLV	Líquido – líquido – vapor (equilibrio trifásico)
LV	Líquido – vapor
L $_{\alpha}$ L $_{\beta}$	Líquido α – líquido β
L $_{\alpha}$ V	Líquido α – vapor
L $_{\beta}$ V	Líquido β – vapor
MCN	Método de continuación numérica
P	Presión absoluta
PR	Peng y Robinson
PVT	Presión – temperatura – volumen
QMRs	Reglas de mezclado cuadráticas (Quadratic Mixing Rules)
T	Temperatura absoluta
V	Fase vapor

Símbolos

\hat{f}_i	Fugacidad del componente i en la mezcla
g_{spec}	Función de especificación
h_{PVT}	Relación presión-volumen-temperatura-composición
k_{ij}	Parámetro de interacción [i,j] atractivo
L $_{\alpha}$	Fase líquida pesada
L $_{\beta}$	Fase líquida liviana

l_{ij}	Parámetro de interacción [i,j] repulsivo
S_{SPEC}	Valor de la variable especificada en un procedimiento de construcción de una hiper-curva
\mathbf{x}	Vector de fracciones molares de la fase 'x'
x_1	Fracción molar del componente '1' en la fase 'x'
x_2	Fracción molar del componente '2' en la fase 'x'
\mathbf{y}	Vector de fracciones molares de la fase 'y'
y_1	Fracción molar del componente '1' en la fase vapor
y_2	Fracción molar del componente '2' en la fase vapor
z_1	Fracción molar global del componente '1'
z_2	Fracción molar global del componente '2'
$z_{1,SPEC}^0$	Fracción molar global inicial del componente '1' especificada
$z_{2,SPEC}^0$	Fracción molar global inicial del componente '2' especificada
\mathbf{z}	Vector de fracciones molares globales

Letras griegas

\tilde{v}_x	Volumen molar de la fase 'x'
\tilde{v}_y	Volumen molar de la fase 'y'
Φ_{L_α}	Fracción molar de la fase líquida L_α
Φ_{L_β}	Fracción molar de la fase líquida L_β
Φ_V	Fracción molar de la fase vapor V
Φ_x	Fracción molar de la fase 'x'
$\Phi_{y,SPEC}$	Valor de la fracción molar de la fase 'y' especificada
Φ_y	Fracción molar de la fase 'y'

CAPÍTULO 5

EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR SIMULTÁNEO EN UN SISTEMA ALTAMENTE RESTRINGIDO

5.1. Introducción

La isomerización es una reacción química en la cual una molécula se convierte en otra teniendo los mismos átomos, pero en un arreglo diferente, es decir, la fórmula empírica es la misma para el reactivo y para el producto. En particular, la reacción de isomerización de n-butano (C4 (2)) a isobutano (iC4 (1)) ha sido empleada, por ejemplo, para producir iso-buteno, para la síntesis de metil terbutil eter (MTBE), alcohol butil terciario (TBA), isopreno, poliiisobuteno (PIB) y caucho de poliiisobuteno [86]. Además, el isobutano es usado en reacciones con las olefinas C3, C4 y C5 para generar alquilatos de combustible para motores [87].

En efecto, para establecer las condiciones óptimas de producción y procesamiento de isobutano, sería conveniente tener la habilidad de modelar, a nivel cuantitativo, las condiciones de equilibrio de fases y/o químico de sistemas multicomponente conteniendo C4(2) y iC4(1), y modelar los equilibrios de los subsistemas binarios, en particular del subsistema C4(2) + iC4(1).

Pero, en lugar de ese objetivo práctico de precisión cuantitativa, nuestra preocupación aquí es examinar cómo se comporta el sistema binario reactivo C4(2) + iC4(1), de acuerdo con un modelo que se espera que proporcione al menos predicciones cualitativamente correctas.

El nivel de simplicidad de este sistema binario reactivo podría ser considerado bastante alto. Esta es la razón por la que se lo ha elegido como primer sistema reactivo a

ser estudiado. Primero, la reacción de isomerización $C4(2) \leftrightarrow iC4(1)$ se encuentra entre las reacciones más simples posibles, ya que solamente hay involucrados un reactivo y un producto (ver la Ec. (5.1)). De hecho, durante el curso de la reacción, el número total de moles permanece invariable, lo que también contribuye a la simplicidad del sistema. Además, como es de esperar para muchas de las reacciones de isomerización (pero no para todas), el reactivo y el producto, es decir, $C4(2)$ y $iC4(1)$, son químicamente muy similares, lo que implica que varias de sus propiedades físicas tienen valores similares, o tienen el mismo orden de magnitud, por ejemplo, sus solubilidades en agua son muy bajas (lo que evidencia la naturaleza no polar de cualquiera de los componentes). Notar que el único isómero estructural de $C4(2)$ es $iC4(1)$.

Por lo tanto, al elegir el sistema reactivo $C4(2) + iC4(1)$, se eliminan una serie de factores que aumentarían el nivel de complejidad del comportamiento químico y de fases. Tal elección tiene el objetivo de obtener una comprensión más profunda del comportamiento de sistemas reactivos homogéneos o multifásicos.

En particular, en este Capítulo se estudia, entre otros temas, el equilibrio químico y de fases fluidas simultáneo del sistema $C4(2) + iC4(1)$, principalmente por su interés teórico.

De acuerdo con la regla de las fases para sistemas reactivos, el sistema $C4(2) + iC4(1)$ tiene solo un grado de libertad bajo condiciones de equilibrio líquido-vapor (ELV), y sólo dos grados de libertad en condiciones de una sola fase fluida. Debido (entre otras razones) al número tan bajo de grados de libertad, el sistema $C4(2) + iC4(1)$ podría considerarse a primera vista de baja complejidad, lo que debería conducir a conocimientos valiosos sobre el comportamiento de sistemas reactivos altamente restringidos.

Ejemplos de preguntas, que surgen naturalmente al enfocarse en este sistema binario reactivo, son las siguientes:

- ¿La curva de ELV para el sistema reactivo C4(2) + iC4(1) se parece a la de un compuesto puro? Si es así, ¿de qué manera?
- ¿Los segmentos monofásicos, de las isocoras reactivas para el sistema C4(2) + iC4(1), son lineales en el plano PT, como generalmente lo son las de compuestos puros o las de mezclas multicomponente no reactivas?

En este Capítulo se proporcionan las respuestas correspondientes, entre otras conclusiones. Para ello, en este Capítulo se computan, en un rango de presiones relativamente amplio, la curva de equilibrio líquido-vapor (ELV) de la mezcla binaria reactiva, la cual incluye un punto crítico. También se calculan varias isocoras e isotermas reactivas monofásicas. Para los cálculos, se consideran las condiciones de equilibrio químico y de fases simultáneos usando la ecuación de estado (EdE) Soave-Redlich-Kwong [41].

La reacción de isomerización de n-butano (C4(2)) a isobutano (iC4(1)) en ausencia de otros componentes viene dada por la ecuación (5.1).



El iC4(1) es etiquetado como componente 1 porque es el componente más liviano (más volátil) (ver Fig. 5.1).

5.2. *Cómputo del mapa característico de equilibrio de fases fluidas binario reactivo (R-B-CM)*

En general, el mapa característico de equilibrio de fases fluidas (CM, por sus siglas en inglés Characteristic Map) de un sistema binario (B) no reactivo (B-CM) está

formado por líneas críticas y de equilibrio líquido-líquido-vapor, y por líneas de equilibrio líquido-vapor de los componentes puros [82]. Un punto de cualquiera de estas líneas tiene un solo grado de libertad. Tal número de grados de libertad, es decir, uno, es también la condición para cualquier punto de una línea de un mapa característico de equilibrio de fases fluidas binario reactivo (R) (R-B-CM).

El cálculo de un punto de equilibrio líquido-vapor binario en presencia de una reacción química requiere resolver un sistema de ecuaciones que surge de imponer: (a) la uniformidad de temperatura y presión en todo el sistema heterogéneo, (b) la isofugacidad en ambas fases para cada componente, y (c) la condición de equilibrio químico para la única reacción que tiene lugar en el sistema. El sistema de ecuaciones resultante es el siguiente:

$$\mathbf{F}(\mathbf{X}) = \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \\ F_4 \\ F_5 \\ F_6 \\ F_7 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} P - h_{PVT}(T, x_1, x_2, \tilde{v}_x) \\ P - h_{PVT}(T, y_1, y_2, \tilde{v}_y) \\ \hat{f}_1(T, y_1, y_2, \tilde{v}_y) - \hat{f}_1(T, x_1, x_2, \tilde{v}_x) \\ \hat{f}_2(T, y_1, y_2, \tilde{v}_y) - \hat{f}_2(T, x_1, x_2, \tilde{v}_x) \\ x_1 + x_2 - 1 \\ y_1 + y_2 - 1 \\ \mu_1(T, y_1, y_2, \tilde{v}_y) - \mu_2(T, y_1, y_2, \tilde{v}_y) \end{bmatrix} = 0 \quad (5.2.1)$$

donde P y T son la presión y la temperatura absolutas del sistema, respectivamente x_1 y x_2 son las fracciones molares de los componentes 1 y 2, respectivamente, en la fase fluida 'x'. y_1 e y_2 son las fracciones molares de los componentes 1 y 2, respectivamente en la fase fluida 'y'. \tilde{v}_x es el volumen molar de la fase 'x' y \tilde{v}_y es el volumen molar de la fase 'y'. Notar que la composición inicial del sistema binario no aparece en las Ecs. (5.2.1) a (5.2.7) y consecuentemente no influye en la solución del sistema de ecuaciones. La

función h_{PVT} , la cual está dada por el modelo de EdE adoptado, indica cómo se relaciona la presión absoluta con la temperatura, volumen molar y composición de una fase. A través de la termodinámica exacta, la función h_{PVT} impone las expresiones de las fugacidades de los componentes ($\hat{f}_i, i=1,2$). $\hat{f}_i(T, x_1, x_2, \tilde{v}_x)$ es la fugacidad del i -ésimo componente en la fase 'x' ($i=1,2$) y $\hat{f}_i(T, y_1, y_2, \tilde{v}_y)$ es la fugacidad del i -ésimo componente en la fase 'y'. Las Ecs. (5.2.1) y (5.2.2) implican que la presión (o temperatura) de la fase 'x' es la misma que la presión (o temperatura) de la fase 'y'. Las Ecs. (5.2.3) y (5.2.4) son las condiciones de isofugacidad para los componentes 1 y 2 respectivamente. Las Ecs. (5.2.5) y (5.2.6) establecen que la suma de las fracciones molares debe ser igual a uno en las fases 'x' y 'y', respectivamente. La Ec. (5.2.7) es la condición de equilibrio químico para la reacción (5.1), donde $\mu_i(T, y_1, y_2, \tilde{v}_y)$ es el potencial químico del i -ésimo componente en la fase 'y' y se calcula con la Ec. (2.29). Equivalentemente, la Ec. (5.2.7) podría haber sido escrita en términos de los potenciales químicos en la fase 'x'. Esto es debido a que el potencial químico de un dado componente es el mismo para las dos fases bajo condiciones de equilibrio de fases.

El sistema de siete ecuaciones [Ecs. (5.2.1) a (5.2.7)] tiene 8 variables $P, T, x_1, x_2, y_1, y_2, \tilde{v}_x$ y \tilde{v}_y . Por lo tanto, el número de grados de libertad (GsdL) es uno. Así, el equilibrio bifásico binario reactivo es univariante. Por lo tanto, un conjunto continuo de soluciones del sistema de Ecs. (5.2.1) a (5.2.7), computado en un rango de temperatura, debe contribuir al R-B-CM. En contraste al caso del sistema de Ecs. (5.2.1) a (5.2.7), un equilibrio bifásico binario no reactivo tiene dos GsdL, es decir, es bivariante.

En este estudio, la capacidad calorífica a presión constante del componente 'i' puro en el estado de gas ideal (estado estándar), requerida para el cómputo de

$\mu_i(T, y_1, y_2, \tilde{v}_y)$ (ver Ecs. (2.29) y (2.30) del Capítulo 2) está dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{C_{p,i}}{R} = A_i + B_i \cdot T + C_i \cdot T^2 + D_i \cdot T^{-2} \quad (5.3)$$

Los valores para las constantes en la Ec. (5.3), para C4(2) y iC4(1), están dados en la (Tabla 5.1) junto con los valores para $\Delta H_{f,i}^0(T_0)$ y $\Delta G_{f,i}^0(T_0)$. Estas constantes son usadas en la Ec. (5.3) del Capítulo 2 con T en Kelvin e implican, ya sea para iC4(1) o para C4(2), un comportamiento casi lineal para $C_{p,i}$ versus T , dentro del amplio rango de temperatura considerado en este estudio. Los valores de $C_{p,i}$ para iC4(1) y C4(2) son muy similares en dicho rango, siendo la diferencia máxima del orden del 3 %.

Tabla 5.1: Valores de $\Delta H_{f,i}^0(T_0)$ y $\Delta G_{f,i}^0(T_0)$ usados en la Ec. (2.30) del Capítulo 2 y valores de las constantes de la Ec. (5.3) [35].

Compuesto	T_{\max} (K)	A	10^3 B	10^6 C	10^{-5} D	$\Delta H_{f,i}^0(T_0)$ (J/mol)	$\Delta G_{f,i}^0(T_0)$ (J/mol)
Isobutano (1)	1500	1.677	37.853	-11.945	0	-134990*	-21440*
n-Butano (2)	1500	1.935	36.915	-11.402	0	-125790	-16570

*[36]. $T_0=298$ K

Más adelante en este Capítulo y en los siguientes se mostrarán valores para la constante de equilibrio K_{eq} la cual está dada para cualquier reacción química por [35]:

$$\ln(K_{eq}) = \frac{-\Delta G^0(T)}{R \cdot T} \quad (5.4)$$

donde ΔG^0 es el cambio de energía libre de Gibbs de formación estándar de la reacción y depende solamente de la temperatura. Para la reacción de isomerización (5.1) de n-butano (2) a isobutano (1), ΔG^0 está dado por

$$\Delta G^0 = \mu_1^0(T) - \mu_2^0(T) \quad (5.5)$$

donde $\mu_1^0(T)$ y $\mu_2^0(T)$ son los potenciales químicos en el estado estándar de n-butano (2) e isobutano (1) a la temperatura T , respectivamente, y son calculados utilizando la Ec. (2.30) del Capítulo 2.

Como se indicó anteriormente, un mapa característico de equilibrio de fases fluido binario (B) no reactivo (CM) (B-CM) está constituido por líneas de ELV de los componentes puros, y por líneas críticas, azeotrópicas y de equilibrio líquido-líquido-vapor (LLV).

Si se impone la naturaleza binaria (número de componentes=2) como una restricción para un sistema reactivo, entonces, en el sistema sólo puede tener lugar una única reacción química, que debe tener el efecto de transformar uno de los componentes en el otro. Para sistemas tan simples como C4(2) + iC4(1), sólo hay un tipo de línea univariante en un B-CM reactivo (R-B-CM) del estado fluido, es decir, la línea de ELV binaria (reactiva) (sólo se produce una reacción química). Tal línea de ELV corresponde al sistema de Ecs. (5.2.1) a (5.2.7). Un sistema reactivo binario podría eventualmente presentar también una línea de equilibrio líquido-líquido univariante.

Para el sistema binario reactivo C4(2) + iC4(1), representado por un modelo termodinámico específico del tipo de EdE, con valores de parámetros especificados, se desarrolló y utilizó el siguiente algoritmo para el cálculo de su R-B-CM:

- I. Computar todas las líneas univariantes (B-CM) para el sistema binario considerado como no reactivo C4(2) + iC4(1) utilizando la metodología de Cismondi y Michelsen [82]. Para el sistema estudiado (utilizando la EdE SRK [41], con reglas de mezclado

cuadráticas (QMRs) $k_{ij}=0$, $l_{ij}=0$), este diagrama contiene líneas de ELV de compuesto puro y una única línea crítica (Sistema de tipo I, [85], Fig. 5.1).

- II. Computar el miembro izquierdo de la Ec. (5.2.7), es decir, el residual de la Ec. (5.2.7), el cual es igual a F_7 , a las condiciones $(T, y_1, y_2, \tilde{v}_y)$ de cada punto de la línea crítica calculada en el paso I. El punto donde el residual se hace igual a cero es el punto crítico reactivo (R-CP, por sus siglas en inglés Reactive Critical Point) del sistema binario reactivo.
- III. Computar la línea reactiva de ELV (univariante) (línea de R-ELV, línea roja, o curva A de ahora en adelante, en la Fig. 5.2) comenzando en el R-CP y continuando con la ayuda de un método de continuación numérica (MCN) [75], [78], resolviendo el sistema de Ecs. (5.2.1) a (5.2.7) para cada, por ejemplo, temperatura especificada, hasta que el cálculo se detenga a una temperatura o presión preestablecida lo suficientemente baja (las fases sólidas no se tienen en cuenta en este estudio). La curva de ELV reactivo (R-ELV) calculado es el R-B-CM del sistema.

Notar que, en el paso I, la Ec (5.2.7) es ignorada.

En el Fig. L.2 del Apéndice L se muestra un diagrama de flujo del algoritmo descrito previamente para el cómputo del R-B-CM del sistema binario reactivo C4(2) + iC4(1).

No se ha observado ningún problema asociado a la estimación inicial de la solución del sistema de ecuaciones algebraicas no lineales (5.2.1) a (5.2.7) gracias al mencionado MCN, el cual toma ventaja del llamado vector de sensibilidades. Tal vector se calcula a partir de la información contenida en el último punto convergido y se utiliza para obtener, mediante extrapolación lineal, una estimación inicial muy buena para el siguiente punto (de la curva de equilibrio líquido-vapor binario reactivo) a ser calculado.

La naturaleza univariante del equilibrio líquido-vapor binario reactivo significa que el sistema de Ecs. (5.2.1) a (5.2.7) (7 ecuaciones, 8 variables), define una hiper-línea en el espacio de las 8 variables de tal sistema. Imagine, que, por ejemplo, T es considerada como la variable independiente, entonces, la hiper-línea tendrá ocho proyecciones 2D donde la abscisa es T (incluyendo la proyección trivial T vs, T), es decir, ocho curvas 2D. Para un dado valor de T habrá 8 valores de derivadas, cada uno asociado a una de las ocho curvas 2D. Tales valores son, en cierto modo, las componentes del vector de sensibilidades, cuyo elemento correspondiente a T (asociado a la mencionada proyección trivial) tiene el valor trivial, es decir, la unidad.

Cuando se utiliza un NCM, el principal problema es obtener un primer punto convergido de la hiper-línea que se desea computar. Tal punto se obtuvo, en parte, de la información del punto crítico binario reactivo encontrado previamente (cuyas coordenadas son $P_c, T_c, x_{1,c}, x_{2,c}$ y \tilde{v}_c), siguiendo los siguientes pasos:

- I. Especificación de una variable: seleccionar un valor (negativo) suficientemente chico para un paso en temperatura ΔT . Especificar el valor de temperatura del primer punto bifásico binario reactivo (no crítico) a ser calculado como $T = T_c + \Delta T$.
- II. Inicializar las variables restantes:
 - II.1. Seleccionar un valor (positivo) suficientemente chico para Δx .
 - II.2. Establecer $x_1 = x_{1,c} - \Delta x$ y $y_1 = x_{1,c} + \Delta x$.
Notar que $(y_1 - x_1)/2 = \Delta x$, es decir, Δx es la mitad de la diferencia en la fracción molar del componente 1, entre las fases vapor y líquido.
 - II.3. Establecer $x_2 = 1 - x_1$ y $y_2 = 1 - y_1$.
 - II.4. Establecer $P = P_c$.
 - II.5. Resolver la ecuación (5.2.1) para \tilde{v}_x .

II.6. Resolver la ecuación (5.2.2) para \tilde{v}_y .

III. Resolver el sistema de ecuaciones (5.2).

La especificación previa de la temperatura junto con la estrategia de inicialización descrita para el resto de las variables, condujo, sin problemas de convergencia, al primer punto de equilibrio líquido-vapor binario reactivo calculado (no crítico).

El Apéndice I muestra que la elección del modelo termodinámico PVT (EdE SRK) y de los valores de los parámetros de interacción (valores nulos) es razonable, ya que proporciona predicciones al menos cualitativamente correctas del ELV del sistema iC4(1) + C4, lo cual es aceptable en vista de la naturaleza teórica del presente Capítulo. El Apéndice I también reporta los valores de las coordenadas críticas y del factor acéntrico utilizados en este Capítulo en la EdE SRK [41].

5.3. *Cómputo de un segmento monofásico de una isocora binaria reactiva*

Un punto de equilibrio monofásico de una isocora binaria reactiva (R-IC, por sus siglas en inglés Reactive Isochore) corresponde al siguiente sistema de ecuaciones:

$$P - h_{PVT}(T, y_1, y_2, \tilde{v}_y) = 0 \quad (5.6.1)$$

$$y_1 + y_2 - 1 = 0 \quad (5.6.2)$$

$$\mu_1(T, y_1, y_2, \tilde{v}_y) - \mu_2(T, y_1, y_2, \tilde{v}_y) = 0 \quad (5.6.3)$$

$$\rho_g \tilde{v}_y - y_1 M_{W,1} - y_2 M_{W,2} = 0 \quad (5.6.4)$$

donde ρ_g es la densidad másica (no molar), densidad cuyo valor especificado define a la R-IC, y $M_{W,i}$ es el peso molecular del componente 'i'. En realidad, ya que los componentes 1 y 2 son isómeros, se tiene que $M_{W,1} = M_{W,2}$. El sistema de Ecs. (5.6.1) a (5.6.4) tiene dos GsdL uno de los cuales es consumido especificando el valor de ρ_g . La composición global inicial del sistema binario reactivo no juega ningún rol en el caso del sistema

de ecuaciones (5.6.1) a (5.6.4). Para el cómputo de un segmento de una R-IC para el sistema binario reactivo C4(2) + iC4(1), se ha desarrollado y utilizado el siguiente algoritmo:

- I. Especificar ρ_g .
- II. Computar el R-B-CM de acuerdo a lo propuesto en la Sección 5.2.
- III. Encontrar un punto de la curva de R-ELV que tenga una de sus fases con una densidad másica igual a ρ_g . Este es un punto clave bifásico reactivo (R-KP, por sus siglas en inglés Reactive Key Point) de una R-IC, el cual, satisface el sistema de Ecs. (5.6.1) a (5.6.4), para la fase de densidad másica igual a ρ_g .
- IV. Computar el segmento monofásico de la R-IC comenzando en el R-KP encontrado y continuando con la ayuda de un MCN, hasta que el cálculo es completado cuando cierto valor preseleccionado de temperatura o de presión es alcanzado. Para obtener cada punto de un segmento monofásico de una R-IC, se debe resolver el sistema de ecuaciones (5.6.1) a (5.6.4), luego de imponer una segunda especificación, por ejemplo, el valor de T .

5.4. Cómputo de un segmento monofásico de una isoterma reactiva

Para calcular un punto de un segmento monofásico de una isoterma de equilibrio binaria reactiva, se deben satisfacer la ecuación de estado (es decir, la relación presión-temperatura-volumen molar-composición) y la condición de equilibrio químico para la reacción de isomerización, en un valor especificado de T . El sistema de ecuaciones que se debe resolver es el siguiente:

$$P - h_{PVT}(T, y_1, y_2, \tilde{v}_y) = 0 \quad (5.7.1)$$

$$y_1 + y_2 - 1 = 0 \quad (5.7.2)$$

$$\mu_1(T, y_1, y_2, \tilde{v}_y) - \mu_2(T, y_1, y_2, \tilde{v}_y) = 0 \quad (5.7.3)$$

El sistema de Ecs. (5.7.1) a (5.7.3) tiene dos grados de libertad (GsdL) y uno de ellos es consumido especificando el valor de T . Nuevamente, la composición inicial del sistema binario no juega ningún rol en el sistema de ecuaciones (5.7.1) a (5.7.3). Para el cómputo de un segmento monofásico de una isoterma reactiva para el sistema binario C4(2) + iC4(1), se propone el siguiente algoritmo:

- I. Especificar T .
- II. Computar el R-B-CM de acuerdo a lo propuesto en la sección 5.2.
- III. Encontrar un punto de la curva de R-ELV que tenga una fase con temperatura igual a T . Este es un R-KP de la isoterma reactiva, ya que satisface las Ecs. (5.7.1) a (5.7.3). Claramente, a una dada T , se encontrarán dos R-KPs: uno correspondiente a la fase vapor saturado y otro a la fase líquido saturado. Cada uno de estos R-KPs es el origen de un segmento de equilibrio monofásico isotérmico reactivo particular.
- IV. Computar el segmento monofásico de la isoterma reactiva comenzando en el R-KP encontrado y continuando con la ayuda de un MCN, hasta que el cálculo es completado cuando se alcanza una presión máxima (o mínima) preestablecida. Para obtener cada punto de un segmento monofásico de una isoterma reactiva, se debe resolver el sistema de Ecs. (5.7.1) a (5.7.3), luego de establecer una segunda especificación, por ejemplo, el valor de la presión, P .

5.5. Resultados y discusión

En esta sección se muestran los resultados del cálculo de los equilibrios vapor-líquido y monofásicos relacionados con la reacción de isomerización C4(2) \leftrightarrow iC4(1) en ausencia de otros componentes. Como se indicó anteriormente, el comportamiento

volumétrico y de fases de este sistema se modeló a través de la EdE SRK acoplada a reglas de mezclado cuadráticas (QMR). Los valores utilizados para los parámetros de interacción binaria (BIP) son $k_{ij} = 0$ (BIP atractivo) y $l_{ij} = 0$ (BIP repulsivo). Ver el Apéndice I para más información. Si se ignora la reacción de isomerización, mediante la aplicación de los algoritmos de la ref. [82] se obtiene un comportamiento de fases de tipo I, para el sistema C4(2) + iC4(1) (considerado no reactivo), según la clasificación de Scott y Van Konynenburg [85]. La Fig. 5.1 muestra la proyección presión – temperatura del B-CM del sistema no reactivo C4(2) + iC4(1). La Fig. 5.1 solo contiene una curva crítica binaria vapor-líquido (curva sólida negra), que conecta continuamente los puntos críticos de los dos componentes puros. La Fig. 5.1 también muestra las curvas de ELV de los componentes puros (curvas sólidas azul y verde) que comienzan en los puntos críticos de los componentes puros y se extienden indefinidamente hacia bajas temperaturas y presiones.

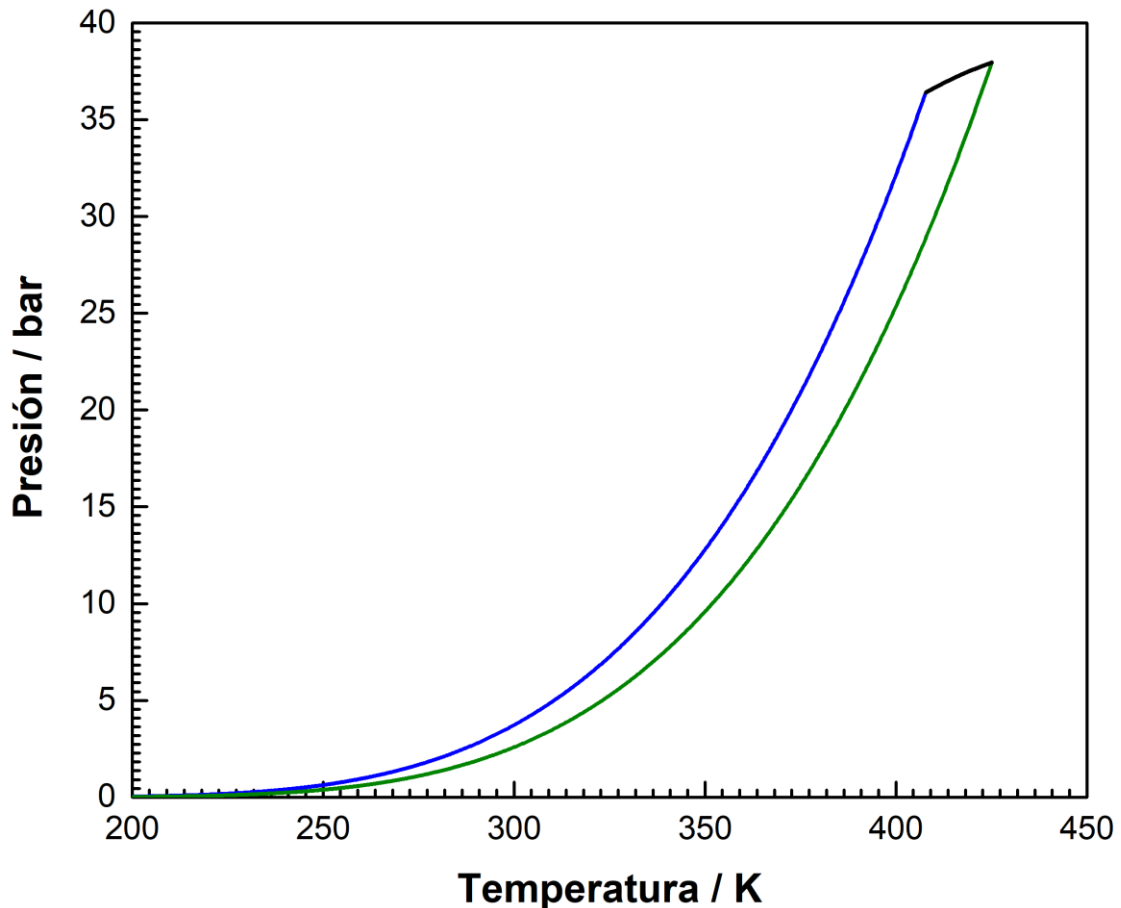


Figura 5.1. Proyección presión – temperatura del mapa característico de equilibrio de fases fluidas binario no reactivo (B-CM) calculado para sistema C4(2) + iC4(1). Curva sólida negra: Curva crítica. Curvas sólidas azul y verde: curva de equilibrio líquido – vapor para iC4(1) puro y C4(2) puro, respectivamente. Modelo: EdE SRK con QMRs y $k_{ij} = 0$ y $l_{ij} = 0$.

La Fig. 5.2 muestra la proyección presión - temperatura del B-R-CM del sistema reactivo C4(2) + iC4(1). Esta figura muestra una sola línea de ELV univariante (línea roja, Fig. 5.2) que comienza en el único punto crítico reactivo del sistema y se extiende indefinidamente hacia bajas temperaturas y presiones. Este comportamiento peculiar se debe al único grado de libertad del ELV binario reactivo (R-B-ELV). La línea de ELV reactiva en la Fig. 5.2 tiene a primera vista el aspecto de una línea de ELV de componentes puros (no reactiva). Sin embargo, a una T dada, la composición de la fase de vapor (curva roja, Fig. 5.4) difiere de la composición de la fase líquida (curva azul, Fig. 5.4). Además, la composición de una fase dada cambia cuando se modifica T (Fig. 5.4). La Fig. 5.3

muestra la proyección presión – temperatura del B-R-CM junto con la del B-CM del sistema C4(2) + iC4(1).

En la Fig. 5.2 (y en la curva roja de la Fig. 5.3), el sistema reactivo se ha dejado completamente libre para alcanzar el equilibrio (ausencia de restricciones cinéticas). En tal caso, las curvas de ELV de los componentes puros (no reactivos) son metaestables (curvas de guiones azul y verde, Fig. 5.3), al igual que la línea crítica binaria (no reactiva) (excepto para el punto crítico reactivo - círculo negro - en las figuras 5.2 y 5.3, que es estable). La metaestabilidad de las curvas de ELV de los componentes puros implica que los parámetros de la EdE SRK de los componentes puros se han obtenido a partir de información experimental (considerada) metaestable (coordenadas críticas (T, P) y factor acéntrico, Apéndice I).

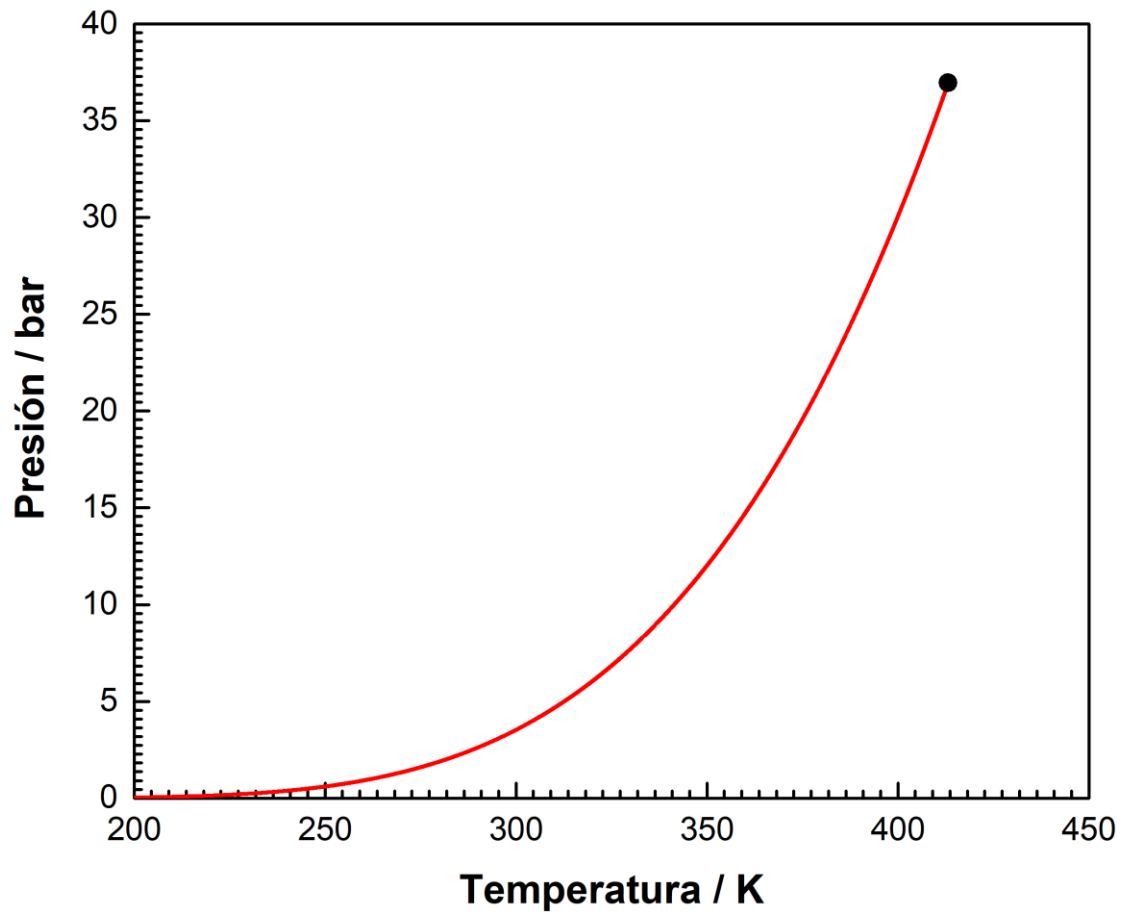


Figura 5.2. Proyección presión – temperatura del mapa característico de equilibrio de fases fluidas calculado para el sistema reactivo C4(2) + iC4(1) (B-R-CM). Curva roja: curva de ELV reactivo. ●: Punto crítico reactivo. Modelo: EdE SRK con QMRs y $k_{ij} = 0$ y $l_{ij} = 0$.

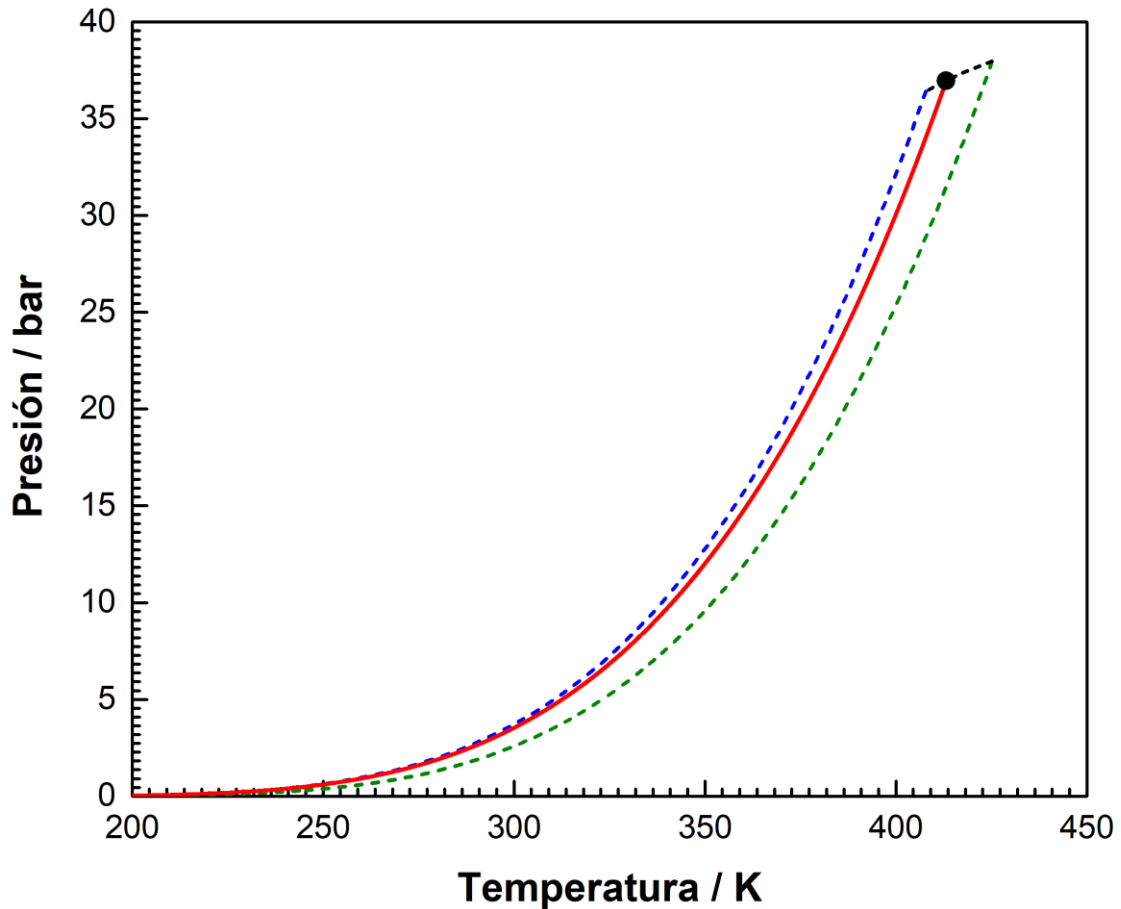


Figura 5.3. Proyección presión – temperatura del B-CM y del B-R-CM computados para el sistema C4(2) + iC4(1). Curva roja: curva de ELV reactiva. ●: Punto crítico reactivo. Curva de guiones negra: curva crítica del sistema C4(2) + iC4(1) no reactivo. Curvas de guiones azul y verde: curvas de saturación para iC4(1) puro y C4(2) puro, respectivamente. Modelo: EdE SRK con QMRs y $k_{ij} = 0$ y $l_{ij} = 0$. Todas las curvas de guiones corresponden a equilibrios metaestables.

La Fig. 5.4 presenta la proyección temperatura – composición del B-R-CM del sistema C4(2) + iC4(1). Las relaciones temperatura-composición para el vapor saturado (y_1) y para el líquido saturado (x_1) del B-R-CM se muestran en colores rojo y azul en la Fig. 5.4, respectivamente. Se observa que las fracciones molares y_1 y x_1 disminuyen a medida que aumenta T . La pequeña figura insertada en la Fig. 5.4 es un zoom de la región crítica, donde las curvas se vuelven planas. Nuestro algoritmo de cálculo es especialmente robusto en la región crítica debido al MCN implementado. Dado que y_1 (línea roja) siempre es mayor que x_1 (línea azul en la Fig. 5.4), concluimos que en este sistema binario

reactivo el componente 1 (iC4(1)) es más volátil que el componente 2 (C4(2)). Esto es consistente con lo que podría esperarse al observar la Fig. 5.3. La curva azul en la Fig. 5.3 (iC4(1)) está por encima de la curva verde (C4(2)), es decir, iC4(1) sería más volátil que C4(2). Este criterio es siempre aplicable bajo el supuesto de que el sistema no presenta azeótropos. La validez de tal suposición no se puede verificar simplemente observando las curvas de ELV de los componentes puros.

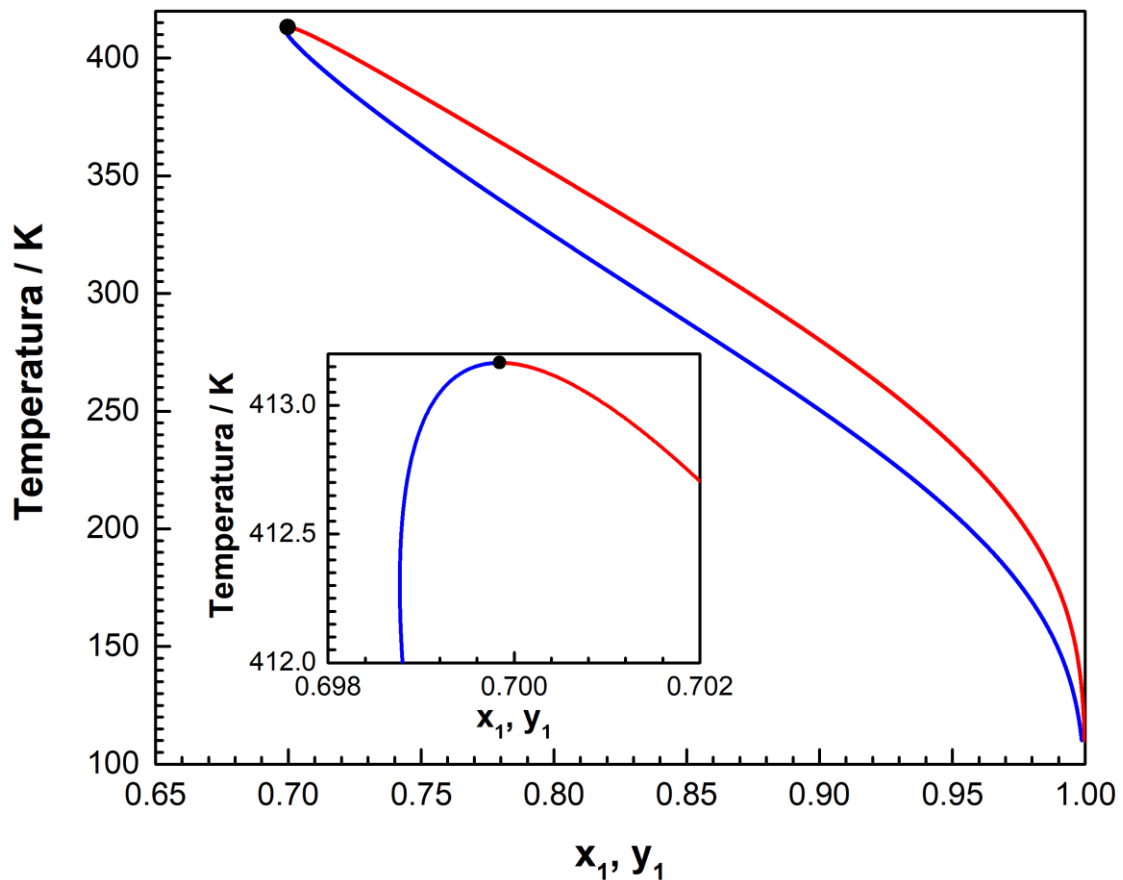


Figura 5.4. Proyección temperatura – composición del mapa característico de equilibrio de fases fluidas computado para el sistema C4(2) + iC4(1) reactivo. Curva roja: vapor saturado (T vs. y_1). Curva azul: líquido saturado (T vs. x_1). ●: Punto crítico reactivo. Modelo: EdE SRK con QMRs y $k_{ij} = 0$ y $l_{ij} = 0$.

La Fig. 5.5 presenta la proyección presión - composición de la curva de equilibrio líquido - vapor computada para el sistema reactivo C4(2) + iC4(1). Nuevamente, la pequeña figura insertada en la Fig. 5.5 facilita la visualización de la región crítica. Observe

que las Figs. 5.4 y 5.5 son proyecciones diferentes del mismo objeto termodinámico (que se muestra en 3D en la Fig. 5.9a). Es importante resaltar que la Fig. 5.4 no es un diagrama de presión constante, y que la Fig. 5.5 no es un diagrama de temperatura constante.

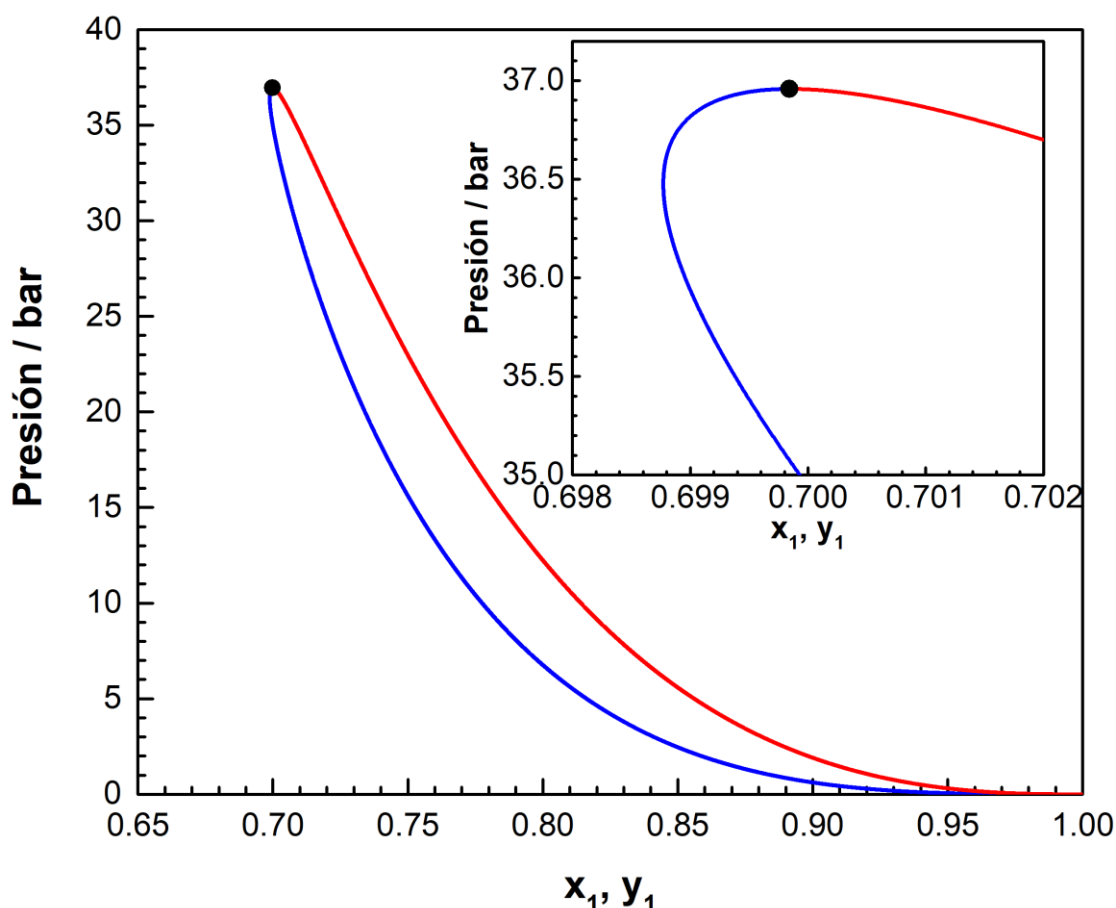


Figura 5.5. Proyección presión – composición del mapa característico de equilibrio de fases fluidas computado para el sistema C4(2) + iC4(1) reactivo. Curva roja: vapor saturado (P vs. y_1). Curva azul: líquido saturado (P vs. x_1). ●: Punto crítico reactivo. Modelo: EdE SRK con QMRs y $k_{ij} = 0$ y $l_{ij} = 0$.

La Fig. 5.6 muestra el logaritmo de la constante de equilibrio calculada (K_{eq}) para la reacción de isomerización de n-butano (2) a isobutano (1) versus el recíproco de la temperatura. K_{eq} se calculó a una temperatura dada a partir de la ecuación. (5.4). La relación entre el logaritmo de K_{eq} y el recíproco de la temperatura es casi lineal en la Fig. 5.6. Además, cuando la temperatura aumenta la constante de equilibrio disminuye, por lo

tanto, esta reacción de isomerización, Ec. (5.1), es exotérmica en condiciones estándar [35].

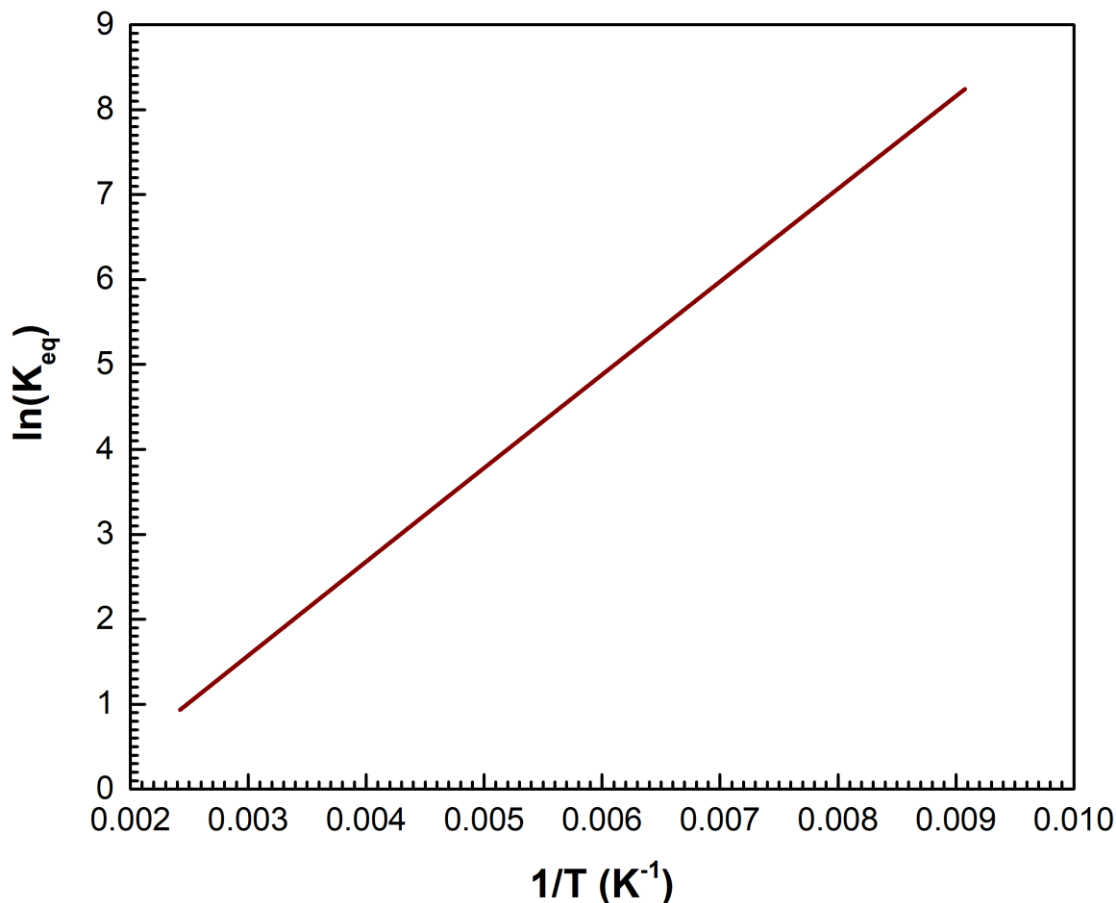


Figura 5.6. Logaritmo de la constante de equilibrio (Ecs. (5.4) y (5.5)) como una función del inverso de la temperatura para la reacción de isomerización de C4(2) a iC4(1). Modelo: EdE SRK con QMRs y $k_{ij} = 0$ y $l_{ij} = 0$.

La Fig. 5.7 muestra la proyección presión - temperatura de dos segmentos monofásicos de diferentes isocoras reactivas (R-ICs) para el sistema C4(2) + iC4(1). Estos segmentos monofásicos comienzan en el mismo punto de la proyección PT de la curva A (punto α en la Fig. 5.7) pero sus densidades globales son diferentes. El segmento monofásico de la R-IC de $\rho_g=432.4454$ g/l es de tipo líquido, mientras que el del R-IC de $\rho_g=30.9525$ g/l es de tipo vapor (homogéneo). Además, para los segmentos homogéneos de las R-ICs, la Fig. 5.7 muestra que la presión es aproximadamente una función lineal

de la temperatura, como suele ocurrir con los componentes puros estables. La composición (no mostrada) es variable a lo largo de un segmento monofásico de una R-IC. La proyección P vs. T de los segmentos bifásicos de las R-ICs cae sobre la curva A y se extiende desde el punto α hasta temperaturas y presiones bajas. A una dada temperatura T , menor que T_α , las dos R-ICs de la Fig. 5.7 difieren en fracción vaporizada y en la composición global de equilibrio. A $T < T_\alpha$, la fracción vaporizada se puede calcular fácilmente a partir de la densidad global de la R-IC establecida y de las densidades de las fases que son conocidas a la T especificada (Fig. 5.8, Ecs. (5.10.1) y (5.10.4)). Una vez que se conoce la fracción vaporizada, la composición global de equilibrio se puede calcular a través de los balances de masa por componente los cuales hacen uso de las composiciones de cada fase conocidas a la T especificada (Fig. 5.4, Ec. (5.10.2)). Las ecuaciones correspondientes se presentan más adelante en este Capítulo. Estas son las Ecs. (5.10.1), (5.10.2) y (5.10.4).

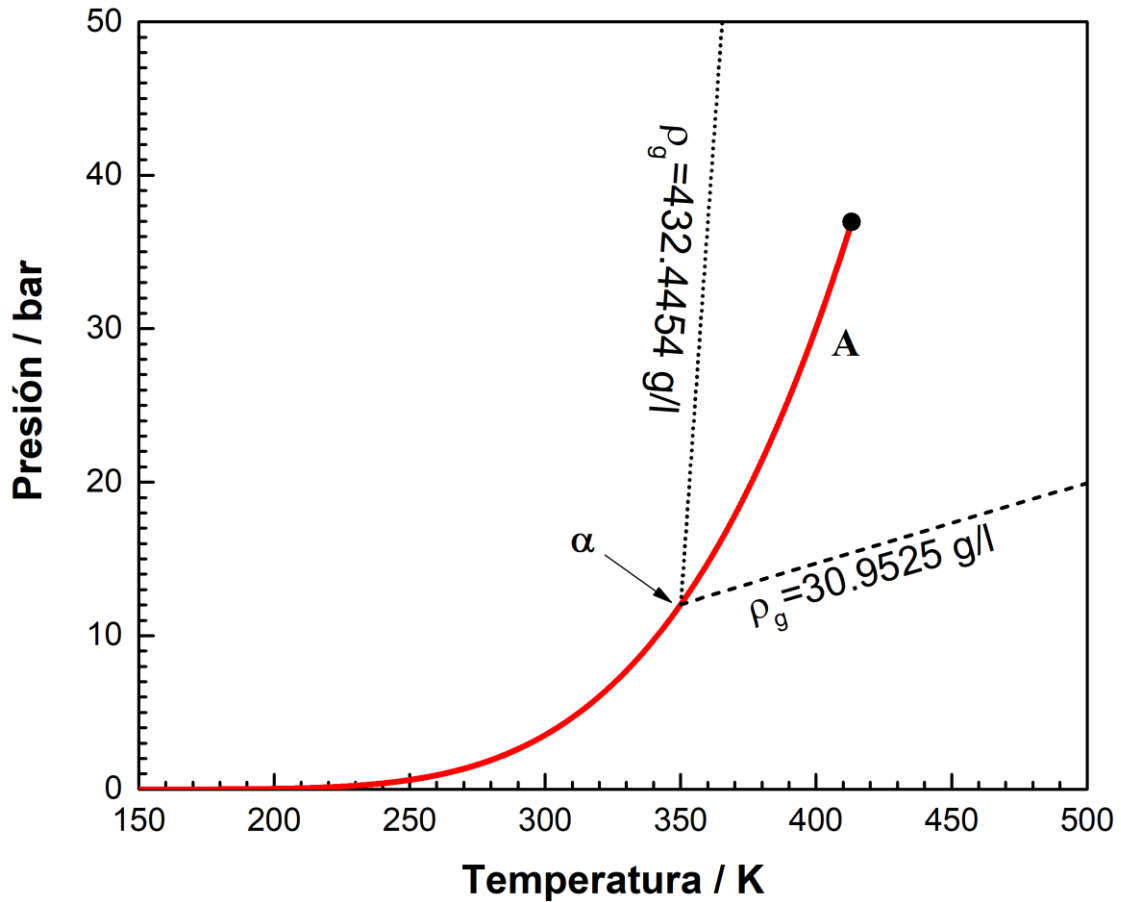


Figura 5.7. Proyección presión – temperatura del mapa característico de equilibrio de fases fluidas calculado para el sistema reactivo C4(2) + iC4(1) (B-R-CM). Curva roja: curva de ELV reactivo (=locus A). ●: Punto crítico reactivo. Línea negra de puntos y línea negra de guiones: isocoras reactivas computadas. Modelo: EdE SRK con QMRs y $k_{ij} = 0$ y $l_{ij} = 0$. ρ_g es la densidad másica global de una dada la isocora reactiva.

La Fig. 5.8 muestra la proyección presión – densidad másica del B-R-CM calculado para el sistema C4(2) + iC4(1), junto con varias isotermas reactivas computadas. En la Fig. 5.8, la línea azul es una curva de líquido saturado y la línea roja es una curva de vapor saturado. En la Fig. 5.8, la región de líquido subenfriado se encuentra por encima de la línea azul, la región de vapor sobrecalentado por encima de la línea roja y la región de equilibrio vapor-líquido por debajo de las líneas azul y roja. A temperaturas por debajo de la temperatura crítica de la mezcla reactiva ($T_c=413.16$ K), cada isoterma reactiva tiene tres segmentos diferentes: un segmento bifásico y dos segmentos monofásicos. Un segmento isotérmico de líquido homogéneo comienza en un punto de la línea azul y se

extiende hacia altas presiones, mientras que un segmento isotérmico de vapor homogéneo comienza en un punto de la línea roja y se extiende hacia bajas presiones. Un segmento de equilibrio vapor-líquido a una dada T en la Fig. 5.8 se extiende entre los puntos iniciales a la misma T de dos segmentos monofásicos y es una línea de unión (tie-line) horizontal en la proyección presión - densidad del R-ELV. La isoterma que pasa por el punto crítico reactivo (R-CP) ($T=413.16$ K) tiene un segmento monofásico único que se extiende desde bajas hacia altas presiones y presenta, en el R-CP, una línea tangente horizontal (no mostrada) y un punto de inflexión, como en el caso de isothermas críticas de componentes puros. Las dos isothermas reactivas en la Fig. 5.8 correspondientes a temperaturas mayores que la temperatura crítica reactiva (es decir, a $T > 413.16$ K) se extienden desde bajas hacia altas presiones en condiciones monofásicas, tal como lo hacen las isothermas de componentes puros a temperaturas reducidas superiores a la unidad. En conclusión, todas las isothermas mostradas en la Fig. 5.8 se comportan cualitativamente, en la proyección de la Fig. 5.8, como las de un componente puro.

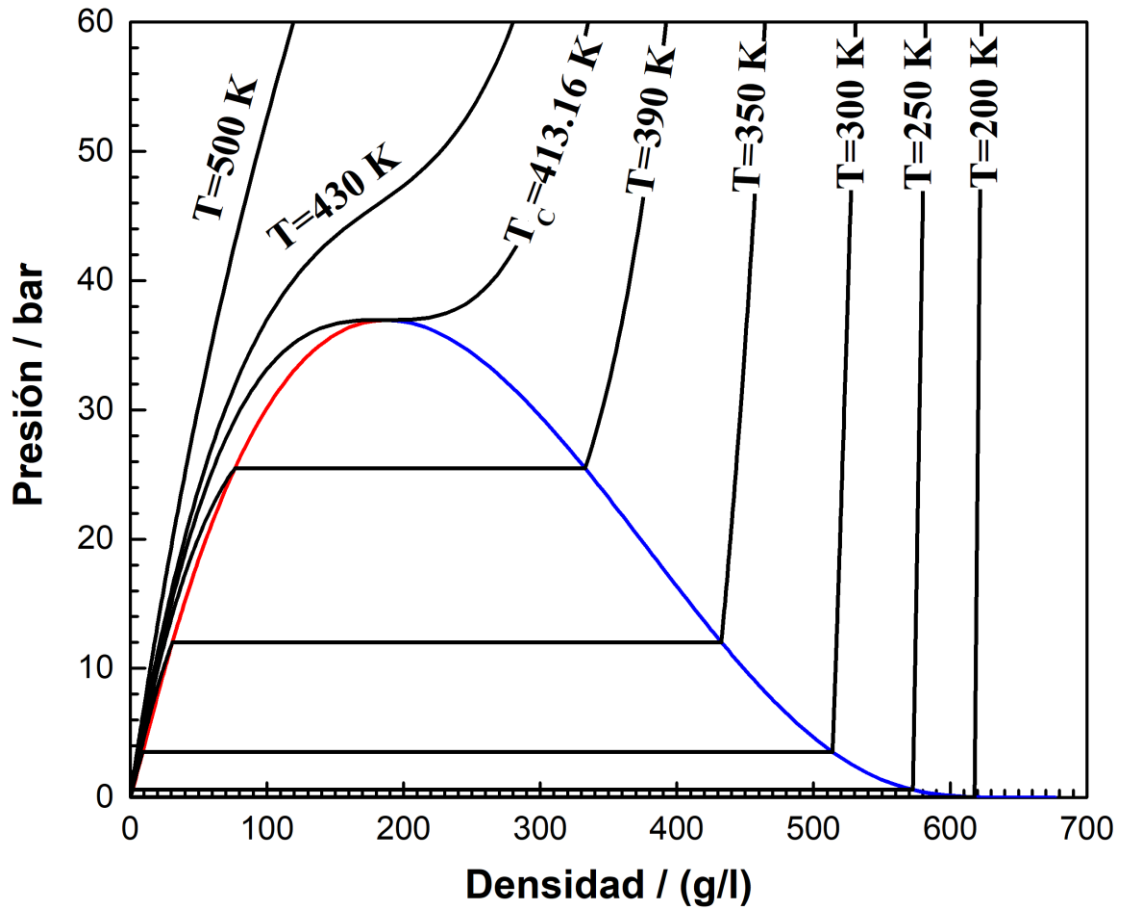


Figura 5.8. Proyección presión – densidad másica del B-R-CM computado para el sistema C4(2) + iC4(1). Curva roja: vapor saturado. Curva azul: líquido saturado. Curvas sólidas negras: isothermas reactivas computadas. Modelo: EdE SRK con QMRs y $k_{ij} = 0$ y $l_{ij} = 0$.

En la Fig. 5.9a, se muestra la proyección composición – temperatura – presión del B-R-CM para el sistema C4(2) + iC4(1). La Fig. 5.9a también incluye seis de las isothermas trazadas en la Fig. 5.8. Nuevamente, en la Fig. 5.9a, la línea azul es la curva de líquido saturado y la línea roja es la curva del vapor saturado.

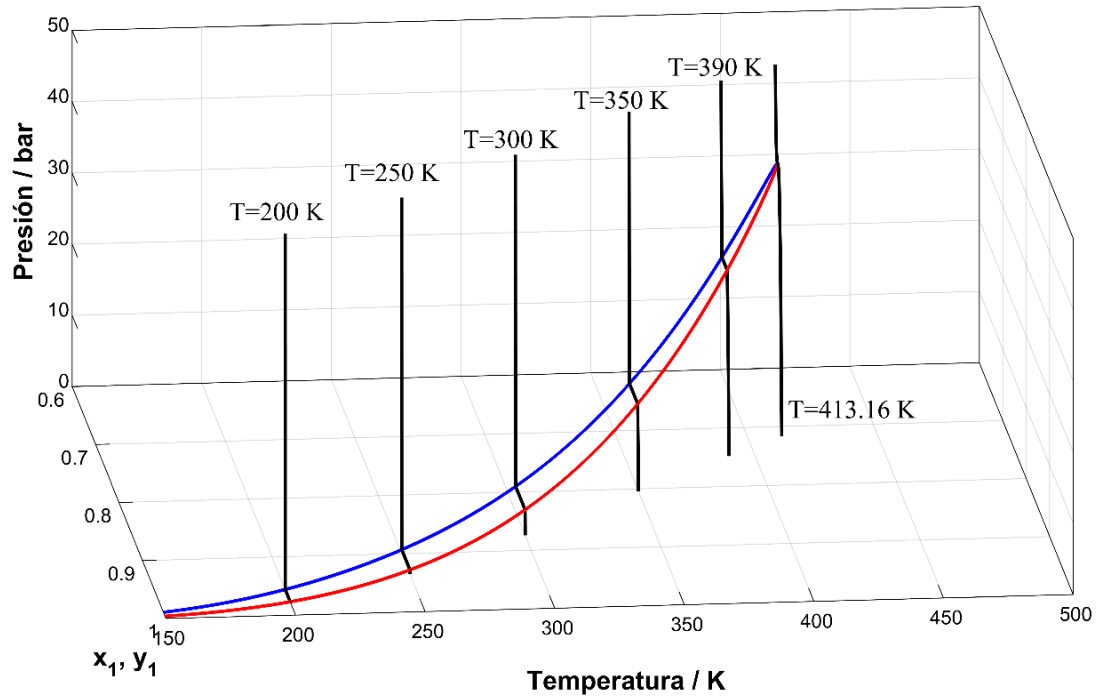


Figura 5.9a. Proyección presión – temperatura – composición del B-R-CM computado para el sistema C4(2) + iC4(1). Curva roja: vapor saturado (y_1). Curva azul: líquido saturado (x_1). Curvas sólidas negras: isotermas reactivas computadas. Modelo: EdE SRK con QMRs y $k_{ij} = 0$ y $l_{ij} = 0$.

La Fig. 5.9b muestra las proyecciones de los objetos termodinámicos de la Fig. 5.9a en el plano presión-composición, con la adición de dos isotermas de temperaturas mayores que la temperatura crítica reactiva. La Fig. 5.9c es un zoom de la Fig. 5.9b. En la Fig. 5.9b, la variación de la composición con la presión, a temperatura constante, es más notable a presiones más altas (líquido reactivo subenfriado o fluido supercrítico) que a presiones más bajas (vapor sobrecalentado o fluido reactivo gaseoso). Notar que, el rango de presión para el vapor sobrecalentado a temperaturas subcríticas es, en la Fig. 5.9b, más estrecho que el rango de presión para el líquido subenfriado (también a temperaturas subcríticas). Los segmentos horizontales en la Fig. 5.9b son las líneas de unión (tie-lines) vapor-líquido.

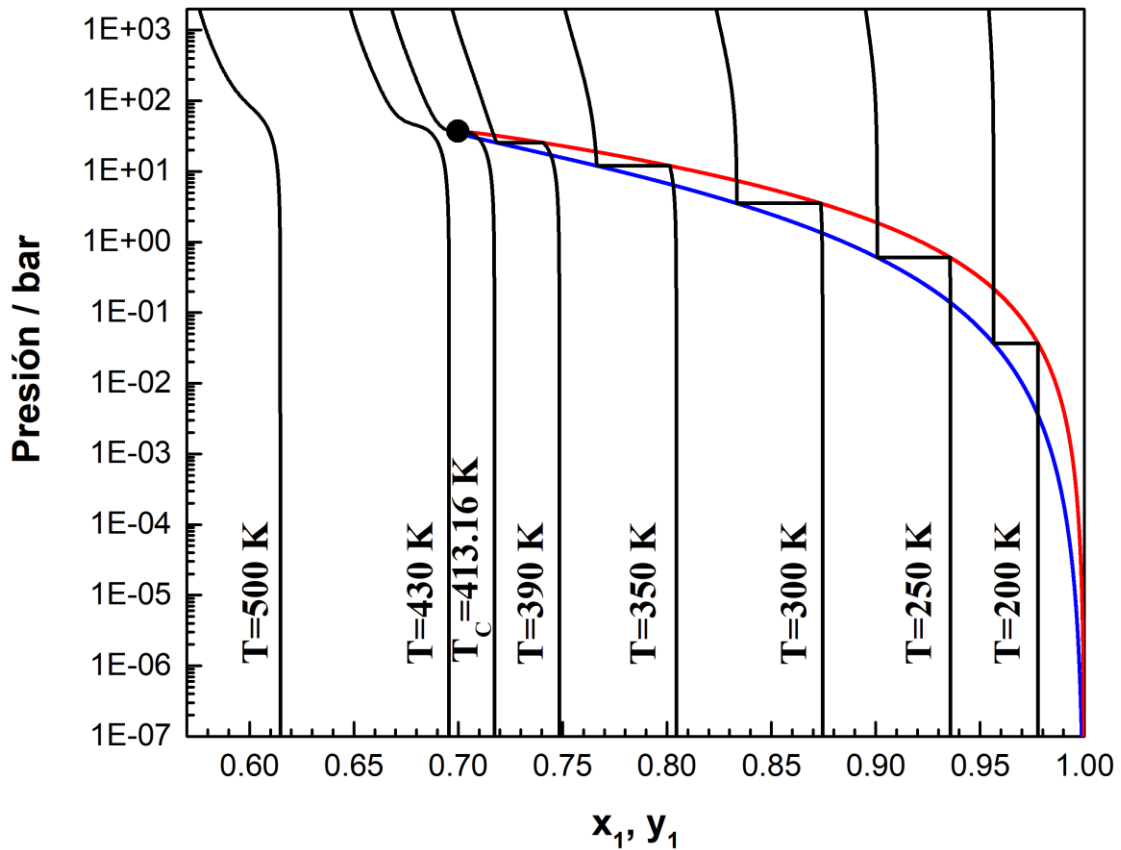


Figura 5.9b. Proyección presión – composición del mapa característico de equilibrio de fases fluidas computado para el sistema C4(2) + iC4(1) reactivo. Curva roja: vapor saturado (P vs. y_1). Curva azul: líquido saturado (P vs. x_1). •: Punto crítico reactivo. Curvas sólidas negras: isothermas reactivas computadas. Modelo: EdE SRK con QMRs y $k_{ij} = 0$ y $l_{ij} = 0$.

Considere, por ejemplo, la isoterma reactiva de 350 K en la Fig. 5.9c. Su rama de alta presión (líquido) parece encontrarse tanto con la línea roja como con la línea azul. De manera similar, su rama de baja presión (vapor) también parece encontrarse con las líneas roja y azul. Una inspección de la Fig. 5.9a revela que a 350 K solo dos de los cuatro puntos de encuentro mencionados no son espurios: la rama del líquido solo se encuentra con la línea azul, mientras que la rama del vapor solo se encuentra con la línea roja (Fig. 5.9a).

Una isoterma como la de 430 K en la Fig. 5.9c muestra claramente que, en general, bajo condiciones de homogeneidad, la composición y la temperatura no pueden

mantenerse constantes simultáneamente mientras cambia la presión (lo cual sí es posible en sistemas binarios o multicomponente homogéneos no reactivos).

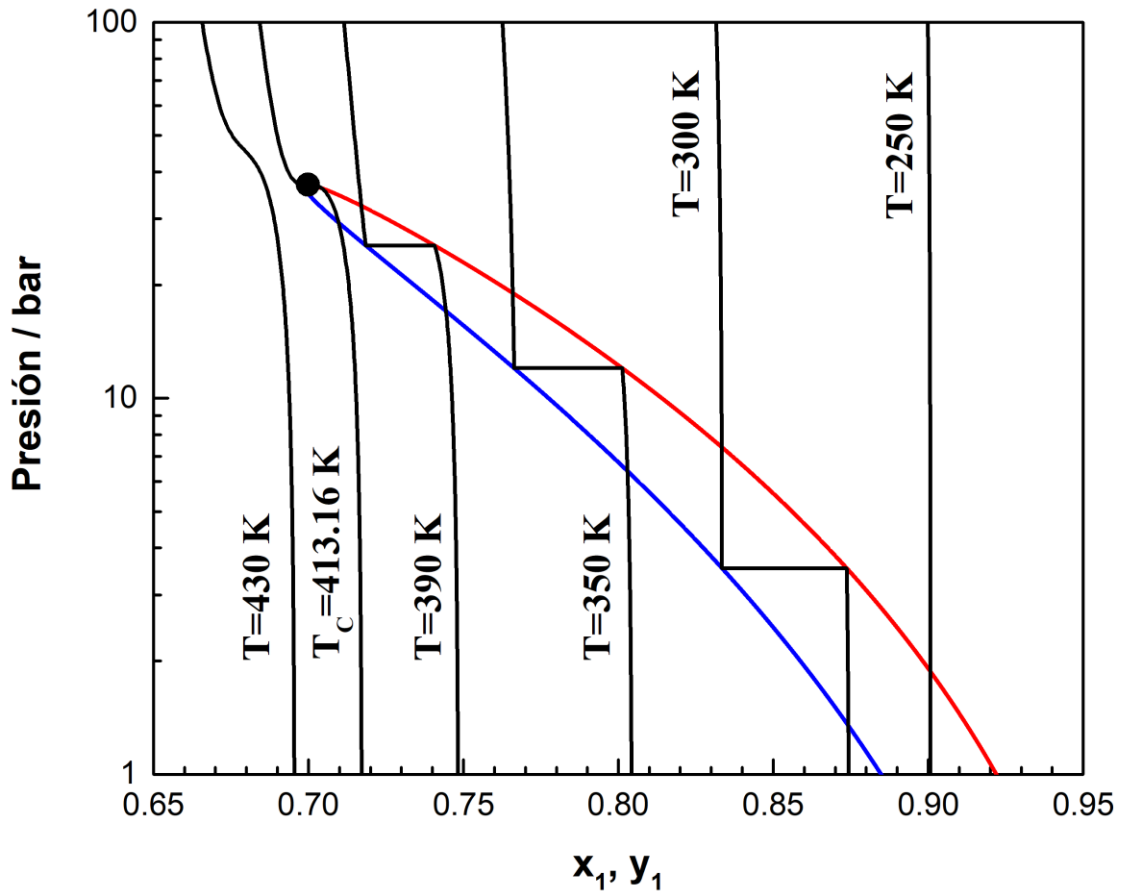


Figura 5.9c. Amplificación de la Fig. 5.9b.

En las Figs. 5.9b y 5.9c se observa que, a una dada presión especificada, en condiciones de homogeneidad, a medida que aumenta la temperatura la fracción molar del componente 1 disminuye. Este comportamiento habría sido predicho a partir de un análisis preliminar basado en la Fig. 5.6, que dice que a mayor temperatura la menor constante de equilibrio para la reacción (5.1) implicaría un desplazamiento hacia el reactivo C4(2), es decir, hacia una menor concentración del componente 1.

Se puede mostrar que

$$z_1 = \frac{z_1^0 + \nu_1 \cdot \xi^*}{1 + (\nu_1 + \nu_2) \cdot \xi^*} \quad (5.8.1)$$

y

$$z_2 = \frac{z_2^0 + \nu_2 \cdot \xi^*}{1 + (\nu_1 + \nu_2) \cdot \xi^*} \quad (5.8.2)$$

donde z_i es la fracción molar global y ν_i es el coeficiente estequiométrico, ambos para el componente 'i'. El superíndice ⁰ en z_i significa "inicial". ξ^* es el avance de la reacción (ξ) relativa al número de moles total inicial (n_0^T) ($\xi^* = \xi/n_0^T$). ξ^* es independiente del tamaño del sistema. Ver la derivación detallada de las ecuaciones (5.8.1) y (5.8.2) en el apéndice H. Ya que $\nu_1 = 1$ y $\nu_2 = -1$ en la reacción (5.1), entonces, de las Ecs. (5.8.1) y (5.8.2), se puede escribir,

$$z_1 = z_1^0 + \xi^* \quad (5.9.1)$$

$$z_2 = z_2^0 + (-1) \cdot \xi^* \quad (5.9.2)$$

Notar que $z_1 + z_2 = 1$ y $z_1^0 + z_2^0 = 1$.

La Fig. 5.10 muestra un set de isothermas de equilibrio, para la composición global inicial $z_{iC4}^0 = z_1^0 = 0.60$ en su proyección ξ^* vs. densidad másica global (g/l). Por ejemplo, a una densidad global de 600 g/l y 390 K, el equilibrio es monofásico (Fig. 5.8). Tal par de especificaciones hace posible resolver el sistema de Ecs. (5.6.1) a (5.6.4) para las variables desconocidas, en particular para y_1 , la cual iguala a la composición global de equilibrio z_1 (ya que hay solamente una fase), que hace posible también obtener ξ^* a partir de la Ec. (5.9.1), a la z_1^0 especificada, como se muestra en la Fig. 5.10. Si la especificación de densidad global corresponde a una situación de ELV, por ejemplo 200 g/l y 390

K (Fig. 5.8), es posible también computar ξ^* , aunque de una manera un poco más compleja, resolviendo el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\frac{1}{\rho_g} - \Phi_x \cdot \frac{\tilde{v}_x}{M_W} - \Phi_y \cdot \frac{\tilde{v}_y}{M_W} = 0 \quad (5.10.1)$$

$$z_1 - \Phi_x \cdot x_1 - \Phi_y \cdot y_1 = 0 \quad (5.10.2)$$

$$z_1 - z_1^0 - \xi^* = 0 \quad (5.10.3)$$

$$\Phi_x + \Phi_y - 1 = 0 \quad (5.10.4)$$

donde Φ_x y Φ_y son las fracciones molares de fase para la fase líquida y para la fase vapor, respectivamente, y M_W es el peso molecular de cualquiera de las dos fases, ya que ambas fases tienen el mismo peso molecular. Esto se debe a que cualquier mezcla de C4(2) e iC4(1) tiene el peso molecular de C4(2) o de iC4(1), ya que son isómeros. z_1^0 y ρ_g son, como en la Fig. 5.10, considerados parámetros de valores conocidos del sistema de Ecs. (5.10.1) a (5.10.4). A una T especificada, también \tilde{v}_x , \tilde{v}_y , x_1 y y_1 son parámetros de valores conocidos obtenidos del B-R-CM (sistema de Ecs. (5.2.1) a (5.2.7)); así, a partir del sistema de Ecs. (5.10.1) a (5.10.4) se calculan los valores de Φ_x , Φ_y , z_1 y ξ^* .

Cuando a una dada z_1^0 se especifica la temperatura T , y la densidad másica global ρ_g , para nuestro sistema (cerrado) bifásico reactivo, en realidad estamos aplicando el teorema de Duhem [35]. Este establece que, además de la composición inicial, se deben fijar dos variables para definir completamente el estado de equilibrio del sistema. En nuestro caso, tales dos variables no pueden ser ambas intensivas, ya que nuestro sistema binario de dos fases tiene solo un grado de libertad de acuerdo con la regla de las fases para sistemas reactivos. Por lo tanto, una vez establecida la temperatura T (variable intensiva), entonces, debemos especificar una variable global, por ejemplo, Φ_x o ξ^* o ρ_g , etc. El

valor de ρ_g es la especificación de la variable global que hemos realizado, al resolver el sistema de Ecs. (5.10.1) a (5.10.4), para generar la Fig. 5.10.

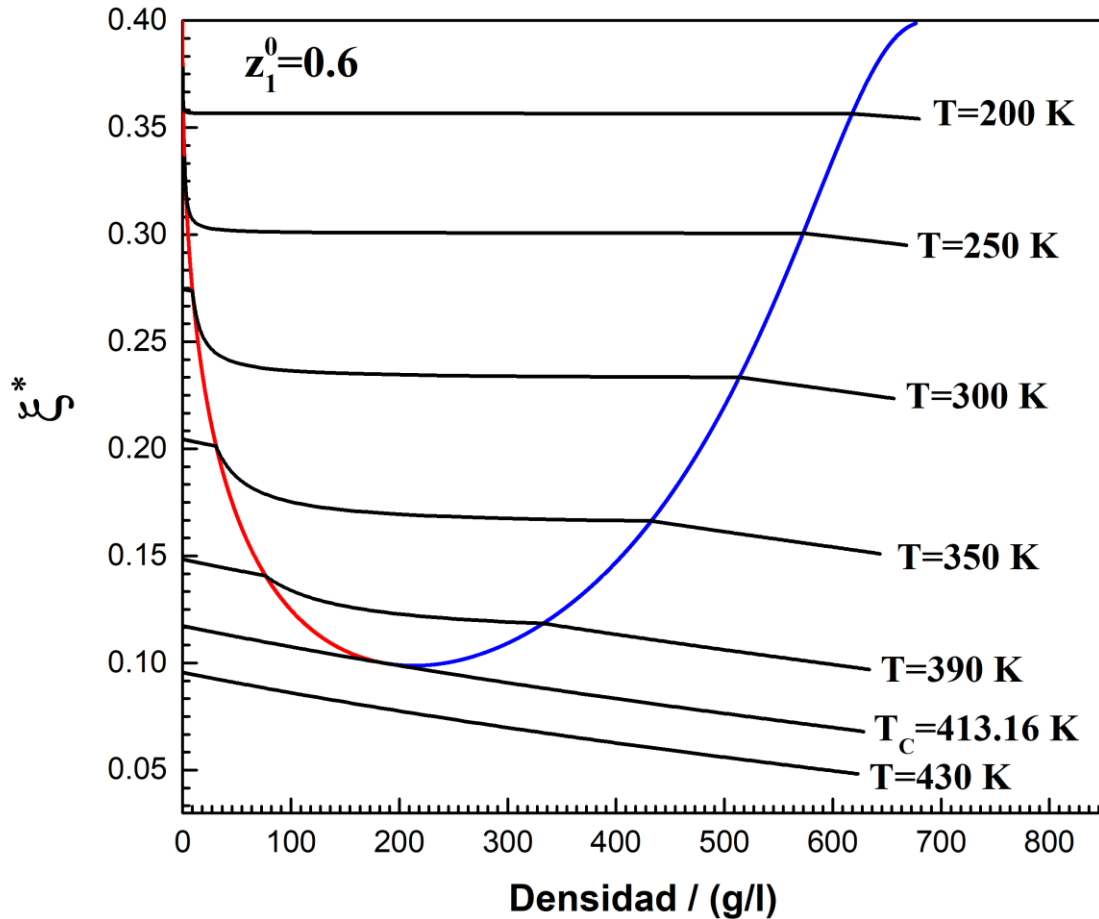


Figura 5.10. ξ^* vs. densidad másica (ρ_g) calculado para el sistema reactivo C4(2) + iC4(1) con $z_{iC_4}^0 = 0.60$ a diferentes temperaturas. Curvas sólidas negras: isotermas reactivas computadas para $z_{iC_4}^0 = 0.60$. Curva roja: densidad másica global igual a la densidad másica computada para el vapor saturado a la T especificada. Curva azul: densidad másica global igual a la densidad másica del líquido saturado computada a la temperatura T especificada. Modelo: EdE SRK con QMRs y $k_{ij} = 0$ y $l_{ij} = 0$.

En la Fig. 5.10, para una temperatura especificada, por ejemplo, $T=350$ K, comenzando a partir de la isoterma monofásica correspondiente a la región líquida (localizada a la derecha de la curva azul, altas densidades másicas), y disminuyendo la densidad, se observa que ξ^* aumenta hasta que se alcanza la curva de puntos de burbuja reactivos (curva azul en la Fig. 5.10). Dentro de la región heterogénea, ξ^* permanece (a $T=350$ K) aproximadamente constante a medida que disminuye la densidad másica global, pero

aumenta rápidamente cuando se aproxima desde la derecha a la curva de puntos de rocío reactivos (curva roja). Si, a 350 K, comenzando en la curva roja, la densidad másica se reduce aún más, entonces el fluido se convierte en un vapor homogéneo y ξ^* aumenta ligeramente. Este comportamiento se observa en la Fig. 5.10 para todas las isothermas que tienen un segmento bifásico. La isoterma crítica ($T_c=413,16$ K) es tangente a las líneas roja y azul de la Fig. 5.10, en el punto crítico reactivo. Para la isoterma crítica reactiva, ξ^* aumenta casi linealmente con la disminución de la densidad másica de la mezcla. La Fig. 5.10 muestra que la isoterma reactiva de 430 K no tiene un segmento bifásico (como ya es sabido, por ejemplo, a partir la figura 5.9c). Dicha isoterma muestra un aumento en ξ^* a medida que disminuye la densidad (Fig. 5.10).

Es importante destacar que el punto crítico reactivo (punto de encuentro de las líneas roja y azul en la Fig. 5.10) no corresponde al mínimo global de la curva continua obtenida a partir de la unión de las curvas azul y roja en la Fig. 5.10. Por el contrario, el R-CP se desplaza ligeramente hacia la izquierda del mínimo global, como se muestra en la Fig. 5.11 en la cual los rangos de densidad y ξ^* son más estrechos que en la Fig. 5.10.

En la Fig. 5.11, se muestran la isoterma crítica reactiva ($T_c=413,16$ K) y la isoterma reactiva que pasa por el mínimo global ya mencionado ($T^*=412,31$ K). En esta figura se observa claramente que el punto crítico reactivo se ubica a la izquierda del mínimo global. La isoterma T^* tiene un segmento heterogéneo y dos segmentos homogéneos, mientras que la isoterma en T_c solo tiene un punto, es decir, el punto crítico reactivo, en común con la región heterogénea.

A 350 K, la Fig. 5.10 muestra claramente que las fases vapor y líquido saturadas difieren en sus valores de ξ^* . Esto es indicativo, por un lado, de la diferencia en composición global cuando se comparan el punto de burbuja (fase vapor incipiente) con el punto

de rocío (fase líquida incipiente) (Ec. (5.9.1)), lo cual implica que se puede cambiar la conversión modificando únicamente el volumen total del sistema, manteniendo constante tanto la temperatura como la presión (ya que el líquido saturado y el vapor saturado tienen no sólo la misma temperatura sino también la misma presión, debido al único grado de libertad del que dispone el ELV de este sistema reactivo binario).

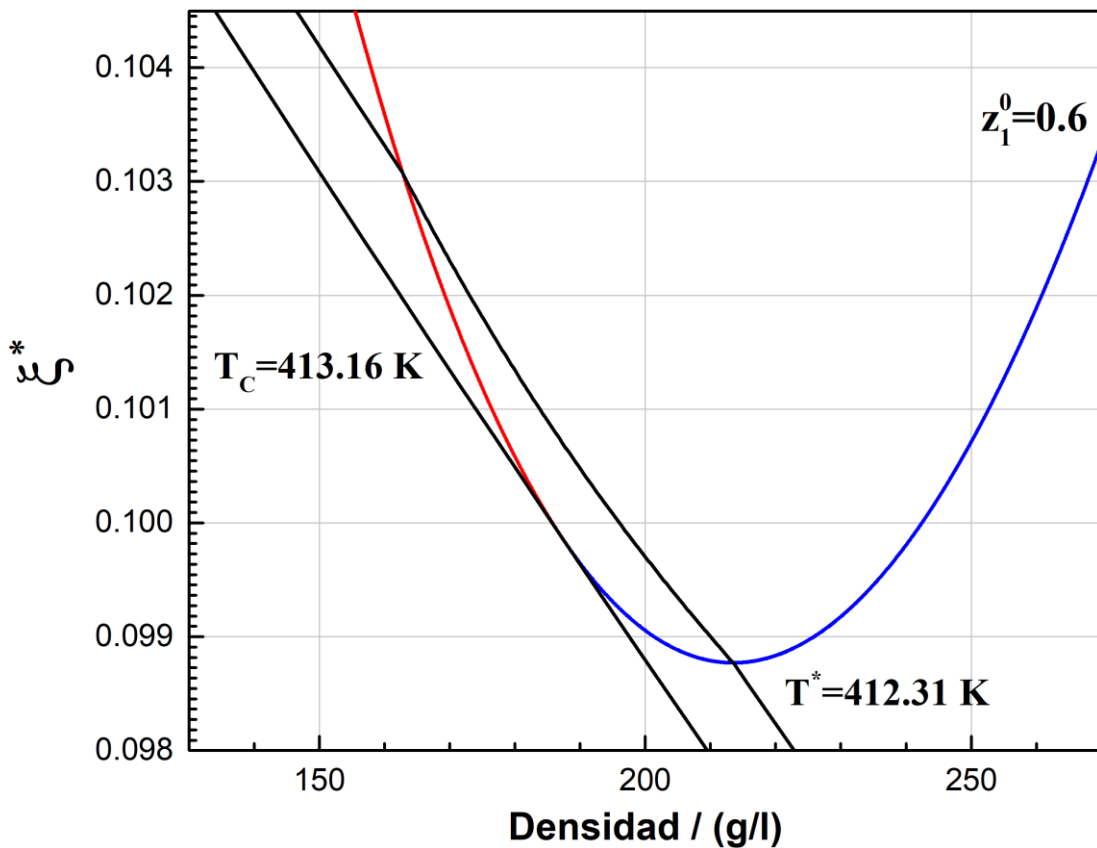


Figura 5.11. Ampliación de la Fig. 5.10 pero mostrando solamente dos isothermas (una de ellas no se muestra en la Fig. 5.10).

La Fig. 5.12 muestra, para condiciones de saturación, la proyección ξ^* (avance de la reacción relativo al número de moles total inicial) vs. temperatura para un set de valores de fracción molar global inicial de $iC_4(1)$ (z_1^0). En la Fig. 5.12, las líneas azules son curvas de líquido saturado mientras que las líneas rojas son curvas de vapor saturado. Para una temperatura determinada, ξ^* (en saturación) aumenta a medida que disminuye la fracción molar global inicial de $iC_4(1)$. La Fig. 5.12 también muestra que para ciertos valores de

z_1^0 , ξ^* puede tener valores negativos, en cuyo caso C4(2) se produce a partir de iC4(1) en la reacción (5.1), bajo condiciones de saturación.

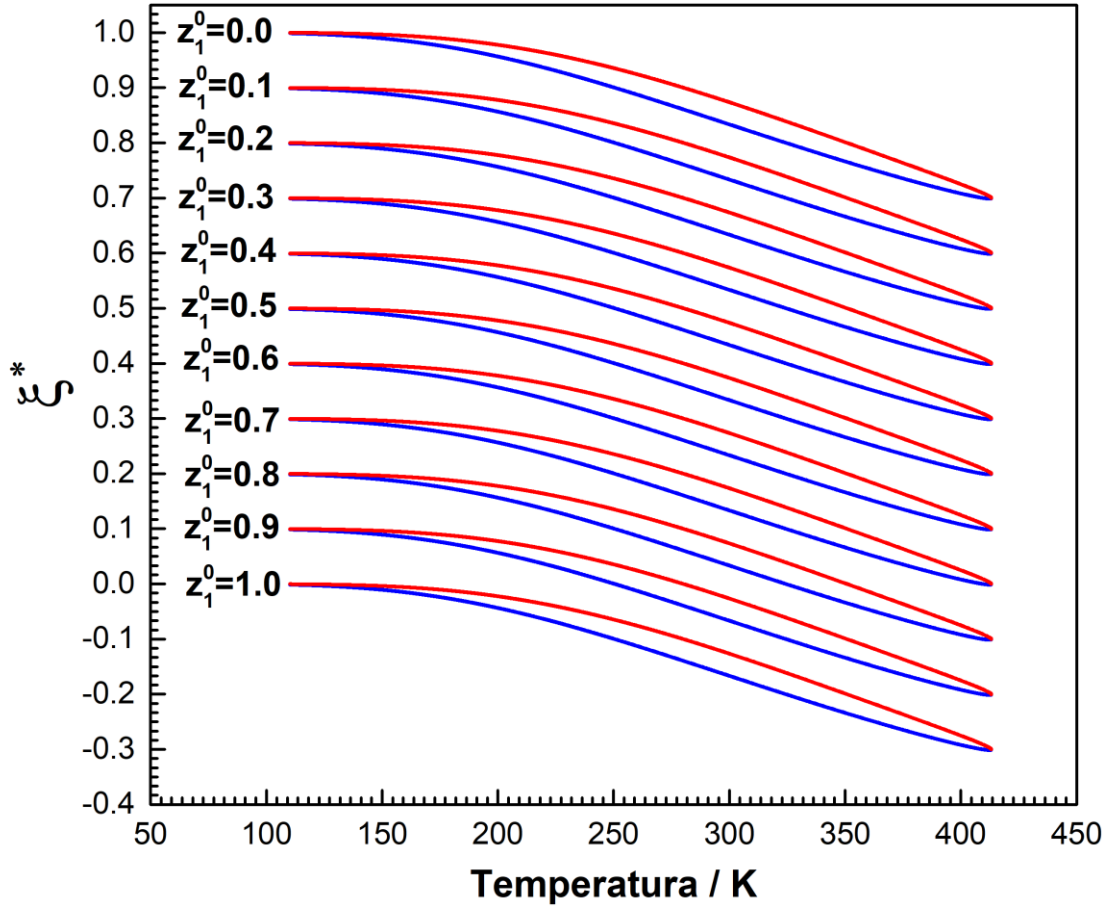


Figura 5.12. ξ^* en condiciones de saturación versus temperatura, a diferentes composiciones molares globales iniciales (z_{iC4}^0), computado para el sistema C4(2) + iC4(1). Curva roja: vapor saturado. Curva azul: líquido saturado. Modelo: EdE SRK con QMRs y $k_{ij} = 0$ y $l_{ij} = 0$.

A, por ejemplo, $z_1^0 = 0.9$, es posible encontrar en la Fig. 5.12 un valor para T en el cual el vapor saturado tiene $\xi^* > 0$, mientras que el líquido saturado tiene $\xi^* < 0$. Esto significa que, a temperatura y presión constantes, se puede hacer que la reacción fluctúe entre la producción de C4(2) y la producción de iC4(1), simplemente cambiando el volumen molar global de forma oscilatoria, yendo y viniendo del líquido saturado. al vapor saturado.

Todas las curvas de líquido saturado que se muestran en la Fig. 5.12 presentan la misma forma. Lo mismo se observa para todas las curvas de vapor saturado. En otras palabras, las curvas de líquido saturado (o curvas de vapor saturado), para dos valores diferentes de z_1^0 , están separadas una de la otra por una distancia vertical constante. Las razones de este comportamiento se explican a continuación.

Sean $z_{1,A}^0$ y $z_{1,B}^0$ dos fracciones molares globales iniciales diferentes de iC4(1) para las cuales se desea computar ξ^* para el vapor saturado. A una dada T , a partir de la Ec. (5.9.1) se escribe:

$$z_1 = z_{1,A}^0 + \xi_A^* \quad (5.11.1)$$

$$z_1 = z_{1,B}^0 + \xi_B^* \quad (5.11.2)$$

En las Ecs. (5.11.1) y (5.11.2) el valor de z_1 es el mismo ya que $z_1 = y_1$ para el cómputo de ξ^* correspondiente al vapor saturado, donde y_1 se determina solamente por la temperatura (Fig. 5.4). Restando la Ec. (5.11.2) de la EC. (5.11.1), se obtiene:

$$0 = (z_{1,A}^0 - z_{1,B}^0) + (\xi_A^* - \xi_B^*) \quad (5.12)$$

Resolviendo la Ec. (5.12) para ξ_B^* , se obtiene

$$\xi_B^* = (z_{1,A}^0 - z_{1,B}^0) + \xi_A^* \quad (5.13)$$

La Ec. (5.13) indica que el ξ_B^* del vapor saturado con $z_{1,B}^0$ difiere del ξ_A^* del vapor saturado con $z_{1,A}^0$, a la temperatura especificada T , por la constante $(z_{1,A}^0 - z_{1,B}^0)$ la cual es independiente de T . Esto implica que la curva de vapor saturado ξ_B^* esté desplazada por una constante $(z_{1,A}^0 - z_{1,B}^0)$ de la curva de vapor saturado ξ_A^* .

Lo mismo se puede hacer para la curva de puntos de burbuja, obteniéndose el mismo resultado. Ya que en la Fig. 5.12 la diferencia en el valor de z_1^0 , entre curvas consecutivas de un dado tipo, por ejemplo, vapor saturado, es igual a 0.1, una dada curva es desplazada verticalmente de una curva consecutiva de la misma naturaleza (vapor saturado o líquido saturado), por una distancia igual a 0.1, en concordancia con la Ec. (5.13).

5.6. Conclusiones

En este Capítulo, se estudió a nivel teórico el equilibrio de fases para el sistema binario n-butano (C4(2)) + isobutano (iC4(1)) sujeto a la reacción de isomerización $C4(2) \leftrightarrow iC4(1)$ con la ayuda del modelo EdE SRK acoplado a reglas de mezclado cuadráticas utilizando parámetros de interacción nulos.

El mapa característico de equilibrio de fases fluidas (CM) calculado para sistema binario (B) reactivo (R) (R-B-CM) está constituido por una única línea (univariante) reactiva de equilibrio líquido-vapor (ELV) cuya proyección presión – temperatura (PT) (Fig. 5.2) se asemeja a la de la curva de equilibrio líquido-vapor de un compuesto puro. La proyección presión – densidad másica (Pp) del ELV binario reactivo (Fig. 5.8) también se parece a la de un componente puro. El ELV binario reactivo es univariante debido a la presencia de la reacción de isomerización, de acuerdo con la regla de las fases para sistemas reactivos. También se obtuvo un punto crítico líquido-vapor binario reactivo único e invariante.

Se calcularon segmentos de equilibrio monofásico y segmentos ELV de isocoras e isotermas reactivas para el sistema binario reactivo C4(2) + iC4(1). Las isotermas binarias tienen el mismo comportamiento cualitativo que las de componentes puros en sus proyecciones Pp (Fig. 5.8). Debido a la naturaleza altamente restringida del sistema

reactivo $C4(2) + iC4(1)$, todas las isotermas de equilibrio de interés pueden verse a la vez en un solo diagrama de presión vs. composición (Fig. 5.9b).

Los segmentos monofásicos de las isocoras reactivas calculadas (Fig. 5.7) tienen un comportamiento lineal en el plano PT, como suele ser para el caso de los componentes puros; mientras que los segmentos de ELV de las isocoras reactivas coinciden con la porción adecuada de la curva de ELV reactiva, también en el plano PT.

Todas las conclusiones anteriores se extrajeron de cálculos realizados sin especificar la composición inicial del sistema. Tales cálculos se realizaron aplicando los algoritmos de cálculo propuestos en este trabajo.

Los diagramas de equilibrio reactivo computados especificando la composición inicial global (Figs. 5.10 a 5.12) muestran que el avance de reacción, y por lo tanto la conversión, puede ser modificado bajo ciertas condiciones sólo modificando la densidad global, manteniendo constantes tanto la temperatura como la presión. Tales condiciones son las de equilibrio líquido-vapor reactivo.

En conclusión, el presente estudio teórico para el caso relativamente simple de un sistema reactivo isomérico binario ($C4(2) + iC4(1)$), llevado a cabo para rangos de presión y temperatura bastante amplios, nos ha llevado a interesantes conocimientos sobre el comportamiento de sistemas reactivos homogéneos o multifásicos.

NOMENCLATURA

Abreviaturas

B	binario
B-CM	Mapa característico de equilibrio de fases fluidas no reactivo binario (Non-Reactive Binary (B) Fluid Phase Equilibrium Characteristic Map (CM))
C4(2)	n-butano
GsdL	Grados de libertad
EdE	Ecuación de estado
iC4(1)	isobutano
LLV	Equilibrio líquido – líquido – vapor (Liquid-Liquid-Vapor Equilibrium)
MCN	Método de continuación numérica
QMRs	Reglas de mezclado cuadráticas (Quadratic Mixing Rules)
R-B-CM	Mapa característico de equilibrio de fases fluidas binario (B) reactivo (R) (Reactive Binary Fluid Phase Equilibrium Characteristic Map)
R-CP	Punto crítico reactivo (Reactive Critical Point)
R-IC	Isocora reactiva (Reactive Isochore)
R-KP	Punto clave bifásico reactivo (Reactive Key Point)
R-ELV	Equilibrio líquido – vapor reactivo
SRK	Soave-Redlich-Kwong (ecuación de estado)
ELV	Equilibrio líquido – vapor

Símbolos

$C_{p,i}$	Capacidad calorífica a presión constante del componente 'i' puro en el estado de gas ideal (estado estándar)
\hat{f}_i	Fugacidad del i-ésimo componente en una dada fase
f_i^0	Fugacidad del i-ésimo componente en su estado estándar
$\Delta G_{f,i}^0$	Energía libre de Gibbs estándar de formación del i-ésimo componente en su estado estándar
$\Delta H_{f,i}^0$	Calor de formación estándar del i-ésimo componente
K_{eq}	Constante de equilibrio

$M_{W,i}$	Peso molecular del componente 'i'
n_i	Número de moles del componente 'i'
n_i^0	Número de moles inicial del componente 'i'
n_T^0	Número de moles total inicial
n_T	Número de moles total
P	Presión absoluta
P_C	Presión crítica
P^0	Presión estándar absoluta
R	Constante universal de los gases
T	Temperatura absoluta
T_C	Temperatura crítica
T_0	Temperatura de referencia absoluta
x_i	Fracción molar del componente 'i' en la fase 'x'
y_i	Fracción molar del componente 'i' en la fase 'y'
z_i^0	Fracción molar global inicial del componente 'i'
z_i	Fracción molar global del componente 'i'

Letras griegas

μ_i	Potencial químico del componente 'i'
μ_i^0	Potencial químico del componente 'i' en su estado estándar
ν_i	Coefficiente estequiométrico del componente 'i'
ξ	Extensión de la reacción
ξ^*	Extensión de la reacción relativa al número de moles total inicial
ρ_g	Densidad másica global
\tilde{v}_x	Volumen molar de la fase "x"
\tilde{v}_y	Volumen molar de la fase "y"
Φ_x	Fracción molar de la fase "x"
Φ_y	Fracción molar de la fase "y"
ω	Factor acéntrico

CAPÍTULO 6

CÁLCULO DE ENVOLVENTES DE FASES REACTIVAS

6.1. Introducción

Una envolvente de fases (PE, por sus siglas en inglés: Phase Envelope) de composición global constante (\mathbf{z}) de un sistema multicomponente no reactivo es un tipo de diagrama de fases que muestra, en el plano de presión (P) versus temperatura (T), una serie de curvas o segmentos, como la línea de puntos de burbuja y la línea de puntos de rocío (\mathbf{z} es un vector de fracciones molares globales). En un punto dado de una PE, una fase de tamaño finito (fase mayoritaria) de composición \mathbf{z} se encuentra en equilibrio con una fase de tamaño infinitesimal (fase incipiente) de composición generalmente distinta de \mathbf{z} . En términos estrictos, y limitando estas afirmaciones solo al estado fluido, otras líneas o segmentos pueden contribuir a la PE, por ejemplo, un segmento de puntos de niebla en donde una fase líquida mayoritaria de composición \mathbf{z} se encuentra en equilibrio con una fase líquida incipiente. La PE es la frontera entre la región homogénea y la región heterogénea. La ausencia de reacciones químicas hace posible referirse a las PEs regulares como envolventes de fases no reactivas (NR-PE, por sus siglas en inglés: Non-Reactive Phase Envelope).

Para sistemas reactivos en equilibrio, la composición global \mathbf{z} varía bajo cambios de temperatura y/o presión. Algunas veces, para sistemas reactivos de composición global inicial especificada \mathbf{z}_0 , la evolución del estado de fases es estudiada computando una serie de NR-PEs, cada una de ellas para una diferente \mathbf{z} especificada, donde cada vector \mathbf{z} queda definido por un valor de conversión especificado. Esto fue realizado, por ejemplo, en la ref. [88] en donde los autores estudiaron la reacción entre CO_2 (1) y óxido de propileno (2) para producir carbonato de propileno (3) enfocándose en la performance del

catalizador. NR-PEs ternarias (curvas de puntos de burbuja y de rocío) fueron computadas en la ref. [88] para una serie de valores de conversión usando la ecuación de estado CPA (por sus siglas en inglés: Cubic Plus-Association) (en realidad, sin la contribución asociativa). Un análisis del comportamiento de los sistemas reactivos basado en una NR-PEs calculadas para un rango de valores de conversión es estrictamente válido solo si la velocidad a la que se alcanza el equilibrio de fases es mucho mayor que la velocidad a la que se alcanza el equilibrio químico. Si tal condición no se cumple para el sistema reactivo, o si no se sabe si se cumple, no nos queda otra opción que calcular el equilibrio químico y de fases simultáneo (EQFS) como un paso previo al estudio riguroso de los fenómenos de transporte complejos que tienen lugar en el sistema. Los resultados del cálculo del EQFS pueden proporcionar información valiosa sobre las limitaciones termodinámicas esperadas para el comportamiento del sistema de interés.

El diagrama de fases (reactivo) apropiado ahora estará constituido (en parte) por líneas de puntos de burbuja, de rocío y de niebla reactivos, es decir, por una PE reactiva (R-PE, por sus siglas en inglés: Reactive Phase Envelope), donde, para cada punto, un par de fases reactivas está en equilibrio, siendo una de ellas incipiente. Claramente, la composición global \mathbf{z} pierde su constancia al pasar de una NR-PE a una R-PE. Sin embargo, tanto en una NR-PE como en una R-PE, las fracciones molares de los átomos permanecen constantes. Una R-PE se calcula especificando una composición global inicial \mathbf{z}^0 que en general es diferente de \mathbf{z} (siendo \mathbf{z} la composición global en el equilibrio). La composición de la fase mayoritaria (que es igual a la composición global \mathbf{z}) varía a lo largo de una R-PE, lo que es una diferencia esencial con respecto a una NR-PE en la cual la fase mayoritaria tiene una composición constante e igual a \mathbf{z} .

Las NR-PEs han sido ampliamente estudiadas por lo que se pueden encontrar numerosos trabajos en la literatura abierta que abordan el cómputo de las mismas [89–95].

Lo opuesto ocurre para el caso de R-PEs; las R-PEs no han sido exploradas en su totalidad. Como se mencionó en el Capítulo 2 de esta tesis, hasta el momento sólo se encontraron dos trabajos en la literatura que se enfocan en el cómputo de R-PEs a composición global inicial especificada. Uno de ellos es el trabajo de Bennekom et al. [96] quienes computaron un segmento de puntos de rocío reactivos para un sistema relacionado con la síntesis de metanol y para una composición global inicial especificada. Por otro lado, Azevedo Medeiros et al. [60], muy recientemente, computaron una R-PE sencilla (una curva de puntos de burbuja reactivos y una curva de puntos de rocío reactivos) de manera completa y en forma automatizada para una única reacción química, aunque estos autores afirman que su método sirve para mezclas multicomponente en donde se llevan a cabo múltiples reacciones químicas.

En este Capítulo se desarrolla y evalúa una metodología para el cómputo de envolventes de fases reactivas a composición global inicial especificada para sistemas multicomponente en donde se llevan a cabo una o más reacciones químicas. El método propuesto tiene en cuenta todos los tipos de segmentos que se pueden presentar en una R-PE, es decir, curvas de puntos de burbuja, rocío y niebla reactivos (no se consideran fronteras sólido-fluido ni sólido-sólido reactivas). Los algoritmos desarrollados emplean el método estequiométrico por lo que se deben definir a priori las reacciones químicas que se producen en el sistema, y las restricciones estequiométricas se expresan en términos de grados de avance de las reacciones químicas. Además, se presenta una estrategia para hallar un primer punto convergido de una R-PE basada en una homotopía de continuación. Una vez que se obtiene un punto convergido de la R-PE, se aplica un método de continuación numérica capaz de obtener un set continuo de puntos de saturación reactivos. Finalmente, los algoritmos desarrollados son aplicados a diferentes sistemas

reactivos presentando diversas complejidades con la finalidad de demostrar su robustez y eficiencia.

6.2. Cálculo de envolvente de fases reactivas.

6.2.1. Cálculo de un punto de equilibrio bifásico reactivo multicomponente

Para el cálculo de un punto de equilibrio bifásico en un sistema multicomponente en donde se llevan a cabo NR reacciones químicas, se debe resolver el siguiente sistema de ecuaciones:

$$F_1 = P - h_{PVT}(T, \mathbf{x}, \tilde{v}_x) = 0 \quad (6.1.1)$$

$$F_2 = P - h_{PVT}(T, \mathbf{y}, \tilde{v}_y) = 0 \quad (6.1.2)$$

$$F_p = \hat{f}_i(T, \mathbf{y}, \tilde{v}_y) - \hat{f}_i(T, \mathbf{x}, \tilde{v}_x) = 0 \quad \begin{array}{l} p = i + 2 \\ i = 1, NC \end{array} \quad (6.1.3)$$

$$F_l = z_i - \Phi_x \cdot x_i - \Phi_y \cdot y_i = 0 \quad \begin{array}{l} l = i + NC + 2 \\ i = 1, NC \end{array} \quad (6.1.4)$$

$$F_{2 \cdot NC + 3} = \sum_{i=1}^{NC} x_i - 1 = 0 \quad (6.1.5)$$

$$F_{2 \cdot NC + 4} = \sum_{i=1}^{NC} y_i - 1 = 0 \quad (6.1.6)$$

$$F_m = z_i^0 - z_{i,SPEC}^0 = 0 \quad \begin{array}{l} m = i + 2 \cdot NC + 4 \\ i = 1, NC \end{array} \quad (6.1.7)$$

$$F_n = z_i - \frac{z_i^0 + \sum_{k=1}^{NR} \nu_{i,k} \cdot \xi_k^*}{1 + \sum_{k=1}^{NR} \nu_{T,k} \cdot \xi_k^*} = 0 \quad \begin{array}{l} n = i + 3 \cdot NC + 4 \\ i = 1, NC \end{array} \quad (6.1.8)$$

$$F_j = \sum_{i=1}^{NC} \nu_{i,k} \cdot \mu_i(T, \mathbf{y}, \tilde{v}_y) = 0 \quad \begin{array}{l} j = 4 \cdot NC + 4 + k \\ k = 1, NR \end{array} \quad (6.1.9)$$

$$F_{4 \cdot NC + NR + 5} = \chi_q + \frac{\sum_{k=1}^{NR} \nu_{q,k} \cdot \xi_k^*}{z_q^0} = 0 \quad (6.1.10)$$

$$F_{4 \cdot NC + NR + 6} = v_m - \frac{\Phi_x \cdot \tilde{v}_x + \Phi_y \cdot \tilde{v}_y}{\Phi_x \cdot \bar{P}M_x + \Phi_y \cdot \bar{P}M_y} = 0 \quad (6.1.11)$$

$$F_{4 \cdot NC + NR + 7} = \eta_{CUT}(\mathbf{X}) - S_{CUT} = 0 \quad (6.1.12)$$

$$F_{4 \cdot NC + NR + 8} = g(\mathbf{X}) - S_{SPEC} = 0 \quad (6.1.13)$$

donde NC es el número de componentes presentes en el sistema, NR es el número de reacciones químicas, T y P son la temperatura y la presión absolutas del sistema, respectivamente, \mathbf{x} es el vector de fracciones molares de la fase 'x', \mathbf{y} es el vector de fracciones molares de la fase 'y', z_i es la fracción molar global del componente 'i', z_i^0 es la fracción molar inicial global del componente 'i', \tilde{v}_x es el volumen molar de la fase 'x', \tilde{v}_y es el volumen molar de la fase 'y', Φ_x es la fracción molar de la fase 'x' y Φ_y es la fracción molar de la fase 'y'. ξ_k^* es el grado de avance de la reacción 'k' relativo al número de moles total inicial (n_T^0) ($\xi_k^* = \xi_k/n_T^0$) y $\nu_{i,k}$ es el coeficiente estequiométrico del componente 'i' en la reacción 'k'. v_m es el volumen másico (o volumen por unidad de masa) global de la mezcla y χ_q es la conversión de un componente 'q'. La conversión del componente 'q' se define como el número total de moles del componente 'q' que ha reaccionado ($n_q^0 - n_q$) por mol del componente 'q' alimentado al sistema (n_q^0), es decir:

$$\chi_q = \frac{n_q^0 - n_q}{n_q^0} \quad (6.2)$$

donde n_q es el número de moles total del componente 'q' en un determinado instante de tiempo (no necesariamente en el equilibrio). Notar que n_q^0 debe ser estrictamente positivo (diferente de cero), lo cual es equivalente establecer que z_q^0 en la Ec. (6.1.10) cumpla la misma condición. A partir de la definición de χ_q establecida por la Ec. (6.2) debería quedar claro que χ_q es positivo si el componente 'q' es consumido cuando se avanza desde

la condición inicial hasta la condición de equilibrio. En tal caso, el componente ‘ q ’ debería considerarse como un reactivo. Por otro lado, χ_q es negativo si el componente ‘ q ’ es producido durante la reacción, en cuyo caso, tal componente debería ser considerado como un producto. Los componentes presentes en el sistema pueden cambiar su naturaleza (entre “reactivos” y “productos”) cuando se avanza desde un estado de equilibrio a otro estado de equilibrio. Tal transición entre estados de equilibrio puede ser promovida cambiando la temperatura y o la presión. Además, ecuaciones análogas a la (6.1.10) podrían escribirse para todos los componentes presentes en el sistema reactivo y tales ecuaciones podrían ser agregadas al sistema de ecuaciones (6.1) siempre y cuando $n_q^0 \neq 0$.

\overline{PM}_x es el peso molecular de la fase ‘ x ’ y se calcula como sigue:

$$\overline{PM}_x = \sum_{i=1}^{i=NC} x_i \cdot PM_i \quad (6.3)$$

donde PM_i es el peso molecular del componente ‘ i ’. \overline{PM}_y es el peso molecular de la fase ‘ y ’ y se computa así:

$$\overline{PM}_y = \sum_{i=1}^{i=NC} y_i \cdot PM_i \quad (6.4)$$

Las variables naturales que definen a un punto de equilibrio bifásico reactivo multicomponente son las componentes del vector \mathbf{X} :

$$\mathbf{X} = [\mathbf{x} \quad \mathbf{y} \quad \mathbf{z} \quad \mathbf{z}^0 \quad T \quad P \quad \tilde{v}_x \quad \tilde{v}_y \quad \Phi_x \quad \Phi_y \quad \boldsymbol{\xi}^* \quad \chi_q \quad v_m]^T \quad (6.5)$$

donde \mathbf{x} , \mathbf{y} , \mathbf{z} y \mathbf{z}^0 son vectores de dimensión NC mientras que $\boldsymbol{\xi}^*$ es un vector de dimensión NR , por lo tanto, el número total de variables del sistema de ecuaciones (6.1.1) a (6.1.13) es $4 \cdot NC + NR + 8$.

Las Ecs. (6.1.1) a (6.1.13) pueden ser escritas de la siguiente manera:

$$\mathbf{F}(\mathbf{X}) = \mathbf{0} \quad (6.6)$$

donde $\mathbf{F}(\mathbf{X})$ es un vector de dimensión $4 \cdot NC + NR + 8$ cuyas componentes son las funciones del miembro izquierdo de las Ecs. (6.1.1) a (6.1.13).

Las Ecs. (6.1.1) y (6.1.2) establecen que la presión de la fase ‘x’ y la presión de la fase ‘y’ deben ser iguales a la presión P del sistema. La función h_{PVT} impone cómo se relaciona la presión absoluta con la temperatura absoluta, el volumen molar y la composición de una dada fase y está dada por una ecuación de estado (EdE), que puede ser y estar cúbica acoplada a reglas de mezclado cuadráticas o cúbicas. Las Ecs. (6.1.3) imponen la condición de isofugacidad para el componente “ i ” en las fases ‘x’ e ‘y’ en equilibrio. $\hat{f}_i(T, \mathbf{x}, \tilde{v}_x)$ es la fugacidad del i -ésimo componente en la fase ‘x’ ($i = 1, \dots, NC$) y $\hat{f}_i(T, \mathbf{y}, \tilde{v}_y)$ es la fugacidad del i -ésimo componente en la fase ‘y’ ($i = 1, \dots, NC$). Las expresiones de las fugacidades de los componentes ($\hat{f}_i, i = 1, \dots, NC$) están impuestas por la función h_{PVT} a través de la termodinámica exacta. Las Ecs. (6.1.4) son las restricciones de conservación de materia expresadas en términos de fracciones molares, mientras que las Ecs. (6.1.5) y (6.1.6) imponen que la sumatoria de las fracciones molares de los componentes, tanto en la fase ‘x’ como en la fase ‘y’, sea igual a la unidad. Las Ecs. (6.1.7) establecen que la fracción molar global inicial, z_i^0 , del i -ésimo componente se mantiene constante e igual al valor del parámetro $z_{i,SPEC}^0$ impuesto por el usuario. Las Ecs. (6.1.8) son las restricciones estequiométricas. Las mismas establecen la relación entre z_i, ξ^* , y z_i^0 para cada componente. Tales relaciones se derivan de la definición del grado de avance de la reacción y efectivamente están influenciadas por los coeficientes estequiométricos de las reacciones. Las Ecs. (6.1.8) reflejan que el número de átomos de un dado tipo se

conserva durante el progreso de las reacciones químicas en la manera prescrita por la estequiometría de las reacciones. Las Ecs. (6.1.9) son las NR condiciones de equilibrio químico. $\mu_i(T, \mathbf{y}, \tilde{v}_y)$ es el potencial químico del i -ésimo componente en la fase 'y'. La Ec. (6.1.10) es la conversión del componente 'q' expresada en términos de los grados de avance relativos al número de moles total inicial (ξ_k^*) de las NR reacciones químicas que ocurren en el sistema. La Ec. (6.1.11) es la expresión del volumen másico global del sistema en términos de los volúmenes molares de las fases 'x' e 'y'. Hasta aquí se tienen $4 \cdot NC + NR + 6$ ecuaciones, mientras que el número total de variables es $4 \cdot NC + NR + 8$, por lo que el número de grados de libertad del sistema de ecuaciones (6.1.1) a (6.1.11) es dos, en concordancia con el teorema de Duhén. Es decir, el sistema de ecuaciones (6.1.1) a (6.1.11) define a una hiper-superficie de equilibrio químico y de fases simultáneo en el espacio $4 \cdot NC + NR + 8$ dimensional.

La Ec. (6.1.12) consume uno de los dos grados de libertad del sistema de Ecs. (6.1.1) a (6.1.11) y permite computar un punto de equilibrio químico y de fases simultáneo especificando el valor de una variable de interés en particular, por ejemplo, la temperatura. $\eta_{CUT}(\mathbf{X})$ en la Ec. (6.1.12) es una función del vector de variables \mathbf{X} y está dada por:

$$\begin{aligned} \eta_{CUT}(\mathbf{X}) = & \sum_{i=1}^{i=NC} K_{x_i} \cdot x_i + \sum_{i=1}^{i=NC} K_{y_i} \cdot y_i + \sum_{i=1}^{i=NC} K_{z_i} \cdot z_i + K_P \cdot P + K_T \cdot T \\ & + K_{\tilde{v}_x} \cdot \tilde{v}_x + K_{\tilde{v}_y} \cdot \tilde{v}_y + K_{\Phi_x} \cdot \Phi_x + K_{\Phi_y} \cdot \Phi_y + \sum_{i=1}^{i=NR} K_{\xi_j^*} \cdot \xi_j^* \\ & + K_{\chi_q} \cdot \chi_q + K_{v_m} \cdot v_m \end{aligned} \quad (6.7)$$

donde $K_l \in \{0,1\} \forall l$ y $\sum K_l = 1$. Las variables K_l en la Ec. (6.7) son de tipo binario y solo una de ellas es distinta de cero e igual a la unidad. Esto implica que $\eta_{CUT}(\mathbf{X})$ se impone igual a una única variable del vector \mathbf{X} . El parámetro S_{CUT} en la Ec. (6.1.12) es el

valor numérico de la variable especificada por la función $\eta_{CUT}(\mathbf{X})$. Una vez que se consume uno de los grados de libertad del sistema de ecuaciones (6.1.1) a (6.1.11) estableciendo la forma funcional de $\eta_{CUT}(\mathbf{X})$ y el valor de S_{CUT} , el sistema de ecuaciones resultante [(6.1.1) a (6.1.12)] tendrá un único grado de libertad por lo que el equilibrio bifásico reactivo será univariante, quedando una única variable por especificar (por ejemplo, el volumen másico global v_m). Por consiguiente, un set continuo de soluciones del sistema de Ecs. (6.1.1) a (6.1.12), computado en un rango de temperatura contribuye a un segmento bifásico reactivo de una hiper-línea a lo largo de la cual se mantiene constante una variable determinada.

La función $g(\mathbf{X})$ en la Ec. (6.1.13) está relacionada con el método de continuación numérica (MCN) implementado para el cómputo de un segmento bifásico reactivo univariante (set continuo de soluciones del sistema de ecuaciones (6.1.1) a (6.1.12)). $g(\mathbf{X})$ se denomina función de especificación, se define en forma totalmente análoga a $\eta_{CUT}(\mathbf{X})$, y establece la variable a ser especificada para el cálculo de un punto de equilibrio bifásico reactivo. A diferencia de lo que ocurre con la función $\eta_{CUT}(\mathbf{X})$, la cual se mantiene constante a lo largo de toda la hiper-línea de equilibrio bifásico reactivo, la función $g(\mathbf{X})$ puede cambiar para los sucesivos puntos que se calculan. S_{SPEC} es el valor numérico de la variable a ser especificada. Por ejemplo, si se desea calcular un punto de rocío reactivo a 1 bar en donde las fases vapor y líquida se encuentran etiquetadas como ‘y’ y ‘x’, respectivamente, entonces, $\eta_{CUT}(\mathbf{X}) = \Phi_y$ (con $K_{\Phi_y}=1$ y $K_{x_i} = K_{y_i} = K_{z_i} = K_p = K_T = K_{\tilde{v}_x} = K_{\tilde{v}_y} = K_{\Phi_x} = K_{\xi^*_j} = K_{\chi_q} = K_{v_m} = 0$), $S_{CUT} = 1$, $g(\mathbf{X}) = P$ y $S_{SPEC} = 1$ bar. De esta manera, para este ejemplo las Ecs. (6.1.12) y (6.1.13) quedan expresadas como $F_{4 \cdot NC + NR + 7} = \Phi_y - 1 = 0$ y $F_{4 \cdot NC + NR + 8} = P - 1 = 0$, respectivamente.

El sistema de ecuaciones (6.1) se resuelve utilizando el método de Newton-Raphson con las derivadas del jacobiano determinadas analíticamente. Por tal motivo, se requiere una muy buena inicialización de las variables del vector \mathbf{X} puesto que el método de Newton multivariable tiene buena convergencia local. Para hacer más robusto al algoritmo, algunas de las variables del vector \mathbf{X} se escalan logarítmicamente. Las variables que no se escalan logarítmicamente son \mathbf{z}^0 , Φ_x y Φ_y para permitirles que tomen el valor cero y ξ^* , ya que puede tomar valores negativos.

6.2.2. Cálculo de un punto de burbuja o de rocío reactivo

Para el cálculo de un punto de rocío reactivo, se utiliza el sistema de ecuaciones (6.1) considerando que la fase ‘y’ es la fase vapor (mayoritaria) y que la fase ‘x’ es la fase líquida (incipiente). En este caso, la función $\eta_{CUT}(\mathbf{X})$ del sistema de ecuaciones (6.1) se reduce a $\eta_{CUT}(\mathbf{X}) = \Phi_y$ y el parámetro S_{CUT} de la Ec. (6.1.12) se fija en 1. De esta manera, la Ec. (6.1.12) queda expresada como:

$$F_{4 \cdot NC + NR + 7} = \Phi_y - 1 = 0 \quad (6.8)$$

El cálculo se realiza luego de efectuar una especificación adicional a través de la Ec. (6.1.13).

Para el cálculo de puntos de burbuja reactivos, también se utiliza el sistema de ecuaciones (6.1) pero en este caso, la fase ‘x’ es la fase líquida mayoritaria, mientras que la fase ‘y’ es la fase vapor incipiente. La función $\eta_{CUT}(\mathbf{X})$ es la misma que la utilizada en el cómputo de un punto de rocío reactivo, pero ahora, como el vapor es una fase incipiente, el parámetro S_{CUT} se especifica en 0. Por lo tanto, la Ec. (6.1.12) adquiere la forma:

$$F_{4 \cdot NC + NR + 7} = \Phi_y = 0 \quad (6.9)$$

para el cálculo de un punto de burbuja reactivo, que será obtenido luego de efectuar una segunda especificación a través de la Ec. (6.1.13).

6.2.3. Cálculo de un punto de equilibrio bifásico reactivo a fracción molar de fase especificada

El cómputo de un punto de equilibrio bifásico reactivo a fracción molar de fase especificada requiere resolver el sistema de ecuaciones (6.1) donde la función $\eta_{CUT}(\mathbf{X})$ queda expresada como $\eta_{CUT}(\mathbf{X}) = \Phi_y$, es decir, $K_{\Phi_y} = 1$ y $K_{x_i} = K_{y_i} = K_{z_i} = K_T = K_P = K_T = K_{\tilde{v}_x} = K_{\tilde{v}_y} = K_{\Phi_x} = K_{\xi^*_j} = K_{\chi_q} = K_{v_m} = 0$ en la Ec. (6.7). El parámetro S_{CUT} toma valores entre 0 y 1. Por ejemplo, si se desea calcular un punto de equilibrio bifásico reactivo cuando la fracción molar de la fase 'y' es 0.4 entonces, la Ec. (6.1.12) se reduce a

$$F_{4 \cdot NC + NR + 7} = \Phi_y - 0.4 = 0 \quad (6.10)$$

Como $\Phi_x + \Phi_y = 1$, calcular un punto de equilibrio bifásico reactivo con fracción molar de fase 'y' igual a 0.4 es equivalente a calcular un punto equilibrio bifásico reactivo con fracción molar de fase 'x' igual a 0.6. Notar que cuando $S_{CUT} = 1$ ó $S_{CUT} = 0$ se calcula un punto de saturación reactivo. Una vez más, el cálculo será posible luego de agregar otra especificación haciendo uso de la Ec. (6.1.13).

6.2.4. Búsqueda de un primer punto convergido de una envolvente de fases reactiva

Para el cálculo de una hiper-línea de equilibrio bifásico reactivo univariante, como por ejemplo una curva de puntos de rocío reactivos (R-DPs, por sus siglas en inglés:

Reactive Dew Points), se necesita inicializar primero todas las variables del sistema de ecuaciones (6.1) y converger un primer punto de la misma a partir del cual será posible calcular la R-PE sin intervención del usuario utilizando un MCN apropiado.

6.2.4.1. Determinación de un punto cuasi convergido de una R-PE a partir de envolventes de fases no reactivas

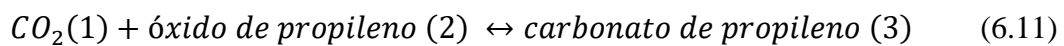
Si se analiza el sistema de ecuaciones (6.1), se puede deducir que para el caso de un equilibrio de fases en un sistema no reactivo que contiene a todos los componentes del sistema reactivo se satisfacen las Ecs. (6.1.1) a (6.1.6) y (6.1.11) para una composición global, \mathbf{z} , especificada. Por tal motivo, se podría computar una envolvente de fases no reactiva para una mezcla que involucre a todos los componentes de la mezcla reactiva y monitorear en qué puntos de la misma se verifican las condiciones de equilibrio químico, Ecs. (6.1.9).

Para un dado sistema reactivo en el que se produce una única reacción química, se propone el siguiente algoritmo para el cómputo, en el contexto del sistema de ecuaciones (6.1), de un primer punto convergido de una R-PE:

1. Especificar la composición global inicial de la mezcla, \mathbf{z}^0 .
2. Especificar un valor de conversión para un dado componente 'q', es decir, especificar un valor para χ_q (especificar $\chi_q = 0$ la primera vez que este paso es ejecutado).
3. Computar, para la única reacción presente, el grado de avance relativo al número de moles total inicial, ξ^*_1 (con $NR = 1$ en la Ec. (6.1.10)).
4. Computar la composición global de la mezcla, \mathbf{z} , a partir de las Ecs. (6.1.8).

5. Computar la envolvente de fases no reactiva NR-PE de composición global especificada \mathbf{z} aplicando un algoritmo adecuado para sistemas no reactivos (ver por ejemplo, la ref. [17]).
6. Calcular la sumatoria del miembro izquierdo de la Ec. (6.1.9), es decir, el residual de la Ec. (6.1.9) a las condiciones de cada punto de la NR-PE computada en el paso 5. Un punto donde el residual se hace igual a cero es un punto convergido de la envolvente de fases reactiva de composición global inicial \mathbf{z}^0 (el cual puede ser considerado como primer punto convergido de la R-PE). Si no se encuentra ningún punto a lo largo de la NR-PE donde el residual de la Ec. (6.1.9) se hace cero, se regresa al paso 2, en el que se especifica un nuevo valor de conversión global del componente 'q', χ_q , y se ejecutan nuevamente los pasos siguientes (pasos 2 a 6).

Dependiendo del valor de conversión especificada en el paso 2, es posible encontrar ninguno, uno o más puntos convergidos de la R-PE. Esto se ilustra en la Fig. 6.1 donde se muestra la proyección presión – temperatura de dos envolventes de fases no reactivas calculadas para el sistema ternario dióxido de carbono (CO_2) + óxido de propileno (OP) + carbonato de propileno (CP). Estos tres componentes participan en la siguiente reacción química:



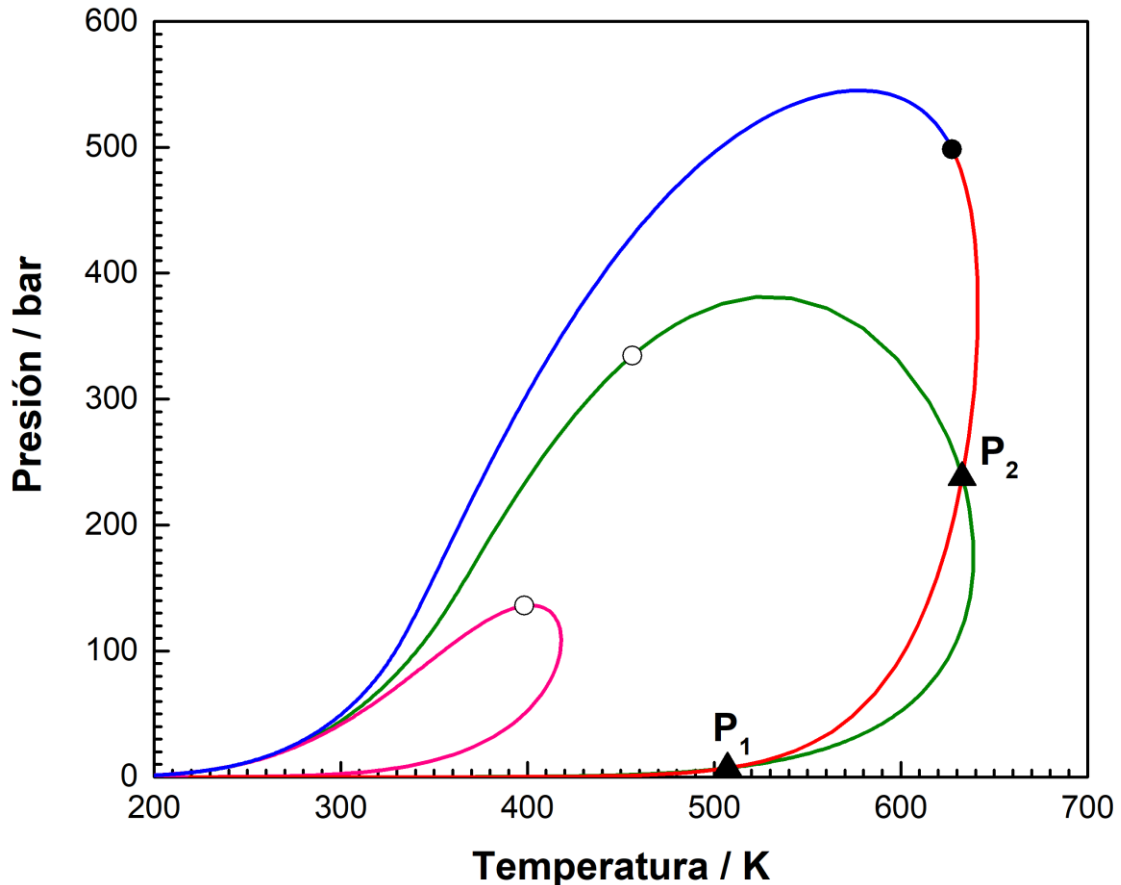


Figura 6.1. Envoltentes de fases computadas para el sistema ternario CO_2 (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3). Curva magenta: envoltente de fases no reactiva computada para la composición global $z_1 = 0.75$, $z_2 = 0.25$, $z_3 = 0.0$ correspondiente a $\xi^* = 0.0$ (0.00% de conversión de OP). Curva verde: envoltente de fases no reactiva computada para la composición global $z_1 = 0.72$, $z_2 = 0.16$, $z_3 = 0.12$ compatible con $\xi^* = 0.1071$ (42.86% de conversión de OP). Curvas azul y roja: Envoltente de fases reactiva computada para la composición global inicial $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.0$. \circ : punto crítico ternario no reactivo. \bullet : punto crítico reactivo. \blacktriangle : puntos sobre la envoltente de fases verde no reactiva donde se satisface la condición de equilibrio químico. Modelo: EdE SRK con QMRs y valores de parámetros basados en los de la ref. [88].

Más detalles sobre las propiedades, los modelos y los parámetros adoptados para los cálculos relacionados a este sistema reactivo serán presentados en la Sección 6.5 de este Capítulo. En la Fig. 6.1, las curvas magenta y verde corresponden a dos envoltentes de fases no reactivas generadas a partir de una misma composición global inicial ($z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$) pero para diferentes de conversiones de óxido de propileno. La envoltente de fases no reactiva indicada con color magenta corresponde a una

conversión de OP igual a cero y una composición molar global de $z_1 = 0.75$, $z_2 = 0.25$ y $z_3 = 0.00$ (obtenida con $\xi^* = 0.00$ a partir de las Ecs. (6.1.8)). A lo largo de esta envolvente de fases no reactiva no se encontró ningún punto que satisfaga las Ecs. (6.1.9). Por lo tanto, no es posible obtener un primer punto convergido de una R-PE de composición molar global inicial $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$ a partir de la envolvente de fases no reactiva indicada con color magenta en la Fig. 6.1. La envolvente de fases no reactiva indicada con color verde en la Fig. 6.1 corresponde a una conversión de OP igual a 42.86%, es decir, a una composición molar global $z_1 = 0.72$, $z_2 = 0.16$ y $z_3 = 0.12$ obtenida a partir de las Ecs. (6.1.8) con $\xi^* = 0.1071$. A lo largo de esta envolvente de fases no reactiva es posible hallar dos puntos donde la Ec. (6.1.9) se satisface (P_1 y P_2 indicados como \blacktriangle en la Fig. 6.1). P_1 y P_2 son excelentes inicializaciones a partir de los cuales se puede comenzar a computar la R-PE de composición global inicial $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$ ya que ambos satisfacen el sistema de ecuaciones (6.1).

El algoritmo propuesto en esta Sección, para hallar un punto convergido de una R-PE (pasos 1 a 6), funciona bien para sistemas monoractivos multicomponente. Se hizo un intento de extenderlo a sistemas multicomponente multireactivos sin lograr resultados exitosos. Por tal motivo, se desarrolló una estrategia más robusta, la cual se describe en la siguiente Sección.

6.2.4.2. *Determinación de un punto convergido de una R-PE a partir de una homotopía de continuación*

Los métodos de homotopía de continuación son métodos numéricos avanzados que permiten la resolución de sistemas de ecuaciones no lineales. Este método permite encontrar el conjunto de todas las soluciones de un sistema de ecuaciones no lineales y a partir de este, seleccionar las soluciones que tienen un sentido físico apropiado. Los

métodos de homotopía de continuación superan las desventajas de los métodos de Newton, los cuales son métodos locales y requieren una buena aproximación de la solución como punto de partida. Los métodos de homotopía de continuación han sido discutidos en detalle, por ejemplo, en [97–105].

La idea principal de los métodos de homotopía de continuación es alcanzar gradualmente una raíz, \mathbf{X}^* , de una función vectorial un sistema de ecuaciones, $\mathbf{F}(\mathbf{X})$, a partir de un punto inicial, \mathbf{X}^0 , el cual satisface a otro sistema de ecuaciones más simple $\mathbf{G}(\mathbf{X}) = \mathbf{0}$ cuya solución es conocida o fácil de computar. Ambos sistemas de ecuaciones, $\mathbf{F}(\mathbf{X}) = \mathbf{0}$ y $\mathbf{G}(\mathbf{X}) = \mathbf{0}$, son combinados en una única ecuación que se denomina “ecuación de homotopía” la cual se puede definir como:

$$\mathbf{H}(\mathbf{X}, \lambda) = \lambda \cdot \mathbf{F}(\mathbf{X}) + (1 - \lambda) \cdot \mathbf{G}(\mathbf{X}) = \mathbf{0} \quad (6.12)$$

donde $\mathbf{F}(\mathbf{X})$ es la función vectorial original cuyo vector raíz se busca a resolver, $\mathbf{G}(\mathbf{X})$ es la función vectorial del sistema de ecuaciones más simple cuya solución es conocida o fácil de encontrar y λ es un escalar denominado parámetro de homotopía el cual varía gradualmente entre 0 y 1. En $\lambda = 0$, la ecuación de homotopía (6.12) se reduce a $\mathbf{H}(\mathbf{X}, 0) = \mathbf{G}(\mathbf{X}) = \mathbf{0}$. Si $\mathbf{X} = \mathbf{X}^0$ es una solución conocida de $\mathbf{G}(\mathbf{X}) = \mathbf{0}$, entonces $\mathbf{H}(\mathbf{X}^0, 0) = \mathbf{G}(\mathbf{X}^0) = \mathbf{0}$. Por otro lado, en $\lambda = 1$, la ecuación de homotopía queda expresada como $\mathbf{H}(\mathbf{X}, 1) = \mathbf{F}(\mathbf{X}) = \mathbf{0}$. Si $\mathbf{X} = \mathbf{X}^*$ es la solución del sistema de ecuaciones $\mathbf{F}(\mathbf{X}) = \mathbf{0}$ que se desea encontrar, entonces $\mathbf{H}(\mathbf{X}^*, 1) = \mathbf{F}(\mathbf{X}^*) = \mathbf{0}$. Al incrementar gradualmente el parámetro de homotopía, λ , desde cero a uno, el peso de la función auxiliar $\mathbf{G}(\mathbf{X})$ disminuye mientras que el peso del sistema de ecuaciones original $\mathbf{F}(\mathbf{X}) = \mathbf{0}$ se incrementa.

Como la ecuación de homotopía (6.12) consiste de N ecuaciones y $N+1$ variables (N variables del vector \mathbf{X} más el parámetro de homotopía, λ), el número de grados de libertad del sistema de ecuaciones resultante es uno, por lo que la solución de la misma consistirá en una hiper-línea, la cual se denomina trayectoria de homotopía, que conecta en forma continua a los puntos (o hiper-puntos) \mathbf{X}^0 y \mathbf{X}^* . El trazado de la trayectoria de homotopía, $\mathbf{H}(\mathbf{X}, \lambda)$, se lleva a cabo utilizando un método de continuación numérica como el implementado en las refs. [57,78,106], comenzando en el punto $\mathbf{H}(\mathbf{X}^0, 0)$ y finalizando en el punto $\mathbf{H}(\mathbf{X}^*, 1)$.

La elección del sistema de ecuaciones más simple, $\mathbf{G}(\mathbf{X})$, no es una tarea trivial y varias alternativas han sido propuestas por diferentes autores. Entre las más citadas se encuentran [102,104]:

- Homotopía de punto fijo:

$$\mathbf{G}(\mathbf{X}) = \mathbf{X} - \mathbf{X}^0 \quad (6.13)$$

- Homotopía de Newton:

$$\mathbf{G}(\mathbf{X}) = \mathbf{F}(\mathbf{X}) - \mathbf{F}(\mathbf{X}^0) \quad (6.14)$$

- Homotopía afín:

$$\mathbf{G}(\mathbf{X}) = \mathbf{A} \cdot (\mathbf{X} - \mathbf{X}^0) \quad (6.15)$$

donde \mathbf{A} es la matriz jacobiana asociada a la función $\mathbf{F}(\mathbf{X})$.

En esta tesis se utilizó una homotopía de Newton, por lo tanto, la ecuación de homotopía queda expresada como sigue:

$$\mathbf{H}(\mathbf{X}, \lambda) = \lambda \cdot \mathbf{F}(\mathbf{X}) + (1 - \lambda) \cdot [\mathbf{F}(\mathbf{X}) - \mathbf{F}(\mathbf{X}^0)] = \mathbf{0} \quad (6.16)$$

o

$$H(\mathbf{X}, \lambda) = \mathbf{F}(\mathbf{X}) - (1 - \lambda) \cdot \mathbf{F}(\mathbf{X}^0) = \mathbf{0} \quad (6.17)$$

El sistema de ecuaciones no lineales, $\mathbf{F}(\mathbf{X}) = \mathbf{0}$, debe ser tal que $\mathbf{F}: R^N \rightarrow R^N$, y está constituido por las Ecs. (6.1.1) a (6.1.12) más la ecuación (6.1.13) en la que se especifica que una variable diferente a la especificada a través de la función $\eta_{CUT}(\mathbf{X})$ de la Ec. (6.1.12). Por ejemplo, si se desea calcular un punto de rocío reactivo [$\eta_{CUT}(\mathbf{X}) = \Phi_y$, $S_{CUT} = 1$, siendo ‘y’ la fase vapor] a presión especificada, utilizando el método de homotopía de continuación, el sistema de ecuaciones $\mathbf{F}(\mathbf{X}) = \mathbf{0}$ estará constituido por las Ecs. (6.1.1) a (6.1.11), (6.8) y más la ecuación que especifica a la presión, la cual estará dada por:

$$F_{4 \cdot NC + NR + 8} = P - P_{SPEC} = 0 \quad (6.18)$$

donde P_{SPEC} es el valor de la presión especificada. El vector \mathbf{X}^0 puede ser seleccionado de manera arbitraria. Sin embargo, en todos los casos considerados en esta tesis se seleccionó al vector \mathbf{X}^0 de manera tal que sea el resultado de efectuar un cálculo de equilibrio de fases (no reactivo) a composición, $\mathbf{z} = \mathbf{z}^0$, fracción molar de fase, Φ_y , y presión, P especificados, es decir, el resultado de computar un punto de saturación no reactivo a composición global y presión especificadas.

Para hallar un punto de equilibrio químico y de fases simultáneo a fracción de fase, Φ_y , presión y composición global inicial, \mathbf{z}^0 , especificadas, a partir de un método de homotopía de continuación, se propone el siguiente algoritmo:

1. Especificar la composición global inicial del sistema \mathbf{z}^0 y un valor de presión P

2. Especificar valores de grados de avance relativos al número de moles total inicial iguales a cero, es decir, $\xi_k^* = 0$ para $k = 1, \dots, NR$.
3. Determinar la composición global del sistema z_i a partir del set de ecuaciones (6.1.8) con los valores de ξ_k^* especificados en 2.
4. Especificar la fracción molar de fase Φ_y , y computar Φ_x ($\Phi_x = 1 - \Phi_y$).
5. Estimar un valor de temperatura a partir de la resolución de la ecuación de Rachford-Rice,

$$\sum_{i=1}^{NC} \frac{z_i \cdot (K_i - 1)}{1 + \Phi_y \cdot (K_i - 1)} = 0 \quad (6.19)$$

donde K_i es la relación de equilibrio (líquido-vapor) del componente “ i ”. Se puede asumir en principio que las relaciones de equilibrio son independientes de la composición; es decir, dependen solo de la temperatura y de la presión. Valores razonables para las relaciones de equilibrio se pueden obtener a partir de la relación de Wilson [107], que está dada para un componente ‘ i ’ cualquiera por:

$$K_i = \frac{P_{ci}}{P} \cdot \exp \left[5.37 \cdot (1 - \omega_i) \cdot \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right] \quad (6.20)$$

donde P_{ci} , T_{ci} y ω_i son la presión crítica, la temperatura crítica y el factor acéntrico del componente “ i ” puro, respectivamente. Una vez que se obtiene un valor de temperatura mediante la resolución de la Ec. (6.19), se procede a calcular las composiciones de las fases ‘x’ e ‘y’ que se encuentran en equilibrio mediante las ecuaciones:

$$y_i = \frac{z_i}{1 + \Phi_y \cdot (K_i - 1)} \quad (6.21)$$

$$x_i = \frac{z_i \cdot K_i}{1 + \Phi_y \cdot (K_i - 1)} \quad (6.22)$$

Estimaciones para \tilde{v}_x y \tilde{v}_y se obtienen resolviendo las Ecs. (6.1.1) y (6.1.2), respectivamente, mientras que valores numéricos para v_m y χ_q se determinan a partir de las Ecs. (6.1.11) y (6.1.10), respectivamente. Los valores de las variables \mathbf{x} , \mathbf{y} , \mathbf{z} , \mathbf{z}^0 , T , P , \tilde{v}_x , \tilde{v}_y , Φ_x , Φ_y y ξ^* especificados u obtenidos en los pasos anteriores serán las componentes del vector \mathbf{X}^0 .

6. Evaluar el vector de funciones $\mathbf{F}(\mathbf{X})$ en el punto \mathbf{X}^0 , donde la función \mathbf{F} consiste en los miembros de las Ecs. (6.1.1) a (6.1.11), la función $\Phi_y - \Phi_{y,SPEC}$ y el miembro izquierdo de la Ec. (6.18). Notar que en este paso $\mathbf{F}(\mathbf{X}^0) \neq \mathbf{0}$ puesto que \mathbf{X}^0 no es una solución del sistema de ecuaciones $\mathbf{F}(\mathbf{X}) = \mathbf{0}$ pero si lo es del sistema $\mathbf{H}(\mathbf{X}^0, 0) = \mathbf{0}$ de la Ec. (6.17).
7. Computar la trayectoria de la homotopía $\mathbf{H}(\mathbf{X}, \lambda) = \mathbf{0}$ comenzando en \mathbf{X}^0 y $\lambda = 0$ y continuando con la ayuda de un método de continuación numérica hasta que el cálculo es finalizado cuando $\lambda = 1$. En cada punto de la trayectoria de homotopía se debe resolver el sistema de ecuaciones (6.17) luego de especificar, por ejemplo, la temperatura. La variable especificada es seleccionada automáticamente por el MCN implementado. El punto encontrado en este paso, es decir, \mathbf{X}^* (cuando $\lambda = 1$) corresponde a un punto de equilibrio químico y de fases simultáneo a P y fracción molar de fase especificadas. Para el caso en el que el valor de la fracción molar de fase especificada es cero o uno, entonces el punto obtenido en este paso es un punto de saturación reactivo a presión especificada.

6.2.5. Procedimiento general para el cómputo de un segmento de una R-PE a composición global inicial especificada

Para el cómputo de un segmento de una envolvente de fase reactiva a composición global inicial especificada se desarrolló e implementó el siguiente algoritmo:

1. Especificar la composición global inicial de la mezcla \mathbf{z}^0 y un valor de presión, P , suficientemente bajo.
2. Seleccionar a la fase 'y' como fase mayoritaria e imponer que $\eta_{CUT}(\mathbf{X}) = \Phi_y$ en la Ec. (6.1.12). Como 'y' es una fase mayoritaria, especificar el valor de Φ_y igual a uno, es decir, $S_{CUT} = 1$ en la Ec. (6.1.12).
3. Estimar un primer punto convergido (o cuasi convergido) de la R-PE, a partir de alguna de las metodologías desarrolladas en la Sección 6.2.4 del presente Capítulo.
4. Computar el segmento de R-PE comenzando en el punto convergido o cuasi convergido hallado en el paso 3 y continuando con la ayuda de un método de continuación numérica resolviendo, en cada punto, el sistema de ecuaciones (6.1) hasta que el cálculo es completado cuando se alcanza un R-PC o cuando se satisface algún criterio de terminación impuesto previamente por el usuario, como, por ejemplo, cuando se alcance un valor de presión máximo (para el caso de curvas de puntos de niebla reactivos) o mínimo (para el caso de curvas de puntos de burbuja que se extienden hacia bajas presiones y temperaturas).

El procedimiento desarrollado aquí también permite computar otras hiper-líneas bifásicas reactivas a lo largo de cada una de las cuales se mantiene una fracción molar de fase diferente de uno; es decir, curvas de fracción molar de fase constante. Para el cálculo de

una curva de fracción molar de fase constante, sólo se debe modificar S_{CUT} del paso 2 del procedimiento anterior. Por ejemplo, si se desea computar una curva de fracción molar de fase vapor constante e igual a 0.1, se debe imponer que $S_{CUT} = 0.1$.

En la Fig. L.3 del Apéndice L se muestra un diagrama de flujo para el cómputo de segmentos de R-PE a composición global inicial especificada (pasos 1 a 4).

6.3. Estimación de extremos de presión y temperatura de una R-PE

El vector \mathbf{X} de soluciones del sistema de ecuaciones (6.1)(6.17) depende del parámetro S_{SPEC} , es decir, todas las variables del vector \mathbf{X} son funciones de S_{SPEC} . Estas funciones no son explícitas, sino que están definidas implícitamente por el sistema de ecuaciones (6.1). Las funciones tienen asociadas derivadas con respecto a S_{SPEC} , que son obtenidas a través de diferenciación implícita de los dos miembros de cada ecuación del sistema de ecuaciones (6.1) con respecto al parámetro S_{SPEC} . Tal proceso de derivación conduce al siguiente sistema de ecuaciones lineales.

$$\mathbf{J}_F \cdot \frac{d\mathbf{X}}{dS_{SPEC}} + \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial S_{SPEC}} = 0 \quad (6.23)$$

donde \mathbf{J}_F es la matriz jacobiana del vector de funciones $\mathbf{F}(\mathbf{X})$. \mathbf{J}_F es una matriz de derivadas parciales, es decir, cada elemento (l, m) de la matriz \mathbf{J}_F corresponde a la derivada parcial $\partial F_l / \partial X_m$, donde X_m es una de las componentes del vector \mathbf{X} .

El vector de sensibilidades $(d\mathbf{X}/dS_{SPEC})$ se calcula siguiendo los siguientes pasos:

- a) En un dado valor del parámetro S_{SPEC} , resolver el sistema de ecuaciones (6.1) para obtener el vector de variables \mathbf{X} utilizando un método de Newton multivariable.

- b) Evaluar la matriz jacobiana J_F en la solución X encontrada previamente. (última iteración del método de Newton).
- c) Computar el vector de sensibilidades dX/dS_{SPEC} resolviendo el sistema de ecuaciones (6.23).

El vector calculado en el paso c) es el vector de sensibilidades en el punto de equilibrio calculado en a).

Una vez que se dispone del vector dX/dS_{SPEC} es posible calcular las derivadas dP/dT y dT/dP a composición molar global inicial y fracción molar de fase especificadas a partir de las componentes apropiadas del vector de sensibilidades como sigue:

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{z^0, \Phi_y} = \frac{\frac{dX_{4 \cdot NC+2}}{dS_{SPEC}}}{\frac{dX_{4 \cdot NC+1}}{dS_{SPEC}}} = \frac{\frac{dP}{dS_{SPEC}}}{\frac{dT}{dS_{SPEC}}} \quad (6.24)$$

$$\left. \frac{dT}{dP} \right|_{z^0, \Phi_y} = \frac{\frac{dX_{4 \cdot NC+1}}{dS_{SPEC}}}{\frac{dX_{4 \cdot NC+2}}{dS_{SPEC}}} = \frac{\frac{dT}{dS_{SPEC}}}{\frac{dP}{dS_{SPEC}}} \quad (6.25)$$

De esta manera se pueden calcular las derivadas dP/dT y dT/dP en todos los puntos de la R-PE. Un extremo de presión se detecta cuando se produce un cambio en el signo de dP/dT en dos puntos consecutivos de la R-PE. De igual manera, un extremo de temperatura se detecta cuando se produce un cambio de signo en dT/dP en dos puntos consecutivos computados de la R-PE. Finalmente, los extremos de temperatura o presión se obtienen interpolando los valores de las coordenadas de los dos puntos en donde se produce cambio de signo en las derivadas respectivas.

6.4. Degeneración de una envolvente de fases reactiva

En secciones anteriores se mencionó que la composición global \mathbf{z} varía punto a punto a lo largo de una R-PE computada para una composición global inicial especificada \mathbf{z}^0 . La composición global \mathbf{z} se relaciona con la composición global inicial \mathbf{z}^0 a través de ecuaciones (6.1.8). Las Ecs. (6.1.8) no son simples balances de materia, sino que reflejan el efecto de la estequiometría de las reacciones químicas que tienen lugar en el sistema. Cuando un vector de fracciones molares globales \mathbf{z} satisface las Ecs. (6.1.8) para una dada composición global inicial especificada, se dice que tal \mathbf{z} es compatible con la composición global inicial. Cualquier otro valor de \mathbf{z} que no satisface las Ecs. (6.1.8) para un determinado valor de \mathbf{z}^0 especificado se dice que no es compatible con \mathbf{z}^0 . Antes de proceder con el cómputo de una R-PE a \mathbf{z}^0 especificada, es posible determinar prácticamente “todos” los posibles valores de la composición global compatibles con \mathbf{z}^0 asignado valores a los grados de avance relativos al número de moles total ξ_k^* con $k = 1..NR$ e imponiendo las restricciones $0 \leq z_i \leq 1$ para cada componente ‘ i ’ presente en el sistema reactivo. Estrictamente hablando, no “todos” los valores de ξ_k^* son accesibles pues su número es infinito, pero sí es posible efectuar un muestreo muy completo de las funciones “ z_i ” de las Ecs. (6.1.8), imponiendo diferencias pequeñas entre valores sucesivos de ξ_k^* . Una vez realizado esto, surge el siguiente interrogante: *¿Todas estas composiciones globales \mathbf{z} compatibles con la composición global inicial \mathbf{z}^0 serán composiciones de la fase mayoritaria de la R-PE computada para \mathbf{z}^0 especificada?*

Para responder esta pregunta, se puede considerar un sistema reactivo relativamente simple como lo es el sistema ternario CO_2 (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3) en el cual se produce la reacción (6.11). La Fig. 6.2 muestra cómo varía la fracción molar global de cada componente en función del grado de avance ξ^* cuando la

composición global inicial es $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$. Claramente las z_i no varían linealmente con ξ^* puesto que las restricciones estequiométricas para el sistema reactivo, Ecs. (6.1.8), son funciones no lineales de ξ^* . Además, la Fig. 6.2 no sólo proporciona las infinitas composiciones globales \mathbf{z} compatibles con la composición molar global inicial $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$, sino que también proporciona el rango de variación posible para el grado de avance de la reacción ξ^* . Por consiguiente, una R-PE computada para la composición global inicial $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$ no puede tener valores de ξ^* fuera del rango de variación mostrado en la Fig. 6.2.

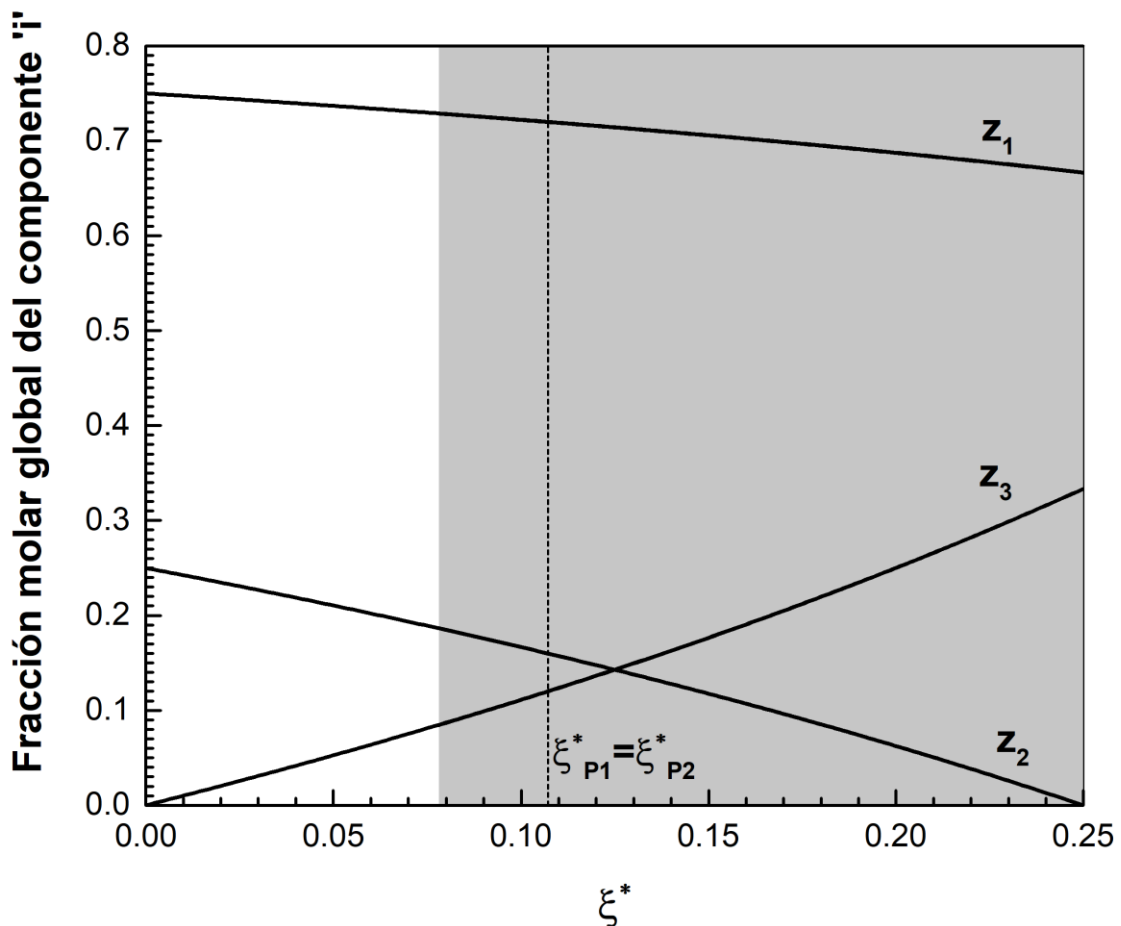


Figura 6.2. Fracción molares globales vs. grado de avance relativo al número de moles total inicial para el sistema reactivo CO_2 (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3). Reacción: $\text{CO}_2 + \text{óxido de propileno} \leftrightarrow \text{carbonato de propileno}$. Composición molar global inicial: $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$, correspondiente a $\xi^* = 0.0$.

Una vez computada la R-PE completa para la composición global inicial $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$ (Fig. 6.3) se puede graficar la fracción molar global de cada componente, en cada punto de la misma vs. ξ^* como se muestra en la Fig. 6.2. La región derecha de la Fig. 6.2 indicada con color gris representa el rango de ξ^* para el cual es posible obtener composiciones globales que pertenezcan a la R-PE computada para $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$. Por lo tanto, se puede decir que de todas las composiciones globales compatibles con la composición global inicial $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$, solo algunas de ellas pertenecen a la R-PE computada. Además, como las composiciones globales son compatibles con \mathbf{z}^0 , cualquier composición global que forma parte de la R-PE computada para $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$ que se considere como inicial generará la misma R-PE. Esto se debe a que las composiciones globales se relacionan con las composiciones globales iniciales a través de las restricciones estequiométricas, como se dijo previamente. Además, si se selecciona una composición global correspondiente a un valor de ξ^* que no pertenece a la región sombreada de la Fig. 6.2, (lo que implica que tal composición global no pertenece a la R-PE computada para $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$), por ejemplo $\xi^* = 0$ y se calcula una NR-PE, la misma no cortará en ningún punto a la R-PE calculada para $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$. Este es caso de la NR-PE calculada para la composición global $z_1 = 0.75$, $z_2 = 0.25$ y $z_3 = 0.00$ correspondiente a $\xi^* = 0$ mostrada en la Fig. 6.1 (curva magenta). Por el contrario, si se selecciona un valor de ξ^* perteneciente a la región sombreada de la Fig. 6.2, por ejemplo, $\xi^* = \xi_{P_1}^*$, el cual da lugar a la composición global $z_1 = 0.72$, $z_2 = 0.16$ y $z_3 = 0.12$ que pertenece a la R-PE computada para $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$ y se calcula una NR-PE, la misma cortará a la R-PE en al menos un punto. Esto se puede observar en la Fig. 6.1, donde la curva verde correspondiente a la NR-PE computada para

la composición global $z_1 = 0.72$, $z_2 = 0.16$ y $z_3 = 0.12$ intercepta a la R-PE (curvas roja y azul en la Fig. 6.1) en los puntos P_1 y P_2 indicados con ▲ en la Fig. 6.1.

6.5. Resultados y discusión

En esta sección se muestran resultados obtenidos al aplicar la metodología propuesta en este Capítulo para el cómputo de R-PEs para diferentes sistemas reactivos multicomponente.

6.5.1. Síntesis de carbonato de propileno a partir de óxido de propileno y CO_2 supercrítico

El carbonato de propileno (CP) tiene numerosas aplicaciones en la industria química, farmacéutica, cosmética y de cuidado personal, de pinturas y electrónica [108]. Además, el CP es un reactivo intermediario importante en la síntesis de productos químicos valiosos como carbonato de polipropileno. La reacción entre el óxido de propileno y el CO_2 supercrítico para producir CP ha ganado una atención considerable en los últimos años ya que el CO_2 supercrítico presenta una alta miscibilidad en gases y líquidos, y altos coeficientes de difusividad y transferencia de materia pudiendo actuar tanto como solvente y como reactivo evitando el uso de solventes que puedan resultar perjudiciales para el medio ambiente. La reacción química que se produce en este sistema ternario está dada por (6.11).

El comportamiento volumétrico de fases de este sistema reactivo ternario fue modelado a través de la ecuación de estado de Soave-Redlich-kwong (SRK) [41] acoplada a reglas de mezclado cuadráticas en composición. En la Tabla 6.1 se muestran los valores de los parámetros de interacción para cada sub-sistema binario obtenidos de [88]. Las constantes críticas y el factor acéntrico para las sustancias puras son reportadas en las

Tablas 6.2 y 6.3. Las capacidades caloríficas en estado de gas ideal (estado estándar) y las propiedades estándar a 298 K para cada componente fueron tomadas de la base de datos de DIPPR [36].

Tabla 6.1 – Parámetros de interacción binaria para la EdE SRK [88]

Sistema	k_{ij}	l_{ij}
CO ₂ - Óxido de propileno	-0.0057	0.0000
CO ₂ - Carbonato de propileno	-0.0182	0.0000
Óxido de propileno - Carbonato de propileno	0.0000	0.0000

Tabla 6.2: Propiedades de los compuestos puros basados en la [88]

Compuesto	T_c (K)	P_c (bar)	ω
CO ₂	314.3748	83.2595	0.21384
1,2-óxido de propileno	519.3503	65.8668	0.16910
Carbonato de propileno	861.9304	72.9621	0.18122

Tabla 6.3: Parámetros de los compuestos puros utilizados en la EdE SRK [88]

Compuesto	a_c (bar · m ⁶ /kmol ²)	b_c (l/mol)
CO ₂	3.5079	0.0272
1,2-óxido de propileno	12.1015	0.0568
Carbonato de propileno	30.0907	0.0851

Para una mejor visualización del comportamiento de las variables, como por ejemplo fracciones molares globales, densidad molar, presión, etc., a lo largo de una envolvente de fases reactiva, se definió una variable auxiliar. Tal variable es la longitud de arco a lo largo de una envolvente de fases reactiva. La longitud de arco presenta una ventaja muy importante frente a otras variables y es que siempre es estrictamente creciente cuando se recorre la curva de la envolvente de fases reactiva en un determinado sentido (antihorario) en nuestro caso, situación que no sucede con otras variables como la densidad molar o másica, la temperatura o la presión. Existen diversas maneras de definir a la longitud de arco, una de ellas es en términos de la temperatura y de la presión. De esta

manera la longitud de arco a lo largo de una envolvente de fases reactiva se puede expresar como:

$$S_N = \sum_{i=1}^N \sqrt{\left[\left(\frac{T_i - T_{i-1}}{T_{max}} \right)^2 + \left(\frac{P_i - P_{i-1}}{P_{max}} \right)^2 \right]} \quad (6.26)$$

donde N es el número de identificación del punto sobre la envolvente de fases reactiva en donde se calcula la longitud de arco, T_{max} ($= 641.11$ K) es la temperatura máxima a lo largo de la envolvente de fases reactiva, es decir, la temperatura correspondiente al cricondentherm y P_{max} ($= 545.07$ bar) es la presión máxima a lo largo de la envolvente de fases reactiva, es decir, la presión correspondiente al cricondenbar. T_{max} y P_{max} son constantes en la Ec. (6.26) e implican la adimensionalidad de S_N

La Fig. 6.3 muestra una R-PE computada para el sistema ternario reactivo CO_2 (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3) con composición molar global inicial $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$. En la Fig. 6.3 la curva sólida roja corresponde a puntos de rocío reactivos (R-DPs) mientras que la curva sólida azul es una curva de puntos de burbuja reactivos (R-BPs, por sus siglas en inglés: Reactive Bubble Points). Tanto la curva de R-DPs como la de R-BPs se encuentran en el punto crítico reactivo (R-PC) indicado con PC en la Fig. 6.3. La R-PE de la Fig. 6.3 fue calculada en una única corrida comenzando en un R-DP computado a bajas temperaturas y presiones, siguiendo el procedimiento descrito en la sección (6.2.4), continuando con la ayuda de un método de continuación numérica y finalizando en un R-BP a bajas temperatura y presiones. La Fig. 6.3 incluye 7 mojones para los cuales se indican (en el epígrafe correspondiente) el valor de la longitud de arco medido desde el primer punto de la curva de R-DPs localizado a bajas temperaturas y presiones. En la Fig. 6.3 el mojón etiquetado como CCT indica el valor de la longitud de arco en el cricondentherm reactivo (máxima temperatura de la R-

PE que es aproximadamente 641.11 K) mientras que el mojón indicado como CCB denota el valor de la longitud de arco en la máxima presión de la R-PE (cricondenbar reactivo, aproximadamente a 545 bar). Los mojones etiquetados como A, B, C y D se corresponden con valores de la longitud de arco en puntos arbitrarios sobre la R-PE.

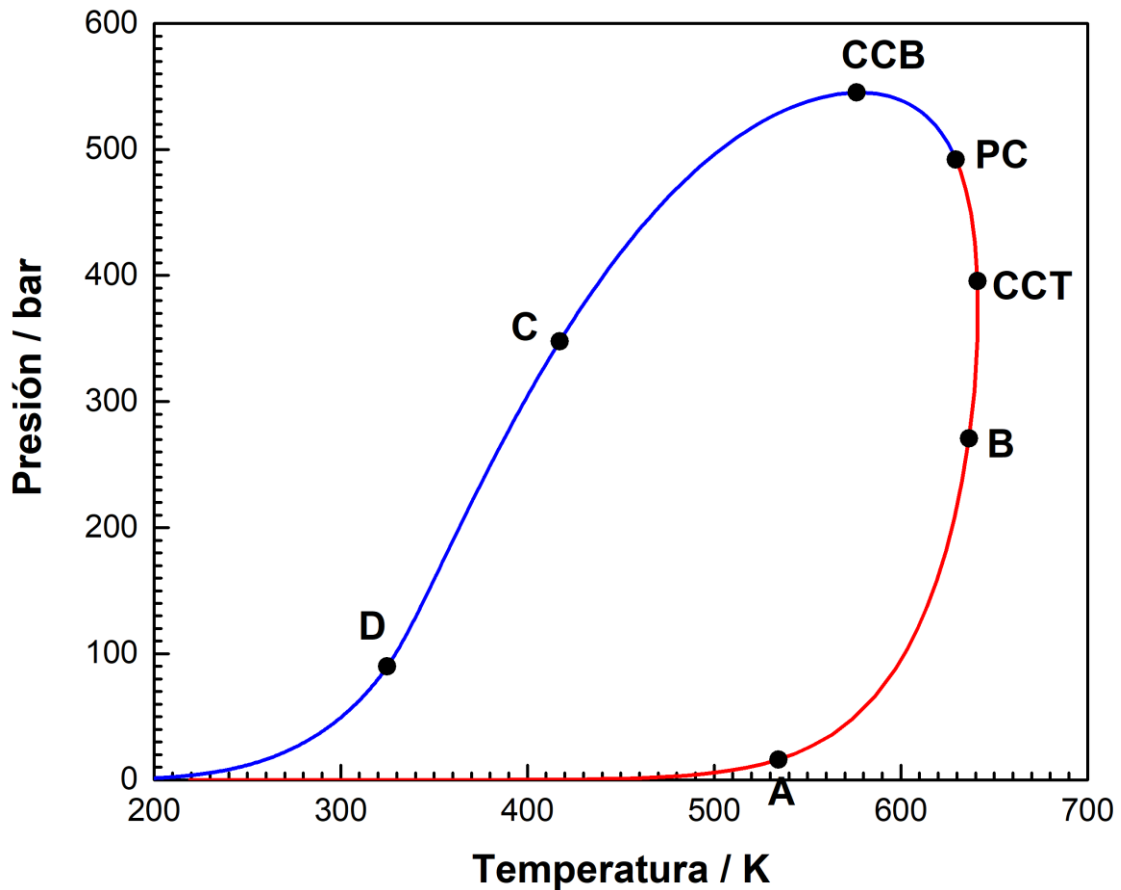


Figura 6.3. Proyección presión – temperatura de la R-PE computada para el sistema ternario reactivo CO_2 (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3) con composición molar global inicial $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$. Curva roja: puntos de rocío reactivos. Curva azul: puntos de burbuja reactivos. $S(A)=0.5$. $S(B)=1$. $S(CCT)=1.233$ (cricondentherm reactivo). $S(CCB)=1.551$ (cricondenbar reactivo). $S(C)=2$. $S(D)=2.5$. S =longitud adimensional de arco con respecto a un punto de bajas temperatura y presión (punto de rocío reactivo a 219.39 K y 1×10^{-7} bar) de la envolvente de fases reactiva. Modelo: EdE SRK con QMRs y valores de parámetros de interacción obtenidos de [88].

La Fig. 6.4 muestra la proyección cociente temperatura/temperatura máxima (T/T_{max}) [o presión/presión máxima (P/P_{max})] – longitud de arco de la R-PE calculada para el sistema ternario reactivo CO_2 (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de

propileno (3) con composición molar global inicial $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$. Se observa, en la Fig. 6.4, que comenzando en $S = 0$ (primer punto de la curva de R-DPs a bajas temperaturas y presiones) la relación T/T_{max} (curva violeta en la Fig.6.5) se incrementa cuando la longitud de arco, S , se incrementa y es igual a uno en $S = 1.233$. Este punto corresponde al cricondentherm de la R-PE de la Fig. 6.3. Luego, T/T_{max} decrece. En la Fig. 6.4, también se observa que la relación P/P_{max} (curva verde en la Fig. 6.4) se hace igual a uno en el punto donde la R-PE de la Fig. 6.3 tiene un máximo local en presión, es decir en el cricondenbar indicado como CCB en la Fig. 6.3. La Fig. 6.4 también muestra los mismos mojones indicados en la Fig. 6.4. En conclusión, ni T ni P tienen un comportamiento monótono.

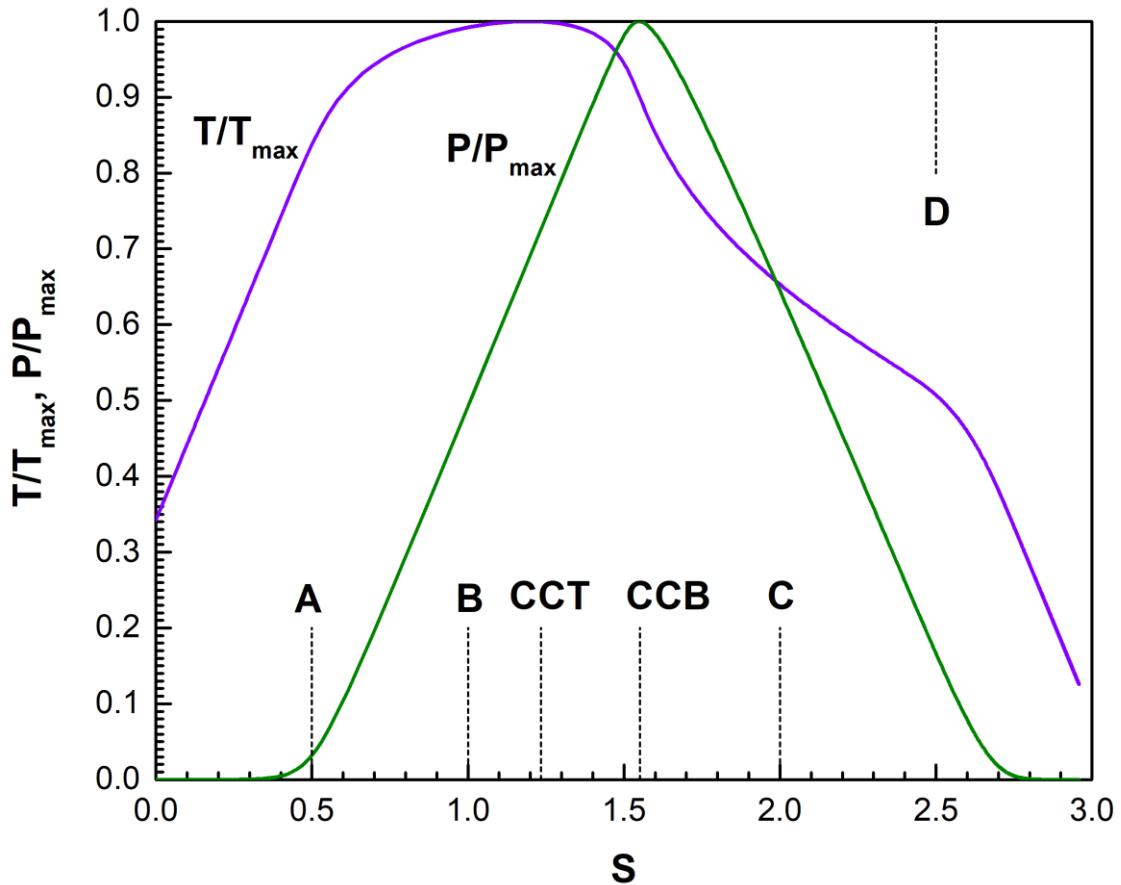


Figura 6.4. Proyección cociente (T/T_{max}) [ó cociente (P/P_{max})] – longitud de arco de la R-PE calculada para el sistema reactivo CO_2 (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3). Composición molar global inicial: $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$. $S(A)=0.5$. $S(B)=1$. $S(\text{CCT})=1.233$ (cricondentherm reactivo). $S(\text{CCB})=1.551$ (cricondenbar reactivo). $S(C)=2$. $S(D)=2.5$. S =longitud de arco adimensional con respecto a un punto de bajas temperatura y presión (punto de rocío reactivo a 219.39 K y 1×10^{-7} bar) de la envolvente de fases reactiva. Modelo: EdE SRK con QMRs y valores de parámetros obtenidos de [88].

En la Fig. 6.5 se muestra cómo varían las fracciones molares de cada componente en la fase mayoritaria a lo largo de la R-PE mostrada en la Fig. 6.3. Es decir, la Fig. 6.5 es una proyección fracción molar de la fase mayoritaria – longitud de arco de la R-PE de la Fig. 6.3. A valores bajos de la longitud de arco, $S < 0.1$, (curva de puntos de rocío a bajas temperaturas y presiones, curvas rojas en la Fig. 6.5) las fracciones molares de CO_2 (1), óxido de propileno (2) y carbonato de propileno (3) de la fase mayoritaria (fase vapor) etiquetadas como y_1 , y_2 y y_3 , respectivamente, permanecen prácticamente constantes conforme S se incrementa. Para estos valores bajos de S la fase mayoritaria consiste

principalmente en CO_2 y carbonato de propileno (3) mientras que la cantidad de óxido de propileno (2) es prácticamente nula. Esto significa que a bajas temperaturas y bajas presiones el equilibrio está desplazado hacia los productos. A medida que la longitud de arco se incrementa, es decir, a medida que se avanza a lo largo de la curva de R-DPs hacia altas temperaturas, la fracción molar de CO_2 (1) se incrementa hasta que alcanza un valor máximo y luego comienza a disminuir hasta alcanzar el R-PC. La fracción molar de óxido de propileno (2) exhibe el mismo comportamiento que la del CO_2 (1). Por el contrario, la fracción molar de carbonato de propileno (3) comienza a disminuir hasta alcanzar un mínimo absoluto sobre la curva de R-DP y luego comienza a incrementarse nuevamente a medida que S se incrementa. A valores altos de la longitud de arco ($S > 1.6$, aproximadamente) (curva de R-BP, curvas azules en la Fig. 6.5), las fracciones molares de CO_2 (1), óxido de propileno (2) y carbonato de propileno (3) de la fase mayoritaria (fase líquida) etiquetadas como x_1 , x_2 y x_3 , respectivamente se mantienen constantes a medida que la longitud de arco se incrementa. Como la fracción molar de óxido de propileno (2), x_2 , tiende a cero a valores altos de S , la fase líquida mayoritaria estará constituida principalmente por CO_2 (1) y carbonato de propileno (3) siendo x_1 mayor que x_3 . A partir de la composición inicial del sistema resulta claro que el CO_2 (1) es el componente en exceso.

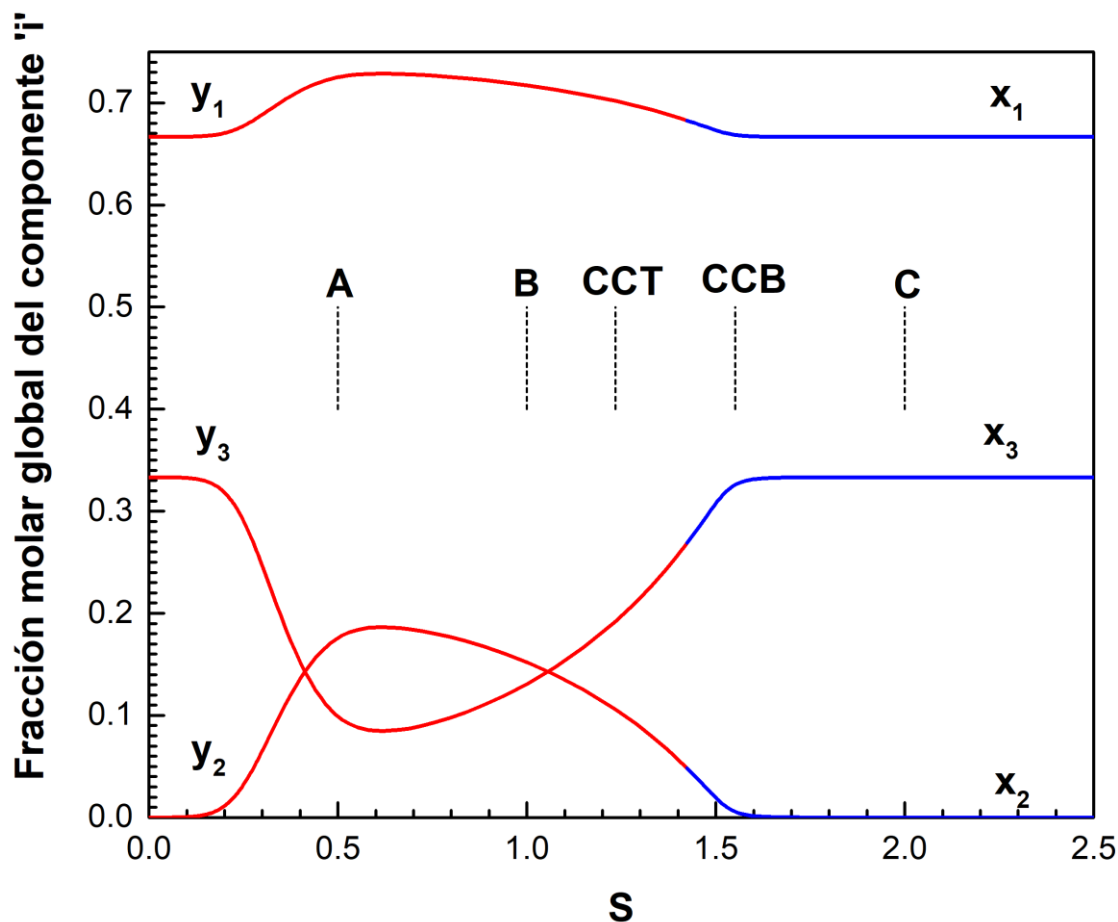


Figura 6.5. Proyección fracción molar de fase mayoritaria – longitud de arco de la R-PE computada para el sistema ternario reactivo CO_2 (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3). Composición molar global inicial: $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$. Curvas rojas: fracciones molares globales de los componentes a lo largo de la curva de puntos de rocío. Curvas azules: fracciones molares globales de los componentes a lo largo de la curva de puntos de burbuja. $S(A)=0.5$. $S(B)=1$. $S(CCT)=1.233$ (cricondentherm reactivo). $S(CCB)=1.551$ (cricondenbar reactivo). $S(C)=2$. S =longitud de arco adimensional con respecto a un punto de bajas temperatura y presión (punto de rocío reactivo a 219.39 K y 1×10^{-7} bar) de la envolvente de fases reactiva. Modelo: EdE SRK con QMRs y valores de parámetros obtenidos de [88].

La Fig. 6.6 muestra la proyección fracción molar de fase incipiente – longitud de arco para la R-PE del sistema ternario reactivo CO_2 (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3) con composición molar global inicial $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$ (Fig. 6.3). En la Fig. 6.6 se puede ver que la fracción molar de $\text{CO}_2(1)$ se incrementa monótonicamente cuando la longitud de arco se incrementa desde cero (R-DP a bajas temperaturas) a valores cercanos a uno cuando el valor de la longitud de arco es

aproximadamente igual a 2.5 (R-BPs a bajas presiones y temperaturas). La fracción molar de carbonato de propileno (3) de la fase incipiente también exhibe un comportamiento monótono, pero en este caso, disminuye desde uno cuando la $S = 0$ hasta cero cuando la longitud de arco es aproximadamente 2.5. La concentración molar de óxido de propileno (2), por otro lado, comienza siendo aproximadamente igual a cero cuando la longitud de arco es cero, es decir, en R-DPs a bajas temperaturas y presiones, luego crece conforme S se incrementa hasta alcanzar un valor máximo local sobre la curva de R-DPs. Finalmente, la concentración molar de óxido de propileno disminuye a medida que la longitud de arco se incrementa tendiendo a valores cercanos a cero sobre la curva de puntos de burbuja reactivos a bajas presiones y temperaturas.

En los R-DPs a temperatura suficientemente baja la fase líquida (incipiente) está prácticamente constituida por carbonato de propileno (3) (Fig. 6.6, $x_3 \rightarrow 1$); y en los R-BPs, también a temperatura suficientemente baja, la fase vapor (incipiente) está constituida esencialmente por CO_2 (1) (Fig. 6.6, $y_1 \rightarrow 1$)

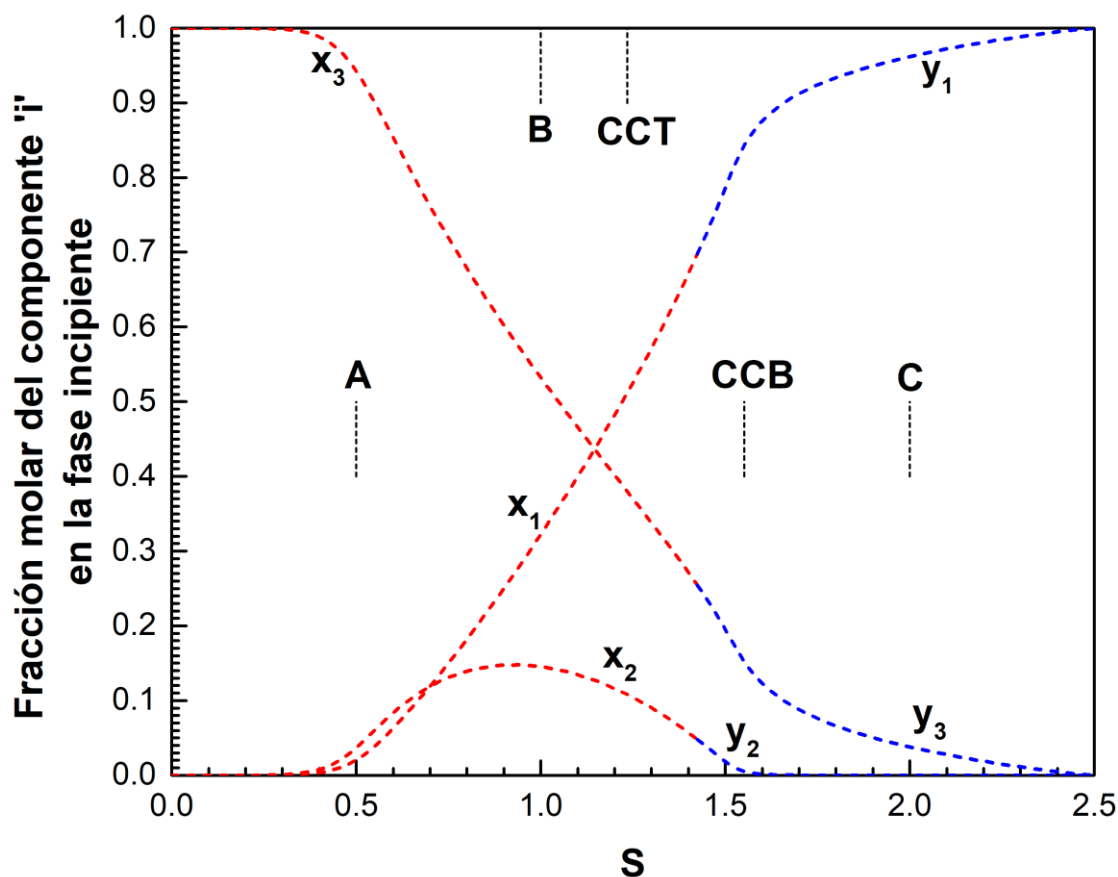


Figura 6.6. Proyección fracción molar en la fase incipiente – longitud de arco de la R-PE calculada para el sistema ternario reactivo CO_2 (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3) con composición molar global inicial $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$. Curvas rojas de guiones: fracciones molares molares del líquido incipiente en la curva de R-DPs. Curvas azules de guiones: fracciones molares del vapor incipiente en la curva de R-BPs. $S(A)=0.5$. $S(B)=1$. $S(\text{CCT})=1.233$ (cricondentherm reactivo). $S(\text{CCB})=1.551$ (cricondenbar reactivo). $S(C)=2$. S =longitud de arco adimensional con respecto a un punto de bajas temperatura y presión (punto de rocío reactivo a 219.39 K y 1×10^{-7} bar) de la envolvente de fases reactiva. Modelo: EdE SRK con QMRs y valores de parámetros obtenidos de [88].

La Fig. 6.7 muestra la proyección densidad másica – longitud de arco de la R-PE calculada para el sistema ternario reactivo CO_2 (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3) con composición molar global inicial $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$ (Fig. 6.3). Las curvas de guiones roja y azul corresponden a la fase incipiente mientras que las curvas sólidas roja y azul corresponden a la fase mayoritaria. La densidad másica de la fase mayoritaria se incrementa de manera monótona desde valores bajos cuando la longitud de arco es cero (ya que se trata de un vapor saturado) hasta valores

altos a medida que la longitud de arco se incrementa. Por el contrario, la densidad másica de la fase incipiente disminuye desde aproximadamente 1100 g/l (líquido incipiente, R-DPs) a medida que la longitud de arco se incrementa, alcanza un mínimo local sobre la curva de R-BPs y luego comienza a incrementarse nuevamente alcanzando un valor máximo también sobre la curva de R-BPs y finalmente disminuye alcanzando valores bajos para valores de S grandes. La curva de densidad másica de la fase mayoritaria intercepta a la curva de densidad másica de la fase incipiente en el R-PC.

La Fig. 6.8 muestra la constante de equilibrio (K_{eq}) en función de la temperatura para la reacción computada para el sistema ternario reactivo CO_2 (1) + óxido de propileno (2) \leftrightarrow carbonato de propileno (3). Se puede observar en la Fig. 6.8 que la constante de equilibrio de la reacción varía fuertemente con la temperatura. A bajas temperaturas, la K_{eq} toma valores muy grandes y a medida que la temperatura se incrementa K_{eq} disminuye rápidamente alcanzando valores muy bajos. La temperatura máxima a la que se computó K_{eq} corresponde al cricondentherm (641.11 K) de la R-PE mostrada en la Fig. 6.3. Hay una correspondencia entre S y T (Fig. 6.4), y a su vez entre T y K_{eq} (Fig. 6.8), y por lo tanto también entre S y K_{eq} . En la Fig. 6.9 se muestra cómo varía la constante de equilibrio con la longitud de arco a lo largo de la R-PE mostrada en la Fig. 6.3. En la Fig. 6.9 se observa claramente que la constante de equilibrio alcanza un mínimo absoluto en el cricondentherm de la R-PE mostrada en la Fig. 6.3, a un valor de longitud de arco aproximadamente igual a 1.233 (cricondentherm CCT, Fig. 6.3). A altos y bajos valores de S , los elevados valores de K_{eq} (Fig. 6.9) sugieren que el carbonato de propileno (3) prevalecerá sobre el reactivo limitante óxido de propileno (2), lo cual se corrobora al observar las fracciones molares globales en la Fig. 6.5. Como la constante de equilibrio disminuye cuando se incrementa la temperatura, la reacción entre el CO_2 (1) y óxido de

propileno (2) para producir carbonato de propileno (3) (Ec. (6.11)) es exotérmica bajo condiciones estándar.

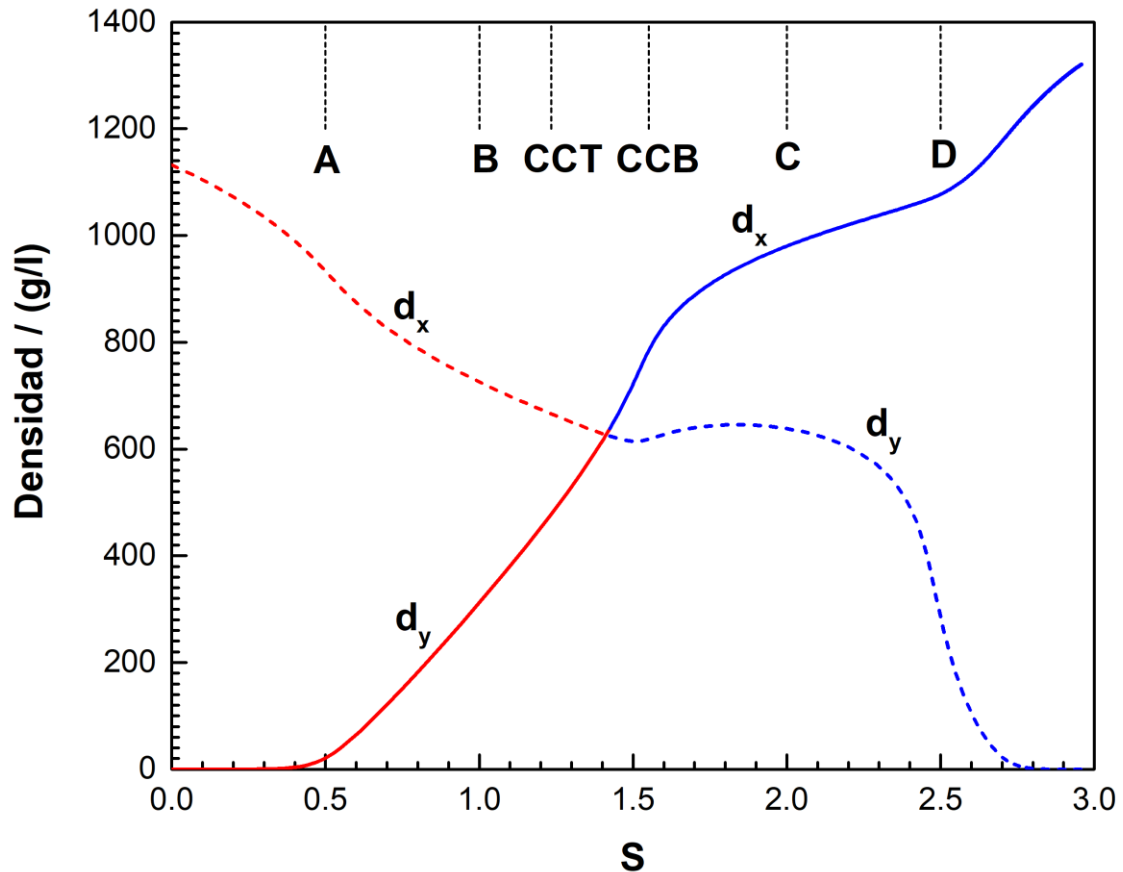


Figura 6.7. Proyección densidad másica – longitud de arco de la R-PE calculada para el sistema ternario reactivo CO_2 (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3) con composición molar global inicial $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$. Curva sólida roja: fase vapor mayoritaria (R-DPs). Curva de guiones roja: fase líquida incipiente (R-DPs). Curva sólida azul: fase líquida mayoritaria (R-BPs). Curva de guiones azul: Fase vapor incipiente (R-DPs). $S(A)=0.5$. $S(B)=1$. $S(\text{CCT})=1.233$ (cricondentherm reactivo). $S(\text{CCB})=1.551$ (cricondenbar reactivo). $S(C)=2$. $S(D)=2.5$. S =longitud adimensional de arco con respecto a un punto de bajas temperatura y presión (punto de rocío reactivo a 219.39 K y 1×10^{-7} bar) de la envolvente de fases reactiva. Modelo: EdE SRK con QMRs y valores de parámetros obtenidos de [88].

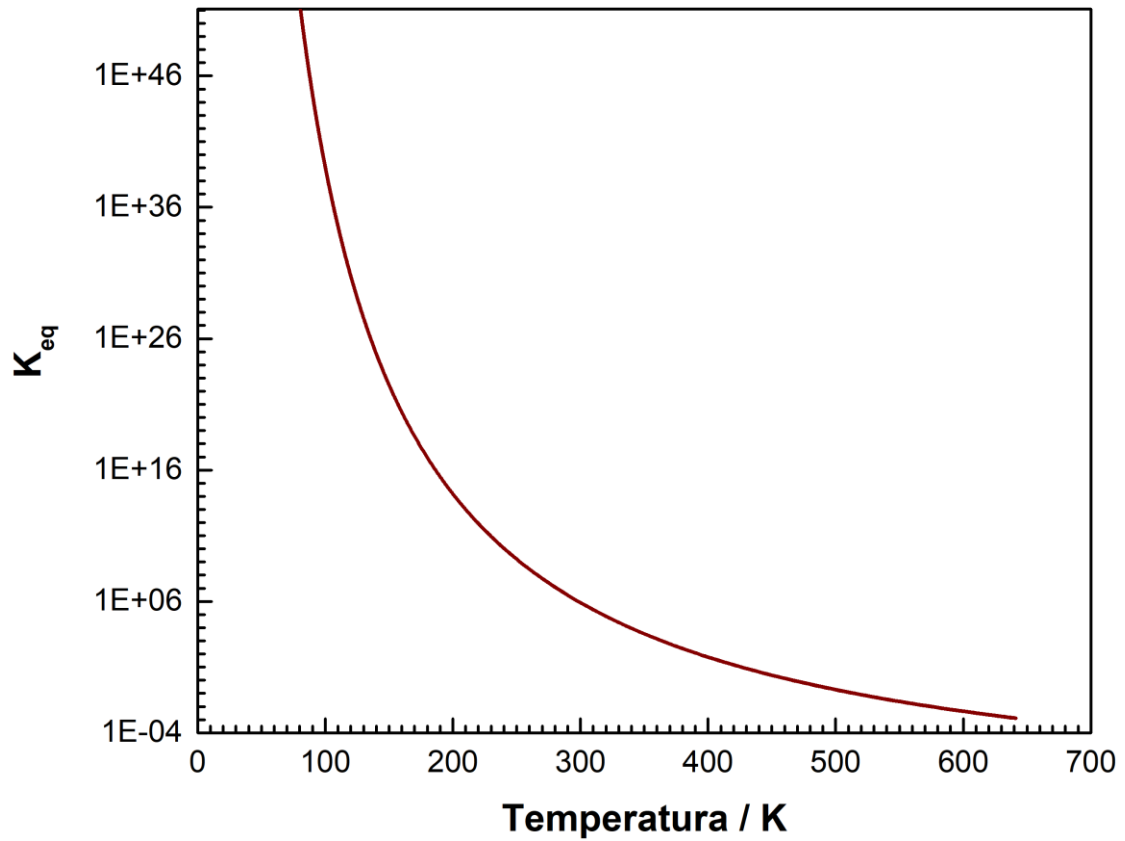


Figura 6.8. Constante de equilibrio en función de la temperatura calculada para la reacción CO_2 (1) + óxido de propileno (2) \leftrightarrow carbonato de propileno (3) a partir de las expresiones de los potenciales químicos estándar de los componentes (ver Ecs. (2.30) y (5.4)).

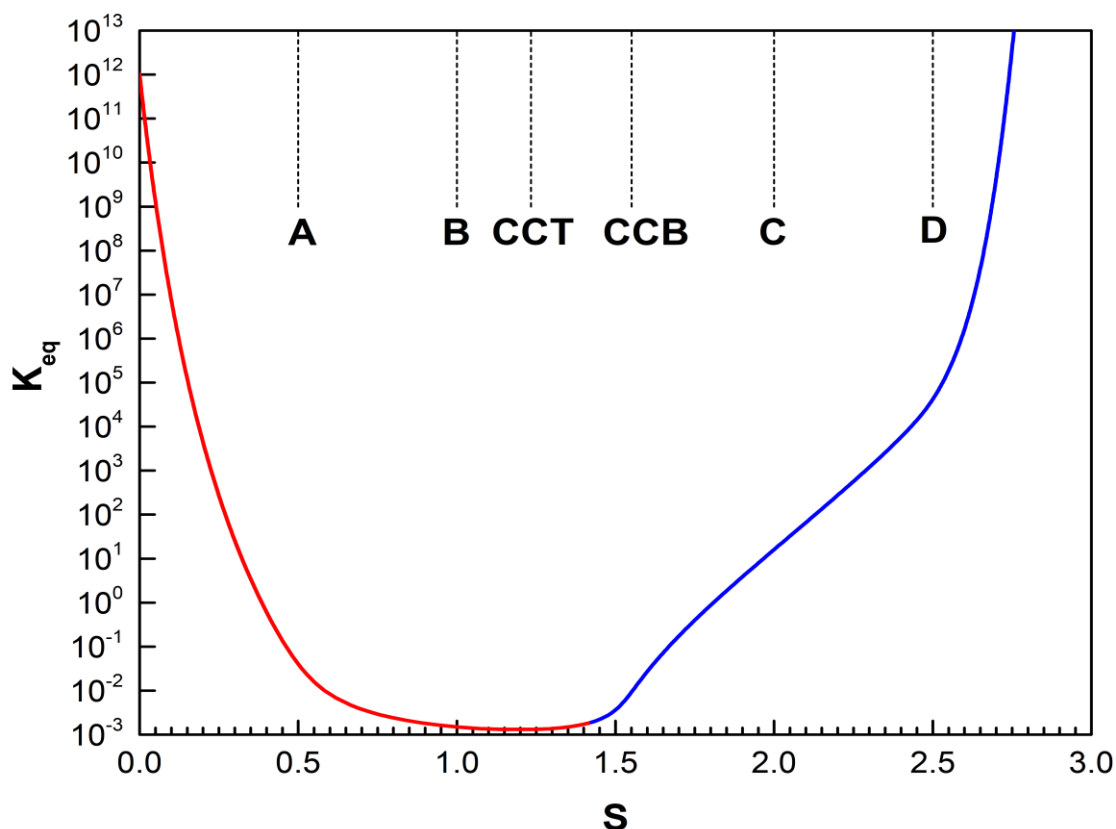


Figura 6.9. Proyección constante de equilibrio – longitud de arco de la R-PE calculada para el sistema ternario reactivo CO_2 (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3) con composición molar global inicial $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$. Curva roja: puntos de rocío reactivos. Curva azul: puntos de burbuja reactivos. $S(A)=0.5$. $S(B)=1$. $S(\text{CCT})=1.233$ (cricondentherm reactivo). $S(\text{CCB})=1.551$ (cricondenbar reactivo). $S(C)=2$. $S(D)=2.5$. S =longitud adimensional de arco con respecto a un punto de bajas temperatura y presión (punto de rocío reactivo a 219.39 K y 1×10^{-7} bar) de la envolvente de fases reactiva. Modelo: EdE SRK con QMRs y valores de parámetros obtenidos de [88].

La Fig. 6.10 muestra la misma R-PE de la Fig. 6.3 para el sistema reactivo CO_2 (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3) con composición molar global inicial $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$, pero en este caso se han incluido nueve curvas de fracción molar de fase constante reactivas que describen el comportamiento de fases en la región heterogénea asociada a la R-PE. En la Fig. 6.10, Φ_V indica la fracción molar de la fase vapor (número de moles de vapor relativos al número de moles total). Todas las curvas de fracción molar de fase constante fueron calculadas iniciando el cómputo en el punto crítico reactivo, y luego se continuó su cómputo con la ayuda de un

método de continuación numérica finalizando a bajas temperaturas y presiones. Notar que la curva con $\Phi_V = 0.0$ corresponde a la curva (azul) de puntos de burbuja reactivos, ya que la fase líquida es la fase mayoritaria mientras que la fase vapor es la fase incipiente. Por otro lado, la curva de fracción molar de fase constante con $\Phi_V = 1.0$ corresponde a la curva (roja) de puntos de rocío reactivos, pues en este caso la fase mayoritaria es la fase vapor ($\Phi_V = 1.0$) mientras que la fase incipiente es la fase líquida. Las curvas de fracción molar de fase constante reactivas son útiles para comprender el comportamiento de una mezcla multicomponente reactiva de composición global inicial especificada en la región heterogénea. Para ilustrar esto, considere el siguiente set de estados. A 510 bar (que es mayor que la presión crítica) y 400 K el sistema se encuentra en estado líquido. Un incremento isobárico de la temperatura produce la formación de una primera burbuja de vapor cuando se alcanza el R-BP a la presión especificada y a la temperatura de 512.80 K aproximadamente (curva azul en la Fig. 6.10). El subsiguiente incremento en la temperatura resultará en un aumento en la fracción vaporizada Φ_V como es indicado por las curvas de fracción molar de fase constante de la Fig. 6.10. La vaporización cesará en algún punto y la fase vapor comenzará a condensar a medida que se incrementa la temperatura. Finalmente, la fase vapor se hará incipiente cuando se alcanza un nuevo punto de burbuja reactivo a la presión de 510 bar y a la temperatura de 623.12 K. Este comportamiento se denomina retrógrado y se observa también en mezclas binarias y multicomponente no reactivas.

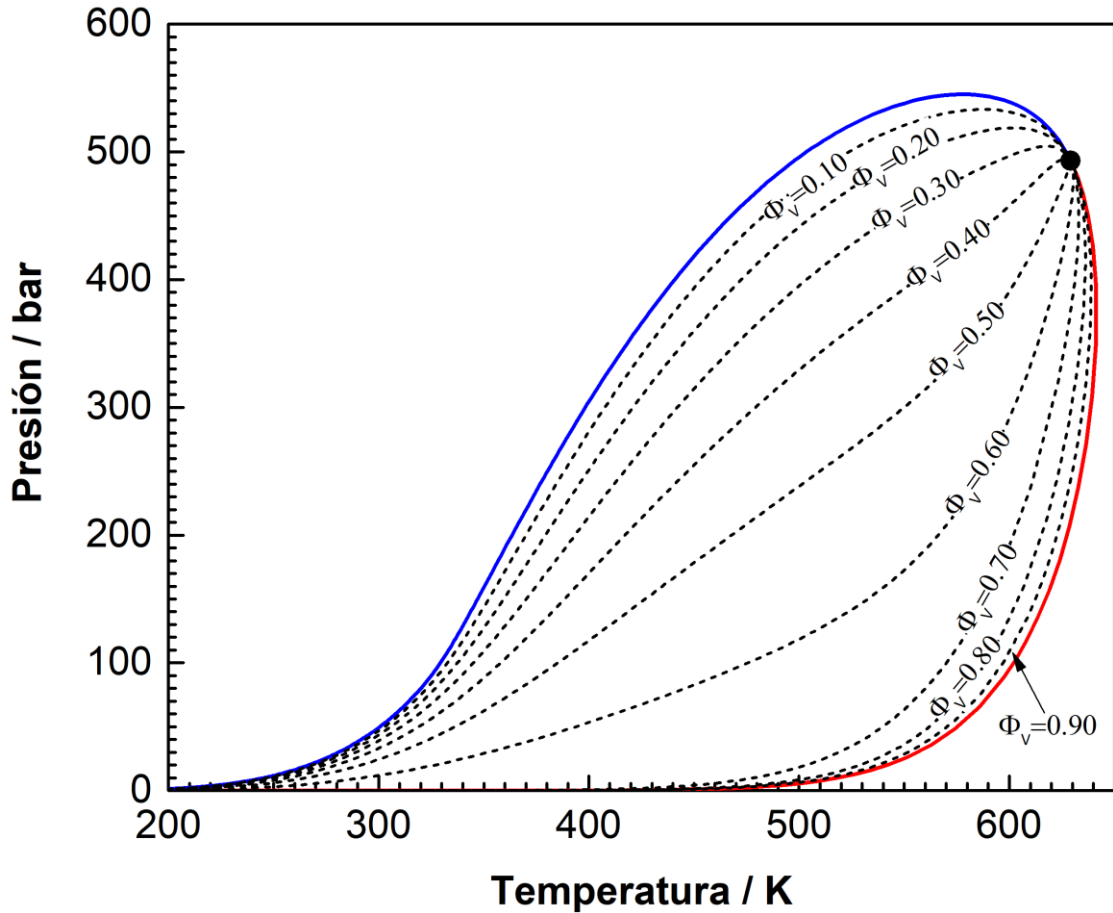


Figura 6.10. Proyección presión – temperatura de la R-PE calculada para el sistema ternario reactivo CO_2 (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3) con composición molar global inicial $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$. Curva roja: curva de puntos de rocío reactivos. Curva azul: curva de puntos de burbuja reactivos. Curvas negras de guiones: curvas de fracción molar de fase vapor constantes. ●: punto crítico reactivo. Modelo: EdE SRK con QMRs y valores de parámetros obtenidos de [88].

La Fig. 6.11 (izquierda) muestra nuevamente la proyección presión – temperatura de la R-PE computada para el sistema ternario CO_2 (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3) para la composición global inicial $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$, junto con su proyección fracción molar de óxido de propileno (2) – fracción molar de CO_2 (1) (derecha). En esta última proyección, la curva verde corresponde a la composición molar global, la curva roja corresponde a la composición molar del líquido incipiente en la curva de R-DPs y la curva azul corresponde a la composición molar del vapor incipiente en la curva de R-BPs. La línea verde es prácticamente una recta. Los puntos α ,

β , γ , δ , ε y η fueron elegidos arbitrariamente y tienen las mismas coordenadas tanto en la figura de la derecha como en la de la izquierda en la Fig. 6.11. Las líneas de guiones negras en la proyección fracción molar de OP (2) – fracción molar de CO₂ (1) son líneas de unión y sus extremos indican composiciones de fases que se encuentran en equilibrio. Lo importante a remarcar en este análisis es que, si la envolvente de fases mostrada en la Fig. 6.11 fuera no reactiva, la curva verde se reduciría a un único punto por lo que una fase incipiente en cualquier punto de la envolvente de fases no reactiva se encontraría en equilibrio con una fase mayoritaria de composición constante.

En la Fig. 6.12 se muestran tres R-PEs para el sistema reactivo CO₂ (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3) para diferentes relaciones molares iniciales de CO₂ – óxido de propileno ($R_{CO_2-OP}^0$), lo que se traduce en diferentes composiciones molares globales iniciales. En los tres casos la fracción molar global inicial de carbonato de propileno especificada es cero. Se puede observar que a medida que aumenta el contenido relativo inicial de CO₂ el área la región bifásica de la R-PE se incrementa. Esto se debe a la baja solubilidad del carbonato de propileno en un gas como el CO₂ y a su baja presión de vapor. Además, el OP tiene más afinidad con el CP que con el CO₂ lo que significa que el CP que se forma durante la reacción química (Ec. (6.11)) actúa como un solvente intermediario para el OP extrayéndolo de la fase gas a la líquida [88].

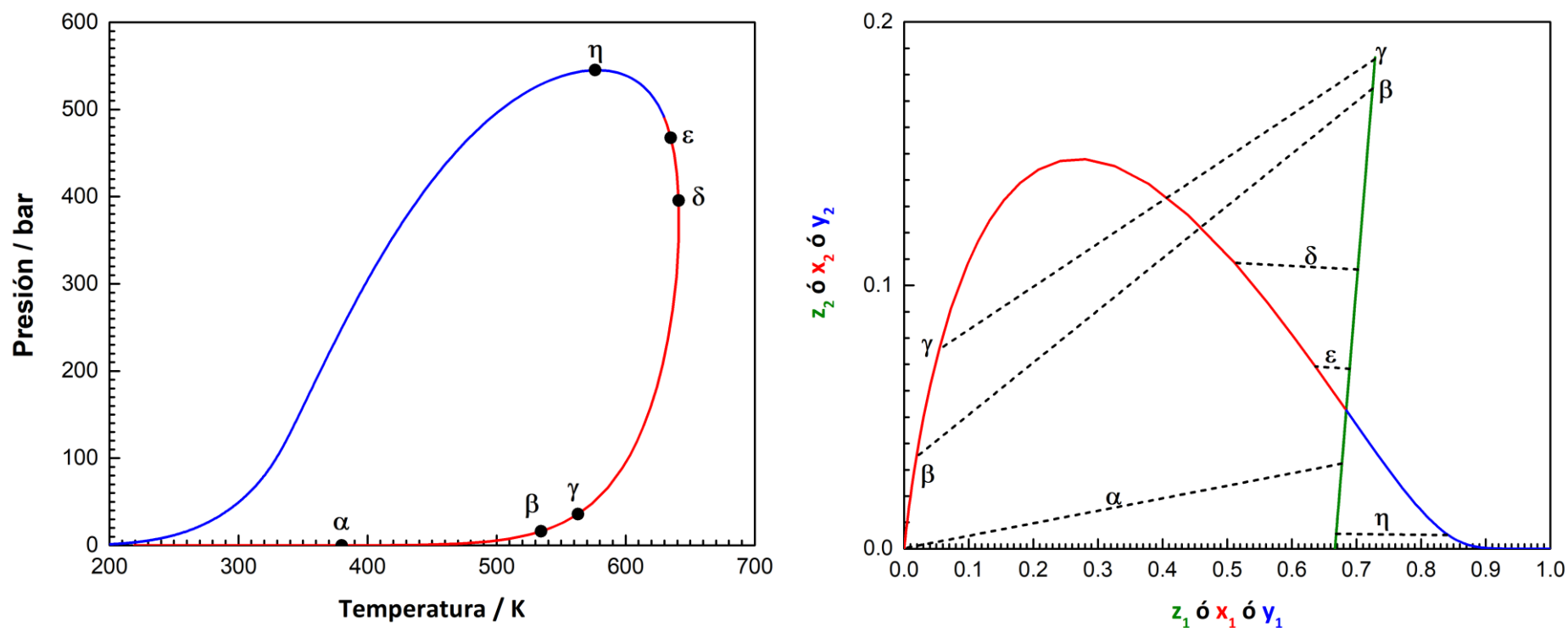


Figura 6.11. Envolverte de fases reactiva computada para el sistema ternario CO_2 (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3). Reaction: $\text{CO}_2 + \text{óxido de propileno} \leftrightarrow \text{carbonato de propileno}$. Composición molar global inicial: $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$. **Izquierda:** Proyección presión – temperatura. **Curva roja:** Puntos de rocío reactivos (R-DPs). **Curva azul:** Puntos de burbuja reactivos (R-BPs). **Derecha:** Proyección fracción molar del componente 2 vs. Fracción molar del componente 1. **Curva verde:** fracción molar global (fase mayoritaria). **Curva roja:** fase líquida incipiente (L_{incp}) en R-DPs. **Curva azul:** Fase vapor incipiente (V_{incp}) en R-BPs. -----: líneas de unión (tie-lines). z_i , x_i ó y_i : fracción molar global del componente ‘i’, en el L_{incp} o en el V_{incp} , respectivamente. Modelo: EdE SRK con QMRs y valores de parámetros obtenidos de [88].

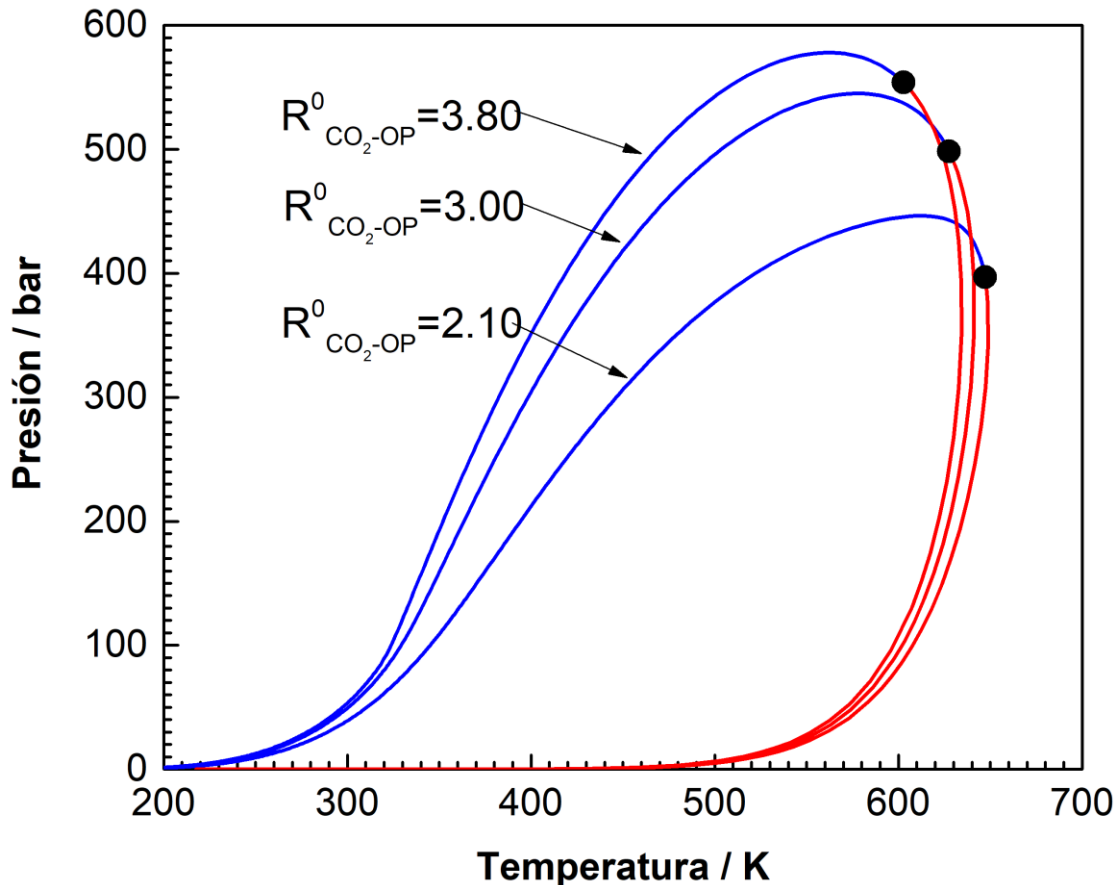


Figura 6.12. Proyección presión – temperatura de R-PEs calculadas para el sistema ternario reactivo CO_2 (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3) para diferentes relaciones molares iniciales de CO_2 (1) / óxido de propileno (2) ($R_{\text{CO}_2\text{-OP}}^0$). $R_{\text{CO}_2\text{-OP}}^0 = 2.10$ corresponde a la composición molar global inicial $z_1^0 = 0.6774$, $z_2^0 = 0.3226$ y $z_3^0 = 0.00$. $R_{\text{CO}_2\text{-OP}}^0 = 3.00$ corresponde a la composición molar global inicial $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$. $R_{\text{CO}_2\text{-PO}}^0 = 3.80$ corresponde a la composición molar global inicial $z_1^0 = 0.7917$, $z_2^0 = 0.2083$ y $z_3^0 = 0.00$. ●: Punto crítico reactivo. Modelo: EdE SRK con QMRs y valores de parámetros obtenidos de [88].

Las R-PE mostradas en las Figs. 6.3 y 6.12 son sencillas y similares en su proyección P vs. T a las encontradas en sistemas binarios y multicomponente no reactivos. Además, en ninguna R-PEs de las Figs. 6.3 y 6.12 se detectaron puntos de doble saturación o puntos de equilibrio trifásico reactivos dentro de las regiones heterogéneas asociadas a las mismas. Otras R-PE ligeramente más complejas para este sistema reactivo ternario se muestran en las Figs. 6.13 y 6.14. La R-PE de la Fig. 6.13 fue computada para una composición molar global inicial de $z_1^0 = 0.8837$, $z_2^0 = 0.1163$ y $z_3^0 = 0.00$ ($R_{\text{CO}_2\text{-OP}}^0 =$

7.60). La R-PE de la Fig. 6.13 presenta una curva de puntos de rocío (curva roja) que se extiende desde bajas temperaturas y presiones hasta el R-PC, una curva de puntos de burbuja (curva azul) que se extiende desde el R-PC hasta un punto de doble saturación reactivo indicado con ▲ y finalmente otra curva de puntos de burbuja (curva magenta) que comienza en el punto de doble saturación y se extiende hacia bajas temperaturas y presiones. El cómputo de esta R-PE fue llevado a cabo en tres pasos: [a] se computó un segmento de la R-PE comenzando en un R-DP a bajas temperaturas y presiones (curvas roja y azul en la Fig. 6.13). [b] se calculó otro segmento de la R-PE comenzando en un punto de burbuja a bajas temperaturas y presiones (curva magenta, Fig. 6.13). [c] se detectó el punto de doble saturación reactivo a partir de la intersección de los segmentos de R-PE calculados en [a] y [b]. Finalmente, se descartaron los segmentos inestables de las R-PEs generadas en los pasos [a] y [b] (no mostrados en la Fig. 6.13). La R-PE de la Fig. 6.14 fue computada para una composición molar global inicial de $z_1^0 = 0.9606$, $z_2^0 = 0.0394$ y $z_3^0 = 0.00$ ($R_{CO_2-OP}^0 = 24.40$) y es similar a la de la Fig. 6.13. Sin embargo, la R-PE de la Fig. 6.14 no presenta un R-PC por lo que se produce una transición continua de equilibrio líquido-vapor a equilibrio líquido-líquido a lo largo del segmento rojo de la misma. Esta R-PE también presenta un punto de doble saturación indicado con ▲ que fue detectado de la misma manera que para la R-PE de la Fig. 6.13.

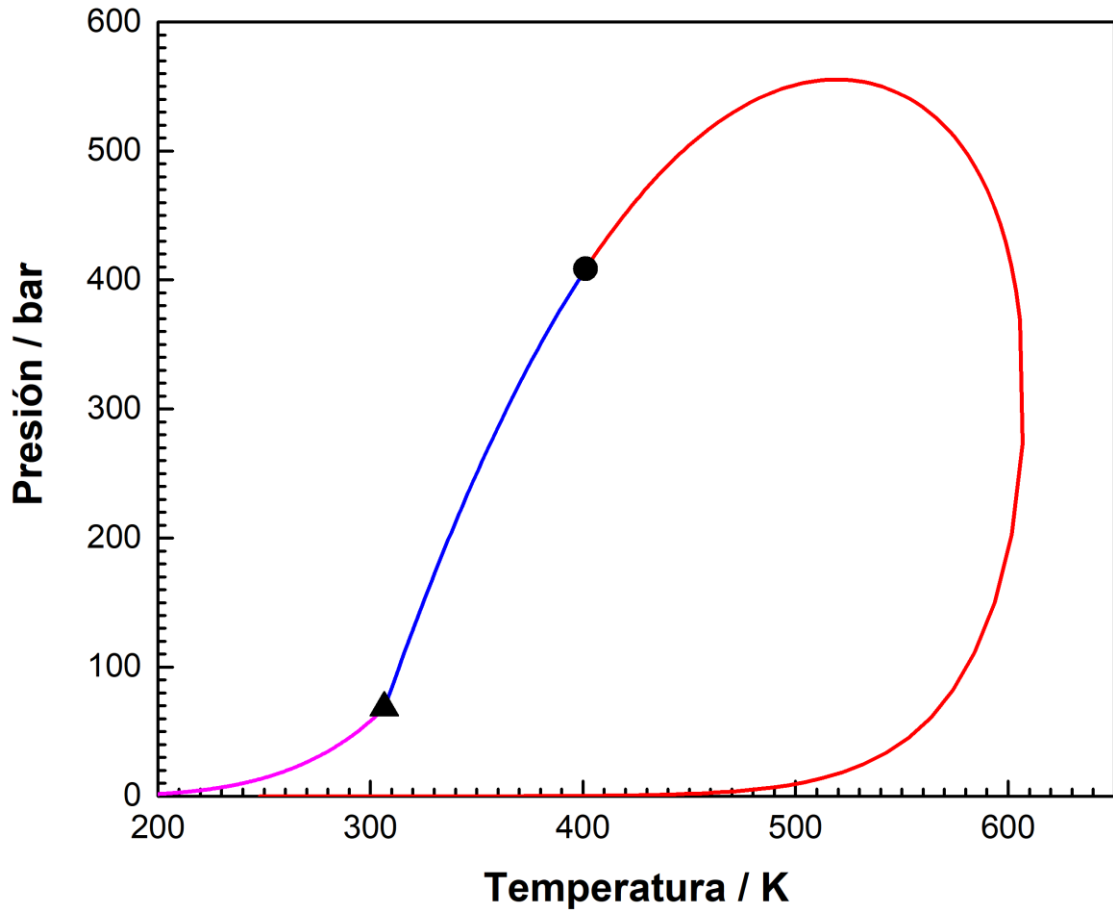


Figura 6.13. Proyección presión – temperatura de la R-PE calculada para el sistema ternario reactivo CO_2 (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3) para una relación molar inicial CO_2 (1) - óxido de propileno (2) ($R_{\text{CO}_2-\text{PO}}^0$) de 7.60 correspondiente a la composición molar global inicial $z_1^0 = 0.88372$, $z_2^0 = 0.11628$ y $z_3^0 = 0.00$. ●: Punto crítico reactivo. ▲: Punto de doble saturación reactivo. Modelo: EdE SRK con QMRs y valores de parámetros obtenidos de [88].

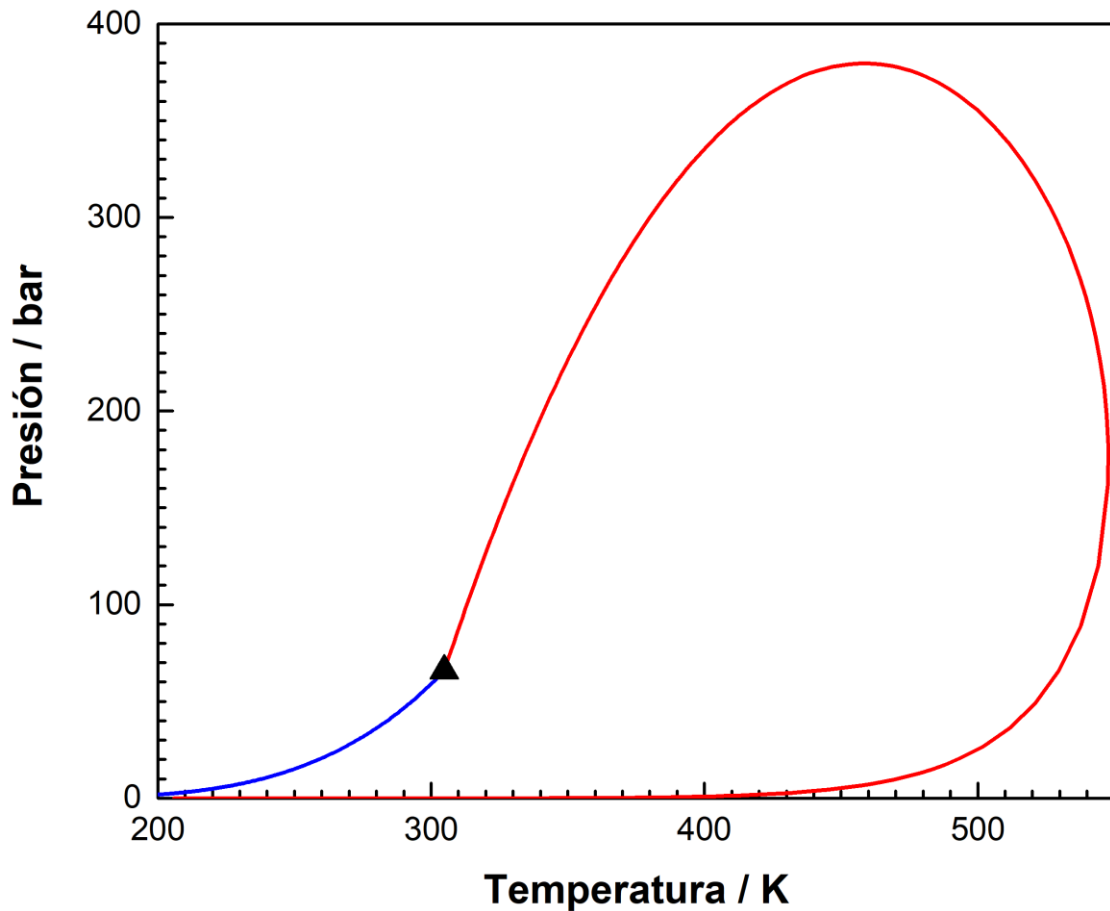
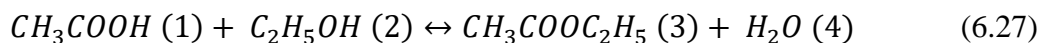


Figura 6.14. Proyección presión – temperatura de la R-PE calculada para el sistema ternario reactivo CO_2 (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3) para una relación molar inicial CO_2 (1) - óxido de propileno (2) ($R_{\text{CO}_2-\text{PO}}^0$) de 24.40 correspondiente a la composición molar global inicial $z_1^0 = 0.96063$, $z_2^0 = 0.03937$ y $z_3^0 = 0.00$. ▲: Punto de doble saturación reactivo. Modelo: EdE SRK con QMRs y valores de parámetros obtenidos de [88].

6.5.2. Esterificación de ácido acético con etanol en presencia de CO_2 como inerte

En esta sección se presentan resultados obtenidos para un sistema de 5 componentes en que tiene lugar la reacción de esterificación de ácido acético con etanol para producir acetato de etilo y agua utilizando CO_2 como solvente. Esta reacción de esterificación sigue el siguiente esquema de reacción:



La reacción de esterificación de ácido acético con etanol en presencia de CO_2 ha sido considerada como caso de estudio en varios trabajos que abordan el cálculo del equilibrio químico y de fases simultáneo [31,109,110]. El sistema reactivo, constituido por 5 componentes fue aquí modelado utilizando la ecuación de estado de Peng Robinson (PR) con reglas de mezclado cuadráticas y parámetros de interacción dados en la Tabla 6.4. Estos parámetros de interacción fueron ajustados para la reproducción de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor utilizando el software SPECS [55]. Los valores de las constantes críticas y de los factores acéntricos de las cinco sustancias puras fueron tomadas de la base de datos de DIPPR [36]. Las propiedades estándar a 298 K y las capacidades caloríficas a presión constante en estado de gas ideal (estado estándar) de todos los compuestos puros fueron tomadas de la referencia [36]. Cabe destacar que en este estudio no se tuvo en cuenta el efecto de dimerización del ácido acético.

Tabla 6.4. Parámetros de interacción binaria ajustados en esta tesis para la EdE PR. $l_{ij} = 0.00$

Sistema	k_{ij}	Referencia
Ácido acético (1) – etanol (2)	-0.029822	[111]
Ácido acético (1) – acetato de etilo (3)	-0.016718	[112]
Ácido acético (1) – agua (4)	-0.140300	[112]
Ácido acético (1) – CO_2 (5)	0.479320	[113]
Etanol (2) – acetato de etilo (3)	0.034496	[112]
Etanol (2) – agua (4)	-0.104800	[114]
Etanol (2) – CO_2 (5)	0.117780	[115]
Acetato de etilo (3) – agua (4)	-0.255500	[116]
Acetato de etilo (3) – CO_2 (5)	-0.168470	[117]
Agua (4) - CO_2 (5)	0.099964	[118]

La Fig. 6.15 (a) muestra la proyección presión – temperatura de la R-PE computada para el sistema reactivo CH_3COOH (1) + C_2H_5OH (2) + $CH_3COOC_2H_5$ (3) + H_2O (4) sujeto a la reacción de esterificación indicada en la Ec. (6.27) en presencia de CO_2 (5) como inerte para la composición molar global inicial $z_1^0 = z_2^0 = 0.364$, $z_3^0 = z_4^0 = 0.000$, $z_5^0 = 0.272$. Esta R-PE tiene un segmento de puntos de rocío reactivos (R-DPs) (curva sólida roja), un segmento de puntos de burbuja reactivo (R-BPs) (curva sólida

azul) y un segmento de puntos de niebla reactivos (R-CIPs, por sus siglas en inglés: Reactive Cloud Points) (LL, curva magenta). Las líneas de guiones son segmentos metaestables de la R-PE. El punto γ es el punto crítico reactivo de la R-PE, mientras que el punto β corresponde al máximo local en temperatura de la R-PE (cricondentherm reactivo, R-CCT). Los puntos α y δ son puntos trifásicos reactivos (R-3PPs, por sus siglas en inglés: Reactive Three-Phase Points) o puntos de doble saturación reactivos de naturaleza diferente. En el R-3PP α coexisten dos fases líquidas incipientes y una fase vapor mayoritaria en equilibrio. En el δ coexisten una fase líquida y una fase vapor incipientes con una fase líquida mayoritaria en equilibrio. Durante el cómputo de la curva de R-DPs, observamos que ésta se extiende desde bajas temperaturas y presiones hasta el punto α (curva roja continua, Figs. 6.15 (a) y 6.15 (b)), luego continúa su trazado desde el punto α hasta el punto A (segmento αA , curva de guiones negra, Fig. 6.15 (b)); luego retorna desde el punto A hasta el punto B (segmento AB, curva de guiones negra, Fig. 6.15 (b)) y finalmente continúa desde el punto B hasta el R-PC pasando por el R-3PP α . Los segmentos αA , AB y B α son sets continuos de puntos de equilibrio químico y de fases simultáneo metaestables (αA , B α) o inestables (AB). Se inició el cómputo de la curva de R-BPs de la Fig. 6.15 (a) a bajas temperaturas y presiones, y se continuó su trazado con la ayuda de un método de continuación numérica hasta el R-PC (punto γ en la Fig. 6.15 (a)). El segmento negro de guiones, continuación de la curva de R-BP que se extiende desde bajas temperaturas y presiones hasta el R-3PP δ es metaestable, mientras que el segmento azul continuo que se extiende desde el punto δ hasta el R-PC (punto γ , Fig. 6.15 (a)) es estable. Finalmente, la curva de R-CIPs (curvas sólida magenta y de guiones negra casi verticales en la Fig. 6.15 (a)) comenzó a computarse a bajas presiones y luego se continuó su trazado con la ayuda de un MCN hasta altas presiones. La curva de R-CIPs también presenta un segmento metaestable que se extiende desde bajas presiones hasta el R-3PP

δ (curva de guiones negra) y un segmento estable que se extiende desde el punto δ hacia presiones elevadas. El R-3PP δ fue detectado por la intersección de las curvas de R-BPs y de R-CIPs.

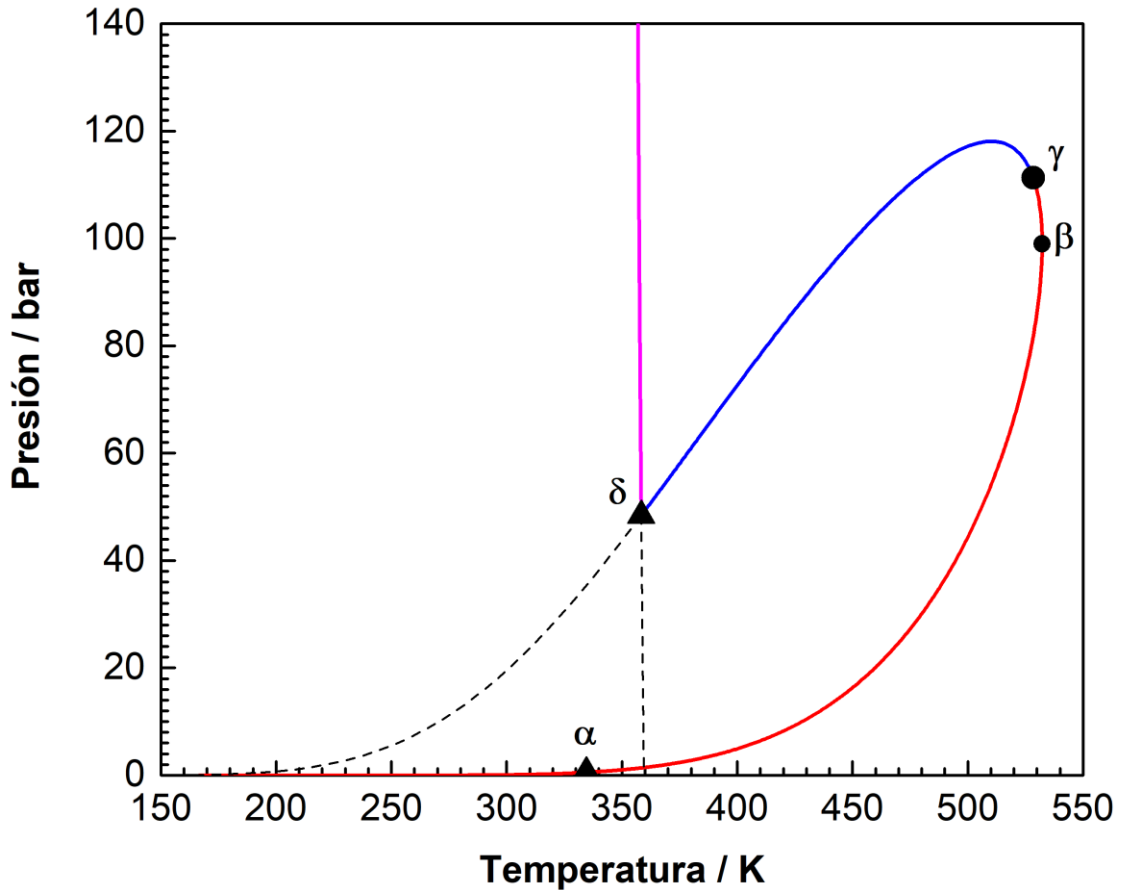


Figura 6.15 (a). Proyección presión – temperatura de la R-PE computada para el sistema ácido acético (1) + etanol (2) + acetato de etilo (3) + agua (4) + CO₂ (5). Reacción de esterificación de ácido acético (1) con etanol (2) en presencia de CO₂ (5) como inerte. Composición molar global inicial: $z_1^0 = z_2^0 = 0.364$, $z_3^0 = z_4^0 = 0.000$, $z_5^0 = 0.272$. Curva roja: puntos de rocío reactivo. Curva azul: puntos de burbuja reactivos. Curva magenta: puntos de niebla reactivos. -----: segmentos inestables de la R-PE computada. α y δ : puntos trifásicos (de doble saturación) reactivos. γ : punto crítico reactivo. β : cricondentherm reactivo. Modelo: EdE PR con QMRs y valores de parámetros de la Tabla 6.4.

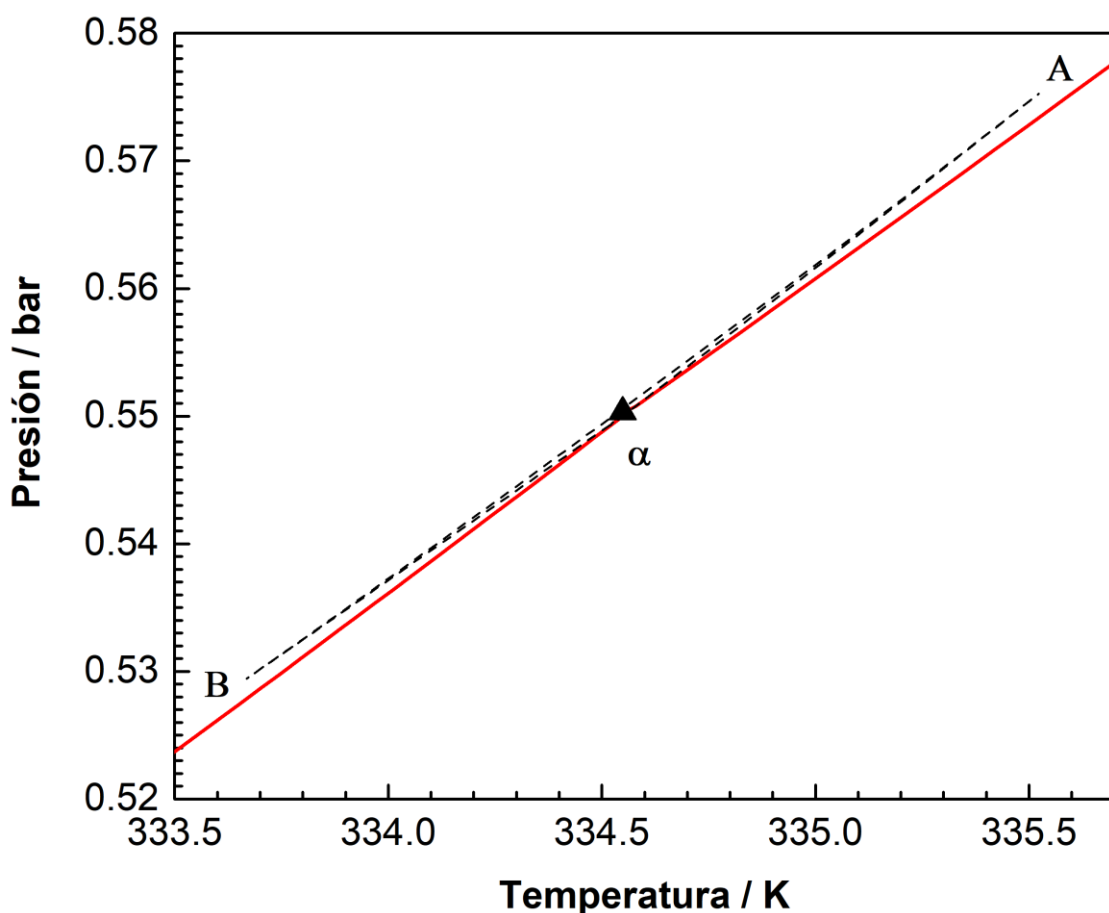


Figura 6.15 (b). Zoom de la Fig. 6.15 (a) alrededor del punto trifásico reactivo α .

La Fig. 6.16 muestra la proyección K_{eq} de la reacción (6.27) vs. longitud de arco de la R-PE computada para la esterificación de ácido acético (1) con etanol (2) en presencia de CO_2 (5) como inerte para la composición molar global inicial $z_1^0 = z_2^0 = 0.364$, $z_3^0 = z_4^0 = 0.000$, $z_5^0 = 0.272$. Se observa que la K_{eq} disminuye al aumentar la temperatura, alcanzando un valor mínimo absoluto en el cricondentherm de la R-PE (punto β en las Figs. 6.15 (a) y 6.16). Esto significa que la reacción de esterificación (Ec. (6.27)) es exotérmica bajo condiciones estándar y un aumento de temperatura desfavorecería la producción de acetato de etilo y agua (productos de reacción). Es decir, un aumento de la temperatura desplaza el equilibrio hacia los reactivos.

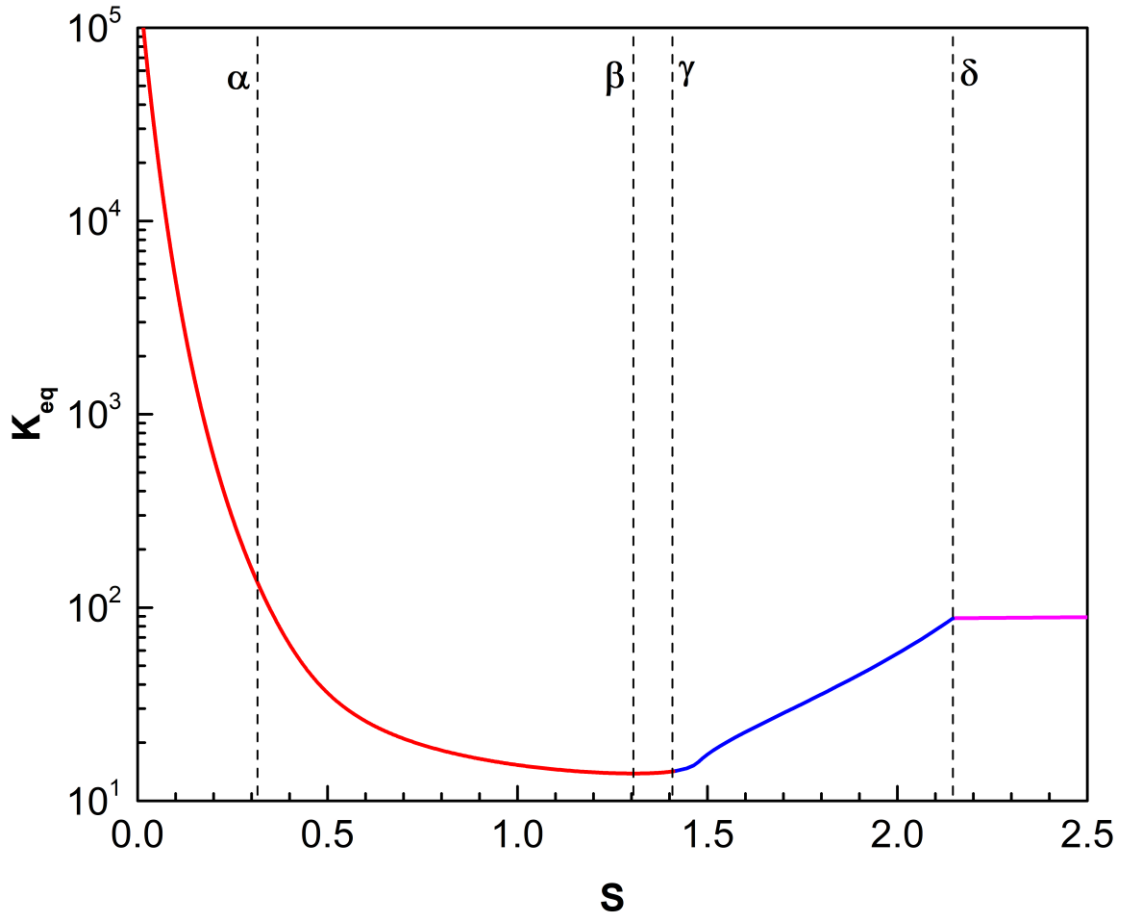


Figura 6.16. Proyección constante de equilibrio de la reacción (6.27) – longitud de arco de la R-PE computada (ver Fig. 6.15 (a)). Reacción de esterificación de ácido acético (1) con etanol (2) en presencia de CO_2 (5) como inerte. Composición molar global inicial: $z_1^0 = z_2^0 = 0.364$, $z_3^0 = z_4^0 = 0.000$, $z_5^0 = 0.272$. Curva roja: puntos de rocío reactivo. Curva azul: puntos de burbuja reactivos. Curva magenta: puntos de niebla reactivos. α y δ : puntos trifásicos reactivos. γ : punto crítico reactivo. β : cricondentherm reactivo. Modelo: EdE PR con QMRs y valores de parámetros de la Tabla 6.4.

La Fig. 6.17 muestra la proyección fracción molar global – longitud de arco de la R-PE mostrada en las Figs. 6.15 (a) y 6.15 (b) para el sistema reactivo CH_3COOH (1) + C_2H_5OH (2) + $CH_3COOC_2H_5$ (3) + H_2O (4) sujeto a la reacción de esterificación indicada dada por la Ec. (6.27) en presencia de CO_2 (5) como inerte y para la composición molar global inicial $z_1^0 = z_2^0 = 0.364$, $z_3^0 = z_4^0 = 0.000$, $z_5^0 = 0.272$. En esta figura se puede observar que la fracción molar global del CO_2 (5) permanece constante a lo largo de toda la R-PE lo que es un resultado esperable ya que el CO_2 (5) actúa como un inerte y la reacción procede sin cambios en el número de moles total. Las fracciones molares

globales del ácido acético (1) y del etanol (2) varían de la misma manera a lo largo de la R-PE ya que, para estos compuestos, las fracciones molares globales iniciales son las mismas ($z_1^0 = z_2^0$) al igual que sus coeficientes estequiométricos ($\nu_1 = \nu_2$), por lo que la relación entre z_1 y ξ^* es la misma que la relación entre z_2 y ξ^* (Ecs. (6.1.8)). Lo mismo ocurre para las fracciones molares globales del acetato de etilo (3) y del agua (4). En la Fig. 6.17 se observa que las fracciones molares globales de acetato de etilo y de agua, z_3 y z_4 , respectivamente, alcanzan mínimos absolutos cerca del punto β (cricodentherm de la R-PE, Figs. 6.15 (a) y 6.16). Por el contrario, las fracciones molares globales de ácido acético y de etanol, z_1 y z_2 , respectivamente, alcanzan máximos absolutos cerca del punto β . Esto es acorde con el hecho de que la reacción sea exotérmica y la constante de equilibrio se reduzca con la temperatura. Notar que tanto el máximo absoluto de z_1 y z_2 y el mínimo absoluto de z_3 y z_4 en la Fig. 6.17, no ocurren en el punto β que es donde se alcanza el valor mínimo de K_{eq} . Esto se debe principalmente al hecho de que el cricodentherm se produce a una temperatura de 532.16 K y a una presión de 101.04 bar. A estas condiciones la mezcla es altamente no ideal. Teniendo en cuenta que la constante de equilibrio está dada por $K_{eq} = K_\phi \cdot K_z \cdot K_P$, donde $K_\phi = \prod_{i=1}^{NC} \hat{\phi}_i^{\nu_i}$, $K_z = \prod_{i=1}^{NC} z_i^{\nu_i}$ y $K_P = (P/P^0)^{\nu_T}$ y que, al ser una mezcla no ideal, K_ϕ es distinto de uno, los valores extremos de z_1 , z_2 , z_3 y z_4 se alcanzan en el punto donde $K_z = K_{eq}/(K_\phi \cdot K_P)$ alcanza un valor extremo y no donde K_{eq} es un extremo. De igual manera, el grado de avance para la reacción (6.27) alcanza un mínimo absoluto en un punto que no corresponde al cricodentherm de la R-PE mostrada en la Fig. 6.15 (a). Esto último se puede apreciar en la Fig. 6.18 en donde se muestra cómo varía el grado de avance de la reacción (6.27) a lo largo de la R-PE para la reacción de esterificación de ácido acético con etanol en presencia de CO_2 como compuesto inerte.

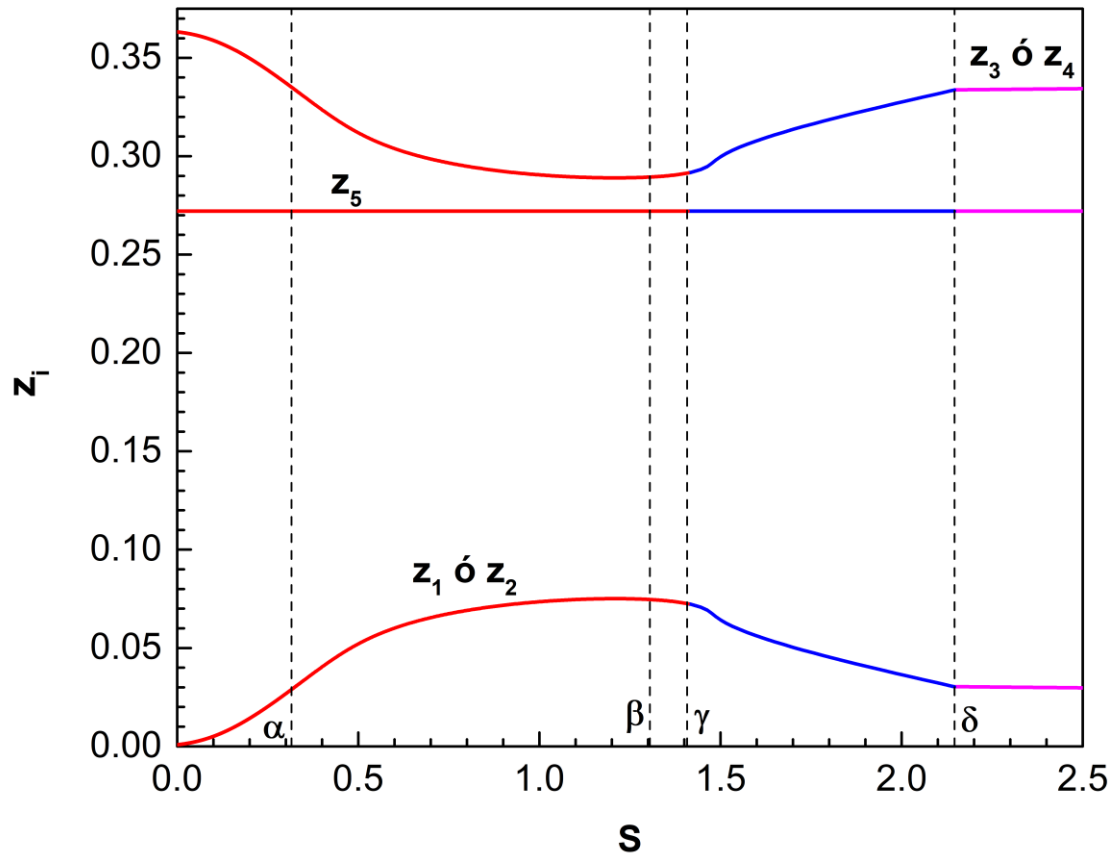


Figura 6.17. Proyección fracción molar global – longitud de arco de la R-PE computada (ver Fig. 6.15 (a)). Reacción de esterificación de ácido acético (1) con etanol (2) en presencia de CO_2 (5) como inerte. Composición molar global inicial: $z_1^0 = z_2^0 = 0.364$, $z_3^0 = z_4^0 = 0.000$, $z_5^0 = 0.272$. Curva roja: puntos de rocío reactivo. Curva azul: puntos de burbuja reactivos. Curva magenta: puntos de niebla reactivos. α y δ : puntos trifásicos reactivos. γ : punto crítico reactivo. β : cricondentherm reactivo. Modelo: EdE PR con QMRs y valores de parámetros de la Tabla 6.4.

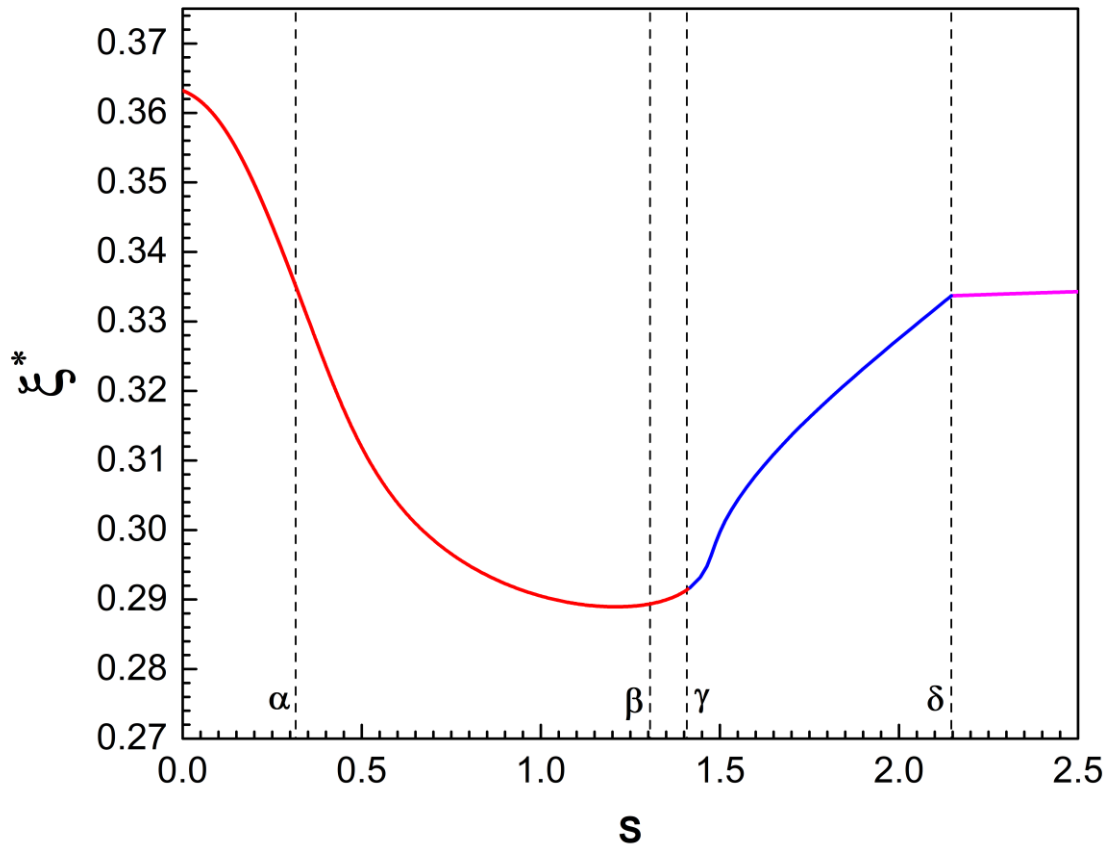


Figura 6.18. Proyección grado de avance relativo al número de moles total inicial – longitud de arco de la R-PE computada (ver Fig. 6.15 (a)). Reacción de esterificación de ácido acético (1) con etanol (2) en presencia de CO_2 (5) como inerte. Composición molar global inicial: $z_1^0 = z_2^0 = 0.364$, $z_3^0 = z_4^0 = 0.000$, $z_5^0 = 0.272$. Curva roja: puntos de rocío reactivos. Curva azul: puntos de burbuja reactivos. Curva magenta: puntos de niebla reactivos. α y δ : puntos trifásicos reactivos. γ : punto crítico reactivo. β : cricondentherm reactivo. Modelo: EdE PR con QMRs y valores de parámetros de la Tabla 6.4.

La Fig. 6.19 muestra la proyección densidad molar – longitud de arco de la R-PE computada para la esterificación de ácido acético (1) con etanol (2) en presencia de CO_2 (5) como inerte para la composición molar global inicial $z_1^0 = z_2^0 = 0.364$, $z_3^0 = z_4^0 = 0.000$, $z_5^0 = 0.272$. En esta figura, las curvas sólidas roja, azul y magenta corresponden a la densidad molar de la fase mayoritaria mientras que las curvas de guiones roja, azul y magenta corresponden a la fase incipiente (en equilibrio con la fase mayoritaria). Se observa, en la Fig. 6.19, que en el punto α , la fase mayoritaria, en este caso un vapor porque la densidad molar es baja, se encuentra en equilibrio con dos líquidos. Además, en el punto α , la densidad molar de la fase incipiente es discontinua. Para valores de la

longitud de arco menores a las del punto α , la fase mayoritaria, vapor, se encuentra en equilibrio con un líquido pesado (incipiente). En cambio, para valores de la longitud de arco mayores a las del punto α y menores que S_γ , el vapor mayoritario se encuentra en equilibrio con un líquido incipiente liviano. Para una longitud de arco igual a la indicada por γ , la densidad molar de la fase mayoritaria es igual a la de la fase incipiente, ya que el punto γ es un punto crítico reactivo. Finalmente, el punto δ de la Fig. 6.18 se observa a un líquido liviano mayoritario en equilibrio con una fase vapor y con un líquido pesado. Para valores de la longitud de arco menores a la del punto δ , una fase líquida mayoritaria se encuentra en equilibrio con un vapor incipiente (R-BPs) mientras que para valores de la longitud de arco mayores a la del punto δ , el líquido mayoritario se encuentra en equilibrio con otro líquido incipiente más pesado.

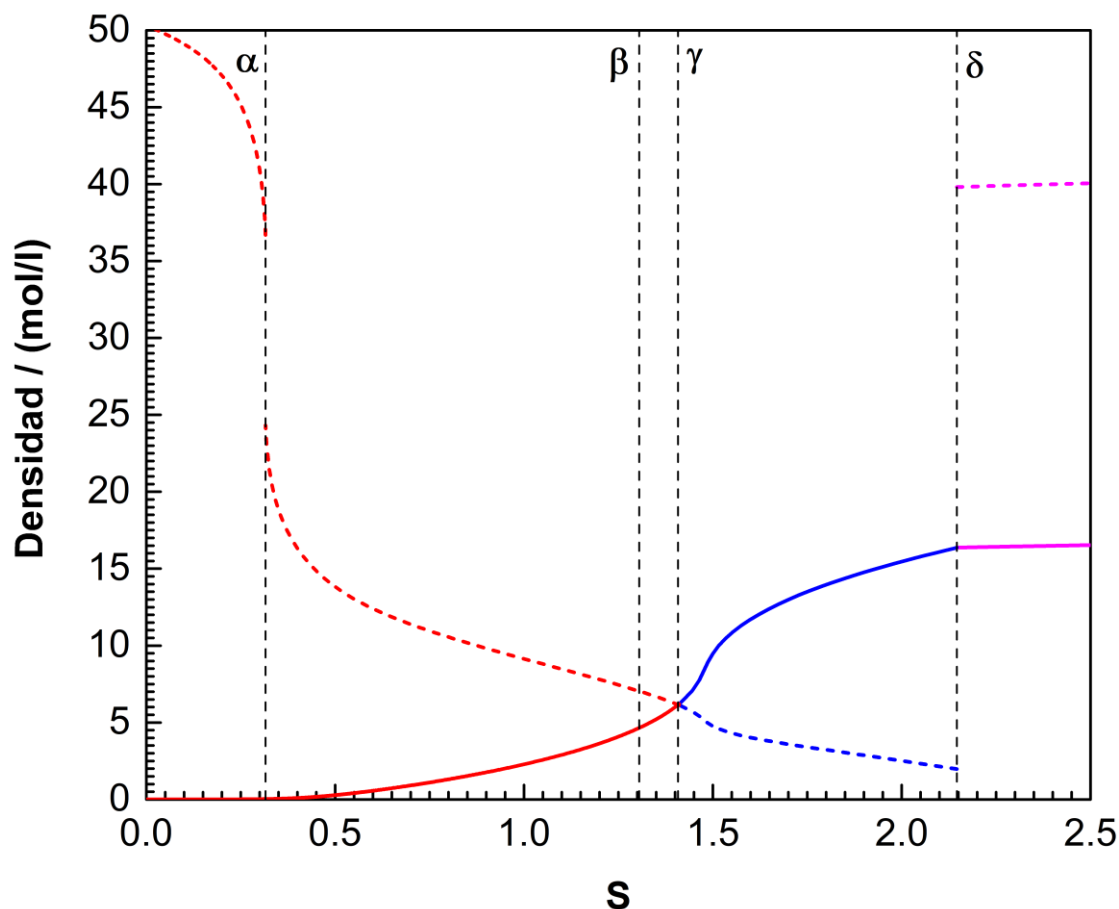


Figura 6.19. Proyección densidad molar – longitud de arco de la R-PE computada (ver Fig. 6.15 (a)). Reacción de esterificación de ácido acético (1) con etanol (2) en presencia de CO_2 (5) como inerte. Composición molar global inicial: $z_1^0 = z_2^0 = 0.364$, $z_3^0 = z_4^0 = 0.000$, $z_5^0 = 0.272$. Curva sólida roja: fase vapor (mayoritaria) en puntos de rocío reactivos. - - - -: líquido incipiente en la curva de R-DPs. Curva sólida azul: fase líquida en puntos de burbuja reactivos. - - - -: vapor incipiente en la curva de R-BPs. Curva sólida magenta: fase líquida (mayoritaria) en puntos de niebla reactivos. - - - -: líquido incipiente en la curva de R-CIPs. α y δ : puntos trifásicos reactivos. γ : punto crítico reactivo. β : cricondentherm reactivo. Modelo: EdE PR con QMRs y valores de parámetros de la Tabla 6.4.

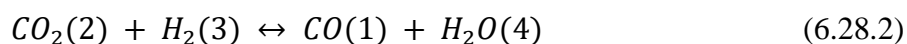
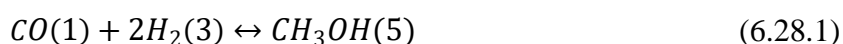
6.5.3. Síntesis de metanol

El metanol es un compuesto químico muy importante que actúa como materia prima para la síntesis de numerosos compuestos orgánicos entre los que se pueden mencionar el formaldehído, el metil terbutil eter y el ácido acético. Estos compuestos son utilizados posteriormente en la síntesis de productos muy presentes en nuestra vida diaria como pinturas, resinas, adhesivos, anticongelantes y plásticos [119]. El metanol también

puede ser mezclado con otros combustibles para ser quemado en motores de combustión interna debido a su alto octanaje [119,120]. Además, el metanol es uno de los alcoholes preferidos en la síntesis de biodiesel.

La vía de reacción convencionalmente utilizada para obtener metanol emplea gas de síntesis, una mezcla compuesta principalmente por CO y H₂ con pequeñas cantidades de CO₂, en presencia de un catalizador como Cu-ZnO-Al₂O₃ [121,122]. Asimismo, en la actualidad existe una vía de síntesis de metanol que tiene gran interés, y que ya ha comenzado a utilizarse en forma comercial [96], la cual considera obtención del metanol mediante la hidrogenación de CO₂ a alta presión.

En el sistema reactivo considerado en este Capítulo para la síntesis de metanol participan 6 componentes: CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₃OH y CH₄, siendo este último un compuesto inerte. Las reacciones químicas independientes involucradas son la hidrogenación de CO (Ec. (6.28.1)) y la reacción inversa de desplazamiento de agua (Ec. (6.28.2))



El comportamiento volumétrico y de fases de este sistema reactivo de seis componentes fue modelado a través de la EdE SRK acoplada a reglas de mezclado cuadráticas y con valores de los parámetros de interacción tomados de la ref. [18]. Los valores de las constantes críticas y de los factores acéntricos de los seis compuestos puros fueron tomados de DIPPR [36]. Las propiedades estándar a 298 K y capacidades caloríficas a presión constante en estado de gas ideal de los compuestos puros se obtuvieron de la referencia [36].

En el Apéndice K se presenta una comparación entre los resultados obtenidos al realizar un cálculo flash a temperatura, presión y composición global inicial especificadas para el sistema reactivo estudiado en esta sección con los obtenidos por Castier et al [18].

La Fig. 6.20 muestra la proyección presión – temperatura de la R-PE computada para la síntesis de metanol en presencia de metano (6) como compuesto inerte para una composición molar global inicial $z_1^0 = 0.15$, $z_2^0 = 0.08$, $z_3^0 = 0.74$, $z_4^0 = 0.00$, $z_5^0 = 0.00$ y $z_6^0 = 0.03$. Esta R-PE está constituida por una curva de puntos de rocío reactivos y por una curva de puntos de burbuja reactivos (curvas roja y azul, respectivamente, Fig. 6.20). La curva (roja) de puntos de rocío reactivos comienza a bajas temperaturas y presiones y se extiende hacia altas presiones hasta el punto crítico reactivo (R-PC) indicado con γ en la Fig. 6.20, pasando por un máximo en temperatura cercano al R-PC (punto β , cricodentherm de la R-PE, en la Fig. 6.20). En la Fig. 6.20, α es un punto arbitrario sobre la curva de puntos de rocío de la R-PE y δ es un punto sobre la curva de puntos de burbuja en donde la densidad molar de la fase incipiente es igual a la densidad molar de la fase mayoritaria (ver Fig. 6.23). La curva (azul) de puntos de burbuja se inicia en el R-PC γ y se extiende hacia altas presiones y bajas temperaturas produciéndose, a lo largo de la misma, una transición continua desde equilibrios líquido-vapor reactivos (puntos de burbuja reactivos) hacia equilibrios líquido-líquido reactivos (puntos de niebla reactivos).

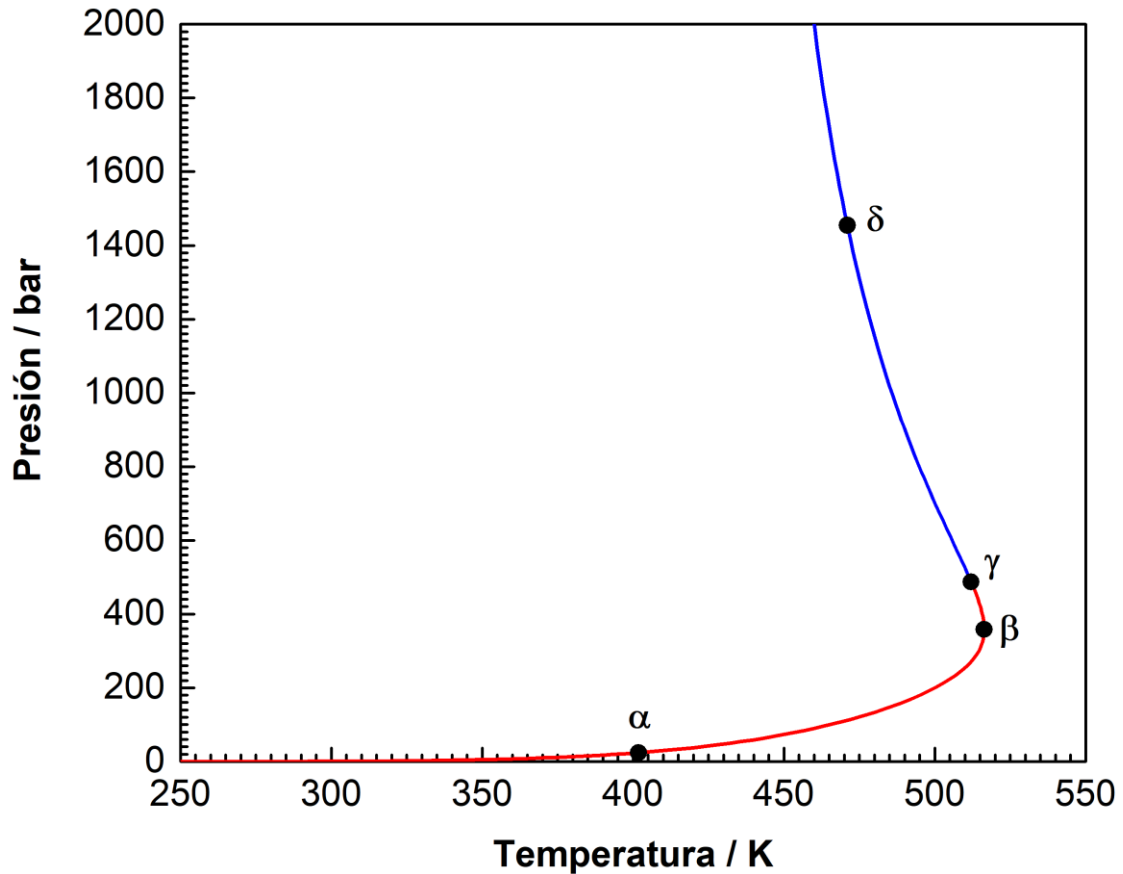


Figura 6.20. Proyección presión – temperatura de la R-PE computada para el sistema de 6 componentes en el que sucede la síntesis de metanol (reacciones (6.28.1) y (6.28.2) con CH_4 (6)). Composición molar global inicial: $z_1^0 = 0.15$, $z_2^0 = 0.08$, $z_3^0 = 0.74$, $z_4^0 = 0.00$, $z_5^0 = 0.00$ y $z_6^0 = 0.03$. Curva roja: curva de puntos de rocío reactivos. Curva azul: curva de puntos de burbuja reactivos. α : punto arbitrario sobre la curva de puntos de rocío. β : cricondentherm reactivo. γ : punto crítico reactivo. δ : punto en donde la densidad molar de la fase incipiente es igual a la densidad molar de la fase mayoritaria. Modelo: EdE SRK con QMRs y valores de parámetros de interacción obtenidos de la ref. [18].

La Fig. 6.21 muestra la proyección constante de equilibrio vs. longitud de arco de la R-PE mostrada en la Fig. 6.20. En esta figura se observa que la constante de equilibrio de la reacción (6.28.1) indicada como $K_{eq,1}$ disminuye al aumentar la temperatura alcanzando un mínimo absoluto en el cricondentherm β de la R-PE. La constante de equilibrio de la reacción (6.28.2), indicada como $K_{eq,2}$ presenta un comportamiento opuesto al de $K_{eq,1}$. $K_{eq,2}$ se incrementa con la temperatura alcanzando un máximo absoluto en el

criconderthem β de la R-PE. Esto implica que la reacción (6.28.1) es exotérmica mientras que la reacción (6.28.2) es endotérmica bajo condiciones estándar.

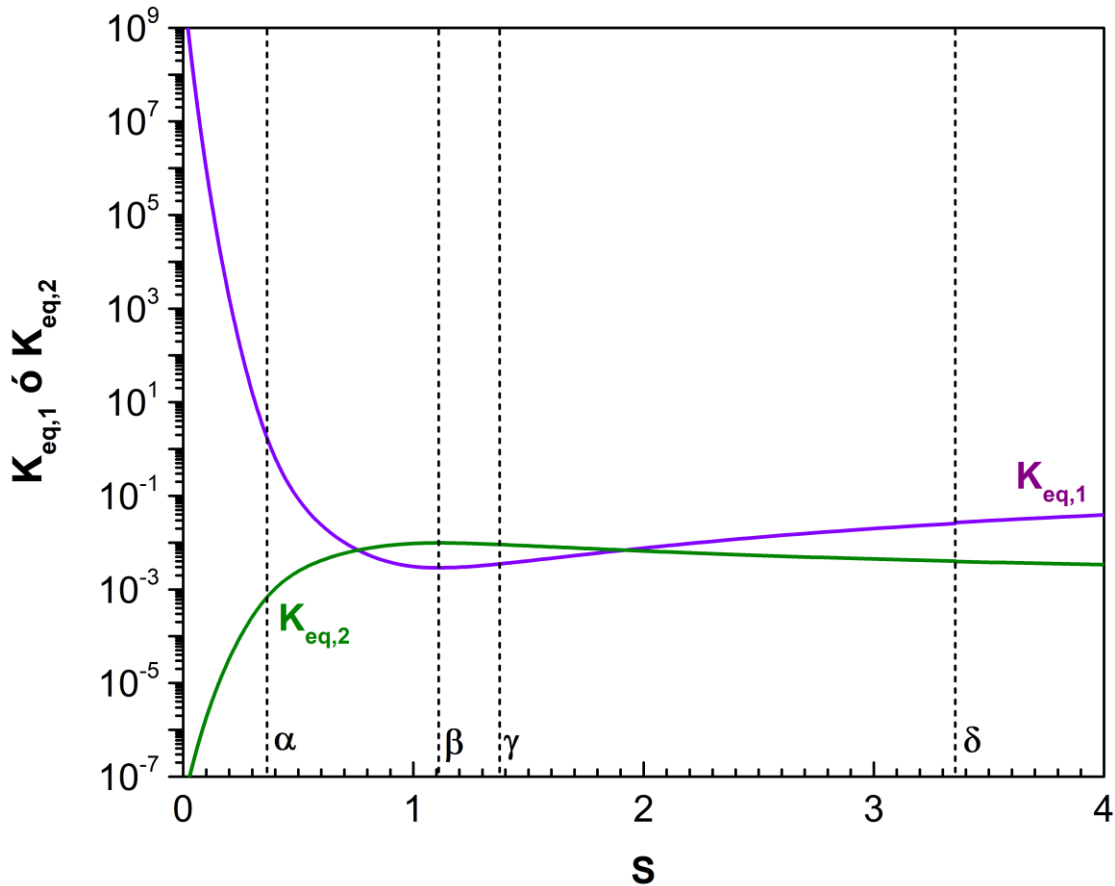


Figura 6.21. Proyección constante de equilibrio ($K_{eq,j}$) – longitud de arco de la R-PE computada para el sistema de 6 componentes en el que sucede la síntesis de metanol. Reacciones: CO (1) + $2H_2$ (3) \leftrightarrow CH_3OH (5) [$K_{eq,1}$], CO_2 (2) + H_2 (3) \leftrightarrow CO (1) + H_2O (4) [$K_{eq,2}$]. Inerte: CH_4 (6). Composición molar global inicial: $z_1^0 = 0.15$, $z_2^0 = 0.08$, $z_3^0 = 0.74$, $z_4^0 = 0.00$, $z_5^0 = 0.00$ y $z_6^0 = 0.03$. α : punto arbitrario sobre la curva de puntos de rocío. β : criconderthem reactivo. γ : punto crítico reactivo. δ : punto en donde la densidad molar de la fase incipiente es igual a la densidad molar de la fase mayoritaria. Modelo: EdE SRK con QMRs y valores de parámetros de interacción obtenidos de la ref. [18].

La Fig. 6.22 muestra la proyección fracción molar global – longitud de arco de la R-PE computada para la síntesis de metanol en presencia de metano como compuesto inerte para la composición molar global inicial $z_1^0 = 0.15$, $z_2^0 = 0.08$, $z_3^0 = 0.74$, $z_4^0 = 0.00$, $z_5^0 = 0.00$ y $z_6^0 = 0.03$. En esta figura se observa que las fracciones molares

globales de todos los componentes varían a lo largo de la R-PE. Para valores bajos de S , la fracción molar global de CO , z_1 , disminuye (al aumentar S), alcanza un valor mínimo local a baja temperatura sobre la curva de R-DPs, y luego un máximo local cerca del cricondentherm β de la R-PE. Finalmente, z_1 decae continuamente a valores muy bajos al aumentar S . Este comportamiento se debe a que el CO actúa como un reactivo en la reacción (6.28.1) y como un producto en la reacción (6.28.2). Las fracciones molares globales de CO_2 (2), H_2 (3), H_2O (4), CH_3OH (5) y CH_4 (6) presentan comportamientos monótonos. Es interesante destacar que la fracción molar global del CH_4 , z_6 , varía a lo largo de la R-PE, a pesar de que el CH_4 es un compuesto inerte. Esto se debe a que, si bien el número de moles de metano no varía a lo largo de la R-PE, el número de moles total sí lo hace, y esto último es lo que da como consecuencia una variación en z_6 .

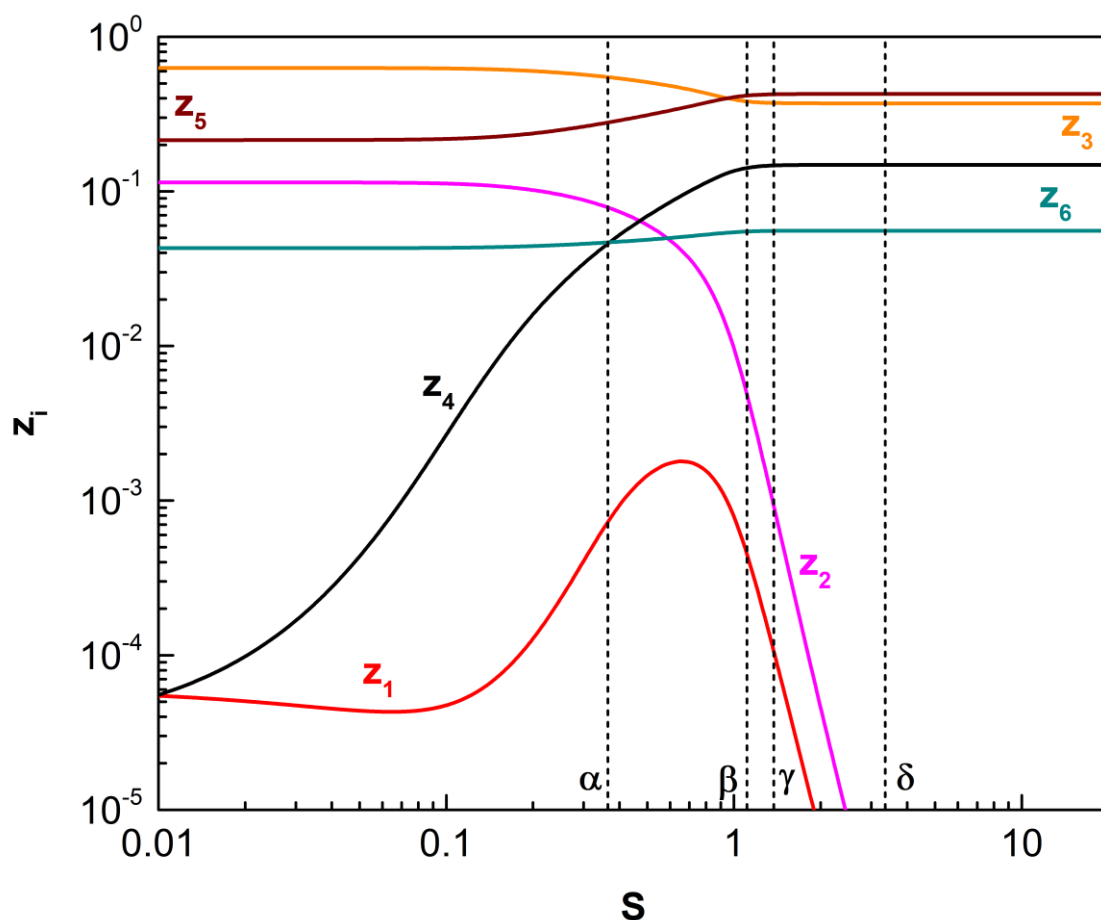


Figura 6.22. Proyección fracción molar global – longitud de arco de la R-PE computada para el sistema de 6 componentes en el que sucede la síntesis de metanol. Reacciones: $CO(1) + 2H_2(3) \leftrightarrow CH_3OH(5)$, $CO_2(2) + H_2(3) \leftrightarrow CO(1) + H_2O(4)$. Inerte: $CH_4(6)$. Composición molar global inicial: $z_1^0 = 0.15$, $z_2^0 = 0.08$, $z_3^0 = 0.74$, $z_4^0 = 0.00$, $z_5^0 = 0.00$ y $z_6^0 = 0.03$. α : punto arbitrario sobre la curva de puntos de rocío. β : cricondentherm reactivo. γ : punto crítico reactivo. δ : punto en donde la densidad molar de la fase incipiente es igual a la densidad molar de la fase mayoritaria. Modelo: EdE SRK con QMRs y valores de parámetros de interacción obtenidos de la ref. [18].

La Fig. 6.23 muestra la proyección densidad molar – longitud de arco de la R-PE computada para la síntesis de metanol en presencia de metano como compuesto inerte para la composición molar global inicial $z_1^0 = 0.15$, $z_2^0 = 0.08$, $z_3^0 = 0.74$, $z_4^0 = 0.00$, $z_5^0 = 0.00$ y $z_6^0 = 0.03$. En esta figura, la densidad molar de la fase incipiente corresponde a la curva de guiones mientras que la densidad molar de la fase mayoritaria es representada por la curva sólida. En la Fig. 6.23 se observa que la densidad molar de la fase mayoritaria se hace igual a la densidad molar de la fase incipiente en los puntos γ y

δ por lo que se podría esperar que la R-PE (Fig. 6.20) tenga dos puntos críticos reactivos, sin embargo, este no es el caso. La R-PE computada, Fig. 6.20, tiene un único punto crítico (punto γ , en la Fig. 6.20) puesto que al graficar las relaciones de equilibrio $K_i = y_i/x_i$, (siendo y_i e x_i las fracciones molares del componente 'i' en las fases 'y' y 'x', respectivamente) para todos los componentes, estas se hacen igual a uno en el punto γ y no en el punto δ (Fig. 6.24).

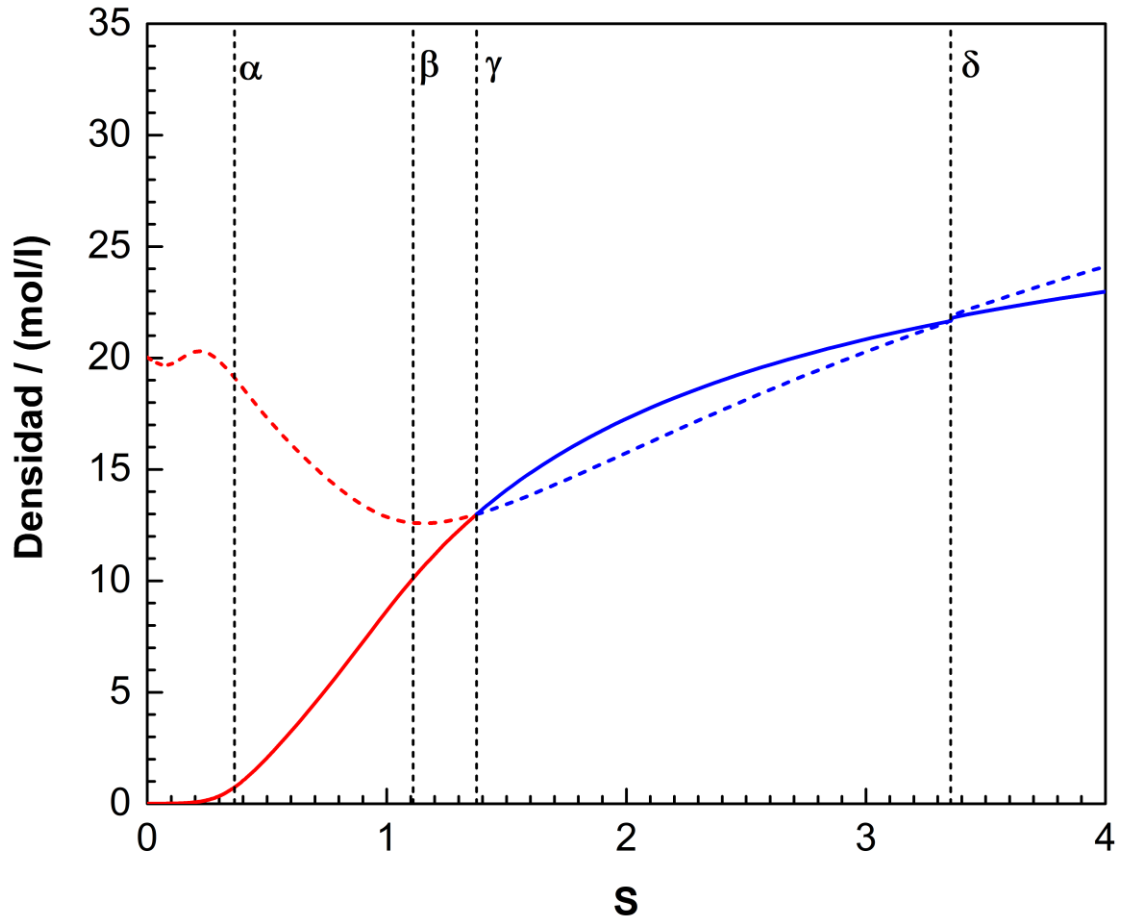


Figura 6.23. Proyección densidad molar – longitud de arco de la R-PE computada para el sistema de 6 componentes en que sucede la síntesis de metanol. Reacciones: CO_2 (2) + H_2 (3) \leftrightarrow CO (1) + H_2O (4) , CO (1) + $2H_2$ (3) \leftrightarrow CH_3OH (5) . Inerte: CH_4 (6). Composición molar global inicial: $z_1^0 = 0.15$, $z_2^0 = 0.08$, $z_3^0 = 0.74$, $z_4^0 = 0.00$, $z_5^0 = 0.00$ y $z_6^0 = 0.03$. Curva roja de guiones: densidad molar del líquido incipiente (en R-DPs). Curva sólida roja: densidad molar de la fase vapor mayoritaria (en R-DPs). Curva azul de guiones: densidad molar de la fase vapor incipiente (en R-BPs). Curva sólida azul: densidad molar de la fase líquida mayoritaria (en R-BPs). α : punto arbitrario sobre la curva de puntos de rocío. β : cricondentherm reactivo. γ : punto crítico reactivo. δ : punto en donde la densidad molar de la fase incipiente es igual a la densidad molar de la fase mayoritaria. Modelo: EdE SRK con QMRs y valores de parámetros de interacción obtenidos de la ref. [18].

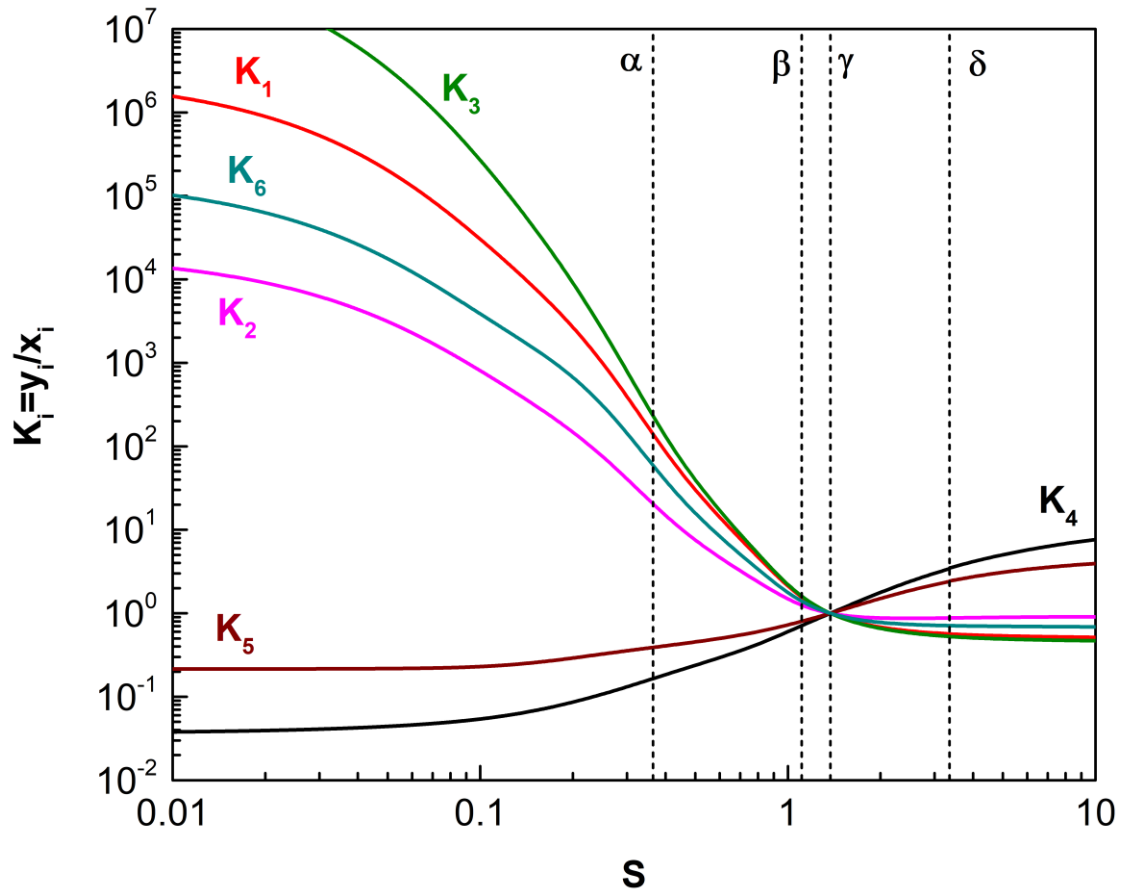


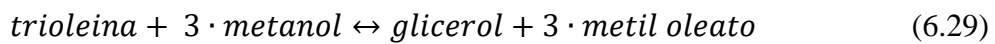
Figura 6.24. Proyección relación de equilibrio ($K_i = y_i/x_i$) – longitud de arco de la R-PE computada para el sistema de 6 componentes en que sucede síntesis de metanol. Reacciones: CO (1) + $2H_2$ (3) \leftrightarrow CH_3OH (5), CO_2 (2) + H_2 (3) \leftrightarrow CO (1) + H_2O (4). Inerte: CH_4 (6). Composición molar global inicial: $z_1^0 = 0.15$, $z_2^0 = 0.08$, $z_3^0 = 0.74$, $z_4^0 = 0.00$, $z_5^0 = 0.00$ y $z_6^0 = 0.03$. α : punto arbitrario sobre la curva de puntos de rocío. β : cricondentherm reactivo. γ : punto crítico reactivo. δ : punto en donde la densidad molar de la fase incipiente es igual a la densidad molar de la fase mayoritaria. Modelo: EdE SRK con QMRs y valores de parámetros de interacción obtenidos de la ref. [18].

6.5.4. Transesterificación de trioleína con metanol en presencia de CO_2 como solvente inerte

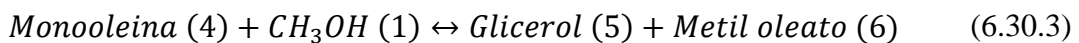
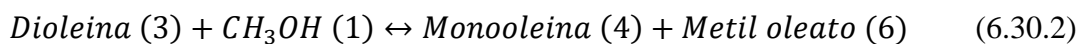
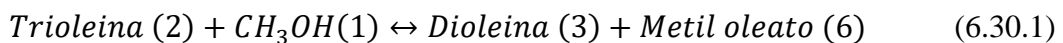
El biodiesel es una mezcla de ésteres de ácidos grasos producida a partir de la reacción química entre materiales provenientes de fuentes renovables como por ejemplo aceites vegetales o grasas de origen animal con un alcohol de cadena corta como metanol o etanol. El biodiesel se considera como un producto amigable para el medio ambiente ya que es biodegradable, no tóxico y tiene un perfil de emisión más bajo que el diesel

derivado del petróleo. Por ejemplo, el biodiesel puede reducir el 78% de las emisiones de CO₂ y el 90% de las emisiones de humo y eliminar la emisión de dióxido de azufre. Además, el biodiesel tiene un mayor contenido energético que otros combustibles como la gasolina, el metanol y el etanol [123]

En esta sección se considera al biodiesel constituido por metil oleato puro obtenido a partir de la reacción entre metanol y trioleína. La reacción global entre la trioleína y el metanol es la siguiente:



Es decir, se producen tres moles de metil oleato (biodiesel) por medio de la transesterificación de un mol de trioleína con 3 moles de metanol. La reacción (6.29) toma lugar a través de tres reacciones generándose en cada una de ellas una molécula de metil oleato como se muestra en las Ecs. (6.30.1), (6.30.2) y (6.30.3).



El CO₂ (7) se utiliza en este ejemplo de aplicación como solvente y es un inerte ya que no participa en las reacciones (6.30.1), (6.30.2) y (6.30.3). El sistema reactivo de siete componentes se modeló utilizando la EdE de Peng-Robinson (PR) [42] acoplada con reglas de mezclado cuadráticas y parámetros de interacción obtenidos de Valverde et al. [8]. Las propiedades estándar a 298 K y las capacidades caloríficas en estado de gas ideal se tomaron de la referencia [36] para los componentes 1,5,6 y 7, y de la referencia

[124] para las oleínas. Cabe mencionar que, si bien Valverde et. al [8] indican que utilizaron parámetros de interacción dependientes de la temperatura, sólo reportan los correspondientes a una temperatura de 205°C.

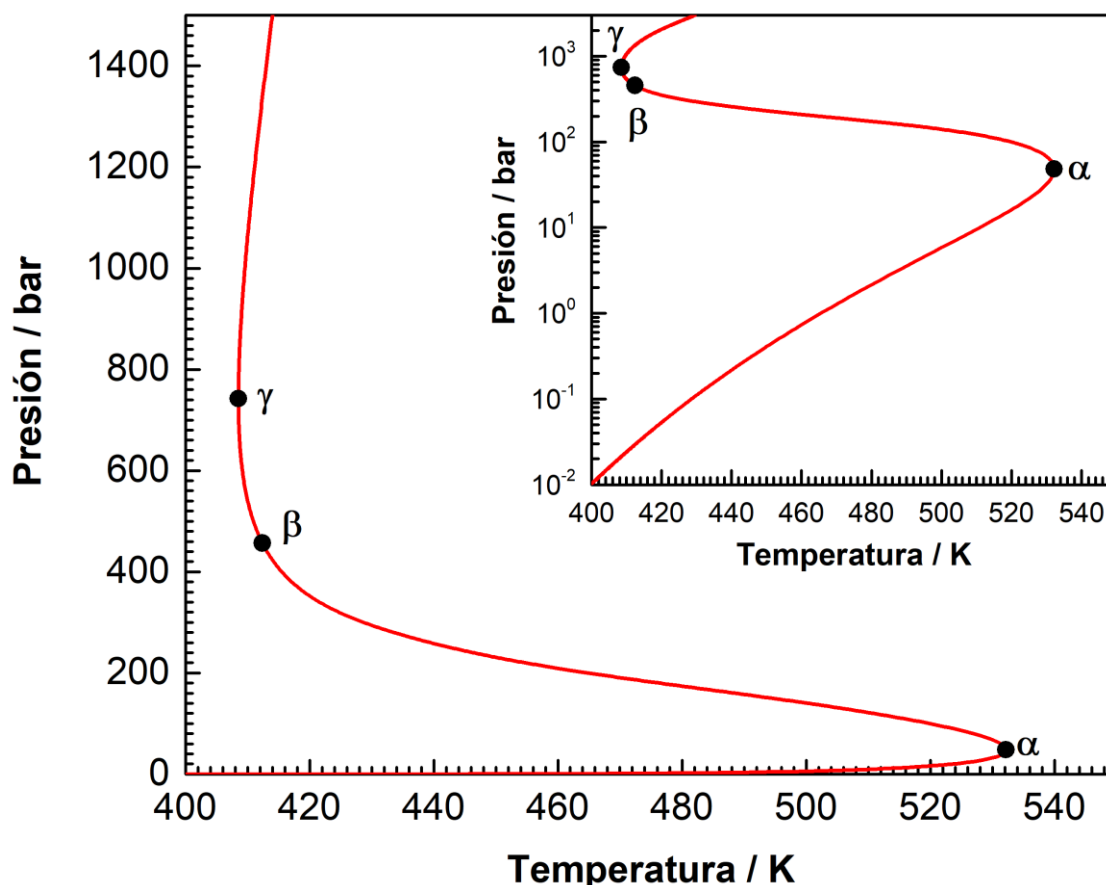


Figura 6.25. Proyección presión – temperatura de R-PE computada para el sistema de 7 componentes correspondiente a la transesterificación de trioleína con metanol utilizando CO₂ (7) como solvente. Composición global inicial: $z_1^0 = 0.311867$, $z_2^0 = 0.003709$, $z_3^0 = z_4^0 = z_5^0 = z_6^0 = 0.0$ y $z_7^0 = 0.68442$. α : cricondentherm reactivo. β : punto en donde la densidad másica de la fase incipiente es igual a la densidad másica de la fase mayoritaria. γ : punto en donde se alcanza un mínimo local en temperatura sobre la R-PE. Modelo: EdE PR con QMRs y valores de parámetros de interacción obtenidos de la ref. [8].

La Fig. 6.25 muestra la proyección presión – temperatura de la envolvente de fases reactiva computada para el sistema de 7 componentes considerado para la transesterificación de trioleína en presencia CO₂ (7) como solvente para la composición molar global inicial $z_1^0 = 0.311867$, $z_2^0 = 0.00370$, $z_3^0 = z_4^0 = z_5^0 = z_6^0 = 0.0$ y $z_7^0 = 0.684423$.

Esta R-PE no presenta puntos críticos reactivos por lo que se produce a lo largo de ella una transición continua desde equilibrios líquido-vapor reactivos hacia equilibrios líquido-líquido reactivos que se extienden indefinidamente hacia altas presiones (aquí no se considera la formación de fases sólidas). También se puede apreciar en la Fig. 6.25 que la R-PE presenta dos extremos locales en temperatura, uno a bajas presiones, indicado como punto α en la Fig. 6.25 (cricondentherm reactivo) y otro a altas presiones, indicado como punto γ en esa figura. El punto β en la Fig. 6.25 es un punto en donde la densidad másica de la fase incipiente es igual a la densidad másica de la fase mayoritaria (punto barotrópico reactivo) (ver Fig. 6.28).

La Fig. 6.26 muestra la proyección fracción molar global – longitud de arco de la R-PE computada con relación a la síntesis de biodiesel en presencia de CO₂ como inerte y para la composición molar global inicial $z_1^0 = 0.311867$, $z_2^0 = 0.00370$, $z_3^0 = z_4^0 = z_5^0 = z_6^0 = 0.0$ y $z_7^0 = 0.684423$ (Fig. 6.25). En esta figura también incluyen los puntos α , β y γ que se muestran en la Fig. 6.25. En la Fig. 6.26, se observa que las fracciones molares globales de trioleína (2) y de dioleína (3) se mantienen en valores bajos (menores a 10^{-5}) a lo largo de toda la R-PE. Esto significa que la conversión de la trioleína es casi completa a lo largo de toda la R-PE. La fracción molar global de metanol (1) (z_1) alcanza los valores más bajos a bajas temperaturas y presiones sobre la curva de puntos de rocío reactivos (para valores de longitud de arco chicos), se hace máxima alrededor de los puntos β y γ y luego disminuye continuamente sobre la curva de puntos de niebla reactivos (altas presiones, valores grandes de la longitud de arco). La fracción molar global del producto metil oleato (6), z_6 , presenta una tendencia opuesta a la del reactivo metanol (1). z_6 alcanza los valores más altos a bajas temperaturas y a bajas presiones sobre la curva de puntos de rocío reactivos, luego alcanza un mínimo local cerca de los puntos β y γ y finalmente se incrementa continuamente al aumentar la presión a lo largo de la curva

de puntos de niebla reactivos. La fracción molar global de CO₂ (z_7), por su parte, se mantiene constante a lo largo de toda la R-PE, como se muestra en la Fig. 6.26 debido a que el CO₂ no participa en ninguna de las reacciones químicas (6.30.1) a (6.30.3) (compuesto inerte) y además las tres reacciones proceden sin cambios en el número de moles total.

La Fig. 6.27 muestra la proyección densidad molar – longitud de arco de la R-PE computada con relación a la síntesis de biodiesel en CO₂ supercrítico para la composición molar global inicial $z_1^0 = 0.311867$, $z_2^0 = 0.00370$, $z_3^0 = z_4^0 = z_5^0 = z_6^0 = 0.0$ y $z_7^0 = 0.684423$ (Fig. 6.25). La curva roja de guiones corresponde a la variación de la densidad molar de la fase incipiente a lo largo de la R-PE (Fig. 6.25) mientras que la curva roja continua corresponde a la variación de la densidad molar de la fase mayoritaria a lo largo de la R-PE mostrada en la Fig. 6.25. Se puede apreciar, en la Fig. 6.27, que las curvas de densidad molar de las fases mayoritaria e incipiente no se interceptan en ningún punto a lo largo de la R-PE lo que indica que la R-PE mostrada en la Fig. 6.25 no presenta un punto crítico reactivo.

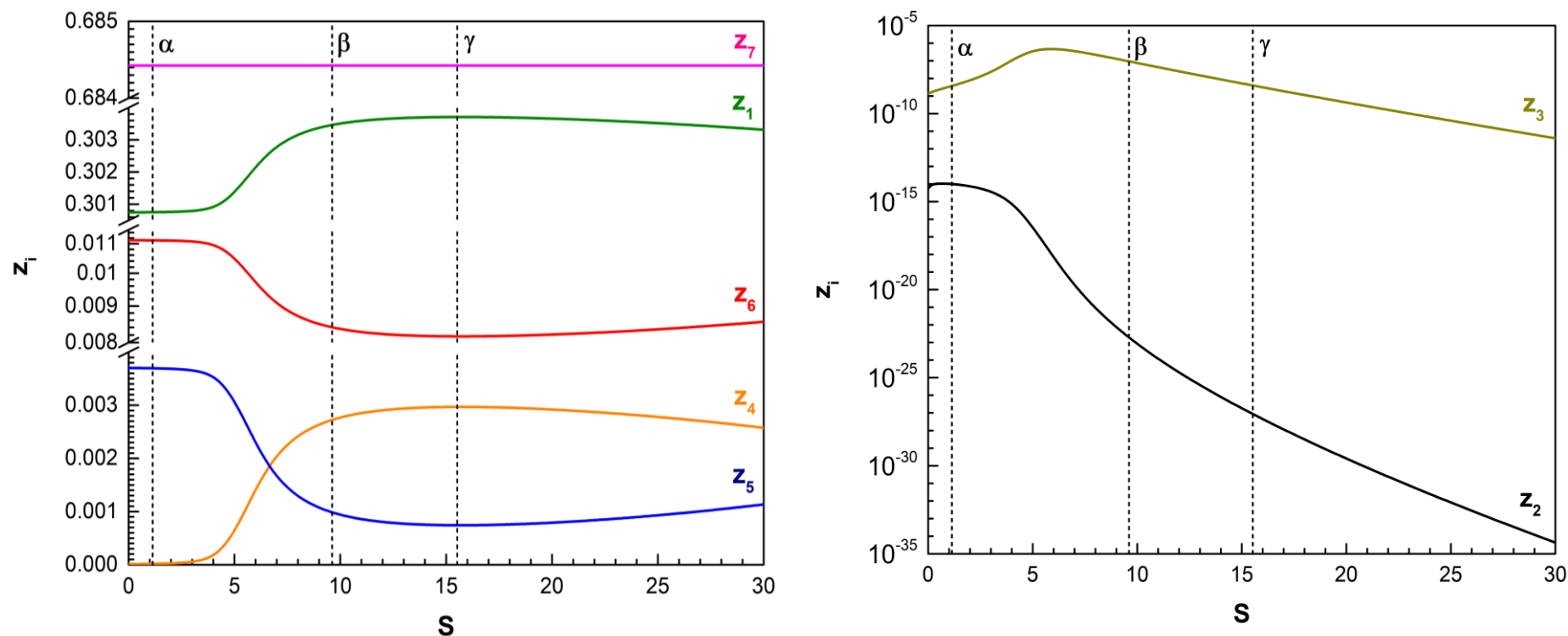


Figura 6.26. Proyecciones fracción molar global del componente ‘ i ’– longitud de arco de la R-PE computada (como en la Fig. 6.25) para la síntesis de biodiesel utilizando CO_2 (7) como solvente inerte. Izquierda: z_1 , z_4 , z_5 , z_6 y z_7 : fracciones molares globales de metanol (1), monooleína (4), glicerol (5), metil oleato (6) y CO_2 (7), respectivamente. Derecha: z_2 y z_3 : fracciones molares globales de trioleína (2) y dioleína (3), respectivamente. Composición molar global inicial: $z_1^0 = 0.311867$, $z_2^0 = 0.003709$, $z_3^0 = z_4^0 = z_5^0 = z_6^0 = 0.0$ y $z_7^0 = 0.684423$. α : cricondentherm reactivo. β : punto en donde la densidad másica de la fase incipiente es igual a la densidad másica de la fase mayoritaria. γ : punto en donde se alcanza un mínimo local en temperatura sobre la R-PE. Modelo: EdE PR con QMRs y valores de parámetros de interacción obtenidos de la ref. [8].

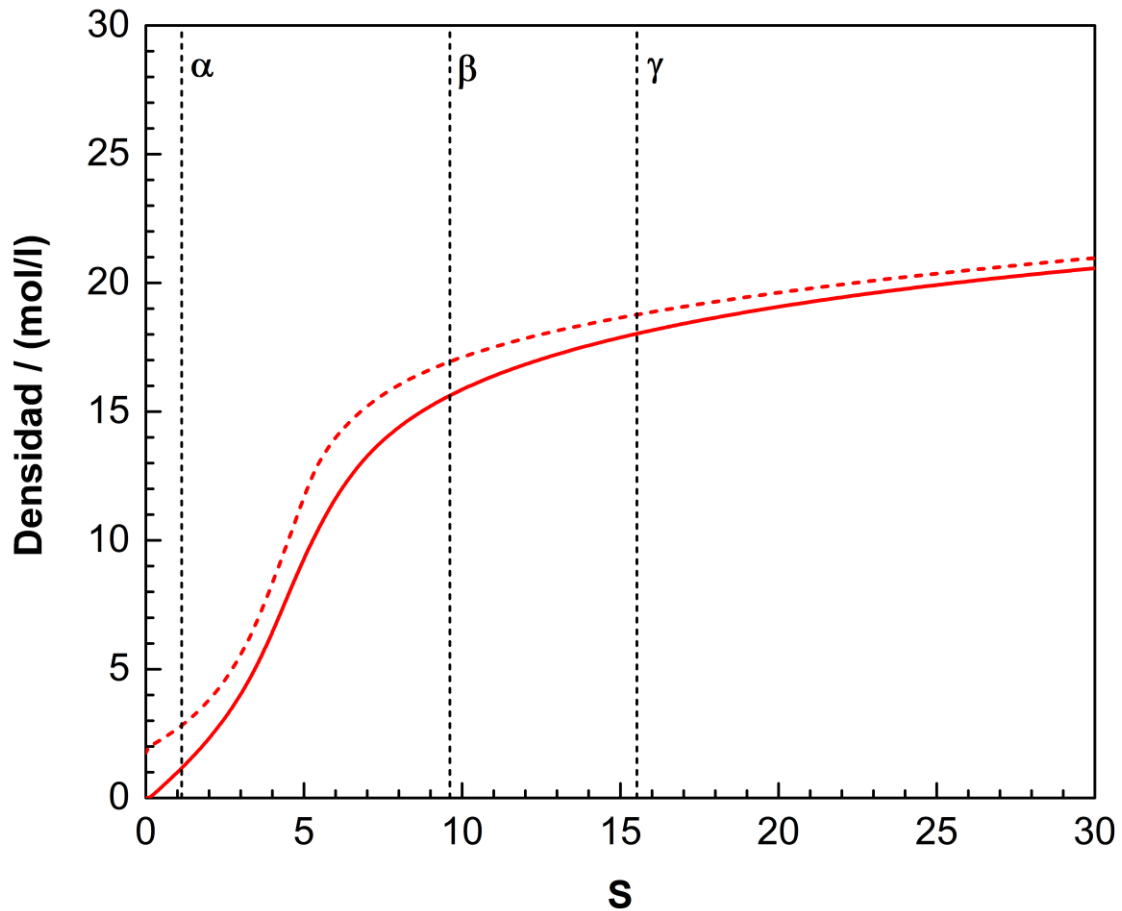


Figura 6.27. Proyección densidad molar – longitud de arco de la R-PE computada para (como en la Fig. 6.25) la transesterificación de trioleína con metanol utilizando CO_2 (7) como solvente. Composición molar global inicial: $z_1^0 = 0.311867$, $z_2^0 = 0.003709$, $z_3^0 = z_4^0 = z_5^0 = z_6^0 = 0.0$ y $z_7^0 = 0.684423$. Curva roja sólida: densidad molar de la fase mayoritaria. Curva roja de guiones: densidad molar de la fase incipiente. α : cricondentherm reactivo. β : punto en donde la densidad másica de la fase incipiente es igual a la densidad másica de la fase mayoritaria. γ : punto en donde se alcanza un mínimo local en temperatura sobre la R-PE. Modelo: EdE PR con QMRs y valores de parámetros de interacción obtenidos de la ref. [8].

La Fig. 6.28 muestra la proyección densidad másica – longitud de arco de la R-PE computada con relación la síntesis de biodiesel en CO_2 supercrítico para la composición molar global inicial $z_1^0 = 0.311867$, $z_2^0 = 0.00370$, $z_3^0 = z_4^0 = z_5^0 = z_6^0 = 0.0$ y $z_7^0 = 0.684423$ (Fig. 6.25). En esta figura, la curva roja de guiones corresponde a la densidad másica de la fase incipiente, mientras que la curva roja sólida corresponde a la densidad másica de la fase mayoritaria de la R-PE mostrada en la Fig. 6.25. En la Fig. 6.28 se aprecia un punto de intersección entre las curvas de la fase mayoritaria y de la fase

incipiente sobre la curva de puntos de niebla reactivos (punto β , en la Fig. 6.25). El punto β es entonces un punto barotrópico reactivo.

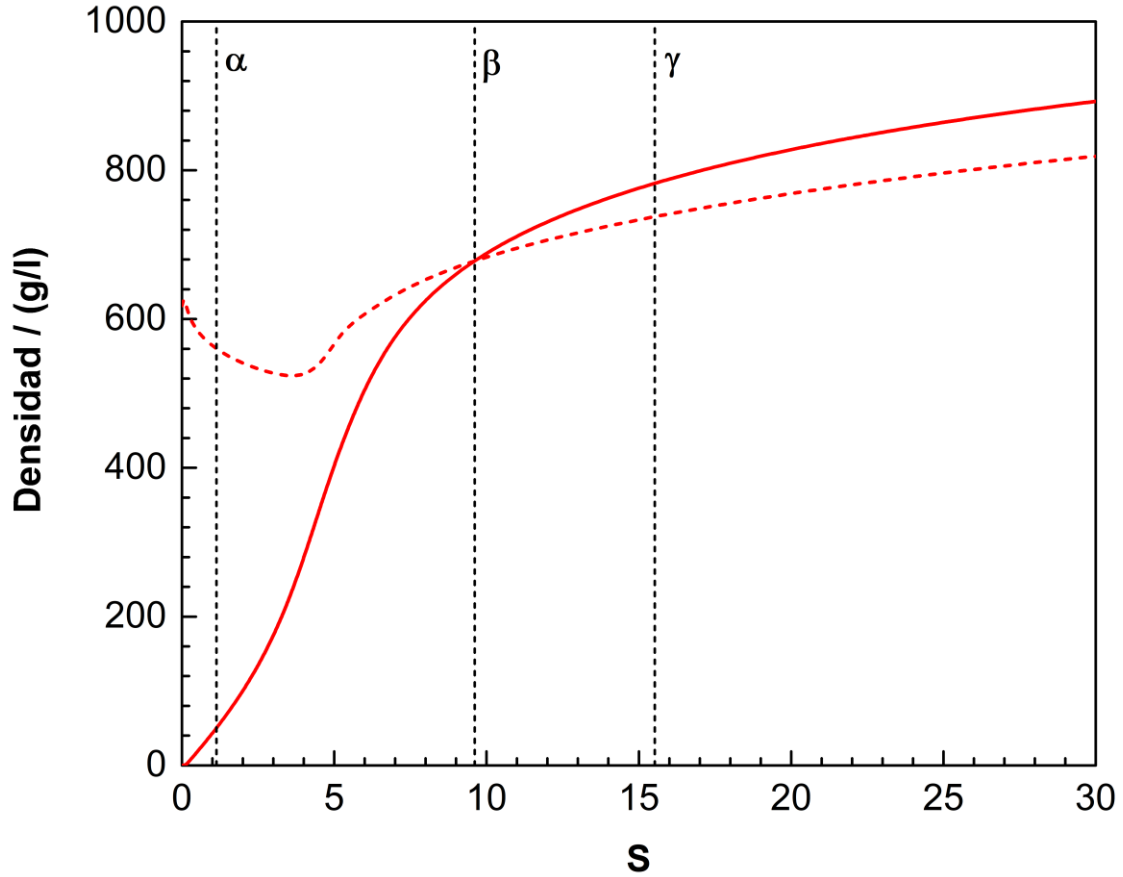


Figura 6.28. Proyección densidad másica – longitud de arco de la R-PE computada (como en la Fig. 6.25) para la transesterificación de trioleína (2) con metanol (1) utilizando CO_2 (7) como solvente. Composición global inicial: $z_1^0 = 0.311867$, $z_2^0 = 0.003709$, $z_3^0 = z_4^0 = z_5^0 = z_6^0 = 0.0$ y $z_7^0 = 0.684423$. Curva roja sólida: densidad másica de la fase mayoritaria. Curva roja de guiones: densidad másica de la fase incipiente. α : cricondentherm reactivo. β : punto en donde la densidad másica de la fase incipiente es igual a la densidad másica de la fase mayoritaria. γ : punto en donde se alcanza un mínimo local en temperatura sobre la R-PE. Modelo: EdE PR con QMRs y valores de parámetros de interacción obtenidos de la ref. [8].

La Fig. 6.29 muestra la proyección constante de equilibrio – longitud de arco de la R-PE computada con relación a la síntesis de biodiesel en CO_2 supercrítico para la composición molar global inicial $z_1^0 = 0.311867$, $z_2^0 = 0.00370$, $z_3^0 = z_4^0 = z_5^0 = z_6^0 = 0.0$ y $z_7^0 = 0.684423$ mostrada en la Fig. 6.25. Las curvas azul, roja y verde en esta figura corresponden a las constantes de equilibrio de las reacciones químicas (6.30.1),

(6.30.2) y (6.30.3), respectivamente a lo largo de la R-PE (Fig. 6.25). Se puede observar en la Fig. 6.29 que las tres reacciones involucradas en la síntesis de biodiesel en presencia de CO₂ como solvente son exotérmicas bajo condiciones estándar ya que las tres constantes de equilibrio $K_{eq,1}$, $K_{eq,2}$ y $K_{eq,3}$ disminuyen al aumentar la temperatura. Notar que las líneas verticales etiquetadas como α y γ en la Fig. 6.29 corresponden al máximo local y al mínimo local en temperatura, respectivamente de la R-PE mostrada en la Fig. 6.25. Por esta razón las tres constantes de equilibrio presentan un mínimo absoluto en el punto α y un máximo local en el punto γ en la Fig. 6.25.

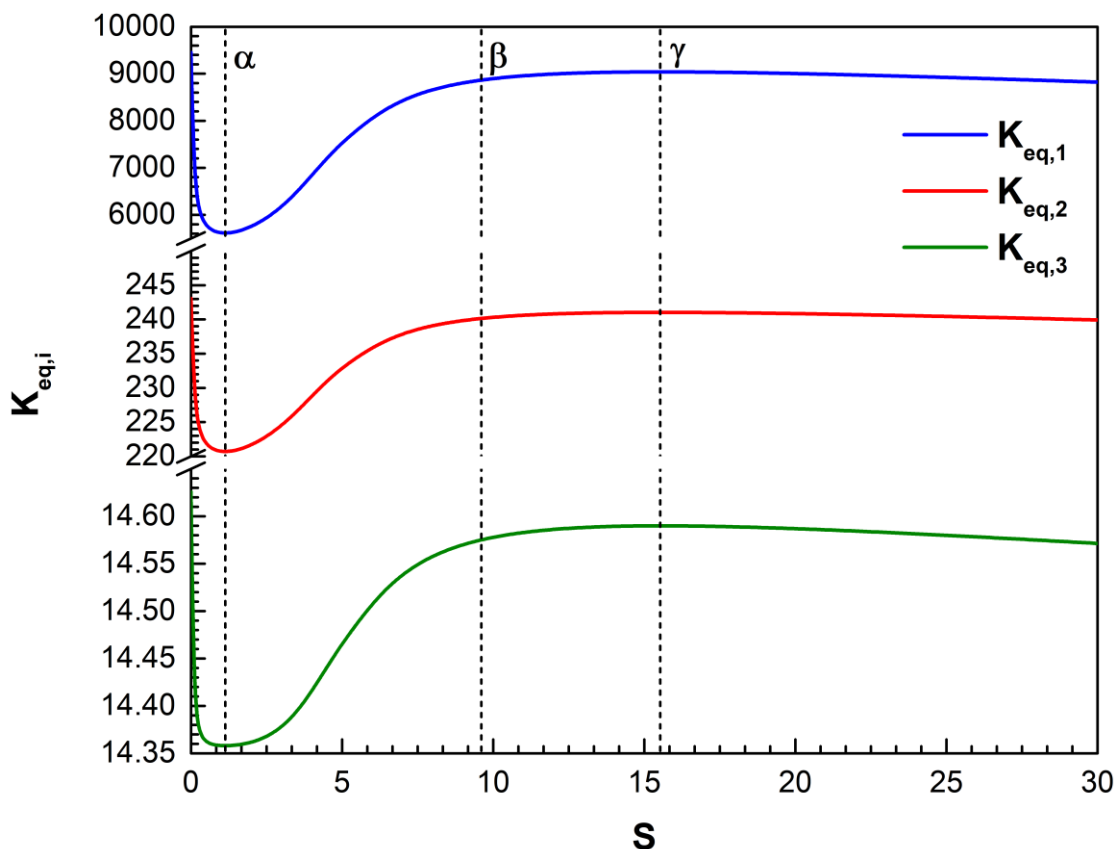


Figura 6.29. Proyección constante de equilibrio – longitud de arco de la R-PE computada para (como en la Fig. 6.25) la transesterificación de trioleína (2) con metanol (1) utilizando CO_2 (7) como solvente. Composición global inicial: $z_1^0 = 0.311867$, $z_2^0 = 0.003709$, $z_3^0 = z_4^0 = z_5^0 = z_6^0 = 0.0$ y $z_7^0 = 0.684423$. α : cricondentherm reactivo. β : punto en donde la densidad másica de la fase incipiente es igual a la densidad másica de la fase mayoritaria. γ : punto en donde se alcanza un mínimo local en temperatura sobre la R-PE. Modelo: EdE PR con QMRs y valores de parámetros de interacción obtenidos de la ref. [8].

Para los sistemas reactivos mostrados en esta sección se han calculado R-PEs adicionales, para otras composiciones molares globales iniciales, las cuales no se muestran aquí debido a limitaciones de espacio. De igual manera, aplicando las metodologías presentadas en este Capítulo, se han llevado a cabo estudios exploratorios considerando otros sistemas reactivos para los cuales no se detectaron comportamientos cualitativos diferentes a los reportados en este Capítulo. A continuación, se listan las reacciones que se consideraron para tales sistemas reactivos:

- la reacción de isomerización de n-butano a i-butano en presencia de N_2 como inerte (3 componentes, 1 reacción química), ver Capítulo 7,
- síntesis de dimetiléter a partir de metanol (3 componentes, 1 reacción química),
- hidrogenación de benceno para producir ciclohexano (3 componentes, 1 reacción química),
- síntesis de metil terbutil éter a partir de metanol e isobuteno en presencia de n-butano como inerte (4 componentes, 1 reacción química),
- esterificación de ácido oleico con metanol para producir metil oleato (4 componentes, 1 reacción química),
- esterificación de ácido oleico con 1-butanol para producir butil oleato en presencia de n-heptano como inerte,
- síntesis de metanol a partir de la reacción inversa de desplazamiento de agua y de la reacción de hidrogenación de CO en presencia de vapor de agua (5 componentes, 2 reacciones químicas),
- Síntesis de metanol en presencia de CH_4 y n-octano como inertes (6 componentes, 2 reacciones químicas),
- Transesterificación de trioleína con metanol (en ausencia de CO_2 como solvente supercrítico) (6 componentes, 3 reacciones químicas)

6.6. Conclusiones

En este Capítulo se desarrolló y aplicó una metodología para el cómputo de envolventes de fases reactivas (R-PE) para sistemas multicomponente reactivos a composición global inicial especificada. Los algoritmos de cálculo desarrollados tienen en cuenta todos los tipos de líneas presentes en una R-PE (puntos de rocío, de burbuja y de niebla todos ellos reactivos). También se describieron dos alternativas para encontrar un primer

punto convergido de una R-PE a composición global inicial especificada. El primero de estos métodos se basó en el cálculo de envolventes de fases no reactivas a composición global inicial especificada. Tal método resultó ser útil para el caso de sistemas multicomponente en donde se lleva a cabo una única reacción química pero su ineficiencia se manifestó en el caso de sistemas reactivos multicomponente en donde se llevan a cabo dos o más reacciones químicas. Para los sistemas reactivos en donde se llevan a cabo múltiples reacciones químicas se desarrolló una metodología basada en homotopías de continuación para hallar un primer punto convergido de una R-PE a composición global inicial especificada. Esta metodología resultó ser robusta y eficiente funcionando satisfactoriamente en todos los casos considerados.

Se mostraron resultados para varios sistemas multicomponente reactivos como por ejemplo los relacionados con la síntesis de metanol, la producción de biodiesel en CO₂ y la producción de carbonato de propileno a partir de óxido de propileno y CO₂ entre otros, en amplios rangos de temperatura y presión. Las R-PEs calculadas a composición global inicial especificada resultaron ser muy similares a las envolventes de fases no reactivas a composición global especificada, en sus proyecciones P vs. T .

Para el cómputo de R-PEs a composición global inicial especificada se utilizaron métodos de continuación numérica los cuales resultaron ser robustos y lidiaron satisfactoriamente con la elevada no linealidad del problema.

NOMENCLATURA

Abreviaturas

CCB	Cricondenbar
CCT	Cricodentherm
CP	Carbonato de propileno
EdE	Ecuación de estado
EQFS	Equilibrio químico y de fases simultáneo
LL	Líquido-líquido
MCN	Método de continuación numérica
NC	Número de componentes
NR	Número de reacciones químicas
NR-PE	Envolvente de fases no reactiva (Non-Reactive Phase Envelope)
OP	Óxido de propileno
PR	Peng Robinson (ecuación de estado)
QMRs	Reglas de mezclado cuadráticas (Quadratic mixing rules)
R-BP	Punto de burbuja reactivo (Reactive Bubble Point)
R-CIP	Punto de niebla reactivo (Reactive Cloud Point)
R-DP	Punto de rocío reactivo (Reactive Dew Point)
R-PC	Punto crítico reactivo
R-PE	Envolvente de fases reactiva (Reactive Phase Envelope)
SRK	Soave-Redlich-kwong (ecuación de estado)

Símbolos

dP/dT	Derivada de la presión con respecto a la temperatura
\hat{f}_i	Fugacidad del componente ' i '
$g(\mathbf{X})$	Función de especificación
h_{PVT}	Función que mapea a la temperatura, al vector de fracciones molares en fase fluida y al volumen molar en presión (dada por una EdE)
K_i	Relación de equilibrio para el componente ' i '
k_{ij}	Parámetro de interacción atractivo
n_i	Número de moles total del componente ' i '
n_i^0	Número de moles total inicial del componente ' i '

n_T^0	Número de moles total inicial
P	Presión absoluta
P^0	Presión estándar (1 bar en esta tesis)
P_{ci}	Presión crítica del componente ' i '
PM_i	Peso molecular del componente ' i '
\overline{PM}_x	Peso molecular de la fase ' x '
\overline{PM}_y	Peso molecular de la fase ' y '
R	Constante universal de los gases
S_{SPEC}	Parámetro de especificación
T	Temperatura absoluta
T_{ci}	Temperatura crítica del componente ' i '
\mathbf{x}	Vector de fracciones molares de la fase ' x '
x_i	Fracción molar del componente ' i ' en la fase ' x '
\mathbf{y}	Vector de fracciones molares de la fase ' y '
y_i	Fracción molar del componente ' i ' en la fase ' y '
\mathbf{z}	Vector de fracciones molares globales
z_i	Fracción molar global del componente ' i '
\mathbf{z}^0	Vector de fracciones molares globales iniciales
z_i^0	Fracción molar global inicial del componente ' i '
$z_{i,SPEC}^0$	Parámetro de especificación de la fracción molar global inicial del componente ' i '

Letras griegas

λ	Parámetro de homotopía
μ_i	Potencial químico del componente ' i '
ξ^*	Vector de grados de avance relativos al número de moles total inicial
ξ_k	Grado de avance de la reacción química ' k '
ξ_k^*	Grado de avance de la reacción química ' k ' relativo al número de moles total inicial
ν_i	Coefficiente estequiométrico del componente ' i ' (para una única reacción química)

$v_{i,k}$	Coeficiente estequiométrico del componente 'i' en la reacción química 'k'
v_T	Coeficiente estequiométrico global (para una única reacción química)
$v_{T,k}$	Coeficiente estequiométrico global de la reacción 'k'
v_m	Volumen másico global
\tilde{v}_x	Volumen molar de la fase 'x'
\tilde{v}_y	Volumen molar de la fase 'y'
$\hat{\phi}_i$	Coeficiente de fugacidad del componente 'i' en la mezcla
Φ_x	Fracción molar de la fase 'x'
Φ_y	Fracción molar de la fase 'y'
χ_q	Conversión global del 'q'
ω_i	Factor acéntrico del componente 'i'

CAPÍTULO 7

CÁLCULO DE CURVAS DE EQUILIBRIO FLUIDO TRIFÁSICO Y DE FRONTERAS DE REGIONES TRIFÁSICAS DE SISTEMAS REACTIVOS MULTICOMPONENTE

7.1. Introducción

Un equilibrio trifásico reactivo (ETR) es una situación en la que se tienen tres fases en equilibrio, para sistemas constituidos por componentes que pueden participar de una o más reacciones químicas (RQs). El número de grados de libertad de un ETR se puede determinar a partir de la regla de las fases de Gibbs para sistemas reactivos. En algunas situaciones, es posible que el número de RQs y el número de compuestos en el sistema impliquen un único grado de libertad para el ETR. En tal caso, un set continuo de ETRs corresponderá a una curva o hipercurva trifásica reactiva (R-3PL, por sus siglas en inglés: Reactive Three-Phase Line) o curva de equilibrio fluido-fluido-fluido reactiva. En este caso particular, el ETR es independiente de variables como la composición global inicial o las cantidades relativas de las fases. Por el contrario, si el número de grados de libertad del ETR es mayor que uno, lo que se tiene es una región trifásica en el plano P vs. T para el sistema multicomponente reactivo de composición global especificada. La región trifásica (RT) está limitada por una frontera que la separa de la región bifásica para un dado sistema multicomponente reactivo a composición global inicial especificada. Tal frontera se denomina envolvente trifásica reactiva (R-3PE, por sus siglas en inglés: Reactive Three-Phase Envelope, ver por ejemplo, la curva verde en la Fig. 7.11). Un punto de una R-3PE es un punto trifásico reactivo en que dos de las tres fases tienen dimensión finita y la tercera dimensión diferencial.

El cálculo tanto de R-3PLs como el de R-3PEs parece no haber sido abordado en la literatura hasta el momento en que fue escrita esta tesis. En la literatura se encuentran métodos que permiten el cálculo de curvas trifásicas no reactivas para sistemas binarios no reactivos [17,82,125] y envolventes trifásicas no reactivas para sistemas multicomponente [126,127]. También hay disponibles en la literatura algoritmos que permiten calcular puntos aislados de equilibrio trifásico reactivo a temperatura, presión y composición molar global inicial especificadas [18,31,128,129].

En el presente capítulo se presentan estrategias para el cálculo de curvas trifásicas reactivas completas y envolventes trifásicas reactivas a composición global inicial especificada. Estos tipos de curvas no sólo permiten una mejor caracterización de la región heterogénea asociada a una envolvente de fases reactiva a composición global inicial especificada, sino que también proporcionan puntos clave reactivos a partir de los cuales se comenzará o finalizará el cómputo de hiper-curvas de equilibrio trifásico o bifásico reactivas para la misma composición global inicial especificada. También se presenta una extensión del método de selección de segmentos de curvas trifásicas compatibles con una dada composición global inicial introducido en el Capítulo 4 para sistemas binarios no reactivos al caso de sistemas reactivos multicomponente.

7.2. Cálculo de curvas de equilibrio fluido-fluido-fluido reactivas (R-3PLs)

Como se mencionó previamente, en el caso de un sistema reactivo trifásico en el que el número de RQs y el número de componentes impliquen un único grado de libertad, un set continuo de ETRs corresponde a una hiper curva o curva trifásica reactiva (R-3PL).

El sistema de ecuaciones que permite calcular un punto de ETR univariante es el siguiente:

$$F_1 = P - h_{PVT}(T, \mathbf{x}, \tilde{v}_x) = 0 \quad (7.1.1)$$

$$F_2 = P - h_{PVT}(T, \mathbf{y}, \tilde{v}_y) = 0 \quad (7.1.2)$$

$$F_3 = P - h_{PVT}(T, \mathbf{w}, \tilde{v}_w) = 0 \quad (7.1.3)$$

$$F_l = \hat{f}_i(T, \mathbf{y}, \tilde{v}_y) - \hat{f}_i(T, \mathbf{x}, \tilde{v}_x) = 0 \quad \begin{array}{l} l = 4, (NC + 3) \\ i = 1, NC \end{array} \quad (7.1.4)$$

$$F_p = \hat{f}_i(T, \mathbf{y}, \tilde{v}_y) - \hat{f}_i(T, \mathbf{w}, \tilde{v}_w) = 0 \quad \begin{array}{l} p = (NC + 4), (2 \cdot NC + 3) \\ i = 1, NC \end{array} \quad (7.1.5)$$

$$F_{2 \cdot NC + 4} = \sum_{i=1}^{NC} x_i - 1 = 0 \quad (7.1.6)$$

$$F_{2 \cdot NC + 5} = \sum_{i=1}^{NC} y_i - 1 = 0 \quad (7.1.7)$$

$$F_{2 \cdot NC + 6} = \sum_{i=1}^{NC} w_i - 1 = 0 \quad (7.1.8)$$

$$F_j = \sum_{i=1}^{NC} \nu_{i,k} \cdot \mu_i(T, \mathbf{y}, \tilde{v}_y) = 0 \quad \begin{array}{l} j = (2 \cdot NC + 7), (2 \cdot NC + NR + 6) \\ k = 1, NR \end{array} \quad (7.1.9)$$

$$F_{2 \cdot NC + NR + 7} = g_{spec}(\mathbf{X}) - S_{SPEC} = 0 \quad (7.1.10)$$

donde NC es el número de componentes, NR es el número de reacciones químicas, T y P son la temperatura y la presión absolutas del sistema, respectivamente, \mathbf{x} , \mathbf{y} y \mathbf{w} son los vectores de fracciones molares de las fases ‘x’, ‘y’ y ‘w’, respectivamente, \tilde{v}_x es el volumen molar de la fase ‘x’, \tilde{v}_y es el volumen molar de la fase ‘y’ y \tilde{v}_w es el volumen molar de la fase ‘w’.

En las Ecs (7.1.1), (7.1.2) y (7.1.3) se establece que la presión de la fase ‘x’, la presión de la fase ‘y’ y la presión de la fase ‘w’ respectivamente deben ser iguales a la presión del P del sistema. La temperatura T también es única en todas las fases. La función h_{PVT} establece la relación entre la temperatura absoluta, la presión absoluta, el volumen molar y la composición de una dada fase y está dada por una ecuación de estado (EdE). Las Ecs. (7.1.4) y (7.1.5) establecen la condición de isofugacidad para cada componente en las tres fases en equilibrio. $\hat{f}_i(T, \mathbf{x}, \tilde{v}_x)$, $\hat{f}_i(T, \mathbf{y}, \tilde{v}_y)$ y $\hat{f}_i(T, \mathbf{w}, \tilde{v}_w)$ son las

fugacidades del i -ésimo componente en las fases ‘x’, ‘y’ y ‘w’ ($i = 1, \dots, NC$). Las expresiones de las fugacidades de los componentes ($\hat{f}_i, i = 1, \dots, NC$) están impuestas por la función h_{pVT} a través de la termodinámica exacta. Las Ecs. (7.1.6), (7.1.7) y (7.1.8) establecen que la sumatoria de las fracciones molares de los componentes en cada una de las fases ‘x’, ‘y’ y ‘w’ es igual a uno. Las Ecs. (7.1.9) son las restricciones de equilibrio químico para cada una de las RQs posibles. $\mu_i(T, \mathbf{y}, \tilde{v}_y)$ es el potencial químico del i -ésimo componente evaluado a T , \mathbf{y} y \tilde{v}_y . Las variables del sistema de ecuaciones (7.1) son \mathbf{x} , \mathbf{y} , \mathbf{w} , T , P , \tilde{v}_x , \tilde{v}_y , y \tilde{v}_w las cuales son las componentes del vector \mathbf{X} :

$$\mathbf{X} = [\mathbf{x} \quad \mathbf{y} \quad \mathbf{w} \quad T \quad P \quad \tilde{v}_x \quad \tilde{v}_y \quad \tilde{v}_w]^T \quad (7.2)$$

Por lo tanto, el número de variables del sistema de ecuaciones (7.1) es $3 \cdot NC + 5$. Desde la Ec. (7.1.1) hasta la Ec. (7.1.9) se tienen $2 \cdot NC + NR + 6$ ecuaciones, por lo que el número de grados de libertad es $(3 \cdot NC + 5) - (2 \cdot NC + NR + 6) = NC - NR - 1$. Como se mencionó previamente, el set de puntos de ETRs calculados utilizando el sistema de ecuaciones (7.1) corresponderá a una R-3PL, por lo que el número de grados de libertad debe ser necesariamente igual a uno, es decir, $NC - NR - 1 = 1$. Esto último significa que $NC - NR = 2$. Es decir, el número de RQs y el número de componentes debe ser tal que $NC - NR = 2$ para que el set continuo de ETRs corresponda a una hipercurva trifásica reactiva. La Ec. (7.1.10) es la ecuación de especificación y su finalidad es consumir el único grado de libertad disponible cuando se construye una hiper-cuva mediante la utilización de un método de continuación numérica (MCN). La función $g_{spec}(\mathbf{X})$ en la Ec. (7.1.10) es la función de especificación y establece la variable a ser especificada para el cálculo de un punto de ETR. $g_{spec}(\mathbf{X})$ está dada por:

$$g_{spec}(\mathbf{X}) = \sum_{i=1}^{i=NC} \beta_{x_i} \cdot x_i + \sum_{i=1}^{i=NC} \beta_{y_i} \cdot y_i + \sum_{i=1}^{i=NC} \beta_{w_i} \cdot w_i + \beta_T \cdot T + \beta_P \cdot P + \beta_{\tilde{v}_x} \cdot \tilde{v}_x + \beta_{\tilde{v}_y} \cdot \tilde{v}_y + \beta_{\tilde{v}_w} \cdot \tilde{v}_w \quad (7.3)$$

donde β_k es una variable que puede tomar el valor 0 o 1. Es decir, cuando se efectúa el cómputo de un punto de ETR sólo un β_k es igual a la unidad y los restantes son iguales a cero. Esto garantiza que $g_{spec}(\mathbf{X})$ sea igual a la variable que se desea especificar. S_{SPEC} es el valor numérico especificado para tal variable en el punto de ETR que se desea calcular. Por ejemplo, si se desea computar un punto de ETR a 300 K, la función de especificación será $g(\mathbf{X}) = T$ con $\beta_T = 1$ y $\beta_{x_i} = \beta_{y_i} = \beta_{w_i} = \beta_P = \beta_{\tilde{v}_x} = \beta_{\tilde{v}_y} = \beta_{\tilde{v}_w} = 0$ y el parámetro de especificación será $S_{SPEC} = 300 K$, haciendo que la Ec. (7.1.10) sea $T - 300 = 0$.

El sistema de ecuaciones (7.1) se resuelve utilizando el método de Newton multidimensional con derivadas parciales obtenidas analíticamente para el cálculo del Jacobiano. Las derivadas parciales del sistema de ecuaciones (7.1) fueron verificadas numéricamente por medio del método de diferencias finitas centrales durante la etapa de desarrollo de los algoritmos. Además, todas las variables del sistema de ecuaciones (7.1) fueron escaladas logarítmicamente, para hacer más robusto al algoritmo.

Debido a que se utiliza un método de Newton multivariable para la resolución del sistema de ecuaciones (7.1), para el cálculo de un punto de ETR, se debe disponer de una buena estimación inicial de las variables del vector \mathbf{X} , [ecuación (7.2)]. En las siguientes secciones se describen dos estrategias para hallar una buena estimación inicial de las variables a partir de la cual será posible calcular un punto de ETR.

7.2.1. Cálculo de un primer punto convergido de una R-3PL

El paso crucial en el cómputo de una curva trifásica reactiva es la obtención de un primer punto convergido o cuasi convergido. Este aspecto ha sido establecido como relevante en la literatura, ya a nivel del cálculo por ejemplo de la envolvente bifásica reactiva [60]. En esta sección se detallan dos estrategias desarrolladas para determinar un punto cuasi convergido de una R-3PL. La primera se basa en el cómputo de envolventes de fases reactivas (R-PEs) a composición global inicial especificada mientras que la segunda se basa en el cálculo de un punto de equilibrio bifásico reactivo el cual será sometido, posteriormente, a un análisis de estabilidad indirectamente.

7.2.1.1. Cálculo de un primer punto convergido de una R-3PL a partir de envolventes de fases reactivas (R-PEs) a composición global inicial especificada

Esta estrategia para hallar un punto cuasi convergido de una R-3PL se basa en el hecho de que cuando una curva de puntos de burbuja reactivos intercepta a otra curva de puntos de burbuja reactivos, o a una curva de puntos de niebla reactivos, ambas calculadas para la misma composición global inicial, tal punto de intersección es un punto de doble saturación reactivo. Un punto de doble saturación reactivo es aquel en donde dos fases incipientes se encuentran en equilibrio con una fase mayoritaria en simultáneo con el equilibrio químico. Este doble punto de saturación, si existe, pertenece a una R-3PL, por lo que se puede hacer uso del mismo como primer punto convergido para computar la R-3PL completa.

La estrategia desarrollada e implementada se puede resumir en los siguientes pasos:

- 1) Especificar una composición global inicial, \mathbf{z}^0 .

- 2) Calcular un segmento de una R-PE (Capítulo 6) para la composición global inicial especificada, \mathbf{z}^0 , comenzando en un punto de rocío reactivo a bajas temperaturas y presiones. Este segmento debe finalizar en un punto de burbuja reactivo a bajas presiones (por ejemplo, curva roja en Fig. 7.1).
- 3) Calcular un segundo segmento de la R-PE, para la misma composición global inicial del paso 2, pero comenzando en un punto de burbuja o de niebla reactivo a bajas temperaturas y presiones (por ejemplo, curva azul en Fig. 7.1). Si este segmento de R-PE comienza en un punto de burbuja reactivo, éste debe ser diferente al alcanzado en el paso 2).
- 4) Detectar la intersección aproximada entre los dos segmentos de R-PE computados en los pasos 2) y 3). Este punto será una excelente aproximación de un punto de equilibrio trifásico reactivo compatible con la composición global inicial especificada \mathbf{z}^0 , aunque independiente de ella en lo relativo a sus variables intensivas.

El punto de ETR aproximado encontrado en el paso 4) proporciona excelentes valores iniciales para las variables \mathbf{x} , \mathbf{y} , \mathbf{w} , T , P , \tilde{u}_x , \tilde{u}_y , y \tilde{u}_w , es decir para las componentes del vector \mathbf{X} de variables del sistema de ecuaciones (7.1). Esta información permite refinar el punto de ETR resolviendo el sistema de ecuaciones (7.1) mediante un método de Newton multivariable.

Cabe mencionar que la estrategia propuesta en esta Sección no es apropiada cuando la R-PE computada para la composición global inicial especificada no presenta un punto de doble saturación reactivo.

7.2.1.2. Cálculo de un primer punto convergido de una R-3PL a partir de test de estabilidad de fases

Cuando una R-PE no posee ningún punto de doble saturación reactivo, no es posible determinar un punto de ETR a partir de la estrategia desarrollada en la Sección anterior. Para estas situaciones se desarrolló una estrategia diferente a la presentada en la Sección 7.2.1.1 aunque también está basada en el cálculo de R-PE a composición global especificada. Los pasos que se siguen para la determinación de un primer punto convergido de una R-3PL son los siguientes:

- 1) Especificar una composición global inicial, \mathbf{z}^0 .
- 2) Computar la R-PE para la composición global inicial especificada, \mathbf{z}^0 , de acuerdo a los procedimientos descritos en el Capítulo 6.
- 3) Especificar un valor de presión P^*
- 4) Comparar la presión de cada punto de la R-PE (P_{R-PE}) computada en el paso 2) con la presión especificada P^* . Cuando ambas presiones (P_{R-PE} y P^*) coinciden o difieren en un valor ΔP muy pequeño, se ha encontrado un punto clave reactivo (R-KP, por sus siglas en inglés: Reactive Key Point) de una isobara (de equilibrio de fases y reactivo simultáneos) de presión P^* .
- 5) Calcular un punto (de la R-PE) de equilibrio químico y de fases simultáneo a presión P^* , fracción molar de fase y composición global inicial especificadas (iguales a las de la R-PE computada en el paso 2)) resolviendo el sistema de ecuaciones 6.1 del Capítulo 6 (para el cómputo de un punto de equilibrio bifásico reactivo multicomponente) mediante el método de Newton multivariable utilizando como inicialización el R-KP hallado en el paso 4). Las ecuaciones (6.1.12) y (6.1.13) del sistema de ecuaciones (6.1) estarán dadas por $P - P^* = 0$ y $\Phi_y - \Phi_{y,SPEC} = 0$, respectivamente, siendo

“y” la fase vapor. $\Phi_{y,SPEC}$ es igual a 1 si P_{R-PE} corresponde a un punto de rocío reactivo, o a cero si P_{R-PE} corresponde a un punto de burbuja reactivo. Notar que el cálculo aquí descrito implica converger un punto de saturación reactivo a composición global inicial especificada [igual a la de la R-PE computada en el paso 2)] y a la presión P^* especificada.

- 6) Reducir la temperatura en una cantidad ΔT y calcular un punto de equilibrio bifásico reactivo (EBR) a T^* , P^* y \mathbf{z}^0 especificadas resolviendo el sistema de ecuaciones 6.1 con las ecuaciones (6.1.12) y (6.1.13) expresadas como $P - P^* = 0$ y $T - T^* = 0$, respectivamente. Como resultado de este cálculo se obtienen valores para las siguientes variables: $T (= T^*)$, $P (= P^*)$, \mathbf{z} , \mathbf{x} , \mathbf{y} , \tilde{v}_x , \tilde{v}_y , Φ_x , Φ_y , ξ^* , v_m y χ_q
- 7) Efectuar un cálculo Flash no reactivo a T^* , P^* y \mathbf{z} especificadas iguales a las obtenidas en el paso 6). Como la rutina empleada para el cálculo Flash no reactivo [20] efectúa un test de estabilidad de fases robusto, el resultado de tal cálculo Flash es el número de fases estables presentes en el equilibrio y la composición y densidades de las mismas.

7.1. Si a partir del cálculo Flash no reactivo a T^* , P^* y \mathbf{z} especificadas se obtienen dos fases en equilibrio cuyas composiciones y volúmenes molares coinciden con las determinadas en el paso 6) entonces:

7.1.1. Si la temperatura del equilibrio (T^*) es menor que un valor mínimo especificado previamente por el usuario (T_{min}^*) entonces se asume que no se ha encontrado un punto de ETR en el rango de temperatura analizado y se finaliza el procedimiento.

7.1.2. Si la temperatura del equilibrio (T^*) es mayor que un valor mínimo especificado previamente (T_{min}^*), ir al paso 6).

7.2. Si a partir del cálculo Flash no reactivo a T^* , P^* y \mathbf{z} especificadas se obtiene un número de fases (estables) que no coincide con el determinado en el paso 6) pueden suceder dos cosas:

7.2.1. El número de fases obtenido a partir del cálculo Flash no reactivo es 1. En este caso, el equilibrio químico y de fases simultáneo computado en el paso 6) es inestable y lo que ocurre es que se ha salido de la región heterogénea asociada a la R-PE de composición global \mathbf{z}^0 . En este caso se debe seleccionar una P^* más baja que la anterior e ir al paso 4)

7.2.2. El número de fases obtenido a partir del cálculo Flash no reactivo es 3. En este caso, el equilibrio trifásico no reactivo a T^* , P^* y \mathbf{z} especificadas es estable por lo que el equilibrio bifásico reactivo computado en el paso 6) es inestable. Las composiciones y volúmenes molares de dos de las tres fases obtenidas a partir del cálculo Flash no reactivo serán similares a las de las fases obtenidas a partir del cálculo Flash reactivo del paso 6). La tercera fase, por el contrario, tendrá una fracción molar de fase cercana a 0. Las composiciones, y volúmenes molares de las tres fases obtenidas a partir del cálculo Flash no reactivo permitirán inicializar las variables del sistema de Ecs. (7.1) y converger un punto de ETR a la presión P^* especificada.

Cabe destacar que el procedimiento aquí descrito (en esta Sección 7.2.1.2) permite obtener un punto inicial de la R-3PL que posea, o no, una intersección con la R-PE. El procedimiento descrito considera isobaras, pero se podría proponer un procedimiento similar basado en isotermas.

7.2.2. *Cálculo de curvas de equilibrio trifásico reactivo completas*

Una vez que se obtiene un punto de ETR convergido, los restantes puntos de la R-3PL son calculados de manera automatizada utilizando un método de continuación

numérica (MCN). El cálculo de la R-3PL finaliza cuando se alcanza una temperatura o una presión mínima, especificada previamente por el usuario. El cálculo de la R-3PL también puede terminar cuando se alcanza un punto crítico terminal reactivo (R-CEP, por sus siglas en inglés: Reactive Critical End Point), es decir, cuando dos de las tres fases en equilibrio químico y de fases simultáneo se vuelven críticas. Para detectar cuándo dos de las tres fases se vuelven críticas, se monitorea en cada punto de la R-3PL computado la diferencia entre las fracciones molares de cada componente en cada una de las fases y la diferencia entre las densidades de cada fase en equilibrio químico y de fases simultáneo. Cuando tales diferencias entre dos de las tres fases existentes en el equilibrio tienden a cero (o se vuelven menor que cierto valor establecido previamente por el usuario, por ejemplo 10^{-5}), entonces, se considera que ambas fases se hicieron críticas, y el cálculo se detiene. Es importante mencionar que el primer punto de ETR convergido determinado con las metodologías descritas previamente (en las Secciones 7.2.1.1 y 7.2.1.2), no es un punto terminal de la R-3PL, sino que es un punto intermedio de la misma. Por tal motivo, el cálculo de la R-3PL se debe comenzar en las dos direcciones posibles, lo cual está determinado por el signo del tamaño de paso inicial correspondiente al MCN.

7.2.3. Selección de segmentos de R-3PLs compatibles con una dada composición global inicial \mathbf{z}^0 para sistemas reactivos multicomponente

Como se mencionó en capítulos previos de esta tesis, una envolvente de fases reactiva (R-PE) es una frontera que separa a la región de homogeneidad de la de heterogeneidad para un dado sistema reactivo multicomponente con composición global inicial, \mathbf{z}^0 , especificada. La composición global inicial \mathbf{z}^0 define a la R-PE y a los diferentes tipos de objetos termodinámicos univariantes que caracterizan la región heterogénea asociada a la misma tales como curvas de fracción molar de fase constante, curvas de conversión constante, curvas trifásicas reactivas (si existen para el sistema multicomponente

reactivo), isocoras reactivas, etc. En particular, cuando se calcula una R-PE para una dada composición global \mathbf{z}^0 para un sistema reactivo multicomponente, y el mismo presenta un equilibrio trifásico reactivo univariante, entonces es necesario detectar los segmentos de la R-3PL que formarán parte de la región heterogénea (RH) asociada a la R-PE. En otras palabras, se deben detectar los segmentos compatibles con la composición global inicial \mathbf{z}^0 que define a la R-PE. En esta sección se describe un criterio para seleccionar los segmentos de R-3PLs que son compatibles con una dada composición global inicial. Tal criterio es una extensión del que fue presentado en el Capítulo 4 para sistemas binarios no reactivos. Nuevamente el criterio se establece en términos de un sistema de ecuaciones correspondiente a restricciones de conservación de materia cuya solución permite identificar los segmentos de una R-3PL que deben formar parte de la RH asociada a la R-PE de composición global inicial especificada.

Consideremos el caso en que se ha calculado una R-3PL completa para un dado sistema reactivo multicomponente en estudio y que esta es única. Posteriormente seleccionamos una composición global inicial \mathbf{z}^0 y calculamos la correspondiente R-PE. A continuación, se desea establecer si la R-3PL completa o una sección de la misma formará parte de la RH asociada a la R-PE. Este estudio se realiza analizando si un dado punto de equilibrio trifásico reactivo cumple con la conservación de masa para una dada composición global inicial de interés \mathbf{z}^0 del sistema. Con esta finalidad, se debe considerar que a partir de un dado punto de una R-3PL se originarán dos segmentos de curvas de fracción molar de fase constante reactivas, (R-C Φ 2PL) de composición global inicial \mathbf{z}^0 teniendo ambos diferentes valores de fracción molar de fase Φ_i . Se pretende determinar los valores de Φ_i y la naturaleza (líquido – líquido ó líquido – vapor) de cada uno de los segmentos de las R-C Φ 2PLs de composición global inicial \mathbf{z}^0 que se encuentran en un dado punto de una R-3PL computada previamente. Cuando una R-C Φ 2PL se aproxima a un punto de

ETR las composiciones de las fases tienden a las composiciones de dos de las tres fases del punto de ETR. Cuando una R-C Φ 2PL encuentra a la R-3PL, aparece una tercera fase incipiente cuya composición difiere de la de las otras dos fases. En cada punto de la R-3PL coexisten tres fases fluidas en equilibrio (de fases y químico). Por consiguiente, en cada punto de la R-3PL hay tres posibles combinaciones de pares de fases para las tres fases del punto de ETR y corresponden a segmentos de R-C Φ 2PL de potencial existencia podrían existir. Se pueden plantear NC-1 balances de materia por componente y un balance de materia global para cada par de fases en cada punto de la R-3PL obteniéndose el siguiente sistema de Ecs.:

$$z_i - x_i \cdot \Phi_x - y_i \cdot \Phi_y = 0 \quad i = 1, (NC - 1) \quad (7.4.1)$$

$$\Phi_x + \Phi_y - 1 = 0 \quad (7.4.2)$$

donde Φ_x es la fracción molar de la fase 'x' y Φ_y es la fracción molar de la fase 'y', siendo 'x' e 'y' dos fases cualesquiera de un punto de la R-3PL. x_i e y_i son las fracciones molares del i-ésimo componente en las fases 'x' e 'y', respectivamente. Por otro lado, la composición molar global inicial, z^0 , se relaciona con la composición global, z y con el vector grado de avance ξ^* en virtud de las restricciones estequiométricas para el sistema reactivo, las cuales están dadas por:

$$z_i = \frac{z_i^0 + \sum_{k=1}^{NR} \nu_{i,k} \cdot \xi_k^*}{1 + \sum_{k=1}^{NR} \nu_{T,k} \cdot \xi_k^*} \quad (7.5)$$

donde ξ_k^* es el grado de avance de la reacción 'k' relativo al número de moles total inicial y $\nu_{i,k}$ es el coeficiente estequiométrico del componente 'i' en la reacción 'k'. Combinando las Ecs. (7.5) y (7.4.1), el sistema de Ecs. (7.4) queda expresado como:

$$\frac{z_i^0 + \sum_{k=1}^{NR} \nu_{i,k} \cdot \xi_k^*}{1 + \sum_{k=1}^{NR} \nu_{T,k} \cdot \xi_k^*} - x_i \cdot \Phi_x - y_i \cdot \Phi_y = 0 \quad \begin{matrix} i = 1, (NC - 1) \\ k = 1, NR \end{matrix} \quad (7.6.1)$$

$$\Phi_x + \Phi_y - 1 = 0 \quad (7.6.2)$$

Este sistema de ecuaciones consiste en NC ecuaciones y $NR + 2$ incógnitas (ξ_k^* , con $k = 1, NR, \Phi_x$ y Φ_y) por lo que el número de grados de libertad del mismo es cero pues para un sistema multicomponente trifásico reactivo univariante la diferencia entre el número de componentes (NC) y el número de reacciones químicas (NR) es 2 ($NR = NC - 2$), tal como se analizó en la Sección 7.2. A partir de la resolución del sistema de ecuaciones (7.6) se obtienen ξ_k^* , con $k = 1, NR, \Phi_x$ y Φ_y . Si Φ_x y Φ_y tienen valores tales que satisfacen el principio de conservación de la materia, es decir, si sus valores están en el rango $[0,1]$, entonces el punto de ETR analizado es compatible con la composición global inicial, \mathbf{z}^0 , y estará incluido en la región heterogénea asociada a la R-PE computada para la misma \mathbf{z}^0 ; en caso contrario, el punto de ETR no será compatible con \mathbf{z}^0 .

Este criterio para determinar si un dado punto de una R-3PL es compatible con una dada composición global inicial, \mathbf{z}^0 se puede comprender mejor a partir del análisis de un caso de estudio. Se considera para el análisis en esta Sección al sistema ternario *i*-butano (1) + *n*-butano (2) + N₂ (3) en donde se produce la reacción de isomerización *i*-butano \leftrightarrow *n*-butano, siendo el N₂ un compuesto inerte, sistema para el cual ya se ha calculado la curva trifásica reactiva completa. Se especifica una composición global inicial de interés, por ejemplo, $z_1^0 = 0.20$, $z_2^0 = 0.40$, y $z_3^0 = 0.40$ y se procede a computar la R-PE. El siguiente paso es determinar si la R-3PL completa o una parte de ella estará contenida en la RH asociada a la R-PE calculada. La Fig. 7.2 muestra la R-3PL completa calculada para la reacción *i*-butano \leftrightarrow *n*-butano en presencia de N₂ como inerte. También se muestran en la Fig. 7.2, cuatro puntos de ETR, arbitrariamente elegidos, etiquetados como A, B, C y D, cuyas coordenadas se muestran en el Tabla 7.1. Se selecciona el punto A de la Fig. 7.2 para mostrar la aplicación de la metodología propuesta. En el punto A coexisten tres fases fluidas en equilibrio que se denominarán líquido α (L_α), líquido β (L_β) y vapor (V) cuyas composiciones molares son $\mathbf{x}_{L\alpha}$, $\mathbf{x}_{L\beta}$ e \mathbf{y} ,

respectivamente (ver Tabla 7.1). El líquido β es rico en N_2 (punto A) por lo que es el líquido más liviano, mientras que el líquido α es más rico en i-butano y en n-butano por lo que es el líquido más pesado

Hay tres formas posibles de combinar a las fases L_α , L_β y V del punto de ETR A, es decir, se pueden formar los pares de fases $L_\alpha V$, $L_\beta V$ y $L_\alpha L_\beta$. Estos tres pares de fases corresponden, en principio, a segmentos de R-C Φ 2PL denominados $S_{L_\alpha V}$ ($\Phi_{V,S_{L_\alpha V},A} = constante$), $S_{L_\beta V}$ ($\Phi_{V,S_{L_\beta V},A} = constante$) y $S_{L_\alpha L_\beta}$ ($\Phi_{L_\beta,S_{L_\alpha L_\beta},A} = constante$).

Para el sistema ternario reactivo en consideración, el sistema de Ecs. (7.6) fue resuelto analíticamente obteniéndose las siguientes expresiones para Φ_x , Φ_y y ξ^* :

$$\Phi_x = \frac{\begin{vmatrix} v_1 & v_2 & v_3 \\ y_1 & y_2 & y_3 \\ z_1^0 & z_2^0 & z_3^0 \end{vmatrix}}{-v_T \cdot \begin{vmatrix} x_1 & x_2 & x_3 \\ y_1 & y_2 & y_3 \\ z_1^0 & z_2^0 & z_3^0 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} v_1 & v_2 & v_3 \\ x_1 & x_2 & x_3 \\ y_1 & y_2 & y_3 \end{vmatrix}} \quad (7.7.1)$$

$$\Phi_y = \frac{\begin{vmatrix} v_1 & v_2 & v_3 \\ x_1 & x_2 & x_3 \\ z_1^0 & z_2^0 & z_3^0 \end{vmatrix}}{-v_T \cdot \begin{vmatrix} x_1 & x_2 & x_3 \\ y_1 & y_2 & y_3 \\ z_1^0 & z_2^0 & z_3^0 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} v_1 & v_2 & v_3 \\ x_1 & x_2 & x_3 \\ y_1 & y_2 & y_3 \end{vmatrix}} \quad (7.7.2)$$

$$\xi^* = \frac{\begin{vmatrix} x_1 & x_2 & x_3 \\ y_1 & y_2 & y_3 \\ z_1^0 & z_2^0 & z_3^0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} v_1 & v_2 & v_3 \\ x_1 & x_2 & x_3 \\ y_1 & y_2 & y_3 \end{vmatrix}} \quad (7.7.3)$$

donde Φ_x , Φ_y son las fracciones molares de las fases 'x' e 'y', respectivamente, ($x \rightarrow L_\alpha$, L_β o V, $y \rightarrow L_\alpha$, L_β o V). \mathbf{x} es el vector de composición molar de la fase 'x' y \mathbf{y} es el vector de composición molar de la fase 'y'. \mathbf{z}^0 es el vector de composición molar global inicial.

Si se imponen las restricciones de conservación de materia al segmento $S_{L_\alpha V}$ (Ecs. (7.7.1) – (7.7.3)) cuando está por encontrar al punto R-LLV A se obtiene $0 < \Phi_{V,S_{L_\alpha V},A} < 1$ y $0 < \Phi_{L_\alpha,S_{L_\alpha V},A} < 1$ (ver Tabla 7.1). Esto implica que el segmento $S_{L_\alpha V}$ existe y se origina en el punto R-LLV A. Por otro lado, cuando se impone el principio de conservación de la materia al segmento $S_{L_\beta V}$ (Ecs. (7.7.1)– (7.7.3)) cuando está a punto de encontrar al punto R-LLV A se obtiene $\Phi_{V,S_{L_\beta V},A} > 1$ y $\Phi_{L_\beta,S_{L_\beta V},A} < 0$ (ver Tabla 7.1). En este caso, se viola el principio de conservación de la materia por lo que ninguna R-C Φ 2PL de tipo $L_\beta V$ existe que se origine o finalice en el punto R-LLV A. Finalmente, cuando se aplica el principio de conservación de la materia al segmento $S_{L_\alpha L_\beta}$ (Ecs. (7.7.1) – (7.7.3)) cuando está a punto de encontrar al punto R-LLV A se obtiene $0 < \Phi_{L_\beta,S_{L_\alpha L_\beta},A} < 1$ y $0 < \Phi_{L_\alpha,S_{L_\alpha L_\beta},A} < 1$ (ver Tabla 7.1). Es decir, el segmento $S_{L_\alpha L_\beta}$ existe y se origina (o finaliza) en el punto R-LLV A. Este test se debe repetir para todos los puntos de una R-3PL previamente computada y para una dada composición global inicial \mathbf{z}^0 para determinar el/los segmentos de la R-3PL compatibles con la composición global inicial.

En resumen, para cada combinación de dos fases de un dado punto de una R-3PL es posible calcular dos valores de fracciones molares de fase, Φ_i con $i = x$ ó y para cualquier par de fases ‘x’ e ‘y’ tomado del set de tres fases en el punto de equilibrio. Además $\Phi_{fase,x} = 1 - \Phi_{fase,y}$. Luego se pueden graficar los valores de Φ_i en función de alguna variable de interés como, por ejemplo, la temperatura (Figs. 7.7, 7.8 y 7.9) para visualizar su comportamiento. Cuando dos de los tres pares de valores de Φ_i (cuatro valores de Φ_i involucrados) son tales que cada valor de Φ_i se encuentra en el rango comprendido entre cero y uno, entonces, el punto R-LLV testado es compatible con la composición global inicial \mathbf{z}^0 . Por el contrario, cuando ningún valor de Φ_i , en el set de los tres pares de Φ_i está en el rango $[0,1]$, entonces, el punto de la de una R-3PL testado no es compatible

con la composición global inicial \mathbf{z}^0 y, por consiguiente, no pertenece a la región heterogénea asociada a la R-PE computada a \mathbf{z}^0 .

En el caso particular del sistema reactivo i-butano (1) + n-butano (2) + N₂ (3) estudiado en esta Sección, considerando la composición global inicial $z_1^0 = 0.20$, $z_2^0 = 0.40$ y $z_3^0 = 0.40$, y observando las Figs. 7.7, 7.8 y 7.9 construidas en base al análisis propuesto, se puede concluir que serán compatibles dos tramos de la R-3PL con la mencionada composición \mathbf{z}^0 . Por lo tanto, el segmento de la R-3PL que va desde la temperatura T_δ (ver Figs. 7.8 y 7.9) hacia bajas temperaturas; y el segmento de la R-3PL que va desde la temperatura T_γ hasta el CEP, formarán parte de la región heterogénea asociada a la R-PE en estudio.

Tabla 7.1: Sistema: i-butano (1) + n-butano (2) + N₂ (3). Coordenadas de los puntos A, B, C, D, de las Figuras 7.2 a 7.6. Composición molar global inicial: $z_1^0 = 0.20$, $z_2^0 = 0.40$ y $z_3^0 = 0.40$)

Punto	T (K)	P (bar)	Líquido α			Líquido β		
			$x_{1,L\alpha}$	$x_{2,L\alpha}$	$x_{3,L\alpha}$	$x_{1,L\beta}$	$x_{2,L\beta}$	$x_{3,L\beta}$
A	119.78911	25.021956	0.61461	0.00182	0.38358	1.47883E-03	2.04247E-06	9.98519E-01
B	107.68513	12.85966	0.58763	0.00082	0.41154	4.95794E-03	3.47035E-06	9.95039E-01
C	94.06876	5.00573	0.57021	0.00028	0.42951	9.24714E-03	2.31768E-06	9.90751E-01
D	72.05258	0.49998	0.58389	0.00003	0.41608	1.26057E-02	2.57087E-07	9.87394E-01

Tabla 7.1: Sistema: i-butano (1) + n-butano (2) + N₂ (3). Coordenadas de los puntos A, B, C, D, de las Figuras 7.2 a 7.6 (cont.)

Punto	Vapor			$S_{L\beta V}$		$S_{L\alpha V}$		$S_{L\alpha L\beta}$	
	y_1	y_2	y_3	$\Phi_{L\beta, S_{L\beta V}}$	$\Phi_{V, S_{L\beta V}}$	$\Phi_{V, S_{L\alpha V}}$	$\Phi_{L\alpha, S_{L\alpha V}}$	$\Phi_{L\alpha, S_{L\alpha L\beta}}$	$\Phi_{L\beta, S_{L\alpha L\beta}}$
A	1.59898E-06	1.44961E-09	9.99998E-01	-404.60298	405.60298	0.97329	0.02671	0.97336	0.02664
B	2.26163E-08	7.27211E-12	1.00000E+00	-119.93385	120.93385	1.01978	-0.01978	1.01961	-0.01961
C	1.98576E-10	1.57494E-14	1.00000E+00	-63.86868	64.86868	1.05258	-0.05257	1.05172	-0.05172
D	1.09109E-14	3.33585E-20	1.00000E+00	-46.59649	47.59649	1.02815	-0.02815	1.02754	-0.02754

7.3. Cálculo de envolventes trifásicas reactivas a composición global inicial especificada

Cuando el número de grados de libertad de un sistema reactivo multicomponente trifásico es, según la regla de las fases, mayor que uno, el sistema presenta envolventes trifásicas reactivas (R-3PE) a composición global inicial especificada. Una R-3PE es una frontera, en el plano presión – temperatura, que separa la región bifásica de la región trifásica para un dado sistema multicomponente reactivo a \mathbf{z}^0 especificada. En general, en cada punto de una R-3PE existe un equilibrio entre una fase de tamaño infinitesimal, llamada fase incipiente, y dos fases de dimensión finita, en simultáneo con el equilibrio químico. La composición global inicial, \mathbf{z}^0 , se mantiene constante a lo largo de toda la R-3PE no así la composición global del sistema \mathbf{z} la cual varía punto a punto a lo largo de la R-3PE, debido al carácter reactivo del sistema.

7.3.1. Sistema de ecuaciones para el cálculo de un punto de equilibrio trifásico reactivo a composición global inicial especificada

Antes de abordar el cálculo de R-3PEs se detallará el sistema de ecuaciones general que permite computar un punto de equilibrio trifásico reactivo a composición molar global inicial especificada para sistemas multicomponente. Este sistema de ecuaciones surge de imponer la igualdad de temperatura y presión en todas las fases, la igualdad de potenciales químicos en las distintas fases, la conservación de la masa, las restricciones estequiométricas y la condición de equilibrio químico para cada una de las reacciones químicas involucradas. El sistema de ecuaciones general resultante es el siguiente:

$$F_1 = P - h_{pVT}(T, \mathbf{x}, \tilde{v}_x) = 0 \quad (7.8.1)$$

$$F_2 = P - h_{pVT}(T, \mathbf{y}, \tilde{v}_y) = 0 \quad (7.8.2)$$

$$F_3 = P - h_{pVT}(T, \mathbf{w}, \tilde{v}_w) = 0 \quad (7.8.3)$$

$$F_p = \hat{f}_i(T, \mathbf{y}, \tilde{v}_y) - \hat{f}_i(T, \mathbf{x}, \tilde{v}_x) = 0 \quad \begin{array}{l} p = 3 + i \\ i = 1, NC \end{array} \quad (7.8.4)$$

$$F_q = \hat{f}_i(T, \mathbf{y}, \tilde{u}_y) - \hat{f}_i(T, \mathbf{w}, \tilde{u}_w) = 0 \quad \begin{array}{l} q = NC + 3 + i \\ i = 1, NC \end{array} \quad (7.8.5)$$

$$F_l = z_i - x_i \cdot \Phi_x - y_i \cdot \Phi_y - w_i \cdot \Phi_w = 0 \quad \begin{array}{l} l = 2 \cdot NC + i + 3 \\ i = 1, NC \end{array} \quad (7.8.6)$$

$$F_{3 \cdot NC + 4} = \sum_{i=1}^{NC} x_i - 1 = 0 \quad (7.8.7)$$

$$F_{3 \cdot NC + 5} = \sum_{i=1}^{NC} y_i - 1 = 0 \quad (7.8.8)$$

$$F_{3 \cdot NC + 6} = \sum_{i=1}^{NC} w_i - 1 = 0 \quad (7.8.9)$$

$$F_m = z_i^0 - z_{i,SPEC}^0 = 0 \quad \begin{array}{l} m = 3 \cdot NC + i + 6 \\ i = 1, NC \end{array} \quad (7.8.10)$$

$$F_n = z_i - \frac{z_i^0 + \sum_{k=1}^{NR} \nu_{i,k} \cdot \xi_k^*}{1 + \sum_{k=1}^{NR} \nu_{T,k} \cdot \xi_k^*} = 0 \quad \begin{array}{l} n = 4 \cdot NC + i + 6 \\ i = 1, NC \end{array} \quad (7.8.11)$$

$$F_j = \sum_{i=1}^{NC} \nu_{i,k} \cdot \mu_i(T, \mathbf{y}, \tilde{u}_y) = 0 \quad \begin{array}{l} j = 5 \cdot NC + k + 6 \\ k = 1, NR \end{array} \quad (7.8.12)$$

$$F_{5 \cdot NC + NR + 7} = \chi_q + \frac{\sum_{k=1}^{NR} \nu_{q,k} \cdot \xi_k^*}{z_q^0} = 0 \quad (7.8.13)$$

$$F_{5 \cdot NC + NR + 8} = v_m - \frac{\Phi_x \cdot \tilde{u}_x + \Phi_y \cdot \tilde{u}_y + \Phi_w \cdot \tilde{u}_w}{\Phi_x \cdot \overline{PM}_x + \Phi_y \cdot \overline{PM}_y + \Phi_w \cdot \overline{PM}_w} = 0 \quad (7.8.14)$$

$$F_{5 \cdot NC + NR + 9} = \eta_{CUT}(\mathbf{X}) - S_{CUT} = 0 \quad (7.8.15)$$

$$F_{5 \cdot NC + NR + 10} = g_{SPEC}(\mathbf{X}) - S_{SPEC} = 0 \quad (7.8.16)$$

en donde NC es el número de componentes en el sistema reactivo, NR es el número de reacciones químicas, T y P son la temperatura y la presión absolutas del sistema, respectivamente, \mathbf{x} es el vector de fracciones molares de la fase 'x', \mathbf{y} es el vector de fracciones molares de la fase 'y', \mathbf{w} es el vector de fracciones molares de la fase 'w', z_i es la fracción molar global del componente 'i', z_i^0 es la fracción molar global inicial del componente 'i', \tilde{u}_x es el volumen molar de la fase 'x', \tilde{u}_y es el volumen molar de la fase 'y', \tilde{u}_w es el volumen molar de la fase 'w', Φ_x es la fracción molar de la fase 'x' y Φ_y es la fracción molar de la fase 'y', Φ_w es la fracción molar de la fase 'w'. ξ_k^* es el grado de avance de

la reacción 'k' relativo al número de moles total inicial (n_T^0) ($\xi_k^* = \xi_k/n_T^0$) y $v_{i,k}$ es el coeficiente estequiométrico del componente 'i' en la reacción 'k'. v_m es el volumen máximo (volumen por unidad de masa) global del sistema y χ_q es la conversión global de un componente 'q', normalmente el reactivo limitante (ver Ec. 6.2 del Capítulo 6).

\overline{PM}_x es el peso molecular de la fase 'x' y se computa como sigue

$$\overline{PM}_x = \sum_{i=1}^{i=NC} x_i \cdot PM_i \quad (7.9)$$

donde PM_i es el peso molecular del componente 'i'. \overline{PM}_y es el peso molecular de la fase 'y' y se calcula así:

$$\overline{PM}_y = \sum_{i=1}^{i=NC} y_i \cdot PM_i \quad (7.10)$$

\overline{PM}_w es el peso molecular de la fase 'w' y se computa así:

$$\overline{PM}_w = \sum_{i=1}^{i=NC} w_i \cdot PM_i \quad (7.11)$$

Las variables que definen a un punto de equilibrio trifásico reactivo son las componentes del vector \mathbf{X}

$$\mathbf{X} = [\mathbf{x} \quad \mathbf{y} \quad \mathbf{w} \quad \mathbf{z} \quad \mathbf{z}^0 \quad T \quad P \quad \tilde{v}_x \quad \tilde{v}_y \quad \tilde{v}_w \quad \Phi_x \quad \Phi_y \quad \Phi_w \quad \xi^* \quad \chi_q \quad v_m]^T \quad (7.12)$$

\mathbf{x} , \mathbf{y} , \mathbf{w} , \mathbf{z} y \mathbf{z}^0 son vectores de dimensión NC mientras que ξ^* es un vector de dimensión NR , por lo tanto, el número de variables del sistema de ecuaciones (7.8) es $5 \cdot NC + NR + 10$.

Las Ecs. (7.8.1) a (7.8.16) pueden ser escritas como

$$\mathbf{F}(\mathbf{X}) = \mathbf{0} \quad (7.13)$$

donde $\mathbf{F}(\mathbf{X})$ es un vector de dimensión $5 \cdot NC + NR + 10$ cuyas componentes son las funciones de las Ecs. (7.8.1) a (7.8.16).

Las Ecs. (7.8.1), (7.8.2) y (7.8.3) establecen que la presión de la fase ‘x’, la presión de la fase ‘y’ y la presión de la fase ‘w’ deben ser iguales a la presión P del sistema. La función h_{pVT} impone cómo se relaciona la presión absoluta con la temperatura absoluta, el volumen molar y la composición de una dada fase y en este trabajo está dada por una ecuación de estado cúbica acoplada a reglas de mezclado cuadráticas o cúbicas apropiadas. Las Ecs. (7.8.4) y (7.8.5) imponen la condición de isofugacidad entre las fases ‘x’, ‘y’, ‘w’ en equilibrio. $\hat{f}_i(T, \mathbf{x}, \tilde{v}_x)$ es la fugacidad del i -ésimo componente en la fase ‘x’ ($i = 1, \dots, NC$), $\hat{f}_i(T, \mathbf{y}, \tilde{v}_y)$ es la fugacidad del i -ésimo componente en la fase ‘y’ ($i = 1, \dots, NC$) y $\hat{f}_i(T, \mathbf{w}, \tilde{v}_w)$ es la fugacidad del i -ésimo componente en la fase ‘w’ ($i = 1, \dots, NC$). Las expresiones de las fugacidades de los componentes ($\hat{f}_i, i = 1, \dots, NC$) están impuestas por la función h_{pVT} a través de la termodinámica exacta. Las Ecs. (7.8.6) son las restricciones de conservación de masa en el sistema heterogéneo, mientras que las Ecs. (7.8.7), (7.8.8) y (7.8.9) imponen que la sumatoria de las fracciones molares de los componentes en cada fases (‘x’, ‘y’ y ‘w’) sea igual a la unidad. Las Ecs. (7.8.10) establecen que cada fracción molar global inicial, z_i^0 , es igual a un parámetro especificado, $z_{i,SPEC}^0$ impuesto por el usuario. Es decir, las Ecs. (7.8.10) implican la especificación de la composición molar global inicial en un valor deseado. Las Ecs. (7.8.11) son las restricciones estequiométricas expresadas en términos de los grados de avance de las reacciones químicas involucradas. Las Ecs. (7.8.12) son las NR condiciones de equilibrio químico planteadas para la fase ‘y’ (la selección de la fase es arbitraria). $\mu_i(T, \mathbf{y}, \tilde{v}_y)$ es el potencial químico del i -ésimo componente en la fase ‘y’. La Ec. (7.8.13) es la definición de la

conversión global del componente ‘ q ’, seleccionado previamente por el usuario, expresada en términos de los grados de avance relativo al número de moles total inicial de las NR reacciones químicas que ocurren en el sistema. La Ec. (7.8.14) es la relación entre el volumen másico del sistema y los volúmenes molares de las fases ‘ x ’, ‘ y ’ y ‘ w ’. Hasta esta instancia del análisis se tienen $5 \cdot NC + NR + 8$ ecuaciones, mientras que el número de variables involucradas en las mismas es $5 \cdot NC + NR + 10$. Esto significa que el número de grados de libertad del sistema de Ecs. (7.8.1) a (7.8.14) es dos (lo cual es consistente con el teorema de Duhén). Es decir, si se quiere calcular un punto de equilibrio trifásico reactivo a composición global inicial especificada, se deben especificar dos variables más. Para consumir estos dos grados de libertad se incorporan al set de Ecs. (7.8.1) a (7.8.14) las Ecs. (7.8.15) y (7.8.16). En la Ec. (7.8.15), la función $\eta_{CUT}(\mathbf{X})$ se formula mediante la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \eta_{CUT}(\mathbf{X}) = & \sum_{i=1}^{i=NC} K_{x_i} \cdot x_i + \sum_{i=1}^{i=NC} K_{y_i} \cdot y_i + \sum_{i=1}^{i=NC} K_{w_i} \cdot w_i + \sum_{i=1}^{i=NC} K_{z_i} \cdot z_i + K_T \\ & \cdot T + K_P \cdot P + K_{\tilde{v}_x} \cdot \tilde{v}_x + K_{\tilde{v}_y} \cdot \tilde{v}_y + K_{\tilde{v}_w} \cdot \tilde{v}_w + K_{\Phi_x} \cdot \Phi_x \\ & + K_{\Phi_y} \cdot \Phi_y + K_{\Phi_w} \cdot \Phi_w + \sum_{i=1}^{i=NR} K_{\xi^*_j} \cdot \xi^*_j + K_{\chi_q} \cdot \chi_q + K_{v_m} \\ & \cdot v_m \end{aligned} \quad (7.14)$$

donde $i = 1, NC, j = 1, NR, K_l \in \{0,1\} \forall l$ y $\sum K_l = 1$. La variable K_l es de tipo binario y cuando una de ellas toma el valor de la unidad, las restantes toman el valor cero. Esto implica que la función $\eta_{CUT}(\mathbf{X})$ es igual a una única variable del vector \mathbf{X} de la Ec. (7.12). Por otro lado, S_{CUT} es el valor que se especifica para la variable de la función $\eta_{CUT}(\mathbf{X})$. Cuando se utiliza un método de continuación numérica para el cómputo de una curva de equilibrio trifásico reactivo a composición global inicial especificada la variable

especificada a través de la función $\eta_{CUT}(\mathbf{X})$ y del valor de S_{CUT} se mantiene constante a lo largo de todo el cálculo.

La Ec. (7.8.16) es la ecuación de especificación y su incorporación es necesaria para el funcionamiento del método de continuación numérica utilizado para el cómputo de una dada curva de equilibrio trifásico reactivo. $g_{spec}(\mathbf{X})$ en la Ec. (7.8.16) es la función de especificación y está dada por

$$\begin{aligned}
g_{spec}(\mathbf{X}) = & \sum_{i=1}^{i=NC} K'_{x_i} \cdot x_i + \sum_{i=1}^{i=NC} K'_{y_i} \cdot y_i + \sum_{i=1}^{i=NC} K'_{w_i} \cdot w_i + \sum_{i=1}^{i=NC} K'_{z_i} \cdot z_i \\
& + K'_T \cdot T + K'_P \cdot P + K'_{\tilde{v}_x} \cdot \tilde{v}_x + K'_{\tilde{v}_y} \cdot \tilde{v}_y + K'_{\tilde{v}_w} \cdot \tilde{v}_w + K'_{\Phi_x} \\
& \cdot \Phi_x + K'_{\Phi_y} \cdot \Phi_y + K'_{\Phi_w} \cdot \Phi_w + \sum_{j=1}^{j=NR} K'_{\xi^*_j} \cdot \xi^*_j + K'_{\chi_q} \cdot \chi_q \\
& + K'_{v_m} \cdot v_m
\end{aligned} \tag{7.15}$$

donde $i = 1, NC, j = 1, NR, K'_l \in \{0,1\} \forall l$ y $\sum K'_l = 1$. La variable K'_l es de tipo binario y cuando una de ellas toma el valor de uno las restantes adoptan el valor cero. S_{SPEC} en la Ec. (7.8.16) es el valor numérico que adoptará la variable a ser especificada. Notar que si K_l , entonces, $K'_l = 0$, y viceversa.

Cuando se calcula una línea de equilibrio trifásico reactivo a composición global inicial especificada, y a cualquier otra variable especificada a través de la Ec. (7.8.15), por ejemplo, conversión global de un dado componente, la función $g_{spec}(\mathbf{X})$ puede variar punto a punto a lo largo de la línea según lo determine el MCN empleado.

El sistema de Ecs. (7.13) se resuelve utilizando un método de Newton-Raphson con las derivadas parciales del jacobiano determinadas analíticamente. Estas derivadas parciales fueron verificadas numéricamente utilizando el método de diferencias finitas centrales.

7.3.2. Cálculo de un punto de una envolvente trifásica reactiva

El cálculo de un punto de una envolvente trifásica reactiva implica especificar la fracción molar de una de las tres fases del punto trifásico reactivo como igual a cero. Para esto, la ecuación $\eta_{CUT}(\mathbf{X})$ del sistema de ecuaciones (7.13) se reduce a $\eta_{CUT}(\mathbf{X}) = \Phi_y$ y el valor numérico del parámetro S_{CUT} de la ecuación de la Ec. (7.8.15) se fija en cero. De esta manera, la Ec. (7.8.15) queda expresada como

$$F_{5 \cdot NC + NR + 9} = \Phi_y = 0 \quad (7.16)$$

La elección de la fase 'y' es arbitraria y la misma resulta ser la incipiente dado que $\Phi_y = 0$.

7.3.3. Determinación de un primer punto convergido de una envolvente trifásica reactiva.

Como el sistema de ecuaciones (7.13) se resuelve utilizando un método de Newton multivariable, se debe contar con una muy buena inicialización. Las estrategias empleadas para obtener tal punto inicial son las mismas que las utilizadas para determinar un primer punto convergido de una R-3PL presentadas en la sección 7.2.1.

7.3.4. Cómputo de un segmento de envolvente trifásica reactiva

Una vez que se dispone de un primer punto convergido de un segmento de una R-3PE a composición global inicial especificada, se utiliza un MCN para computar los demás puntos de tal segmento de manera automatizada y en una única corrida. El cálculo del segmento finaliza cuando ocurre alguna de las siguientes situaciones:

- a) Se alcanza un valor de temperatura (o de presión) previamente especificado por el usuario. Por ejemplo, una temperatura mínima de 100 K.

- b) A medida que se evoluciona en el cálculo del segmento de la R3PE se detecta que dos fracciones molares de fase se hacen cero. Esto implica que se alcanzó un punto de doble saturación reactivo.
- c) Dos de las tres fases en equilibrio químico y de fases simultáneo se vuelven críticas; es decir, se alcanza un punto crítico reactivo terminal en que una fase crítica coexiste con una fase no crítica.

En un punto de doble saturación reactivo finalizan dos segmentos de R-3PEs. O, dicho de otra manera, en un punto de doble saturación reactivo correspondiente a una dada R-PE a composición global inicial especificada se originan dos segmentos de R-3PE para la misma composición global inicial especificada.

En la Fig. L.4 del Apéndice L se muestra un diagrama de flujo del algoritmo descrito previamente para el cómputo de segmentos de R-3PE a composición global inicial especificada

7.4. Resultados y discusión

Esta sección se divide en dos subsecciones. En la primera de ellas se presentan resultados de la aplicación de la metodología propuesta para el cálculo de curvas trifásicas reactivas completas, mientras que en la segunda se describen los resultados obtenidos al aplicar la metodología desarrollada para el cómputo de envolventes trifásicas reactivas a composición global inicial especificada.

7.4.1. Resultados correspondientes al cálculo de curvas trifásicas reactivas

En esta sección se presenta y analiza la curva trifásica reactiva obtenida al aplicar la metodología propuesta al estudio del sistema ternario reactivo i-butano (1) + n-butano (2) + N₂ (3). La reacción de isomerización de i-butano (i-C₄) a n-butano (n-C₄) en ausencia de inertes fue estudiada en el Capítulo 5 de esta tesis. En el análisis del presente

capítulo se tiene en cuenta la reacción de isomerización en presencia de un compuesto inerte que es el N_2 . El comportamiento volumétrico y de fases de este sistema reactivo fue modelado a través de la ecuación de estado SRK acoplada a reglas de mezclado cuadráticas y parámetros de interacción nulos. Las capacidades caloríficas en estado de gas ideal y las propiedades estándar a 298 K de cada compuesto se obtuvieron de la referencia [36]. Este sistema reactivo contiene tres componentes y en él se lleva a cabo una única reacción química. Para el caso de un equilibrio trifásico reactivo ternario, el número de grados de libertad, de acuerdo a la regla de las fases de Gibbs para sistemas reactivos, es uno. Por consiguiente, si se encuentra un punto de equilibrio trifásico reactivo para la reacción de isomerización de i-C4 a n-C4 en presencia de N_2 entonces será posible calcular una R-3PL completa. Para obtener un punto de equilibrio trifásico reactivo para este sistema ternario reactivo, se siguió la metodología descrita en la sección 7.2.1.1. La Fig. 7.1 muestra dos segmentos de R-PE computados para el sistema reactivo i-butano (1) + n-butano (2) + N_2 (3), (siendo N_2 un compuesto inerte) para $z_1^0 = 0.20$, $z_2^0 = 0.40$ y $z_3^0 = 0.40$. En la Fig. 7.1, la curva azul es una curva de puntos de burbuja reactivos cuyo cálculo fue comenzado a bajas temperaturas y presiones. La curva roja, en cambio, también mostrada en la Fig. 7.1, es una curva de saturación reactiva cuyo cómputo fue comenzado en un punto de rocío reactivo a bajas temperaturas y presiones. El punto indicado con \blacktriangle y etiquetado como γ en la Fig. 7.1 es un punto de ETR, más precisamente, un punto de doble saturación para la composición global inicial $z_1^0 = 0.20$, $z_2^0 = 0.40$ y $z_3^0 = 0.40$. El punto γ es un excelente punto inicial para el cómputo de la R-3PL completa del sistema reactivo i-butano (1) + n-butano (2) + N_2 (3). Las curvas de guiones roja y azul corresponden a segmentos inestables de las curvas de saturación reactivas.

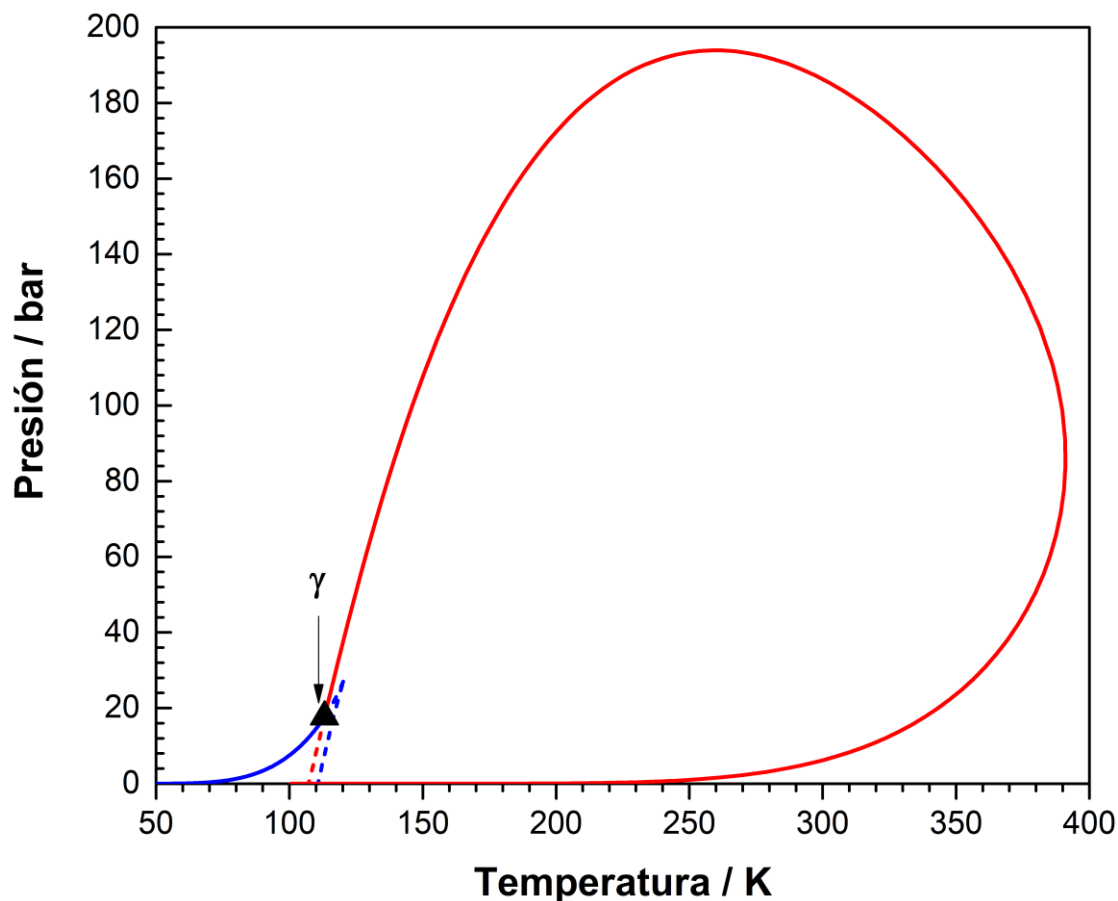


Figura 7.1. Proyección presión – temperatura de segmentos de R-PE calculados para el sistema reactivo ternario i-butano (1) + n-butano (2) + N₂ (3) (N₂ es un compuesto inerte) con composición molar global inicial $z_1^0 = 0.20$, $z_2^0 = 0.40$ y $z_3^0 = 0.40$. Curva roja: curva de puntos de rocío o burbuja reactivos (LV). Curva azul: curva de puntos de burbuja reactivos (LV). ▲: punto de doble saturación reactivo. Modelo: SRK con parámetros de interacción $k_{ij} = 0.0$.

La Fig. 7.2 muestra la proyección presión – temperatura de la R-3PL computada para el sistema reactivo i-butano (1) + n-butano (2) + N₂ (3) en donde el N₂ es un inerte. Los puntos A, B, C y D mostrados en la Fig. 7.2 son utilizados como referencia y sus coordenadas fueron reportadas en la Tabla 7.1. Estos puntos son los mismos que los mostrados en las Figs. 7.2 a 7.6. La presión de la R-3PL crece monótonicamente con la temperatura y se extiende desde bajas temperaturas y presiones hasta el punto Δ que es un punto crítico reactivo terminal (R-CEP) en que una fase crítica se encuentra en equilibrio de fases y reactivo con una fase no crítica.

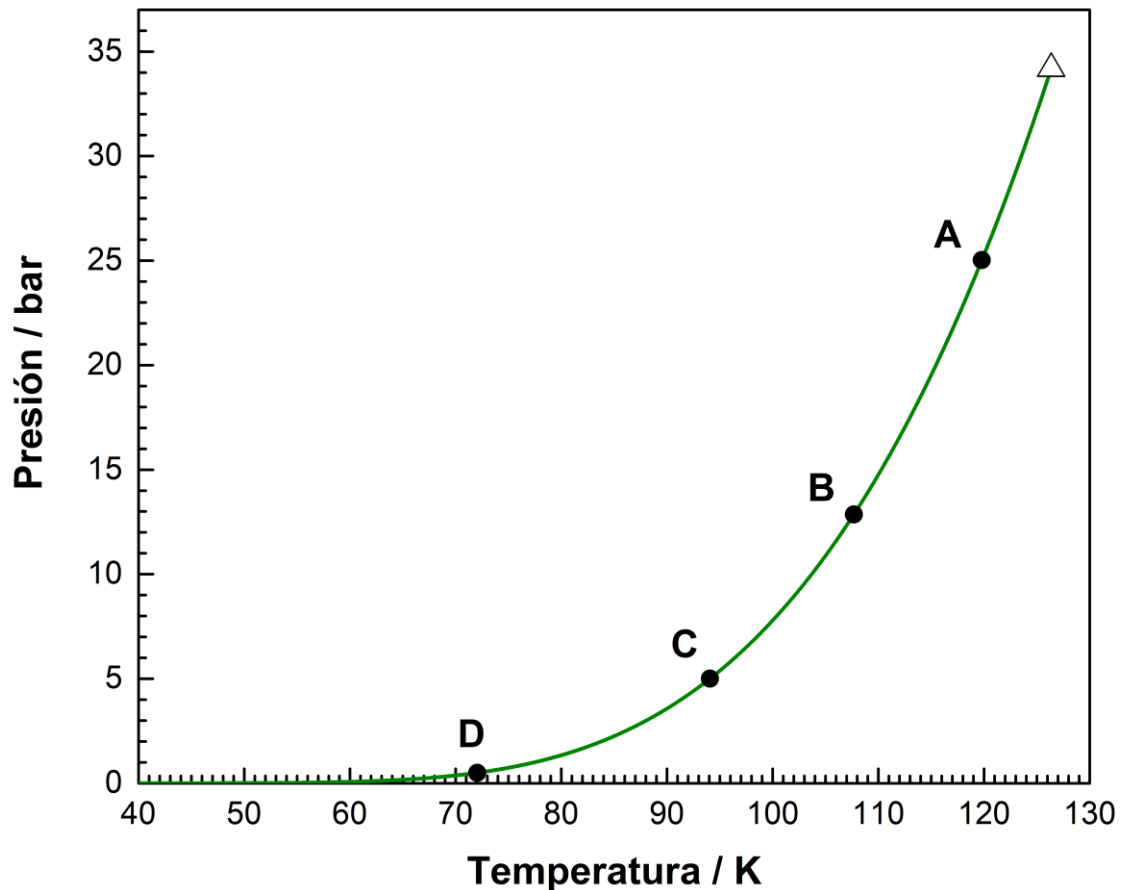


Figura 7.2. Proyección presión – temperatura de la curva trifásica reactiva computada para el sistema reactivo ternario i-butano (1) + n-butano (2) + N₂ (3). N₂ es un compuesto inerte. Δ: Punto crítico terminal reactivo. Modelo: SRK con parámetros de interacción $k_{ij} = 0.0$. La interferencia de fases sólidas no se ha considerado en estos cálculos.

La Fig. 7.3 muestra la proyección razón {fracción molar de N₂ (3) / fracción molar de i-butano (1)} vs. razón {fracción molar de n-butano (2) / fracción molar de i-butano (1)} para la R-3PL computada para el sistema reactivo i-butano (1) + n-butano (2) + N₂ (3) en donde el N₂ es un inerte. La curva roja en la Fig. 7.3 muestra cómo varía la concentración molar de N₂ relativa a la concentración molar de n-butano en la fase vapor (y_3/y_1) a lo largo de la R-3PL. Esta razón de concentraciones disminuye al aumentar la temperatura hasta que se alcanza el R-CEP. La curva verde representa la variación de la razón fracción molar de N₂ / fracción molar de i-butano para la fase líquida β (w_3/w_1) a lo largo de la R-3PL. Para el rango de temperatura considerado (de 67 K a 126.35 K) el líquido β es el líquido liviano ya que es el más rico en N₂. Finalmente, la curva azul en la

Fig. 7.3 muestra cómo varía la razón fracción molar de N_2 / fracción molar de i-butano para la fase líquido α (x_3/x_1) a lo largo de la R-3PL. El líquido α es el líquido más pobre en N_2 por lo que es el líquido pesado. Es importante destacar que en cada punto de las curvas mostradas en la Fig. 7.3, la temperatura y la presión son distintas. Las líneas de pequeños que forman un triángulo cuyos vértices se etiquetan con una misma letra, por ejemplo, DDD, son 'tie-lines' e indican las composiciones de las tres fases que se encuentran en equilibrio en un dado punto de la R-3PL. Además, los vértices de un dado triángulo se encuentran a una misma temperatura y a una misma presión. En la Fig. 7.3 se aprecia que w_3/w_1 y y_3/y_1 tienden al mismo valor al aumentar la temperatura, tal como sucede para w_2/w_1 y y_2/y_1 y esto se debe a que la fase vapor y la fase líquida liviana (L_β) se vuelven críticas en el R-CEP indicado con Δ en la Fig. 7.2. Notar que las temperaturas y presiones de los puntos A, B, C y D de la Fig. 7.3 se leen en la Fig. 7.2.

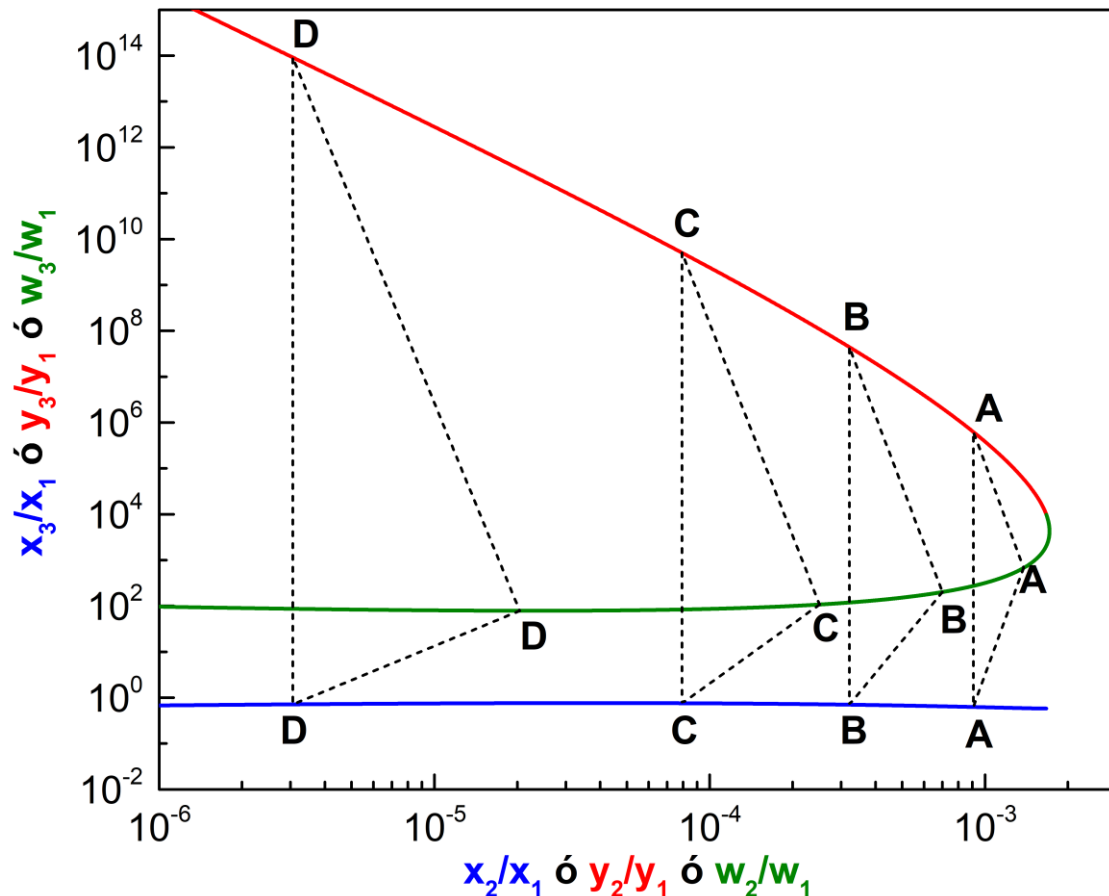


Figura 7.3. Proyección razón {fracción molar de N₂ (3) / fracción molar de i-C4 (1)} vs. razón {fracción molar de n-C4 (2) / fracción molar de i-C4 (1)} para la R-3PL de la Fig. 7.2. Curva roja sólida: fase vapor (V). Curva sólida verde: líquido β. Curva sólida azul: líquido α. -----: “tie lines”. y_i , w_i ó x_i : fracción molar del componente i en las fases vapor, líquido β ó líquido α, respectivamente. Rango de temperatura: 67 K a 126.35 K. Modelo: SRK con parámetros de interacción $k_{ij} = 0.0$.

La Fig. 7.4 muestra la proyección presión – densidad másica de la R-3PL computada para el sistema reactivo i-butano (1) + n-butano (2) + N₂ (3) en donde el N₂ es un inerte. En esta figura, las curvas roja, azul y verde corresponden a las fases vapor (V), líquido α y líquido β, respectivamente. Cuando la presión tiende a la presión máxima de la R-3PL (Fig. 7.2), las densidades másicas de las fases vapor y líquido β tienden a un mismo valor (R-CEP). También, se observa en la Fig. 7.4 que para valores de presión inferiores a 5 bar (punto C, Fig. 7.2; línea horizontal de guiones CC, Fig. 7.4), el líquido α pasa a ser el líquido liviano pues su densidad másica se vuelve menor que la del líquido

β . En cambio, para presiones mayores a 5 bar, el líquido α es el líquido pesado, ya que su densidad másica resulta ser mayor que la del líquido β . El punto C de la Fig. 7.2, es entonces un punto barotrópico reactivo debido a que las densidades másicas de las fases líquido α y líquido β son iguales.

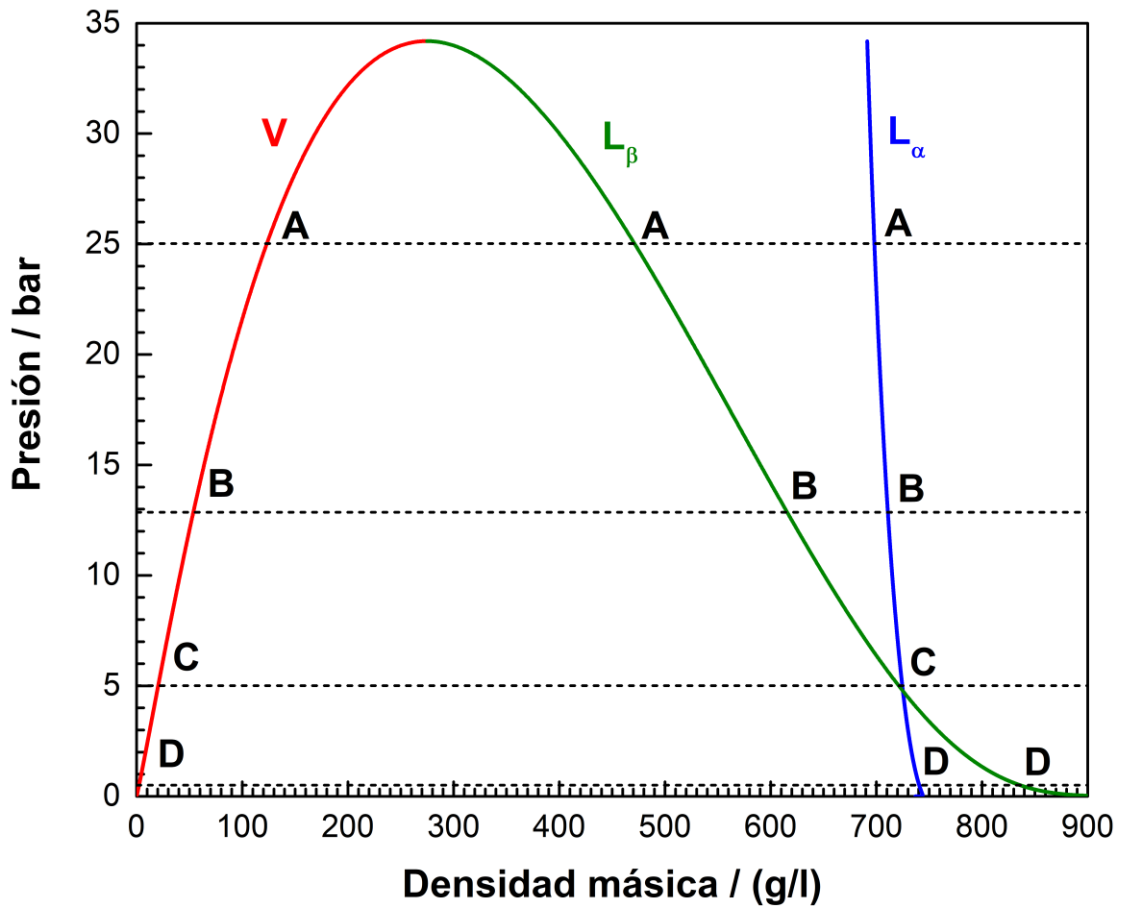


Figura 7.4. Proyección presión - densidad másica de la R-3PL calculada para el sistema reactivo ternario i-butano (1) + n-butano (2) + N_2 (3). N_2 es un compuesto inerte. Curva sólida roja: fase vapor. Curva sólida verde: líquido β . Curva sólida azul: líquido α . Modelo: SRK con parámetros de interacción $k_{ij} = 0.0$.

La Fig. 7.5 muestra la constante de equilibrio (K_{eq}) en función de la temperatura para la reacción n-butano (2) \leftrightarrow i-butano (1). La K_{eq} disminuye monótonicamente con la temperatura. Al igual que se indicó en el Capítulo 5, la reacción de isomerización n-butano \leftrightarrow i-butano es exotérmica, por lo que un aumento en la temperatura produce un

desplazamiento del equilibrio hacia los reactivos. Altas temperaturas favorecen la formación de n-butano mientras que bajas temperaturas favorecen la formación de i-butano.

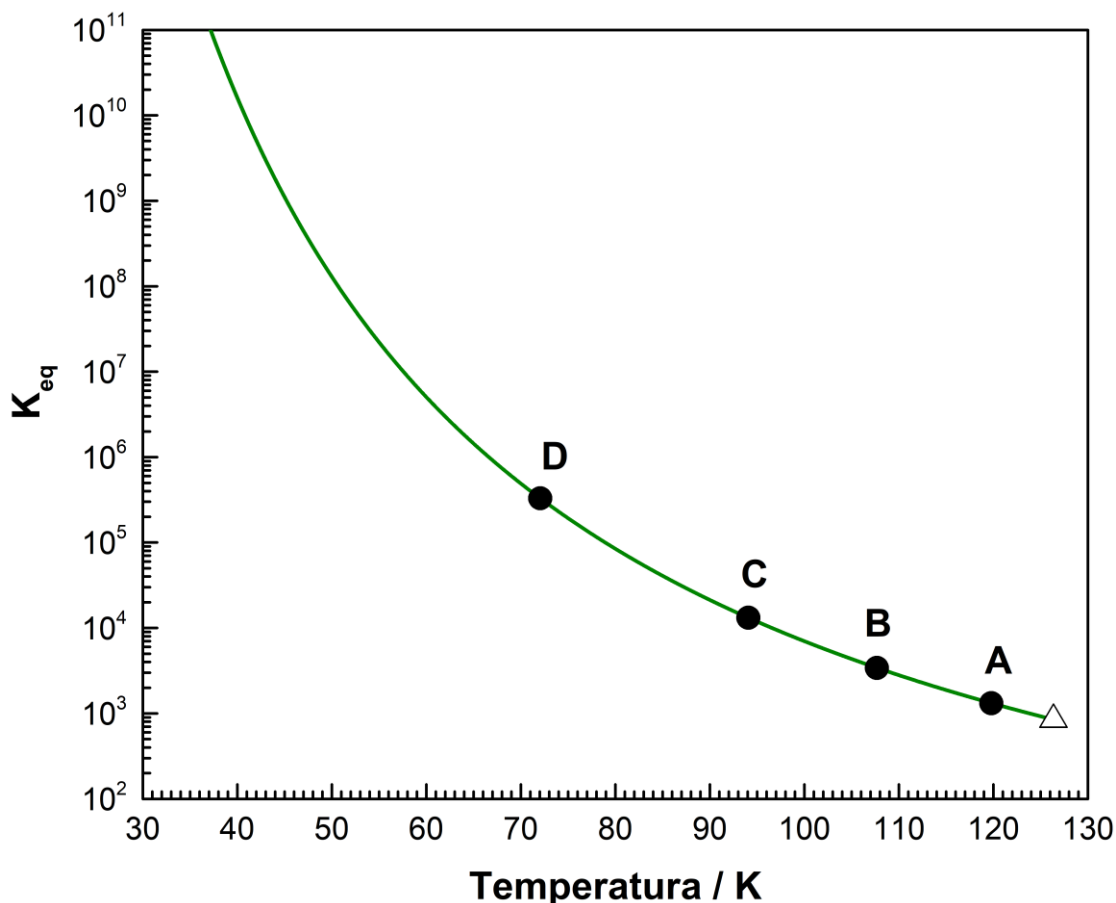


Figura 7.5. Constante de equilibrio (K_{eq}) en función de la temperatura para la reacción n-butano (2) \leftrightarrow i-butano (1). Se indican los puntos correspondientes a las temperaturas de los puntos A a D de la Fig. 7.2.

La Fig. 7.6 es un diagrama presión – temperatura en donde se muestra la curva de presión de vapor del N_2 , la curva de equilibrio líquido – vapor calculada para el sistema binario reactivo i-butano + n-butano (reacción: n-butano \leftrightarrow i-butano, Capítulo 5) y la R-3PL computada para el sistema reactivo i-butano + n-butano + N_2 en donde el N_2 es un inerte. El agregado de una cantidad conveniente de i-butano o n-butano o de una mezcla de ambos al N_2 en equilibrio líquido-vapor produce un equilibrio trifásico reactivo con dos fases que son prácticamente N_2 (vapor y líquido β) y una tercera fase líquido α que tendrá cantidades comparables de i-butano y N_2 y una pequeña cantidad despreciable de

n-butano (ver Fig. 7.3). La presencia de una fase líquida y de otra fase vapor, ambas con N_2 prácticamente puro, es la razón de que la presión de vapor del N_2 sea prácticamente idéntica a la del equilibrio trifásico reactivo (en la Fig. 7.6 la curva de presión de equilibrio líquido-vapor del N_2 y la R-3PL están casi superpuestas).

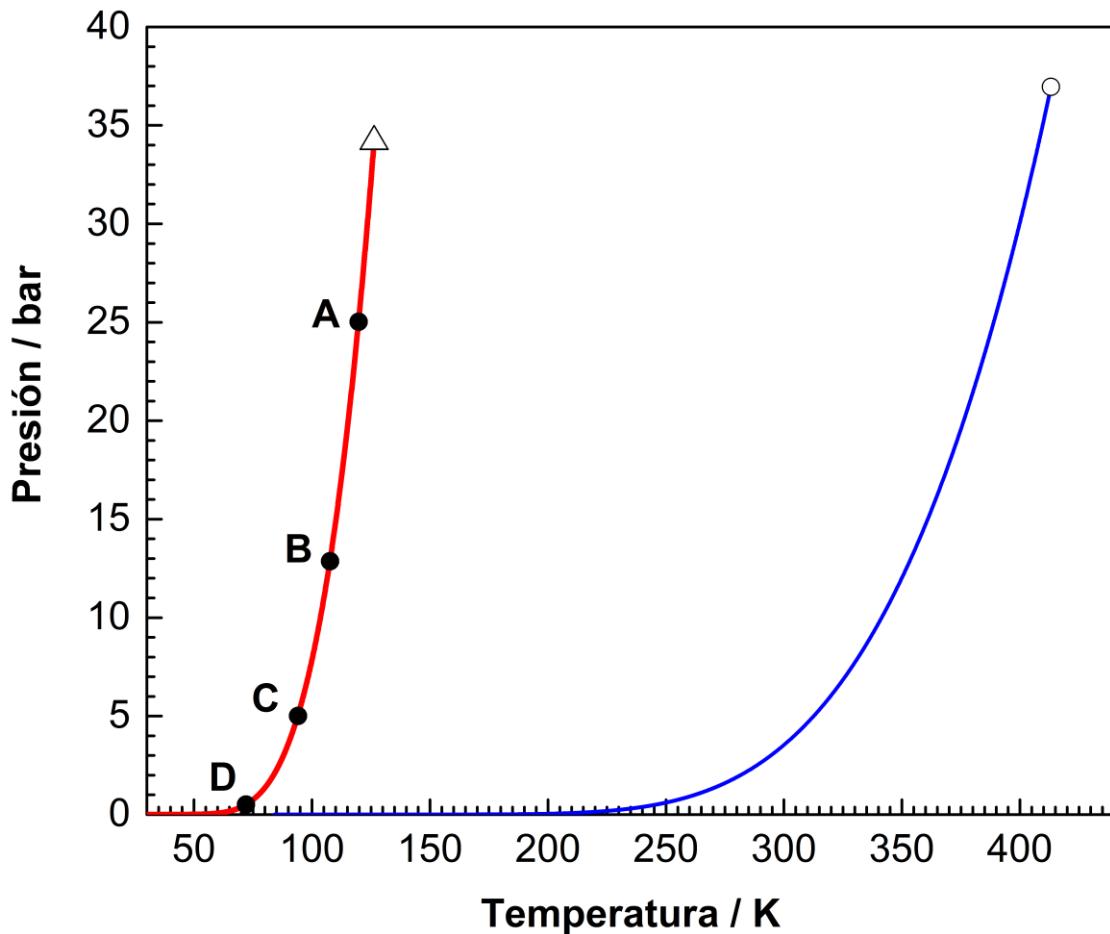


Figura 7.6. Proyección presión - temperatura. Curva azul: curva de equilibrio líquido-vapor reactivo calculada para el sistema binario i-butano (1) + n-butano (2) [única reacción i-butano (1) \leftrightarrow n-butano (2)]. Curva roja: curva de presión de equilibrio líquido-vapor computada para el N_2 puro la cual se superpone a la R-3PL computada para el sistema reactivo ternario i-butano (1) + n-butano (2) + N_2 (3) siendo el N_2 un compuesto inerte. Modelo: SRK con parámetros de interacción $k_{ij} = 0.0$.

La Fig. 7.7 muestra la proyección temperatura – fracción molar de fase que es el resultado de aplicar a cada punto de la R-3PL computada para el sistema reactivo i-butano (1) + n-butano (2) + N_2 (3), el test de compatibilidad propuesto en la sección 7.2.3, para $z_1^0 = 0.20$, $z_2^0 = 0.40$ y $z_3^0 = 0.40$ y para el par de fases $L_\beta V$ ($\Phi_{L_\alpha} = 0$). Para una

determinada temperatura T es posible leer dos valores de fracción molar de fase Φ_i que corresponden en principio a posibles R-C Φ 2PLs que alcanzan la, o se inician en la R-3PL a la temperatura T . En la Fig. 7.7 se observa que el valor de Φ_V calculado es siempre mayor que uno a lo largo de toda la R-3PL mientras que el valor de Φ_{L_β} es siempre menor que cero (negativo) también a lo largo de toda la R-3PL. Esto implica que no existe ninguna R-C Φ 2PL del tipo $L_\beta V$ que comienza o termina en la R-3PL para la composición molar global inicial $z_1^0 = 0.20$, $z_2^0 = 0.40$ y $z_3^0 = 0.40$.

La Fig. 7.8 es como la Fig. 7.7 pero ahora para el par de fases $L_\alpha V$. Se observa en la Fig. 7.8 que para temperaturas mayores que T_γ o menores que T_δ , Φ_V se encuentra en el rango comprendido entre cero y uno. Para temperaturas comprendidas entre T_δ y T_γ , Φ_V es negativo (segmento de la curva roja no mostrado en la Fig. 7.8). Además, teniendo en cuenta que $\Phi_{L_\alpha} = 1 - \Phi_V$ se puede decir que Φ_{L_α} es mayor que uno para temperaturas comprendidas entre T_δ y T_γ (segmento de la curva azul no mostrado en la Fig. 7.8) y que pertenece al intervalo que va de cero a uno para temperaturas mayores que T_γ o menores que T_δ . Esto significa que para temperaturas mayores que T_γ o menores que T_δ se satisface el principio de conservación de la masa (Φ_V y Φ_{L_α} están en el rango que va de 0 a 1) mientras que para $T_\delta < T < T_\gamma$ es violado.

La Fig. 7.9 es como las Figs. 7.7 y 7.8 pero para el par de fases $L_\alpha L_\beta$. En esta figura se puede apreciar que para temperaturas mayores que T_γ y menores que T_δ , Φ_{L_β} toma valores entre cero y uno. Una situación similar ocurre para Φ_{L_α} ya que $\Phi_{L_\alpha} = 1 - \Phi_{L_\beta}$. En tanto que Φ_{L_β} toma valores negativos en el rango de temperaturas comprendido entre T_δ a T_γ (segmento de la curva marrón que no se muestra en la Fig. 7.9), y en ese mismo rango de temperaturas Φ_{L_α} adopta valores mayores a la unidad (no mostrado en

la Fig. 7.9). Se concluye entonces que para temperaturas mayores que T_γ o menores que T_δ , se satisface el principio de conservación de la materia mientras que es violado en el rango de temperaturas que va desde T_δ a T_γ .

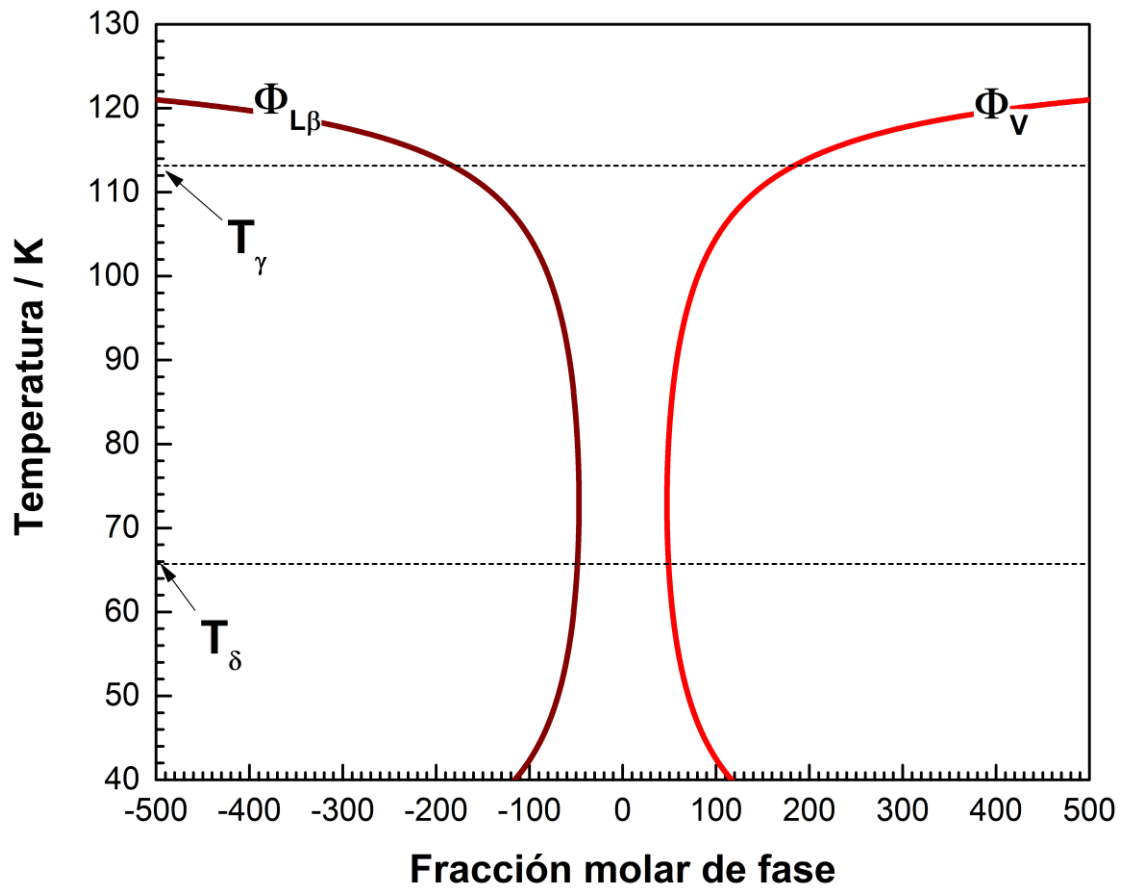


Figura 7.7. Proyección temperatura – fracción molar de fase de la R-3PL computada para el sistema reactivo ternario i-butano (1) + n-butano (2) + N_2 (3) (N_2 un compuesto inerte) con $\Phi_{L\alpha} = 0$ y para $z_1^0 = 0.20$, $z_2^0 = 0.40$ y $z_3^0 = 0.40$. Curva roja: fracción molar de fase vapor. Curva marrón: fracción molar de la fase líquida β . Modelo: SRK con parámetros de interacción $k_{ij} = 0.0$. $NR = 1$. n-butano (2) \leftrightarrow i-butano (1).

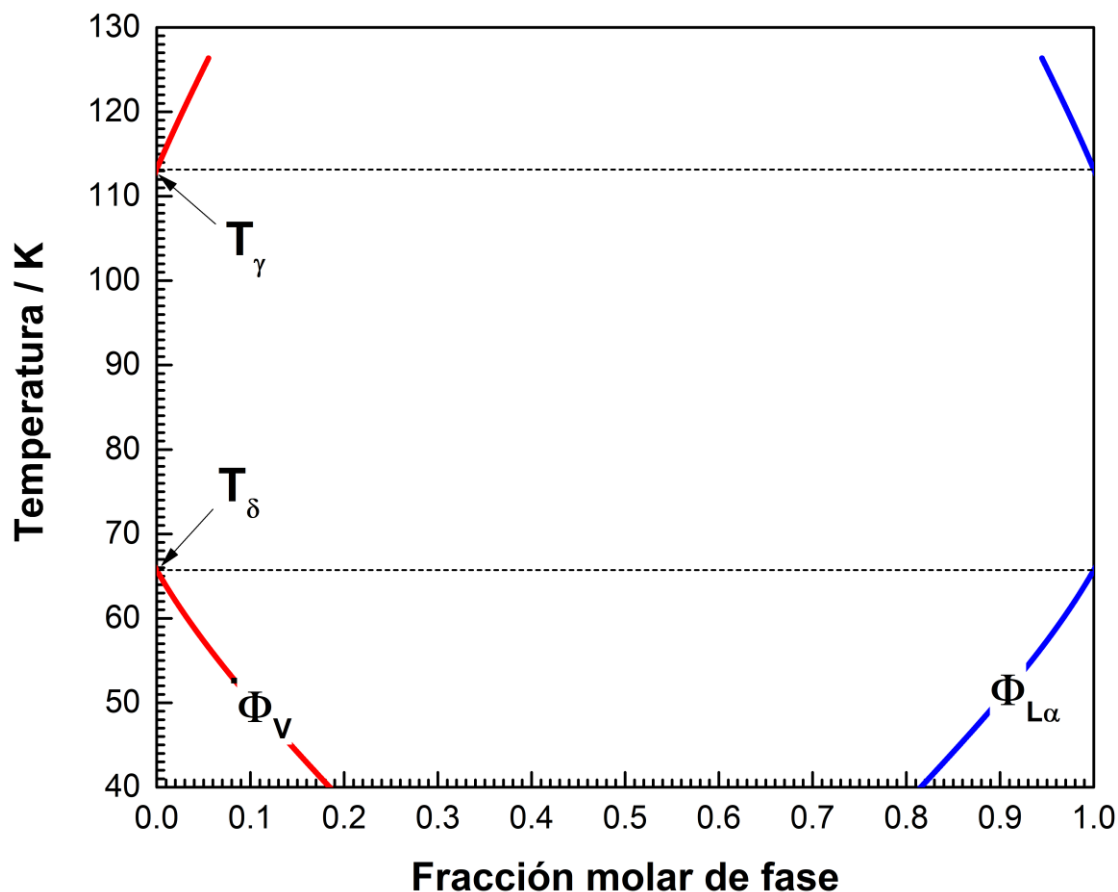


Figura 7.8. Proyección temperatura – fracción molar de fase de la R-3PL computada para el sistema reactivo ternario i-butano (1) + n-butano (2) + N_2 (3) (N_2 es un compuesto inerte) con $\Phi_{L\beta} = 0$ y para $z_1^0 = 0.20$, $z_2^0 = 0.40$ y $z_3^0 = 0.40$. Curva roja: fracción molar de fase vapor. Curva azul: fracción molar de la fase líquida α . Modelo: SRK con parámetros de interacción $k_{ij} = 0.0$. $NR = 1$. n-butano (2) \leftrightarrow i-butano (1).

Si se analizan conjuntamente las Fig. 7.7, 7.8, y 7.9, se puede decir que los pares de fases $L_\alpha V$ (Fig. 7.8) y $L_\alpha L_\beta$ (Fig. 7.9) satisfacen el principio de conservación de la materia para $T > T_\gamma$ y para $T < T_\delta$. Por otro lado, ninguno de los pares de fases posibles ($L_\alpha V$, $L_\beta V$ y $L_\alpha L_\beta$) satisfacen el principio de conservación de la materia en el rango $T_\delta < T < T_\gamma$ lo que implica que el segmento de la R-3PL de la Fig. 7.2 para el cual $T_\delta < T < T_\gamma$ no es compatible con la composición molar global inicial $z_1^0 = 0.20$, $z_2^0 = 0.40$ y $z_3^0 = 0.40$. Por lo tanto, hay dos segmentos de la R-3PL que pertenecen a la región heterogénea asociada a la R-PE de composición molar global inicial $z_1^0 = 0.20$, $z_2^0 = 0.40$ y

$z_3^0 = 0.40$. Uno de tales segmentos se extiende desde el punto γ (Fig. 7.10, color verde) hasta el R-CEP (segmento de alta temperatura, $T > T_\gamma$) mientras que el otro se extiende desde el punto δ hacia bajas temperaturas (segmento de bajas temperaturas, $T_\delta < T$).

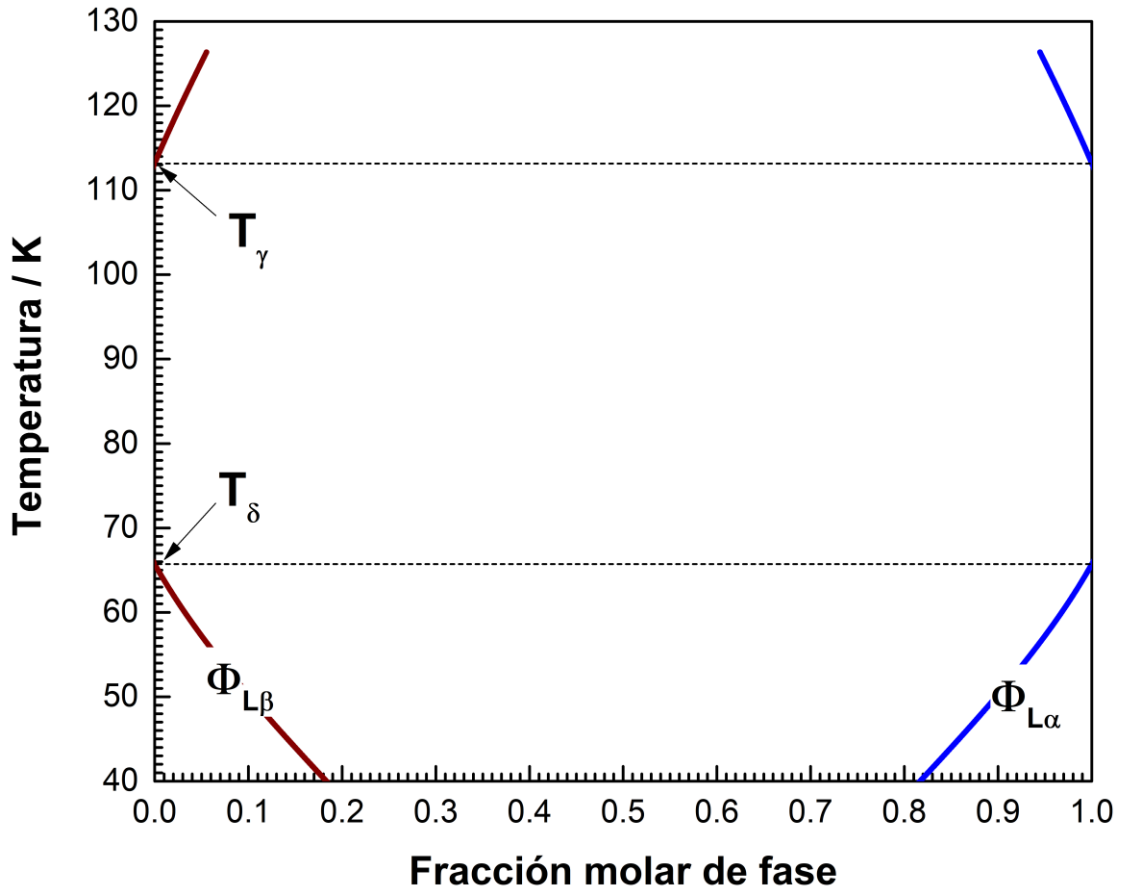


Figura 7.9. Proyección temperatura – fracción molar de fase de la R-3PL computada para el sistema reactivo ternario i-butano (1) + n-butano (2) + N_2 (3) (N_2 es un compuesto inerte) con $\Phi_V = 0$ y para $z_1^0 = 0.20$, $z_2^0 = 0.40$ y $z_3^0 = 0.40$. Curva marrón: fracción molar de la fase líquida β . Curva azul: fracción molar de la fase líquida α . Modelo: SRK con parámetros de interacción $k_{ij} = 0.0$. $NR = 1$. n-butano (2) \leftrightarrow i-butano (1).

Notar que los puntos δ y γ son puntos de doble saturación reactivos y en ambos se verifica que $\Phi_{L\alpha} = 1$, $\Phi_V = 0$ y $\Phi_{L\beta} = 0$ (Figs. 7.8 y 7.9). Es decir, en los puntos δ y γ una fase líquida (L_α) mayoritaria se encuentra en equilibrio con una fase líquida (L_β) y con una fase vapor (V) ambas incipientes.

La Fig. 7.10 muestra la proyección temperatura – presión de la R-PE computada para el sistema reactivo i-butano (1) + n-butano (2) + N₂ (3) en donde el N₂ es un inerte con composición molar global inicial $z_1^0 = 0.20$, $z_2^0 = 0.40$ y $z_3^0 = 0.40$ junto con los segmentos de la R-3PL compatibles con tal composición molar global inicial. En esta figura la curva roja corresponde puntos de rocío o burbuja o de niebla reactivos (R-LV), la curva magenta corresponde a puntos de niebla reactivos (R-LL) y la curva azul corresponde a puntos de burbuja reactivos (R-LV). Se incluyen en Fig. 7.10 los puntos de doble saturación reactivos δ y γ (indicados con \blacktriangle) y el punto crítico terminal reactivo R-CEP (indicado con Δ).

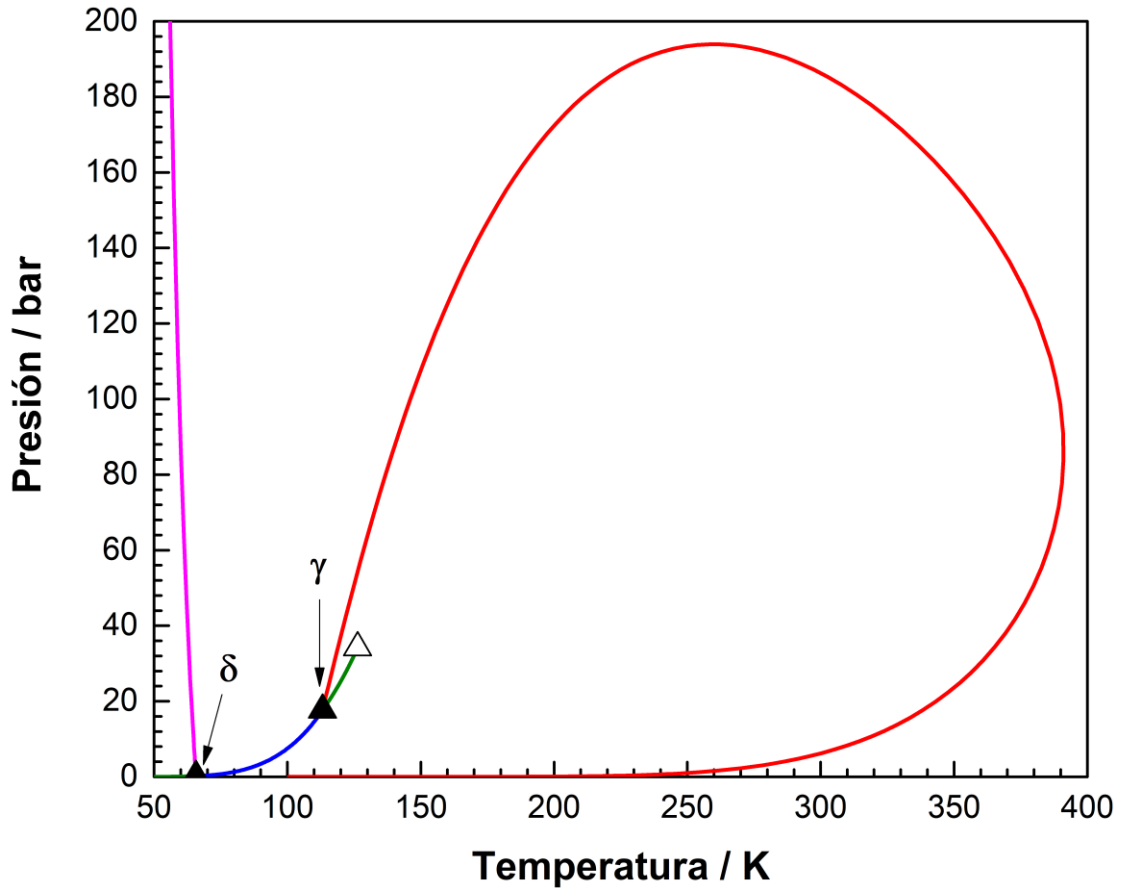


Figura 7.10. Proyección presión – temperatura de la envolvente de fases reactiva computada para el sistema reactivo ternario i-butano (1) + n-butano (2) + N₂ (3) (N₂ es un compuesto inerte) con composición molar global inicial $z_1^0 = 0.20$, $z_2^0 = 0.40$ y $z_3^0 = 0.40$. Curva roja: curva de puntos de rocío o burbuja o de niebla reactivos (LV). Curva azul: curva de puntos de burbuja reactivos (LV). Curva magenta: curva de puntos de niebla reactivos (LL). Curva verde: segmentos de R-3PL compatibles con $z_1^0 = 0.20$, $z_2^0 = 0.40$ y $z_3^0 = 0.40$. ▲: puntos de doble saturación reactivos. Δ: R-CEP. Modelo: SRK con parámetros de interacción $k_{ij} = 0.0$. $NR = 1$. n-butano (2) ↔ i-butano (1).

7.4.2. Resultados obtenidos para el cálculo de envolventes trifásicas reactivas.

Las Figs. 7.11 (a) y (b) muestran la proyección presión – temperatura de la R-3PE (curvas verdes) computada para el sistema de 5 componentes correspondiente a la reacción de esterificación de ácido acético (1) con etanol (2) en presencia de CO₂ (5) actuando como un compuesto inerte [CH_3COOH (1) + C_2H_5OH (2) ↔ $CH_3COOC_2H_5$ (3) + H_2O (4)] para la composición molar global inicial $z_1^0 = z_2^0 = 0.364$, $z_3^0 = z_4^0 = 0.000$, $z_5^0 = 0.272$. Este sistema reactivo fue considerado en la Sección 6.5.2 del Capítulo VI.

Además, la Fig. 7.11 (b) es igual a la Fig. 7.11 (a) con la salvedad de que en la Fig. 7.11 (b), el eje de presión está en escala logarítmica. En las Figs. 7.11 se incluye también la R-PE del sistema reactivo para la composición molar global inicial $z_1^0 = z_2^0 = 0.364$, $z_3^0 = z_4^0 = 0.000$, $z_5^0 = 0.272$. Detalles del cómputo de la misma se dieron en la Sección 7.5.2 del Capítulo VI. También se indicó en dicho capítulo cómo se obtuvieron los puntos de doble saturación, llamados aquí α y β . De cada punto de doble saturación comienzan dos segmentos de R-3PE a composición global inicial especificada, manteniendo en cada uno de ellos la incipencia de fases distintas. Por ejemplo, en el punto α comienza (o termina) un segmento 'a' a lo largo del cual se mantiene la incipencia de la fase vapor (V). Esto implica que a lo largo del segmento 'a' existe un equilibrio entre una fase líquida liviana (L_2) y una fase líquida pesada (L_1) mayoritarias y una fase vapor (V) incipiente, en simultáneo con el equilibrio químico. Tal segmento se extiende indefinidamente hacia bajas temperaturas.

Del punto α también se desprende (o termina) un segmento de R-3PE a lo largo del cual la fase incipiente es el líquido liviano L_2 (segmento 'b' en las Figs. 7.11 (a), (b) y 7.13). En cada punto del segmento de R-3PE 'b' existe entonces un equilibrio entre una fase vapor y una fase líquida pesada (L_1) mayoritarias y una fase líquida liviana (L_2) incipiente, en simultáneo con el equilibrio químico. El segmento 'b' finaliza (o comienza) en el punto β en donde la fase L_1 se vuelve también incipiente. Finalmente, aparte del segmento 'b', en el punto de doble saturación β también comienza (o termina) un segmento de R-3PE a lo largo del cual se mantiene la incipencia de la fase líquida pesada (L_1), segmento etiquetado como 'c' en las Figs. 7.11 (a), (b) y 7.13. A lo largo del segmento 'c' existe un equilibrio entre una fase vapor y una fase líquida liviana L_2 mayoritarias y una fase líquida pesada (L_1) incipiente, en simultáneo con el equilibrio químico. El segmento 'c' se extiende indefinidamente hacia bajas temperaturas y presiones.

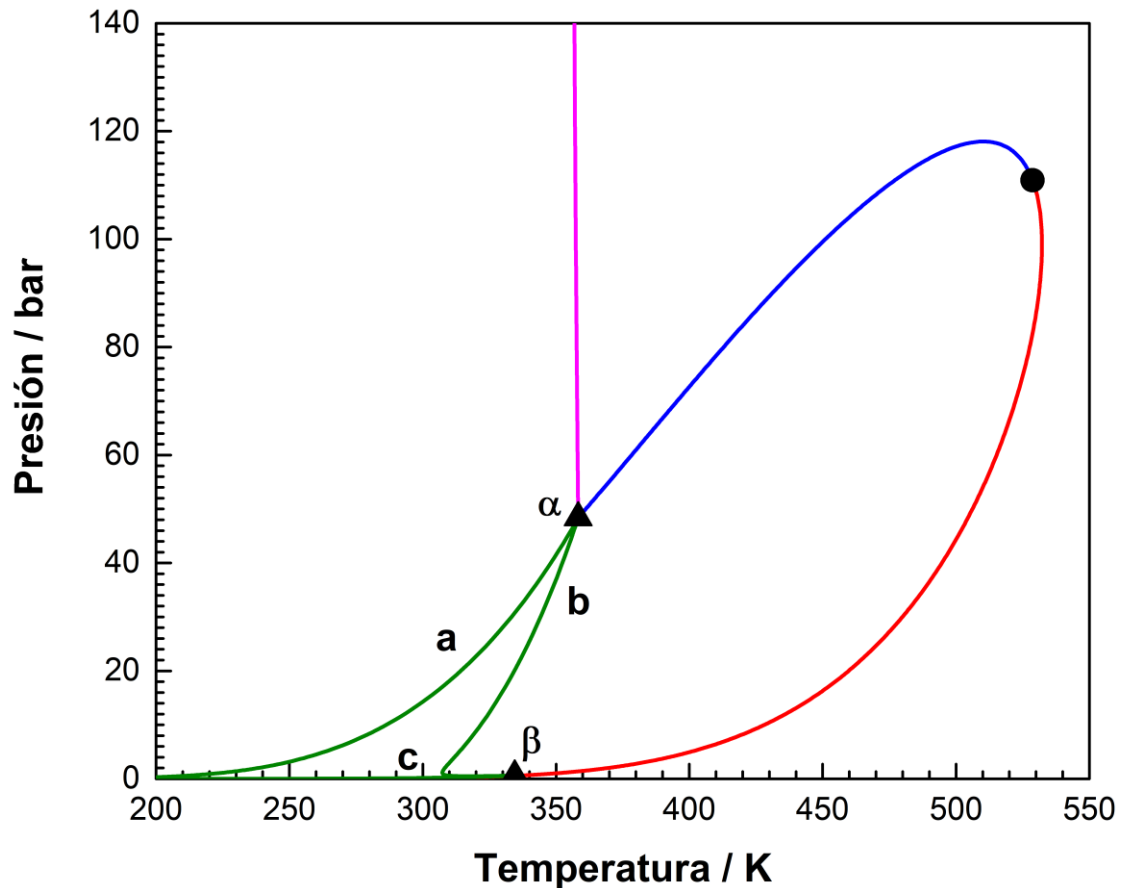


Figura 7.11 (a). Proyección presión – temperatura de la R-PE y de la R-3PE computadas para el sistema reactivo ácido acético (1) + etanol (2) + acetato de etilo (3) + agua (4) + CO₂ (5). Reacción de esterificación de ácido acético (1) con etanol (2) en presencia de CO₂ (5) como inerte. Composición molar global inicial: $z_1^0 = z_2^0 = 0.364$, $z_3^0 = z_4^0 = 0.000$, $z_5^0 = 0.272$. Curva roja: puntos de rocío reactivos. Curva azul: puntos de burbuja reactivos. Curva magenta: puntos de niebla reactivos. Curvas verdes: R-3PE. α y β : puntos de doble saturación reactivos. Modelo: EdE PR con parámetros de interacción de la Tabla 6.4.

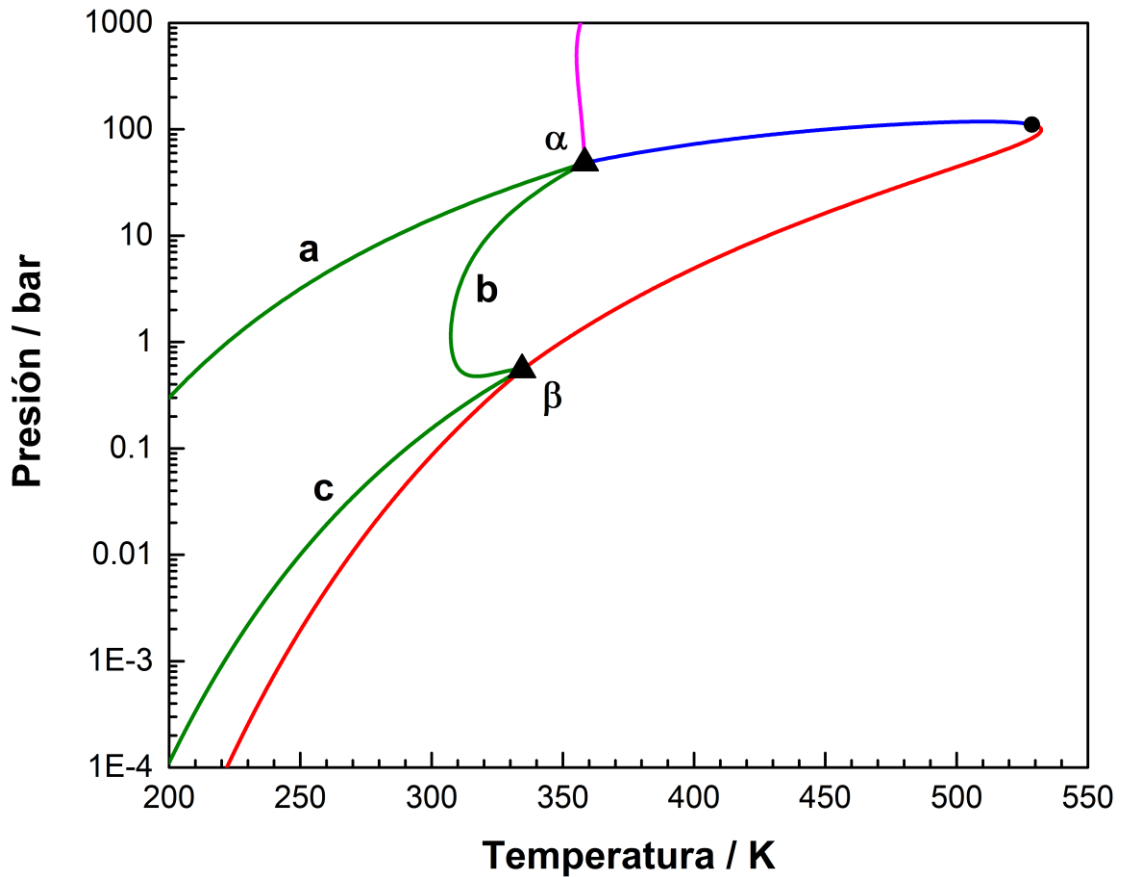


Figura 7.11 (b). Igual a Fig. 7.11 (a) pero con el eje de presión en escala logarítmica.

La Fig. 7.12 es la proyección temperatura – fracción molar de fase de la R-3PE computada para el sistema de 5 componentes correspondiente a la reacción de esterificación de ácido acético (1) con etanol (2), en presencia de CO_2 (5) actuando como un compuesto inerte, para la composición molar global inicial $z_1^0 = z_2^0 = 0.364$, $z_3^0 = z_4^0 = 0.000$, $z_5^0 = 0.272$. En esta Fig. se observa con detalle que a la temperatura T_β (punto de doble saturación β), la fase vapor (mayoritaria) se encuentra en equilibrio con dos líquidos incipientes, L_1 y L_2 , mientras que a la temperatura T_α (punto de doble saturación α), el líquido L_1 (fase mayoritaria) se encuentra en equilibrio con una fase vapor y con una fase líquida L_2 , ambas incipientes.

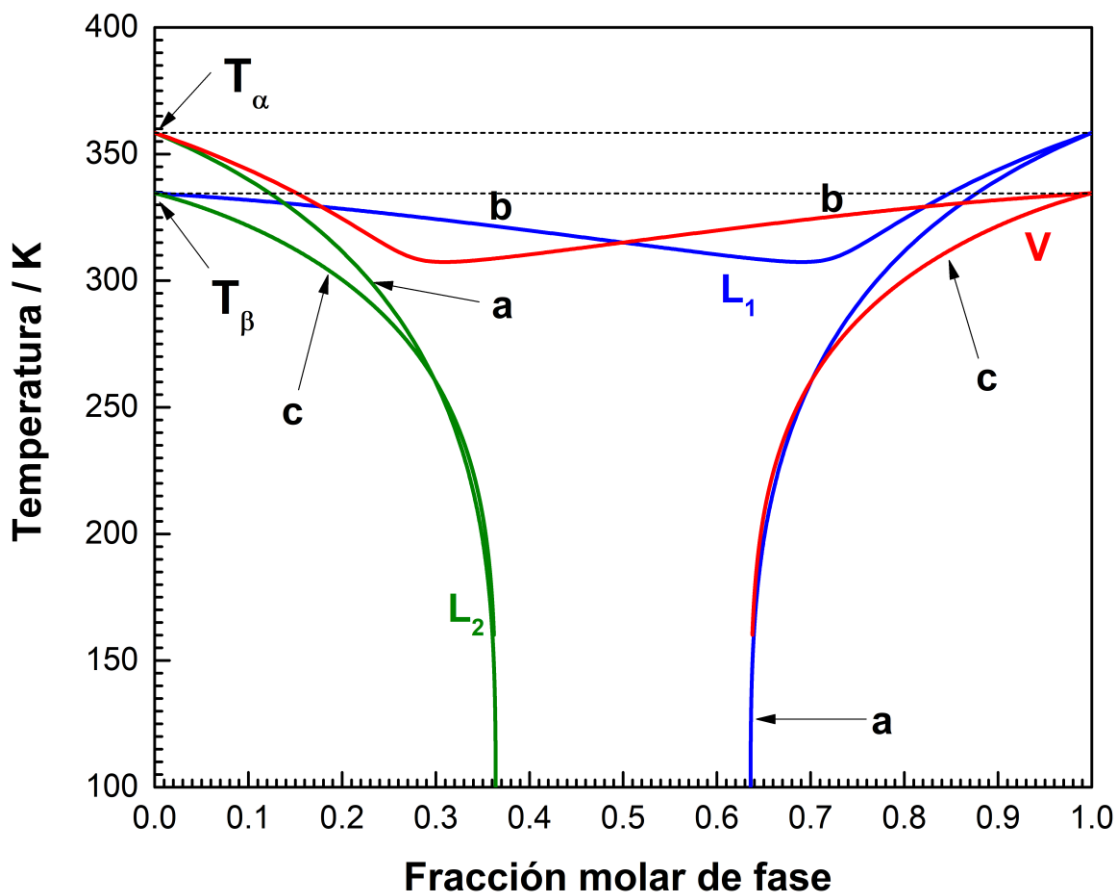


Figura 7.12. Proyección temperatura – fracción molar de fase de la R-3PE computada para el sistema reactivo ácido acético (1) + etanol (2) + acetato de etilo (3) + agua (4) + CO₂ (5). Reacción de esterificación de ácido acético (1) con etanol (2) en presencia de CO₂ (5) como inerte. Composición molar global inicial: $z_1^0 = z_2^0 = 0.364$, $z_3^0 = z_4^0 = 0.000$, $z_5^0 = 0.272$. Curva roja: fase vapor. Curva verde: fase líquida más liviana. Curva azul: fase líquida más pesada. Modelo: EdE PR con parámetros de interacción de la Tabla 6.4.

La Fig. 7.13 muestra la proyección temperatura – densidad molar de la R-3PE computada para el sistema de 5 componentes correspondiente a la reacción de esterificación de ácido acético (1) con etanol (2), en presencia de CO₂ (5) actuando como un compuesto inerte, para la composición molar global inicial $z_1^0 = z_2^0 = 0.364$, $z_3^0 = z_4^0 = 0.000$, $z_5^0 = 0.272$. Se observa en la Fig. 7.13 que no existe ningún punto crítico a lo largo de R-3PE ya que, para ninguna condición, la densidad de una dada fase se iguala a la de otra.

En cuanto a las situaciones físicas en la Fig. 7.11 (b), se tiene lo siguiente: [1] equilibrio líquido-vapor entre las curvas roja, azul y verde 'b', [2] líquido-líquido entre las curvas magenta y verde 'a', [3] líquido-líquido-vapor entre las curvas 'a', 'b' y 'c' y [4] líquido-vapor entre las curvas roja y verde 'c'.

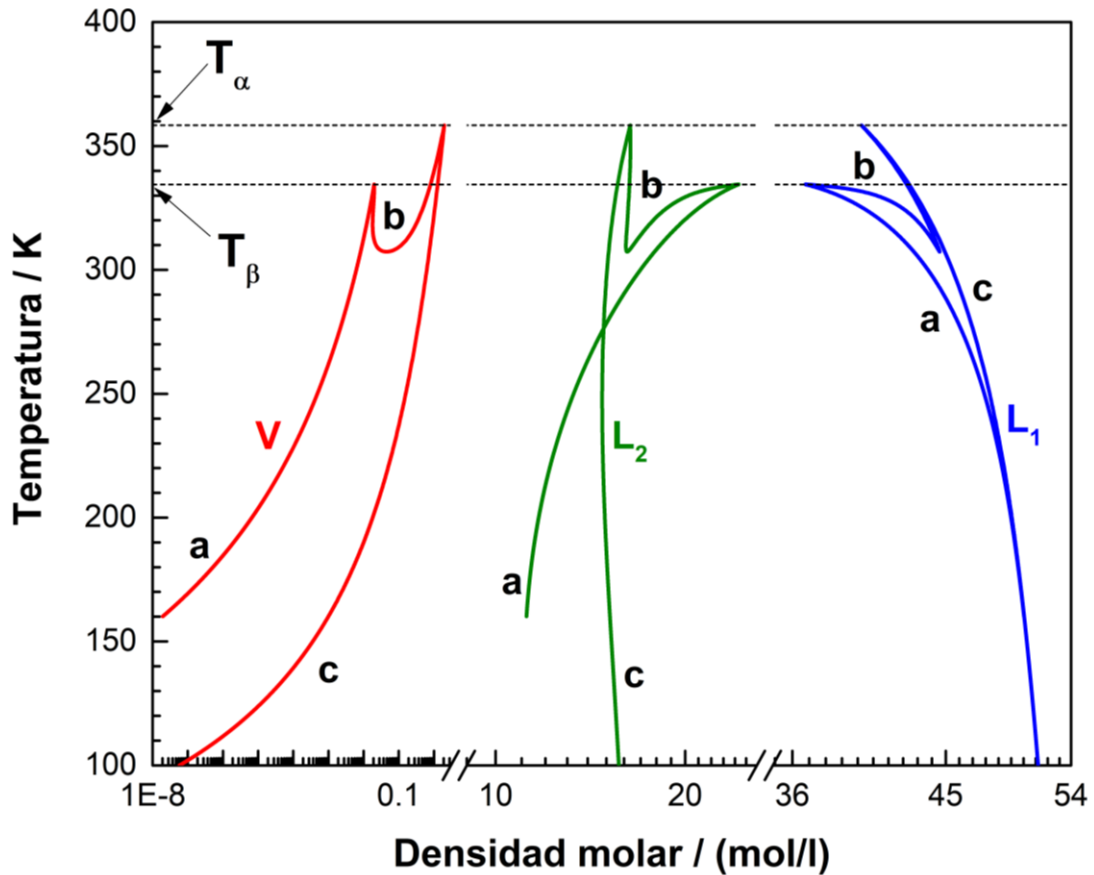


Figura 7.13. Proyección temperatura – densidad molar de la R-3PE computada para el sistema reactivo ácido acético (1) + etanol (2) + acetato de etilo (3) + agua (4) + CO₂ (5). Reacción de esterificación de ácido acético (1) con etanol (2) en presencia de CO₂ (5) como inerte. Composición molar global inicial: $z_1^0 = z_2^0 = 0.364$, $z_3^0 = z_4^0 = 0.000$, $z_5^0 = 0.272$. Curva roja: fase vapor. Curva verde: fase líquida más liviana. Curva azul: fase líquida más pesada. Modelo: EdE PR con parámetros de interacción de la Tabla 6.4.

7.5. Conclusiones

En este capítulo se estudiaron sistemas reactivos multicomponente en los que es posible la existencia de equilibrios trifásicos reactivos. Se indicó que para el caso en el que la diferencia entre el número de componentes y el número de reacciones químicas es

dos, el equilibrio trifásico reactivo es univariante ($NC - NR = 2$). Para el caso de sistemas reactivos en los que se satisface esta restricción, se desarrollaron algoritmos para el cálculo de curvas trifásicas reactivas (R-3PL) completas. Se enfatizó que una R-3PL es independiente de variables globales como composición global inicial, conversión global de un dado componente, composición molar global, o cantidades relativas de las fases. También se desarrolló un criterio para la selección de segmentos de R-3PLs compatibles con una dada composición global inicial, similar, aunque necesariamente más complejo al aplicado para el caso de sistemas binarios no reactivos presentado en el Capítulo IV.

También se estudiaron sistemas reactivos con posibilidad de presentar equilibrios trifásicos en los que el número de grados de libertad es mayor que uno. Para este caso se desarrollaron e implementaron algoritmos para el cálculo de envolventes trifásicas reactivas (R-3PE) a composición molar global inicial especificada.

Se desarrollaron dos estrategias para inicializar las variables y obtener un primer punto convergido de una R-3PL a partir del cual es posible computar la R-3PL completa. Estas dos estrategias también sirvieron para inicializar las variables y converger un primer punto de una R-3PE.

El método de continuación numérica utilizado resultó ser efectivo y robusto tanto para el cálculo de R-3PLs como para el cálculo de R-3PEs a composición molar global inicial especificada, y no presentaron problemas de convergencia a pesar de la elevada no linealidad que pueden presentar las R-3PLs y las R-3PEs.

Finalmente, como se muestra en la Fig. 7.11 (b), el escenario de fases puede ser muy rico y complejo en los sistemas reactivos.

NOMENCLATURA

Abreviaturas

EBR	Equilibrio bifásico reactivo
EdE	Ecuación de estado
ETR	Equilibrio trifásico reactivo
MCN	Método de continuación numérica
NC	Número de componentes
NR	Número de reacciones químicas
PR	Peng y Robinson
R-3PE	Envolvente trifásica reactiva (Reactive Three-Phase Envelope)
R-3PL	Curva trifásica reactiva (Reactive Three-Phase Line)
R-CEP	Punto crítico terminal reactivo (Reactive Critical End Point)
R-C Φ 2PL	Curva bifásica de fracción molar de fase constante reactiva (Reactive Constant Phase Fraction Two-Phase Line)
RH	Región heterogénea
R-KP	Punto clave reactivo (Reactive Key Point)
R-PE	Envolvente de fases reactiva (Reactive Phase Envelope)
RQs	Reacciones químicas
RT	Región trifásica
SRK	Soave, Redlich y Kwong
V	Vapor

Símbolos

\hat{f}_i	Fugacidad del componente 'i' en una solución o fase
g_{spec}	Función de especificación
h_{PVT}	Función que mapea a la temperatura, al vector de fracciones molares en fase fluida y al volumen molar en presión (dada por una EdE)
k_{ij}	Parámetro de interacción [i,j] atractivo
L_α	Líquido pesado α
$L_\alpha L_\beta$	Equilibrio líquido α – líquido β
$L_\alpha V$	Equilibrio líquido α – vapor
L_β	Líquido liviano β

$L_{\beta}V$	Equilibrio líquido β – vapor
l_{ij}	Parámetro de interacción [i,j] repulsivo
P	Presión absoluta
S_{CUT}	Parámetro de especificación de una sección de una hiper superficie de equilibrio simultáneo de fases y reactivo
S_{SPEC}	Valor de la variable especificada en un procedimiento de construcción de una hiper-curva
T	Temperatura absoluta
\mathbf{w}	Vector de fracciones molares de la fase “w”
w_i	Fracción molar del componente ‘i’ en la fase “w”
\mathbf{x}	Vector de fracciones molares de la fase “x”
x_i	Fracción molar del componente ‘i’ en la fase “x”
$\mathbf{x}_{L\alpha}$	Vector de fracciones molares de la fase líquida α
$\mathbf{x}_{L\beta}$	Vector de fracciones molares de la fase líquida β
\mathbf{y}	Vector de fracciones molares de la fase “y”
y_i	Fracción molar del componente ‘i’ en la fase “y”
\mathbf{z}	Vector de fracciones molares globales
\mathbf{z}^0	Vector de fracciones molares globales iniciales
z_i^0	Fracción molar global inicial del componente ‘i’
$z_{i,SPEC}^0$	Fracción molar global inicial del componente ‘i’ especificada
z_i	Fracción molar global del componente ‘i’

Letras griegas

η_{CUT}	Función de especificación de una sección de una hiper superficie de equilibrio simultáneo de fases y reactivo
$\mu_i(T, \mathbf{y}, \tilde{v}_y)$	Potencial químico del componente ‘i’ en la fase “y”
$\nu_{i,k}$	Coefficiente estequiométrico del componente i en la reacción química ‘k’
ξ^*	Vector de grados de avance por mol inicial de las NR reacciones químicas
ξ_k^*	Grado de avance de la reacción ‘k’ relativo al número de moles total inicial

v_m	Volumen másico global del sistema
\tilde{v}_w	Volumen molar de la fase “w”
\tilde{v}_x	Volumen molar de la fase “x”
\tilde{v}_y	Volumen molar de la fase “y”
Φ_i	Fracción molar de la fase ‘i’
Φ_x	Fracción molar de la fase ‘x’
Φ_y	Fracción molar de la fase ‘y’
χ_q	Conversión relativa de un componente ‘q’ arbitrario (en tanto por uno)

CAPÍTULO 8

CÁLCULO DE ISOPLETAS REACTIVAS

8.1. Introducción

En los Capítulos 6 y 7 se presentaron algoritmos para el cálculo de envolventes de fases reactivas (R-PE, por sus siglas en inglés: Reactive Phase Envelope) y de envolventes trifásicas reactivas (R-3PE, por sus siglas en inglés: Reactive Three-Phase Envelope), respectivamente, a composición molar global inicial especificada. La R-PE junto con la R-3PE, ambas computadas para la misma composición global inicial \mathbf{z}^0 proporcionan información valiosa para el cálculo de otras hiper-líneas (curvas en el espacio n-dimensional), también para la misma \mathbf{z}^0 pero manteniendo constante otra variable intensiva como por ejemplo, la conversión global de un dado reactivo [curva de conversión global constante (CCL, por sus siglas en inglés Constant Conversion Line)], el volumen másico global [isocora reactiva (R-IC, por sus siglas en inglés Reactive Isochore)], la temperatura [isoterma reactiva (R-CTL, por sus siglas en inglés: Constant Temperature Line)], la presión [isobara reactiva (R-CPL, Reactive Constant Pressure Line)], entre otras. De esta manera, la R-PE y la R-3PE ambas computadas para la misma \mathbf{z}^0 pueden considerarse como un mapa característico reactivo a composición global inicial especificada a partir del cual se pueden generar otro tipo de hiper-líneas reactivas para la misma \mathbf{z}^0 . En este Capítulo se define como *isopleta reactiva* a la combinación de la R-PE, con las R-3PEs, y con cualquier otra hiper-línea que pueda ser computada para la misma composición global inicial, pero manteniendo constante alguna variable intensiva de interés.

En el presente Capítulo se desarrollan estrategias para el cálculo de isocoras reactivas, curvas de conversión global de un dado reactivo constante e isobaras reactivas todas ellas a composición global inicial especificada a partir de información tomada de las R-

PE y R-3PEs computadas previamente para la misma composición global inicial. Este tipo de hiper – líneas permiten lograr una caracterización completa del comportamiento de fases y reactivo para sistemas multicomponente multi-reacción a composición global inicial especificada.

Si bien, en la literatura disponible no se encontraron métodos que permitan computar R-ICs o CCLs a composición global inicial especificada para sistemas multicomponente reactivos, sí se encontraron algoritmos de cálculo relacionados con el modelado de un sistema reactivo particular (síntesis de metanol) a presión constante en un rango reducido de temperatura [96]. Asimismo, cabe mencionar que el algoritmo que se desarrolla en este Capítulo para el cálculo de isobaras reactivas es válido para cualquier sistema reactivo y para cualquier número de reacciones químicas a diferencia del presentado en la ref. [96].

8.2. Tipos de hiper – líneas multifásicas multicomponente reactivas

8.2.1. Curvas de fracción molar de fase constante reactivas (R-C Φ 2PL)

Una curva bifásica de fracción molar de fase constante reactiva (R-C Φ 2PL) es una hiper – línea de equilibrio químico y de dos fases simultáneo a composición global inicial especificada y a fracción molar de una fase constante. Las R-C Φ 2PLs son útiles, entre otros propósitos, para identificar la región de comportamiento retrógrado.

Una R-C Φ 2PL tiene un segmento bifásico reactivo. Si el sistema multicomponente presenta una región trifásica reactiva, R-C Φ 2PL dará lugar a un segmento de equilibrio líquido-líquido-vapor reactivo (R-LLV) en que una de las fases de las tres mantendrá su fracción de fase constante (R-C Φ 3PL).

8.2.2. *Isocora reactiva (R-IC)*

Una isocora reactiva (R-IC) es una hiper – línea de equilibrio químico y de fases simultáneo a volumen global másico constante y a composición global inicial especificada. En general una R-IC puede estar constituida por un segmento monofásico reactivo, que se extiende hacia altas temperaturas y presiones, uno o más segmentos bifásicos reactivos y/o uno o más segmentos trifásicos reactivos.

8.2.3. *Curvas de conversión constante (CCL)*

Una curva de conversión constante (CCL) es una hiper – línea de equilibrio químico y de fases simultáneo a conversión global de un dado reactivo constante y a composición global inicial especificada para un dado sistema multicomponente reactivo. Una CCL puede estar constituida por uno o más segmentos monofásicos reactivos, segmentos bifásicos reactivos y segmentos trifásicos reactivos si el sistema presenta una región trifásica reactiva para la misma composición global inicial de la CCL.

8.2.4. *Isobara reactiva a composición global inicial especificada (R-CPL)*

Una isobara reactiva (R-CPL) es un set de puntos de equilibrio químico y de fases simultáneo computados a presión constante y a composición global inicial especificada para un dado sistema multicomponente reactivo. Una R-CPL puede estar formada por segmentos monofásicos reactivos, segmentos bifásicos reactivos y eventualmente si el sistema presenta una región trifásica reactiva, por segmentos trifásicos reactivos. Si bien, la proyección presión – temperatura de una R-CPL es una línea recta horizontal, otras proyecciones como composición global – temperatura pueden ser útiles para estudiar el comportamiento de fases de un sistema reactivo multicomponente a presión constante. Notar que es también posible definir y computar curvas del tipo “isotermas reactivas”.

8.2.5. *Envolvente de fases reactiva (R-PE)*

Las envolventes de fases reactivas (R-PE) ya fueron presentadas en el Capítulo 6 de esta tesis. Una R-PE es la frontera entre la región homogénea y la región bifásica para un dado sistema reactivo a composición global inicial especificada. En el plano presión – temperatura una R-PE muestra líneas tales como líneas de puntos de rocío, líneas de puntos de burbuja y líneas de puntos de niebla. En cada punto de una R-PE existe un equilibrio entre una fase de dimensión finita (fase mayoritaria) y una fase de dimensión infinitesimal (fase incipiente) en simultáneo con el equilibrio químico. La composición global varía de un punto a otro a lo largo de la R-PE. Además, a lo largo de toda la R-PE se mantiene invariante la lista de compuestos químicos del sistema reactivo y la fracción de elementos que constituyen a tales compuestos químicos.

8.2.6. *Envolvente trifásica reactiva (R-3PE)*

Una envolvente trifásica reactiva (R-3PE) es una curva de equilibrio químico y de tres fases simultáneo a fracción molar de una fase constante e igual a cero (fase incipiente) y a composición global inicial especificada para un dado sistema multicomponente reactivo. Una R-3PE es la frontera que separa, en el plano presión – temperatura, la región bifásica de la trifásica para una dada composición global inicial. En cada punto de una R-3PE existe un equilibrio entre una fase incipiente, y dos fases de dimensión finita. La composición global no se mantiene constante a lo largo de la R-3PE, es decir, varía punto a punto. El cálculo de R-3PE fue presentado en el Capítulo 7 de esta tesis.

8.2.7. *Isopleta reactiva (R-IP)*

Considerando una visión más amplia del concepto introducido en el Capítulo 3, en este Capítulo se denomina isopleta reactiva (R-IP) a un diagrama constituido por el conjunto de todos los segmentos de R-PE, más todos los segmentos de R-3PE (o de R-

3PL), más todas las líneas auxiliares definidas desde 8.2.1 a 8.2.4 junto con otras que no se mencionan en este Capítulo, todos ellos para la misma composición global inicial especificada. En una R-IP, las fracciones molares de átomos permanecen constantes, al igual que en las NR-IPs difiriendo ambos tipos en que la composición global es constante para las NR-IPs y es variable para las R-IPs.

8.3. Puntos clave reactivos de hiper – líneas multifásicas multicomponente reactivas

Los puntos clave reactivos (R-KPs) de una hiper – línea de equilibrio químico y de fases simultáneo a composición global inicial especificada son los puntos terminales de los segmentos que la constituyen. Los R-KPs pueden ser puntos de equilibrio líquido – vapor reactivos (R-LV) o líquido-líquido reactivos (R-LL) localizados sobre la R-PE o puntos de equilibrio líquido-líquido-vapor reactivos (R-LLV) localizados sobre la R-3PE, o R-3PL.

En un punto clave R-LL o R-LV se encuentran un segmento monofásico y un segmento bifásico. En cambio, en un punto clave reactivo R-LLV se encuentran un segmento bifásico y un segmento trifásico.

8.4. Sistema de ecuaciones general para el cálculo de un punto de equilibrio reactivo monofásico

En la sección 8.2 se describieron los diferentes tipos de hiper – líneas de equilibrio multifásico reactivo que se pretende calcular. Se hace mención que varias de ellas presentan un segmento monofásico reactivo. Los sistemas de ecuaciones para el cálculo de puntos de equilibrio bifásicos reactivos y trifásicos reactivos fueron descritos en los Capítulos 6 y 7, respectivamente, de esta tesis, pero no se mencionó aún cómo calcular un punto de equilibrio reactivo monofásico. En esta sección se presenta tal sistema de ecuaciones de una forma general de manera tal que pueda ser empleado para el cálculo de

segmentos monofásicos reactivos de cualquier tipo de hiper – línea de equilibrio reactivo que lo requiera.

Para calcular un punto de equilibrio químico monofásico se deber resolver el siguiente sistema de ecuaciones:

$$F_1 = P - h_{pVT}(T, \mathbf{z}, \tilde{v}_z) = 0 \quad (8.1.1)$$

$$F_m = z_i^0 - z_{i,SPEC}^0 = 0 \quad \begin{matrix} m = 1 + i \\ i = 1, NC \end{matrix} \quad (8.1.2)$$

$$F_n = z_i - \frac{z_i^0 + \sum_{k=1}^{NR} \nu_{i,k} \cdot \xi_k^*}{1 + \sum_{k=1}^{NR} \nu_{T,k} \cdot \xi_k^*} = 0 \quad \begin{matrix} n = 1 + NC + i \\ i = 1, NC \end{matrix} \quad (8.1.3)$$

$$F_j = \sum_{i=1}^{NC} \nu_{i,k} \cdot \mu_i(T, \mathbf{z}, \tilde{v}_z) = 0 \quad \begin{matrix} j = 1 + 2 \cdot NC + k \\ k = 1, NR \end{matrix} \quad (8.1.4)$$

$$F_{2 \cdot NC + NR + 2} = \chi_q + \frac{\sum_{k=1}^{NR} \nu_{q,k} \cdot \xi_k^*}{z_q^0} = 0 \quad (8.1.5)$$

$$F_{2 \cdot NC + NR + 3} = v_m - \frac{\tilde{v}_z}{PM_z} = 0 \quad (8.1.6)$$

$$F_{2 \cdot NC + NR + 4} = \eta_{CUT}(\mathbf{X}) - S_{CUT} = 0 \quad (8.1.7)$$

$$F_{2 \cdot NC + NR + 5} = g_{SPEC}(\mathbf{X}) - S_{SPEC} = 0 \quad (8.1.8)$$

en donde NC es el número de componentes en el sistema reactivo, NR es el número de reacciones químicas, T y P son la temperatura y la presión absolutas del sistema, respectivamente, \mathbf{z} es el vector de fracciones molares globales, z_i es la fracción molar global del componente ‘ i ’, z_i^0 es la fracción molar global inicial del componente ‘ i ’, \tilde{v}_z es el volumen molar global, es decir, el volumen molar de la única fase presente. ξ_k^* es el grado de avance de la reacción ‘ k ’ relativo al número de moles total inicial y $\nu_{i,k}$ es el coeficiente estequiométrico del componente ‘ i ’ en la reacción ‘ k ’. $\nu_{T,k}$ es el coeficiente estequiométrico total o global para la reacción química ‘ k ’. v_m es el volumen másico global de la mezcla y χ_q es la conversión global de un componente ‘ q ’ definida como el número total de moles del componente ‘ q ’ que ha reaccionado por mol del componente ‘ q ’ alimentado al sistema (ver Ec. (6.2) del Capítulo 6). $\mu_i(T, \mathbf{z}, \tilde{v}_z)$ es el potencial químico del

componente 'i' evaluado a T , \mathbf{z} y \tilde{v}_z . \overline{PM}_z es el peso molecular del sistema y se calcula así:

$$\overline{PM}_z = \sum_{i=1}^{i=NC} z_i \cdot PM_i \quad (8.2)$$

donde PM_i es el peso molecular del componente 'i'.

Las variables del sistema de ecuaciones (8.1) son las componentes del vector \mathbf{X} :

$$\mathbf{X} = [\mathbf{z} \quad \mathbf{z}^0 \quad T \quad P \quad \tilde{v}_z \quad \boldsymbol{\xi}^* \quad \chi_q \quad v_m]^T \quad (8.3)$$

\mathbf{z} y \mathbf{z}^0 son vectores de dimensión NC mientras que $\boldsymbol{\xi}^*$ es un vector de dimensión NR , por lo tanto, el número de variables del sistema de ecuaciones 8.1 es $2 \cdot NC + NR + 5$.

La Ec. (8.1.1) establece que la presión calculada con la EdE seleccionada debe ser igual a la presión P del sistema. Las Ecs. (8.1.2) establecen que la fracción molar global inicial del i-ésimo componente, z_i^0 , es igual a un parámetro especificado, $z_{i,SPEC}^0$ impuesto por el usuario. Es decir, las Ecs. (8.1.2) implican la especificación de la composición molar global inicial en un valor deseado. Las Ecs. (8.1.3) son las restricciones estequiométricas expresadas en términos de los grados de avance de las reacciones químicas involucradas. Las Ecs. (8.1.4) son las NR condiciones de equilibrio químico. La Ec. (8.1.5) relación entre la conversión global del componente 'q', seleccionado previamente por el usuario, y los grados de avance relativos al número de moles total inicial, de las NR reacciones químicas que tienen lugar en el sistema. La Ec. (8.1.6) es la relación entre el volumen másico del sistema y el volumen molar del mismo. El número de ecuaciones total desde la (8.1.1) hasta la (8.1.6) es $2 \cdot NC + NR + 3$ mientras que el número de variables es $2 \cdot NC + NR + 5$. Por consiguiente, el número de grados de libertad del sistema de ecuaciones formado por las ecuaciones (8.1.1) a (8.1.6) es $(2 \cdot NC + NR + 5) -$

$(2 \cdot NC + NR + 3) = 2$ en concordancia con el Teorema de Duhén. La Ec. (8.1.7) se adiciona al sistema de ecuaciones (8.1) para consumir un grado de libertad. La función $\eta_{CUT}(\mathbf{X})$, en la Ec. (8.1.7) está dada por:

$$\eta_{CUT}(\mathbf{X}) = \sum_{i=1}^{i=NC} K_{z_i} \cdot z_i + K_T \cdot T + K_P \cdot P + K_{\tilde{v}_z} \cdot \tilde{v}_z + \sum_{j=1}^{j=NR} K_{\xi_j^*} \cdot \xi_j^* + K_{\chi_q} \cdot \chi_q + K_{v_m} \cdot v_m \quad (8.4)$$

donde $i = 1, NC, j = 1, NR, K_l \in \{0,1\} \forall l$ y $\sum K_l = 1$. La variable K_l es de tipo binario y cuando una de ellas toma el valor de la unidad, las restantes toman el valor cero. Esto implica que la función $\eta_{CUT}(\mathbf{X})$ es igual a una única variable del vector \mathbf{X} de la Ec. (8.3). Por otro lado, S_{CUT} es el valor que se especifica para la variable de la función $\eta_{CUT}(\mathbf{X})$.

La Ec. (8.1.8) es la ecuación de especificación cuya finalidad es consumir el grado de libertad restante y está asociada al método de continuación numérica utilizado para el cálculo de la hiper – línea de equilibrio monofásico reactivo. $g_{SPEC}(\mathbf{X})$ en la Ec. (8.1.8) es la función de especificación y está dada por:

$$g_{SPEC}(\mathbf{X}) = \sum_{i=1}^{i=NC} K'_{z_i} \cdot z_i + K'_T \cdot T + K'_P \cdot P + K'_{\tilde{v}_z} \cdot \tilde{v}_z + \sum_{j=1}^{j=NR} K'_{\xi_j^*} \cdot \xi_j^* + K'_{\chi_q} \cdot \chi_q + K'_{v_m} \cdot v_m \quad (8.5)$$

donde $i = 1, NC, j = 1, NR, K'_l \in \{0,1\} \forall l$ y $\sum K'_l = 1$. La variable K'_l es de tipo binario y cuando una de ellas toma el valor de uno las restantes toman el valor cero. S_{SPEC} en la Ec. (8.1.8) es el valor numérico que tomará la variable a ser especificada. $\eta_{CUT}(\mathbf{X})$ y $g_{SPEC}(\mathbf{X})$ no pueden ser iguales.

El sistema de ecuaciones (8.1) se resuelve utilizando un método de Newton multivariable por lo que se requiere una buena estimación inicial de todas las variables. Las derivadas parciales fueron evaluadas analíticamente y luego verificadas mediante el

método de diferencias finitas centrales. Además, para hacer más robusto al algoritmo de cálculo, las variables del sistema de ecuaciones (8.1) fueron escaladas logarítmicamente, con excepción de los ξ_j^* ($j = 1, NR$) para permitirles que tomen valores negativos.

8.5. Cálculo de hiper – líneas de equilibrio multifásico reactivo

En esta sección se presentan estrategias propuestas para el cálculo de isocoras reactivas, curvas de conversión constante e isobaras reactivas todas ellas a composición global inicial especificada.

8.5.1. Cálculo de isocoras reactivas (R-IC)

El cálculo de una R-IC a composición global inicial especificada (como las presentadas en la Fig. 8.1) hace uso de información tomada de la R-PE y de la R-3PE (o de la R-3PL), si es que existe, previamente computadas para la misma composición global inicial que la de la R-IC. Como la R-IC tiene la misma composición global inicial que la R-PE y que la R-3PE, estas curvas están asociadas. El cómputo de cada segmento de una R-IC se inicia en un R-KP y su cálculo se continúa con la ayuda de un MCN [75,76,78,97] hasta que se alcanza otro R-KP o se satisface algún criterio de terminación previamente establecido por el usuario. En esta sección se explica el procedimiento para encontrar los R-KP de una R-IC y el cálculo de los diferentes segmentos que la componen, con la finalidad de construir a la R-IC completa.

8.5.1.1. Identificación de los R-KPs de una isocora reactiva

8.5.1.1.1. Identificación de los R-KPs de una R-IC localizados sobre la R-PE

Para encontrar un R-KP de una R-IC sobre la R-PE se compara la densidad másica de la fase mayoritaria en cada punto de la R-PE ($\rho_{FM,R-PE}$) con la densidad másica ($\rho_m =$

$1/v_m$) especificada de la R-IC asociada. Cuando las dos densidades másicas coinciden, se encuentra un punto clave bifásico reactivo de la isocora reactiva.

8.5.1.1.2. Identificación de los R-KPs de una R-IC localizados sobre una R-3PE

Una envolvente trifásica reactiva computada previamente a una dada composición global inicial asociada a la R-IC de interés incluye las densidades másicas de las tres fases en equilibrio, así como la densidad másica global del sistema trifásico reactivo para cada punto de la R-3PE. La densidad másica global ($\rho_{g,R-3PE}$) en cada punto de la R-3PE se compara con la densidad másica ($\rho_m = 1/v_m$) especificada de la R-IC asociada y cuando ambas coinciden se encuentra un punto clave trifásico reactivo de la R-IC.

8.5.1.2. Mapa de isocoras reactivas

Es posible graficar la densidad másica de la fase mayoritaria de una R-PE en función de cualquier variable, por ejemplo, temperatura o viceversa, como es el caso de la curva roja 'a' en la Fig. 8.2. De igual manera también es posible graficar en el mismo plano temperatura – densidad másica la densidad global de la R-3PE como se ha hecho para un caso particular en la Fig. 8.2 (curva verde 'b' y curva azul 'c'). La figura resultante es un mapa de isocoras reactivo (o una proyección del mismo), a partir del cual se pueden obtener R-KPs bifásicos y trifásicos. Por ejemplo, la línea vertical de guiones etiquetada como 'II' en la Fig. 8.2 corresponde a una densidad másica global de 200 g/l. El punto de intersección de la línea 'II' con la curva roja 'a' proporciona el punto clave reactivo bifásico α . En cambio, el punto de intersección de la línea vertical 'II' con la curva verde 'b' es un punto clave reactivo trifásico indicado con β en la Fig. 8.2.

8.5.1.3. Cómputo de un segmento bifásico de una R-IC

El cálculo de un punto de un segmento bifásico de una R-IC a composición global inicial especificada requiere resolver el sistema de ecuaciones 6.1 (Capítulo 6 de esta tesis) con la Ec. (6.1.12) expresada como

$$F_{4 \cdot NC + NR + 7} = \eta_{CUT}(\mathbf{X}) - S_{CUT} = v_m - v_{m,CUT} = 0 \quad (8.6)$$

donde $v_{m,CUT}$ es el valor especificado para el volumen másico especificado (constante a lo largo de la R-IC).

Es posible iniciar el cómputo de un segmento bifásico de una R-IC en un punto clave bifásico reactivo o en un punto clave trifásico reactivo, y luego continuar su cálculo con la ayuda de un MCN hasta finalizar en otro punto clave reactivo, o bien hasta que se satisfaga algún criterio de terminación previamente especificado por el usuario, por ejemplo, que se concluya el cálculo cuando se alcance una temperatura mínima de 200 K.

8.5.1.4. Cómputo de un segmento monofásico de una R-IC

Para calcular un punto de un segmento monofásico de una R-IC se debe resolver el sistema de ecuaciones (8.1) con la Ec. (8.1.7) expresada en la forma

$$F_{2 \cdot NC + NR + 4} = \eta_{CUT}(\mathbf{X}) - S_{CUT} = v_m - v_{m,CUT} = 0 \quad (8.7)$$

donde $v_{m,CUT}$ es el valor especificado para el volumen másico especificado (constante a lo largo de la R-IC).

El cálculo de un segmento monofásico de una R-IC se inicia en un punto clave reactivo de tipo LL o LV, y se continúa su cómputo con la ayuda de un MCN hasta alcanzar una máxima presión o una máxima temperatura previamente especificadas por el usuario.

8.5.2. Cómputo de un segmento trifásico de una R-IC

El cómputo de un punto de un segmento trifásico de una R-IC implica resolver el sistema de ecuaciones (7.8) desarrollado en el Capítulo 7 con la Ec. (7.8.15) expresada en la forma

$$F_{5.NC+NR+9} = \eta_{CUT}(\mathbf{X}) - S_{CUT} = v_m - v_{m,CUT} = 0 \quad (8.8)$$

donde $v_{m,CUT}$ es el valor especificado para el volumen másico especificado (constante a lo largo de la R-IC).

El cálculo de un segmento trifásico de una R-IC se inicia en un punto clave reactivo de tipo LLV (sobre la R-3PE asociada) y se continúa con la ayuda de un MCN hasta alcanzar una temperatura mínima o una presión mínima previamente especificadas por el usuario.

La Fig. 8.1 presenta R-ICs con segmentos monofásicos, bifásicos y trifásicos.

8.5.3. Cálculo de curvas de conversión constante de un dado reactivo a composición global inicial especificada (CCL)

Para el cálculo de una CCL a composición global inicial especificada se requiere información proporcionada por la R-PE y la R-3PE ambas computadas previamente para la misma composición global inicial. Como la CCL, la R-PE y la R-3PE están definidas por la misma composición global inicial, se dice que están asociadas. Como se mencionó en la sección 8.2.3, una CCL puede estar constituida por segmentos monofásicos, bifásicos y/o trifásicos. Cada segmento es calculado, en general, comenzando en un R-KP y continuado utilizando un MCN hasta que se alcanza otro R-KP o se satisface algún criterio de finalización previamente establecido por el usuario. En esta sección se explica el procedimiento que se siguió para encontrar puntos clave de una CCL y se describe el

cálculo de los diferentes segmentos con el fin de construirla de manera completa. Es importante mencionar que puede haber segmentos de una CCL que no tengan KPs.

8.5.3.1. Identificación de puntos clave reactivos de una curva de conversión constante a composición global inicial especificada

8.5.3.1.1. Identificación de los R-KPs de una CCL localizados en la R-PE asociada

Los puntos clave de una CCL localizados sobre la R-PE son puntos clave bifásicos (R-LV o R-LL). Como se asume que la R-PE asociada fue calculada previamente, se dispone de la conversión global de cada reactivo en cada punto de la R-PE. La conversión global de un dado reactivo de interés especificada por el usuario χ_q es comparada con la conversión global de ese mismo reactivo en cada punto de la R-PE asociada $\chi_{q,R-PE}$. Cuando las dos conversiones globales coinciden, se encuentra un punto clave reactivo bifásico de la CCL de interés. La Fig. 8.4 muestra la R-PE (curvas roja, azul y magenta, Fig. 8.4) computada para un sistema reactivo en que ocurre la reacción de esterificación de ácido acético con etanol en presencia CO_2 como inerte (sistema reactivo estudiado en los Capítulos 6 y 7 de esta tesis). Los puntos β y γ son puntos clave reactivos bifásicos compatibles con la curva de conversión constante de etanol etiquetada como III que corresponde a una conversión global de etanol de 84%.

8.5.3.1.2. Identificación de los R-KPs de una CCL localizados en la R-3PE asociada

Como se asume que la R-3PE asociada a la CCL que se desea computar ya ha sido computada, se dispone de la conversión global para cada reactivo en cada punto de la R-3PE. Para determinar un punto clave reactivo trifásico de una CCL, se compara la conversión global de un dado reactivo 'q' previamente especificada por el usuario, χ_q , con la conversión global de ese mismo reactivo en cada punto de la R-3PE, $\chi_{q,R-3PE}$. Cuando

ambas conversiones globales coinciden, se encuentra un punto clave reactivo trifásico. En la Fig. 8.4, los puntos η y ι son puntos clave reactivos trifásicos de la CCL para el etanol etiquetada como ‘V’ que corresponde a una conversión global de etanol de 91%.

8.5.3.2. Mapa de curvas de conversión constante de un dado reactivo

La conversión global de un dado reactivo ‘q’ de la R-PE ($\chi_{q,R-PE}$) puede ser graficada como una función de, por ejemplo, la presión, o viceversa, como se hace en el caso particular de la Fig. 8.5 para el etanol (q=etanol) [curvas ‘d’ (roja), ‘e’ (roja), ‘f’ (azul) y ‘g’ (magenta)]. En el mismo gráfico se puede graficar la conversión global del mismo reactivo de la R-3PE ($\chi_{q,R-3PE}$), como se muestra para el caso particular de la Fig. 8.5 (curvas verdes ‘a’, ‘b’ y ‘c’). De esta manera, un punto clave reactivo bifásico se puede obtener leyendo sobre las curvas ‘d’, ‘e’, ‘f’ o ‘g’ la presión correspondiente a la conversión global especificada de la CCL. Ver, por ejemplo, los R-KPs bifásicos θ y κ localizados sobre la línea vertical V que corresponde a una conversión global de etanol de 91%. De la misma manera, se pueden obtener puntos clave reactivos trifásicos leyendo la presión a la cual una línea vertical correspondiente a la conversión global especificada corta a las curvas ‘a’, ‘b’ y ‘c’. Por ejemplo, los puntos η y ι que se obtienen al cortar la curva ‘b’ con la línea vertical ‘V’ correspondiente a una conversión global de etanol de 91% son R-KPs trifásicos de la CCL V mostrada en la Fig. 8.4.

La Fig. 8.5 es una proyección del mapa de curvas de conversión global constante de etanol para un sistema en que ocurre la reacción de esterificación de ácido acético (1) con etanol (2) en presencia de CO_2 (5) actuando como un compuesto inerte [CH_3COOH (1) + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2) \leftrightarrow $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (3) + H_2O (4)] para la composición molar global inicial $z_1^0 = z_2^0 = 0.364$, $z_3^0 = z_4^0 = 0.000$, $z_5^0 = 0.272$.

8.5.3.3. *Cómputo de un segmento bifásico de una CCL*

Para calcular un punto de un segmento bifásico de una CCL se debe resolver el sistema de ecuaciones (6.1) del Capítulo 6 con la Ec. (6.1.12) expresada como:

$$F_{4\cdot NC+NR+7} = \eta_{CUT}(\mathbf{X}) - S_{CUT} = \chi_q - \chi_{q,CUT} = 0 \quad (8.9)$$

Donde $\chi_{q,CUT}$ es el valor especificado para la conversión global de un reactivo ‘q’.

El cómputo de un segmento bifásico de una CCL se inicia en un R-KP bifásico y es continuado utilizando un MCN hasta alcanzar un R-KP trifásico o hasta cuando se satisface algún criterio de terminación especificado previamente por el usuario (por ejemplo, cuando se alcanza una temperatura mínima o una presión mínima cuando no existe una R-3PE para el sistema reactivo a la composición global inicial especificada).

8.5.3.4. *Cómputo de un segmento monofásico de una CCL*

Para calcular un punto de un segmento monofásico de una CCL se debe resolver el sistema de ecuaciones (8.1) con la Ec. (8.1.7) expresada en la forma:

$$F_{2\cdot NC+NR+4} = \eta_{CUT}(\mathbf{X}) - S_{CUT} = \chi_q - \chi_{q,CUT} = 0 \quad (8.10)$$

Donde $\chi_{q,CUT}$ es el valor especificado para la conversión global de un reactivo ‘q’ (constante a lo largo de la CCL).

El cálculo de un segmento monofásico de una CCL se inicia en un punto clave reactivo bifásico y es continuado utilizando un MCN hasta alcanzar una temperatura o presión máxima o bien una temperatura o presión mínima (dependiendo del tipo de segmento monofásico de la CCL) previamente establecidas por el usuario. Es posible que no existan KPs para una dada CCL monofásica.

8.5.3.5. Cómputo de un segmento trifásico de una CCL

El cómputo de un punto de un segmento trifásico de una CCL implica resolver el sistema de ecuaciones (7.8) presentado en el Capítulo 7 de esta tesis con la Ec. (7.8.15) expresada en la forma

$$F_{5 \cdot NC + NR + 9} = \eta_{CUT}(\mathbf{X}) - S_{CUT} = \chi_q - \chi_{q,CUT} = 0 \quad (8.11)$$

donde $\chi_{q,CUT}$ es el valor especificado para la conversión global de un reactivo 'q' (constante a lo largo de la CCL).

El cálculo de un segmento trifásico de una CCL se inicia en un R-KP trifásico (sobre la R-3PE asociada) y se continúa utilizando un MCN hasta que se alcanza otro R-KP trifásico o bien hasta que se satisface algún criterio de finalización previamente especificado por el usuario.

8.5.3.6. Procedimiento general para el cálculo de una curva de conversión constante de un dado reactivo completa

- I. Especificar la composición global inicial \mathbf{z}^0 y la conversión de un dado reactivo 'q', $\chi_{q,CUT}$.
- II. Computar la R-PE y la R-3PE (si la misma existe para el sistema reactivo) de composición global inicial \mathbf{z}^0 de acuerdo a los procedimientos descritos en los Capítulos 6 y 7 de esta tesis.
- III. Calcular el mapa de curvas de conversión constante del reactivo 'q' para la composición global inicial \mathbf{z}^0 .
- IV. Leer para $\chi_{q,CUT}$ sobre el mapa del inciso previo (III) todos los puntos clave reactivos de la correspondiente CCL.

- V. Computar todos los segmentos (monofásicos, bifásicos y trifásicos) de la CCL comenzando desde los R-KPs determinados en el paso IV.

En la Fig. L.5 del Apéndice L se muestra una figura del diagrama de flujo del algoritmo previamente descrito para el cómputo de curvas de conversión constante a composición global inicial especificada.

8.5.4. Cálculo de isobaras reactivas a composición global inicial especificada (R-CPL)

Al igual que para el caso de CCLs y R-ICs, el cálculo de una isobara reactiva a composición global inicial especificada requiere información proporcionada por la R-PE y la R-3PE computadas para la misma composición global inicial. Se dice que la R-CPL, la R-PE y la R-3PE están asociadas ya que están definidas por la misma composición global inicial. Un dado segmento de una R-CPL se calcula comenzando en un punto clave detectado y se continúa utilizando un MCN hasta alcanzar otro punto clave o bien hasta satisfacer un criterio de terminación especificado por el usuario. En esta sección se explica el procedimiento para localizar los R-KPs de una R-CPL y para calcular los diferentes segmentos que la conforman con el fin de construirla de manera completa.

8.5.4.1. Identificación de puntos clave reactivos de una isobara reactiva (R-CPL) a composición global inicial especificada

8.5.4.1.1. Identificación de los R-KPs de una R-CPL localizados en la R-PE asociada

Como la R-PE se asume ya calculada para la composición global inicial coincidente con la de la R-CPL que se desea computar, es posible obtener puntos localizados sobre la R-PE que pertenecen a la R-CPL asociada. Para esto, se compara la presión en cada punto de la R-PE (P_{R-PE}) con la presión especificada (P_{SPEC}) de la R-CPL asociada.

Cuando las dos coinciden se encuentra un punto clave reactivo bifásico de la R-CPL asociada que se desea computar.

8.5.4.1.2. Identificación de los R-KPs de una R-CPL localizados en la R-3PE asociada

Nuevamente, se considera que la R-3PE ya fue calculada de manera completa para la composición global inicial de la R-CPL que se desea calcular. Para encontrar un punto clave reactivo trifásico de una R-CPL se procede a comparar la presión en cada punto de la R-3PE (P_{R-3PE}) con la presión especificada (P_{SPEC}) de la R-CPL asociada. Cuando las dos presiones (P_{R-3PE} y P_{SPEC}) coinciden, se encuentra un punto clave reactivo trifásico.

8.5.4.2. Mapa de isobaras reactivas a composición global inicial especificada

Una proyección presión – temperatura de la R-PE y de la R-3PE computadas para la misma composición global inicial (igual a la de la R-CPL que se desea computar) es en sí mismo un mapa de isobaras reactivas a composición global inicial especificada (o una proyección del mismo). En la Fig. 8.10 se muestra la proyección presión – temperatura de la R-PE computada para el sistema reactivo CO (1) + CO_2 (2) + H_2 (3) + H_2O (4) + CH_3OH (5) + CH_4 (6) (síntesis de metanol estudiada en la sección 6.5.3 del Capítulo 6 de esta tesis) con composición molar global inicial $z_1^0 = 0.244$, $z_2^0 = 0.035$, $z_3^0 = 0.67$, $z_4^0 = 0.00$, $z_5^0 = 0.00$ y $z_6^0 = 0.051$. El punto de intersección de la curva roja o de la curva azul con una línea horizontal de presión constante es un punto clave reactivo bifásico de una R-CPL, como lo es el caso del punto ‘b’ en la Fig. 8.10 localizado sobre la línea horizontal de guiones correspondiente a una presión de 197 bar.

8.5.4.3. *Cómputo de un segmento bifásico de una isobara reactiva a composición global inicial especificada*

Para calcular un punto de un segmento bifásico de una R-CPL se debe resolver el sistema de ecuaciones (6.1) desarrollado en el Capítulo 6 con la Ec. (6.1.12) expresada como

$$F_{4\cdot NC+NR+7} = \eta_{CUT}(\mathbf{X}) - S_{CUT} = P - P_{CUT} = 0 \quad (8.12)$$

donde P_{CUT} es el valor especificado para la presión.

El cálculo de un segmento bifásico de una R-CPL se inicia en un R-KP bifásico y es continuado utilizando un MCN hasta alcanzar un R-KP trifásico (si el sistema reactivo presenta una región trifásica para la composición global inicial especificada) o un R-KP bifásico (para el caso de segmentos monofásicos) o hasta satisfacer algún criterio de terminación especificado previamente por el usuario (por ejemplo, si se alcanza cierta temperatura mínima).

8.5.4.4. *Cómputo de un segmento monofásico de una isobara reactiva a composición global inicial especificada*

Para calcular un punto de un segmento monofásico de una R-CPL se debe resolver el sistema de ecuaciones (8.1) con la Ec. (8.1.7) expresada en la forma

$$F_{2\cdot NC+NR+4} = \eta_{CUT}(\mathbf{X}) - S_{CUT} = P - P_{CUT} = 0 \quad (8.13)$$

donde P_{CUT} es el valor especificado para la presión.

El cálculo de un segmento monofásico de una R-CPL se inicia en un punto clave reactivo bifásico y es continuado utilizando un MCN hasta alcanzar una temperatura máxima (o mínima) preestablecida por el usuario u otro R-KP bifásico.

8.5.4.5. *Cómputo de un segmento trifásico de una isobara reactiva a composición global inicial especificada*

El cómputo de un punto de un segmento trifásico de una R-CPL implica resolver el sistema de ecuaciones (7.8) desarrollado en el Capítulo 7 de esta tesis con la Ec. (7.8.15) expresada en la forma

$$F_{5+NC+NR+9} = \eta_{CUT}(\mathbf{X}) - S_{CUT} = P - P_{CUT} = 0 \quad (8.14)$$

donde P_{CUT} es el valor especificado para la presión.

El cálculo de un segmento trifásico de una R-CPL se inicia en un R-KP trifásico (sobre la R-3PE asociada) y se continúa utilizando un MCN hasta alcanzar otro R-KP trifásico o bien hasta que se satisface algún criterio de finalización previamente especificado por el usuario.

8.6. *Resultados*

En esta sección se presentan resultados de la aplicación de los algoritmos propuestos en la sección 8.5 para el cálculo de R-ICs, CCLs y R-CPLs a composición global inicial especificada.

8.6.1. *Resultados de la aplicación del algoritmo propuesto para el cálculo de isocoras reactivas a composición global inicial especificada*

La Fig. 8.1 muestra la proyección presión – temperatura de la R-PE computada para la transesterificación de trioleína en presencia CO_2 como solvente para una composición molar global inicial de $z_1^0 = 0.311867$, $z_2^0 = 0.00370$, $z_3^0 = z_4^0 = z_5^0 = z_6^0 = 0.0$ y $z_7^0 = 0.684423$. Este sistema reactivo está constituido por metanol (1), trioleína (2), dioleína (3), monooleína (4), glicerol (5), metil oleato (6) y CO_2 (7) y detalles de los

mismos son brindados en la sección 6.5.4 del Capítulo 6 de esta tesis. En la región heterogénea asociada a la R-PE se incluye la R-3PE computada para la misma composición global inicial que la de la R-PE siguiendo la estrategia presentada en el Capítulo 7. Una vez que se calcularon la R-PE y la R-3PE se procedió a computar el mapa de isocoras para la composición global inicial $z_1^0 = 0.311867$, $z_2^0 = 0.00370$, $z_3^0 = z_4^0 = z_5^0 = z_6^0 = 0.0$ y $z_7^0 = 0.684423$ mostrado en la Fig. 8.2. Luego se obtuvieron los puntos clave para cada una de las cinco R-ICs indicadas en la Fig. 8.1. Finalmente se computaron todos los segmentos de las R-ICs mostradas en la Fig. 8.1.

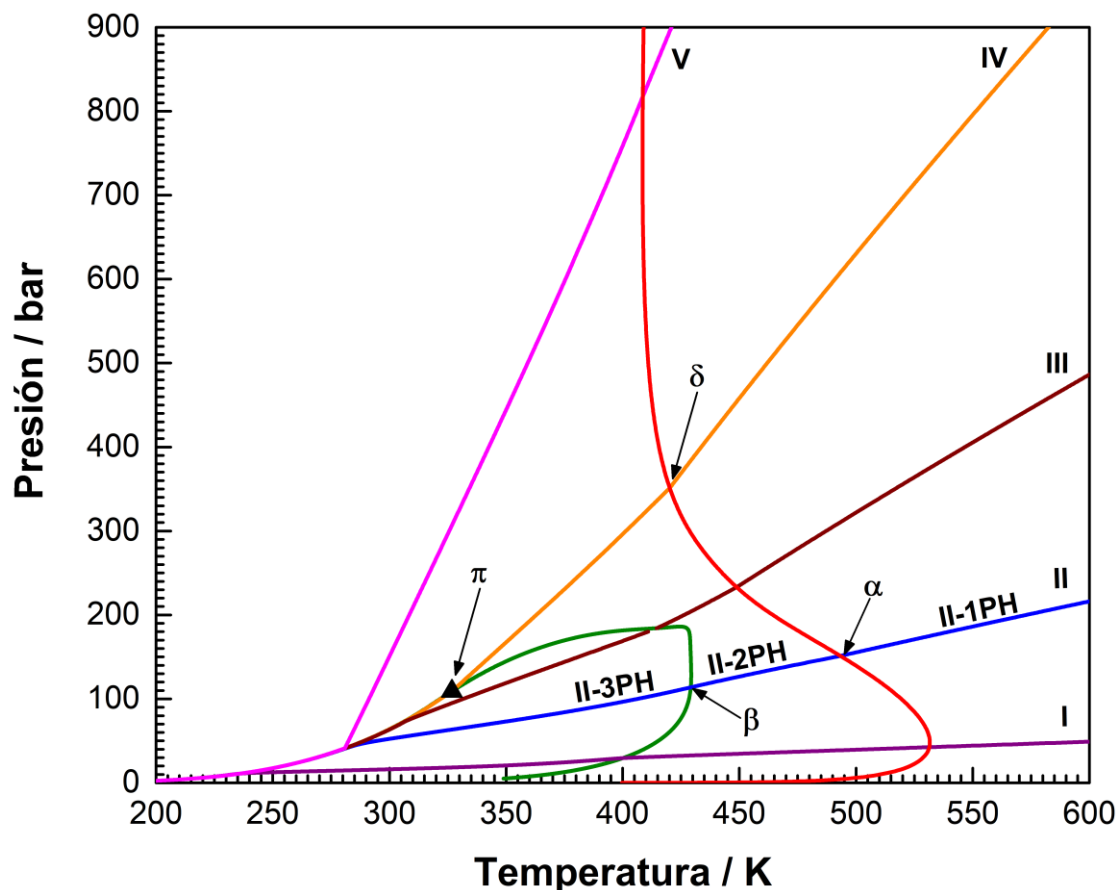


Figura 8.1. Proyección presión – temperatura de la R-PE y de la R-3PE computadas para un sistema relacionado con la producción de biodiesel en presencia de CO₂ como compuesto inerte. Curva roja: puntos de rocío o de burbuja o de niebla reactivos. Curva verde: R-3PE. ▲: CEP reactivo. Curvas I, II, III, IV y V: isocoras reactivas teniendo las siguientes densidades máscas globales: $\rho_I = 44 \text{ g/l}$, $\rho_{II} = 200 \text{ g/l}$, $\rho_{III} = 400 \text{ g/l}$, $\rho_{IV} = 598.20 \text{ g/l}$ y $\rho_V = 800 \text{ g/l}$. Composición global inicial: $z_1^0 = 0.311867$, $z_2^0 = 0.003709$, $z_3^0 = z_4^0 = z_5^0 = z_6^0 = 0.0$ y $z_7^0 = 0.684423$. Modelo: EdE PR con QMRs y parámetros de interacción dados en la Tabla 6.2.

En la Fig. 8.2 se indican las densidades máscas globales de las cinco isocoras reactivas mostradas en la Fig. 8.1 con líneas verticales de guiones. En esta figura se observa que el punto de intersección entre una línea vertical de densidad máscica constante ρ_g y la curva roja ‘a’ es un punto clave reactivo bifásico de la R-IC de densidad máscica global ρ_g (por ejemplo, el punto α en la línea vertical ‘II’ o el punto δ en la línea vertical ‘IV’ en la Fig. 8.2). También se observa en la Fig. 8.2 que el punto de intersección entre una línea vertical de densidad máscica ρ_g constante y la curva verde ‘b’ (o la curva azul

‘c’) es un punto clave trifásico de la R-IC de densidad másica global ρ_g (por ejemplo, el punto β de la línea vertical ‘II’ o el punto π en la línea vertical ‘IV’ en la Fig. 8.2). Los valores de temperatura que se leen para los puntos α , β , δ y π son los mismos que los que se leen a partir de la Fig. 8.1. Cada una de las cinco R-ICs mostradas en la Fig. 8.1 presentan tres segmentos: monofásico, bifásico y trifásico. Para el caso de la R-IC ‘II’ (Figs. 8.2 y 8.1) se indican los segmentos monofásico (II-1PH), bifásico (II-2PH) y trifásico (II-3PH). El segmento monofásico de la R-IC ‘II’ se inicia en el punto α y se extiende hacia altas temperaturas y altas presiones (Fig. 8.1). El segmento bifásico (II-2PH) se inicia en el punto β y se extiende hasta el punto α en donde encuentra al segmento monofásico. Finalmente, el segmento trifásico (II-3PH) de la R-IC ‘II’ comienza en el punto β y se extiende hacia bajas temperaturas y bajas presiones.

En la Fig. 8.1 se aprecia que la pendiente media de las R-ICs (en el plano presión – temperatura) se incrementa al aumentar la densidad másica global en las regiones monofásica, bifásica y trifásica. También se observa en la Fig. 8.1 que la pendiente de cada R-IC es discontinua en los R-KPs (tanto bifásicos como trifásicos).

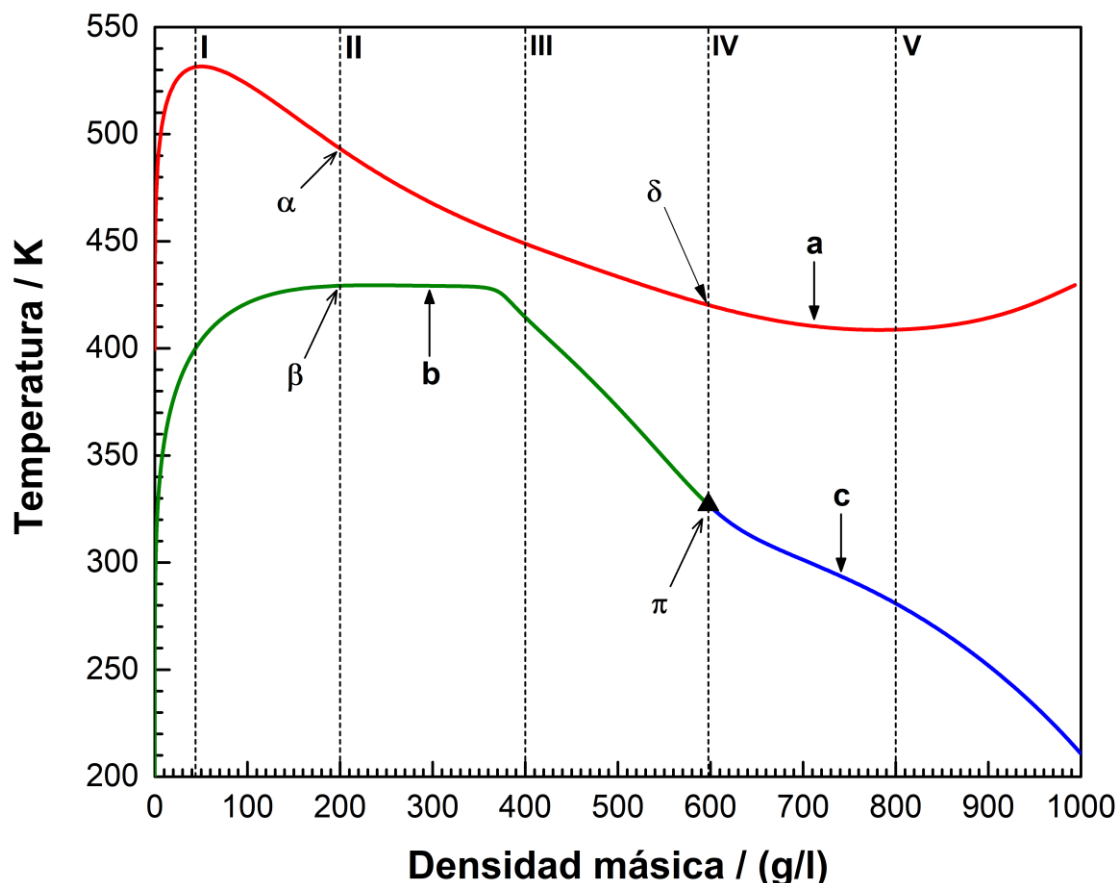


Figura 8.2. Proyección temperatura – densidad másica del mapa de isocoras computado para un sistema relacionado con la producción de biodiesel en presencia de CO_2 como compuesto inerte. Composición global inicial: $z_1^0 = 0.311867$, $z_2^0 = 0.003709$, $z_3^0 = z_4^0 = z_5^0 = z_6^0 = 0.0$ y $z_7^0 = 0.684423$. Curva roja ‘a’: temperatura versus densidad másica de la fase mayoritaria (ρ_{FM}) a lo largo de la R-PE (curva roja, Fig. 8.1). Curvas ‘b’ y ‘c’: temperatura versus densidad másica global a lo largo de la R-3PE. (curva verde, Fig. 8.1). \blacktriangle : CEP reactivo. Las líneas verticales de guiones corresponden a las isocoras reactivas mostradas en la Fig. 8.1. Modelo: EdE PR con QMRs y parámetros de interacción dados en la Tabla 6.2.

La Fig. 8.3 muestra la proyección fracción molar de fase – temperatura para la R-IC de densidad másica global $\rho_g = 598.20 \text{ g/l}$ (R-IC ‘IV’ en las Fig. 8.1 y 8.2) computada para la transesterificación de trioleína en presencia CO_2 como solvente (compuesto inerte) (producción de biodiesel) y para la composición molar global inicial de $z_1^0 = 0.311867$, $z_2^0 = 0.00370$, $z_3^0 = z_4^0 = z_5^0 = z_6^0 = 0.0$ y $z_7^0 = 0.684423$. El análisis de la Fig. 8.1 permite establecer que la R-IC ‘IV’ está constituida por tres segmentos. El primer segmento es el monofásico (en la región homogénea) y se extiende desde el punto

δ hacia altas presiones. En el punto δ el segmento monofásico se encuentra con el segmento bifásico el cual se extiende desde el punto δ hasta el punto π localizado sobre la R-3PE asociada, a una temperatura de $T_\pi = 326.80$ K y a una presión de $P_\pi = 109.11$ bar (indicado con \blacktriangle , en las Figs. 8.2 y 8.1). En cada punto del segmento bifásico de la R-IC 'IV' existe un equilibrio entre dos fases líquidas L_1 y L_2 en simultáneo con el equilibrio químico. La fracción molar de la fase líquida L_1 , Φ_{L_1} y la fracción molar de la fase líquida L_2 , Φ_{L_2} del segmento bifásico de la R-IC 'IV' aparecen graficadas a la derecha de T_π en la Fig. 8.3 (curvas azul y violeta respectivamente para $T_\pi < T < T_\delta$). Φ_{L_1} disminuye y Φ_{L_2} aumenta al incrementarse la temperatura para $T_\pi < T < T_\delta$. Además, Φ_{L_1} se hace igual a cero a una temperatura de $T_\delta = 420.20$ K en la Fig. 8.3. Esta temperatura corresponde a la del punto δ (R-KP bifásico) que es un punto de niebla reactivo. El tercer segmento de la R-IC 'IV' se extiende desde el punto π (indicado con \blacktriangle en la Fig. 8.1) hacia bajas temperaturas y presiones. Las fracciones molares de fase correspondientes a este segmento aparecen en la Fig. 8.3 para $T < T_\pi$. Se puede apreciar que las fracciones molares de fase, Φ_{L_2} y Φ_V , se hacen iguales en $T = T_\pi$. Esto se debe a que las fases L_2 y V se vuelven idénticas en el punto π , es decir, críticas por lo que el punto π de este sistema reactivo multicomponente es un CEP de un sistema binario no reactivo (Ver Fig. 3.5 del Capítulo 3 de esta tesis). Además, en el punto π $(\Phi_{L_2})_{segmento\ trifásico} = 0.3459$, $(\Phi_V)_{segmento\ trifásico} = 0.3459$ y $(\Phi_{L_2})_{segmento\ bifásico} = 0.6918$ por lo que se verifica que $(\Phi_{L_2} + \Phi_V)_{segmento\ trifásico} = (\Phi_{L_2})_{segmento\ bifásico}$ en $T = T_\pi$. Esto significa que la fase líquida L_2 se descompone en una fase líquida y en una fase vapor cuando el segmento bifásico alcanza la temperatura $T = T_\pi$ (transición de fases: 2 fases \leftrightarrow 3 fases).

En la Fig. 8.3 se observa además que la R-IC ‘IV’ presenta tres fases hasta temperaturas indefinidamente bajas. Sin embargo, la fracción molar de la fase vapor tiende a cero para temperaturas suficientemente bajas. Este comportamiento hace que el segmento trifásico de la R-IC ‘IV’ se vea prácticamente superpuesto al segmento de la R-3PE asociada para el cual la fase incipiente es la fase vapor.

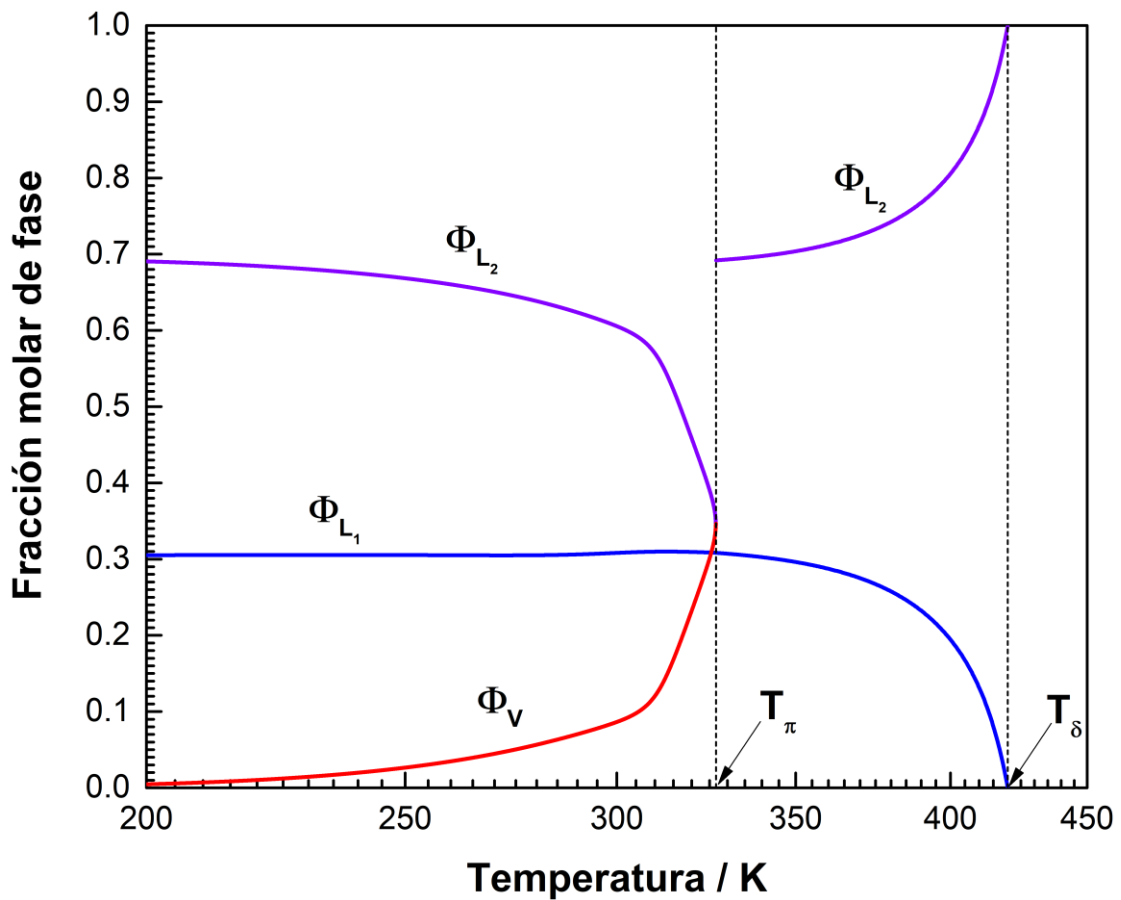


Figura 8.3. proyección fracción molar de fase – temperatura de la isocora reactiva ‘IV’ (de la Fig. 8.1) calculada para un sistema relacionado con la producción de biodiesel en presencia de CO₂ como compuesto inerte. Composición global inicial: $z_1^0 = 0.311867$, $z_2^0 = 0.003709$, $z_3^0 = z_4^0 = z_5^0 = z_6^0 = 0.0$ y $z_7^0 = 0.684423$. Densidad másica global: $\rho_{IV} = 598.20 \text{ g/l}$. Φ_{L_1} : fracción molar de la fase líquido 1. Φ_{L_2} : fracción molar de la fase líquido 2. Φ_V : fracción molar de la fase vapor. T_δ y T_π : temperaturas de los puntos clave bifásico y trifásico, respectivamente, mostrados en las Figs. 8.2 y 8.1. Modelo: EdE PR con QMRs y parámetros de interacción dados en la Tabla 6.2.

En el Apéndice J se presentan resultados obtenidos al aplicar la metodología propuesta para el cálculo de R-ICs al sistema ternario reactivo CO₂ (1) + óxido de propileno (2) +

carbonato de propileno (3). Si bien, todas las R-ICs mostradas en el Apéndice J presentan un segmento monofásico y un segmento bifásico, para densidades másicas globales suficientemente bajas ambos son considerablemente no lineales (en el plano presión-temperatura).

8.6.2. Resultados de la aplicación del algoritmo propuesto para el cálculo de curvas de conversión global de un dado reactivo constante a composición global inicial especificada (CCLs)

En esta subsección se presentan resultados obtenidos al aplicar la metodología desarrollada para el cálculo de curvas de conversión constante a composición global inicial especificada. Para ello se analizan tres casos de estudio que se presentan a continuación.

8.6.2.1. Esterificación de ácido acético con etanol en presencia de CO₂

En esta sección se presentan resultados obtenidos a partir de la utilización de la metodología propuesta para el cálculo de CCLs. Para tal fin se considera la reacción de esterificación de ácido acético (1) con etanol (2) en presencia de CO₂ (5) actuando como un compuesto inerte [CH_3COOH (1) + C_2H_5OH (2) \leftrightarrow $CH_3COOC_2H_5$ (3) + H_2O (4)] para la composición molar global inicial $z_1^0 = z_2^0 = 0.364$, $z_3^0 = z_4^0 = 0.000$, $z_5^0 = 0.272$. Este sistema reactivo también fue estudiado en el contexto de los Capítulos 6 y 7.

La Fig. 8.4 muestra la proyección presión – temperatura de la R-PE y de la R-3PE computada con relación a la reacción de esterificación de ácido acético con etanol en presencia de CO₂ para la composición molar global inicial $z_1^0 = z_2^0 = 0.364$, $z_3^0 = z_4^0 = 0.000$, $z_5^0 = 0.272$. La Fig. 8.4 incluye siete curvas de conversión global constante de etanol computadas con el algoritmo propuesto en este Capítulo, las cuales están

numeradas en orden creciente de conversión global de etanol. Las conversiones globales son reportadas en la Tabla 8.1. En esta tabla también se incluyen las coordenadas de temperatura y presión en donde estas CCL cortan a la R-3PE y a la R-PE.

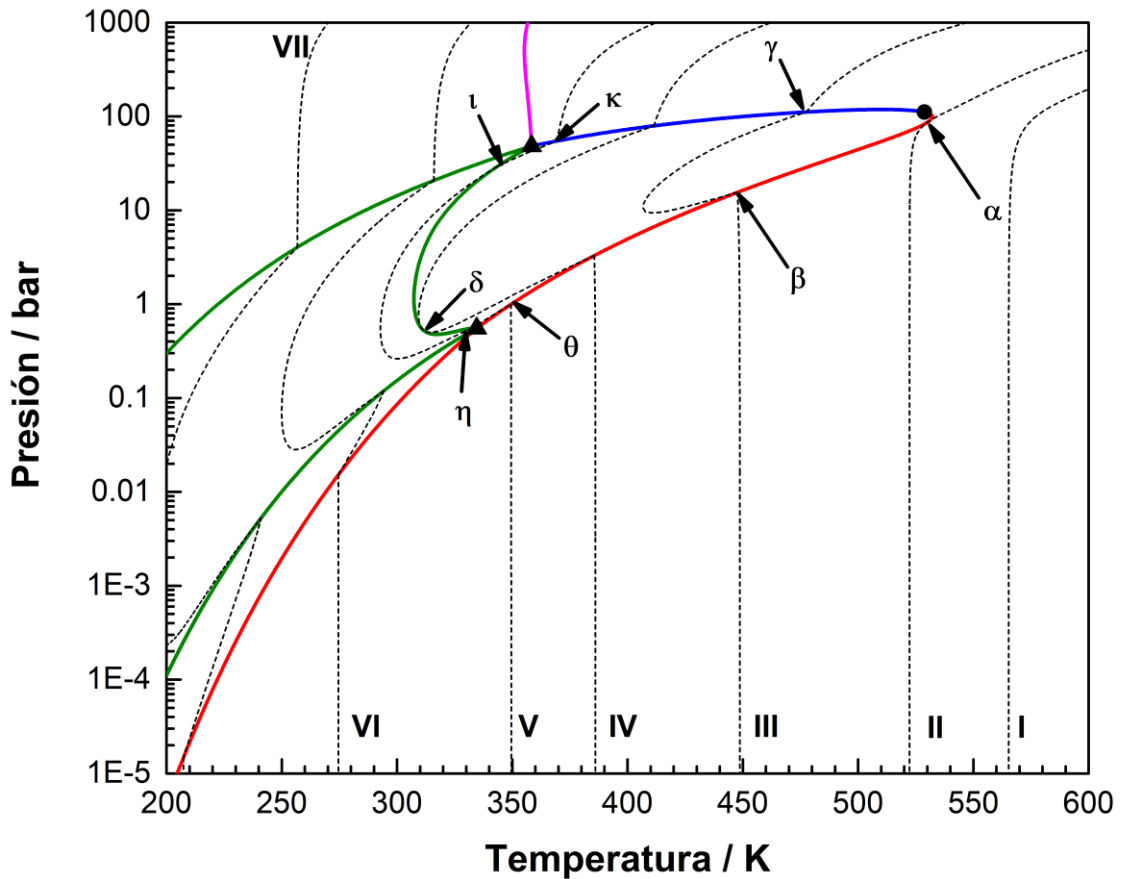


Figura 8.4. Proyección presión – temperatura de la R-PE y de la R-3PE computadas para un sistema en que se produce la reacción de esterificación de ácido acético (1) con etanol (2) en presencia de CO₂ (5) como inerte. Composición molar global inicial: $z_1^0 = z_2^0 = 0.364$, $z_3^0 = z_4^0 = 0.000$, $z_5^0 = 0.272$. Curva roja: puntos de rocío reactivo. Curva azul: puntos de burbuja reactivos. Curva magenta: puntos de niebla reactivos. Curvas verdes: R-3PE. ●: punto crítico reactivo. ▲: puntos de doble saturación. Curvas de guiones negras: CCLs (asociadas) teniendo las siguientes conversiones globales de etanol: I: $\chi_{Etanol} = 0.77$, II: $\chi_{Etanol} = 0.79380$, III: $\chi_{Etanol} = 0.84$, IV: $\chi_{Etanol} = 0.8837$, V: $\chi_{Etanol} = 0.91$. VI: $\chi_{Etanol} = 0.94$, VII: $\chi_{Etanol} = 0.99$. Modelo: EdE PR con parámetros de interacción de la Tabla 6.4.

La Fig. 8.5 muestra la proyección presión – conversión global de etanol del mapa de CCLs computado para la composición global inicial $z_1^0 = z_2^0 = 0.364$, $z_3^0 = z_4^0 = 0.000$, $z_5^0 = 0.272$. Las curvas ‘d’, ‘e’, ‘f’ y ‘g’ proporcionan puntos clave reactivos

bifásicos. Las curvas ‘d’ y ‘e’ corresponden a las curvas de puntos de rocío reactivos (curvas rojas en la Fig. 8.4), la curva ‘f’ corresponde a la curva de puntos de burbuja reactivos (curva azul en la Fig. 8.4) y la curva ‘g’ es la curva de puntos de niebla (curva magenta en la Fig. 8.4). Las curvas ‘a’, ‘b’ y ‘c’ en la Fig. 8.4 proporcionan puntos clave reactivos trifásicos de las CCL.

Tabla 8.1. Conversión global de etanol y puntos clave reactivos (R-KPs) de las curvas de conversión constante de etanol (CCL) computadas con relación a la reacción de esterificación de ácido acético con etanol en presencia de CO₂ para la composición molar global inicial $z_1^0 = z_2^0 = 0.364$, $z_3^0 = z_4^0 = 0.000$, $z_5^0 = 0.272$. También se indican las coordenadas de temperatura y presión de los R-KPs de cada CCL. Ver Figs. 8.5 y 8.4.

CCL en las Figs. 8.5 y 8.4	Conversión global de etanol χ_{etanol}	Punto clave	Tipo de punto clave	Temperatura (K)	Presión (bar)
I	0.7700	-	-	-	-
II	0.7938	α	Bifásico	530.42	87.5576
		β	Bifásico	447.59	15.4830
III	0.8400	γ	Bifásico	477.53	111.0797
		δ	Trifásico	311.30	0.5306
IV	0.8837	ϵ	Bifásico	385.60	3.2920
		ζ	Bifásico	411.51	79.2405
V	0.9100	η	Trifásico	332.26	0.5514
		θ	Bifásico	349.35	0.9930
		ι	Trifásico	343.55	29.3474
		κ	Bifásico	369.47	54.7932
VI	0.9600	λ	Bifásico	274.54	0.0152
		μ	Trifásico	294.25	0.1192
		ν	Trifásico	315.96	20.7861
VII	0.9900	ξ	Bifásico	207.37	1.48156E-5
		\omicron	Trifásico	241.08	0.0053
		π	Trifásico	256.78	4.0379

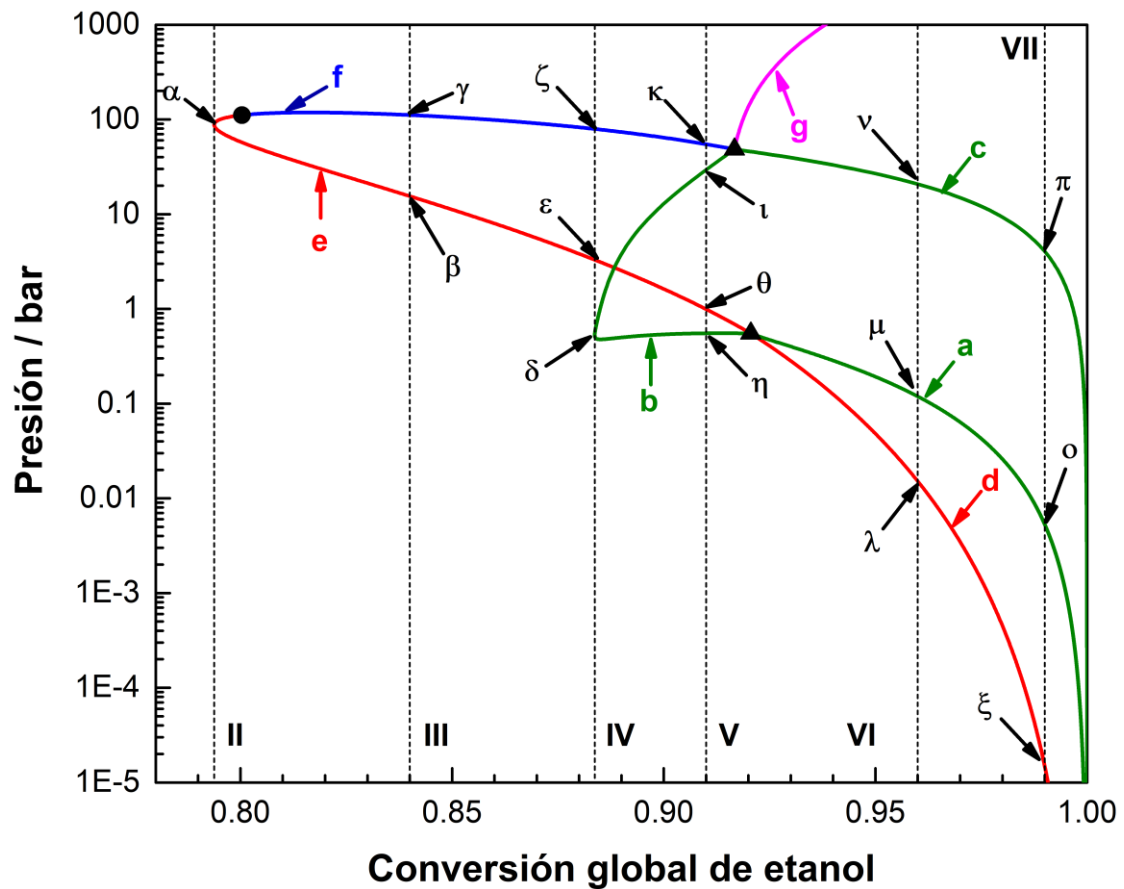


Figura 8.5. Proyección presión - conversión global de etanol (χ_{Etanol}) del mapa de CCLs calculado para un sistema en que ocurre la reacción de esterificación de ácido acético (1) con etanol (2) en presencia de CO_2 (5) como inerte. Composición molar global inicial: $z_1^0 = z_2^0 = 0.364$, $z_3^0 = z_4^0 = 0.000$, $z_5^0 = 0.272$. Curvas verdes ‘a’, ‘b’ y ‘c’: presión de los puntos clave trifásicos como función de la conversión global de etanol para la composición global inicial especificada. Curvas ‘d’, ‘e’, ‘f’ y ‘g’: presión vs. conversión global de etanol a lo largo de la R-PE computada para la composición global inicial especificada. Curvas rojas ‘d’ y ‘e’: puntos de rocío reactivos. Curva ‘f’: puntos de burbuja reactivos. Curva ‘g’: puntos de niebla reactivos. ●: punto crítico reactivo. ▲: puntos de doble saturación. Las líneas verticales de guiones corresponden a diferentes CCLs computadas para la composición molar global inicial especificada. Sus valores de conversión global de etanol son los mismos que los de las CCL mostradas en la Fig. 8.4. Se indican los puntos de intersección entre las curvas ‘a’, ‘b’, ‘c’, ‘d’, ‘e’, ‘f’ y ‘g’ y algunas de las líneas verticales con valores de χ_{Etanol} especificados (ver Tabla 8.1). Modelo: EdE PR con reglas de mezclado cúbicas y parámetros de interacción de la Tabla 6.4.

La CCL ‘I’ consiste en un único segmento monofásico y no corta a la R-PE ni a la R-3PE (Fig. 8.4). Al no existir ningún punto clave reactivo para esta CCL, se inició el cómputo del primer punto de la misma utilizando el método de homotopía de

continuación descrito en el Capítulo 6, y luego se continuó su trazado utilizando un MCN. La CCL ‘II’ con conversión global de etanol $\chi_{min,R-PE} = 0.7938$ también tiene un único segmento monofásico, pero es tangente a la R-PE asociada en el punto α . Para conversiones globales de etanol menores a $\chi_{min,R-PE} = 0.7938$ todas las CCL tienen un único segmento monofásico.

En la Fig. 8.5 se puede observar que para conversiones globales de etanol mayores que $\chi_{min,R-PE} = 0.7938$ y menores que $\chi_{min,R-3PE} = 0.8837$ (conversión global de etanol de la CCL IV) las CCL encuentran únicamente a la R-PE dos veces, esto es, las CCL tendrán dos puntos clave reactivos bifásicos. Una CCL de este tipo tendrá dos segmentos monofásicos y uno bifásico. Por ejemplo, para el caso de la CCL ‘III’ mostrada en la Fig. 8.4, cuando se va desde bajas presiones hacia altas presiones, la secuencia para la naturaleza de los segmentos es la siguiente: [1] monofásico hasta P_β , [2] bifásico desde P_β hasta P_γ , [3] monofásico para $P > P_\gamma$. Cuando la conversión global de etanol disminuye desde $\chi_{min,R-3PE} = 0.8837$ a $\chi_{min,R-PE} = 0.7938$, el segmento bifásico de la CCL se hace más y más pequeño hasta que tiende a un único punto (punto α en las Figs. 8.5 y 8.4).

En la Fig. 8.5 se puede observar que para conversiones globales de etanol desde $\chi_{min,R-3PE} = 0.8837$ hasta la conversión del punto de doble saturación de presión máxima ($\chi_{etanol} = 0.9167$), las CCLs encuentran dos veces al segmento ‘b’ de la R-3PE, es decir, estas CCLs tendrán dos puntos clave trifásicos. Estas CCLs también cortan dos veces a la R-PE por lo que tendrán dos puntos clave bifásicos reactivos. Una CCL de este tipo tendrá dos segmentos monofásicos, dos segmentos bifásicos y un segmento trifásico. Por ejemplo, para la CCL ‘V’ cuando se va desde bajas hacia altas presiones la secuencia para la naturaleza de sus segmentos es: [1] monofásico desde bajas presiones hasta P_θ ,

[2] bifásico desde P_θ hasta P_η , [3] trifásico desde P_η hasta P_l , [4] bifásico desde P_l hasta P_k y [5] monofásico para $P > P_k$.

Cuando la conversión global de etanol disminuye desde $\chi_{etanol} = 1$ a $\chi_{min,R-3PE} = 0.8837$, la longitud del segmento trifásico en las CCLs correspondientes se va reduciendo hasta que termina siendo un único punto (punto δ en las Figs. 8.5 y 8.4), como ocurre para el caso de la CCL 'IV'. El punto δ es un punto de tangencia entre la CCL 'IV' y el segmento 'b' de la R-3PE.

Finalmente, para conversiones globales de etanol mayores a la conversión del punto de doble saturación reactivo de baja presión, las CCLs encuentran dos veces a la R-3PE como se observa en las Figs. 8.5 y 8.4 (una sobre la línea 'a' y otra sobre la línea 'c'). Estas CCLs tendrán entonces dos puntos clave reactivos trifásicos. Además, estas CCLs encuentran una vez al locus LV reactivo de puntos clave, y una vez al locus reactivo LL (aunque no se aprecia en la Fig. 8.5 por producirse a una presión superior a la máxima considerada en esa figura) por lo que tendrán dos puntos clave reactivos bifásicos. Una CCL de este tipo tendrá dos segmentos monofásicos, dos segmentos bifásicos y un segmento trifásico. En la Fig. 8.4 se muestran dos CCL de este tipo. Por ejemplo, para el caso de la CCL 'VII' la secuencia para la naturaleza de los segmentos que la componen es la siguiente: [1] monofásico desde bajas presiones hasta P_ξ , [2] bifásico desde P_ξ hasta P_o , [3], trifásico desde P_o hasta P_π , [4] bifásico desde P_π hasta una presión de 11197 bar la cual no se indica en las Figs. 8.5 y 8.4 (debido a su valor extremadamente alto) [5] monofásico desde 11197 bar hasta altas presiones.

La Fig. 8.6 es un zoom de la Fig. 8.4 en un entorno del punto de doble saturación reactivo de baja presión y permite visualizar mejor la ubicación del punto clave bifásico reactivo θ (perteneciente a la CCL V) con respecto del R-LLV KP de baja presión η .

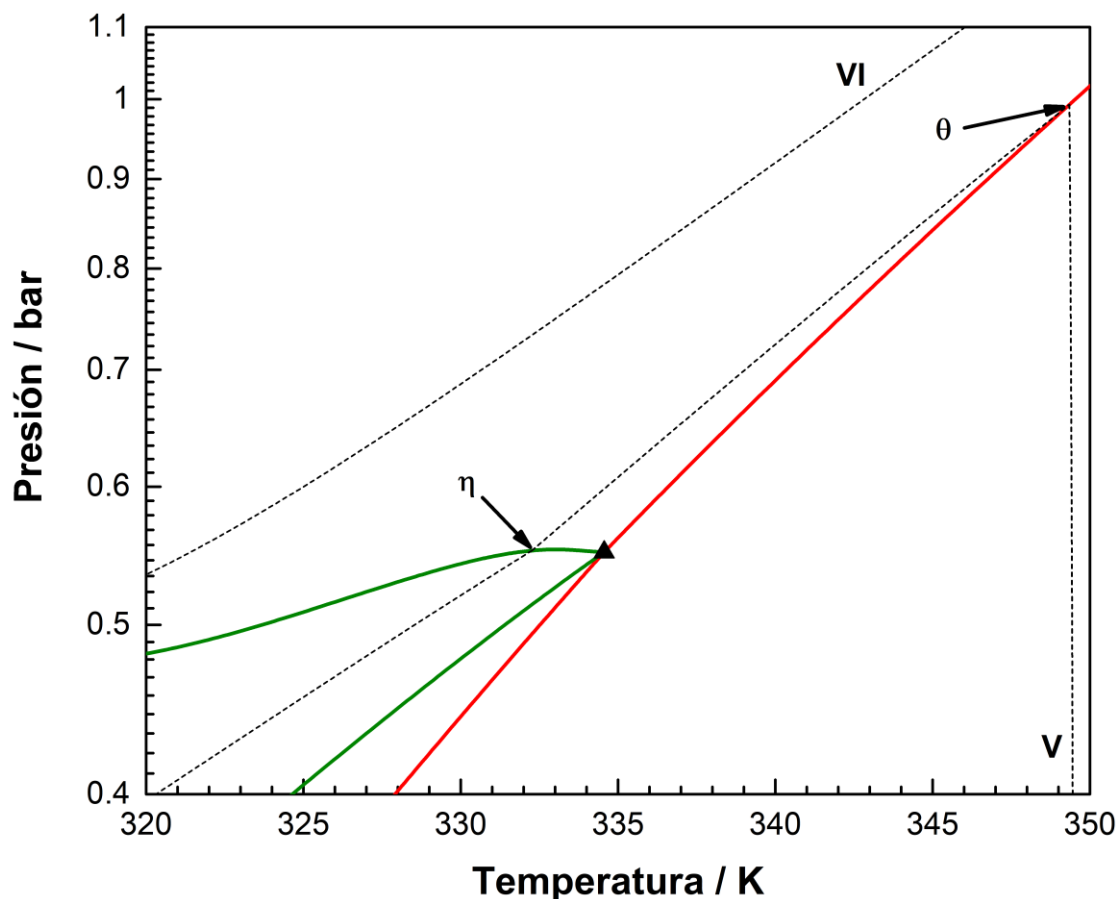


Figura 8.6. Ampliación de la Fig. 8.4. Proyección presión – temperatura. Punto θ : punto clave bifásico reactivo de la CCL #V. Punto η : Punto clave trifásico reactivo de la CCL #V. Curvas rojas: puntos de rocío reactivos. Curva verde: segmentos de R-3PE. \blacktriangle : punto de doble saturación. Composición molar global inicial: $z_1^0 = z_2^0 = 0.364$, $z_3^0 = z_4^0 = 0.000$, $z_5^0 = 0.272$. Modelo: EdE PR con parámetros de interacción de la Tabla 6.4.

8.6.2.2. Síntesis de carbonato de propileno a partir de óxido de propileno y CO_2

La síntesis de carbonato de propileno a partir de óxido de propileno y CO_2 ha sido analizada previamente en el Capítulo 6 de esta tesis. Para este sistema reactivo ternario, en el presente Capítulo se calcularon curvas de conversión constante de óxido de propileno para la composición global inicial $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$ siguiendo el algoritmo propuesto en la Sección 8.5.2.6.

La Fig. 8.7 muestra la proyección presión – temperatura de la R-PE del sistema ternario CO_2 (1) + óxido de propileno (OP) (2) + carbonato de propileno (CP) (3) en

donde se lleva a cabo la reacción química $OP + CO_2 \leftrightarrow CP$, para la composición global inicial $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$. El reactivo limitante, en este caso, es el óxido de propileno (OP), por lo tanto, todas las conversiones consideradas corresponden a este compuesto. La Fig. 8.7 incluye ocho curvas de conversión constante computadas, las cuales aparecen numeradas en orden creciente de conversión de OP. Primero se computó la R-PE y luego se generó el mapa de curvas de conversión constante de OP para $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$ mostrado en la Fig. 8.8. Luego, se obtuvieron los R-KPs de las CCL.

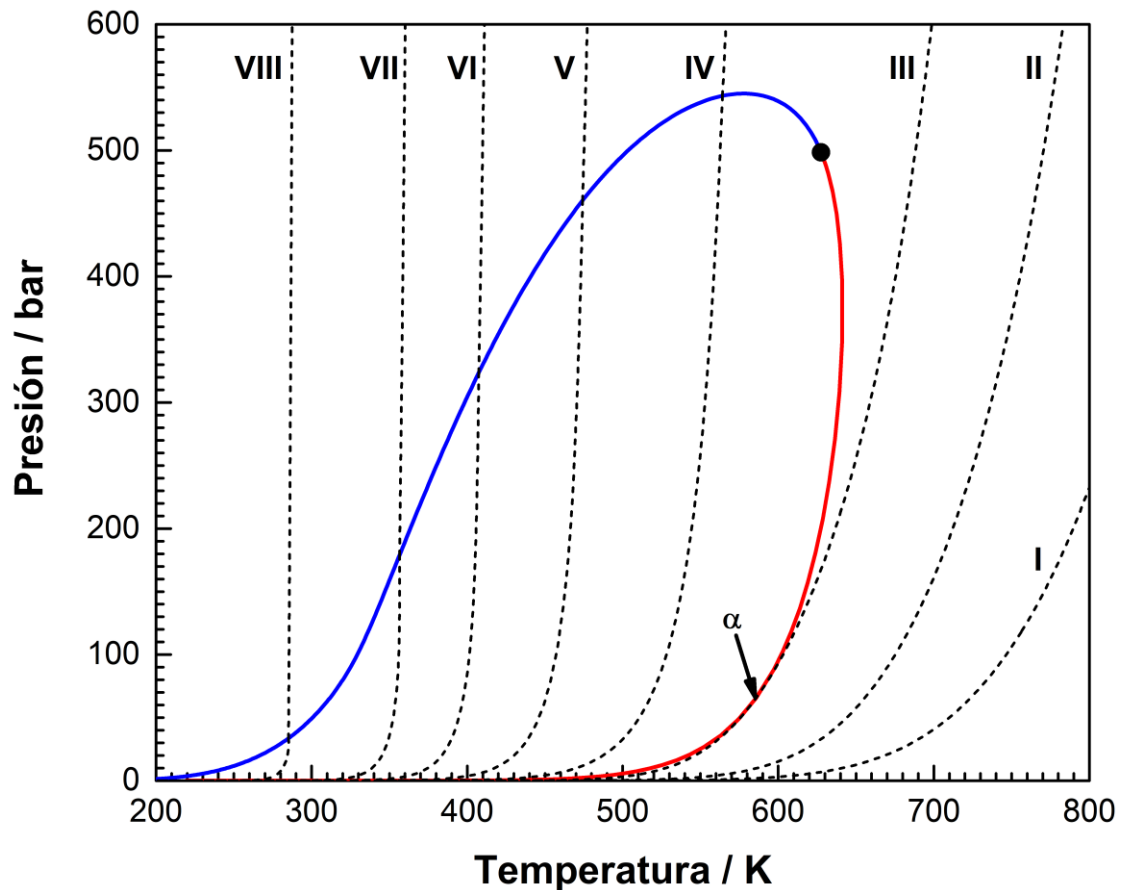


Figura 8.7. Proyección presión – temperatura de la R-PE computada para el sistema ternario reactivo CO_2 (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3) con composición molar global inicial $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$. Curva roja: puntos de rocío reactivos. Curva azul: puntos de burbuja reactivos. ●: punto crítico reactivo. Líneas de guiones negras: curvas de conversión global de óxido de propileno constante. Modelo: EdE SRK con QMRs y valores de parámetros obtenidos de las Tablas 6.1, 6.2 y 6.3.

La Fig. 8.8 muestra la proyección temperatura – conversión global de OP del mapa de curvas de conversión constante generado para el sistema reactivo ternario CO₂ (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3) a la composición global inicial $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$. Las curvas ‘a’ y ‘b’ se obtuvieron directamente a partir de la R-PE de la Fig. 8.8. Además, como no se detectaron puntos de equilibrio trifásicos reactivos para la composición global inicial especificada, no se observan en la Fig. 8.8 segmentos que proporcionen puntos clave reactivos trifásicos de las CCLs. En la Fig. 8.8 aparecen señaladas solamente las conversiones globales de dos de las 8 CCLs mostradas en la Fig. 8.7.

En la Fig. 8.8 se observa que para conversiones de OP menores a $\chi_{min,R-PE} = 0.3121$ las CCLs no cortan a la R-PE y sólo poseen un único segmento monofásico, como es el caso de las CCLs ‘I’ y ‘II’ mostradas en la Fig. 8.7. La CCL ‘III’ corresponde a la mínima conversión para la cual es posible hallar un punto clave reactivo bifásico. La CCL ‘III’ es tangente a la R-PE y la corta en un único punto (punto α en la Fig. 8.8). Para conversiones globales de OP desde $\chi_{min,R-PE} = 0.3121$ hasta $\chi=1.00$ las CCLs correspondientes cortan dos veces al locus LV de puntos clave reactivos, lo que implica que las CCL tendrán dos puntos clave bifásicos reactivos. Una CCL de este tipo tendrá dos segmentos monofásicos y uno bifásico. Por ejemplo, para el caso de la CCL ‘IV’ mostrada en la Fig. 8.8, cuando se va desde bajas hacia altas temperaturas, la secuencia en la naturaleza de los segmentos que la componen es la siguiente: [1] monofásico desde bajas temperaturas hasta T_γ , [2] bifásico desde T_γ hasta T_β , y [3] monofásico para $T > T_\beta$.

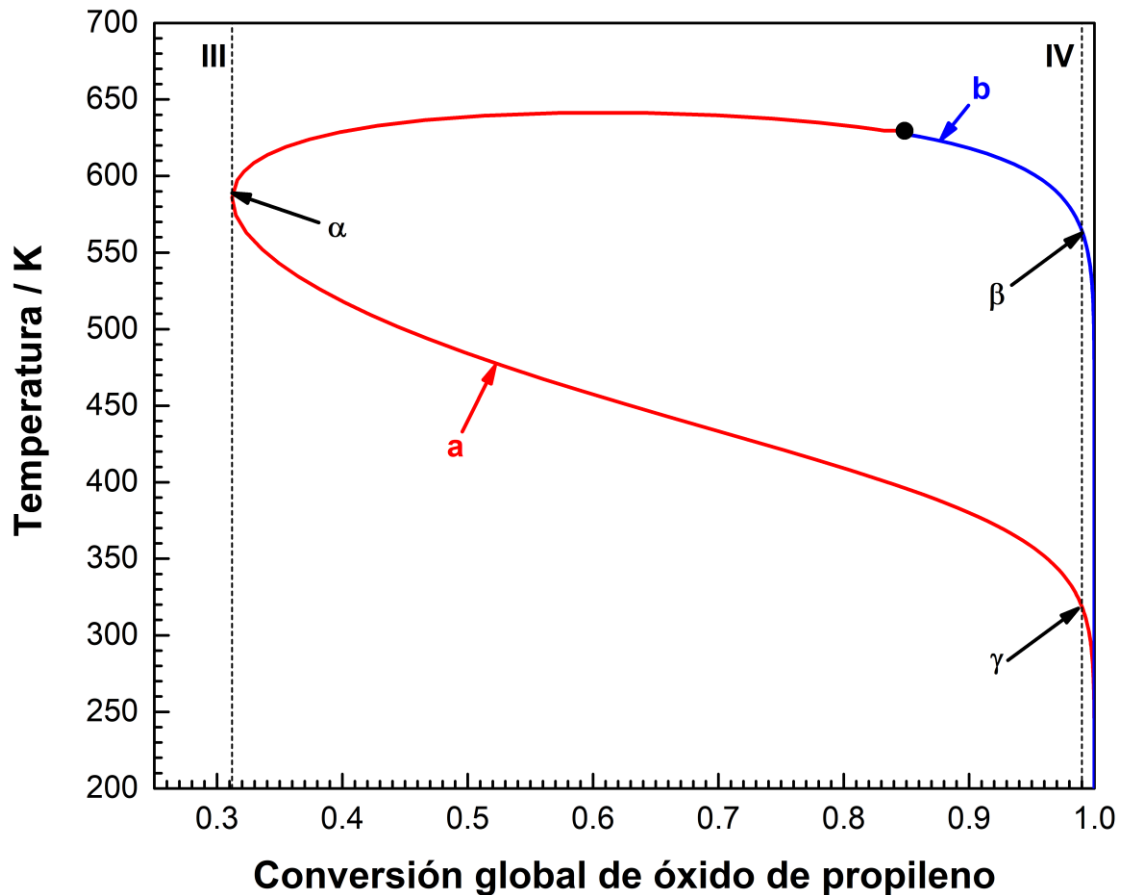


Figura 8.8. Proyección temperatura – conversión global de óxido de propileno de la R-PE computada para el sistema ternario reactivo CO_2 (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3) con composición molar global inicial $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$. Curva roja ‘a’: puntos de rocío reactivos. Curva azul ‘b’: puntos de burbuja reactivos. ●: punto crítico reactivo. Modelo: EdE SRK con QMRs y valores de parámetros obtenidos de las Tablas 6.1, 6.2 y 6.3.

La Fig. 8.9 es una ampliación de la Fig. 8.7 con el eje de presión en escala logarítmica. En la Fig. 8.8 se observa que cuando la conversión global de OP disminuye desde 1 hasta $\chi_{min,R-PE} = 0.3121$ el segmento bifásico de las CCLs se hace más y más pequeño volviéndose (rango de temperatura más y más estrecho) un único punto en $\chi_{min,R-PE} = 0.3121$ (punto α en las Figs. 8.8, 8.7 y 8.9). En el punto α la CCL correspondiente a $\chi_{min,R-PE} = 0.3121$ (CCL #III, en las Figs. 8.8, 8.7 y 8.9) es tangente a la R-PE como se muestra en la Fig. 8.9. Se concluye que hay un rango de valores de conversión de OP no accesibles bajo condiciones de heterogeneidad.

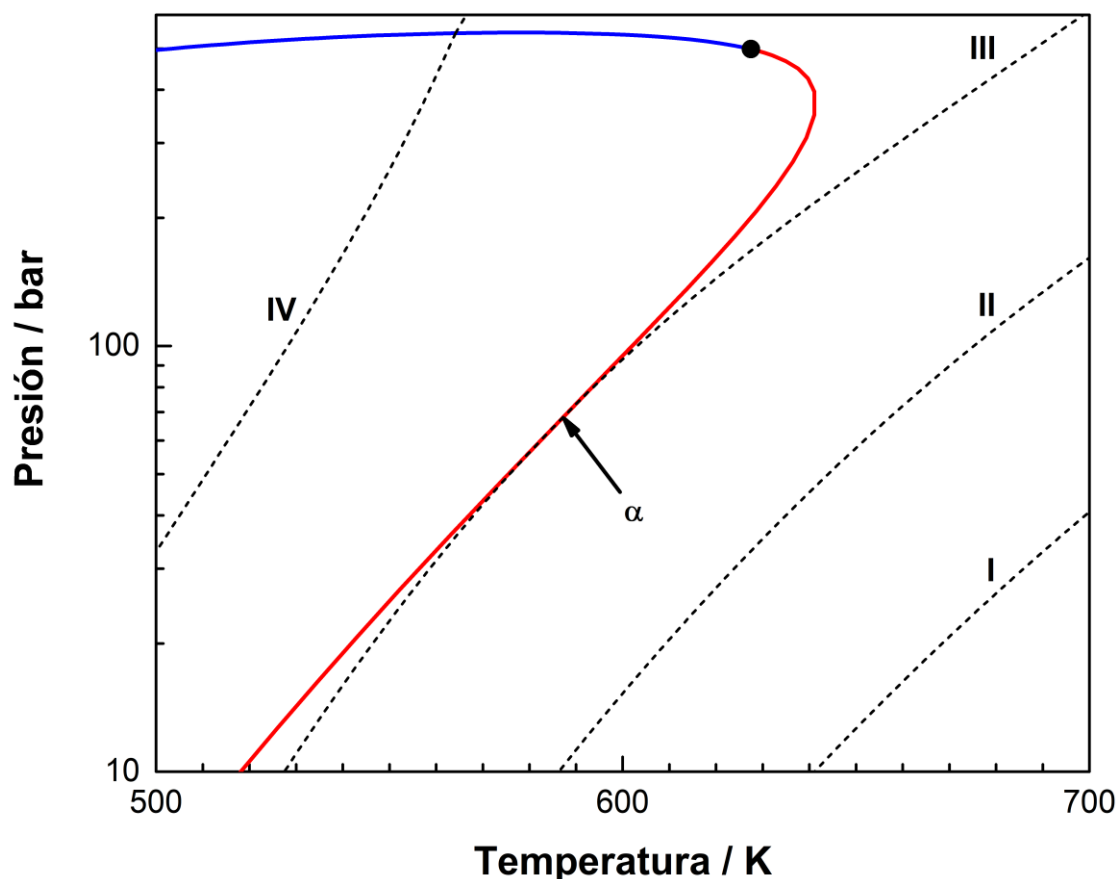
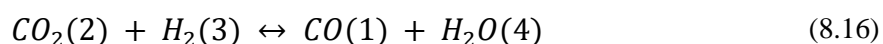
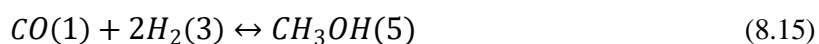


Figura 8.9. Ampliación de la Fig. 8.7 con el eje de presión en escala logarítmica.

8.6.2.3. Síntesis de metanol

La síntesis de metanol a partir de gas de síntesis fue analizada en el Capítulo 6 de esta tesis. En el sistema reactivo considerado para la síntesis de metanol participan 6 componentes: CO (1), CO₂ (2), H₂ (3), H₂O (4), CH₃OH (5) y CH₄ (6), siendo este último un compuesto inerte. Las reacciones químicas independientes involucradas son la hidrogenación de CO (Ec. (8.15)) y la reacción inversa de desplazamiento de agua (Ec. (8.16))



La Fig. 8.10 muestra la proyección presión – temperatura de la R-PE computada para la síntesis de metanol en presencia de metano, como compuesto inerte, de

composición molar global inicial $z_{CO}^0 = 0.244$, $z_{CO_2}^0 = 0.035$, $z_{H_2}^0 = 0.67$, $z_{H_2O}^0 = 0.00$, $z_{CH_3OH}^0 = 0.00$ y $z_{CH_4}^0 = 0.051$ En la Fig. 8.10, además, se incluyen 10 curvas de conversión global de H_2 de equilibrio constante las cuales son numeradas en orden creciente de conversión de H_2 , y que fueron computadas para la misma composición molar global inicial de la R-PE. En la Tabla 8.2 se reportan los valores de conversión de H_2 para cada una de las curvas de conversión constante mostradas en la Fig. 8.10. En esta tabla también se incluyen las coordenadas de presión y temperatura del punto donde se produce la transición desde la heterogeneidad bifásica hacia la homogeneidad, es decir, el punto donde un segmento bifásico de la curva de conversión constante encuentra a un segmento monofásico de la misma sobre la R-PE.

Tabla 8.2. Conversión global de H_2 para las curvas de conversión constante computadas con relación a la síntesis de metanol con composición molar global inicial $z_{CO}^0 = 0.244$, $z_{CO_2}^0 = 0.035$, $z_{H_2}^0 = 0.67$, $z_{H_2O}^0 = 0.00$, $z_{CH_3OH}^0 = 0.00$ y $z_{CH_4}^0 = 0.051$. Se indican, también, las coordenadas de temperatura y presión del punto donde cada curva de conversión global constante de H_2 se encuentra con la R-PE mostrada en la Fig. 8.10

Curva de conversión global constante (ver Fig. 8.10)	Conversión de H_2 (χ_{H_2})	Temperatura de transición de fase (K)	Presión de transición de fase (bar)
I	0.30	–	–
II	0.60	–	–
III	0.7658	469.15	100
IV	0.8286	497.69	197
V	0.8808	491.65	300
VI	0.8848	472.68	407.82
VII	0.88503	459.33	502.65
VIII	0.88507	442.90	658.04
IX	0.885073	435.60	747.84
X	0.885074	429.17	842.34

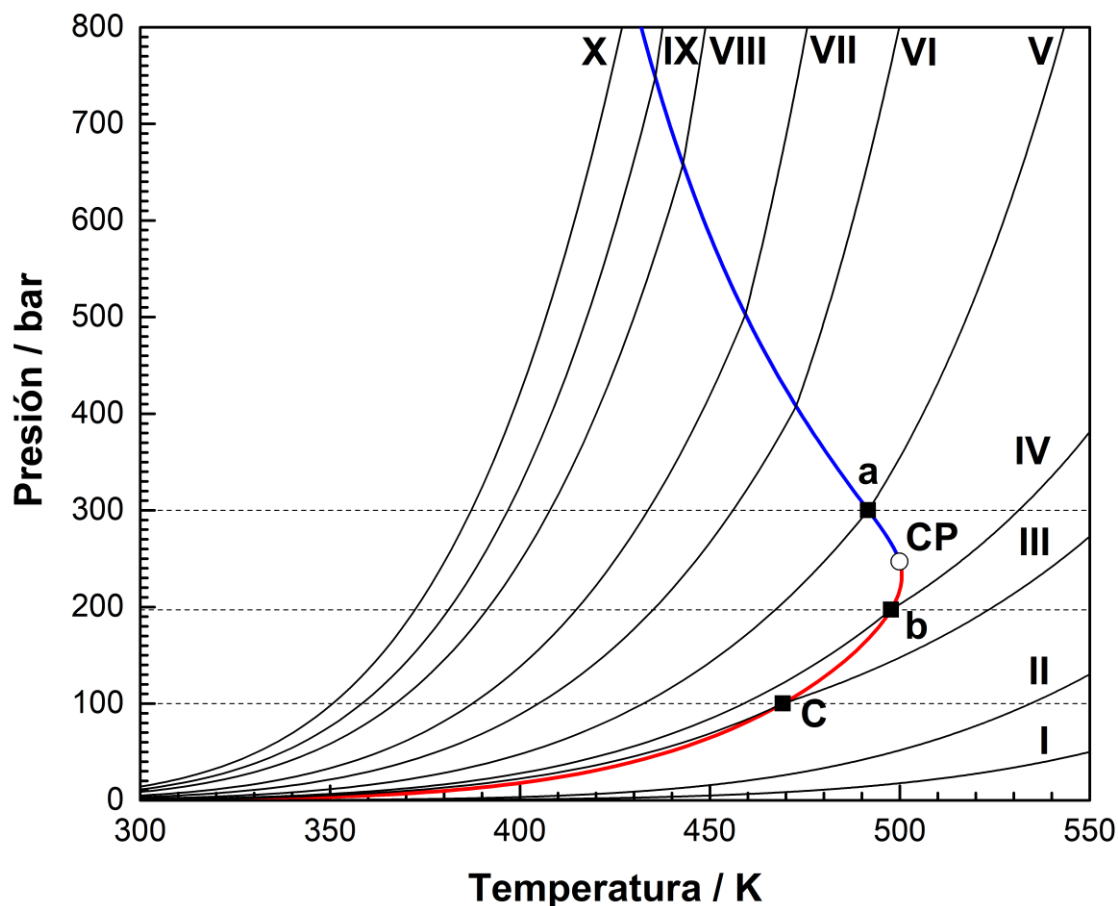


Figura 8.10. Proyección presión-temperatura de una isopleta reactiva de un sistema en el que ocurre la síntesis de metanol. Composición molar global inicial: $z_{CO}^0 = 0.244$, $z_{CO_2}^0 = 0.035$, $z_{H_2}^0 = 0.67$, $z_{H_2O}^0 = 0.00$, $z_{CH_3OH}^0 = 0.00$, $z_{CH_4}^0 = 0.051$. Curva roja: puntos de rocío reactivos. Curva azul: puntos de burbuja reactivos. Curvas negras: curvas de conversión de H_2 (χ_{H_2}) constante (ver en Tabla 8.2 los valores de χ_{H_2}). Modelo: EdE SRK [41] acoplada con reglas cuadráticas de mezclado y parámetros de interacción obtenidos de [130]

Las curvas de conversión constante I y II consisten, cada una de ellas, en un único segmento monofásico, en cambio, las curvas de conversión constante III a X presentan, cada una, dos segmentos, uno monofásico y otro bifásico. Esto se debe a que las curvas de conversión constante III a X cortan una única vez a la R-PE por lo que cada una posee un único R-KP bifásico. Además, para este sistema reactivo y para la composición global inicial seleccionada no se encontraron puntos de equilibrio trifásicos reactivos. También se observa en la Fig. 8.10 que, para una dada presión constante (ver por ejemplo la línea de guiones horizontal a 300 bar), se alcanzan conversiones mayores de H_2 a menores

temperaturas, lo que implica que habrá mayores conversiones en la región bifásica que en la monofásica a una dada P . En la Fig. 8.10 los puntos indicados con ‘a’, ‘b’ y ‘c’ corresponden a los puntos donde las curvas V, IV y III cortan a la R-PE, respectivamente. De esta manera, la línea horizontal de guiones que pasa por el punto ‘a’ corresponde a una presión de 300 bar ($= P_{(a)}$) mientras que la que pasa por el punto ‘b’ corresponde a una presión de 197 bar ($= P_{(b)}$). Si la reacción se lleva a cabo a una presión constante de 197 bar ($= P_{(b)}$) iniciándose por ejemplo a 500 K, al disminuir la temperatura aumenta la conversión global de H_2 , alcanzando por ejemplo una conversión de 0.88503 (sobre la curva VII) a 414.73 K. En tanto que, si la reacción procede a una presión constante de 300 bar ($= P_{(a)}$), se alcanzaría la conversión de 0.88503 (sobre la curva VII) a una temperatura mayor que en el caso anterior, de 433.67 K. Cabe mencionar, que, si bien esta última condición resulta más drástica en presión, una temperatura mayor podría favorecer la cinética de la reacción.

8.6.3. Resultados de la aplicación del algoritmo propuesto para el cálculo de isobaras reactivas a composición global inicial especificada

En esta subsección se presentan resultados obtenidos al aplicar la metodología desarrollada para el cálculo de isobaras reactivas a composición global inicial especificada. Como caso de estudio se utiliza la síntesis de metanol utilizando metano como compuesto inerte. Mayores detalles de este sistema reactivo fueron dados en el Capítulo 6 de esta tesis y en la sección 8.6.2.3 del presente Capítulo.

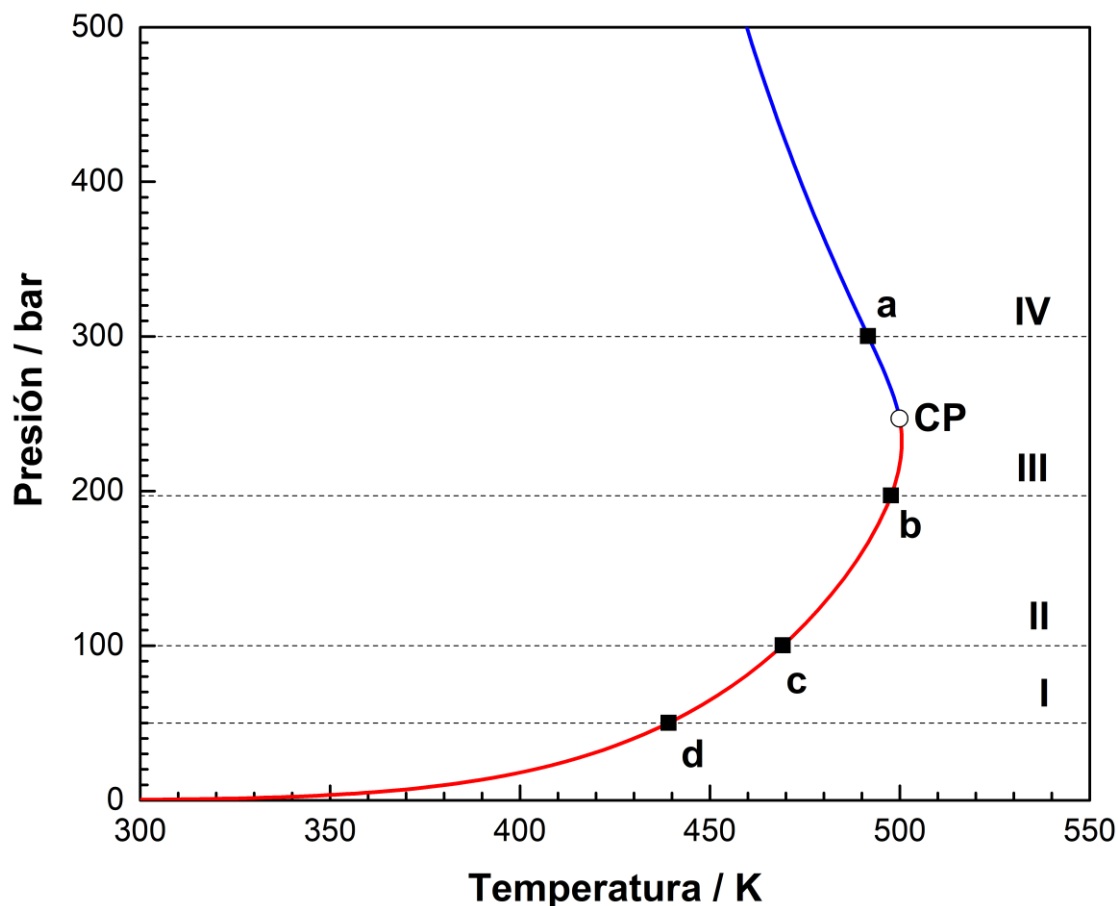


Figura 8.11. Proyección presión-temperatura de una isopleta reactiva en un sistema en el que ocurre la síntesis de metanol. Composición molar global inicial: $z_{CO}^0 = 0.244$, $z_{CO_2}^0 = 0.035$, $z_{H_2}^0 = 0.67$, $z_{H_2O}^0 = 0.00$, $z_{CH_3OH}^0 = 0.00$, $z_{CH_4}^0 = 0.051$. Curva roja: puntos de rocío reactivos. Curva azul: puntos de burbuja reactivos. \circ : Punto crítico reactivo. Líneas horizontales de guiones: líneas de presión constante (ver en Tabla 8.3 los valores de presión). Modelo: EdE SRK [41] acoplada con reglas cuadráticas de mezclado y parámetros de interacción obtenidos de [130].

La Fig. 8.11 muestra la R-PE computada para un sistema relacionado con la síntesis de metanol en presencia de metano como compuesto inerte de composición molar global inicial $z_{CO}^0 = 0.244$, $z_{CO_2}^0 = 0.035$, $z_{H_2}^0 = 0.67$, $z_{H_2O}^0 = 0.00$, $z_{CH_3OH}^0 = 0.00$ y $z_{CH_4}^0 = 0.051$. Se indican en la Fig. 8.11 las presiones de 4 isobaras reactivas con líneas de guiones horizontales de presión constante. Se observa que el punto de intersección entre una línea horizontal de guiones de presión constante P y la R-PE es un punto clave reactivo bifásico de la isobara reactiva (por ejemplo, el punto 'b' en la línea horizontal III correspondiente a una presión de $P = 197 \text{ bar}$).

La Fig. 8.12 muestra la proyección conversión global de H₂ (χ_{H_2}) – temperatura de la isobara reactiva computada para una presión de 197 bar (línea de guiones horizontal ‘III’ en la Fig. 8.11) y para la composición molar global inicial $z_{CO}^0 = 0.244$, $z_{CO_2}^0 = 0.035$, $z_{H_2}^0 = 0.67$, $z_{H_2O}^0 = 0.00$, $z_{CH_3OH}^0 = 0.00$ y $z_{CH_4}^0 = 0.051$. Esta isobara reactiva está constituida por un segmento monofásico que se extiende desde altas temperaturas hasta el punto ‘b’ y por un segmento bifásico, el cual se origina en el punto ‘b’ y se extiende hacia bajas temperaturas. El punto ‘b’ se corresponde con el mostrado en la Fig. 8.11, es decir, es un punto de rocío reactivo. En la Fig. 8.12 se observa claramente que la conversión global de H₂ de equilibrio es mayor en la región bifásica que en la región monofásica. También se incluye en la Fig. 8.12 parte de la proyección χ_{H_2} - temperatura de la R-PE de la Fig. 8.11. La curva roja corresponde a puntos de rocío reactivos mientras que la curva azul corresponde a puntos de burbuja reactivos. Cabe destacar, en la Fig. 8.12 que la presión varía punto a punto a lo largo de las curvas roja y azul. En la Fig. 8.12 los puntos indicados con ● corresponden a datos experimentales obtenidos de la ref. [96]. Se puede observar buena concordancia entre los resultados predichos por el modelo y los datos experimentales. Finalmente, los puntos indicados con Δ son “puntos de rocío físicos” (no reactivos) calculados a 197 bar en la ref. [96].

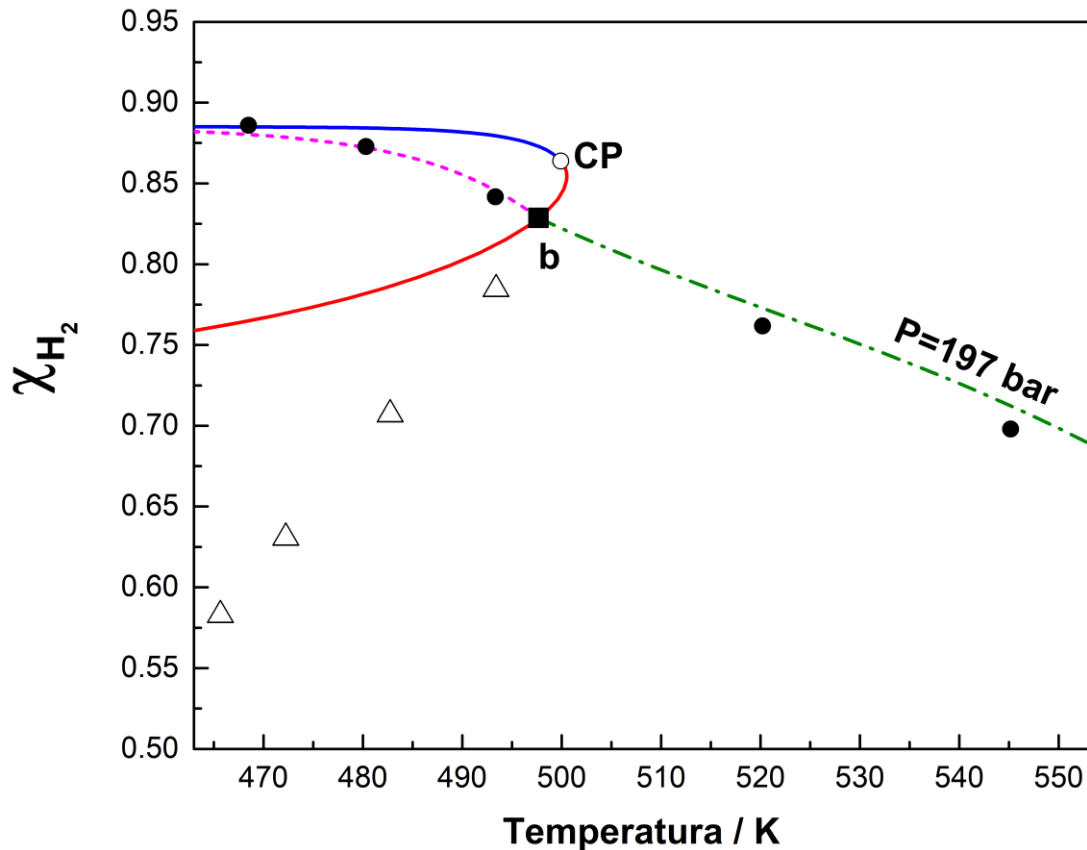


Figura 8.12. Proyección conversión global de H_2 (χ_{H_2}) – temperatura. Curva magenta: conversión de H_2 vs. T en la región bifásica a 197 bar. Curva verde: conversión de H_2 vs. T en la región homogénea a 197 bar. Curvas rojas y azul: curva de puntos de rocío y de burbuja reactivos, respectivamente, de la R-PE. \circ : punto crítico reactivo. \blacksquare : punto (b) de saturación reactivo a 197 bar. Δ : “puntos de rocío físicos” a 197 bar calculados en [96]. \bullet : puntos experimentales reportados en [96]. Composición molar global inicial: $z_{CO}^0 = 0.244$, $z_{CO_2}^0 = 0.035$, $z_{H_2}^0 = 0.67$, $z_{H_2O}^0 = 0.00$, $z_{CH_3OH}^0 = 0.00$ y $z_{CH_4}^0 = 0.051$. Modelo: EdE SRK [41] acoplada con reglas cuadráticas de mezclado y parámetros de interacción obtenidos de [130].

La Fig. 8.13 es como la Fig. 8.12 pero se adicionan las isobaras reactivas correspondientes a presiones de 50, 100 y 300 bar (líneas de guiones horizontales ‘I’, ‘II’, y ‘IV’ en la Fig. 8.11, respectivamente). En esta figura se puede observar que, para una dada temperatura, por ejemplo 470 K, la conversión de H_2 es mayor a altas presiones tanto en la región homogénea como en la bifásica. También se observa que las pendientes de las isobaras reactivas son discontinuas en los puntos de saturación reactivos (indicados con \blacksquare en la Figs. 8.11, 8.12 y 8.13). Las pendientes de las curvas de presión constante son mayores en la región heterogénea que en la homogénea. Los puntos ‘a’, ‘b’, y ‘c’

mostrados en la Fig. 8.13 se corresponden con los mostrados en la Fig. 8.11, es decir, tienen, entre otras, las mismas coordenadas de temperatura, de presión y de conversión de H_2 (indicadas en la Tabla 8.3). Todas las isobaras reactivas mostradas en la Fig. 8.13 siguen la misma tendencia. En la región homogénea, la conversión global de H_2 de equilibrio se incrementa al disminuir la temperatura hasta alcanzar el punto de saturación reactivo (indicado con ■ en las Figs. 8.11 y 8.13). En la región bifásica la conversión de equilibrio de H_2 se incrementa más rápido al disminuir la temperatura especialmente a bajas presiones.

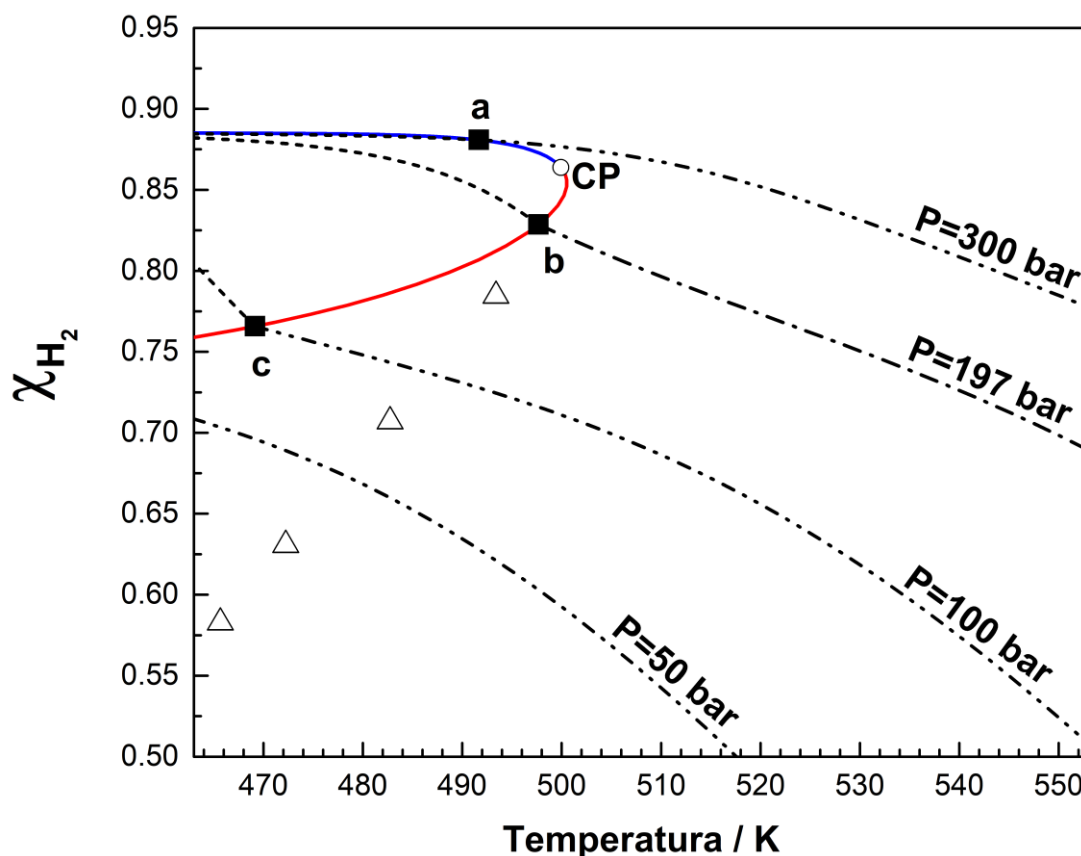


Figura 8.13. Proyección conversión de H_2 (χ_{H_2}) – temperatura. Curvas rojas y azul: curva de puntos de rocío y de burbuja reactivos, respectivamente, de la R-PE. Curvas negras: isobaras reactivas. \circ : punto crítico reactivo. \blacksquare : punto de saturación reactivo. \triangle : “puntos de rocío físicos” a 197 bar calculados en [96]. Composición molar global inicial: $z_{CO}^0 = 0.244$, $z_{CO_2}^0 = 0.035$, $z_{H_2}^0 = 0.67$, $z_{H_2O}^0 = 0.00$, $z_{CH_3OH}^0 = 0.00$ y $z_{CH_4}^0 = 0.051$. Modelo: EdE SRK [41] acoplada con reglas cuadráticas de mezclado y parámetros de interacción obtenidos de [130].

Tabla 8.3. Presión especificada para las isobaras reactivas computadas para la síntesis de metanol con composición molar global inicial $z_{CO}^0 = 0.244$, $z_{CO_2}^0 = 0.035$, $z_{H_2}^0 = 0.67$, $z_{H_2O}^0 = 0.00$, $z_{CH_3OH}^0 = 0.00$ y $z_{CH_4}^0 = 0.051$. Se indican, también, las coordenadas de temperatura y conversión global de H_2 del punto donde cada isobara reactiva se encuentra con la R-PE mostrada en la Fig. 8.11

Curva de presión constante (ver Fig.8.11)	Presión (bar)	Temperatura de transición de fase (K)	Conversión de H_2 en el punto de transición de fase
I	50	439.11	0.7416
II	100	469.15	0.7658
III	197	497.69	0.8286
IV	300	491.65	0.8808

En la Fig. 8.14 se muestran, en función de la temperatura, las fracciones molares de equilibrio en la fase gaseosa en base libre de H₂O y CH₃OH para la isobara reactiva correspondiente a 197 bar y para una composición molar global inicial de $z_{\text{CO}}^0 = 0.244$, $z_{\text{CO}_2}^0 = 0.035$, $z_{\text{H}_2}^0 = 0.67$, $z_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0.00$, $z_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 = 0.00$ y $z_{\text{CH}_4}^0 = 0.051$. La línea vertical de guiones indica la temperatura del punto de saturación reactivo a 197 bar ($T=497.69$ K, coordenada de T del punto 'b' en la Fig. 8.11). Por lo tanto, a temperaturas mayores a 497.69 K existe un equilibrio químico monofásico, mientras a temperaturas menores a 497.69 K existe un equilibrio químico bifásico (región bifásica en la Fig. 8.11). En la Fig. 8.14 se incluyen datos experimentales de fracciones molares de equilibrio en la fase gaseosa, en base libre de H₂O y CH₃OH, para H₂, CO, CO₂ y CH₄ obtenidos de [96]. La fracción molar de H₂ predicha disminuye en la región monofásica al disminuir la temperatura hasta alcanzar un mínimo local a 497.69 K (temperatura del punto de saturación reactivo). Para temperaturas menores a 497.69 K, en la región bifásica, la fracción molar de H₂ predicha se incrementa al disminuir la temperatura. Este comportamiento de la fracción molar de H₂ es opuesto a lo que se observa experimentalmente, ya que los valores experimentales de la fracción de H₂ disminuyen monótonamente al disminuir la temperatura. La fracción molar del inerte CH₄ predicha se incrementa continuamente al disminuir la temperatura siguiendo una tendencia similar a la que se observa experimentalmente. Las fracciones molares de CO y de CO₂ disminuyen al disminuir la temperatura coincidiendo con la tendencia observada para los datos experimentales. En la Fig. 8.14 también se observa que las pendientes de las curvas son discontinuas en el punto de saturación reactivo siendo más pronunciado este efecto para las curvas de H₂ y CO₂.

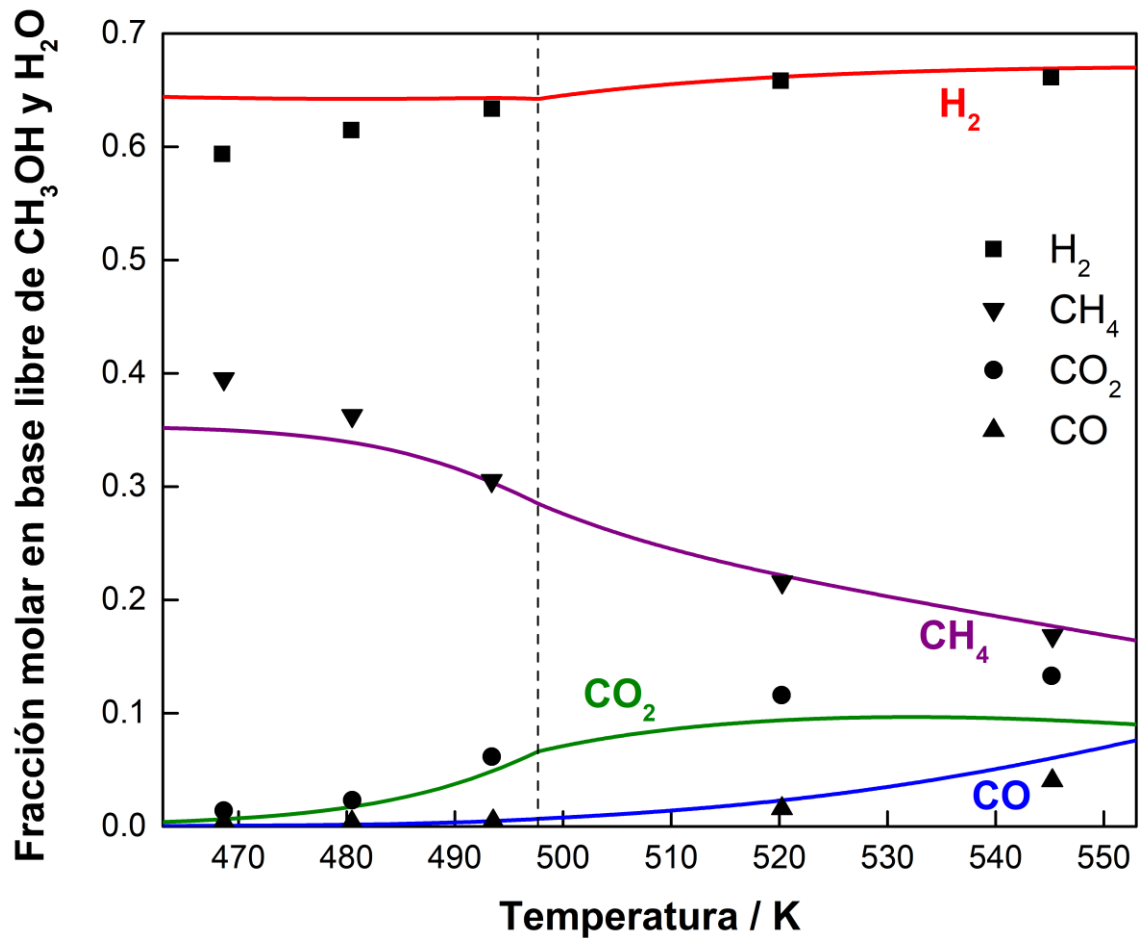


Figura 8.14. Proyección fracción molar en la fase gaseosa en base libre de H₂O y CH₃OH versus temperatura de la isobara reactiva correspondiente a 197 bar. Composición molar global inicial: $z_{CO}^0 = 0.244$, $z_{CO_2}^0 = 0.035$, $z_{H_2}^0 = 0.67$, $z_{H_2O}^0 = 0.00$, $z_{CH_3OH}^0 = 0.00$, $z_{CH_4}^0 = 0.051$ Curva azul; fracción molar de CO vs. T. Curva verde: fracción molar de CO₂ vs. T. Curva violeta: fracción molar de CH₄ vs. T. Curva roja: fracción molar de H₂ vs. T. ■, ▼, ●, ▲: fracciones molares experimentales de H₂, CH₄, CO₂ y CO, respectivamente [96]. Línea vertical de guiones: temperatura de saturación (punto b en la Fig. 8.13. Modelo: EdE SRK [41] acoplada con reglas cuadráticas de mezclado y parámetros de interacción obtenidos de [130].

8.7. Conclusiones

En este Capítulo se desarrollaron algoritmos para el cálculo de tres tipos de hiper – líneas de equilibrio multifásico multicomponente reactivas completas a composición global inicial especificada [isocoras reactivas (R-IC), curvas de conversión global de un dado reactivo constante (CCL) e isobaras reactivas (R-CPL)] las cuales permiten analizar

el comportamiento de fases de un sistema reactivo multicomponente descrito por el modelo adoptado en una amplia variedad de condiciones posibles.

Los algoritmos desarrollados explotan completamente la información proporcionada por la envolvente de fases reactiva y por la envolvente trifásica reactiva, ambas computadas para la misma composición global inicial especificada que la de la hiper – línea de equilibrio multifásico multicomponente reactivo que se desea computar. Además, la metodología desarrollada hace posible la detección rápida del número, y condición de fases de los segmentos que constituyen a una hiper – línea de equilibrio multifásico multicomponente reactivo a composición global inicial especificada.

En todos los casos se implementaron métodos de continuación numérica los cuales demostraron ser robustos y efectivos sin presentar problemas de convergencia a pesar de la elevada no linealidad que pueden llegar a presentar las curvas computadas (R-ICs, CCLs e R-CPLs).

Las metodologías propuestas para el cálculo de R-ICs, CCLs e R-CPLs fueron aplicadas a sistemas reactivos de interés, entre ellos el correspondiente a la síntesis de metanol en presencia de metano como compuesto inerte. Para este sistema reactivo en particular, las predicciones efectuadas por el modelo adoptado, observadas al aplicar el algoritmo desarrollado para el cómputo de isobaras reactivas, fueron validadas por comparación con datos experimentales obtenidos de la literatura encontrándose una buena concordancia entre ambos. Sin embargo, no es el propósito de este trabajo de tesis la generación o validación de modelos, sino la de algoritmos de cálculo que permiten computar isopletras reactivas completas.

Cabe destacar que, si bien en este Capítulo se presentaron algoritmos para el cómputo de isocoras reactivas, curvas de conversión constante e isobaras reactivas a

composición global inicial especificada, los mismos se pueden extender para el cómputo de otras hiper – líneas de equilibrio multifásico multicomponente reactivo de interés práctico, como por ejemplo curvas de selectividad global constante, o isothermas reactivas, entre otras.

NOMENCLATURA

Abreviaturas

CCL	Curva de conversión constante (Constant Conversion Line)
EdE	Ecuación de estado
MCN	Método de continuación numérica
NC	Número de componentes
NR	Número de reacciones químicas
PR	Peng y Robinson
R-3PE	Envolverte de fases reactiva (Reactive Three-Phase Envelope)
R-C Φ 2PL	Curva bifásica reactiva de fracción molar de fase constante (Reactive Constant Phase Fraction Two-Phase Line)
R-C Φ 3PL	Curva trifásica reactiva de fracción molar de fase constante (Reactive Constant Phase Fraction Three-Phase Line)
R-IC	Isocora reactiva (Reactive Isochore)
R-IP	Isopleta reactiva (Reactive Isopleth)
R-KP	Punto clave reactivo (Reactive Key Point)
R-LL	Equilibrio líquido – líquido reactivo
R-LLV	Equilibrio líquido – líquido – vapor reactivo
R-LV	Equilibrio líquido – vapor reactivo
R-PE	Envolverte de fases reactiva (Reactive Phase Envelope)
R-CPL	Isobara reactiva (Reactive Constant Pressure Line)
RQs	Reacciones químicas
R-CTL	Isoterma reactiva (Reactive Constant Temperature Line)
SRK	Soave, Redlich y Kwong

Símbolos

\hat{f}_i	Fugacidad del componente 'i' en una fase o solución
g_{spec}	Función de especificación
h_{pVT}	Función que mapea a la T , el \tilde{v} y la composición con la presión
k_{ij}	Parámetro de interacción [i,j] atractivo
l_{ij}	Parámetro de interacción [i,j] repulsivo

P	Presión absoluta
PM_i	Peso molecular del componente 'i'
\overline{PM}_z	Peso molecular de una fase o solución
S_{CUT}	Parámetro de especificación de una sección de una hiper superficie de equilibrio simultáneo de fases y reactivo
S_{SPEC}	Valor de la variable especificada en un procedimiento de construcción de una hiper-curva
T	Temperatura absoluta
\mathbf{z}	Vector fracciones molares globales
z_i	Fracción molar global del componente i en la mezcla
\mathbf{z}^0	Vector de fracciones molares globales iniciales
z_i^0	Fracción molar global inicial del componente i
$z_{i,SPEC}^0$	Valor especificado para la fracción molar global inicial del componente i especificada

Letras griegas

η_{CUT}	Función de especificación de una sección de una hiper superficie de equilibrio simultáneo de fases y reactivo
$\mu_i(T, \mathbf{z}, \tilde{v}_z)$	Potencial químico del componente 'i' evaluado a T, P y \mathbf{z}
$\nu_{i,k}$	Coefficiente estequiométrico del componente i en la reacción química k
ξ^*	Vector de grados de avance relativos al número total inicial de moles de las NR reacciones químicas
ξ_k^*	grado de avance de la reacción 'k' relativo al número de moles total inicial
ρ_m	Densidad másica global
v_m	volumen másico global de la mezcla
\tilde{v}_y	Volumen molar de la fase "y"
\tilde{v}_z	Volumen molar global
χ_q	conversión global del componente 'q' arbitrario

CAPÍTULO 9

CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

9.1. Conclusiones

En esta tesis se abordaron temáticas asociadas al equilibrio de fases en sistemas binarios, y al equilibrio químico y de fases simultáneo de sistemas multicomponente. Las diferentes temáticas fueron desarrolladas generando el conocimiento y las herramientas en orden creciente de complejidad, todo ello con el propósito general de definir y validar algoritmos de cálculo para la generación de diagramas de fases completos de sistemas multicomponente multifásicos de composición inicial especificada en los que ocurren múltiples reacciones químicas (isoplejas reactivas)

Inicialmente se presentaron el marco y los objetivos del trabajo de Tesis en el Capítulo 1. Luego se desarrollaron los conceptos fundamentales relacionados con los equilibrios de fases y reactivo en el Capítulo 2 recopilando los principales aportes bibliográficos sobre el tema. En el Capítulo 3 se presentó una metodología para el cálculo de isocoras binarias multifásicas no reactivas completas considerando segmentos monofásicos, bifásicos y trifásicos. En esta metodología se utiliza información de las envolventes de fases y curvas trifásicas binarias computadas previamente para inicializar el cómputo de cada segmento isocórico binario. También se incluyó, en ese Capítulo, un análisis simplificado del efecto de la dependencia con respecto a la temperatura del volumen interno de la celda de equilibrio utilizada para los experimentos isocóricos, dependencia que es consecuencia de la expansividad de los materiales sólidos. Esta influencia de la temperatura sobre el volumen molar global del sistema puede ser significativa en el trazado de segmentos isocóricos de tipo líquido – líquido. La metodología para el cálculo de isocoras binarias no reactivas desarrollada en el Capítulo

3 resultó muy útil para la generación posterior de las herramientas que permiten el cálculo de isocoras reactivas multifásicas multicomponente.

En el Capítulo 4 se desarrolló una metodología, basada en el principio de conservación de masa, para seleccionar los segmentos de una curva trifásica compatibles con una dada composición global especificada, para sistemas binarios no reactivos. Esta metodología hace uso de información perteneciente al diagrama global de equilibrio de fases binario y se debe aplicar a todas las curvas trifásicas. En el Capítulo 4 también se desarrolló un algoritmo para el cómputo de curvas de fracción molar de fase constante a composición global inicial especificada, para sistemas binarios no reactivos. Del análisis de los casos de estudio considerados se encontró que, de un dado punto trifásico, no siempre se originan dos curvas de fracción molar de fase constante, sino que hay casos especiales en los que se pueden originar tres. Tales casos particulares corresponden a puntos de doble de saturación en combinación con una especificación especial de la composición global.

En el Capítulo 5 se estudió la reacción de isomerización de n-butano [C4(2)] a isobutano [iC4(1)] en ausencia de compuestos inertes, en amplios rangos de presiones y bajo condiciones de equilibrio monofásico y de equilibrio líquido – vapor. Para abordar el estudio del equilibrio químico se empleó el método estequiométrico, en este y en todos los sistemas reactivos considerados en esta Tesis. En particular, en el Capítulo 5 se estudió el sistema reactivo binario n-butano [C4(2)] + isobutano [iC4(1)] debido a su relativa simplicidad y a su bajo número de grados de libertad de acuerdo con la regla de las fases para sistemas reactivos. Se desarrollaron algoritmos para el cómputo del mapa característico de equilibrio de fases fluidas, de este sistema binario reactivo, el cual resultó estar constituido por una única línea de ELV que termina (o se inicia) en un punto crítico reactivo binario. La proyección PT, al igual que la proyección $P\rho$, de la curva de ELV del

sistema binario reactivo $C_4(2) + iC_4(1)$ se asemeja a las de la curva de equilibrio líquido – vapor de un compuesto puro. También se calcularon segmentos monofásicos de isotermas e isocoras reactivas los cuales presentaron un comportamiento cualitativo similar a los de un compuesto puro. Los resultados obtenidos en el Capítulo 5 generaron conocimientos que fueron fundamentales para el análisis del comportamiento de sistemas reactivos multifásicos que se estudiaron a posteriori.

En el Capítulo 6 se desarrollaron algoritmos de cálculo de envolventes de fases reactivas a composición global inicial especificada (R-PE) para sistemas multicomponente en donde se llevan a cabo múltiples reacciones químicas. Los algoritmos presentados en ese Capítulo permiten computar todos los segmentos que se puedan presentar en una R-PE (segmentos de puntos de burbuja, rocío y niebla reactivos). También se desarrolló una estrategia para hallar un primer punto convergido de una R-PE basada en un método de homotopía de continuación. Tal estrategia resultó ser efectiva para sistemas en donde se llevan a cabo una o varias reacciones químicas.

Las R-PEs computadas presentaron en su proyección presión – temperatura comportamientos cualitativos similares a los de las envolventes de fases no reactivas (NR-PEs). Sin embargo, en el caso de sistemas reactivos, en la proyección composición global versus temperatura de una R-PE se pueden observar curvas altamente no lineales, a diferencia de lo que ocurre en sistemas no reactivos, en donde se observan líneas rectas horizontales indicativas de la constancia de la composición global. También se debe remarcar que para una R-PE existen infinitas composiciones globales iniciales compatibles con tal R-PE. Todas estas composiciones globales iniciales están relacionadas entre sí a través de las restricciones estequiométricas expresadas en términos de grados de avance (Ecs. 6.1.8).

En el Capítulo 7 se presentaron algoritmos para el cálculo de curvas trifásicas reactivas completas (R-3PLs) y de envolventes trifásicas reactivas (R-3PEs) a composición global inicial especificada. Este tipo de hiper-líneas permite lograr una caracterización más completa de la región heterogénea asociada a una R-PE. Además, en el Capítulo 7 se desarrolló un criterio para detectar segmentos de R-3PLs compatibles con una dada composición global inicial especificada, criterio similar al implementado para sistemas binarios no reactivos en el Capítulo 4, aunque más complejo.

En el Capítulo 8 se desarrollaron estrategias para el cómputo de isocoras reactivas (R-ICs), curvas de conversión constante (CCLs) e isobaras reactivas (R-CPLs) todas ellas multifásicas y a composición global inicial especificada. Las estrategias implementadas utilizan información de la R-PE y de la R-3PE computadas para la misma composición global inicial, por lo que se puede decir que la R-PE y la R-3PE conforman un mapa de equilibrio de fases reactivo a composición global inicial especificada, a partir del cual se puede generar cualquier tipo de hiper – línea (para la misma composición global inicial) a lo largo de la cual se mantenga una restricción especificada, como, por ejemplo, la constancia de la densidad global másica. Los tres tipos de hiper – líneas computadas en este Capítulo pueden presentar segmentos de tres tipos, monofásicos, bifásicos y trifásicos, y contribuyen a caracterizar completamente a un sistema reactivo multicomponente a composición global inicial especificada.

Para determinados sistemas reactivos y para ciertas composiciones globales iniciales, existe un valor de conversión de un dado reactivo para el que la CCL es tangente a la R-PE computada para la misma composición global inicial. Además, las CCLs pueden tener dos segmentos monofásicos a diferencia de lo que ocurre con las R-ICs en donde se observa un único segmento monofásico. Hasta el momento no se han computado R-ICs que presenten dos segmentos monofásicos.

Uno de los casos de estudio considerados en el Capítulo 8 fue la síntesis de metanol en presencia de metano como compuesto inerte. Aunque se encontró una buena concordancia entre los resultados predichos por el modelo y el comportamiento experimental, no fue propósito de este trabajo de tesis la validación de modelos, sino la generación y validación de algoritmos de cálculo.

Para el cómputo de todas las hiper – líneas presentadas en esta tesis, tanto para sistemas reactivos como para sistemas no reactivos se utilizó un método de continuación numérica (MCN) similar al implementado en las Refs, [40,131]. El MCN implementado en todos los casos resultó ser una herramienta de cálculo muy robusta y eficiente permitiendo el cómputo de hiper – líneas altamente no lineales sin presentar problemas de convergencia.

Es importante destacar que hasta el momento no se hallaron en la bibliografía abierta y de acceso público, algoritmos de cálculo de R-ICs, de CCLs, de isobaras reactivas, de R-3PLs y de R-3PEs completas. En la literatura sólo se ha presentado muy recientemente una metodología para el cómputo de una R-PE simple para un sistema cuaternario reactivo [60] y un algoritmo de cálculo de equilibrio químico y de fases simultáneo que permite predecir puntos de saturación reactivos y que fue implementado sólo para el trazado de un segmento de una curva de puntos de rocío reactivos para un sistema reactivo particular (síntesis de metanol) de manera no automatizada [96].

Los algoritmos de cálculo, y los correspondientes módulos de software generados en esta tesis, permiten, utilizados en conjunto, generar un completo diagrama de fases reactivo a composición global inicial especificada, considerando todas las complejidades que se pueden presentar. Estas herramientas son de ayuda en el modelado y análisis del comportamiento de fases de, en principio, cualquier sistema reactivo altamente no ideal

presentando múltiples fases, siempre que se disponga de ecuaciones de estado apropiadas. Cabe hacer notar que los códigos generados son generales en el sentido de que, en la práctica, no tienen límites sobre el número de componentes o de reacciones químicas presentes en el sistema.

9.2. Trabajo futuro

A continuación, se listan las posibles líneas de trabajo a futuro que se desprenden de esta tesis:

- Definir e implementar tests más rigurosos que los utilizados hasta el momento para asegurar la estabilidad termodinámica de los equilibrios calculados para sistemas reactivos. Tales tests deberán considerar el criterio basado en la evaluación de la distancia con respecto al plano tangente (TPD, por sus siglas en inglés) propuesto por Michelsen [20]. Se podrían aplicar estos tests, a todo tipo de puntos presentes en isopletas reactivas (R-IPs), por ejemplo, a cada punto de burbuja reactivo calculado, al efecto de encontrar puntos de doble saturación (LLV) y computar a partir de los mismos curvas de niebla reactivas.
- Desarrollar de una estrategia más eficiente para inicializar las variables en el cómputo de un primer punto convergido de una R-3PL o de una R-3PE. La misma deberá estar basada preferentemente en la aplicación de los tests rigurosos de estabilidad previamente implementados, o bien en la aplicación de homotopías de continuación, evitando el cálculo de flashes no reactivos.
- Integrar en un único código todos los algoritmos desarrollados para objetos constitutivos de una R-IP, al efecto de automatizar totalmente el cómputo de R-IPs completas. Entre otros, implementar un código que, para un dado tipo de

segmento, de un dado tipo de curva, de una R-IP, encuentre, en forma totalmente automatizada, sus puntos clave (si ello fuera aplicable), y luego efectúe el cálculo del/ de los segmento/s completo/s. Deberá intentarse generar un código transferible, relativamente fácil de usar, incluyendo en lo posible, una interfase visual.

- Incorporar a los algoritmos desarrollados un reciente método de cálculo de fugacidades de componentes en soluciones sólidas [132], para computar R-IPs que incluyan la posibilidad de presencia de fases sólidas. Esto se deberá desarrollar para el caso general multicomponente multi-reacción y, por un interés principalmente científico, para el caso de los sistemas binarios reactivos (mono-reacción). Un sistema binario en el que se lleva a cabo una única reacción puede tener uno o más puntos trifásicos sólido-fluido-fluido reactivos (SLV o SLL, invariantes).
- Aplicar los algoritmos desarrollados en esta tesis a sistemas multicomponente multifásicos reactivos de interés industrial ó científico no considerados aún. Esta tarea podrá implicar el desarrollo de estrategias adecuadas de parametrización de los modelos, e incluso la selección de ecuaciones de estado diferentes a las utilizadas en esta tesis.
- Generar y estudiar diagramas de fases fluidas de sistemas binarios mono-reacción de suficiente asimetría. Sistemas (isoméricos) mucho más asimétricos que, por ejemplo, n-butano + iso-butano, tendrán curvas de equilibrio líquido-vapor de compuesto puro considerablemente separadas entre sí, y, a nivel de fases fluidas, los modelos termodinámicos podrían predecir para ellos equilibrio líquido – líquido bajo ciertas condiciones.
- Desarrollar algoritmos de cálculo de curvas críticas para sistemas ternarios en los que se lleva a cabo una única reacción química. En los sistemas reactivos ternarios

mono-reacción un punto crítico tiene un único grado de libertad. Ello implica que estos sistemas presentan líneas (no superficies) críticas, como es el caso de sistemas binarios no reactivos. Se propone generar un algoritmo para calcularlas, para dilucidar el comportamiento de fases de este tipo particular de sistema reactivo.

- Desarrollar un algoritmo para el cálculo de R-IPs multicomponente multi-reacción considerando el efecto de la curvatura de las interfases fluido-fluido. Tal curvatura modifica las curvas de equilibrio fluido-fluido [91]. Esto es relevante en sistemas confinados. Resulta interesante estudiar cuán importante puede ser este fenómeno en sistemas reactivos. Para efectuar tal estudio teórico, se deberá desarrollar el correspondiente algoritmo, en el cual es necesario considerar el efecto de la diferencia de presión presente en interfases curvadas (presión capilar), la cual está asociada a la tensión interfacial.
- Desarrollar e implementar algoritmos de cálculo de R-IPs para sistemas multicomponente multi-reacción que estén basados en el método no estequiométrico. El método no estequiométrico de cálculo del equilibrio químico en su formulación no emplea avances de reacción (como el estequiométrico), sino ecuaciones de conservación del número de moles de los elementos de distintos tipos presentes en el sistema. Sería interesante comparar, en el contexto del cálculo de R-IPs, ventajas y desventajas de ambos métodos. Para ello se deberán desarrollar los algoritmos, aplicando el método no estequiométrico.
- Implementar métodos de continuación numérica (MCN) en que se utilice a la “longitud de arco” (ó “pseudo-longitud de arco”) como variable especificada. El método de continuación numérica, utilizado hasta ahora para el cálculo de todo tipo de curvas presentes en las R-IPs, requiere cambiar, en general punto a punto,

la naturaleza de la variable que se especifica para el cálculo de un dado punto de la curva considerada (p.ej., pasar de especificar el valor de T a especificar el de P). Ello no es así en el caso de los MCN que utilizan a la “longitud de arco” (ó a la “pseudo-longitud de arco”) como variable especificada. Esta variable tiene la ventaja de ser monótonamente creciente a lo largo de la curva a ser calculada, por lo que es adecuado seleccionarla siempre como la variable a ser especificada.

NOMENCLATURA

Abreviaturas

R-PE	Envolvente de fases reactiva (Reactive Phase Envelope)
NR-PE	Envolvente de fases no reactiva (Non-Reactive Phase Envelope)
R-3PL	Curva trifásica reactiva (Reactive Three-Phase Line)
R-3PE	Envolvente trifásica reactiva (Reactive Three-Phase Envelope)
R-IC	Isocora reactiva (Reactive Isochore)
CCL	Curva de conversión constante (Constant Conversion Line)
R-CPL	Isobara reactiva (Reactive Constant Pressure Line)
MCN	Método de continuación numérica
TPD	Distancia al plano tangente (Tangent Plane Distance)
LLV	Líquido-líquido-vapor
SSA	Enfoque de solución sólida (Solid Solution Approach)
SLV	Sólido-líquido-vapor
ELV	Equilibrio líquido-vapor
SV	Sólido-vapor
SL	Sólido-líquido
DME	Dimetil éter
PT	Presión-temperatura

APÉNDICE A

ISOCORAS PARA EL SISTEMA CO₂ (1) + N-DECANO (2) CON FRACCIÓN MOLAR GLOBAL DE CO₂ $z_1 = 0.9986$

La Fig. A.1 muestra las fracciones molares de fase relativas a la fracción molar de la fase vapor vs. la temperatura para la isocora del sistema CO₂ (1) + n-decano (2) con composición global $z_1 = 0.9986$ y densidad global $\rho_g = 0.065414$ mol/l (isocora '1' de las Figs. 3.9 (a) y 3.11). Esta isocora tiene tres segmentos. El primer segmento de la isocora '1' se encuentra en la región homogénea (Fig. 3.9 (a)), se extiende desde altas temperaturas hasta la frontera de fases LV (punto de rocío, punto β (Fig. 3.11) a 300.9 K ($= T_\beta$) y se extiende hacia bajas temperaturas y presiones hasta que alcanza el locus LLV (punto α , Fig. 3.11) a 183.3 K ($= T_\alpha$) y 0.9743 bar.

El cociente de fracciones molares de fase (Φ_{L_1}/Φ_V) en el segmento bifásico isocórico se muestra con color azul en la Fig. A.1. Se observa que Φ_{L_1}/Φ_V se incrementa rápidamente cuando T disminuye por debajo de T_β y toma un valor casi constante cuando T tiende por la derecha a T_α . El tercer segmento de la isocora '1' corresponde a equilibrios LLV y se extiende desde el punto α (Fig. 3.11) hacia bajas temperaturas y presiones. La fase L_2 es incipiente en el punto α (Fig. A.1) por lo que la relación entre fracciones molares de fase Φ_{L_2}/Φ_V se incrementa desde cero, conforme T disminuye por debajo de T_α . La relación Φ_{L_1}/Φ_V es continua en el punto α (Fig. A.1), sin embargo, su pendiente no lo es y se incrementa cuando T disminuye por debajo de T_α . A temperaturas suficientemente bajas, Φ_V se hace muy pequeña en comparación con Φ_{L_1} y Φ_{L_2} .

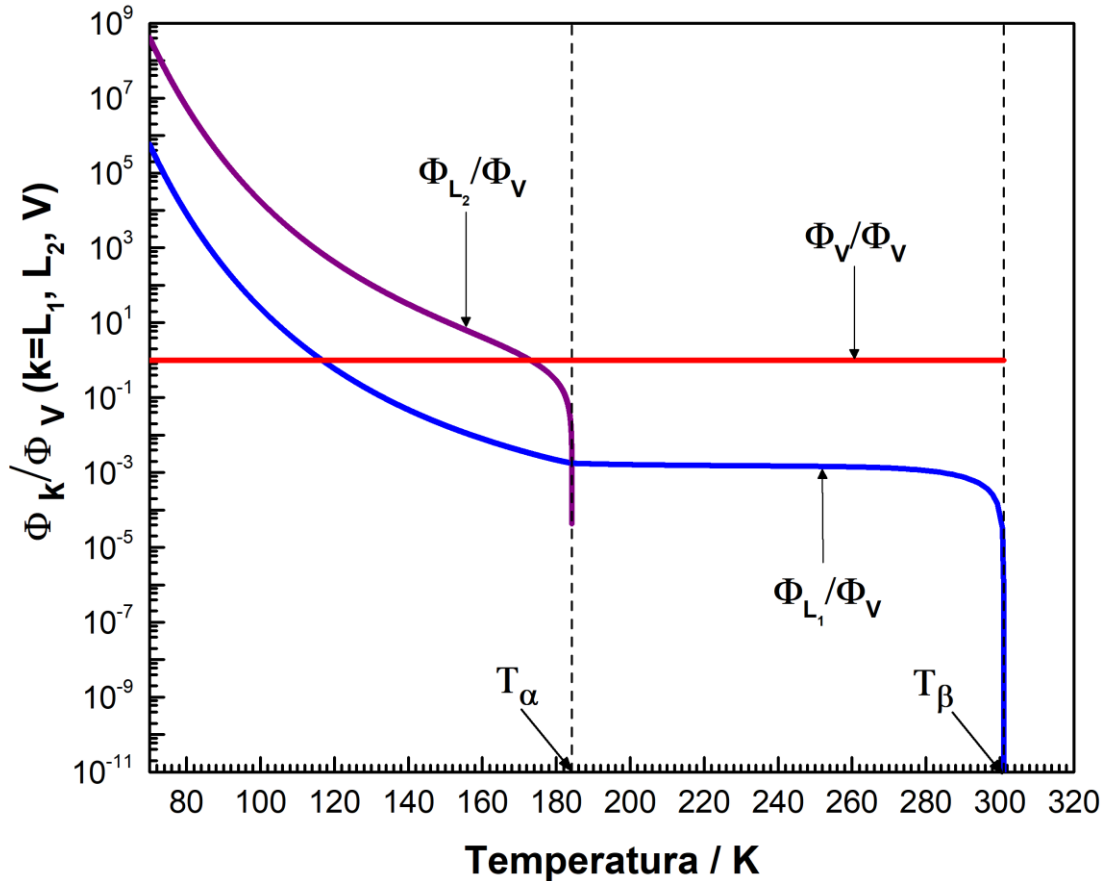


Figura A.1. Proyección relación entre fracciones molares de fase Φ_k/Φ_V – temperatura de la isocora calculada ‘1’ del sistema CO₂ (1) + n-decano (2) de composición global $z_1 = 0.9986$ y densidad molar global $\rho_g = 0.065414 \text{ mol/l}$ (isocora ‘1’ en las Figs. 3.9 (a) y 3.11). Φ_V : Fracción molar de la fase vapor. Φ_{L_1} : Fracción molar de la fase líquido 1. Φ_{L_2} : Fracción molar de la fase líquido 2. T_α y T_β son las temperaturas de los puntos de intersección (α y β , Fig. 3.11) entre la línea vertical de guiones de la isocora ‘1’ y las curvas ‘a’ y ‘d’ de la Fig. 3.11. Modelo: EdE RK-PR con reglas de mezclado cúbicas y valores de parámetros de [14].

En la Fig. 3.11, se puede observar que para densidades globales de IC desde $\rho_{min,e} = 0.42988 \text{ mol/l}$ (densidad mínima local de la curva ‘e’, Figs. 3.10 y 3.11) hasta la densidad del CEP a $z_1 = 0.9986$ ($1.014413 \text{ mol/l} = \rho_{CEP}$), las isocoras correspondientes (líneas de guiones verticales) intersecan tres veces al locus de puntos clave LLV, esto es, las isocoras tendrán tres puntos clave LLV. Una isocora de este tipo tendrá un segmento monofásico, dos segmentos bifásicos, y dos segmentos LLV. Más específicamente, por ejemplo, para la IC ‘3’ en la Fig. 3.11, cuando se va incrementando T desde

bajas temperaturas, la secuencia para la naturaleza de los segmentos isocóricos es la siguiente [1]: LLV hasta T_η , [2] bifásico desde T_η hasta T_θ , [3] LLV desde T_θ hasta T_l , [4] bifásico desde T_l hasta T_κ , [5] homogéneo para $T > T_\kappa$.

Cuando la densidad global de las isocoras tiende desde la derecha (en la Fig. 3.11) a la densidad $\rho_{min,e}$, uno de los segmentos bifásicos de la IC (el de temperaturas más bajas) se vuelve más y más pequeño hasta que termina siendo un único punto para la IC de densidad $\rho_{min,e}$. Similarmente, cuando la densidad de la isocora tiende desde la izquierda (en la Fig. 3.11) a la densidad ρ_{CEP} , uno de los segmentos de IC LLV (el de temperaturas intermedias) se hace más chico hasta que se vuelve un único punto para la IC de densidad ρ_{CEP} ($= 1.014413$ mol/l, IC ‘6’, Fig. 3.11). Esta progresión del comportamiento se puede observar analizando los gráficos de fracciones molares de fase relativas a la fracción molar de la fase vapor vs. temperatura para la isocora ‘2’ (Fig. A.2); isocora ‘3’ (Fig. E.1), ‘4’ (Fig. E.2), ‘5’ (Figs. E.3 y E.4) y ‘6’ (Fig. E.5). Las Figs. mencionadas para las isocoras ‘3’ a ‘6’ se encuentran en el Apéndice E.

A densidades mayores que ρ_{CEP} ($= 1.014413$ mol/l, IC ‘6’, Fig. 3.11), las isocoras tienen un segmento homogéneo, sólo un segmento bifásico (L_2V) y sólo un segmento trifásico, así como las isocoras correspondientes a densidades globales menores que $\rho_{min,e}$ ($= 0.42988$ mol/l) para las cuales, sin embargo, el único segmento bifásico es de tipo L_1V . Las Figs. A.3 y A.4 muestran las fracciones molares de fase relativas a la fracción molar de la fase vapor vs. temperatura para las isocoras ‘10’ y ‘15’ (Figs. 3.9 (a) y 10). En la Fig. A.3 se observa que la isocora ‘10’ encuentra a la envolvente de fases en el punto de rocío, es decir, la relación Φ_{L_2}/Φ_V tiende a cero cuando T tiende a T_A desde la izquierda (ver Fig. 3.9 (a), IC ‘10’). Por otro lado, en la Fig. A.4 se observa que la isocora ‘15’ encuentra a la envolvente de fases en un punto de burbuja, ya que la relación

Φ_{L_2}/Φ_V tiende a un valor infinito cuando T tiende a T_E desde la izquierda (ver Fig. 3.9 (a), IC ‘15’). Esta diferencia en la naturaleza de los puntos encontrados sobre la envolvente de fase para las ICs ‘10’ y ‘15’ también se puede ver en las Figs. 3.9 (a) y 3.10. A pesar de esta diferencia, las ICs ‘10’ y ‘15’ tienen sus segmentos bifásicos de tipo L_2V . Esto es porque las dos ICs interceptan a la línea ‘e’ en la Fig. 3.10.

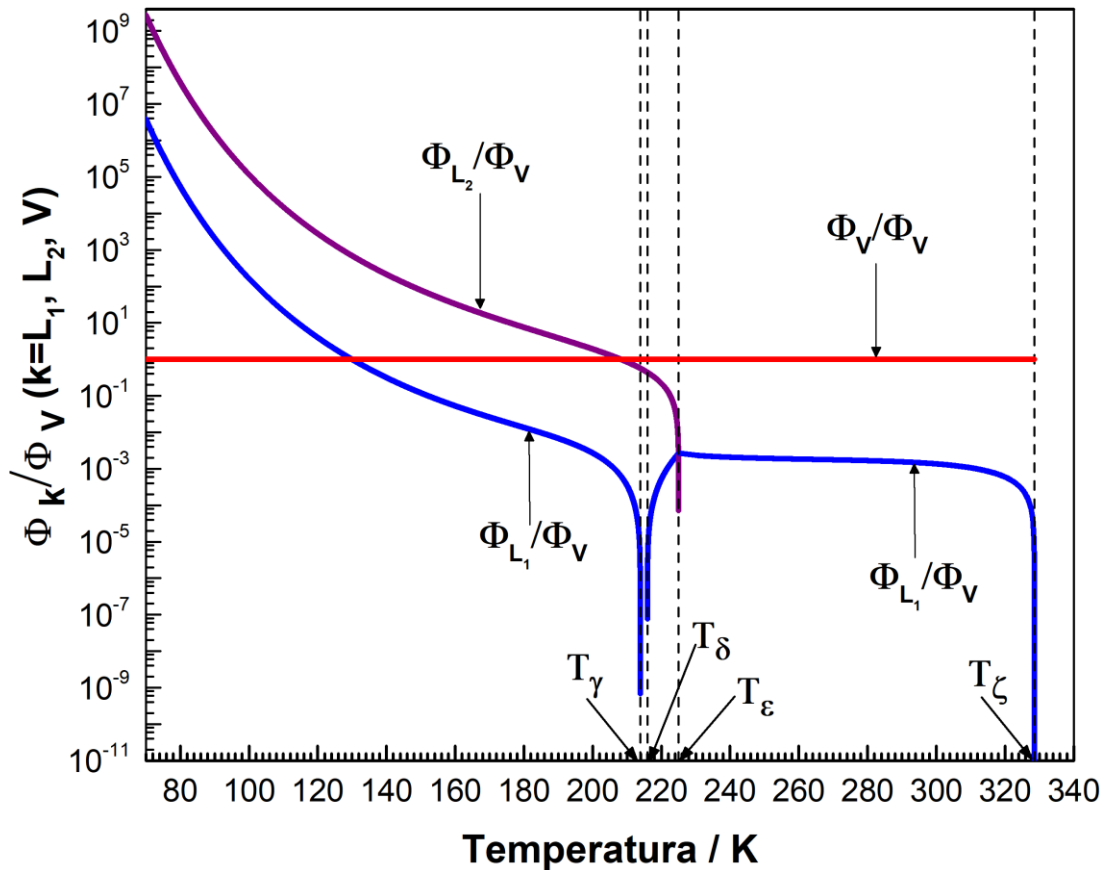


Figura A.2. Proyección relación entre fracciones molares de fase Φ_k/Φ_V – temperatura de la isocora calculada ‘2’ del sistema CO_2 (1) + n-decano (2) de composición global $z_1 = 0.9986$ y densidad molar global $\rho_g = 0.431034 \text{ mol/l}$ (isocora ‘2’ en las Figs. 3.9 (a) y 3.11). Φ_V : Fracción molar de la fase vapor. Φ_{L_1} : Fracción molar de la fase líquido 1. Φ_{L_2} : Fracción molar de la fase líquido 2. T_γ , T_δ , T_ϵ , T_ζ son las temperaturas de los puntos de intersección (γ , δ , ϵ y ζ , Fig. 3.11) entre la línea vertical de guiones de la isocora ‘2’ y las curvas ‘a’, ‘d’ y ‘e’ de la Fig. 3.11. Modelo: EdE RK-PR con reglas de mezclado cúbicas y valores de parámetros de [14].

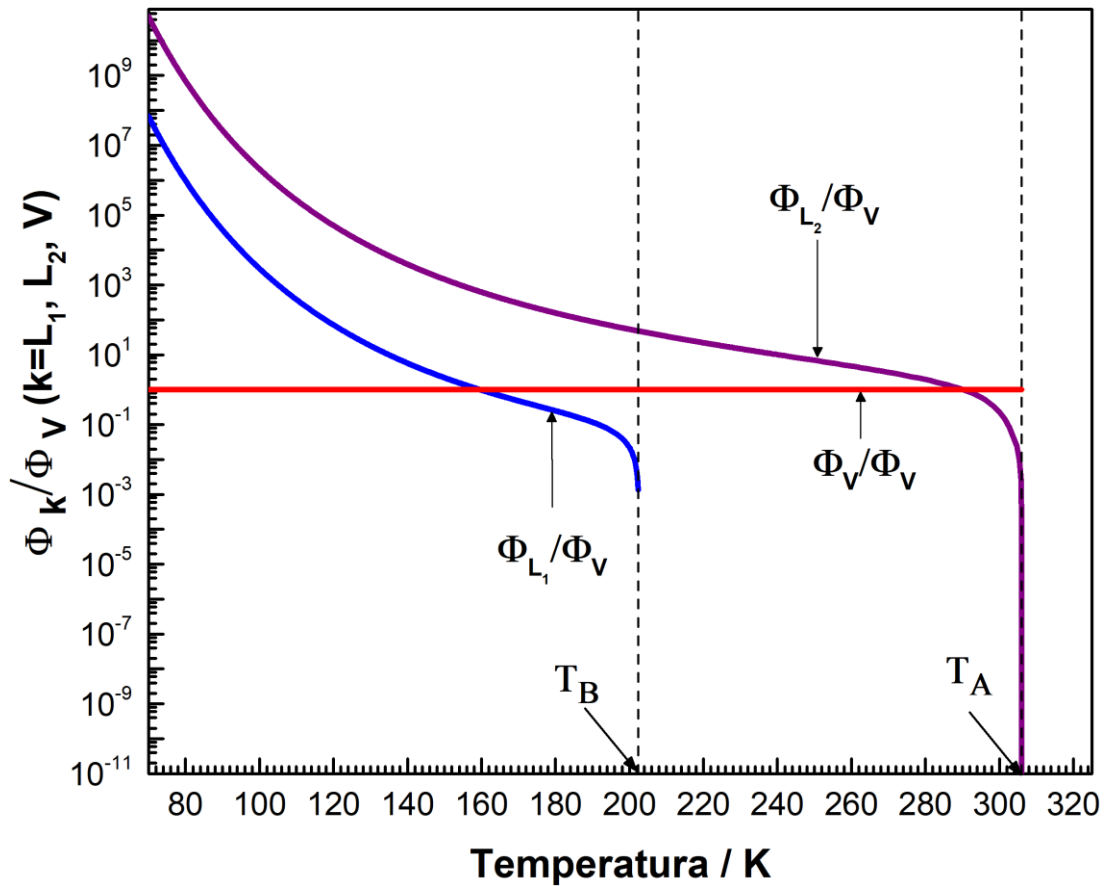


Figura A.3. Proyección relación entre fracciones molares de fase Φ_k/Φ_V – temperatura de la isocora calculada ‘10’ del sistema CO_2 (1) + n-decano (2) de composición global $z_1 = 0.9986$ y densidad molar global $\rho_g = 6.419144 \text{ mol/l}$ (isocora ‘10’ en las Figs. 3.9 (a) y 3.10). Φ_V : Fracción molar de la fase vapor. Φ_{L_1} : Fracción molar de la fase líquido 1. Φ_{L_2} : Fracción molar de la fase líquido 2. T_A y T_B son las temperaturas de los puntos de intersección (A y B, Fig. 3.10) entre la línea vertical de guiones de la isocora ‘10’ y las curvas ‘a’ y ‘e’ de la Fig. 3.10. Modelo: EdE RK-PR con reglas de mezclado cúbicas y valores de parámetros de [14].

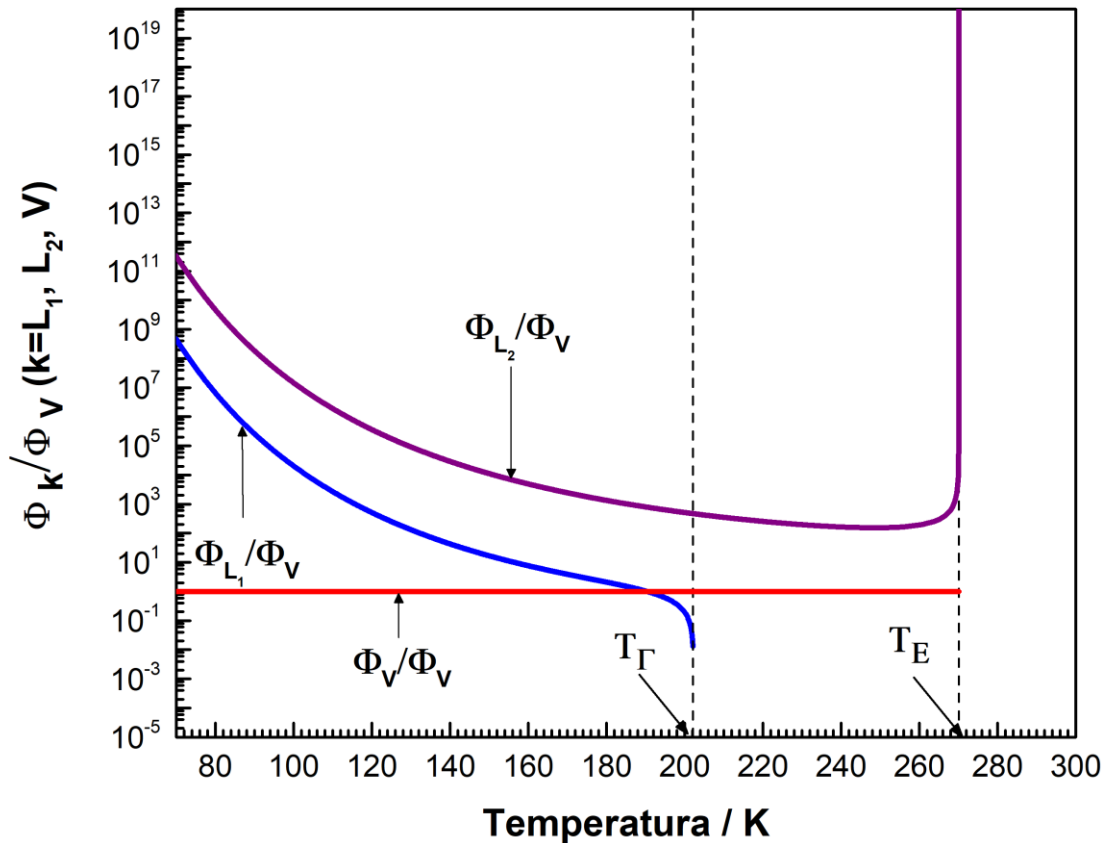


Figura A.4. Proyección relación entre fracciones molares de fase Φ_k/Φ_V – temperatura de la isocora calculada ‘15’ del sistema CO₂ (1) + n-decano (2) de composición global $z_1 = 0.9986$ y densidad molar global $\rho_g = 21.324235 \text{ mol/l}$ (isocora ‘15’ en las Figs. 3.9 (a) y 3.10). Φ_V : Fracción molar de la fase vapor. Φ_{L_1} : Fracción molar de la fase líquido 1. Φ_{L_2} : Fracción molar de la fase líquido 2. T_Γ y T_E son las temperaturas de los puntos de intersección (Γ y E , Fig. 3.10) entre la línea vertical de guiones de la isocora ‘15’ y las curvas ‘b’ y ‘e’ de la Fig. 3.10. Modelo: EdE RK-PR con reglas de mezclado cúbicas y valores de parámetros de [14].

La Fig. A.5 muestra las fracciones molares de fase relativas a la fracción molar del líquido 2 (L_2 , altamente concentrado en CO₂) vs. temperatura para la isocora del sistema CO₂ (1) + n-decano (2) con composición global $z_1 = 0.9986$ y densidad global $\rho_g = 29.409170 \text{ mol/l}$ [isocora ‘22’ de las Figs. 3.9 (a) y 3.10 (isocora que tiene un segmento bifásico de tipo L_1L_2)]. Nuevamente, esta isocora tiene tres segmentos (monofásico (L_2), bifásico (L_1L_2) y trifásico (L_1L_2V)). Las fracciones molares de fase son relativas a la fracción molar de la fase L_2 , ya que tal fase está presente en los tres segmentos de la isocora. La IC ‘22’ (Fig. A.5) encuentra a la B-PE a la temperatura T_H en una

situación donde la fase líquida mayoritaria L_2 se encuentra en equilibrio con la fase líquido incipiente L_1 . A la temperatura T_Z , aparece una tercera fase (vapor). La condición LLV permanece presente hasta temperaturas indefinidamente bajas. Notar que la línea horizontal de referencia $\Phi_{L_2}/\Phi_{L_2} (= 1)$ no se encuentra representada en la Fig. A.5. Tal línea debería verse en todo el rango de temperatura de la abscisa de la Fig. A.5.

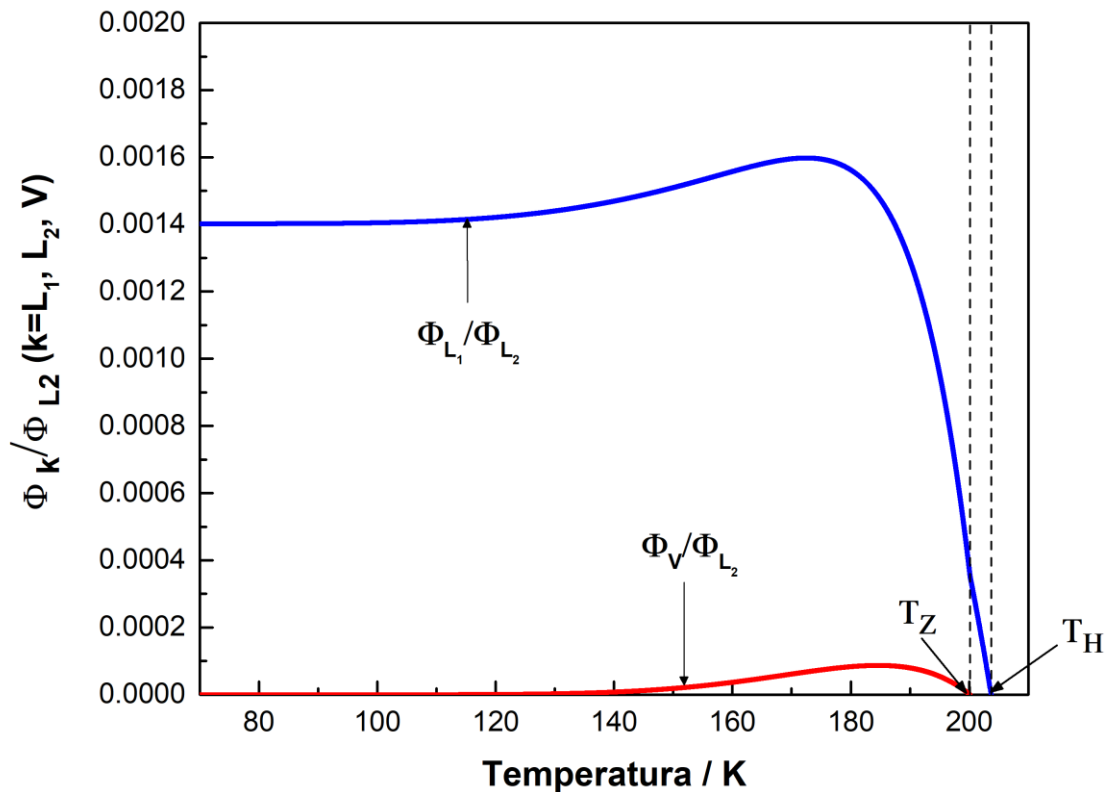


Figura A.5. Proyección relación entre fracciones molares de fase Φ_k/Φ_{L_2} – temperatura de la isocora calculada ‘22’ del sistema CO_2 (1) + n-decano (2) de composición global $z_1 = 0.9986$ y densidad molar global $\rho_g = 29.409170 \text{ mol/l}$ (isocora ‘22’ en las Figs. 3.9(a) y 3.10). Φ_V : Fracción molar de la fase vapor. Φ_{L_1} : Fracción molar de la fase líquido 1. Φ_{L_2} : Fracción molar de la fase líquido 2. T_Z y T_H son las temperaturas de los puntos de intersección (Z y H, Fig. 3.10) entre la línea vertical de guiones de la isocora ‘22’ y las curvas ‘c’ y ‘f’ de la Fig. 3.10. Modelo: EdE RK-PR con reglas de mezclado cúbicas y valores de parámetros de [14].

Para fijar ideas, notar que las Figs. 3.10 y 3.11 muestran, para las ICs que tienen un único segmento bifásico, cuál es la naturaleza de tal segmento, por ejemplo, IC ‘1’: L_1V terminando en un punto de rocío; IC ‘8’: L_2V terminando también en un punto de

rocío; IC '12': L_2V terminando en un punto de burbuja; IC '22': L_1L_2 terminando en un punto de niebla.

APÉNDICE B

EFFECTO DE LA DEPENDENCIA CON RESPECTO A LA TEMPERATURA DEL VOLUMEN INTERNO DE LA CELDA DE EQUILIBRIO SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE LA ISOCORA

En los casos estudiados previamente en este capítulo, se consideró que el volumen interno de la celda de equilibrio que contiene a la muestra fluida fue constante e independiente de la temperatura. Esta es la suposición común en estudios isocóricos. Sin embargo, cuando una celda, construida con un determinado material, es sometida a condiciones de temperatura relativamente extremas, puede sufrir contracción térmica o expansión térmica que afectará a su volumen interno y por lo tanto al correspondiente volumen molar global del sistema fluido \tilde{v} , el cual también está asociado a la cantidad de muestra cargada a la celda, cantidad que es constante en experimentos isocóricos (la celda es un sistema cerrado durante el experimento). En este Apéndice se lleva a cabo un análisis del efecto, sobre una isocora, de la variación del volumen molar global \tilde{v} del sistema fluido con la temperatura, variación causada por la expansividad térmica del material sólido de la celda. Tal variación hace que el experimento tenga la naturaleza de una cuasi isocora (q-IC) más que la de una isocora. La relación entre \tilde{v} y la temperatura, adoptada en este estudio simplificado, está dada por la siguiente expresión:

$$\tilde{v} = \tilde{v}_0 \cdot \exp [3 \cdot \alpha_S \cdot (T - T_0)] \quad (\text{B.1})$$

donde α_S es el coeficiente de expansión térmica lineal (no volumétrico) del material sólido que constituye a la celda de equilibrio, T es la temperatura y T_0 es una temperatura de referencia a la cual el valor del volumen molar global, \tilde{v}_0 , es conocido. α_S es una constante. Claramente, para computar \tilde{v}_0 es necesario conocer el volumen interno de la celda de equilibrio a T_0 y el número de moles total del sistema fluido cargado en la celda. Se

muestra que la Ec. (B.1) es válida para una celda de equilibrio esférica en el Apéndice C y también para una celda de equilibrio cilíndrica en el Apéndice D. Ya que α_S tiene siempre un valor pequeño (en términos relativos) para diferentes materiales metálicos a partir de los cuales las celdas de equilibrio de alta presión están construidas, la variación establecida por la Ec. (B.1) para \tilde{v} es moderada incluso en un rango de temperatura relativamente amplio. Esto no implica necesariamente un efecto moderado de la Ec. (B.1) sobre la presión de equilibrio. La variación moderada, establecida para \tilde{v} por la Ec. (B.1), hace apropiado el uso del término “cuasi isocora” (q-IC) para experimentos que difieren de los experimentos isocóricos verdaderos en que el volumen molar global \tilde{v} tiene una ligera variación con la temperatura, siempre considerando que la masa del sistema fluido es constante.

Segmentos bifásicos de una q-IC

Al incorporar la variación de \tilde{v} con la temperatura, en el sistema de ecuaciones (3.7.1) a (3.7.7) se obtiene un sistema de ecuaciones válido para un punto bifásico de una cuasi isocora. Para eso, podemos simplemente conectar la Ec. (B.1) en la ecuación (3.7.6) para obtener:

$$F_6 = \tilde{v}_0 \cdot \exp[3 \cdot \alpha_S \cdot (T - T_0)] - (1 - \Phi_y) \cdot \tilde{v}_x - \Phi_y \cdot \tilde{v}_y \quad (\text{B.2})$$

Así, el sistema de ecuaciones de un punto bifásico de una q-IC se obtiene reemplazando la Ec. (3.7.6) por la Ec. (B.2). Mientras que en el sistema de ecuaciones original (3.7.1) a (3.7.7) \tilde{v} es un parámetro, en el sistema de ecuaciones de un punto bifásico de una q-IC, \tilde{v} es una función de la temperatura dada por la Ec. (B.1).

Segmentos trifásicos de una q-IC

El sistema de ecuaciones para un punto LLV de una q-IC se obtiene, por ejemplo, añadiendo la Ec. (B.1) al sistema de ecuaciones (3.12.1) a (3.12.3) de la sección 3.3.

Segmentos monofásicos de una q-IC

Para establecer el sistema de ecuaciones para un punto monofásico de una q-IC, la Ec. (B.1) es agregada al sistema de ecuaciones (3.10.1) y (3.10.2), o bien \tilde{v} en la Ec. (3.10.1) es reemplazado por la expresión dada por la Ec. (B.1).

Comparación entre una IC calculada y una q-IC calculada

La Fig. B.1 muestra una parte de la isopleta computada para el sistema CO₂ (1) + n-hexadecano (2) con composición global $z_1 = 0.83$ (curvas roja y azul y curva de guiones).

La Fig. B.1 incluye una isocora computada (curva magenta) con una densidad molar global (en efecto constante) especificada $\rho_g = 12.9762506$ mol/l. Esta IC corresponde a una celda de equilibrio hecha con un material sólido con coeficiente de expansión térmica α_S igual a cero.

La Fig. B.1 también muestra una cuasi isocora calculada (curva verde) de densidad molar global dependiente de la temperatura (en concordancia con la Eq. ((B.1))). Esta q-IC corresponde a una celda de equilibrio de acero inoxidable 316 SS, cuyo coeficiente de expansión térmica es $\alpha_S = 18.5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

Los volúmenes internos de las dos celdas de equilibrio se impusieron iguales a la temperatura $T_0 = 298.15 K$. La masa de mezcla de composición $z_1 = 0.83$ cargada es la misma para las dos celdas de equilibrio. Por lo tanto, la densidad global (o volumen molar global \tilde{v}) es el mismo para la IC y para la q-IC a $298.15 K$. Notar que $\tilde{v} = \tilde{v}_0$ a cualquier temperatura para la IC, mientras que para la q-IC, \tilde{v} varía con la temperatura de acuerdo

con la Ec. (B.1). Por lo tanto, para $T > T_0$ se tiene que $\tilde{v}_{q-IC} > \tilde{v}_{IC}$ debido a la expansión de la cavidad interna de la celda de la q-IC. También, a $T < T_0$ se tiene que $\tilde{v}_{q-IC} < \tilde{v}_{IC}$ debido a la contracción de tal cavidad. Para la q-IC (curva verde en la Fig. B.1), la temperatura de referencia es $T_0 = 298.15 \text{ K}$, y la densidad molar global conocida a T_0 es $\rho_0 = 12.9762506 \text{ mol/l}$ (igual a la ρ_g constante de la IC de la curva magenta en la Fig. B.1).

En la Fig. B.1 se observa que la IC y la q-IC se separan una de la otra significativamente a bajas temperaturas (segmentos líquido-líquido de la IC y de la q-IC, $P_{q-IC} > P_{IC}$) y a altas temperaturas (segmento monofásico líquido de la IC y segmento monofásico de la q-IC, $P_{q-IC} < P_{IC}$). El punto de intersección entre la IC y la q-IC tiene $T = T_0 = 298.15 \text{ K}$.

Por ejemplo, a 225 K la presión de la IC (curva magenta) es aproximadamente de 692 bar (punto C en la Fig. B.1) y la condición de fases es equilibrio líquido-líquido, mientras que también a 225 K , la presión de la q-IC (curva verde) es de alrededor de 772 bar (punto A en la Fig. B.1) siendo la condición de fases también equilibrio líquido-líquido. La diferencia relativa en presión es significativa aunque la contracción en el volumen interno de la celda de la q-IC debido al enfriamiento desde 298.15 K está en el orden de 0.4% (esto sucede cuando se va desde $T_0 = 298.15 \text{ K}$ ($\rho_0 = 12.9762506 \text{ mol/l}$) hasta $T = 225 \text{ K}$ ($\rho_{q-IC} = 13.0290390 \text{ mol/l}$, Ec. (B.1), curva de guiones inclinada en la Fig. B.2). Si la q-IC (curva verde) de la Fig. A.1 fuera una q-IC experimental, a 225 K un experimentalista riguroso debería reportar los siguientes datos. $\{\rho_g = 13.0290390 \text{ mol/l}, T = 225 \text{ K}, P = 772 \text{ bar}\} = \text{dato "A"}$ (dato correcto). Un experimentalista menos riguroso podría pasar por alto la dependencia con respecto a la temperatura del volumen interno de la celda y reportar lo siguiente $\{\rho_g =$

12.9762506 mol/l, $T = 225\text{ K}$, $P = 772\text{ bar}$ } = *dato "B"* (dato erróneo), cuya densidad global se basaría incorrectamente en el volumen interno de la celda medido a 298.15 K.

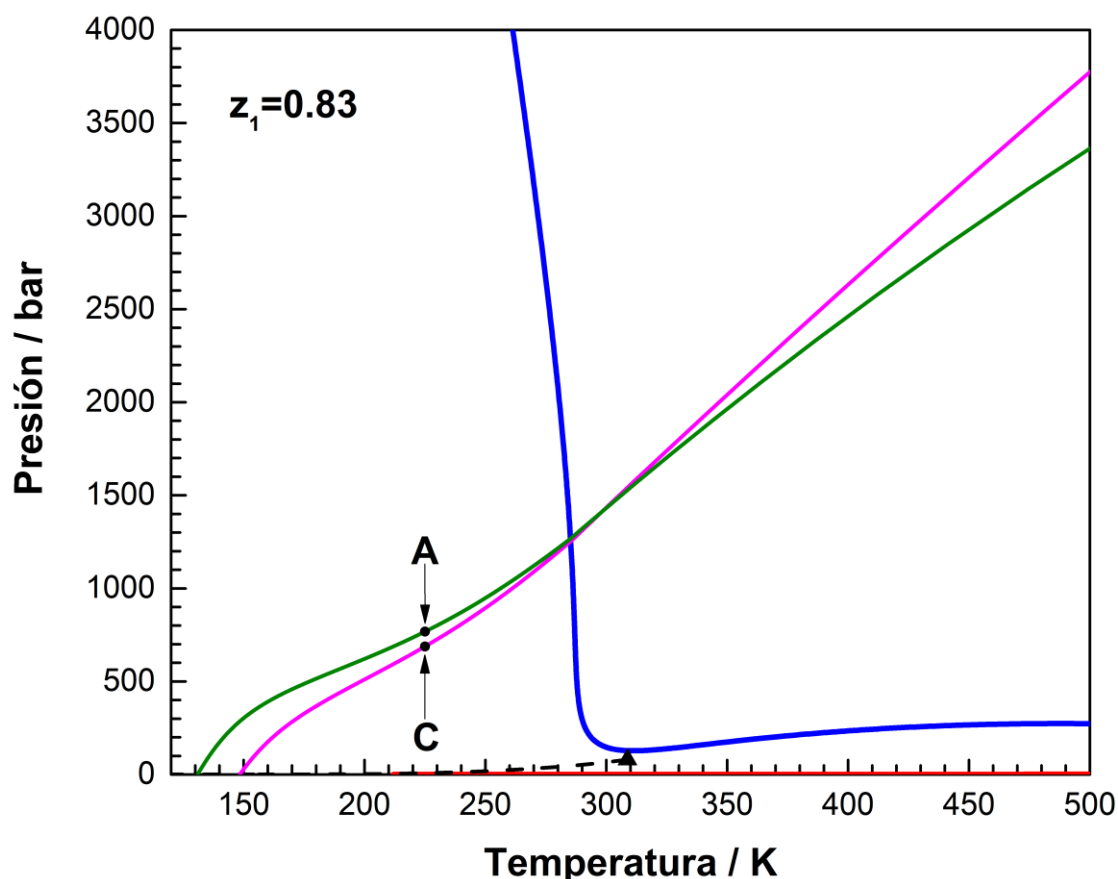


Figura B.1. Isopleta calculada del sistema CO_2 (1) + n-hexadecano (2) de composición global $z_1 = 0.83$ (fracción molar). Curva azul: puntos de burbuja (LV) o de niebla (LL). Curva roja: puntos de rocío. Curva de guiones: locus LLV. \blacktriangle : Punto crítico terminal (CEP). Esta isopleta (B-PE + B-3PL) es la misma que la de las Figs. 3.1 y 3.4. Curva sólida magenta: isocora calculada de $z_1 = 0.83$, teniendo una densidad molar global (verdaderamente constante) $\rho_g = 12.9762506\text{ mol/l}$ (celda de equilibrio hecha de un material sólido con coeficiente de expansión térmica cero). Curva sólida verde: cuasi isocora con densidad molar global dependiente de la temperatura (celda de equilibrio hecha de un material sólido con coeficiente de expansión térmica $\alpha_s = 18.5 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, Ec. B.1). La masa de mezcla de composición $z_1 = 0.83$ cargada es la misma para las dos celdas de equilibrio. Los volúmenes internos de las dos celdas de equilibrio son iguales a la temperatura 298.15 K. Modelo: EdE RK-PR con reglas de mezclado cúbicas y valores de parámetros de [14].

A tal densidad molar global reportada incorrectamente (12.9762506 mol/l) y a la temperatura de 225 K, el comportamiento real correspondería a $\{\rho_g =$

$12.9762506 \text{ mol/l}, T = 225 \text{ K}, P = 692 \text{ bar}\} = \text{dato "C"}$ (dato correcto). Esta última información corresponde a la IC (curva magenta, punto C) en la Fig. B.1. En resumen, se tiene:

- dato "A" (dato correcto) = $\{\rho_g = 13.0290390 \text{ mol/l}, T = 225 \text{ K}, P = 772 \text{ bar}\}$
- dato "B" (dato incorrecto) = $\{\rho_g = 12.9762506 \text{ mol/l}, T = 225 \text{ K}, P = 772 \text{ bar}\}$
- dato "C" (dato correcto) = $\{\rho_g = 12.9762506 \text{ mol/l}, T = 225 \text{ K}, P = 692 \text{ bar}\}$

Claramente, el dato B corresponde a una presión errónea si la densidad y la temperatura son consideradas como variables independientes (dato "C" versus dato "B", 692 bar (correcto) versus 772 bar (dato incorrecto)). Por el contrario, el dato B corresponde a una densidad errónea si la temperatura y la presión son ahora consideradas como variables independientes (dato "A" versus dato "B", 13.0290390 mol/l (correcto) versus 12.9762506 mol/l (incorrecto)). Con respecto a los errores relativos, el dato de alguna manera incorrecto "B" es en efecto más peligroso si es usado para leer la presión a temperatura y densidad especificadas, que si se usa para leer la densidad a temperatura y presión especificadas.

Ya que la información sobre la sensibilidad a la temperatura del volumen interno de la celda de equilibrio no está relacionada con el cómputo de mapas de isocoras, un dado mapa de isocoras es aplicable tanto a las ICs como a las q-ICs. La Fig. B.2 muestra nuevamente una parte del mapa de isocoras (ahora también de q-ICs) para el sistema y fracción molar global de la Fig. B.1. En la Fig. B.2, el valor de densidad constante de la IC (curva magenta) de la Fig. B.1 es indicado como una línea vertical punteada, y la densidad variable de la q-IC (curva verde) de la Fig. B.1 es indicada como una línea de

guiones inclinada de pendiente negativa. En esta figura se observa que la IC y la q-IC tienen diferentes puntos clave bifásicos y LLV (ver las intersecciones correspondientes de las curvas punteada y de guiones con las curvas azul (KPs bifásicos) y marrón (KPs LLV) de la Fig. B.2).

Los puntos clave LLV de la IC y de la q-IC son claramente distinguibles en la Fig. B.2. La q-IC (curva de guiones) interseca a la curva marrón LLV a temperatura más baja que la IC (curva punteada) y lo hace teniendo una densidad global, en el punto de intersección, mayor que la de la IC. Estrictamente, la IC y la q-IC no intersecan a la envolvente de fases (curva azul en la Fig. B.2) en el mismo punto.

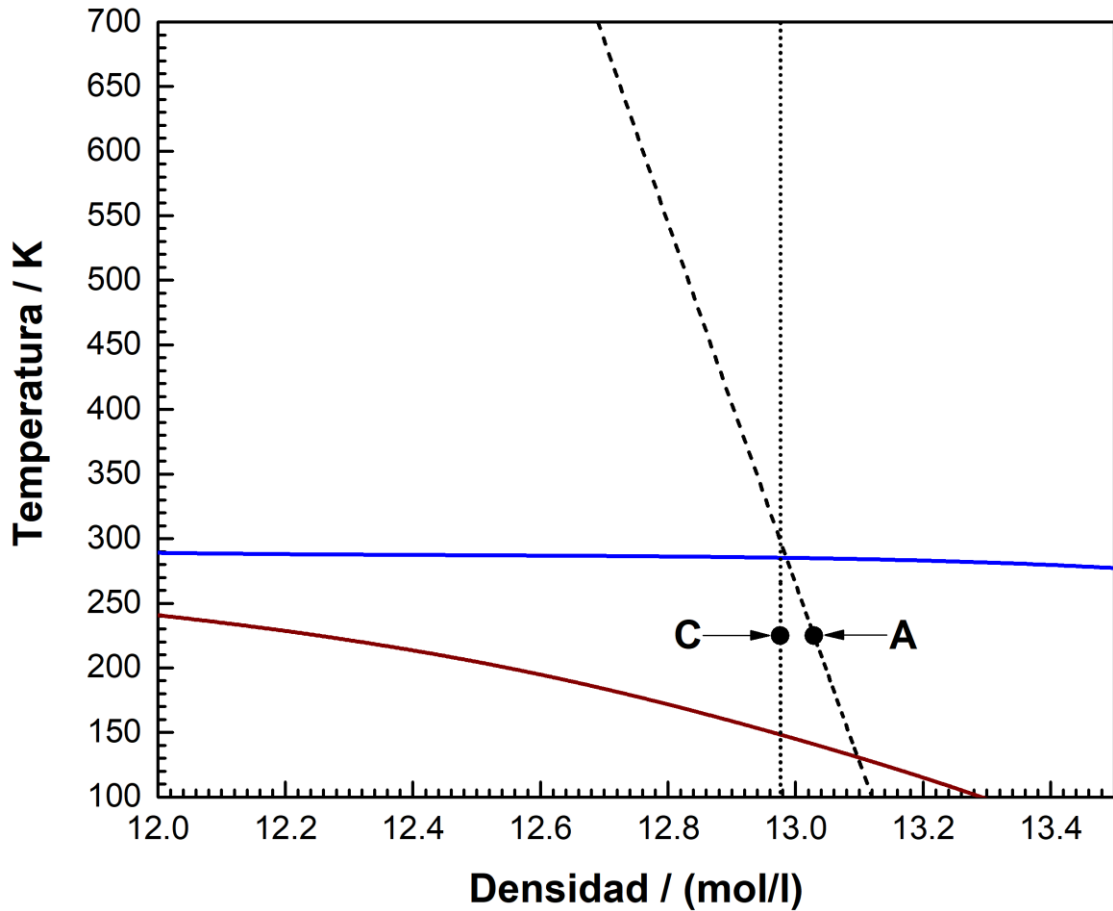


Figura B.2. Proyección temperatura – densidad global del mapa de isocoras calculado para el sistema CO_2 (1) + n-hexadecano (2) para la composición molar global $z_1 = 0.83$. Curva azul (es la misma que la curva ‘b’ en la Fig. 3.3): temperatura vs. densidad de la fase mayoritaria (ρ_{MP}) a lo largo de la envolvente de fases de $z_1 = 0.83$ (Figs. 3.1, 3.4 y B.1): puntos de burbuja o de niebla (LL). Curva marrón (es la misma que la curva ‘d’ en la Fig. 3.3): temperatura de los puntos clave LLV como una función de la densidad global de la IC o q-IC en el punto LLV, a la fracción molar global $z_1 = 0.83$. Los segmentos bifásicos de las isocoras (o cuasi isocoras) se originan en la curva marrón. Línea vertical de puntos: isocora de $z_1 = 0.83$ y de densidad global (constante) $\rho_g = 12.9762506 \text{ mol/l}$. Esta línea vertical corresponde a una celda de equilibrio construida con un material sólido con coeficiente de expansión cero. Línea de guiones: Relación entre la temperatura y la densidad global para una cuasi isocora obtenida en una celda de equilibrio construida con un material sólido con coeficiente de expansión térmica $\alpha_s = 18.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Ec. B.1). La masa de mezcla de composición $z_1 = 0.83$ cargada es la misma en las dos celdas de equilibrio. Los volúmenes internos de las dos celdas de equilibrio son iguales a la temperatura 298.15 K . Modelo: EdE RK-PR con reglas de mezclado cúbicas y valores de parámetros de [14].

Cómputo de cuasi isocoras teniendo en cuenta el efecto de la presión sobre el volumen interno de la celda de equilibrio

El nombre "isomole", utilizado en las refs. [69] y [133] es sinónimo de "cuasi isocora". La palabra "isomole" indica que la masa contenida dentro de la celda permanece constante a lo largo de una q-IC. En las refs. [67,69] y [133], no sólo se tiene en cuenta la variación del volumen interno de la celda con la temperatura de la celda, sino también su variación con la presión del sistema fluido contenido dentro de la celda. En tales trabajos, el cociente entre el volumen interno de la celda V a la temperatura de la celda T y a la presión del fluido P y el volumen interno de la celda en las condiciones de referencia T_{ref} y P_{ref} (V_{ref}) se establece como una función lineal de $(T - T_{ref})$ y $(P - P_{ref})$, como sigue:

$$V/V_{ref} = 1 + \lambda \cdot (T - T_{ref}) + \delta \cdot (P - P_{ref}) \quad (\text{B.3})$$

V_{ref} se conoce a partir de una medición independiente. Los parámetros involucrados λ y δ se denominan coeficiente de distorsión térmica y coeficiente de presión, respectivamente, en la ref. [133]. Dichos coeficientes se determinan en la ref. [133] a través de mediciones cuasi isocóricas llevadas a cabo para un componente puro cuya densidad se conoce en función de la temperatura y de la presión, por ejemplo, para el metano. Una derivación de la expresión matemática de la Ec. (B.3) no se presenta en las refs. [67,69,133]. Los dos primeros términos del lado derecho de la Ec. (B.3) se pueden obtener reemplazando la función exponencial en la Ec. (B.1) por su serie de Maclaurin de dos términos, que tiene sentido cuando el argumento de la función exponencial es cercano a cero. El término de presión en la Ec. (B.3) puede ser difícil de derivar. Esto se debe a que la celda de equilibrio tiene una presión (debido al sistema fluido) en su cavidad interna que difiere de la presión en su pared externa. Esta diferencia conduce a una distribución de tensiones en el material sólido de la celda que podría relacionarse de manera compleja con el volumen interno de la celda. Los cambios en la presión del fluido provocan

cambios en la distribución de tensiones, lo que a su vez podría provocar cambios en el volumen interno de la celda. A pesar de esto, la determinación empírica de los parámetros λ y δ , a través de medidas para un fluido de densidad conocida [133], es interesante ya que tiene en cuenta una variedad de efectos, por ejemplo, el efecto de los diferentes materiales sólidos de los que se pueden fabricar las diferentes partes de la celda. La derivación que condujo a la Ec. (B.1) se limita a las suposiciones adoptadas, por ejemplo, la ausencia de ventanas para observaciones visuales en la celda de equilibrio, o la geometría de la celda (ya sea esférica o cilíndrica). Sin embargo, tal derivación es rigurosa.

Al multiplicar y dividir el lado izquierdo de la Ec. (B.3) por el número total de moles cargados en la celda, se obtiene,

$$\tilde{v} / \tilde{v}_{ref} = 1 + \lambda \cdot (T - T_{ref}) + \delta \cdot (P - P_{ref}) = \rho_{ref} / \rho \quad (B.4)$$

Notar que la razón de los volúmenes molares globales $\tilde{v} / \tilde{v}_{ref}$ es igual a la razón de las densidades molares globales ρ_{ref} / ρ . La Ec. (B.4) se puede incorporar al sistema de ecuaciones para calcular un segmento de un dado tipo de una q-IC, de una manera análoga al caso ya explicado de la Ec. (B.1). Esto haría posible computar q-ICs, teniendo en cuenta simultáneamente tanto el efecto de la temperatura como el efecto de la presión del sistema de fluido sobre el volumen interno de la celda de equilibrio.

Cualquier punto que pertenezca a cualquiera de las curvas en los mapas de isocoras de las Figs. 3.3 o 3.10 tiene también una coordenada de presión de valor conocido. Así, tales curvas tienen una proyección 3D en el espacio temperatura-presión-densidad, es decir, son, en cierto modo, líneas existentes en dicho espacio 3D (mapa 3D de isocoras). Por otro lado, la Ec. (B.4) corresponde a una superficie en el mismo espacio 3D. Los puntos de intersección entre dicha superficie y las líneas 3D son los puntos clave de la cuasi isocora definida por la Ec. (B.4). Un punto de una línea 3D, del mapa 3D de

isocoras, es un punto clave de la q-IC definida por la Ec. (B.4), si tiene una densidad igual a la densidad dada por la Ec. (B.4) a valores de presión y temperatura iguales a los del punto de la línea 3D. En otras palabras, los puntos clave de la q-IC se encontrarían buscando, a lo largo de las líneas 3D, los puntos que satisfacen la Ec. (B.4).

APÉNDICE C

RELACIÓN ENTRE EL VOLUMEN INTERNO DE UNA CELDA DE EQUILIBRIO ESFÉRICA Y LA TEMPERATURA

Considere la celda de equilibrio esférica representada en la Fig. C.1. Es una carcasa esférica de espesor de pared igual a $(R - r)$. " R " es el radio externo de la celda y " r " es el radio interno. La celda está construida con un material sólido isotrópico. El volumen total del material sólido es igual a $(4/3) \cdot \pi \cdot (R^3 - r^3)$. El volumen del espacio hueco, es decir, el volumen de la cavidad esférica dentro de la celda, es el volumen interior V de la celda disponible para la muestra, es decir, para la fase fluida, o fases fluidas, en nuestro caso. Se ignorará el efecto sobre V de los cambios en las distribuciones de presión interna y/o externa. La falta de influencia de la distribución de presión interna implica que el fluido cargado en la celda no tiene ningún efecto sobre el volumen interno de la celda. El objetivo es estudiar el efecto de la temperatura impuesta T , sobre el volumen interno V . T se supone uniforme en toda la celda.

Al calentar la celda, aumenta el espesor $(R - r)$ de la pared. Además, ambas dimensiones características de la celda, es decir, ' R ' y ' r ', también aumentan sus valores, con el aumento de T . Este es un comportamiento general: todas las longitudes (o dimensiones lineales) de un objeto sólido aumentan con T [134]. Las dimensiones lineales son aquellas que tienen unidades de longitud, por ejemplo, cm. Asimismo, todos los orificios y cavidades de un cuerpo sólido se agrandan con el calentamiento.

Mientras que, al calentarse, el espesor de la pared aumenta, la dimensión lineal " r " no podría disminuir, ya que eso haría que el material sólido ubicado en la superficie esférica interna de la celda experimente contracción en lugar de expansión.

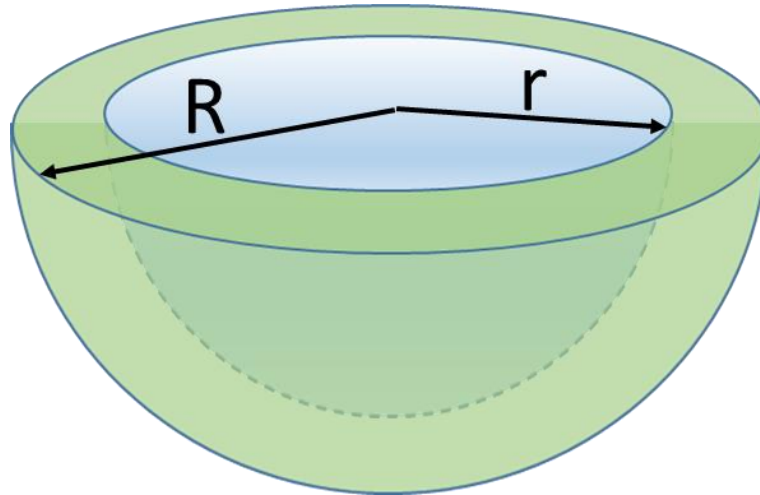


Figura C.1. Representación de una celda de equilibrio esférica (mitad).

Se hace hincapié en que la diferencia $(R - r)$ aumenta con el aumento de T y lo hace de tal manera que " r " también aumenta, es decir, el espacio hueco se vuelve más grande al calentarse la esfera sólida.

Considere ahora una pieza sólida esférica, que no tiene cavidades internas, a la cual se la denomina esfera Λ . Esta esfera Λ está fabricada con el mismo material que la celda de equilibrio y tiene, a una temperatura inicial dada T_0 , un radio r_0 idéntico al radio del espacio hueco de la celda. Así, la esfera Λ tiene, a T_0 , exactamente el mismo tamaño y forma que el espacio hueco (HS) de la celda.

Al calentar, hasta una temperatura T_1 , la esfera Λ se expandirá exactamente en la misma medida en que se expandirá el HS, si la celda también se calienta a la temperatura T_1 . Este es un concepto clave que establece que estudiar la sensibilidad con respecto a T , del volumen interno de la celda, equivale a estudiar la sensibilidad con respecto a T , del volumen de la esfera Λ , es decir, de la pieza sólida que encaja exactamente en la cavidad interna de la celda a la temperatura inicial, siendo, dicha pieza sólida, del mismo material que la celda.

El coeficiente de expansión térmica lineal (α_Λ) del material sólido del que está hecho el cuerpo Λ se define como sigue:

$$\alpha_\Lambda = \frac{1}{r} \cdot \frac{dr}{dT} \quad (\text{C.1})$$

donde T es la temperatura y r es el radio dependiente de T de la esfera Λ . La palabra "lineal" se usa en el nombre de α_Λ porque r es una dimensión lineal. Claramente, α_Λ es el cambio diferencial relativo en r por unidad de cambio diferencial en T . La Ec. (C.1) se integra aquí asumiendo que α_Λ es una constante, es decir, independiente de T , siendo los límites de integración de temperatura T_0 y T , y los límites de integración de radio correspondientes r_0 y r . Así, se obtiene:

$$r = r_0 \cdot \exp [\alpha_\Lambda \cdot (T - T_0)] \quad (\text{C.2})$$

El parámetro r_0 es el radio conocido de la esfera Λ a la temperatura conocida T_0 .

El volumen de la esfera Λ se relaciona con r como sigue:

$$V_\Lambda = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \quad (\text{C.3})$$

A partir de la Ec. (C.3), a T_0 se tiene que

$$V_{\Lambda,0} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_0^3 \quad (\text{C.4})$$

donde $V_{\Lambda,0}$ es el volumen de la esfera Λ a T_0 . Combinando las Ecs. (C.2) a (C.4), se obtiene:

$$V_\Lambda = V_{\Lambda,0} \cdot \exp [3 \cdot \alpha_\Lambda \cdot (T - T_0)] \quad (\text{C.5})$$

Dado que el volumen interior de la celda V es, a cada temperatura, igual a V_Λ (es decir, $V = V_\Lambda$ y $V_0 = V_{\Lambda,0}$ donde V_0 es el volumen interior de la celda a T_0), a partir de la Ec. (C.5) se puede escribir con seguridad la siguiente ecuación:

$$V = V_0 \cdot \exp [3 \cdot \alpha_\Lambda \cdot (T - T_0)] \quad (\text{C.6})$$

La Ec. (C.6) establece cómo el volumen interno de la celda V depende de la temperatura. Aunque V es el volumen de un espacio sin sólidos, su valor depende de un parámetro (α_Λ) característico de un material sólido, es decir, aquel del que está hecha la celda de equilibrio. Al dividir la Ec. (C.6) por el número total de moles de la mezcla fluida cargado en la celda de equilibrio, se obtiene,

$$\tilde{v} = \tilde{v}_0 \cdot \exp [3 \cdot \alpha_\Lambda \cdot (T - T_0)] \quad (\text{C.7})$$

donde \tilde{v} es el volumen molar global del fluido (homogéneo o heterogéneo) dentro de la celda de equilibrio a T , y \tilde{v}_0 es dicho volumen molar global a T_0 . La Ec. (C.7) es la misma que la Ec. (B.1) del Apéndice B. El Apéndice D presenta un análisis similar, pero para una celda de equilibrio cilíndrica.

APÉNDICE D

RELACIÓN ENTRE EL VOLUMEN INTERNO DE UNA CELDA DE EQUILIBRIO CILÍNDRICA Y LA TEMPERATURA

Considerar la celda de equilibrio cilíndrica que se muestra en la Fig. D.1. Esta celda de equilibrio tiene una cavidad cilíndrica de radio r y longitud L . La esfera (sólida) Λ del Apéndice C se reemplaza aquí por un cilindro (sólido) Λ de radio r y longitud L . El coeficiente de expansión térmica lineal (α_Λ) del material sólido está, ahora, relacionado con las dimensiones lineales (r y L), es decir,

$$\alpha_\Lambda = \frac{1}{r} \cdot \frac{dr}{dT} \quad (\text{D.1})$$

y

$$\alpha_\Lambda = \frac{1}{L} \cdot \frac{dL}{dT} \quad (\text{D.2})$$

Recordar que el material sólido del cilindro Λ es el mismo que el de la celda de equilibrio cilíndrica. El coeficiente α_Λ es el mismo en las Ecs. (D.1) y (D.2) porque se asume que la celda está hecha de un material sólido isotrópico, es decir, presenta las mismas propiedades en todas las direcciones espaciales. La integración de las Ecs. (D.1) y (D.2) conduce a las siguientes expresiones:

$$r = r_0 \cdot \exp [\alpha_\Lambda \cdot (T - T_0)] \quad (\text{D.3})$$

$$L = L_0 \cdot \exp [\alpha_\Lambda \cdot (T - T_0)] \quad (\text{D.4})$$

Donde r_0 es el radio del cilindro Λ a $T = T_0$, y L_0 es la longitud del cilindro Λ a $T = T_0$.

El volumen del cilindro Λ se relaciona con r y L como sigue:

$$V_\Lambda = \pi \cdot r^2 \cdot L \quad (\text{D.5})$$

A T_0 la Ec. (D.5) se vuelve:

$$V_{\Lambda,0} = \pi r_0^2 L_0 \quad (\text{D.6})$$

Combinando las Ecs. (D.3) a (D.6) se obtiene:

$$V_{\Lambda} = V_{\Lambda,0} \cdot \exp [3 \cdot \alpha_{\Lambda} \cdot (T - T_0)] \quad (\text{D.7})$$

Dado que el volumen interno V (sin sólido) de la celda es igual a V_{Λ} a cada temperatura, se puede escribir, a partir de la Ec. (D.7):

$$V = V_0 \cdot \exp [3 \cdot \alpha_{\Lambda} \cdot (T - T_0)] \quad (\text{D.8})$$

Dividiendo ambos miembros de la Ec. (D.8) por el número total de moles de la mezcla fluida cargado en la celda de equilibrio cilíndrica, se obtiene

$$\tilde{v} = \tilde{v}_0 \cdot \exp [3 \cdot \alpha_{\Lambda} \cdot (T - T_0)] \quad (\text{D.9})$$

donde \tilde{v} es el volumen molar global del fluido dentro de la celda de equilibrio a T ; y \tilde{v}_0 es tal volumen molar global a T_0 . Las Ecs. (D.7) a (D.9) y las Ecs. (C.5) a (C.7) del Apéndice C son, respectivamente, formalmente idénticas. La diferencia radica en que en las Ecs. (C.5) a (C.7) los volúmenes involucrados corresponden a una esfera, mientras que en las Ecs. (D.1) a (D.9) corresponden a un cilindro.

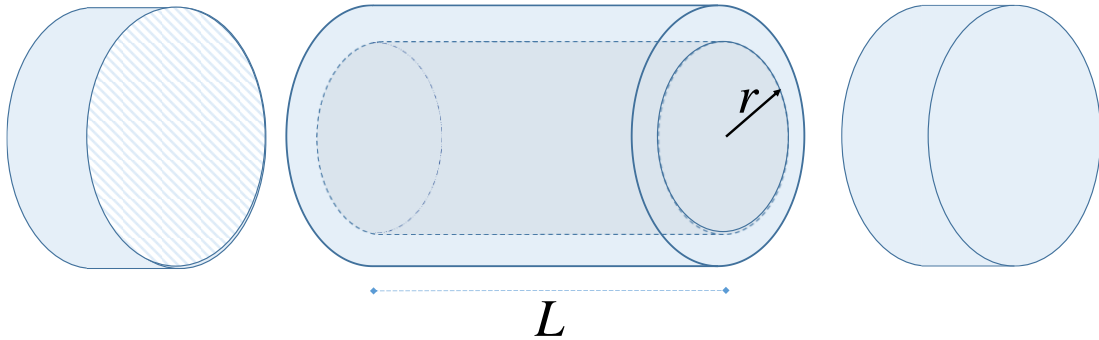


Figura D.1. Representación de una celda de equilibrio cilíndrica, incluyendo sus tapas.

APÉNDICE E

EVOLUCIÓN DE LAS ISOCORAS DE BAJA DENSIDAD PARA EL SISTEMA CO₂ (1) + N-DECANO (2) A FRACCIÓN MOLAR GLOBAL DE CO₂ $z_1 = 0.9986$

La Tabla E.1 indica los rangos de temperatura de los diferentes segmentos que constituyen a las isocoras '2', '3', '4', '5' y '6' de la Figs. 3.9 (a) y 3.11. En las figuras mencionadas en esta tabla se puede ver cómo el rango de temperatura del segmento bifásico L_2V se incrementa en longitud cuando se va de la IC '2' a la IC '6' y cómo los segmentos LLV de alta temperatura disminuyen en longitud hasta que desaparecen para la IC '6'. Una vez que la densidad de la IC se vuelve más grande que ρ_{CEP} los segmentos bifásicos de baja y de alta temperatura se fusionan en un único punto. La Fig. E.5 muestra que la IC '6' tiene un único segmento bifásico LV en el rango $T_\tau < T < T_\psi$. Sin embargo, tal segmento tiene un punto de transición crítica L_1L_2 a $T = T_{CEP}$. Cuando se va desde T_ψ a T_τ , tal punto singular debería ser reconocido experimentalmente por la opalescencia de la fase líquida (crítica) a $T = T_{CEP}$, si la celda de equilibrio estuviera equipada con un dispositivo para la observación visual del contenido de la celda.

Tabla E.1. Evolución de las isocoras calculadas con el incremento de la densidad global. Sistema CO ₂ (1) + n-decane (2). $z_1 = 0.9986$						
Rango de temperatura del segmento isocórico						
IC en la Fig. 3.11	Fig.	LLV (baja T)	Bifásico (L_2V , baja T)	LLV (alta T)	Bifásico (L_1V , alta T)	Monofásico
2	A.2	$T < T_\gamma$	$T_\gamma < T < T_\delta$ (longitud casi cero)	$T_\delta < T < T_\varepsilon$	$T_\varepsilon < T < T_\zeta$	$T_\zeta < T$
3	E.1	$T < T_\eta$	$T_\eta < T < T_\theta$	$T_\theta < T < T_l$	$T_l < T < T_k$	$T_k < T$
4	E.2	$T < T_\lambda$	$T_\lambda < T < T_\mu$	$T_\mu < T < T_\nu$	$T_\nu < T < T_\xi$	$T_\xi < T$
5	E.3, E.4	$T < T_o$	$T_o < T < T_\pi$	$T_\pi < T < T_\rho$	$T_\rho < T < T_\sigma$	$T_\sigma < T$
6	E.5	$T < T_\tau$	$T_\tau < T < T_{CEP}$	$T = T_{CEP}$ (Longitud cero)	$T_{CEP} < T < T_\psi$	$T_\psi < T$
$\rho_{g,2} = 0.431034 \text{ mol/l}$, $\rho_{g,3} = 0.499519 \text{ mol/l}$, $\rho_{g,4} = 0.601632 \text{ mol/l}$, $\rho_{g,5} = 0.949225 \text{ mol/l}$, $\rho_{g,6} = \rho_{CEP} = 1.014413 \text{ mol/l}$. (Ver Tabla 3.1)						

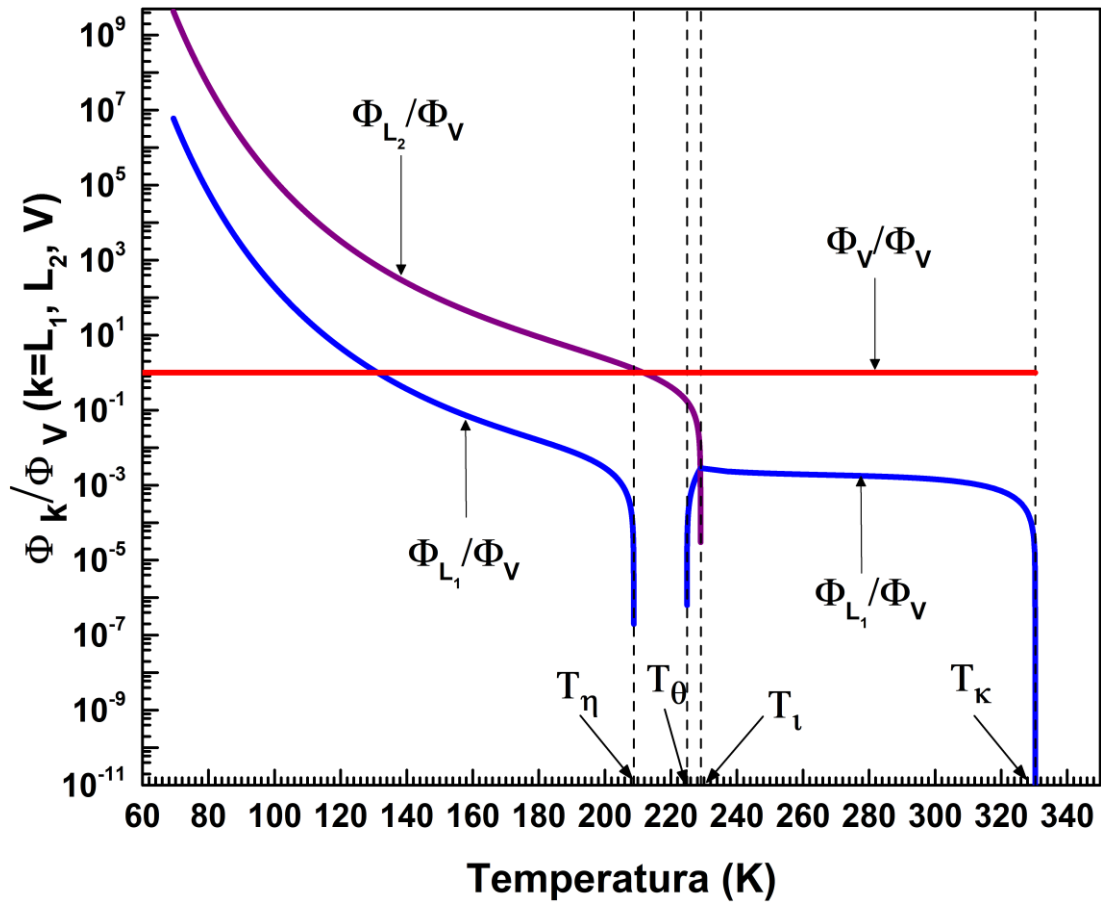


Figura E.1. Proyección relación entre fracciones molares de fase Φ_k/Φ_V – temperatura de la isocora calculada ‘3’ del sistema CO_2 (1) + n-decano (2) de composición global $z_1 = 0.9986$ y densidad molar global $\rho_g = 0.499519 \text{ mol/l}$ (isocora ‘3’ en las Figs. 3.9 (a) y 3.11). Φ_V : Fracción molar de la fase vapor. Φ_{L_1} : Fracción molar de la fase líquido 1. Φ_{L_2} : Fracción molar de la fase líquido 2. $T_\eta, T_\theta, T_\iota, T_\kappa$ son las temperaturas de los puntos de intersección (η, θ, ι y κ , Fig. 3.11) entre la línea vertical de guiones de la isocora ‘3’ y las curvas ‘a’, ‘d’ y ‘e’ de la Fig. 3.11. Modelo: EdE RK-PR con reglas de mezclado cúbicas y valores de parámetros de [46].

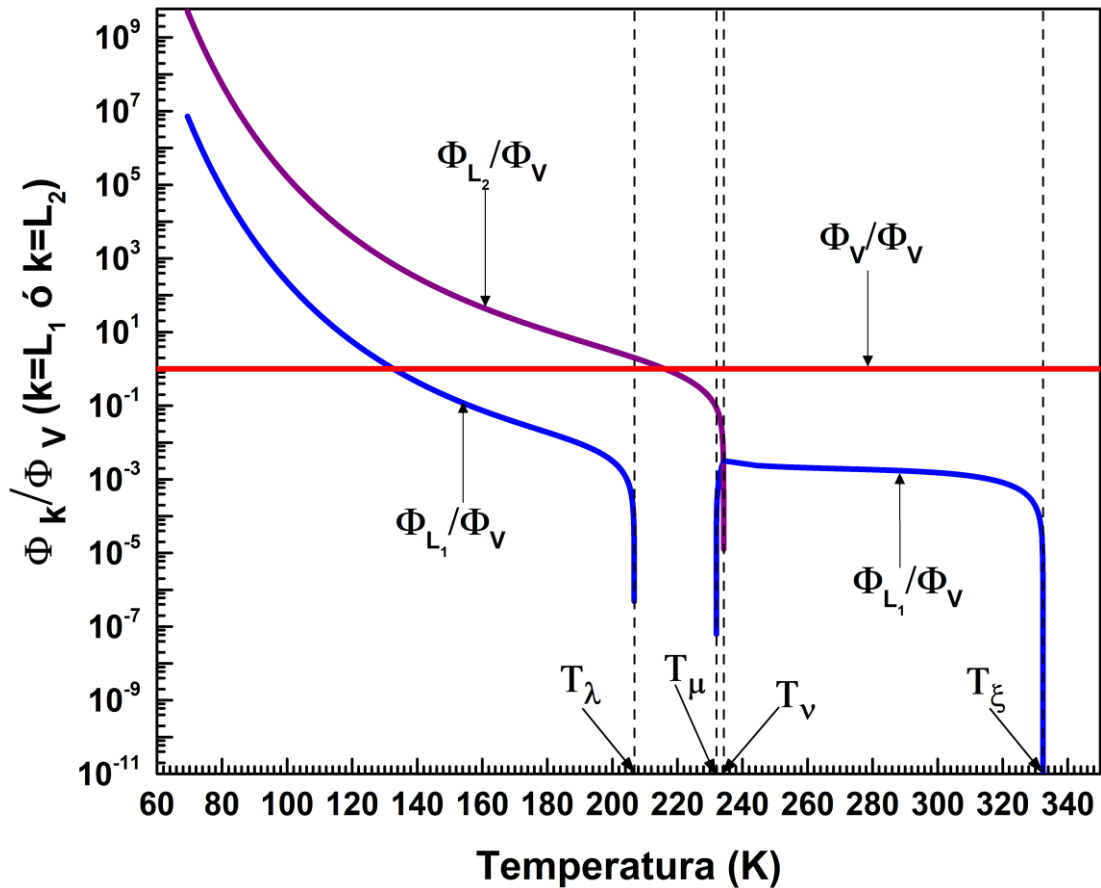


Figura E.2. Proyección relación entre fracciones molares de fase Φ_k/Φ_V – temperatura de la isocora calculada ‘4’ del sistema CO_2 (1) + n-decano (2) de composición global $z_1 = 0.9986$ y densidad molar global $\rho_g = 0.601632 \text{ mol/l}$ (isocora ‘4’ en las Figs. 3.9 (a) y 3.11). Φ_V : Fracción molar de la fase vapor. Φ_{L_1} : Fracción molar de la fase líquido 1. Φ_{L_2} : Fracción molar de la fase líquido 2. T_λ , T_μ , T_ν , T_ξ son las temperaturas de los puntos de intersección (λ , μ , ν y ξ , Fig. 3.11) entre la línea vertical de guiones de la isocora ‘4’ y las curvas ‘a’, ‘d’ y ‘e’ de la Fig. 3.11. Modelo: EdE RK-PR con reglas de mezclado cúbicas y valores de parámetros de [46].

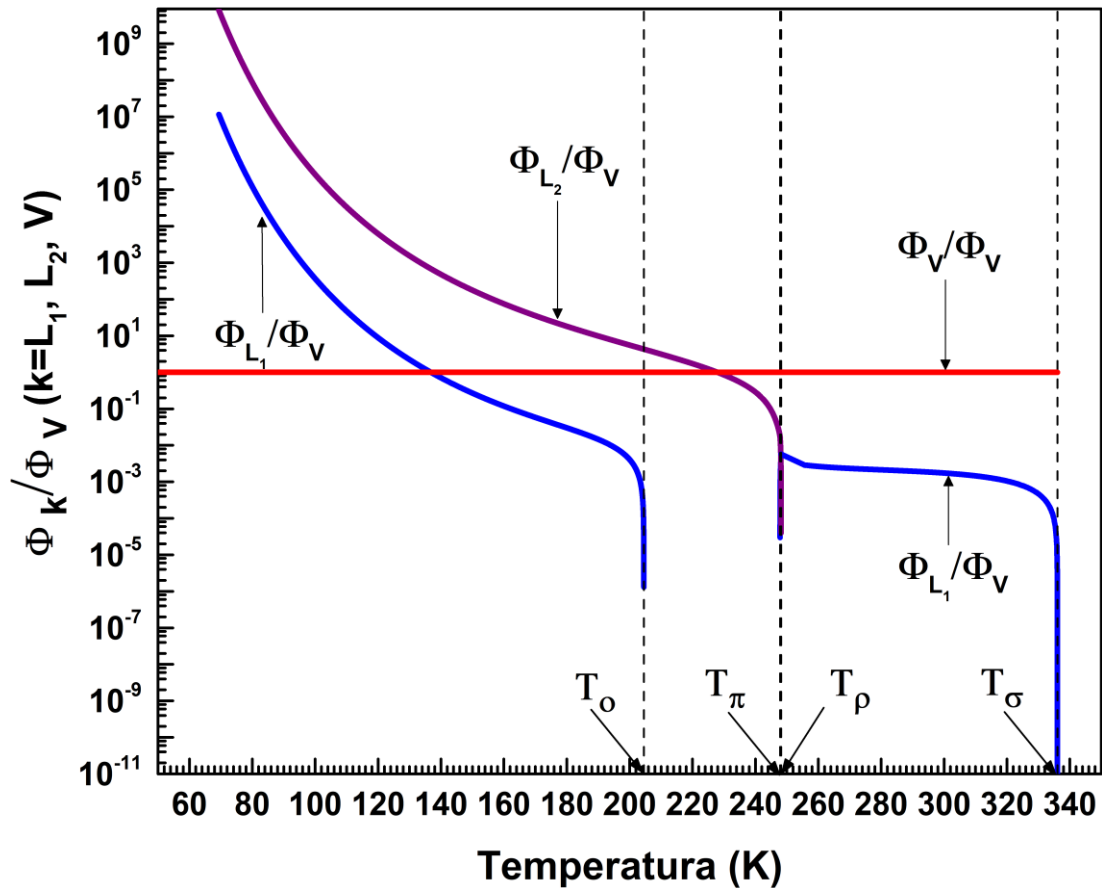


Figura E.3. Proyección relación entre fracciones molares de fase Φ_k/Φ_V – temperatura de la isocora calculada ‘5’ del sistema CO_2 (1) + n-decano (2) de composición global $z_1 = 0.9986$ y densidad molar global $\rho_g = 0.949225 \text{ mol/l}$ (isocora ‘5’ en las Figs. 3.9 (a) y 3.11). Φ_V : Fracción molar de la fase vapor. Φ_{L_1} : Fracción molar de la fase líquido 1. Φ_{L_2} : Fracción molar de la fase líquido 2. T_o , T_π , T_ρ , T_σ son las temperaturas de los puntos de intersección (o , π , ρ y σ , Fig. 3.11) entre la línea vertical de guiones de la isocora ‘5’ y las curvas ‘a’, ‘d’ y ‘e’ de la Fig. 3.11. Modelo: EdE RK-PR con reglas de mezclado cúbicas y valores de parámetros de [46].

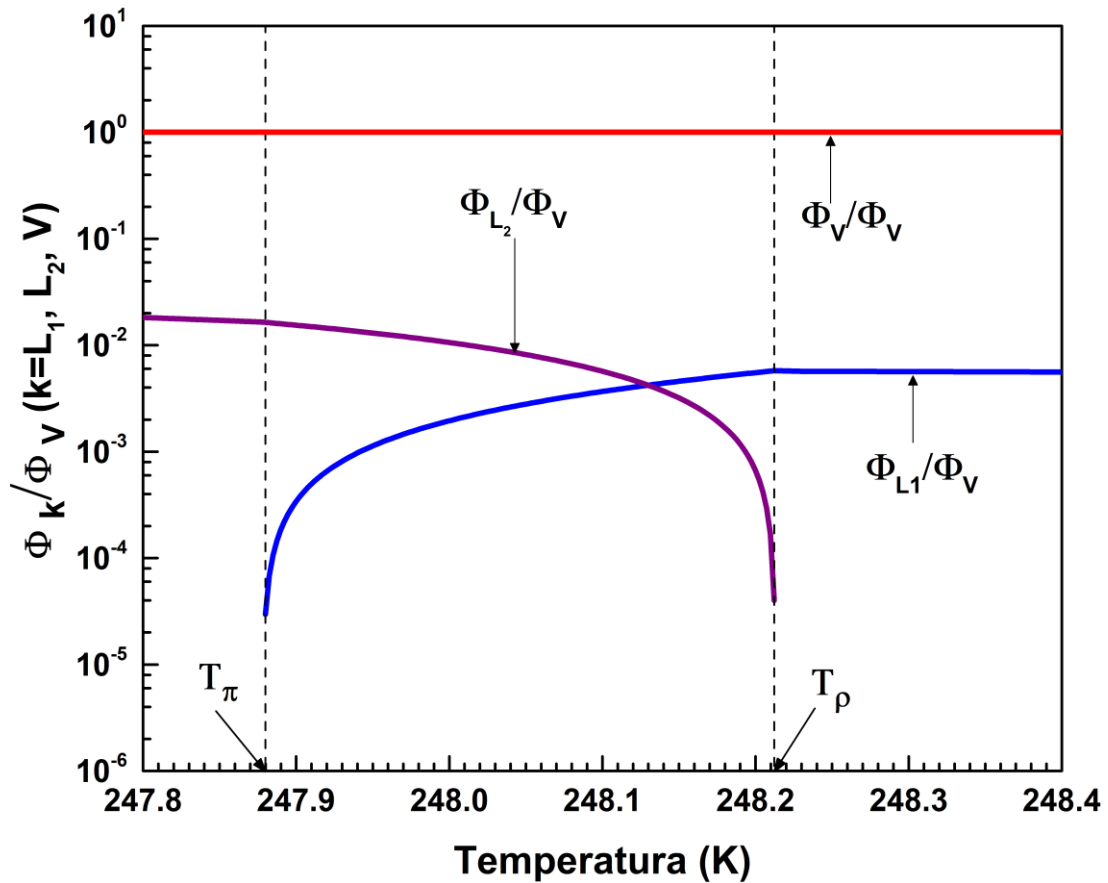


Figura E.4. Proyección relación entre fracciones molares de fase Φ_k/Φ_V – temperatura de la isocora calculada ‘5’ del sistema CO_2 (1) + n-decano (2) de composición global $z_1 = 0.9986$ y densidad molar global $\rho_g = 0.949225 \text{ mol/l}$ (isocora ‘5’ en las Figs. 3.9 (a) y 3.11). Este gráfico es como la Fig. E.3 pero en un rango de temperatura más estrecho.

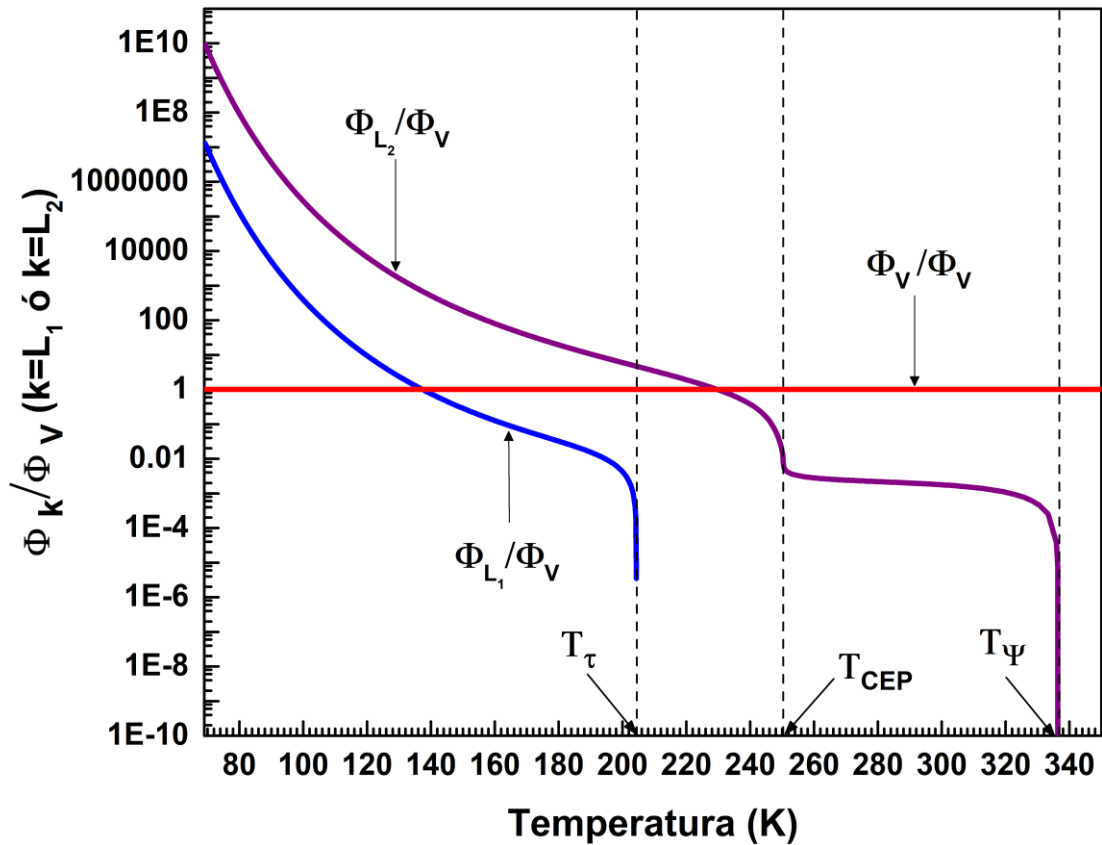


Figura E.5. Proyección relación entre fracciones molares de fase Φ_k/Φ_V – temperatura de la isocora calculada ‘6’ del sistema CO_2 (1) + n-decano (2) de composición global $z_1 = 0.9986$ y densidad molar global $\rho_g = 1.014413 \text{ mol/l}$ (isocora ‘6’ en las Figs. 3.9 (a) y 3.11, correspondiente al CEP). Φ_V : Fracción molar de la fase vapor. Φ_{L_1} : Fracción molar de la fase líquido 1. Φ_{L_2} : Fracción molar de la fase líquido 2. T_τ , T_{CEP} y T_ψ son las temperaturas de los puntos de intersección (τ , CEP y Ψ , Fig. 3.11) entre la línea vertical de guiones de la isocora ‘6’ y las curvas ‘a’, ‘d’ y ‘e’ de la Fig. 3.11. Modelo: EdE RK-PR con reglas de mezclado cúbicas y valores de parámetros de [46].

APÉNDICE F

RESULTADOS ADICIONALES PARA EL SISTEMA CO₂ (1) + N-TETRADECANO (2)

F.1. B-IP del sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2) para $z_1 = 0.80$

En esta sección se incluyen las Figs. F.1, F.2 y F.3 que son el resultado de aplicar el test de compatibilidad propuesto en la Sección 4.5 (Ecs. (4.2.1) y (4.2.2)) a cada punto de la curva LLV del sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2) para la fracción molar global $z_1 = 0.80$ y para los pares de fases $L_\alpha V$, $L_\beta V$ y $L_\alpha L_\beta$.

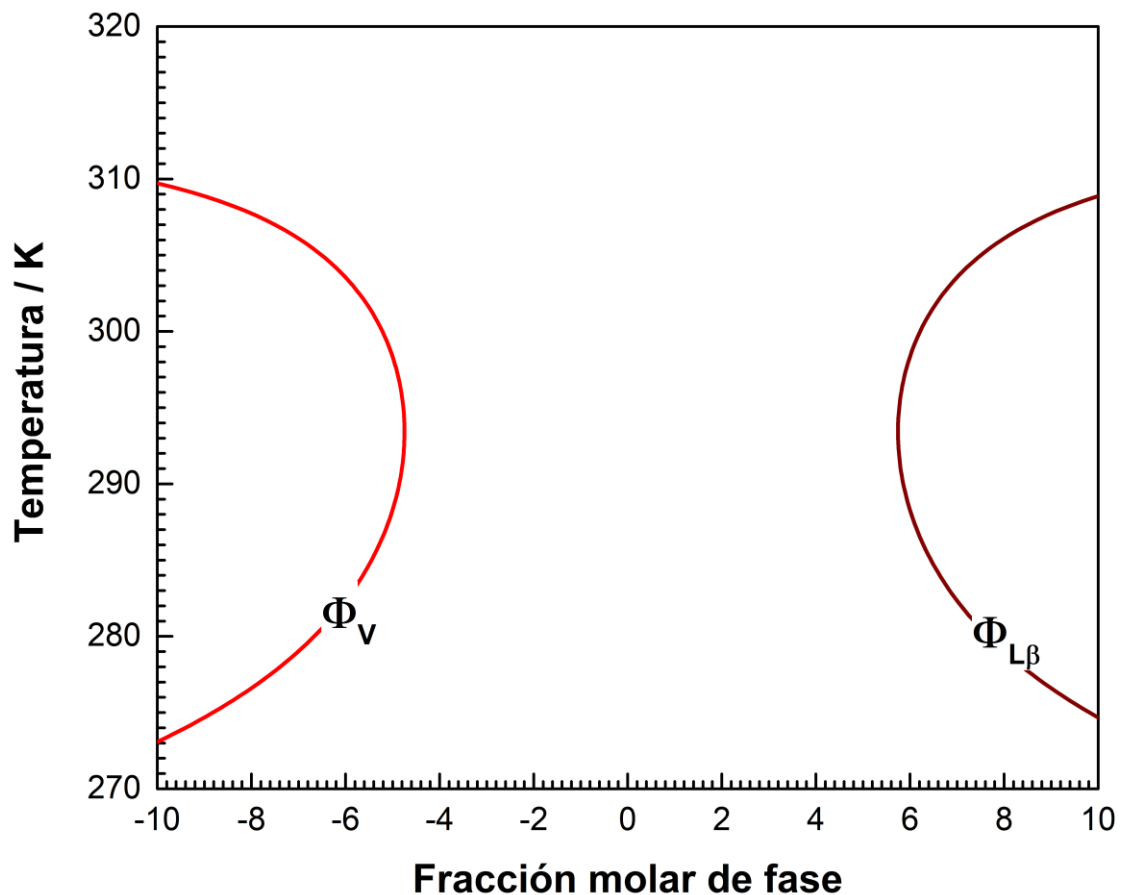


Figura F.1. Proyección temperatura – fracción molar de fase de la curva LLV computada para el sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2) con $\phi_{L_\alpha} = 0$ y para $z_1 = 0.80$. Curva roja: fracción molar de fase vapor. Curva marrón: fracción molar de la fase líquido β . Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

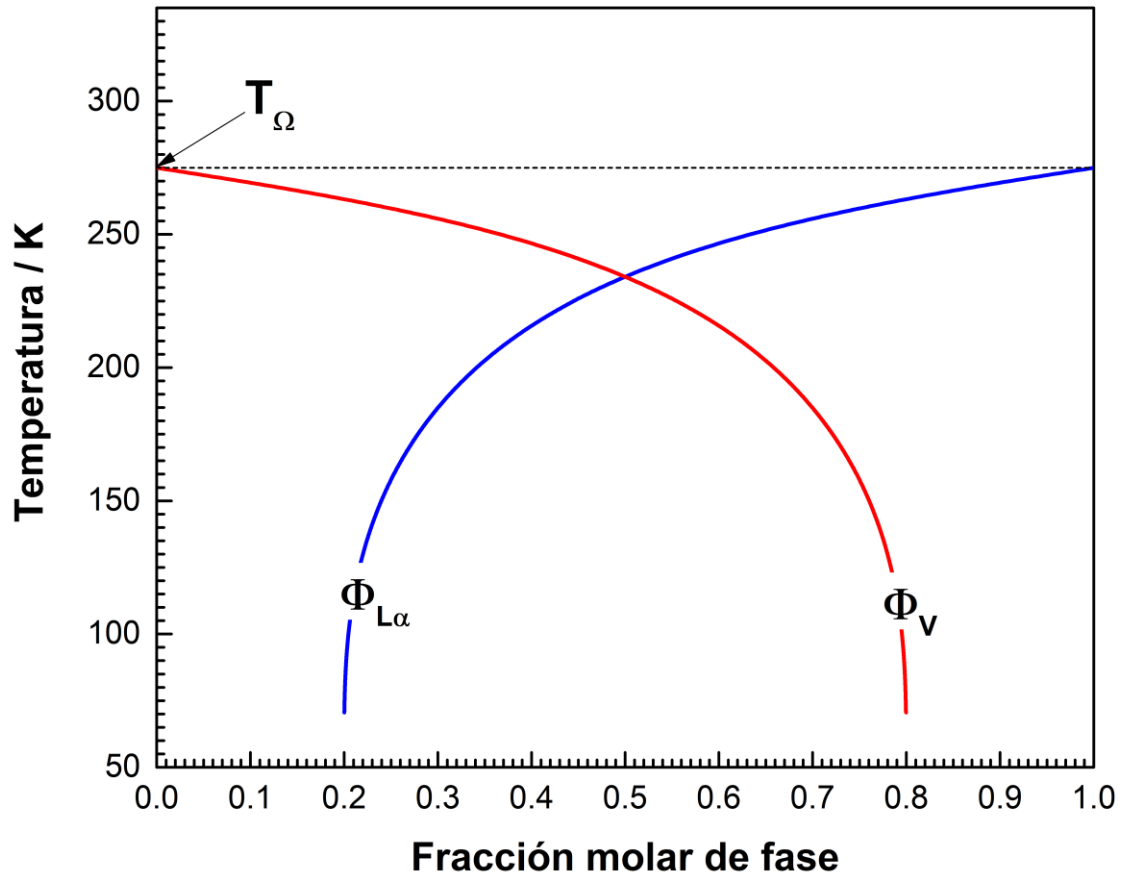


Figura F.2. Proyección temperatura – fracción molar de fase de la curva LLV computada para el sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2) con $\Phi_{L\beta} = 0$ y para $z_1 = 0.80$. Curva roja: fracción molar de fase vapor. Curva azul: fracción molar de la fase líquido α . Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

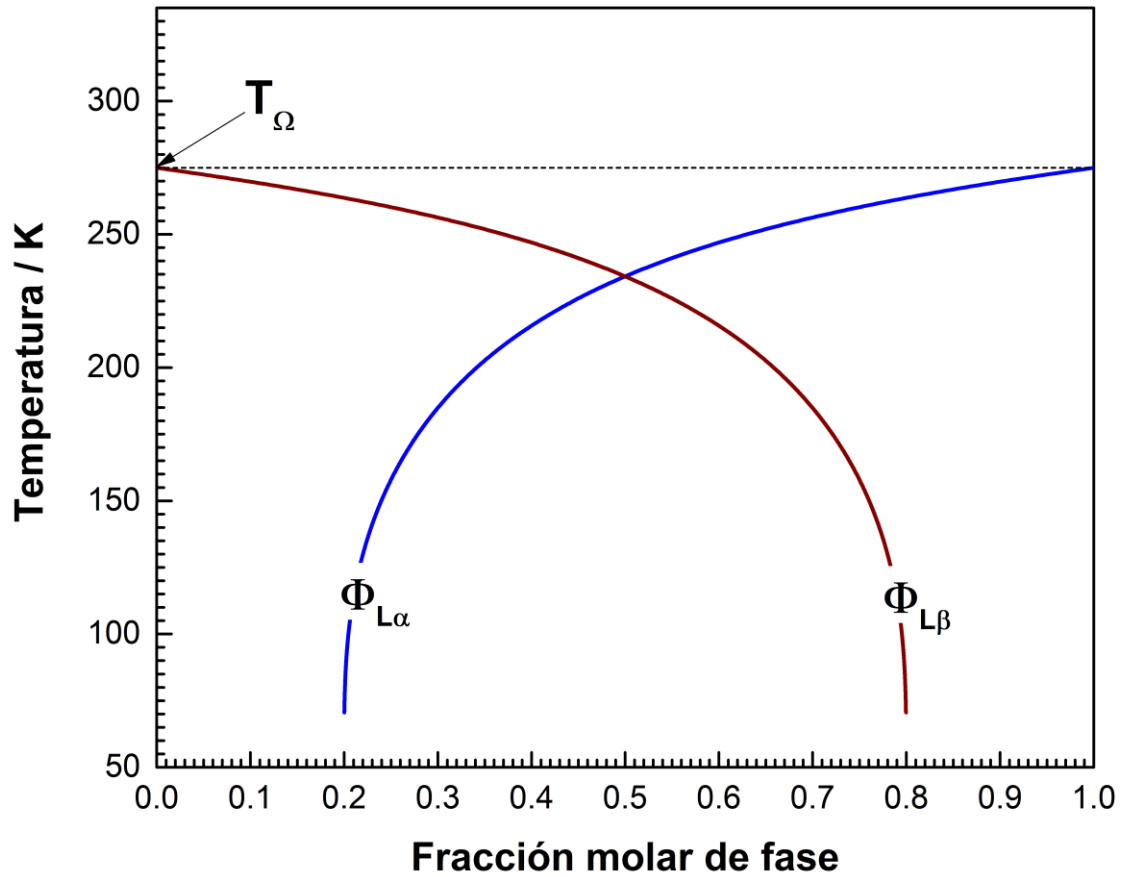


Figura F.3. Proyección temperatura – fracción molar de fase de la curva LLV computada para el sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2) con $\Phi_V = 0$ y para $z_1 = 0.80$. Curva marrón: fracción molar de la fase líquido β . Curva azul: fracción molar de la fase líquido α . Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

Las Figs. F.1 - F.3 fueron utilizadas en conjunto para determinar los segmentos de la curva LLV que deben formar parte de la B-IP del sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2) computada para la fracción molar global $z_1 = 0.80$ (Fig. 4.1).

F.2. B-IP del sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) para $z_1 = 0.84628$

Las Figs. F.4, F.5 y F.6 son el resultado de aplicar el test de compatibilidad propuesto en la Sección 4.5 (Ecs. (4.2.1) y (4.2.2)) a cada punto de la curva LLV del sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) para la fracción molar global $z_1 = 0.84628$ y para los pares de fases $L_\alpha V$, $L_\beta V$ y $L_\alpha L_\beta$.

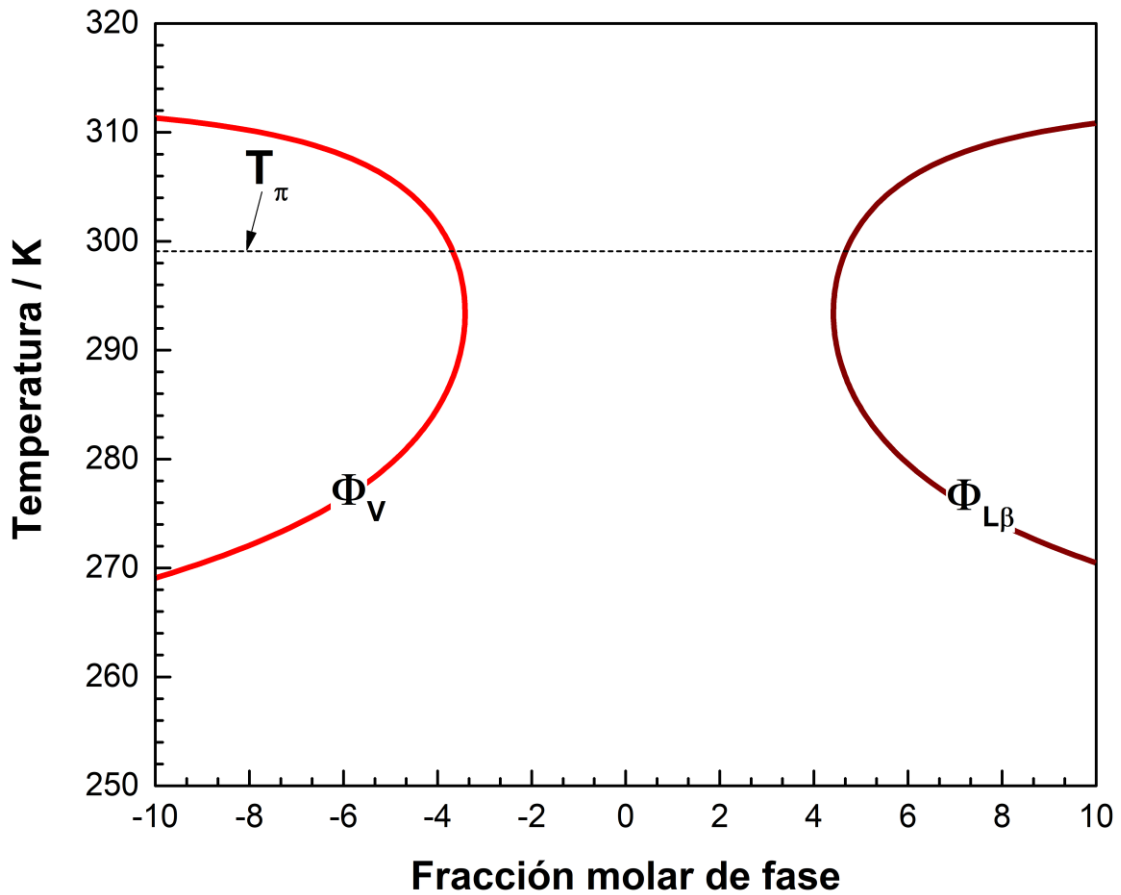


Figura F.4. Proyección temperatura – fracción molar de fase de la curva LLV computada para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) con $\Phi_{L_\alpha} = 0$ y para $z_1 = 0.84628$. Curva roja: fracción molar de fase vapor. Curva marrón: fracción molar de la fase líquido β . Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

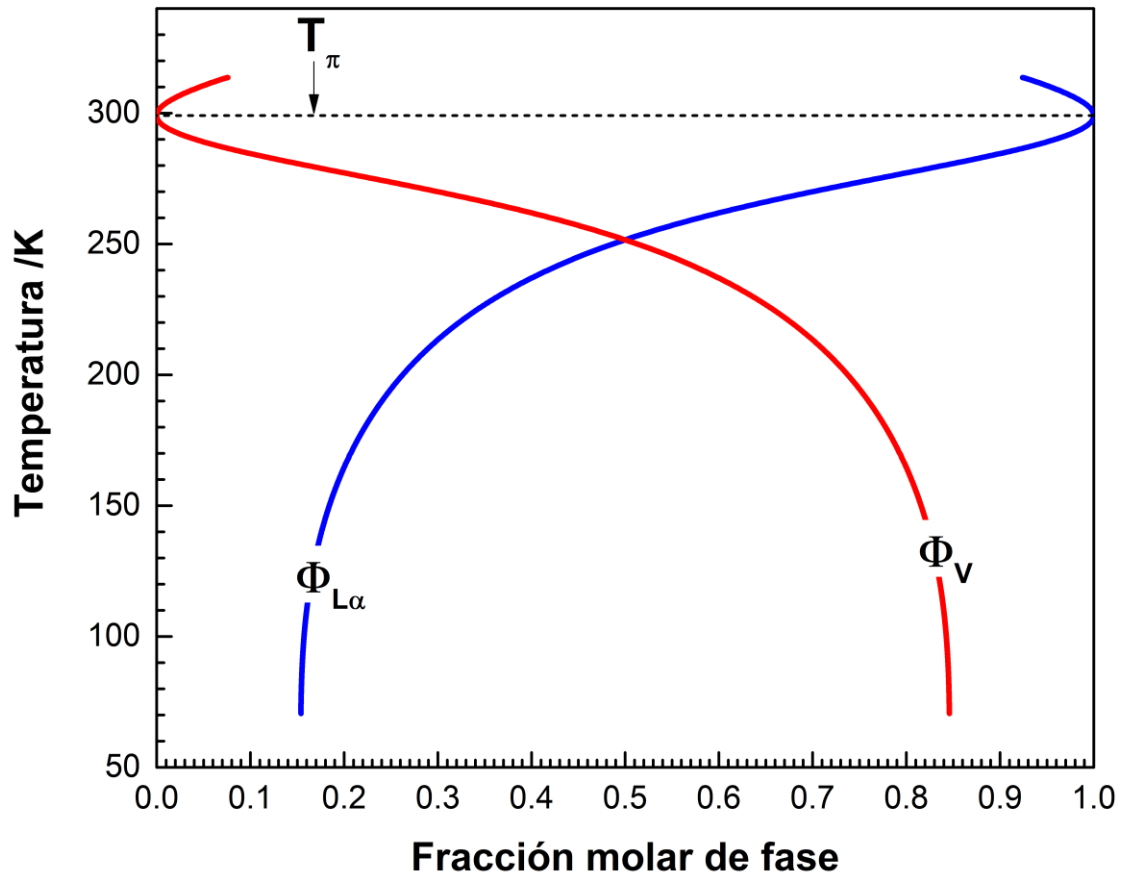


Figura F.5. Proyección temperatura – fracción molar de fase de la curva LLV computada para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) con $\Phi_{L\beta} = 0$ y para $z_1 = 0.84628$. Curva roja: fracción molar de fase vapor. Curva azul: fracción molar de la fase líquido α . Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

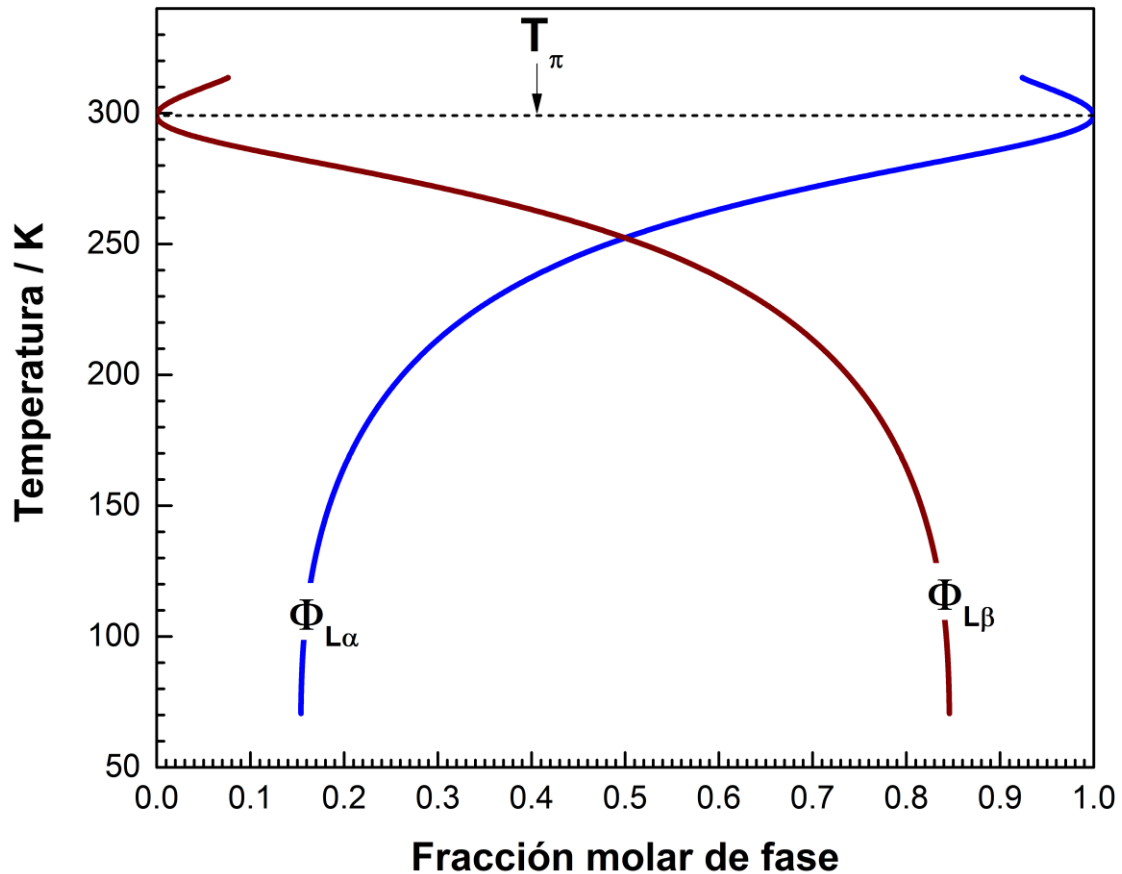


Figura F.6. Proyección temperatura – fracción molar de fase de la curva LLV computada para el sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2) con $\Phi_V = 0$ y para $z_1 = 0.84628$. Curva marrón: fracción molar de la fase líquido β . Curva azul: fracción molar de la fase líquido α . Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

La Fig. F.7 muestra la B-IP del sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2) calculada para la fracción molar global $z_1 = 0.84628$. Esta B-IP fue calculada usando los algoritmos de la ref. [74]. En la Fig. F.7, la curva sólida roja es una curva de puntos de rocío, mientras que la curva sólida azul es una curva de puntos de burbuja (altas temperaturas o de niebla (bajas temperaturas)). Ambas curvas constituyen la B-PE del sistema binario. En la Fig. F.7 también se incluyen la curva LLV compatible con la fracción molar global $z_1 = 0.84628$ (curva sólida verde) y varias C Φ 2PLs (curvas negras de guiones) que presentan diferentes comportamientos. Los valores de las fracciones molares de fase y el tipo de equilibrio correspondiente a cada una de estas C Φ 2PLs se indican en la Tabla F.1.

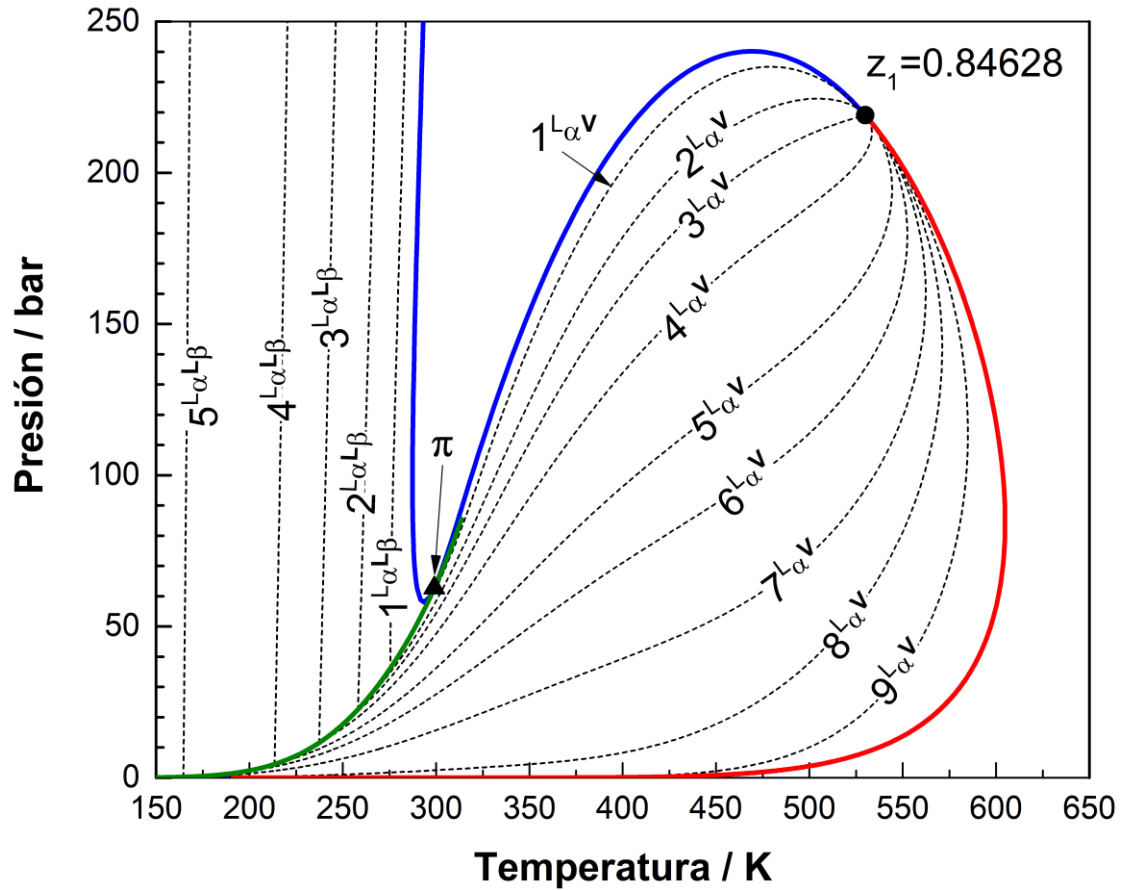


Figura F.7. Isopleta computada para el sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2) con $z_1 = 0.84628$. Curva roja: puntos de rocío (LV). Curva azul: puntos de burbuja (LV, altas temperaturas) o puntos de niebla (LL, bajas temperaturas). Curva verde: Curva trifásica (LLV). -----: CΦ2PLs. ●: Punto crítico. ▲: Punto de doble saturación. Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

Tabla F.1. Fracciones molares de fase para la B-IP del sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2) computada para una fracción molar global de CO₂ $z_1 = 0.84628$.

$z_1 = 0.84628$			
Etiqueta	Tipo de equilibrio	Tipo de fase para el que se especifica el valor de la fracción molar de fase	Fracción molar de fase
$1^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.20
$2^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.40
$3^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.50
$4^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.60
$5^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.70
$6^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.75
$7^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.80
$8^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.84
$9^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.90
$1^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.25
$2^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.45
$3^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.60
$4^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.70
$5^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.80

F.3. B-IP del sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2) para $z_1 = 0.88$

Las Figs. F.8, F.9, F.10 y F.11 son el resultado de aplicar el test de compatibilidad propuesto en la Sección 4.5 (Ecs. (4.2.1) y (4.2.2)) a cada punto de la curva LLV del sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2) para la fracción molar global $z_1 = 0.88$ y para los pares de fases L_αV, L_βV y L_αL_β.

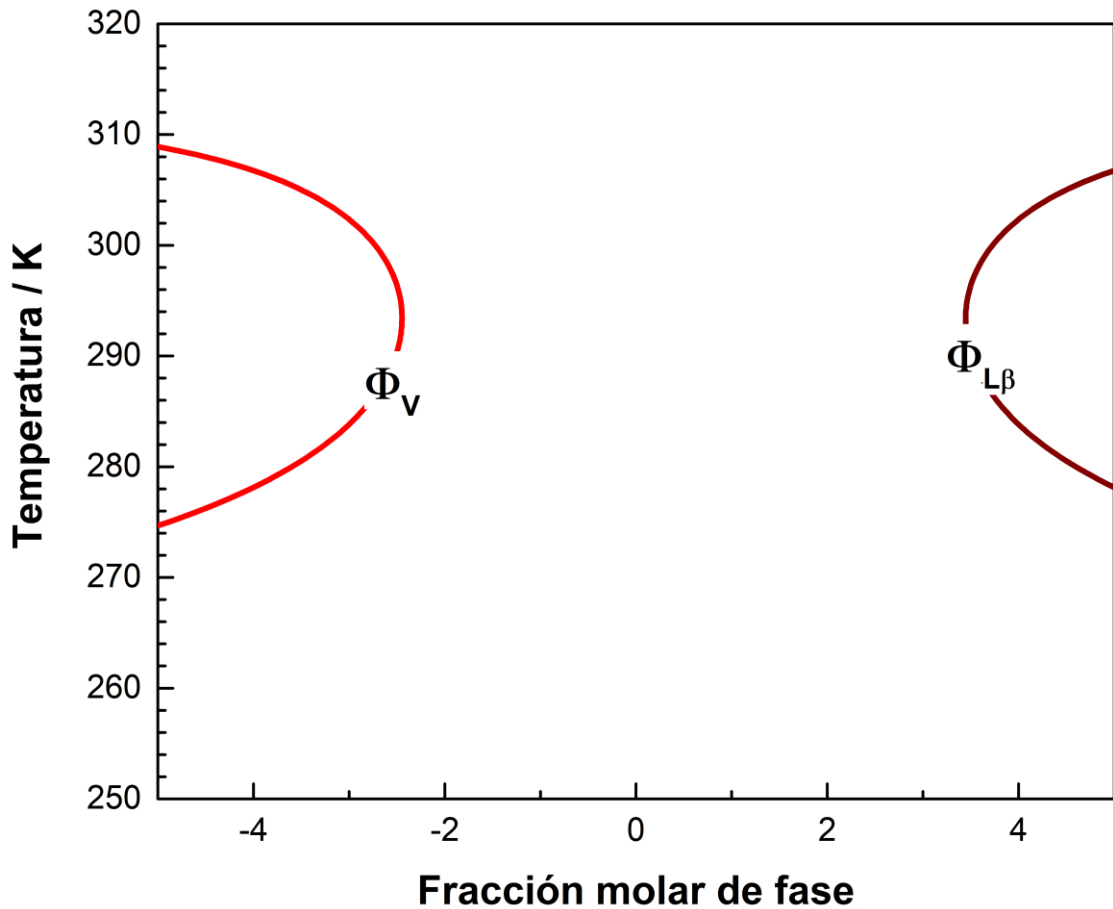


Figura F.8. Proyección temperatura – fracción molar de fase de la curva LLV computada para el sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2) con $\Phi_{L\alpha} = 0$ y para $z_1 = 0.88$. Curva roja: fracción molar de fase vapor. Curva marrón: fracción molar de la fase líquido β . Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

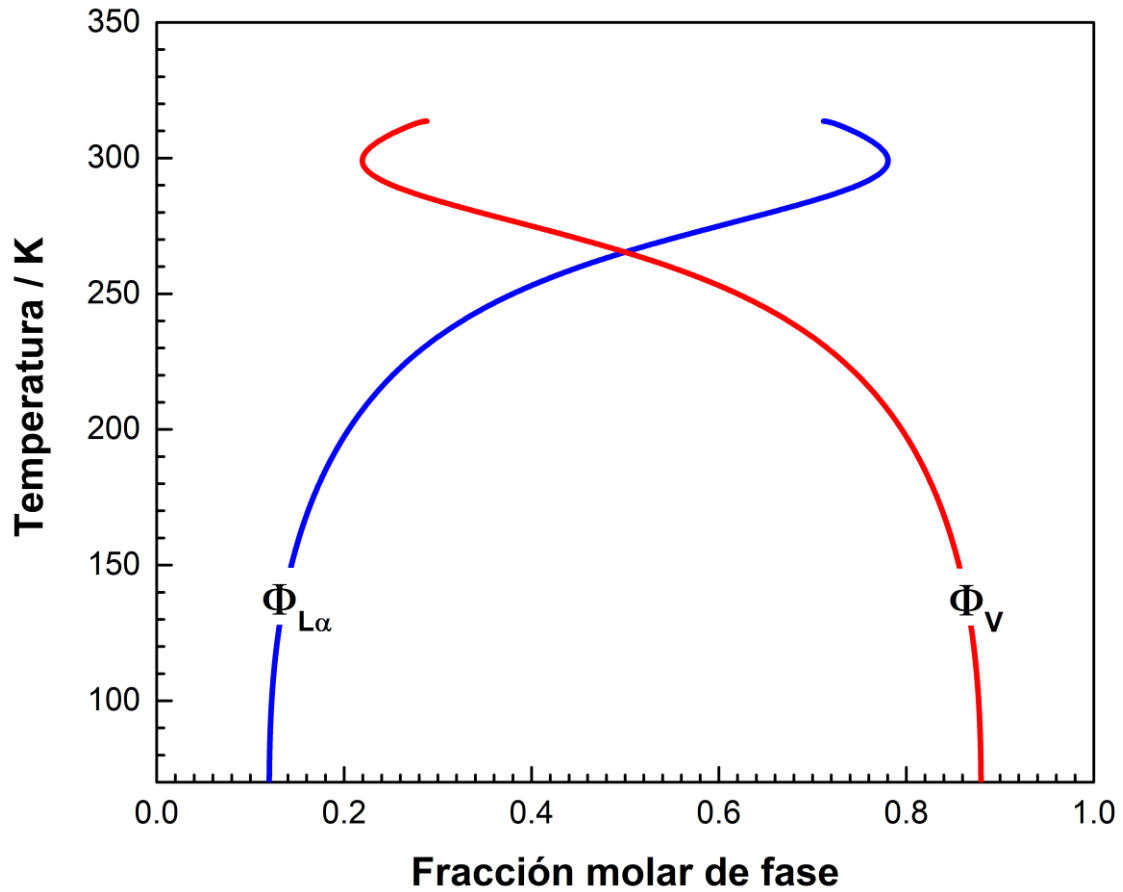


Figura F.9. Proyección temperatura – fracción molar de fase de la curva LLV computada para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) con $\Phi_{L\beta} = 0$ y para $z_1 = 0.88$. Curva roja: fracción molar de fase vapor. Curva azul: fracción molar de la fase líquido α . Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

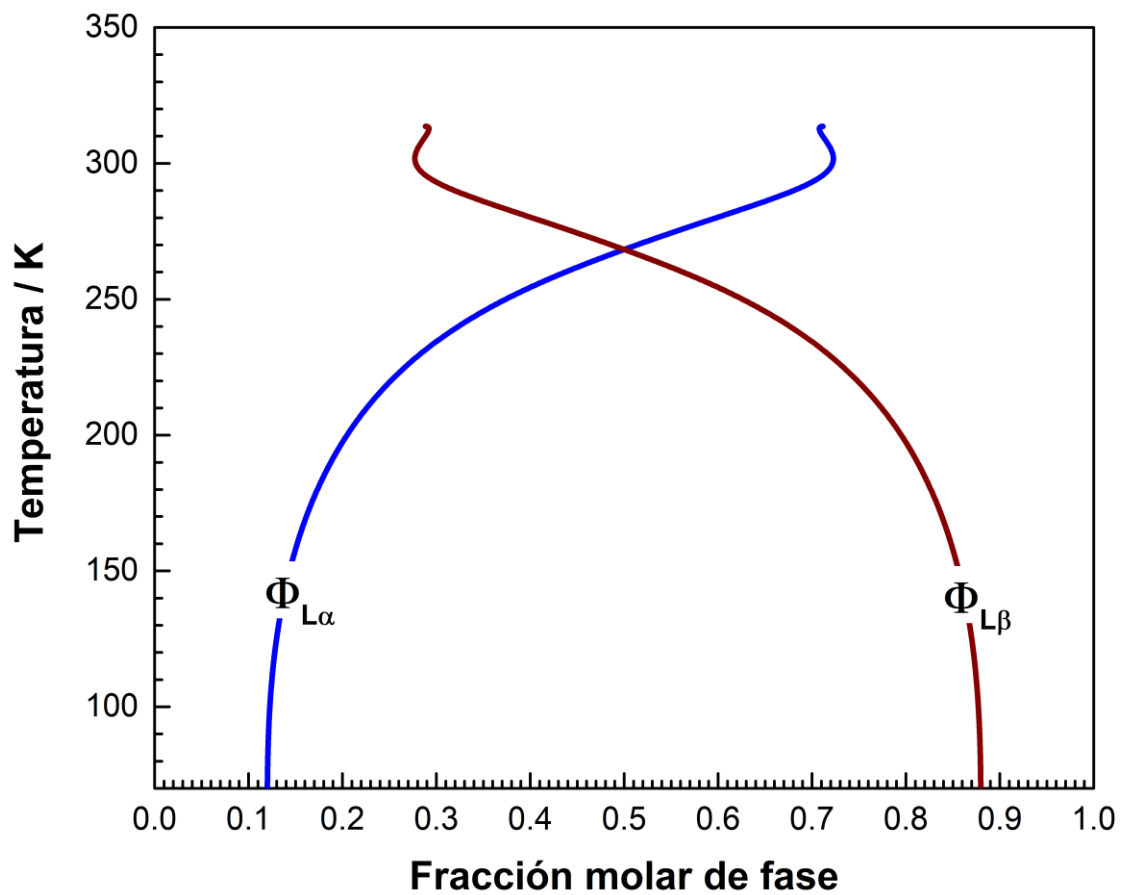


Figura F.10. Proyección temperatura – fracción molar de fase de la curva LLV computada para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) con $\Phi_V = 0$ y para $z_1 = 0.88$. Curva marrón: fracción molar de la fase líquido β . Curva azul: fracción molar de la fase líquido α . Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

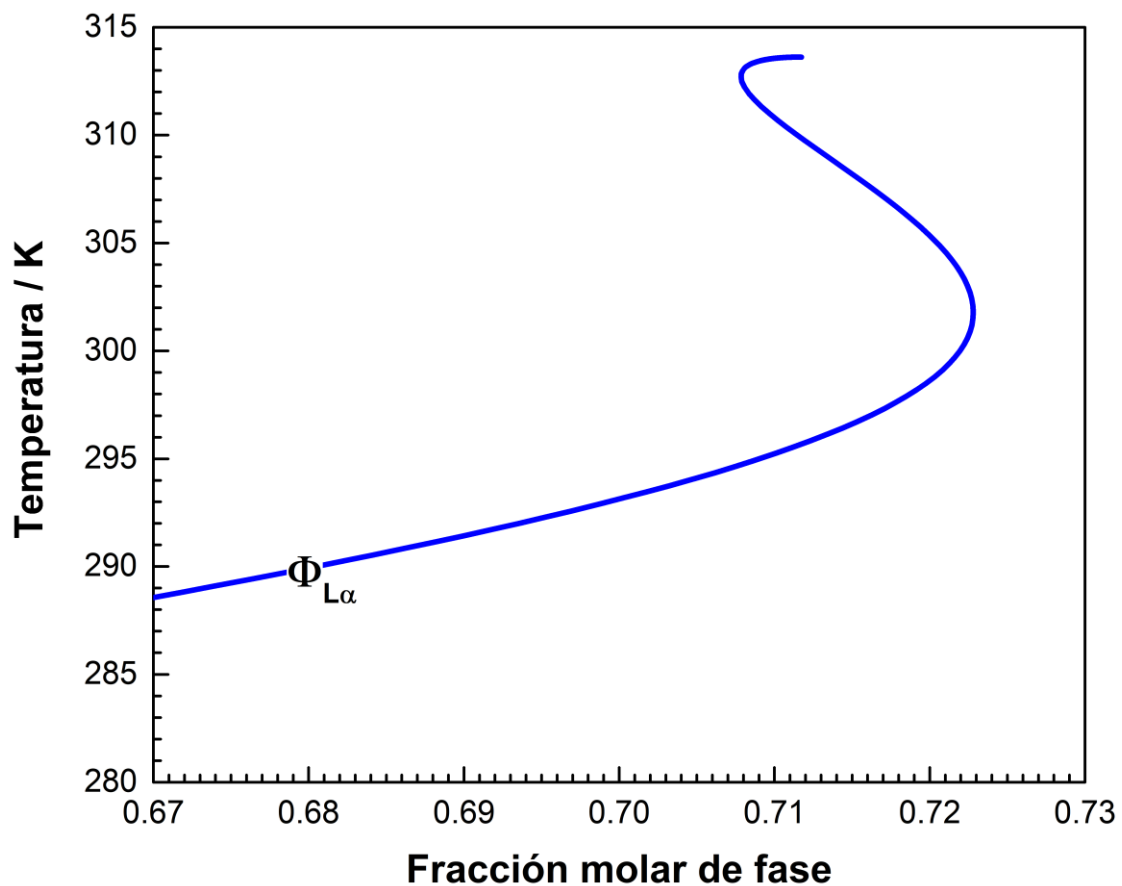


Figura F.11. Proyección temperatura – fracción molar de fase de la curva LLV computada para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) con $\Phi_V = 0$ y para $z_1 = 0.88$. Curva azul: fracción molar de la fase líquido α . Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

F.4. B-IP del sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) para $z_1 = 0.96516$

Las Figs. F.12, F.13 y F.14 son el resultado de aplicar el test de compatibilidad propuesto en la Sección 4.5 (Ecs. (4.2.1) y (4.2.2)) a cada punto de la curva LLV del sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) para la fracción molar global $z_1 = 0.96516$ y para los pares de fases $L_\alpha V$, $L_\beta V$ y $L_\alpha L_\beta$.

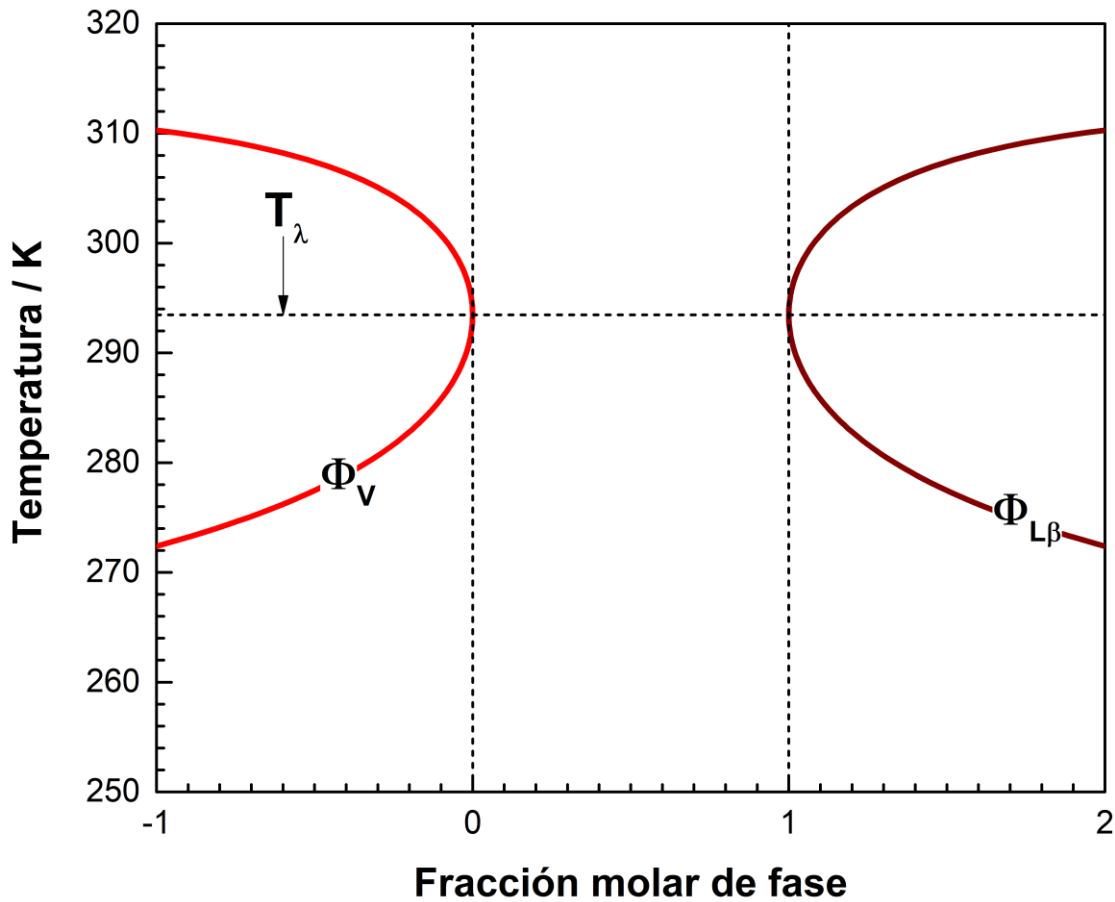


Figura F.12. Proyección temperatura – fracción molar de fase de la curva LLV computada para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) con $\Phi_{L_\alpha} = 0$ y para $z_1 = 0.96516$. Curva roja: fracción molar de fase vapor. Curva marrón: fracción molar de la fase líquido β . Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

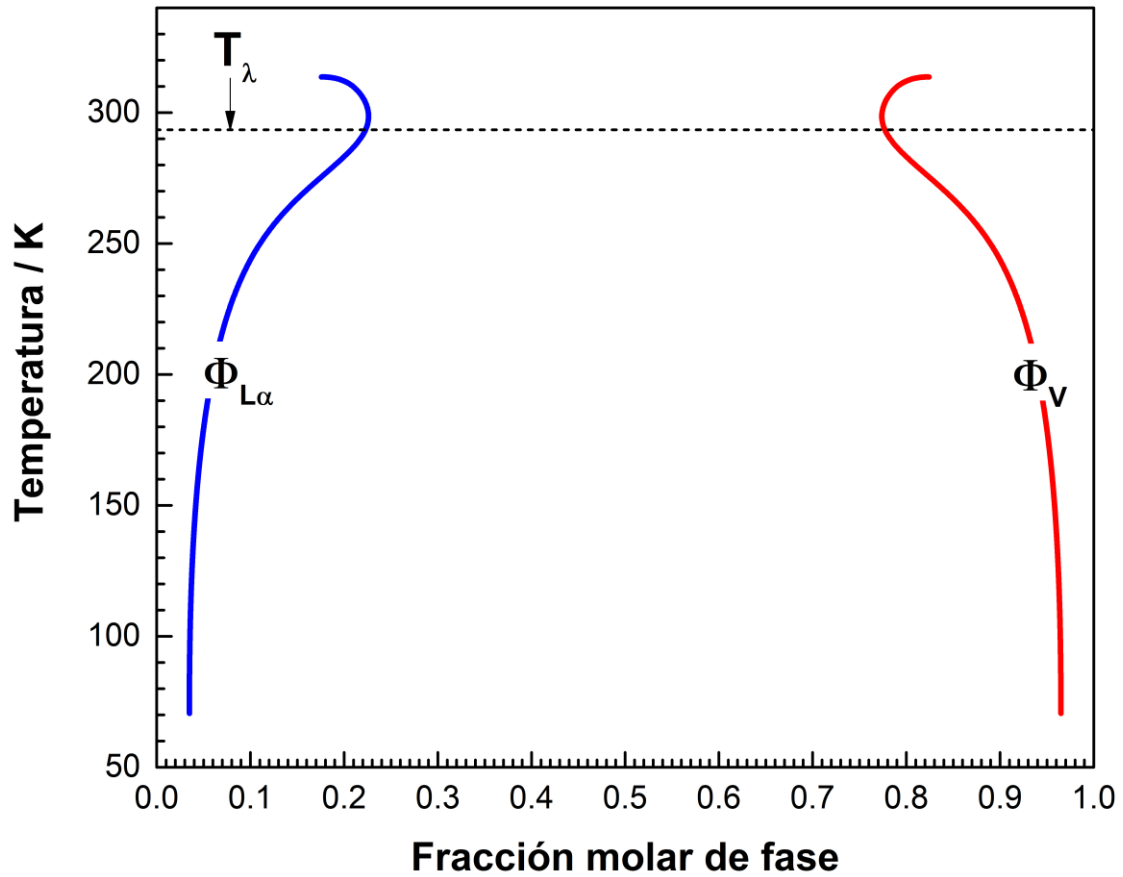


Figura F.13. Proyección temperatura – fracción molar de fase de la curva LLV computada para el sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2) con $\Phi_{L\beta} = 0$ y para $z_1 = 0.96516$. Curva roja: fracción molar de fase vapor. Curva azul: fracción molar de la fase líquido α . Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

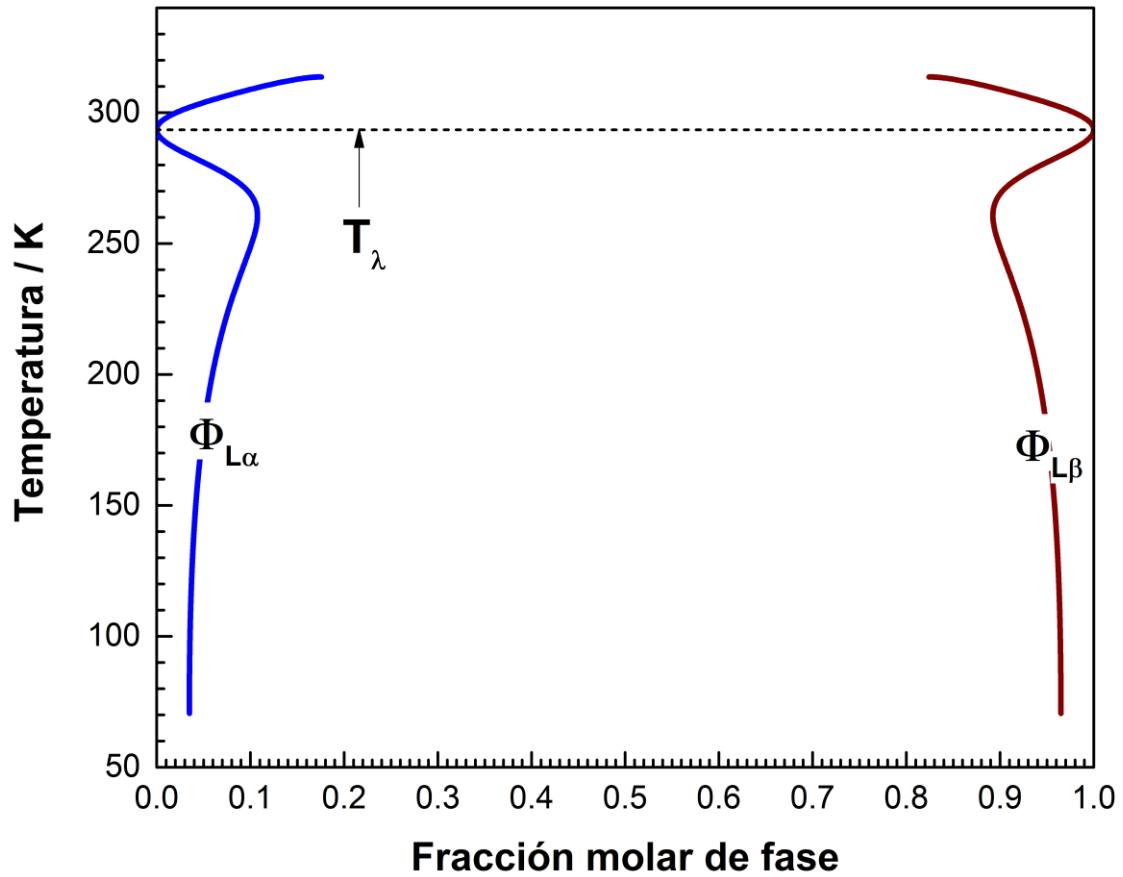


Figura F.14. Proyección temperatura – fracción molar de fase de la curva LLV computada para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) con $\Phi_V = 0$ y para $z_1 = 0.96516$. Curva marrón: fracción molar de la fase líquido β . Curva azul: fracción molar de la fase líquido α . Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

F.5. B-IP del sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) para $z_1 = 0.98$

Las Figs. F.15, F.16 y F.17 son el resultado de aplicar el test de compatibilidad propuesto en la Sección 4.5 (Ecs. (4.2.1) y (4.2.2)) a cada punto de la curva LLV del sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) para la fracción molar global $z_1 = 0.98$ y para los pares de fases $L_\alpha V$, $L_\beta V$ y $L_\alpha L_\beta$.

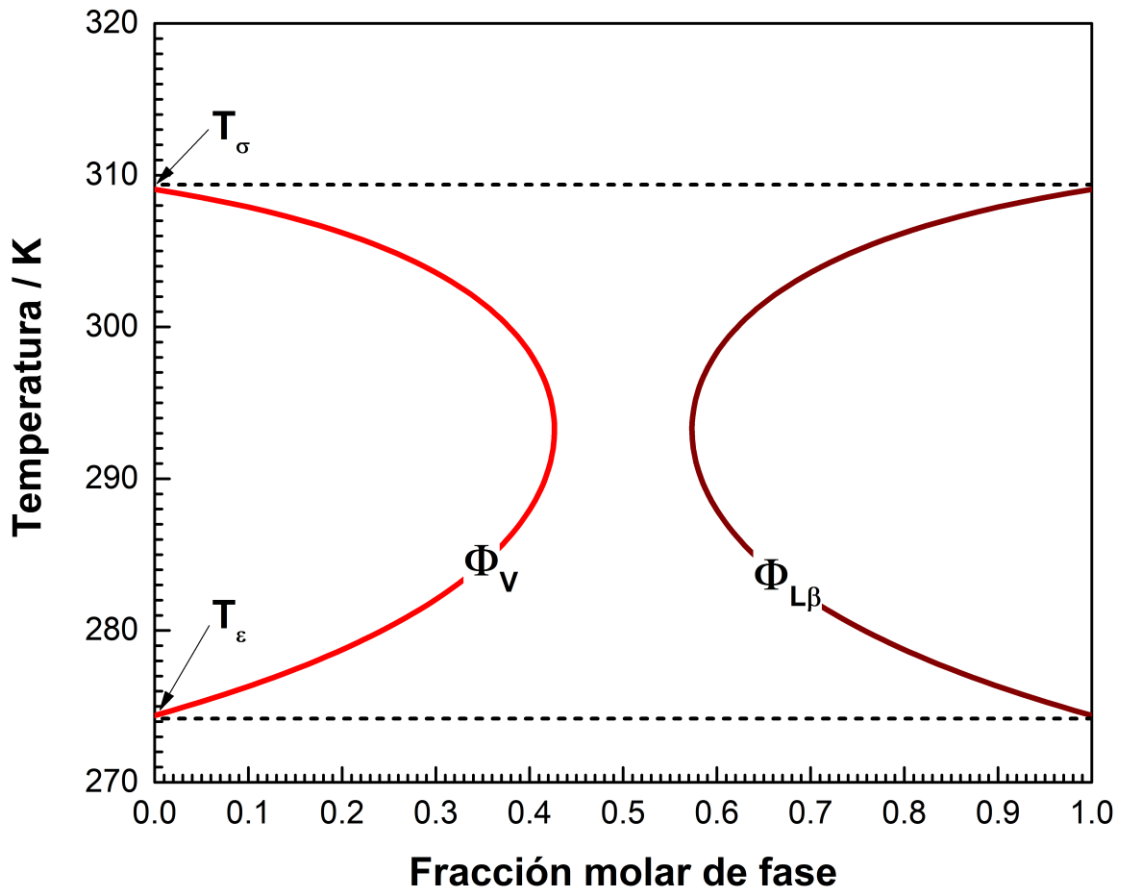


Figura F.15. Proyección temperatura – fracción molar de fase de la curva LLV computada para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) con $\Phi_{L_\alpha} = 0$ y para $z_1 = 0.98$. Curva roja: fracción molar de fase vapor. Curva marrón: fracción molar de la fase líquido β . Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

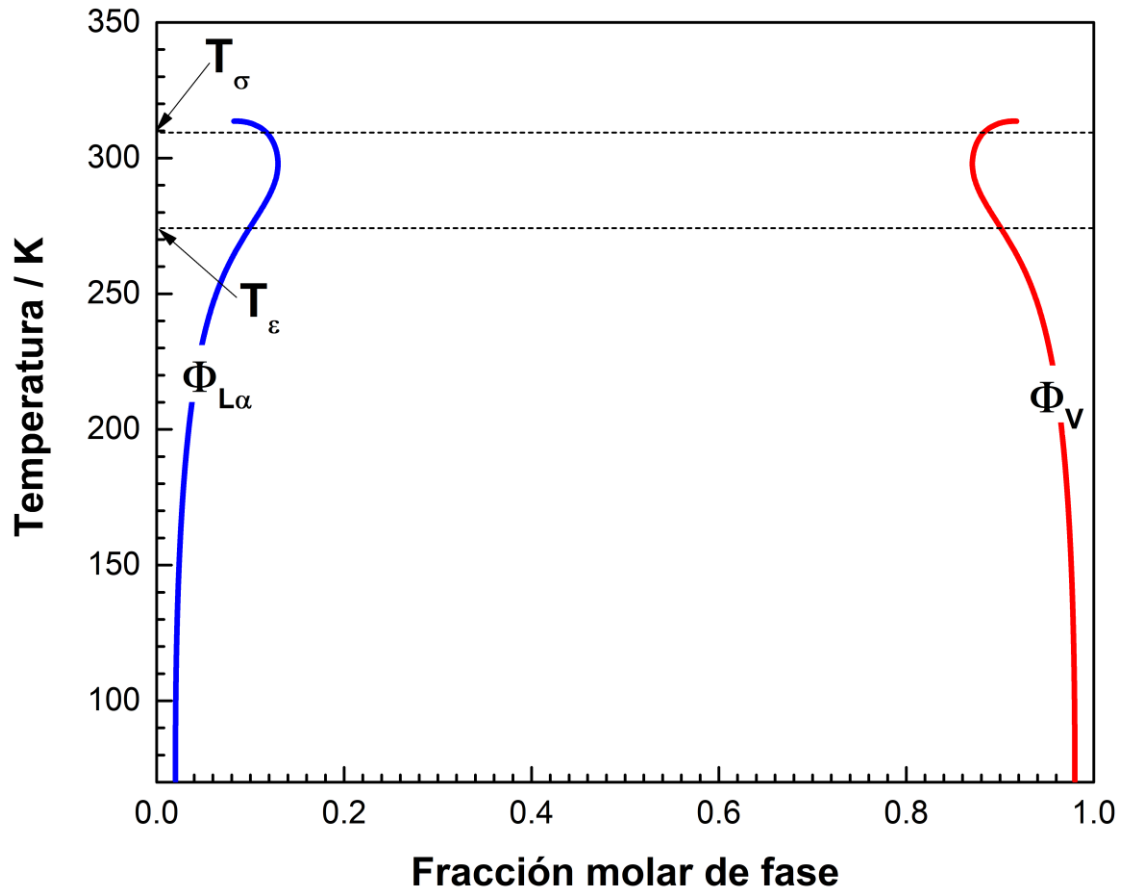


Figura F.16. Proyección temperatura – fracción molar de fase de la curva LLV computada para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) con $\Phi_{L\beta} = 0$ y para $z_1 = 0.98$. Curva roja: fracción molar de fase vapor. Curva azul: fracción molar de la fase líquido α . Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

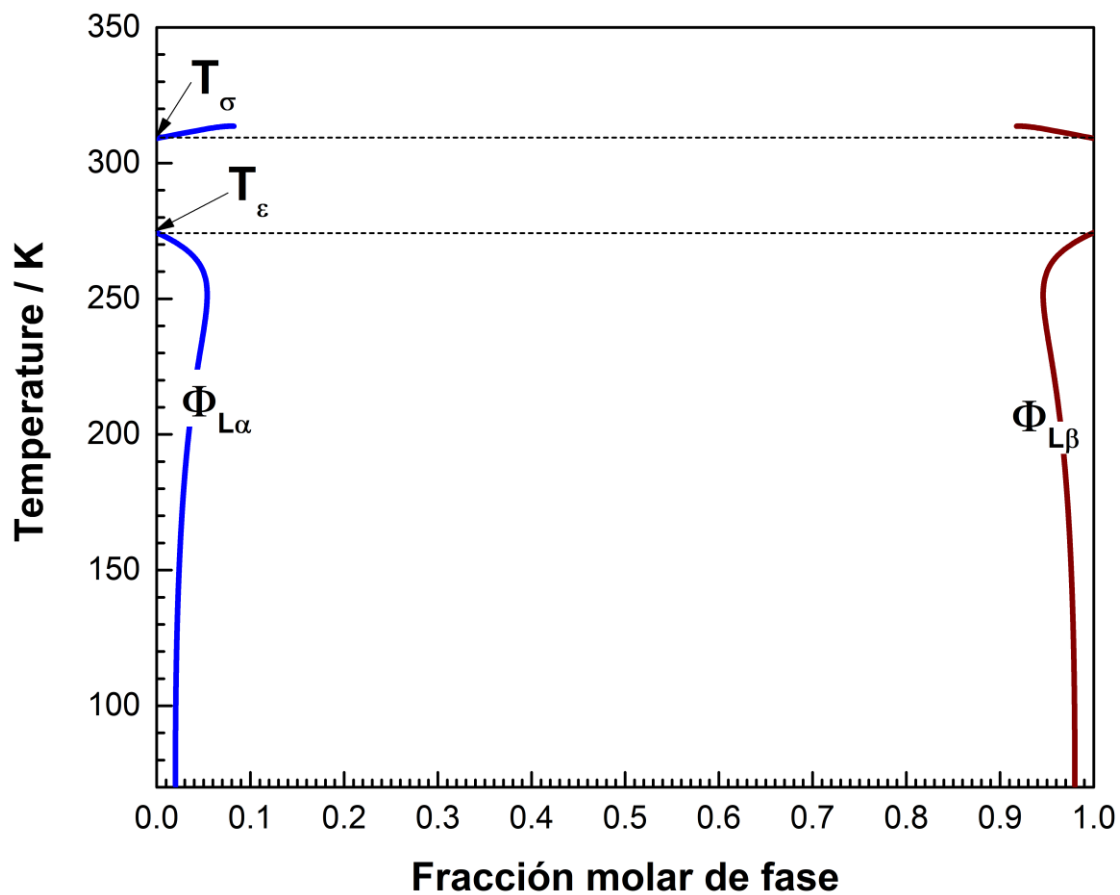


Figura F.17. Proyección temperatura – fracción molar de fase de la curva LLV computada para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) con $\Phi_V = 0$ y para $z_1 = 0.98$. Curva marrón: fracción molar de la fase líquido β . Curva azul: fracción molar de la fase líquido α . Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

La Fig. F.18 es un zoom de la Fig. 4.14 y muestra el comportamiento de las $C\Phi 2PLs$ de tipo $L_\alpha L_\beta$ que comienzan en el segmento LLV de baja temperatura para la B-IP computada para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) con $z_1 = 0.98$ (Ver Sección 4.6.4).

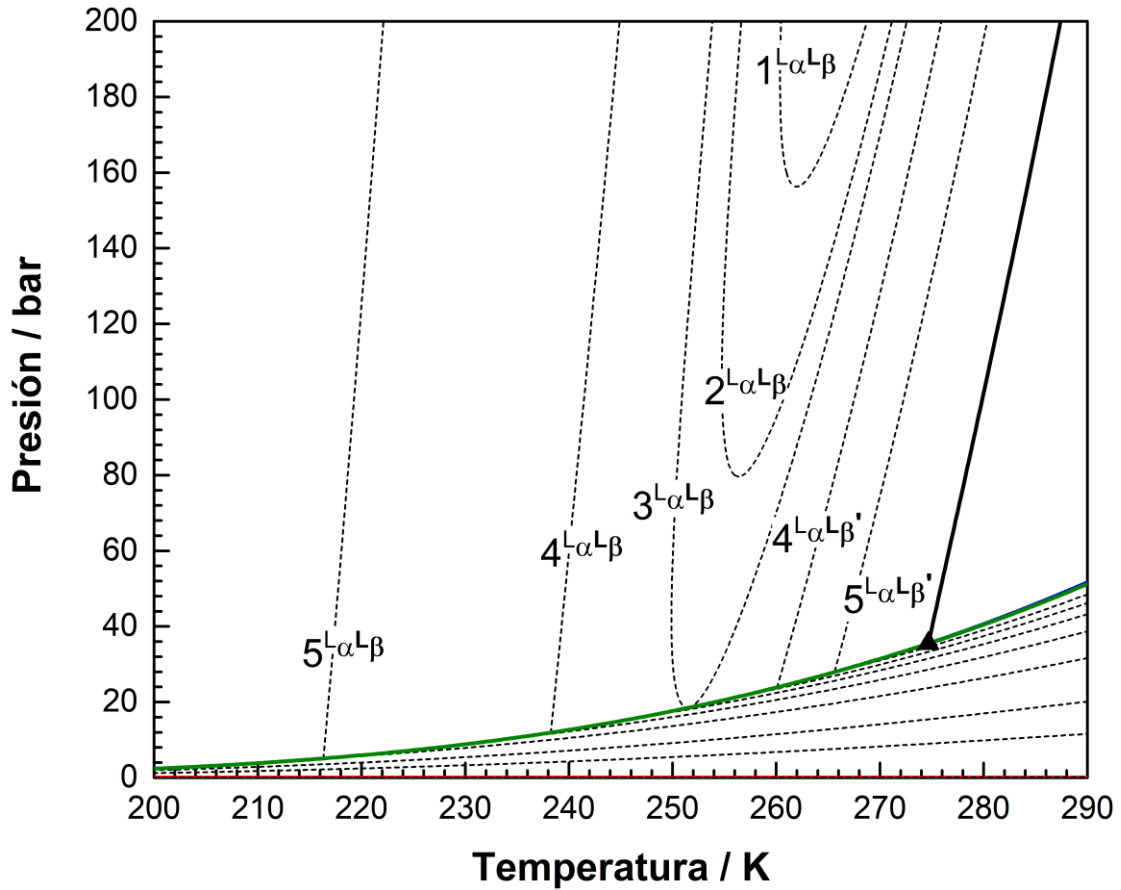


Figura F.18. Isopleta computada para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) con $z_1 = 0.98$. Curva roja: puntos de rocío (LV). Curva azul: puntos de burbuja (LV). Curva negra: puntos de niebla (LL). Curva verde: Curva trifásica (LLV). -----: $C\Phi 2PLs$. ▲: Punto de doble saturación. Modelo: EdE PR con $QMRs$ y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

F.6. B-IP del sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) para $z_1 = 0.996$

Las Figs. F.19, F.20 y F.21 son el resultado de aplicar el test de compatibilidad propuesto en la Sección 4.5 (Ecs. (4.2.1) y (4.2.2)) a cada punto de la curva LLV del sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) para la fracción molar global $z_1 = 0.996$ y para los pares de fases $L_\alpha V$, $L_\beta V$ y $L_\alpha L_\beta$.

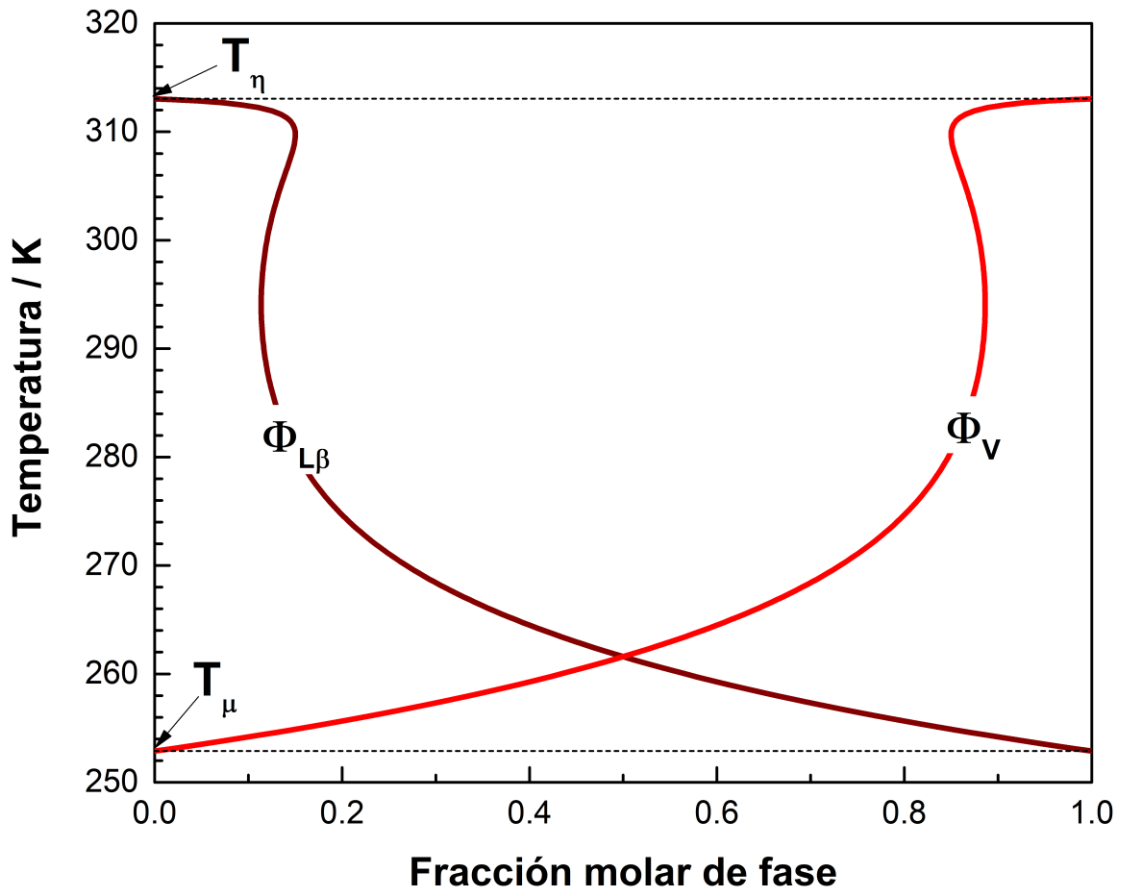


Figura F.19. Proyección temperatura – fracción molar de fase de la curva LLV computada para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) con $\Phi_{L_\alpha} = 0$ y para $z_1 = 0.996$. Curva roja: fracción molar de fase vapor. Curva marrón: fracción molar de la fase líquido β . Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

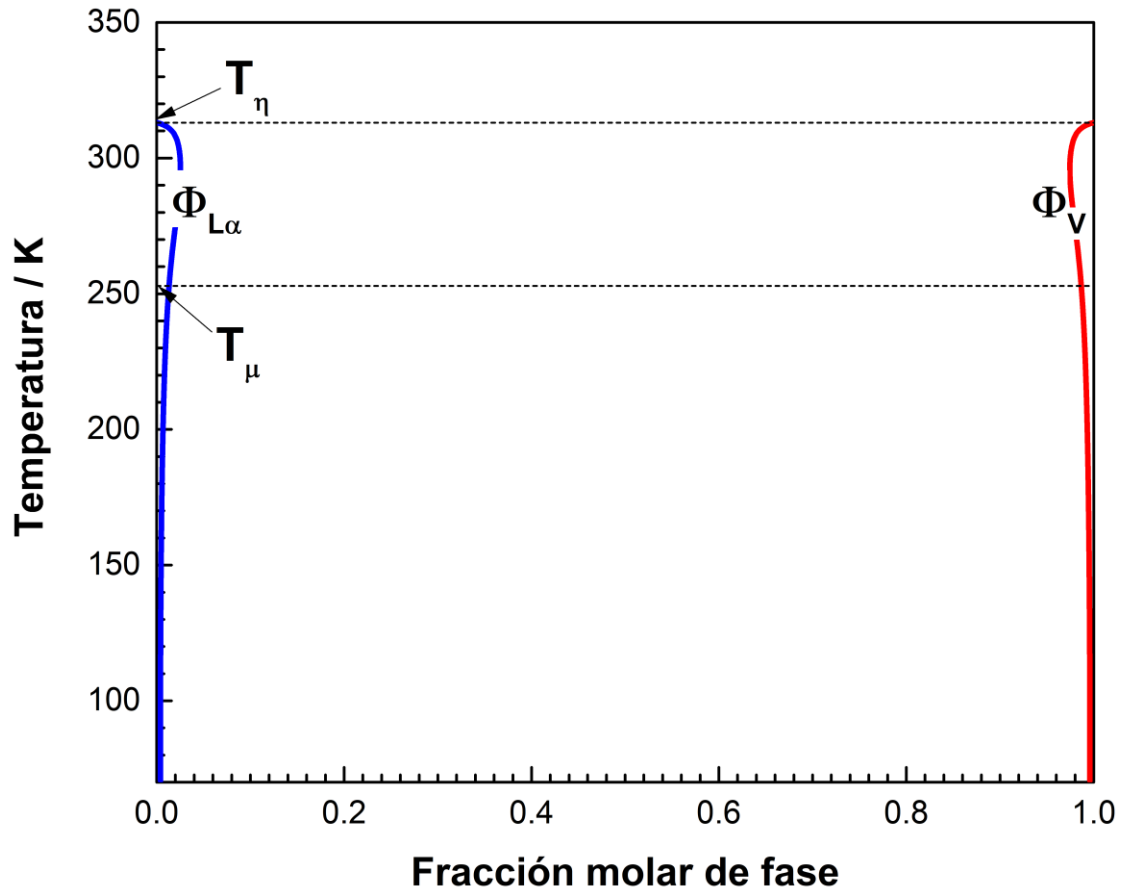


Figura F.20. Proyección temperatura – fracción molar de fase de la curva LLV computada para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) con $\Phi_{L\beta} = 0$ y para $z_1 = 0.996$. Curva roja: fracción molar de fase vapor. Curva azul: fracción molar de la fase líquido α . Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

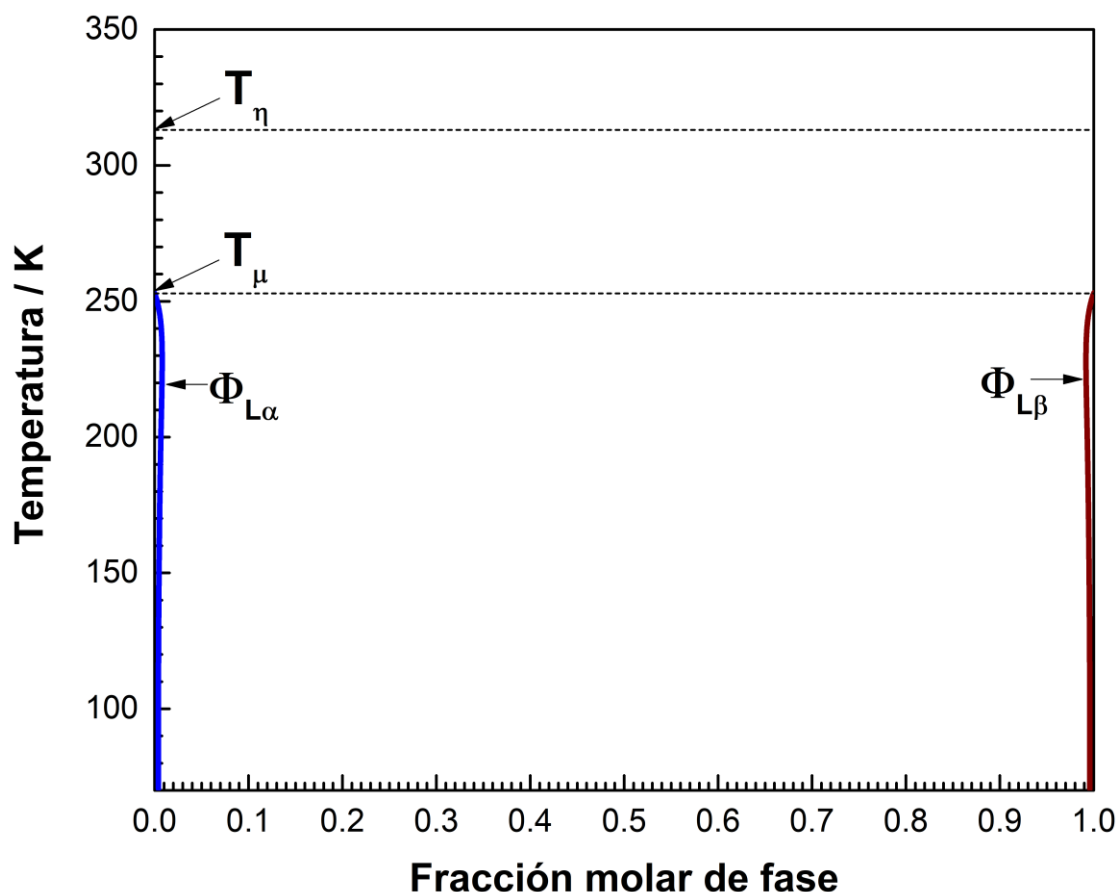


Figura F.21. Proyección temperatura – fracción molar de fase de la curva LLV computada para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) con $\Phi_V = 0$ y para $z_1 = 0.996$. Curva marrón: fracción molar de la fase líquido β . Curva azul: fracción molar de la fase líquido α . Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

La Fig. F.22 muestra la B-IP del sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) calculada para $z_1 = 0.996$. En la Fig. F.22 la curva sólida roja corresponde a puntos de rocío, la curva sólida azul corresponde a puntos de burbuja y la curva sólida negra corresponde a puntos de niebla. Las curvas sólidas rojas, azul y negra constituyen la B-PE del sistema binario para $z_1 = 0.996$. También se incluyen, en la Fig. F.22, los segmentos de la curva LLV compatibles con la fracción molar global $z_1 = 0.996$ (curva sólida verde en la Fig. F.22) y varias C Φ 2PLs (curvas negras de guiones) que presentan diferentes comportamientos. Los valores de las fracciones molares de fase y el tipo de equilibrio correspondiente a cada una de estas C Φ 2PLs se indican en la Tabla F.2.

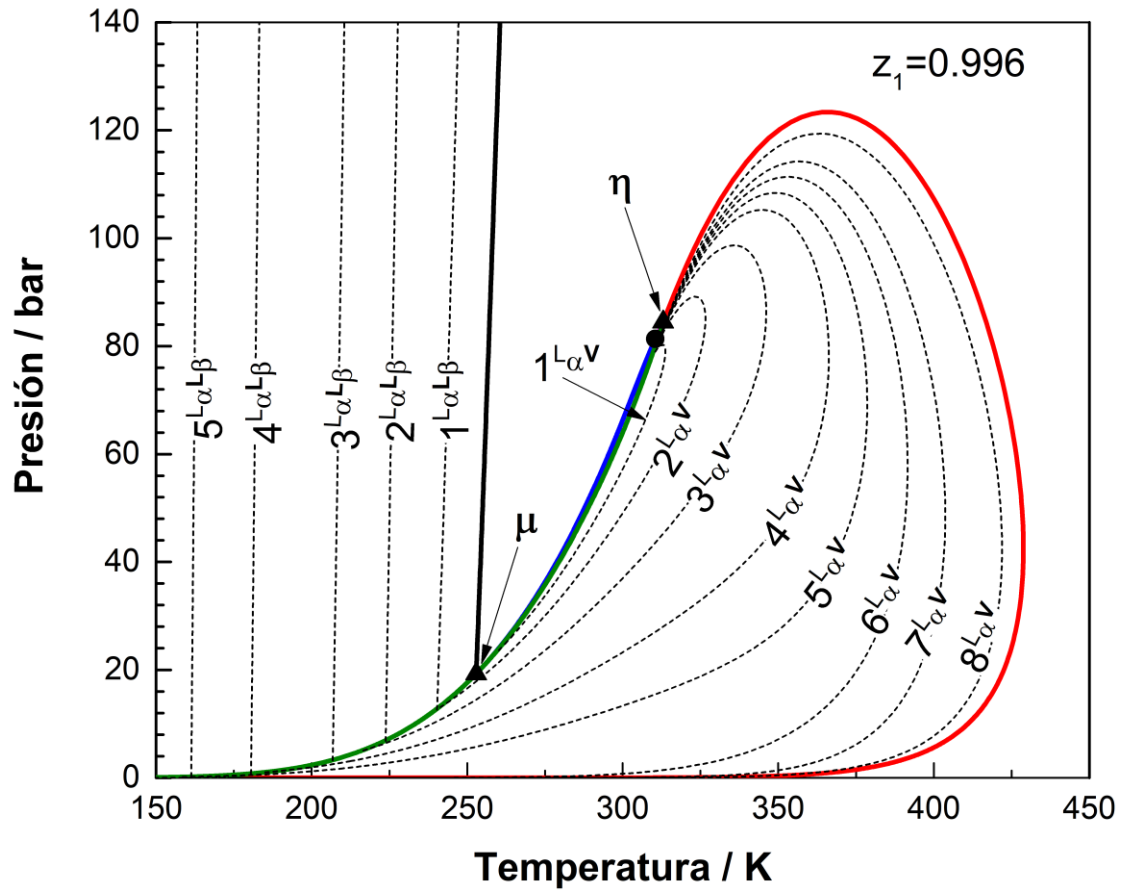


Figura F.22. Isopleta computada para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano (2) con $z_1 = 0.996$. Curva roja: puntos de rocío (LV). Curva azul: puntos de burbuja (LV). Curva negra: puntos de niebla (LL). Curva verde: Curva trifásica (LLV). -----: $\text{C}\Phi 2\text{PLs}$. ●: Punto crítico. ▲: Puntos de doble saturación. Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

Tabla F.2. Fracciones molares de fase para la B-IP del sistema CO₂ (1) + n-tetradecano (2) computada para una fracción molar global de CO₂ $z_1 = 0.996$.

$z_1 = 0.996$			
Etiqueta	Tipo de equilibrio	Tipo de fase para el que se especifica el valor de la fracción molar de fase	Fracción molar de fase
$1^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.9850
$2^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.9890
$3^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.9920
$4^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.9940
$5^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.9950
$6^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.9960
$7^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.9970
$8^{L_\alpha V}$	$EL_\alpha V$	V	0.9990
$1^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.9929
$2^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.9919
$3^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.9928
$4^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.9942
$5^{L_\alpha L_\beta}$	$EL_\alpha L_\beta$	L_β	0.9949

APÉNDICE G

ISOTERMAS DE EQUILIBRIO ENTRE FASES FLUIDAS CALCULADAS PARA EL SISTEMA CO₂ + N-TETRADECANO (2)

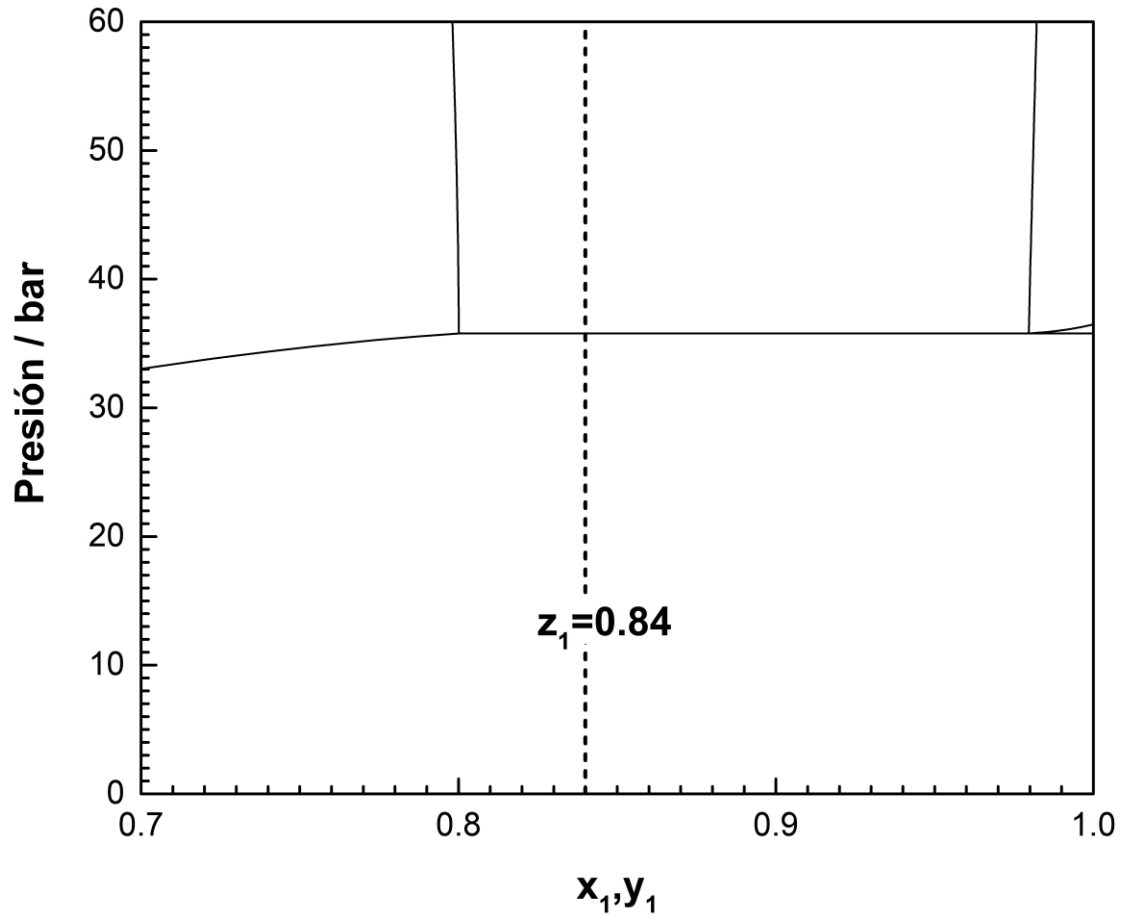


Figura G.1. Isoterma de equilibrio entre fases fluidas calculada para el sistema CO₂ (1) + n-tetradecano $T = 275\text{ K}$. Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

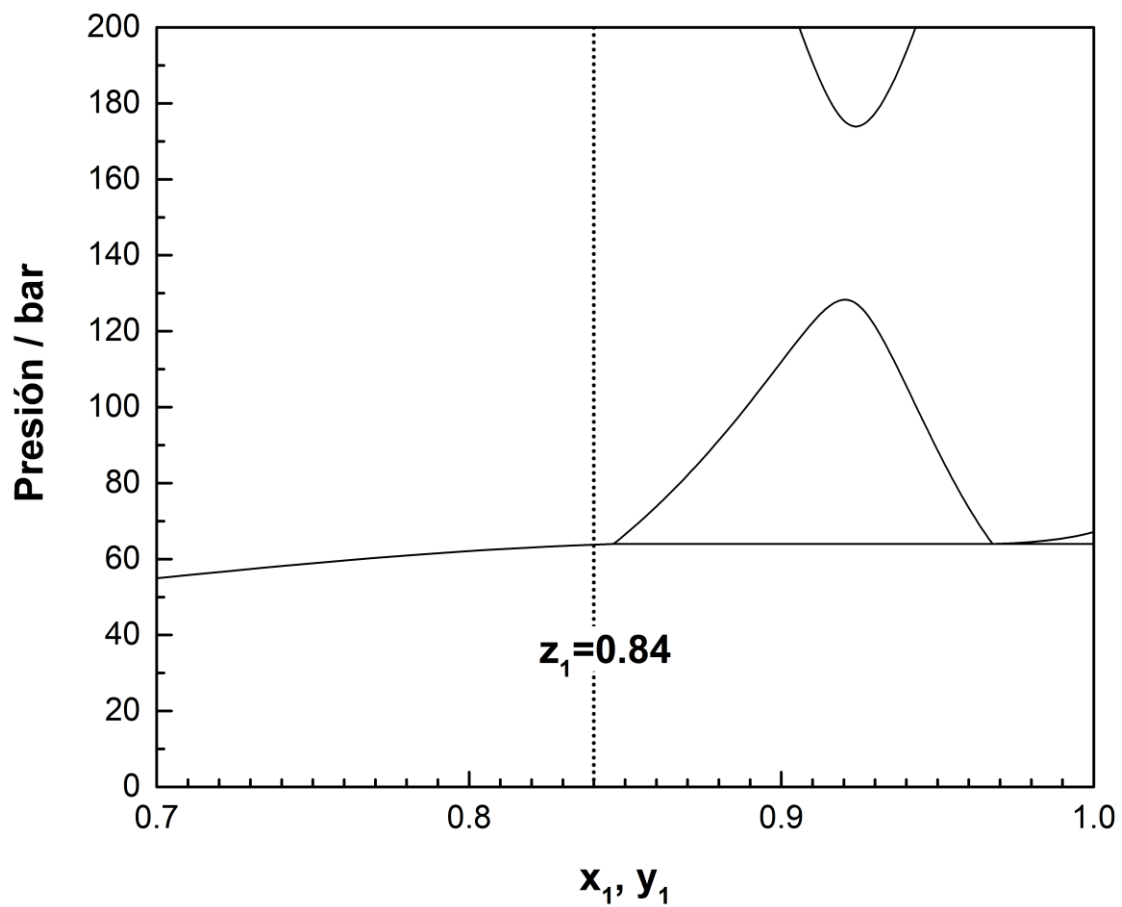


Figura G.2. Isoterma de equilibrio entre fases fluidas calculada para el sistema CO_2 (1) + n-tetradecano $T = 300 \text{ K}$. Modelo: EdE PR con QMRs y $k_{12} = 0.085$ y $l_{12} = 0.000$.

APÉNDICE H

RELACIÓN ENTRE LAS FRACCIONES MOLARES GLOBALES (z_i) Y EL AVANCE DE LA REACCIÓN RELATIVO AL NÚMERO DE MOLES TOTAL INICIAL (ξ^*)

Sean ξ el avance de la reacción de isomerización (5.1), ν_1 y ν_2 los coeficientes estequiométricos de iC4(1) y C4(2) en tal reacción, respectivamente, y n_1^0 y n_2^0 los números de moles totales iniciales de iC4(1) y C4(2), respectivamente. El número total de moles de cada componente como una función del avance de la reacción está dado por:

$$n_1 = n_1^0 + \nu_1 \cdot \xi \quad (\text{H.1})$$

$$n_2 = n_2^0 + \nu_2 \cdot \xi \quad (\text{H.2})$$

donde n_1 y n_2 son los números de moles de iC4(1) y C4(2) correspondientes a un dado avance de reacción ξ , respectivamente. Dividiendo ambos miembros de las Ecs. (H.1) e (H.2) por el número de moles total inicial n_T^0 ($n_T^0 = n_1^0 + n_2^0$), se obtiene:

$$\frac{n_1}{n_T^0} = \frac{n_1^0}{n_T^0} + \nu_1 \cdot \frac{\xi}{n_T^0} \quad (\text{H.3})$$

$$\frac{n_2}{n_T^0} = \frac{n_2^0}{n_T^0} + \nu_2 \cdot \frac{\xi}{n_T^0} \quad (\text{H.4})$$

Multiplicando y dividiendo el lado izquierdo de las Ecs. (H.3) y (H.4) por el número de moles total n_T correspondiente a ξ ($n_T = n_1 + n_2$), se obtiene:

$$z_1 \cdot r_N = z_1^0 + \nu_1 \cdot \xi^* \quad (\text{H.5})$$

$$z_2 \cdot r_N = z_2^0 + \nu_2 \cdot \xi^* \quad (\text{H.6})$$

donde $z_1 = n_1/n_T$ y $z_2 = n_2/n_T$ son las fracciones molares globales de iC4(1) y C4(2), respectivamente, $z_1^0 = n_1^0/n_T^0$ y $z_2^0 = n_2^0/n_T^0$ son las fracciones molares globales iniciales de iC4(1) y C4(2), respectivamente, ξ^* es el avance de la reacción relativo al número de moles total inicial ($\xi^* = \xi/n_T^0$), y $r_N = n_T/n_T^0$. Notar que si $n_T^0 = 1$, entonces, $\xi^* = \xi$.

Sumando las Ecs. (H.5) y (H.6) teniendo en cuenta que $z_1 + z_2 = 1$ y $z_1^0 + z_2^0 = 1$, se puede escribir:

$$r_N = 1 + (\nu_1 + \nu_2) \cdot \xi^* \quad (\text{H.7})$$

Introduciendo la expresión (H.7) en las Ecs. (H.5) y (H.6), se obtiene:

$$z_1 = \frac{z_1^0 + \nu_1 \cdot \xi^*}{1 + (\nu_1 + \nu_2) \cdot \xi^*} \quad (5.8.1)$$

$$z_2 = \frac{z_2^0 + \nu_2 \cdot \xi^*}{1 + (\nu_1 + \nu_2) \cdot \xi^*} \quad (5.8.2)$$

A partir de la reacción (5.1), debería ser claro que $\nu_1 = (+1)$ y $\nu_2 = (-1)$. Por lo tanto, las Ecs. (H.1) y (H.2) se convierten en:

$$n_1 = n_1^0 + \xi \quad (\text{H.8})$$

$$n_2 = n_2^0 - \xi \quad (\text{H.9})$$

Los números de moles n_1 y n_2 deben ser mayores o iguales que cero. Combinando la inecuación $n_1 \geq 0$ con la Ec. (H.8), y la inecuación $n_2 \geq 0$ con la Ec. (H.9), se obtienen los valores extremos para ξ , es decir,

$$\xi_{min} = (-n_1^0) \quad (\text{H.10})$$

$$\xi_{max} = n_2^0 \quad (\text{H.11})$$

Las Ecs. (H.10) e (H.11) implican que:

$$\xi_{min}^* = (-1)(n_1^0/n_T^0) = (-1)(z_1^0) \quad (\text{H.12})$$

$$\xi_{max}^* = (n_2^0/n_T^0) = z_2^0 \quad (\text{H.13})$$

La diferencia entre estos dos límites es el tamaño del rango de variación posible para ξ^* . Tal longitud de intervalo es igual a $(z_2^0 - (-1)(z_1^0)) = 1$. Los límites en las Ecs. (H.12) e (H.13) están basados solamente en la estequiometría de la reacción (5.1). Por lo tanto, son límites conservativos.

APÉNDICE I

APLICACIÓN DE LA EDE SRK AL SISTEMA C4 (1) + IC4 (2) CUANDO SE CONSIDERA NO REACTIVO

La tabla I.1 presenta los valores de las coordenadas críticas y el factor acéntrico, para iC4(1) y C4(2), que se utilizaron en este Capítulo dentro de la EdE SRK [41]. La figura I.1 presenta un diagrama de equilibrio líquido-vapor a 273,15 K, para el sistema (considerado no reactivo) C4(2) + iC4(1). Las predicciones del modelo, realizadas para valores de parámetros de interacción cero (líneas continuas), tienen un nivel de concordancia con los datos experimentales (círculos) que consideramos suficiente en vista de los objetivos de este Capítulo.

Componente	T_c (K)	P_c (bar)	ω
i-butano (1)	407.800	36.400	0.1835
n-butano (2)	425.120	37.960	0.2002

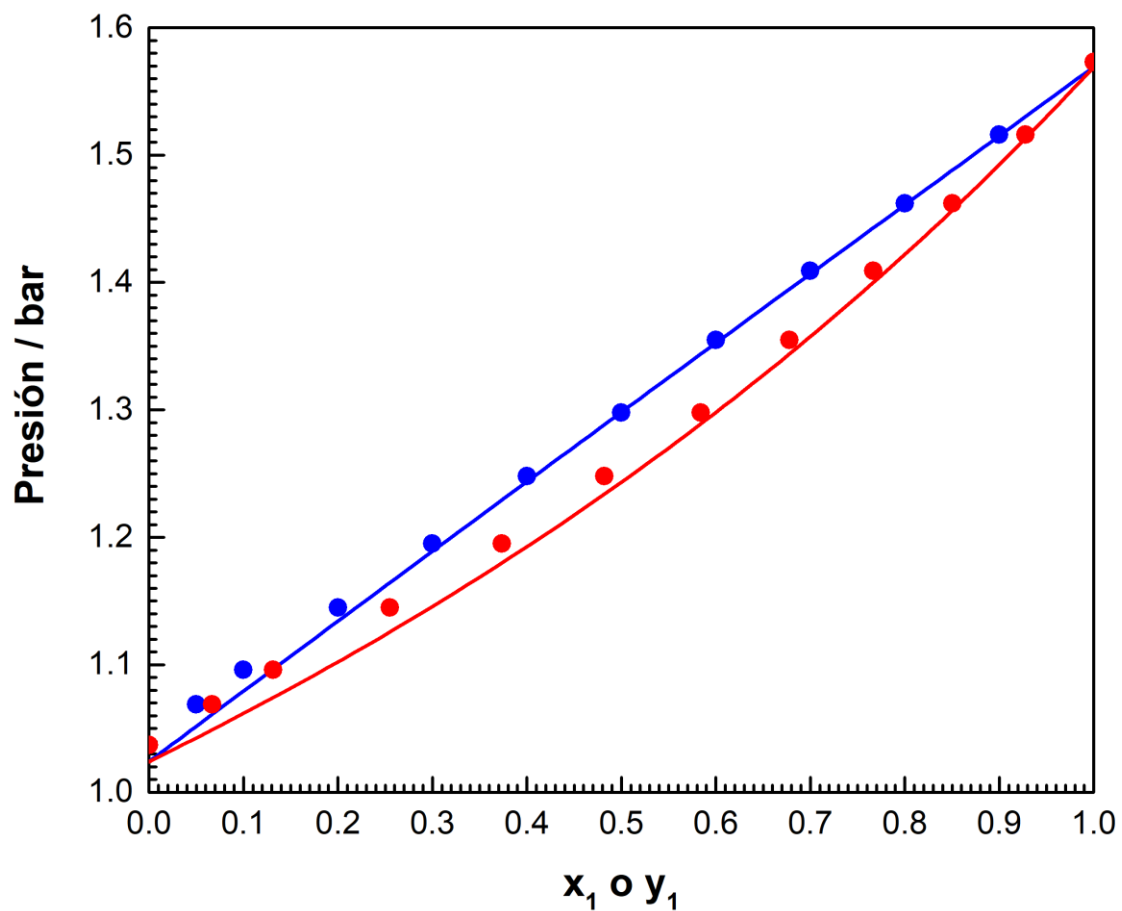


Figura I.1. Diagrama de equilibrio líquido – vapor isotérmico (no reactivo) para el sistema isobutano (1) + n-butano (2). Temperatura = 273.15 K. Curvas Sólidas: curvas de puntos de burbuja (azul) y puntos de rocío (roja) computadas. Círculos: datos experimentales tomados de la referencia [135]. Modelo: EdE SRK con QMRs y $k_{ij} = 0$ y $l_{ij} = 0$. Y constantes para los compuestos puros tomadas de la Tabla I.1.

APÉNDICE J

ISOCORAS REACTIVAS PARA EL SISTEMA TERNARIO CO₂ (1) + ÓXIDO DE PROPILENO (2) + CARBONATO DE PROPILENO (3)

En este Apéndice se muestran resultados de la aplicación del algoritmo propuesto en la Sección 8.5.1 del Capítulo 8 para el cálculo de isocoras reactivas (R-IC) para un sistema relacionado con la síntesis de carbonato de propileno (3) a partir de CO₂ (1) y óxido de propileno (2). Para más detalles sobre el sistema reactivo considerado aquí, ver la Sección 6.5.1 del Capítulo 6 de esta tesis.

La Fig. J.1 muestra la proyección presión – temperatura de la R-PE computada para el sistema ternario reactivo CO₂ (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3) para la composición global inicial, $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$ (mostrada en el Capítulo 6). La Fig. J.1 incluye, además, 11 R-ICs (curvas verdes sólidas en Fig. J.1) computadas para la misma composición global inicial, las cuales fueron numeradas en orden creciente de densidad másica global. Las densidades másicas de las R-ICs computadas, así como las coordenadas donde cada una de ellas corta a la R-PE se indican en la Tabla J.1.

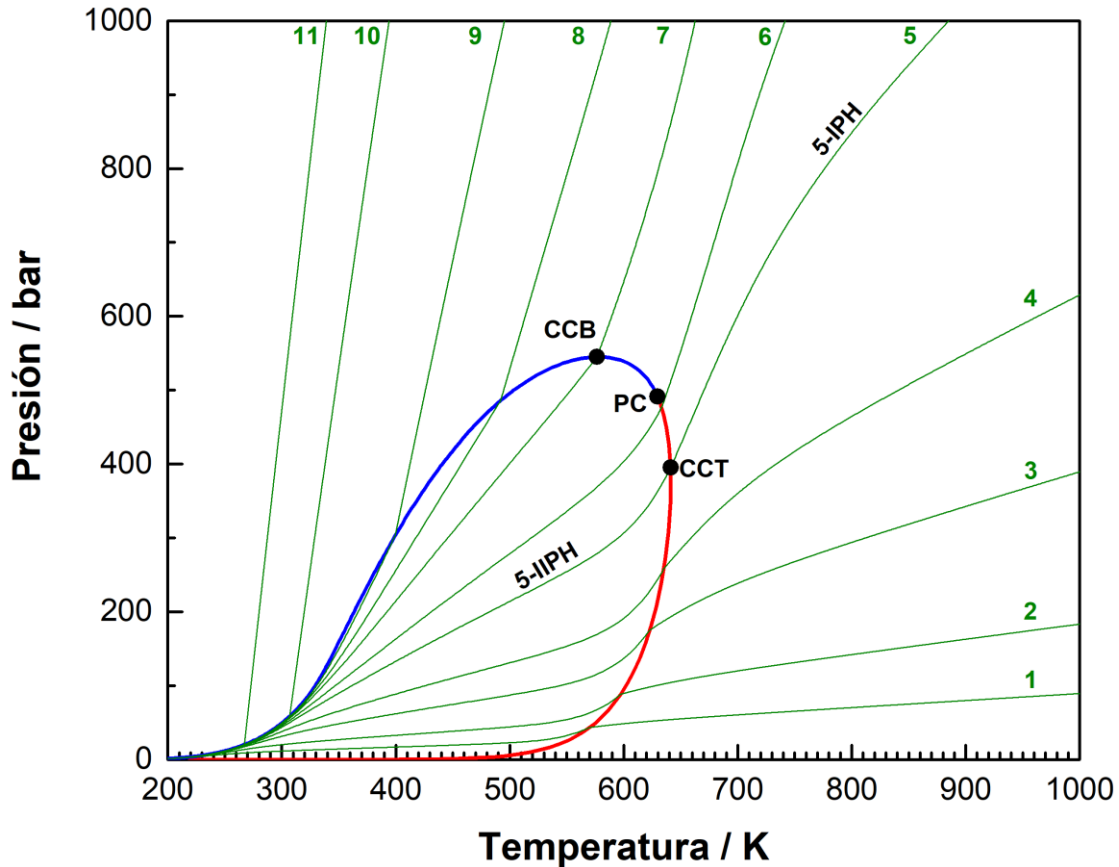


Figura J.1. Proyección presión – temperatura de la R-PE calculada para el sistema ternario reactivo CO_2 (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3) con composición molar global inicial $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$. Curva roja: curva de puntos de rocío reactivos. Curva azul: curva de puntos de burbuja reactivos. PC: Punto crítico reactivo. CCB: cricondenbar reactivo. CCT: cricondentherm reactivo. Curvas verdes sólidas: isocoras reactivas (ver Tabla J.1 para mayores detalles). Modelo: EdE SRK con QMRs y valores de parámetros obtenidos de las Tablas 6.1, 6.2 y 6.3.

La Fig. J.2 muestra el mapa de R-ICs computado para la composición global inicial $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$, es decir, para la composición global inicial de la R-PE mostrada en la Fig. J.1. Las curvas ‘a’ y ‘b’ se obtuvieron directamente de la R-PE computada para, $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$ y proporcionan puntos clave bifásicos reactivos, R-KPs. En la Fig. J.2, también se indica la densidad másica global de cada una de las 11 R-ICs graficadas en la Fig. J.1 (líneas verticales de guiones de densidad másica constante). El punto de intersección entre una línea de guiones vertical de densidad másica constante y la curva ‘a’ (o la curva ‘b’) es un punto clave bifásico reactivo

(R-KP) de la R-IC. Debido a que no se detectaron puntos de equilibrio trifásicos reactivos para la composición global inicial especificada, no es posible leer R-KPs trifásicos a partir del mapa de R-IC mostrado en la Fig. J.2. De esta manera, cada una de las 11 R-ICs mostradas en la Fig. J.1 posee un segmento monofásico y otro bifásico y ningún punto trifásico. Por ejemplo, el punto CCT mostrado en las Fig. J.1 y J.2 es un R-KP bifásico de la R-IC ‘5’. El segmento bifásico de la R-IC ‘5’ (5-IIPH, en la Fig. J.1) se inicia en el R-KP CCT y se extiende hacia bajas temperaturas y presiones. El segmento monofásico de la R-IC ‘5’ (5-IPH, en la Fig. J.1) también se inicia en el R-KP CCT, pero se extiende indefinidamente hacia altas presiones y temperaturas. Notar que tanto el segmento monofásico (5-IPH) como el segmento bifásico (5-IIPH) de la R-IC ‘5’ presentan una no linealidad considerable en el plano presión – temperatura. Esta no linealidad en los segmentos de las R-IC, se observa principalmente para densidades másicas suficientemente bajas.

Tabla J.1. Densidad másica de las isocoras reactivas computadas para el sistema ternario CO₂ (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3) mostradas en las Figs. J.1 y J.2. Composición global inicial: $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$. También se indican las coordenadas de temperatura y de presión donde cada R-IC intercepta a la R-PE.

R-IC	Densidad global (g/l)	Temperatura de transición de fases (K)	Presión de transición de fases (bar)
1	50	570.14	43.467
2	100	597.32	88.458
3	200	622.97	175.579
4	300	635.26	258.567
5 (CCT)	477.893	641.12	395.42
6	600	633.20	476.721
7 (CCB)	784.414	576.49	545.067
8	900	491.94	485.704
9	1000	399.47	303.060
10	1100	306.90	58.428
11	1150	267.18	20.287

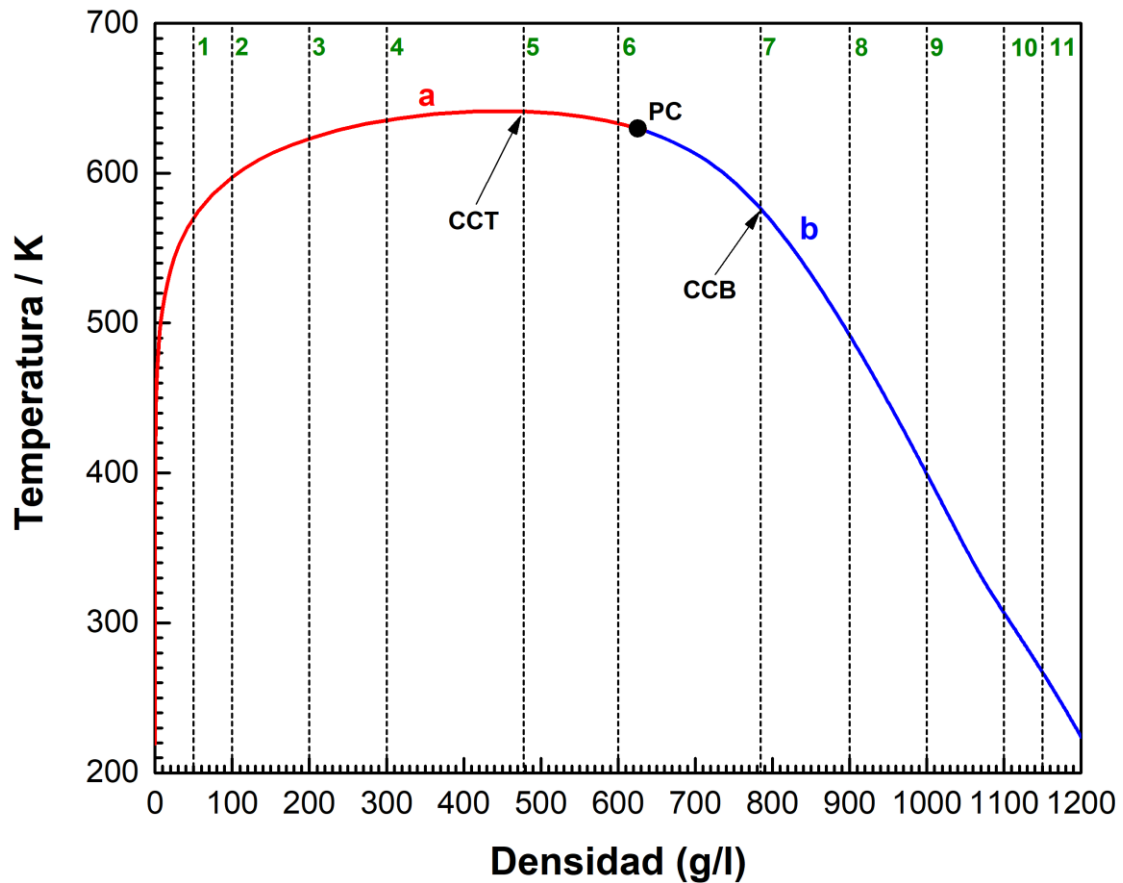


Figura J.2. Proyección temperatura – densidad másica del mapa de isocoras computado para el sistema ternario reactivo CO_2 (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3) con composición molar global inicial $z_1^0 = 0.75$, $z_2^0 = 0.25$ y $z_3^0 = 0.00$. Curva roja ‘a’: curva de puntos de rocío reactivos. Curva azul ‘b’: curva de puntos de burbuja reactivos. PC: Punto crítico reactivo. CCB: cricondenbar reactivo. CCT: cricondentherm reactivo. Modelo: EdE SRK con QMRs y valores de parámetros obtenidos de las Tablas 6.1, 6.2 y 6.3.

APÉNDICE K

VALIDACIÓN DEL ALGORITMO DE CÁLCULO DE FLASHES BIFÁSICOS REACTIVOS DESARROLLADOS EN ESTA TESIS

En este apéndice se comparan los resultados obtenidos al realizar un cálculo flash líquido – vapor a temperatura, presión y composición global inicial especificadas para el sistema reactivo asociado a la síntesis de metanol en presencia de metano como compuesto inerte, con los obtenidos por Castier et al [1]. Castier et al, calcularon para el sistema de 6 componentes asociado a la síntesis de metanol (reacciones (6.28.1) y (6.28.2) del Capítulo 6), el equilibrio químico y de fases simultáneo a 473.15 K y 300 bar para una composición global inicial de $z_{CO}^0 = 0.15$, $z_{CO_2}^0 = 0.08$, $z_{H_2}^0 = 0.74$, $z_{H_2O}^0 = 0.00$, $z_{CH_3OH}^0 = 0.00$, $z_{CH_4}^0 = 0.03$. Los resultados obtenidos por estos autores se muestran en la Tabla K.1. En la Tabla K.1 también se incluyen los resultados obtenidos utilizando los algoritmos desarrollados en esta tesis para las mismas condiciones de presión, temperatura y composición global inicial que las consideradas por Castier et al [1]. En esta tesis, primero se llevó a cabo un cálculo flash monofásico reactivo a 473.15 K y 300 bar para la composición global inicial indicada en la Tabla K.1 resolviendo el sistema de ecuaciones (8.1) con las Ecs. (8.1.7) y (8.1.8) expresadas como $P - 300 = 0$ y $T - 473.15 = 0$, respectivamente. Una vez que se obtuvo una solución del sistema de ecuaciones (8.1), se efectuó un análisis de estabilidad de fases utilizando el método de la distancia al plano tangente (TPD) [1,2]. A partir de tal análisis se obtuvo que el equilibrio monofásico reactivo a 300 bar y 473.15 K es globalmente inestable y que existen dos mínimos locales en la TPD, por lo que se agregó una nueva fase y se computó un punto de equilibrio bifásico reactivo a temperatura, presión y composición global inicial especificadas resolviendo el sistema de ecuaciones (6.1) con las ecuaciones (6.1.12) y (6.1.13) expresadas como $P - 300 = 0$ y $T - 473.15 = 0$. Como inicialización de las variables para este último cálculo

se utilizó información aportada por el test de estabilidad previamente efectuado. Es decir, se utilizó información de los mínimos locales de la función TPD.

Tabla K.1. Comparación entre los resultados* obtenidos por Castier et. al [1] y los que se obtuvieron en esta tesis mediante un cálculo flash reactivo a $T=473.15$ K y $P=300$ bar. Fracciones molares globales iniciales. $z_{CO}^0 = 0.15$, $z_{CO_2}^0 = 0.08$, $z_{H_2}^0 = 0.74$, $z_{H_2O}^0 = 0.00$, $z_{CH_2OH}^0 = 0.00$, $z_{CH_4}^0 = 0.03$. Modelo: EdE SRK con QMRs y valores de parámetros de interacción obtenidos de la ref. [1]

Componente	Castier et al. (1989)		Esta tesis	
	Vapor	Líquido	Vapor	Líquido
CO	6.50992E-05	1.07885E-05	6.22963E-05	1.08973E-05
CO₂	5.48801E-04	2.40750E-04	5.67628E-04	2.53061E-04
H₂	0.65894	9.62275E-02	0.65955	9.73953E-02
H₂O	4.73483E-02	0.24357	4.71471E-02	0.24310
CH₂OH	0.205252	0.63536	0.204691	0.63460
CH₄	8.78461E-02	2.45854E-02	8.79833E-02	2.46383E-02
Fracción molar de fase	0.48889	0.511110	0.48730	0.512698

*Se informan fracciones molares de componentes, excepto en la última fila.

La Fig. K.1 muestra la proyección presión – temperatura de la R-PE computada para la síntesis de metanol en presencia de metano como compuesto inerte para la composición global inicial $z_{CO}^0 = 0.15$, $z_{CO_2}^0 = 0.08$, $z_{H_2}^0 = 0.74$, $z_{H_2O}^0 = 0.00$, $z_{CH_2OH}^0 = 0.00$, $z_{CH_4}^0 = 0.03$ (para mayores detalles, ver Fig. 6.20 del Capítulo 6 de esta tesis). El punto A (○) en la Fig. K.1 corresponde a las coordenadas de temperatura y presión de 473.15 K y 300 bar, respectivamente. El punto A se encuentra en la región bifásica de la R-PE computada. También se incluye, en la Fig. K.1, la curva calculada de fracción molar de fase vapor constante correspondiente a $\Phi_V = 0.48730$ que comienza en el punto crítico reactivo (●) de la R-PE y se extiende hacia bajas temperaturas y presiones. Esta curva de Φ_V constante pasa por el punto A.

A partir de la Tabla K.1, se concluye que el grado de coincidencia entre nuestros cálculos y los de la ref. [1] es elevado, lo cual valida nuestro algoritmo de cálculo de flashes bifásicos reactivos.

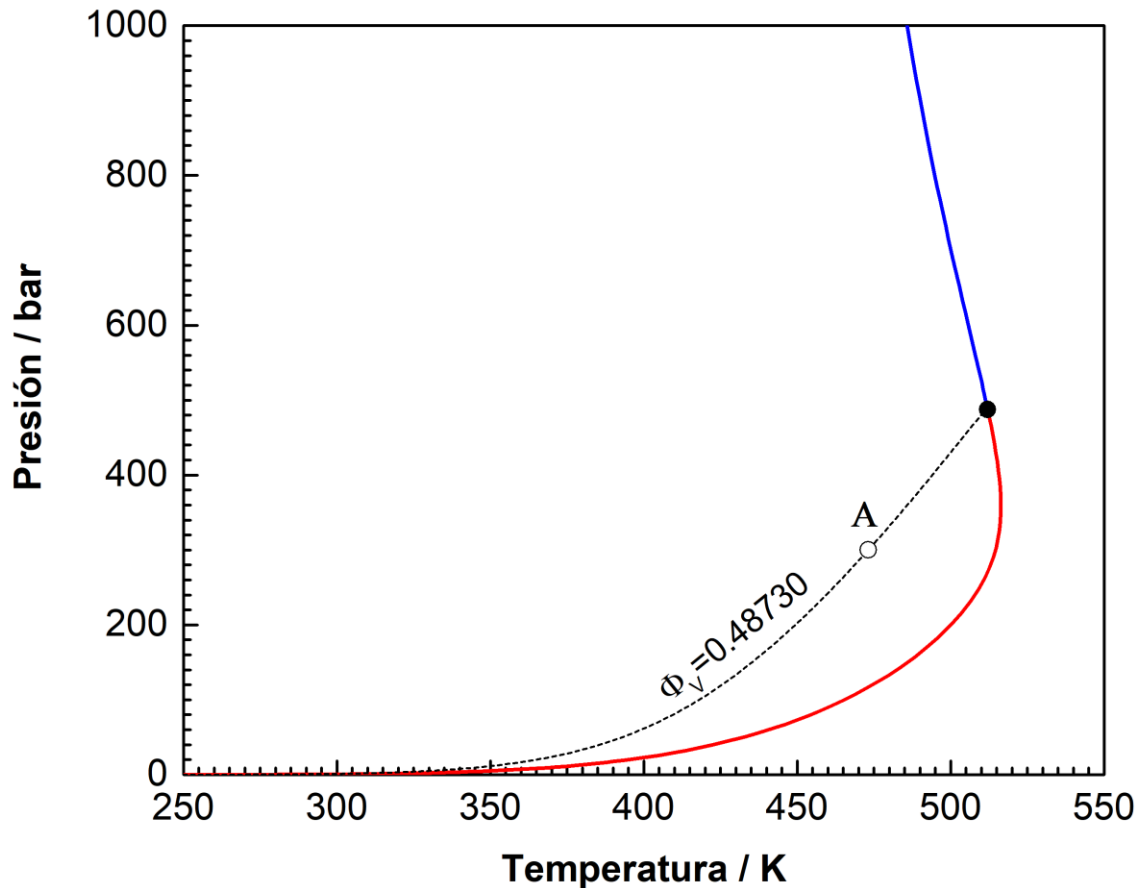


Figura K.1. Proyección presión – temperatura de la R-PE computada para el sistema de 6 componentes en el que sucede la síntesis de metanol (reacciones (6.28.1) y (6.28.2) con CH_4 como compuesto inerte). Composición molar global inicial: $z_{\text{CO}}^0 = 0.15$, $z_{\text{CO}_2}^0 = 0.08$, $z_{\text{H}_2}^0 = 0.74$, $z_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0.00$, $z_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 = 0.00$, $z_{\text{CH}_4}^0 = 0.03$. Curva roja: curva de puntos de rocío reactivos. Curva azul: curva de puntos de burbuja reactivos. ----: Curva calculada de fracción molar de fase vapor constante. Punto A (○): punto cuyas coordenadas de temperatura y presión son 473.15 y 300 bar, respectivamente. ●: Punto crítico reactivo. Modelo: EdE SRK con QMRs y valores de parámetros de interacción obtenidos de la ref. [1].

APÉNDICE L

DIAGRAMAS DE FLUJO DE LOS PRINCIPALES ALGORITMOS DESARROLLADOS EN ESTA TESIS

En este Apéndice se presentan diagramas de flujo de gran parte de los algoritmos desarrollados en esta tesis. Para facilitar la lectura de tales diagramas flujo es necesario tener presente la siguiente nomenclatura:

Abreviaturas

B-3PL	Línea trifásica binaria (Binary Three-Phase Line)
B-PE	Envolvente de fases binaria (Binary Phase Envelope)
CCL	Curva de conversión constante (Constant Conversion Line)
EdE	Ecuación de estado
ELV	Equilibrio líquido-vapor
MCN	Método de continuación numérica
NC	Número de componentes
NR	Número de reacciones químicas
P	Presión absoluta
P_{\max}	Valor máximo especificado para la presión hasta la que se deben realizar los cálculos.
P_{\min}	Valor mínimo especificado para la presión hasta la que se deben realizar los cálculos
R-3PE	Envolvente trifásica reactiva (Reactive Three-Phase Envelope)
R-CP	Punto crítico reactivo (Reactive Critical Point)
R-IC	Isocora reactiva (Reactive Isochore)
R-PE	Envolvente de fases reactiva (Reactive Phase Envelope)
T	Temperatura absoluta

T_{\min} Valor mínimo especificado para la temperatura hasta la que se deben realizar los cálculos

Símbolos

$C_{p,i}$ Capacidad calorífica a presión constante del componente 'i' puro en el estado de gas ideal (estado estándar)

\mathbf{z}^0 Vector de fracciones molares globales iniciales

\mathbf{z} Vector fracciones molares globales

Letras griegas

Φ_x Fracción molar de la fase 'x'

Φ_y Fracción molar de la fase 'y'

μ_i Potencial químico del componente 'i'

ν_i Coeficiente estequiométrico del componente 'i'

ρ_g Densidad molar global

χ_q Conversión global del componente 'q'

Además, cabe mencionar que en los diagramas de flujo las barras negras horizontales indican potencial procesamiento en paralelo.

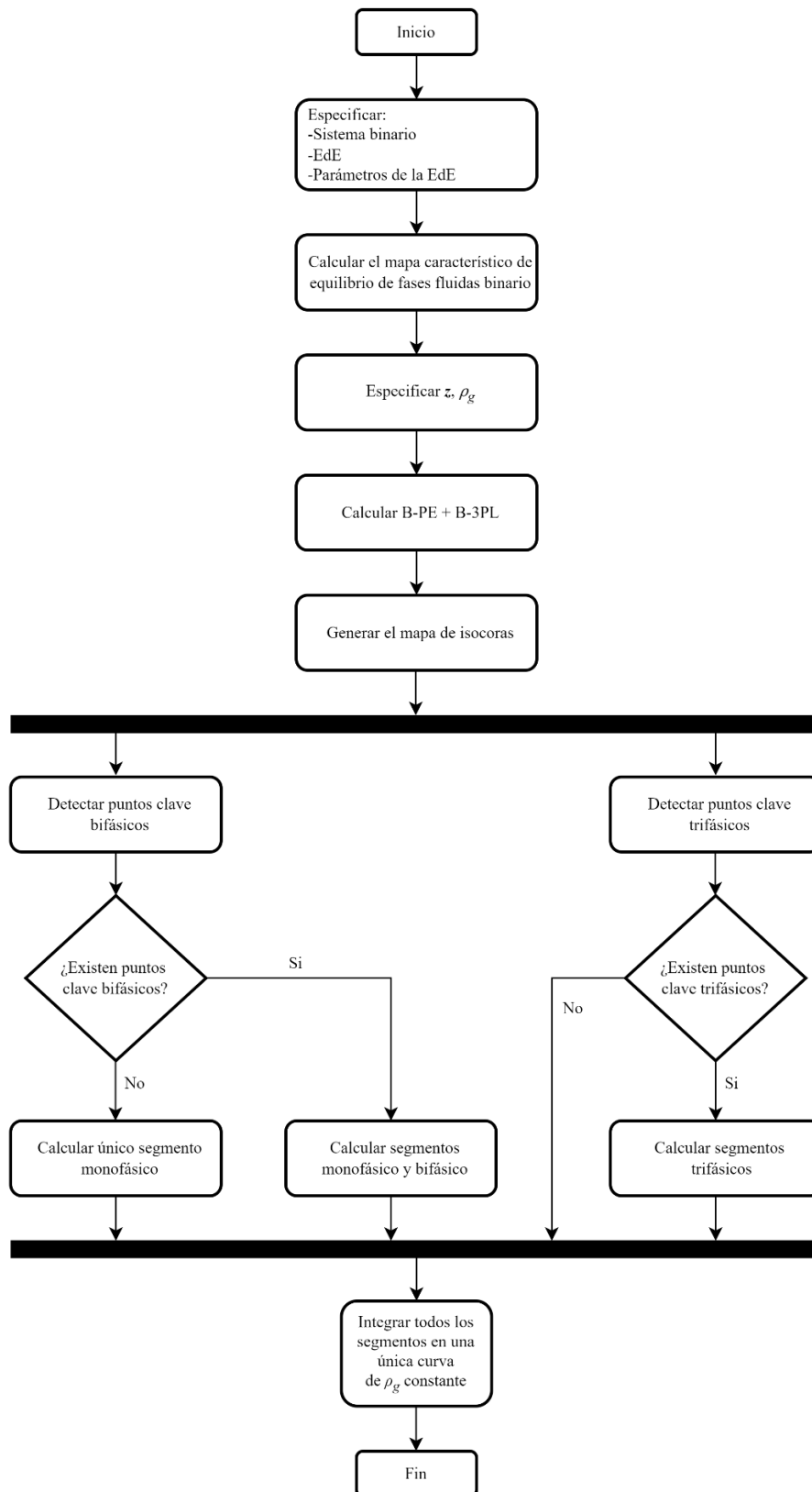


Figura L.1. Diagrama de flujo del algoritmo utilizado para el cómputo de isocoras binarias multifásicas no reactivas completas desarrollado en la Sección 3.3.5 del Capítulo 3 de esta tesis.

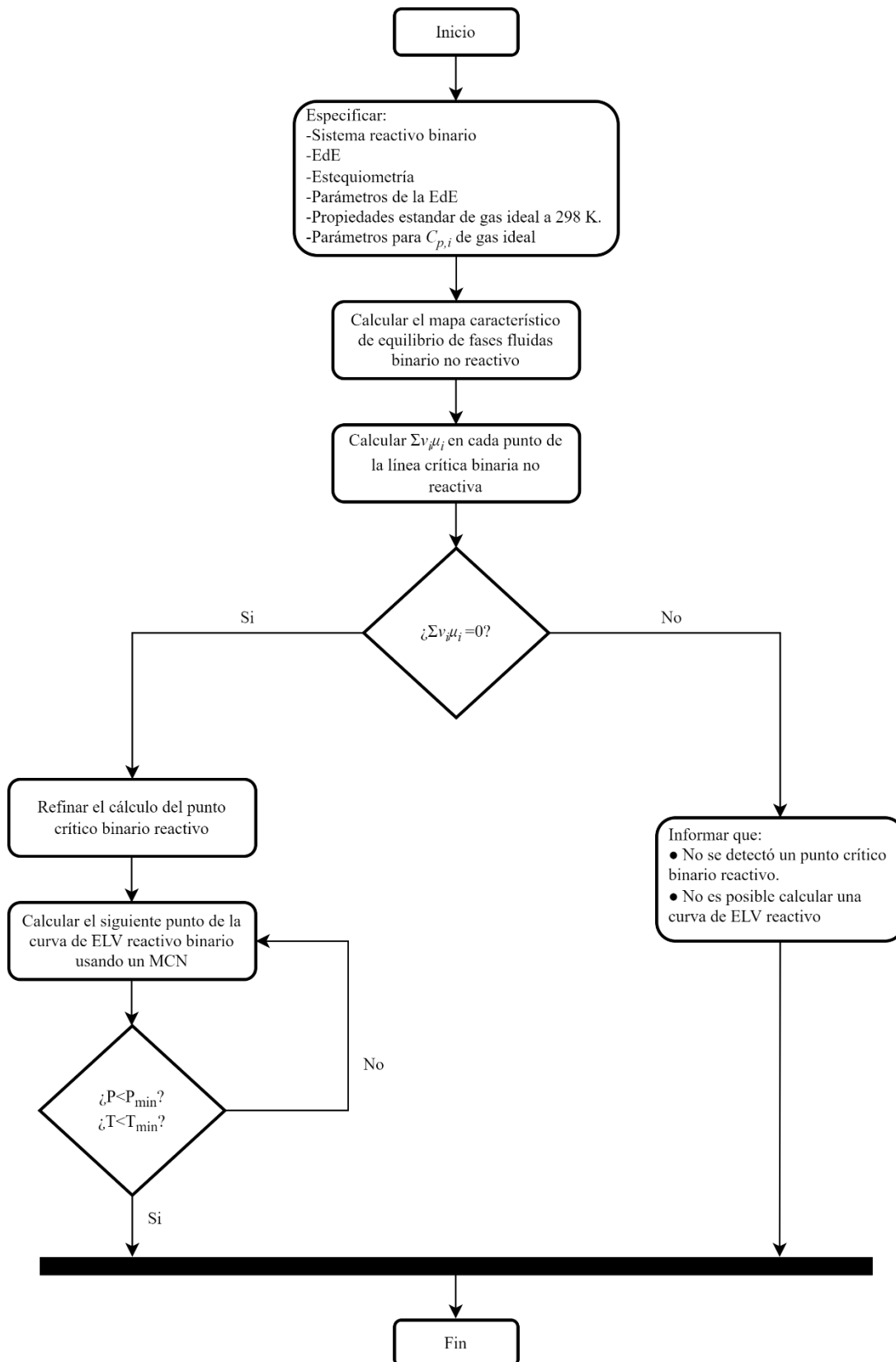


Figura L.2. Diagrama de flujo del algoritmo desarrollado para el cálculo del mapa característico de equilibrio de fases fluidas reactivo binario presentado en la Sección 5.2 del Capítulo 5.

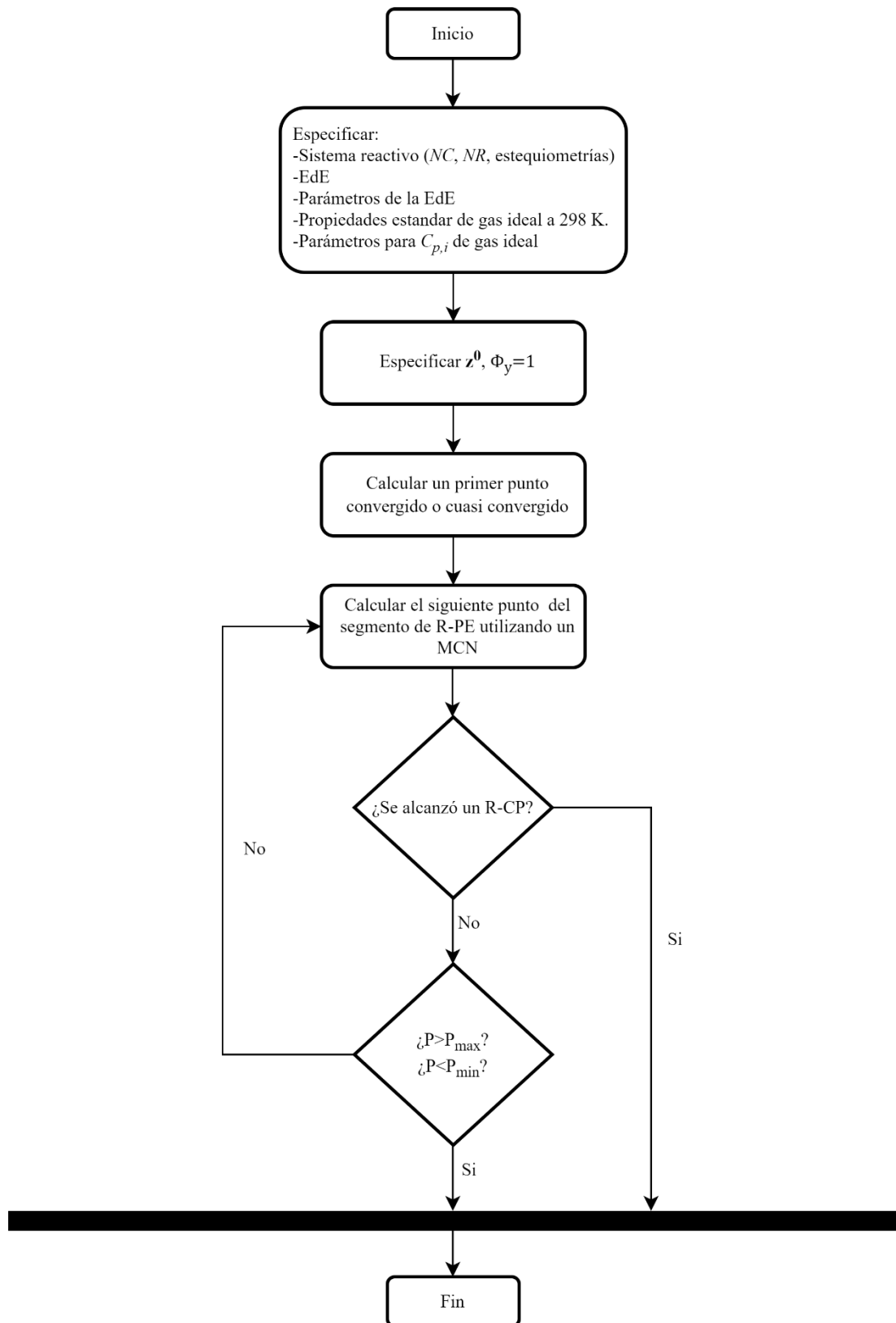


Figura L.3. Diagrama de flujo del algoritmo utilizado para el cómputo de segmentos de envolventes de fases reactivas (R-PEs) a composición global inicial especificada presentado en la Sección 6.2.5 del Capítulo 6.

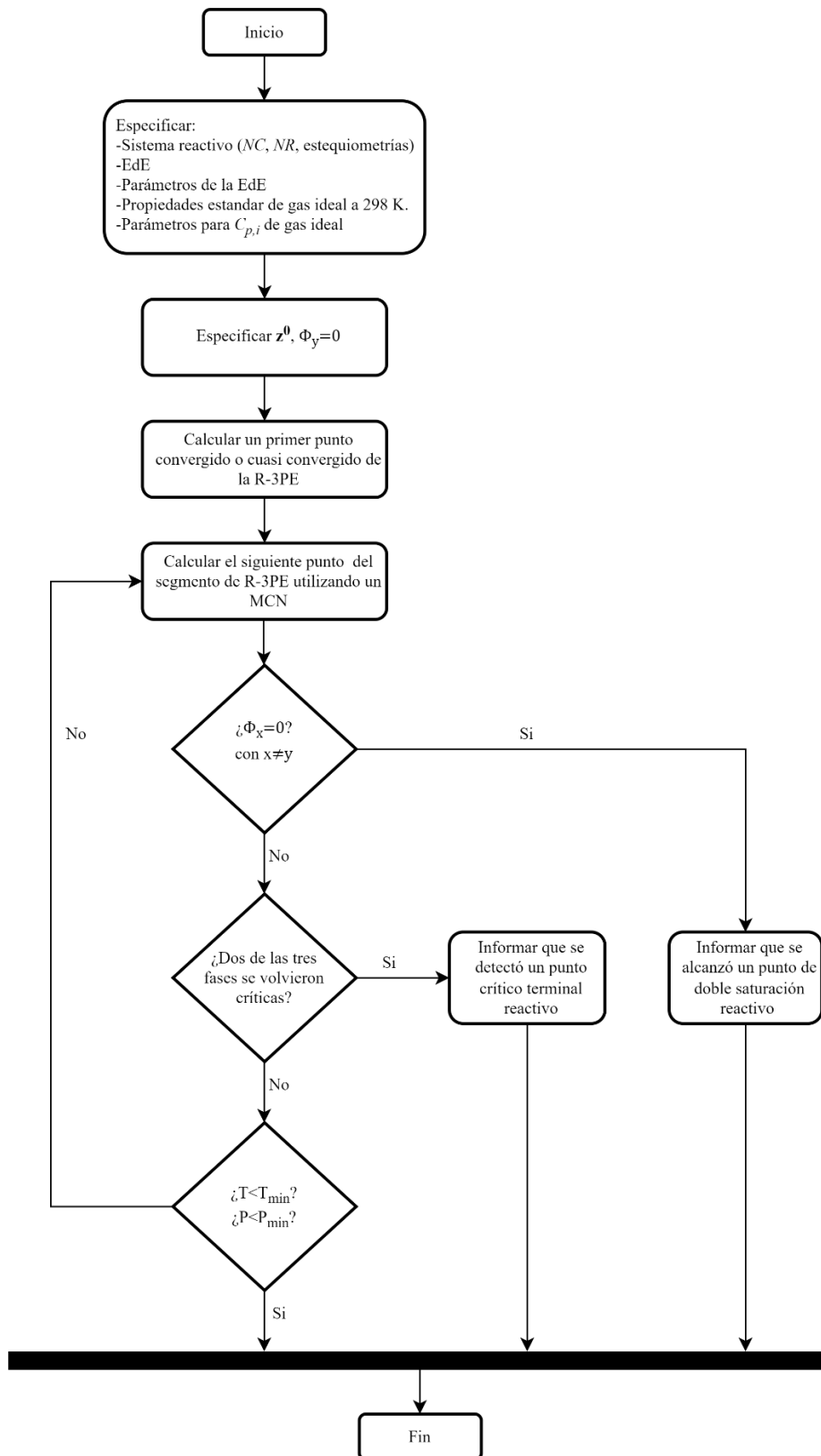


Figura L.4. Diagrama de flujo del algoritmo utilizado para el cómputo de segmentos de envolventes trifásicas reactivas (R-3PEs) a composición global inicial especificada presentado en la Sección 7.3.4 del Capítulo 7.

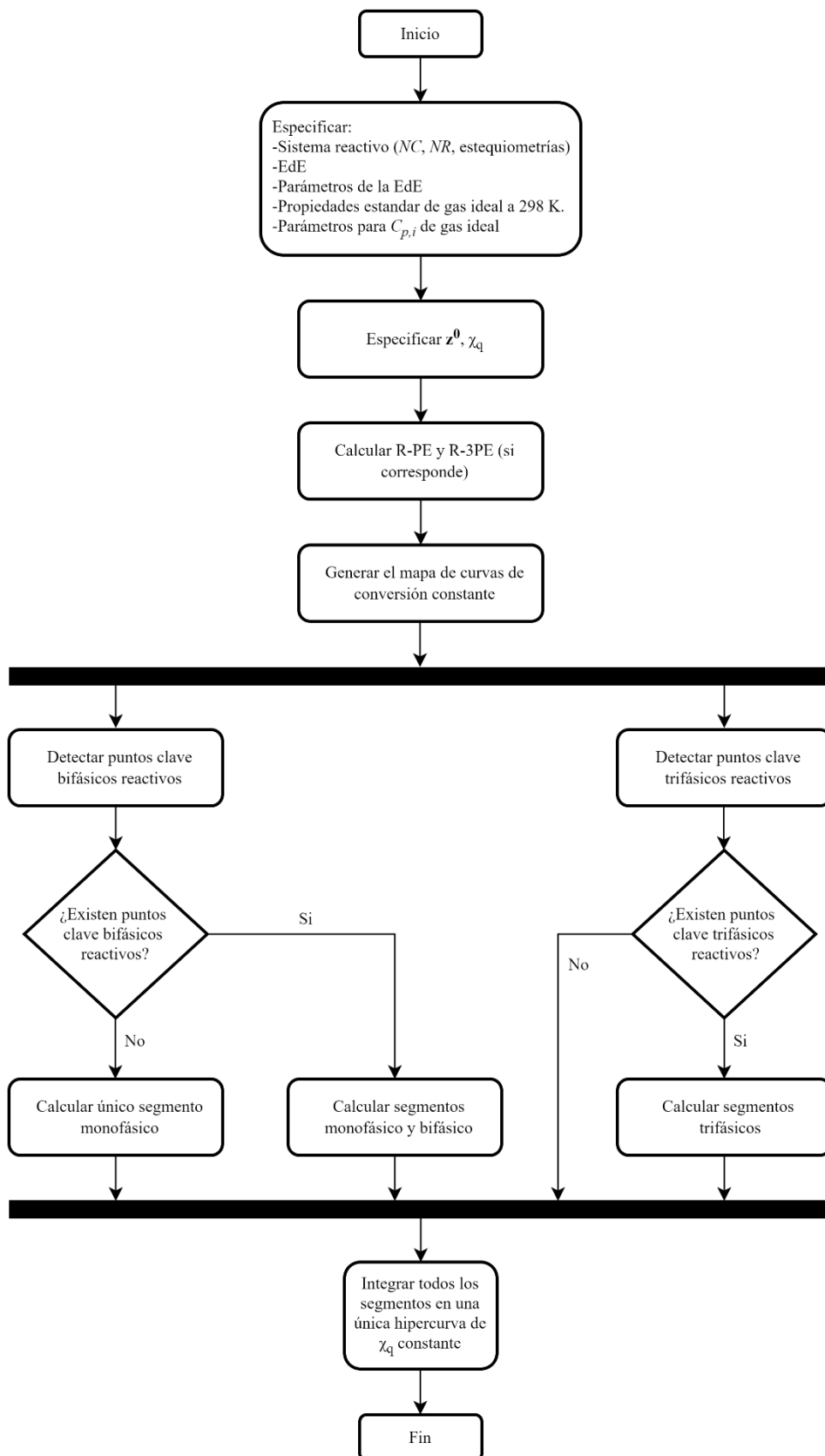


Figura L.5. Diagrama de flujo del algoritmo utilizado para el cálculo de curvas de conversión constante (CCLs) completas para sistemas multifásicos reactivos a composición global inicial especificada presentado en la Sección 8.5.3.6 del Capítulo 8.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ø. Wilhelmsen, A. Aasen, G. Skaugen, P. Aursand, A. Austegard, E. Aursand, M.A. Gjennestad, H. Lund, G. Linga, M. Hammer, Thermodynamic Modeling with Equations of State: Present Challenges with Established Methods, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 3503–3515. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00317>.
- [2] J.H. Grosser, M.F. Doherty, M.F. Malone, Modeling of reactive distillation systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 983–989. <https://doi.org/10.1021/ie00065a023>.
- [3] D. Barbosa, M.F. Doherty, The simple distillation of homogeneous reactive mixtures, *Chem. Eng. Sci.* 43 (1988) 541–550. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(88\)87015-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(88)87015-5).
- [4] R. Taylor, R. Krishna, Modelling reactive distillation, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 5183–5229. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00120-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00120-2).
- [5] D.B. Kaymak, W.L. Luyben, Quantitative Comparison of Reactive Distillation with Conventional Multiunit Reactor/Column/Recycle Systems for Different Chemical Equilibrium Constants, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 2493–2507. <https://doi.org/10.1021/ie030832g>.
- [6] Y.K. Hong, W.H. Hong, D.H. Han, Application of reactive extraction to recovery of carboxylic acids, *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 6 (2001) 386–394. <https://doi.org/10.1007/BF02932319>.
- [7] D. Pal, A. Tripathi, A. Shukla, K.R. Gupta, A. Keshav, Reactive Extraction of Pyruvic Acid Using Tri- n -octylamine Diluted in Decanol/Kerosene: Equilibrium and Effect of Temperature, *J. Chem. Eng. Data.* 60 (2015) 860–869. <https://doi.org/10.1021/je500964e>.
- [8] A. Valverde, L. Osmieri, F. Recasens, Binary interaction parameters from reacting mixture data. Supercritical biodiesel process with CO₂ as cosolvent, *J. Supercrit. Fluids.* 143 (2019) 107–119. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.05.023>.
- [9] P.E. Hegel, Equilibrio entre Fases y Procesamiento de Aceites Vegetales con Fluidos Supercríticos, Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Buenos Aires, 2007.
- [10] A.A. Albuquerque, F.T.T. Ng, L. Danielski, L. Stragevitch, Phase equilibrium modeling in biodiesel production by reactive distillation, *Fuel.* 271 (2020) 117688. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117688>.
- [11] J. Solsvik, T. Haug-Warberg, H.A. Jakobsen, Implementation of chemical reaction equilibrium by Gibbs and Helmholtz energies in tubular reactor models: Application to the steam–methane reforming process, *Chem. Eng. Sci.* 140 (2016) 261–278. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.10.011>.
- [12] S.B. Øyen, H.A. Jakobsen, T. Haug-Warberg, J. Solsvik, Differential Gibbs and Helmholtz reactor models for ideal and non-ideal gases: Applications to the SMR and methanol processes, *Chem. Eng. Sci.* 234 (2021) 116257.

<https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116257>.

- [13] E. Brignole, S. Pereda, Phase Equilibrium Engineering Principles in Reactive Systems, in: *Supercrit. Fluid Sci. Technol.*, Elsevier, 2013: pp. 263–298. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56364-4.00011-X>.
- [14] R. V. Sanderson, H.H.Y. Chien, Simultaneous Chemical and Phase Equilibrium Calculation, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 12 (1973) 81–85. <https://doi.org/10.1021/i260045a016>.
- [15] W. Smith, R. Missen, Chemical reaction equilibrium analysis: theory and algorithms, New York : Wiley, 1982. http://scholar.google.co.uk/scholar?q=hemical+Reaction+Equilibrium+Analysis&btnG=&hl=en&as_sdt=0%2C5#0.
- [16] E.L. Allgower, K. Georg, Introduction to Numerical Continuation Methods, *Class. Appl. Math.* 45 (2003) xxvi–388. <https://doi.org/10.2307/2153001>.
- [17] M.L. Michelsen, J.M. Mollerup, Thermodynamic Modelling: Fundamentals and Computational Aspects, Tie-Line Publications, Denmark, 2007. http://www.tie-tech.com/products/publications/more.php?id=32_0_1_0_M13.
- [18] M. Castier, P. Rasmussen, A. Fredenslund, Calculation of simultaneous chemical and phase equilibria in nonideal systems, *Chem. Eng. Sci.* 44 (1989) 237–248. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(89\)85061-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(89)85061-4).
- [19] S.I. Sandler, Chemical, biochemical and engineering thermodynamics, Fifth edit, John Wiley & Sons, 2017.
- [20] M.L. Michelsen, The isothermal flash problem. Part I. Stability, *Fluid Phase Equilib.* 9 (1982) 1–19.
- [21] W. Xiao, K. Zhu, W. Yuan, H.H. Chien, An algorithm for simultaneous chemical and phase equilibrium calculation, *AIChE J.* 35 (1989) 1813–1820. <https://doi.org/10.1002/aic.690351107>.
- [22] W. Murray, Numerical Methods for Unconstrained Minimization, Acad. Press. London. (1972) 57–71.
- [23] A.K. Myers, A.L. Myers, Numerical solution of chemical equilibria with simultaneous reactions, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 5787. <https://doi.org/10.1063/1.449888>.
- [24] M.L. Michelsen, The isothermal flash problem. Part II. Phase-split calculation, *Fluid Phase Equilib.* 9 (1982) 21–40. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(82\)85002-4](https://doi.org/10.1016/0378-3812(82)85002-4).
- [25] R.P. Stateva, W.A. Wakeham, Phase Equilibrium Calculations for Chemically Reacting Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 5474–5482. <https://doi.org/10.1021/ie9702643>.
- [26] W.B. White, S.M. Johnson, G.B. Dantzig, Chemical Equilibrium in Complex Mixtures. , *J. Chem. Phys.* . 28 (1958) 751. <https://doi.org/10.1063/1.1744264>.

- [27] H. Greiner, An efficient implementation of newton's method for complex nonideal chemical equilibria, *Comput. Chem. Eng.* 15 (1991) 115–123.
- [28] R. Gautam, W.D. Seider, Computation of phase and chemical equilibrium: Part I. Local and constrained minima in Gibbs free energy, *AIChE J.* 25 (1979) 991–999. <https://doi.org/10.1002/aic.690250610>.
- [29] J. Castillo, I.E. Grossmann, Computation of phase and chemical equilibria, *Comput. Chem. Eng.* 5 (1981) 99–108. [https://doi.org/10.1016/0098-1354\(81\)87005-6](https://doi.org/10.1016/0098-1354(81)87005-6).
- [30] R.W.H. Sargent, B.A. Murtagh, Projection methods for non-linear programming, *Math. Program.* 4 (1973) 245–268. <https://doi.org/10.1007/BF01584669>.
- [31] G.I. Burgos-Solórzano, J.F. Brennecke, M.A. Stadtherr, Validated computing approach for high-pressure chemical and multiphase equilibrium, *Fluid Phase Equilib.* 219 (2004) 245–255. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2003.12.013>.
- [32] F. Jalali-Farahani, J.D. Seader, Use of homotopy-continuation method in stability analysis of multiphase, reacting systems, *Comput. Chem. Eng.* 24 (2000) 1997–2008. [https://doi.org/10.1016/S0098-1354\(00\)00600-1](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(00)00600-1).
- [33] T.L. De Souza, C.D.C.R.D.S. Rossi, C.G. Alonso, R. Guirardello, V.F. Cabral, N.R.C. Fernandes-Machado, S. Specchia, M.S. Zabaloy, L. Cardozo-Filho, Thermodynamic analysis of autothermal reforming of methane via entropy maximization: Hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 8257–8270. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.078>.
- [34] S. Safarian, R. Unnthorsson, C. Richter, The equivalence of stoichiometric and non-stoichiometric methods for modeling gasification and other reaction equilibria, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 131 (2020) 109982. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109982>.
- [35] J.M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 6th ed., McGraw-Hill Chemical Engineering Series, New York, 2001.
- [36] DIPPR 801 Database. Evaluated Process Design Data, Public Release in, American Institute of Chemical Engineers, Design Institute for Physical Property Data, BYU-DIPPR, Thermophysical Properties Laboratory: Provo, UT, 2003.
- [37] J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E.G. de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Pearson Education, 1998. <https://books.google.com.ar/books?id=VSwc1XUmYpcC>.
- [38] J.P. O'Connell, J.M. Haile, *Thermodynamics. Fundamentals for Applications*, First edit, Cambridge University Press, New York, USA, 2005.
- [39] A. Maghari, L. Hosseinzadeh-Shahri, Evaluation of the performance of cubic equations of state in predicting the regularities in dense fluids, *Fluid Phase Equilib.* 206 (2003) 287–311. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(03\)00008-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(03)00008-6).
- [40] M. Cismondi Duarte, *Ingeniería del equilibrio entre fases: diagramas globales y modelado de mezclas asimétricas con CO₂*, Universidad Nacional del Sur, 2005.

- [41] 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).
- [42] 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>.
- [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] M.S. Zabaloy, Cubic mixing rules, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 5063–5079. <https://doi.org/10.1021/ie071570b>.
- [45] M. Cismondi, J.M. Mollerup, M.S. Zabaloy, Equation of state modeling of the phase equilibria of asymmetric CO₂ + n-alkane binary systems using mixing rules cubic with respect to mole fraction, *J. Supercrit. Fluids.* 55 (2010) 671–681. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.10.007>.
- [46] 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, in: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012: pp. 6232–6250. <https://doi.org/10.1021/ie2018806>.
- [47] A. Velez, S. Pereda, E.A. Brignole, Isochoric lines and determination of phase transitions in supercritical reactors, *J. Supercrit. Fluids.* 55 (2010) 643–657. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.09.033>.
- [48] P. Valle, A. Velez, P. Hegel, G. Mabe, E.A. Brignole, Biodiesel production using supercritical alcohols with a non-edible vegetable oil in a batch reactor, *J. Supercrit. Fluids.* 54 (2010) 61–70. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.03.009>.
- [49] S. Saka, D. Kusdiana, Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, *Fuel.* 80 (2001) 225–231. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00083-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00083-1).
- [50] H. Han, W. Cao, J. Zhang, Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO₂ as co-solvent, *Process Biochem.* 40 (2005) 3148–3151. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.03.014>.
- [51] A. Velez, P. Hegel, G. Mabe, E.A. Brignole, Density and conversion in biodiesel production with supercritical methanol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 7666–7670. <https://doi.org/10.1021/ie100670r>.
- [52] N.S. Cotabarren, A.R. Velez, P.E. Hegel, S. Pereda, Prediction of volumetric data in supercritical reactors, *J. Chem. Eng. Data.* 61 (2016) 2669–2675. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00110>.
- [53] M.B. Oliveira, A.R.R. Teles, A.J. Queimada, J.A.P. Coutinho, Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State, *Fluid Phase Equilib.* 280 (2009) 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.03.011>.
- [54] A. Barreau, I. Brunella, J.C. De Hemptinne, V. Coupard, X. Canet, F. Rivollet,

- Measurements of liquid-liquid equilibria for a methanol + glycerol + methyl oleate system and prediction using group contribution statistical associating fluid theory, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 5800–5807. <https://doi.org/10.1021/ie901379x>.
- [55] Software SPECS V5.60, IVC-SEP, (2011).
- [56] D.V. Nichita, New unconstrained minimization methods for robust flash calculations at temperature, volume and moles specifications, *Fluid Phase Equilib.* 466 (2018) 31–47. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.03.012>.
- [57] M. Cismondi, P.M. Ndiaye, F.W. Tavares, A new simple and efficient flash algorithm for T-v specifications, *Fluid Phase Equilib.* 464 (2018) 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.02.019>.
- [58] C. Lu, Z. Jin, H. Li, L. Xu, Simple and Robust Algorithm for Multiphase Equilibrium Computations at Temperature and Volume Specifications, *SPE J.* 26 (2021) 2397–2416. <https://doi.org/10.2118/205499-PA>.
- [59] M. Fathi, S. Hickel, Rapid multi - component phase - split calculations using volume functions and reduction methods, *AIChE J.* 67 (2021). <https://doi.org/10.1002/aic.17174>.
- [60] F. de Azevedo Medeiros, E.H. Stenby, W. Yan, Saturation point and phase envelope calculation for reactive systems based on the RAND formulation, *Chem. Eng. Sci.* 247 (2022) 116911. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116911>.
- [61] D. Barbosa, M.F. Doherty, New Set of Composition Variables for the Representation of Reactive-Phase Diagrams., *Proc. R. Soc. London, Ser. A Math. Phys. Sci.* 413 (1987) 459–464. <https://doi.org/10.1098/rspa.1987.0126>.
- [62] D. Barbosa, M.F. Doherty, The influence of equilibrium chemical reactions on vapor-liquid phase diagrams, *Chem. Eng. Sci.* 43 (1988) 529–540. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(88\)87014-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(88)87014-3).
- [63] S. Ung, M.F. Doherty, Vapor-Liquid Phase Equilibrium in Systems with Multiple Chemical Reactions, *Chem. Eng. Sci.* 50 (1995) 23–48. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)00180-Y](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)00180-Y).
- [64] G.M. Platt, J.L. De Medeiros, Phase rule calculations and the thermodynamics of reactive systems under chemical equilibrium, *Brazilian J. Chem. Eng.* 16 (1999) 247–265. <https://doi.org/10.1590/S0104-66321999000300004>.
- [65] S. Ung, M.F. Doherty, Theory of phase equilibria in multireaction systems, *Chem. Eng. Sci.* 50 (1995) 3201–3216. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(95\)00159-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(95)00159-3).
- [66] K.R. Hall, P.T. Eubank, A.S. Myerson, W.E. Nixon, A new technique for collecting binary vapor - liquid equilibrium data without measuring composition: The method of intersecting isochores, *AIChE J.* 21 (1975) 1111–1114. <https://doi.org/10.1002/aic.690210610>.
- [67] Y. Lâle, J.C. Holste, K.R. Hall, B.E. Gammon, K.N. Marsh, Semiautomated Isochoric Apparatus for p-V-T and Phase Equilibrium Studies, *J. Chem. Eng. Data.* 39 (1994) 418–423. <https://doi.org/10.1021/je00015a004>.

- [68] G. Di Nicola, G. Giuliani, F. Polonara, D. Energetica, P. Marche, V.B. Bianche, Isochoric PVTx Measurements for the CO₂ + N₂O System, (2005) 656–660.
- [69] J. Zhou, P. Patil, S. Ejaz, M. Atilhan, J.C. Holste, K.R. Hall, (p, Vm, T) and phase equilibrium measurements for a natural gas-like mixture using an automated isochoric apparatus, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 1489–1494. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2005.12.011>.
- [70] P.E. Hegel, N.S. Cotabarren, E.A. Brignole, S. Pereda, Densities and Phase Equilibria of Hydrogen, Propane, and Vegetable Oil Mixtures: Experimental Data and Thermodynamic Modeling, *J. Chem. Eng. Data.* (2017) acs.jced.7b00784. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00784>.
- [71] M. Castier, Helmholtz function-based global phase stability test and its link to the isothermal–isochoric flash problem, *Fluid Phase Equilib.* 379 (2014) 104–111. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.07.008>.
- [72] M.L. Michelsen, State function based flash specifications, *Fluid Phase Equilib.* 158 (1999) 617–626. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(99\)00092-8](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(99)00092-8).
- [73] M. Cismondi, P.M. Ndiaye, F.W. Tavares, A new simple and efficient flash algorithm for T-v specifications, *Fluid Phase Equilib.* 464 (2018) 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.02.019>.
- [74] M. Cismondi, M.L. Michelsen, M.S. Zabaloy, Automated generation of phase diagrams for supercritical fluids from equations of state, in: 11th Eur. Meet. Supercrit. Fluids, Barcelona (Spain), 2008.
- [75] M.L. Michelsen, J.M. Mollerup, *Thermodynamic Models: Fundamentals and Computational Aspects*, 2nd ed., Tie-Line Publications, Denmark, 2007.
- [76] 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>.
- [77] P.H. Van Konynenburg, R.L. Scott, Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van Der Waals Mixtures, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 298 (1980) 495–540. <https://doi.org/10.1098/rsta.1980.0266>.
- [78] 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>.
- [79] R.P. Behringer, T. Doiron, H. Meyer, Equation of state of ³He near its liquid-vapor critical point, *J. Low Temp. Phys.* 24 (1976) 315–344. <https://doi.org/10.1007/BF00655262>.
- [80] S. Rowlinson John, J. Esper Gunter, C. Holste James, R. Hall Kenneth, A. Barrufet Maria, T. Eubank Philip, D. of I. Acs, W.D. Engineering Chemistry, The Collinearity of Isochores at Single- and Two-Phase Boundaries for Fluid Mixtures, in: *Equations State Theor. Appl. Dev. from a Symp. 189th Meet. Am. Chem. Soc.*, 1986: pp. 42–59. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0022597752&partnerID=40&md5=bc2252bb6d92eccdc698d077db087031>.

- [81] 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>.
- [82] 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>.
- [83] 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>.
- [84] J. Van der Steen, T.W. de Loos, J. de Swaam Arons, The volumetric analysis and prediction of liquid-liquid-vapor equilibria in certain carbon dioxide + n-alkane systems, *Fluid Phase Equilib.* 51 (1989) 353–367.
- [85] 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) (1970) 87–97.
- [86] R.A. Asuquo, G. Edermirth, J.A. Lercher, n-Butane Isomerization over Acidic Mordenite, *J. Catal.* 155 (1995) 376–382. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1219>.
- [87] A. Dhar, R.L. Vekariya, P. Bhadja, n -Alkane isomerization by catalysis — a method of industrial importance : An overview, *Cogent Chem.* 4 (2018) 1–19. <https://doi.org/10.1080/23312009.2018.1514686>.
- [88] L. Gharnati, N.E. Musko, A.D. Jensen, G.M. Kontogeorgis, J.D. Grunwaldt, Fluid phase equilibria during propylene carbonate synthesis from propylene oxide in carbon dioxide medium, *J. Supercrit. Fluids.* 82 (2013) 106–115. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.04.008>.
- [89] 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).
- [90] U.K. Deiters, I.H. Bell, Calculation of phase envelopes of fluid mixtures through parametric marching, *AIChE J.* 65 (2019). <https://doi.org/10.1002/aic.16730>.
- [91] D.R. Sandoval, W. Yan, M.L. Michelsen, E.H. Stenby, The Phase Envelope of Multicomponent Mixtures in the Presence of a Capillary Pressure Difference, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 6530–6538. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00972>.
- [92] D.V. Nichita, Density-based phase envelope construction including capillary pressure, *Fluid Phase Equilib.* 498 (2019) 33–44. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.06.018>.
- [93] I.K. Nikolaidis, I.G. Economou, G.C. Boulougouris, L.D. Peristeras, Calculation of the phase envelope of multicomponent mixtures with the bead spring method, *AIChE J.* 62 (2016) 868–879. <https://doi.org/10.1002/aic.15064>.
- [94] I.K. Nikolaidis, G.C. Boulougouris, L.D. Peristeras, I.G. Economou, Construction of phase envelopes for binary and multicomponent mixtures with Euler-Newton

- predictor-corrector methods, *Fluid Phase Equilib.* 505 (2020) 112338. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112338>.
- [95] D.V. Nichita, Phase Envelope Construction for Mixtures with Many Components, *Energy & Fuels.* 22 (2008) 488–495. <https://doi.org/10.1021/ef700251k>.
- [96] J.G. van Bennekom, J.G.M. Winkelman, R.H. Venderbosch, S.D.G.B. Nieland, H.J. Heeres, Modeling and Experimental Studies on Phase and Chemical Equilibria in High-Pressure Methanol Synthesis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 12233–12243. <https://doi.org/10.1021/ie3017362>.
- [97] E.L. Allgower, K. Georg, Introduction to numerical continuation methods, *Class. Appl. Math.* (2003). <https://doi.org/10.1137/1.9780898719154>.
- [98] T.L. Wayburn, J.D. Seader, Homotopy continuation methods for computer-aided process design, *Comput. Chem. Eng.* 11 (1987) 7–25. [https://doi.org/10.1016/0098-1354\(87\)80002-9](https://doi.org/10.1016/0098-1354(87)80002-9).
- [99] J.W. Kovach, Heterogenous azeotropic distillaion-homotopy-continuation methods, *Comput. Chem. Eng.* 11 (1987) 593–605. [https://doi.org/10.1016/0098-1354\(87\)87005-9](https://doi.org/10.1016/0098-1354(87)87005-9).
- [100] J.D. Seader, M. Kuno, W.J. Lin, S.A. Johnson, K. Unsworth, J.W. Wiskin, Mapped continuation methods for computing all solutions to general systems of nonlinear equations, *Comput. Chem. Eng.* (1990). [https://doi.org/10.1016/0098-1354\(90\)87006-B](https://doi.org/10.1016/0098-1354(90)87006-B).
- [101] C. Sun, D. Seider, A.C. Sun, W.D. Seider, C. Sun, D. Seider, A.C. Sun, W.D. Seider, Homotopy-continuation method for stability analysis in the global minimization of the Gibbs free energy, *Fluid Phase Equilib.* 103 (1995) 213–249. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(94\)02579-P](https://doi.org/10.1016/0378-3812(94)02579-P).
- [102] F. Jalali, J.D. Seader, Homotopy continuation method in multi-phase multi-reaction equilibrium systems, *Comput. Chem. Eng.* 23 (1999) 1319–1331. [https://doi.org/10.1016/S0098-1354\(99\)00294-X](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(99)00294-X).
- [103] K.S. Gritton, J.D. Seader, W.J. Lin, Global homotopy continuation procedures for seeking all roots of a nonlinear equation, *Comput. Chem. Eng.* (2001). [https://doi.org/10.1016/S0098-1354\(01\)00675-5](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(01)00675-5).
- [104] S.K. Rahimian, F. Jalali, J.D. Seader, R.E. White, A robust homotopy continuation method for seeking all real roots of unconstrained systems of nonlinear algebraic and transcendental equations, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2011). <https://doi.org/10.1021/ie101966b>.
- [105] J. Asadi, F. Jalali Farahani, Optimization of dimethyl ether production process based on sustainability criteria using a homotopy continuation method, *Comput. Chem. Eng.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2018.03.014>.
- [106] M.J. Molina, S.B. Rodriguez-Reartes, M.S. Zabaloy, Computation and analysis of binary multiphase isochores, *Fluid Phase Equilib.* 500 (2019) 112227. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.06.017>.
- [107] G.M. Wilson, A modified Redlich-Kwong equation of state, application to general

physical data calculations, in: 65th Natl. AIChE Meet. Cleveland, OH, 1969.

- [108] A.I. Adeleye, D. Patel, D. Niyogi, B. Saha, Efficient and greener synthesis of propylene carbonate from carbon dioxide and propylene oxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2014). <https://doi.org/10.1021/ie500345z>.
- [109] A. Wyczesany, Modeling of simultaneous chemical and phase equilibria in esterification of acetic acid with ethanol in high-pressure carbon dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2007). <https://doi.org/10.1021/ie070260q>.
- [110] M. Sales-Cruz, R. Lobo-Oehmichen, T. López-Arenas, V. Rodríguez-López, T. Viveros-García, E.S. Pérez-Cisneros, Determination of reactive critical points of kinetically controlled reacting mixtures, *Chem. Eng. J.* 189–190 (2012) 303–313. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.019>.
- [111] A. Reichl, U. Daiminger, A. Schmidt, M. Davies, U. Hoffmann, C. Brinkmeier, C. Reder, W. Marquardt, A non-recycle flow still for the experimental determination of vapor- liquid equilibria in reactive systems, *Fluid Phase Equilib.* 153 (1998) 113–134. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(98\)00409-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(98)00409-9).
- [112] N. Calvar, A. Domínguez, J. Tojo, Vapor-liquid equilibria for the quaternary reactive system ethyl acetate + ethanol + water + acetic acid and some of the constituent binary systems at 101.3 kPa, *Fluid Phase Equilib.* 235 (2005) 215–222. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.07.010>.
- [113] A. Jónasson, O. Persson, P. Rasmussen, G.S. Soave, Vapor-liquid equilibria of systems containing acetic acid and gaseous components. Measurements and calculations by a cubic equation of state, *Fluid Phase Equilib.* 152 (1998) 67–94. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(98\)00397-5](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(98)00397-5).
- [114] L. MERTL, LIQUID-VAPOUR EQUILIBRIUM., *Collect. Czech. Chem. Commun.* 37 (1972) 366–374. <http://cccc.uochb.cas.cz/37/2/0366/>.
- [115] K. Suzuki, H. Sue, M. Itou, R.L. Smith, H. Inomata, K. Arai, S. Saito, Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary Systems at High Pressures: Carbon Dioxide-Methanol, Carbon Dioxide-Ethanol, Carbon Dioxide-1-Propanol, Methane-Ethanol, Methane-1-Propanol, Ethane-Ethanol, and Ethane-1-Propanol Systems, *J. Chem. Eng. Data.* 35 (1990) 63–66. <https://doi.org/10.1021/je00059a020>.
- [116] M. Kato, H. Konishi, M. Hirata, New Apparatus for Isobaric Dew and Bubble Point Method Methanol-Water, Ethyl Acetate-Ethanol, Water-1-Butanol, and Ethyl Acetate-Water Systems, *J. Chem. Eng. Data.* 15 (1970) 435–439. <https://doi.org/10.1021/je60046a021>.
- [117] Z. Wagner, J. Pavlíček, Vapour-liquid equilibrium in the carbon dioxide-ethyl acetate system at high pressure, *Fluid Phase Equilib.* 97 (1994) 119–126. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(94\)85010-0](https://doi.org/10.1016/0378-3812(94)85010-0).
- [118] S. Takenouchi, G.C. Kennedy, The binary system H₂O-CO₂ at high temperatures and pressures, *Am. J. Sci.* 262 (1964) 1055–1074. <https://doi.org/10.2475/ajs.262.9.1055>.
- [119] G.A. Olah, A. Goeppert, G.K.S. Prakash, Chemical Recycling of Carbon Dioxide

- to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons, *J. Org. Chem.* 74 (2009) 487–498. <https://doi.org/10.1021/jo801260f>.
- [120] G.A. Olah, Beyond oil and gas: The methanol economy, *Angew. Chemie - Int. Ed.* (2005). <https://doi.org/10.1002/anie.200462121>.
- [121] G.A. Olah, G.K.S. Prakash, A. Goepfert, Anthropogenic Chemical Carbon Cycle for a Sustainable Future, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 12881–12898. <https://doi.org/10.1021/ja202642y>.
- [122] X. Zhang, L. Zhong, Q. Guo, H. Fan, H. Zheng, K. Xie, Influence of the calcination on the activity and stability of the Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst in liquid phase methanol synthesis, *Fuel*. 89 (2010) 1348–1352. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.06.011>.
- [123] A.A. Hassan, H.A. Alhameedi, J.D. Smith, Using ethanol for continuous biodiesel production with trace catalyst and CO₂ co-solvent, *Fuel Process. Technol.* 203 (2020) 106377.
- [124] K.G. Joback, R.C. Reid, Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions, *Chem. Eng. Commun.* (1987). <https://doi.org/10.1080/00986448708960487>.
- [125] 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>.
- [126] M. Cismondi, Phase Envelopes for Reservoir Fluids with Asphaltene Onset Lines: An Integral Computation Strategy for Complex Combinations of Two- and Three-Phase Behaviors, *Energy and Fuels*. 32 (2018) 2742–2748. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02790>.
- [127] G. Venkatarathnam, Density marching method for calculating phase envelopes. 2. Three-phase envelopes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 12122–12128. <https://doi.org/10.1021/ie501838y>.
- [128] R.P. Stateva, W.A. Wakeham, Phase Equilibrium Calculations for Chemically Reacting Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 5474–5482. <https://doi.org/10.1021/ie9702643>.
- [129] C. Tsanas, E.H. Stenby, W. Yan, Calculation of Multiphase Chemical Equilibrium by the Modified RAND Method, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02714>.
- [130] K. Pankaj, C. Krishnan, J.R. Elliott, J.M. Berty, Binary and multicomponent vapor-liquid equilibria of synthesis gas components, methanol and water with tetra ethylene glycol dimethyl ether (tetraglyme), *Chem. Eng. Commun.* 102 (1991) 35–46. <https://doi.org/10.1080/00986449108910847>.
- [131] S.B. Rodriguez-Reartes, *Equilibrio Entre Fases Solidas Y Fluidas En Mezclas Asimetricas*, Universidad Nacional del Sur, 2010.
- [132] A.F. Porras Giraldo, S.B. Rodriguez-Reartes, M.S. Zabaloy, A solid solution modeling approach somehow analogous to the EoS approach for fluids:

- Application to equilibria involving fluid phases and solid solutions, *Fluid Phase Equilib.* 547 (2021) 113174. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.113174>.
- [133] H.A. Duarte-Garza, J.C. Holste, K.R. Hall, K.N. Marsh, B.E. Gammon, Isochoric pVT and Phase Equilibrium Measurements for Carbon Dioxide + Nitrogen, *J. Chem. Eng. Data.* (1995). <https://doi.org/10.1021/je00019a038>.
- [134] P.P. Urone, R. Hinrichs, *Thermal Expansion of Solids and Liquids*, (2012). <https://philschatz.com/physics-book/contents/m42215.html>.
- [135] M. Hirata, S. Suda, Equilibrium Measurements by the Vapor-Liquid Flow Method, *Bull. Japan Pet. Inst.* 10 (1968) 20–27. <https://doi.org/10.1627/jpi1959.10.20>.