

# 4

## **Cálculo de equilibrio entre fases**

## 4.1 Introducción

Este capítulo describirá los métodos utilizados en los distintos tipos de cálculo de equilibrio entre fases que fueron necesarios para la realización de esta tesis, es decir aquellos métodos que permiten utilizar un modelo matemático como una ecuación de estado para predecir (con mayor o menor grado de aproximación) todo lo que se ha visto en el capítulo 2 como observaciones experimentales. Lo relativo al cálculo de diagramas globales será tratado aparte, en el capítulo 5.

Si bien se tratarán algunos cálculos que involucran componentes puros, como la base del cálculo de constantes críticas a partir de parámetros (y la situación inversa) o el cálculo de presiones de vapor, este capítulo será dedicado mayormente a mezclas en general y binarias en particular. Se aprovecharán los criterios de plano tangente de Michelsen para distinguir y explicar distintos tipos de cálculo. Antes que nada, es necesario destacar claramente la importancia de la energía de Helmholtz como pilar de todo cálculo de equilibrio entre fases con ecuaciones de estado.

## 4.2 Ecuaciones de estado como modelos de la energía residual de Helmholtz

El equilibrio entre fases se alcanza cuando el potencial químico de cada especie presente en el sistema es el mismo en todas las fases que lo componen. Usualmente en ingeniería y en particular empleando ecuaciones de estado se utiliza la fugacidad (en lugar del potencial químico) por razones de equivalencia y practicidad. El coeficiente de fugacidad puede expresarse utilizando derivadas de cualquiera de las cuatro funciones termodinámicas para la energía  $U$ ,  $H$ ,  $A$  o  $G$  y al estar definido en función de propiedades residuales a  $T$  y  $P$  constantes, la energía libre de Gibbs  $G$  es la que permite el cálculo más directo.

Sin embargo, las primeras ecuaciones de estado (las cúbicas, ver capítulo 6) fueron presentadas como relaciones entre las variables termodinámicas presión, volumen y temperatura ( $P$ ,  $V$  y  $T$ ). Mas aún, todas ellas tomaron la forma de expresiones explícitas para el cálculo de  $P$  en función de  $V$  y  $T$ . Esto se debió en parte a la discontinuidad del volumen  $V$  en la transición líquido-vapor de los fluidos, lo que lo elimina como posible función de  $P$  y  $T$ . En cuanto a porqué se impuso la presión por sobre la temperatura como función explícita, es de suponer que se debió a los mejores resultados obtenidos y esto podemos explicarlo por el hecho de que las fuerzas que determinan el comportamiento termodinámico de un fluido son básicamente energéticas y repulsivas, pudiéndose estas cuantificarse a través de parámetros que adimensionalicen a la temperatura y al volumen respectivamente. Porqué? Porque la repulsión depende directamente del volumen libre entre las moléculas y porque como muestra la termodinámica estadística mayor temperatura implica mayor energía cinética de las moléculas para vencer la atracción entre ellas.

Siendo entonces  $T$  y  $V$  las variables independientes “naturales”, es la energía residual de Helmholtz (y no  $U$ ,  $H$  o  $G$ ) la que debe modelarse para, junto a las relaciones que provee la termodinámica clásica, poder calcular cualquier propiedad termodinámica para condiciones dadas de  $T$  y  $V$ . Por esta razón entenderemos de aquí en más a toda ecuación de estado como un modelo de la energía residual de Helmholtz<sup>1</sup> para fluidos en función de  $T$ ,  $V$ , el vector de números de moles  $n$  y los vectores de parámetros que caracterizan tanto a los compuestos puros como a las interacciones entre los mismos:

<sup>1</sup> Esta función se define según la comparación entre fluido real y gas ideal a  $T$  y  $v$  dados. El hecho de que el coeficiente de fugacidad esté definido en función de una residualidad a  $T$  y  $P$  no representa obstáculo alguno si se añaden los términos correctores en cada caso (ver Michelsen y Mollerup, 2004).

$$\frac{A^r}{RT} = F^{EOS}(a, b, \dots, k, l, \dots, n, T, V) \quad (4.1)$$

La presión, por ejemplo, se obtiene a partir de la derivada con el volumen:

$$P = \frac{n_T RT}{V} - \left( \frac{\partial A^r}{\partial V} \right)_{n, T} \quad (4.2)$$

Por lo tanto, la expresión para  $A^r$  correspondiente a una EOS conocida por su expresión para la presión se obtiene por integración. Por otro lado, la Ecuación 4.2 permite, por iteración numérica, conocer qué volumen dará una presión determinada a una temperatura especificada. Esto nos permite luego calcular las propiedades de un sistema a P y T dadas, el caso más frecuente en Ingeniería.

Para mayores detalles y tablas completas con las relaciones entre funciones termodinámicas y derivadas de  $A^r$  con  $T$ ,  $V$  y composición remitimos al libro de Michelsen y Mollerup (2004) o los artículos previos correspondientes (Michelsen y Mollerup, 1986, Mollerup y Michelsen, 1992).

### 4.3 Compuestos puros

#### 4.3.1 Relación entre constantes críticas y parámetros

El factor de compresibilidad de una EOS puede expresarse en variables adimensionales de la siguiente forma:

$$Z = \frac{P(a, b, c, \dots, v, T)v}{RT} = F_1(c, \dots, \eta, \tau) \quad (4.3)$$

donde la definición de  $\eta$  involucra a  $v$  y  $b$  y la de  $\tau$  incluye  $T$  y  $a$ . En este contexto general  $b$  y  $a$  son respectivamente cualquier par de parámetros de tamaño y energía cohesiva en una EOS, por ejemplo  $\sigma$  y  $\varepsilon/k$  en la PC-SAFT (ver capítulo 6). Si la EOS presenta más de dos parámetros de compuesto puro,  $c$  denota el tercer parámetro, que en PC-SAFT equivale a  $m$ ,  $d$  el cuarto, etc<sup>2</sup>. A estos parámetros adimensionales, a los que puede asignarse o no un significado físico, los denominamos parámetros estructurales porque, como se verá, definen el factor de compresibilidad crítico  $Z_c$  y la estructura de la ecuación de estado de dos parámetros (2P-EOS) o modelo de estados correspondientes que será asignado para cada compuesto. Si tales parámetros no existen o adoptan valores universales para todos los compuestos, decimos que la EOS es de dos parámetros, como en los casos más difundidos de la SRK (Soave, 1972) o la PR (Peng y Robinson, 1976)<sup>3</sup>. Siempre es posible entonces expresar el factor de compresibilidad de una EOS en esta forma adimensional, donde  $\eta$  y  $\tau$  representan generalmente volumen y temperatura, reducidos por los parámetros de tamaño y energéticos respectivamente. En consecuencia, las condiciones críticas del componente puro pueden expresarse como:

<sup>2</sup> Sólo consideramos aquí los parámetros que definen la dependencia con el volumen. Otros parámetros, por ejemplo los que expresan la dependencia de  $a$  con la temperatura, no son tenidos en cuenta.

<sup>3</sup> Si bien este capítulo no requiere precisiones ni conocimientos sobre ecuaciones de estado, estos comentarios son necesarios para ilustrar claramente la generalidad de las ecuaciones 4.1 y 4.3.

$$\frac{v^2}{RT} \frac{\partial P(a,b,c,\dots,v,T)}{\partial v} = F_2(c,\dots,\eta,\tau) = 0 \quad (4.4)$$

$$\frac{v^3}{RT} \frac{\partial^2 P(a,b,c,\dots,v,T)}{\partial v^2} = F_3(c,\dots,\eta,\tau) = 0 \quad (4.5)$$

Puede verse que para una 2P-EOS la solución a las Ecuaciones 4.4 y 4.5 será única, volviendo a  $\eta_c$  y  $\tau_c$  constantes universales del modelo. Esta es la razón por la cual, al introducir  $\eta_c$  y  $\tau_c$  en la ecuación 4.3,  $Z_c$  resulta ser una constante característica para cada 2P-EoS, por ejemplo 3/8 para la vdW EOS (van der Waals, 1873) o 1/3 para la RK EoS (Redlich y Kwong, 1949).

En una 3P-EOS, sin embargo, hay un valor diferente de  $Z_c$  correspondiendo a cada valor del tercer parámetro. Lo mismo es cierto si en lugar de  $c$  especificamos una de las variables adimensionales  $\eta$  o  $\tau$  en el punto crítico. No obstante, eso no es aplicable a  $a$  y  $b$ , como puede deducirse de las ecuaciones 4.3 a 4.5, ya que un dado valor de  $b$  corresponderá a distintos  $\eta$  dependiendo del volumen molar y lo mismo es aplicable a  $a$  en relación con  $T$  y  $\tau$ . Por lo tanto, el factor de compresibilidad crítica calculado por una EOS de tres parámetros depende exclusivamente del tercer parámetro, independientemente de los valores de los parámetros de tamaño y energético<sup>4</sup>. Expresado de otra forma y considerando el uso práctico que puede hacerse de ello, dado que  $Z_c$  es una función de  $c$ ,  $\eta_c$  y  $\tau_c$ , y estos dos últimos son a la vez funciones de  $c$ ,  $Z_c$  depende solo de  $c$  (y  $d$  en una 4P-EOS, etc.)

Por otro lado, teniendo los valores de  $\eta_c$  y  $\tau_c$  las constantes críticas  $T_c$ ,  $V_c$  y  $P_c$  predichas por el modelo pueden calcularse en forma explícita a partir de valores dados para los parámetros  $a$  y  $b$ . Alternativamente, a partir de valores experimentales (o no) de constantes críticas, podemos calcular los parámetros que las predicen. En el capítulo 6 se ofrecen las definiciones de  $\eta$  y  $\tau$  para cada EOS en particular, con las que estos cálculos pueden realizarse.

### 4.3.2 Cálculo de curvas de presión de vapor

El líquido y el vapor saturados de un componente puro están en equilibrio a una temperatura subcrítica dada cuando tanto la presión como el coeficiente de fugacidad alcanzan el mismo valor en ambas fases. Esto lleva a plantear las siguientes ecuaciones:

$$P^L(T, V^L) - P^V(T, V^V) = 0 \quad (4.6)$$

$$\ln \phi^L(T, V^L) - \ln \phi^V(T, V^V) = 0 \quad (4.7)$$

En los métodos de cálculo más clásicos se parte de un valor inicial de presión y se calculan numéricamente los volúmenes de ambas fases  $V^L$  y  $V^V$  que dan tal valor a la temperatura especificada. Con estos volúmenes se calculan los coeficientes de fugacidad  $\phi^L$  y  $\phi^V$ , y a partir de la diferencia entre los mismos se modifica la presión,

<sup>4</sup> Esto explica también por qué el volumen crítico calculado es independiente de  $a$  y la temperatura crítica calculada es independiente de  $b$  (cuando este no está incluido en la definición de  $\tau$ ). Esto es válido para toda 3P-EOS –y por lo tanto también para 2P-EOS– y puede verse ejemplificado en las expresiones dadas en el capítulo 6 para distintos modelos.

repetiendo el ciclo hasta convergencia. En esta sección, en cambio, describiremos un uso más directo y eficiente de las ecuaciones de estado, tomando no a la presión sino a los volúmenes como variables independientes. Para una mayor generalidad consideramos también a la temperatura como variable independiente, agregando al sistema una ecuación de especificación<sup>5</sup>:

$$g(T, V^L, V^V) = X_S - S = 0 \quad (4.8)$$

donde  $X_S$  representa una de las variables  $\ln T$ ,  $\ln V^L$  o  $\ln V^V$  y  $S$  el valor especificado para esa variable en el punto a calcular<sup>6</sup>. El set de ecuaciones es entonces

$$F = \begin{pmatrix} P^L(T, V^L) - P^V(T, V^V) \\ \ln \phi^L(T, V^L) - \ln \phi^V(T, V^V) \\ X_S - S \end{pmatrix} = 0 \quad (4.9)$$

que resolvemos iterativamente por el método de Newton multidimensional:

$$J \begin{pmatrix} \Delta \ln T \\ \Delta \ln V^L \\ \Delta \ln V^V \end{pmatrix} + F = 0 \quad (4.10)$$

La evaluación del Jacobiano requiere las derivadas de la presión y el logaritmo del coeficiente de fugacidad con respecto a la temperatura y el volumen en cada fase. Estas se obtienen analíticamente a partir de una EOS como derivadas de la energía de Helmholtz (Michelsen y Mollerup, 2004).

Cuando la solución ha convergido, dentro de cierta tolerancia numérica especificada, podemos calcular el vector de sensibilidades  $dX/dS$  resolviendo el siguiente sistema:

$$J \begin{pmatrix} d \ln T / dS \\ d \ln V^L / dS \\ d \ln V^V / dS \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} = 0 \quad (4.11)$$

Este vector de sensibilidades se utiliza para obtener una estimación inicial del vector solución para el siguiente punto:

$$X_{N+1} = X_N + \left( \frac{dX}{dS} \right) \Delta S \quad (4.12)$$

Adicionalmente, también puede determinarse qué variable especificar a partir de su elemento de mayor valor absoluto. Esto no es importante para curvas de presión de vapor debido a su comportamiento universal y simple: la especificación de  $\ln V^V$  para todos los puntos, o lo que es más frecuente de  $\ln T$ , es suficiente. Sin embargo, la elección de  $X_S$  es fundamental en líneas críticas como veremos en el capítulo 5.

<sup>5</sup> Este método es análogo al propuesto por Michelsen (1980) para el cálculo de envolventes de fases, y que también adaptamos en el capítulo 5 al cálculo de líneas críticas y líneas trifásicas LLV.

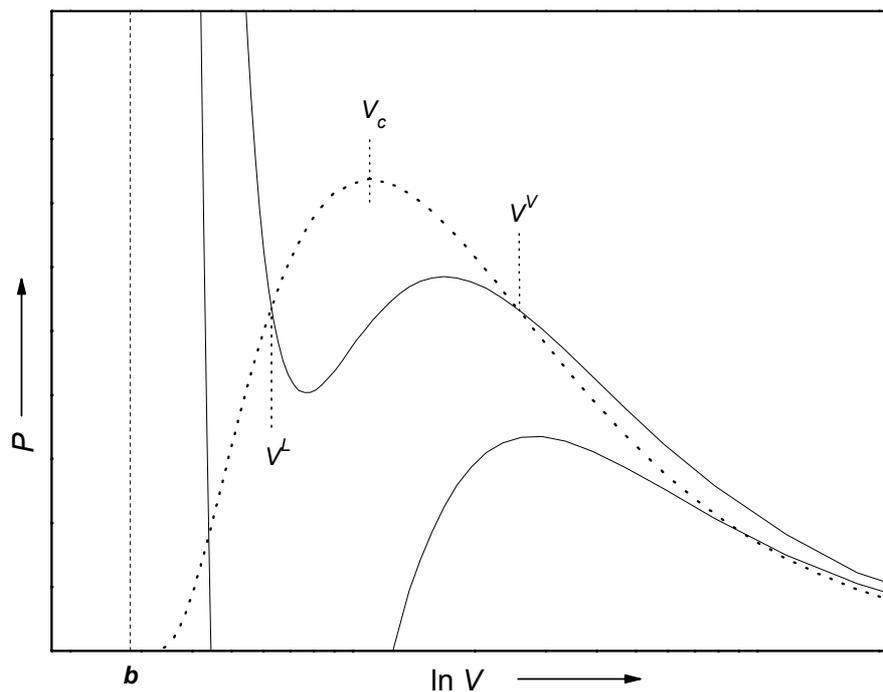
<sup>6</sup> Para un mejor comportamiento numérico, especialmente de  $V^V$  a bajas temperaturas, utilizamos los logaritmos como variables independientes.

En la implementación computacional del método es recomendable ajustar el paso  $\Delta S$  según el número de iteraciones requerido en el último punto, disminuyéndolo si hicieron falta más iteraciones que las deseables (por ejemplo cuatro) y aumentándolo en caso contrario, hasta un máximo  $\Delta S$  permitido.

Tanto para el cálculo de un solo punto como de una curva que parta desde baja temperatura, necesitamos valores iniciales para  $V^L$  y  $V^V$  a una temperatura dada. En el ejemplo de la Figura 4.1 se muestra el comportamiento de las tres raíces para dos isotermas y la campana de saturación, que representa las soluciones a  $V^L$  y  $V^V$  en todo el rango de temperaturas subcríticas, confluyendo ambas ramas a  $V_c$ . Pueden usarse las expresiones sugeridas por Michelsen y Mollerup (2004) para valores iniciales:

$$\frac{V^L}{n} = \frac{2+T/T_c}{2} b; \quad \frac{V^V}{n} = \frac{RT}{P_{ini}} \text{ (gas ideal)} \quad (4.13)$$

donde el valor inicial de la presión  $P_{ini}$  para calcular una estimación de  $V^V$  puede ser una fracción del máximo de presión dentro de la campana a esa temperatura. Para eliminar esta necesidad de valores iniciales y al mismo tiempo robustecer el cálculo, recomendamos partir desde el punto crítico, especificando  $V^V = 1.05 V_c$  para el primer punto, con  $V^L = 0.95 V_c$  y  $T = T_c$  como valores iniciales. Estos valores de  $T_c$  y  $V_c$  deben ser por supuesto coherentes con los parámetros de componente puro, según fue explicado en la sección 4.3.1.



**Figura 4.1** Comportamiento de las isotermas subcríticas calculadas con ecuaciones de estado

#### 4.4 Equilibrio entre fases en mezclas y el criterio del plano tangente

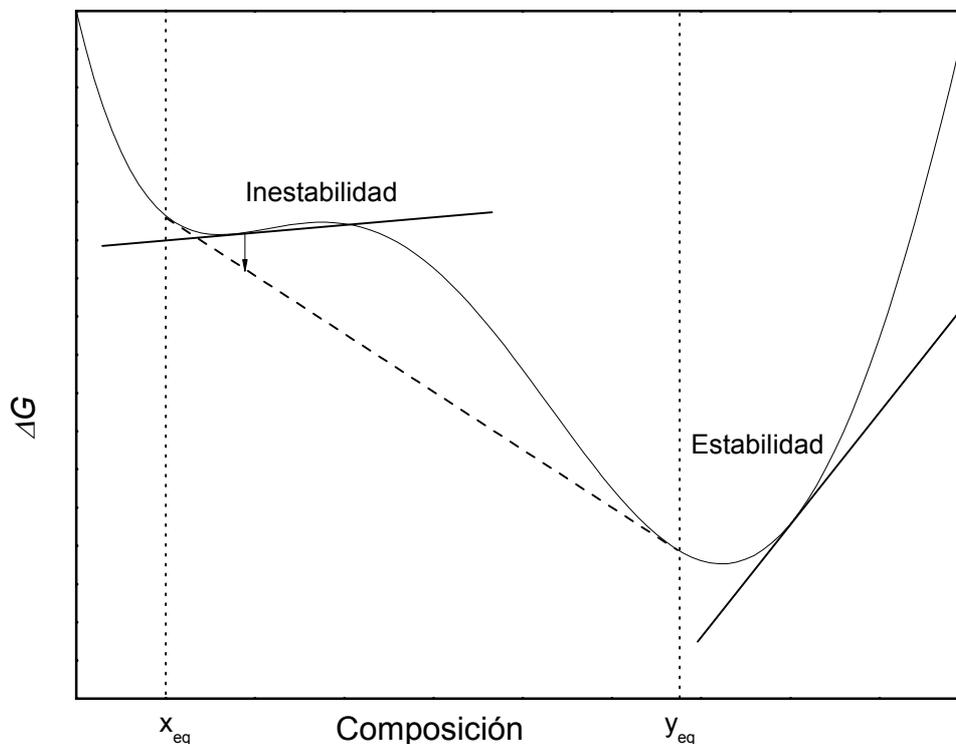
Dada una mezcla de composición conocida: ¿de qué manera predice una ecuación de estado si la misma será estable en cada condición de presión y temperatura, o si por el contrario se separará en dos o más fases y cuáles serán estas?

A cuestiones como ésta responderemos en la presente sección, que en esencia consta de un resumen de los aspectos más importantes tratados en los capítulos 7 y 8 del libro de Michelsen y Mollerup (2004), a los que remitimos por mayores detalles y demostraciones que no serán incluidas aquí.

A temperatura y presión constantes una mezcla de composición  $z$  será estable termodinámicamente sólo si se encuentra en su estado o configuración de menor energía de Gibbs posible para tales condiciones. Por lo tanto, ninguna separación posible de una cantidad infinitesimal de una fase de composición  $w$  podrá disminuir aun mas la energía libre del sistema. Esto puede expresarse matemáticamente en lo que se conoce como la condición del plano tangente de Gibbs

$$dG = dn \sum_{i=1}^{MC} w_i (\mu_i(w) - \mu_i(z)) \geq 0 \quad (\text{para toda composición } w) \quad (4.14)$$

justamente porque esta sumatoria representa, a cualquier composición  $w$ , la diferencia entre la energía libre del sistema y el plano que en la composición  $z$  que se evalúa es tangente a la curva. Esto puede ilustrarse claramente para el caso de sistemas binarios como vemos en la Figura 4.2, donde se grafica el  $\Delta G$  de mezclado en función de la composición a  $T$  y  $P$  constantes. Aquellas composiciones cuya recta tangente queda por debajo de la curva en todo el rango de composición son estables, mientras que una tangente que corta a la curva  $\Delta G$  en otra composición indica inestabilidad y separación de fases. Esto último ocurre para composiciones comprendidas entre  $x_{eq}$  e  $y_{eq}$  mientras que las composiciones fuera de este rango corresponden a una fase estable como se observa en el ejemplo. Ambas fases en equilibrio, entre las que se dividirá toda mezcla de composición intermedia alcanzando un mínimo de energía, poseen la misma tangente. Esto se relaciona a idénticos potenciales químicos  $\mu_i$  en ambas fases para cada componente (condición necesaria de equilibrio).



**Figura 4.2** Ilustración gráfica de la condición de plano tangente en un sistema binario a T y P

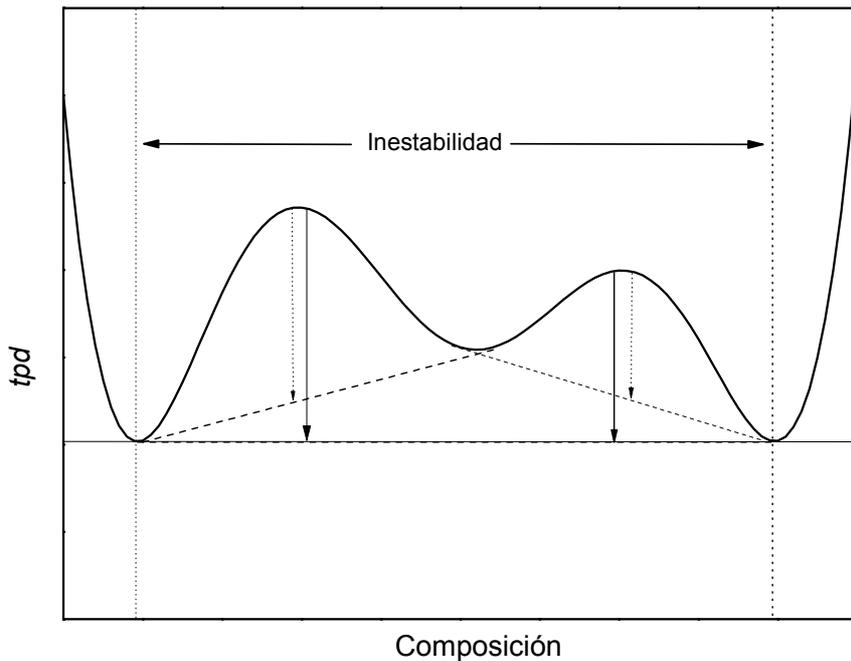
Los coeficientes de fugacidad son variables mas apropiadas que los potenciales químicos para el uso de ecuaciones de estado en el cálculo de equilibrio entre fases. En consecuencia se define la distancia de plano tangente reducida a partir de la transformación de la sumatoria en la ecuación 4.14:

$$tpd(w) = \frac{TPD(w)}{RT} = \sum_{i=1}^{NC} w_i (\ln w_i + \ln \hat{\phi}_i(w) - d_i) ; \quad d_i = \ln z_i + \ln \hat{\phi}_i(z) \quad (4.15)$$

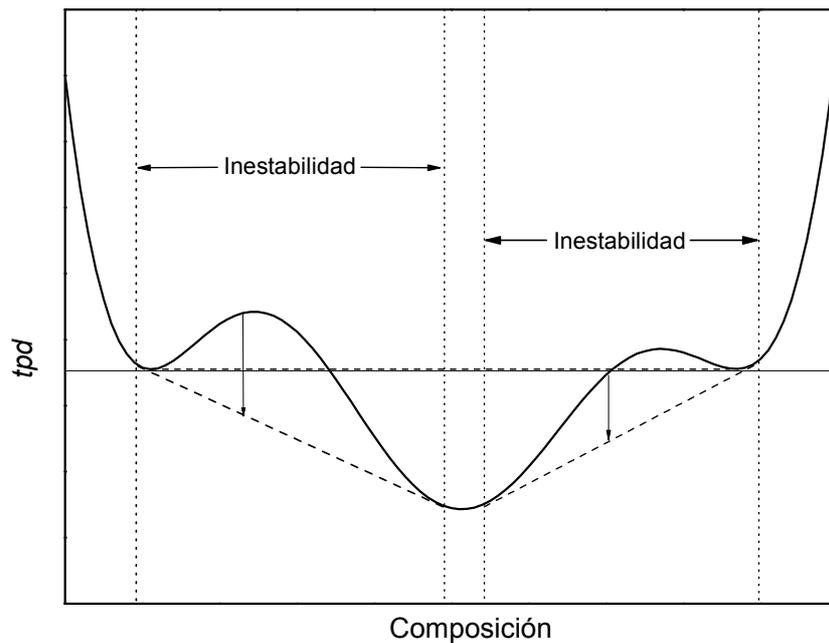
En este caso la condición para que dos fases posean la misma tangente resulta la conocida expresión para el equilibrio entre fases:

$$x_i^\alpha \hat{\phi}_i^\alpha(T, P, x^\alpha) = x_i^\beta \hat{\phi}_i^\beta(T, P, x^\beta) = x_i^\gamma \hat{\phi}_i^\gamma(T, P, x^\gamma) = \dots \quad i = 1:NC \quad (4.16)$$

donde  $\alpha, \beta, \gamma$ , etc. denotan las distintas fases presentes. Decimos que esta condición es necesaria pero no suficiente para el equilibrio entre fases ya que otro mínimo de la función  $tpd$  podría existir por debajo de la tangente común a las fases consideradas, lo que volvería inestable a tal “equilibrio” debido a que el sistema aún puede disminuir su energía total por medio de una nueva configuración de fases. Esto se ejemplifica en la Figura 4.3 donde dos diferentes situaciones de aparente equilibrio son en realidad inestables. Este cálculo de falsos equilibrios puede producirse cuando no se realiza un análisis de estabilidad, incluso en sistemas binarios en la región próxima a un punto de equilibrio de tres fases (LLV si consideramos solo fases fluidas). Respecto al ejemplo de la Figura 4.3, si cambiamos la temperatura y/o la presión en la dirección apropiada veremos que el mínimo local intermedio disminuye hasta tocar la tangente de equilibrio, lo que corresponde a un punto de equilibrio trifásico. Si cambiamos aún mas las condiciones de T y P pasaremos a la situación que muestra la Figura 4.4 donde de los tres pares de fases en aparente equilibrio sólo uno es inestable. En este caso hay dos rangos de inestabilidad, con sus respectivas fases en que se separará la alimentación. Esta transición (de la Figura 4.3 a la 4.4) es característica de diagramas Pxy con un punto LLV, como el de la Figura 2.15 a la temperatura  $T_3$ .



**Figura 4.3** Un ejemplo en que cumpliéndose la condición necesaria para tres pares de fases sólo uno, el de menor energía, corresponde al equilibrio.



**Figura 4.4** Por un leve cambio de condiciones a partir de la Figura 4.3 se atraviesa el equilibrio de tres fases para llegar a dos regiones distintas de inmiscibilidad.

#### 4.4.1 Análisis de estabilidad

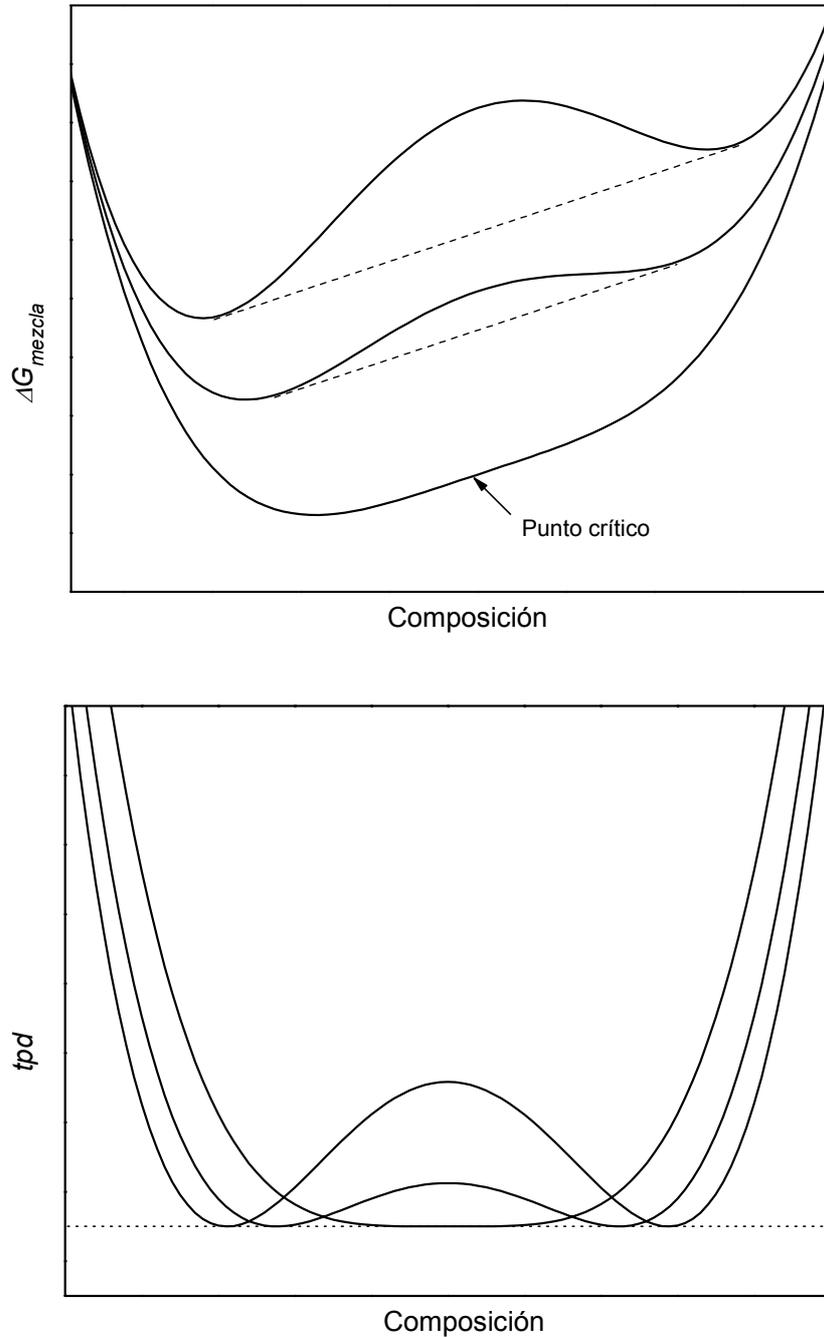
Toda solución a la condición de iso-fugacidad (Ecuación 4.16) debe en principio ser sometida a un test de estabilidad para comprobar si efectivamente corresponde a una distribución de fases en equilibrio. Este test de estabilidad consiste en encontrar todos los mínimos locales de la función  $tpd$  con respecto al plano tangente o distribución de fases analizada: si existe un mínimo negativo, el mismo indica que el conjunto de fases propuestas no es estable e indica un valor inicial apropiado para la composición de la nueva fase que debe tenerse en cuenta. Para mayores detalles respecto de la estrategia general en cálculo de flashes multifásicos recomendamos el capítulo 10 de Michelsen y Mollerup (2004). Aquí solo diremos que la localización de los mínimos locales de la función  $tpd$  requiere encontrar aquellas composiciones  $W$  que cumplen la siguiente condición:

$$\ln W_i + \ln \hat{\phi}_i(W) - d_i = 0 \quad i = 1:NC \quad (4.17)$$

#### 4.4.2 Puntos críticos

Si a partir de un equilibrio entre dos fases como el de la Figura 4.2 nos movemos en el espacio T-P en dirección de miscibilidad creciente observaremos que ambas fases se van acercando en composición hasta eventualmente coincidir en un punto crítico. Esto se ilustra esquemáticamente en la Figura 4.5 para las curvas  $\Delta G$  y  $tpd$  (con respecto a las fases en equilibrio), que podrían corresponder a una dada temperatura y tres presiones, o la situación inversa. Cada mínimo en las curvas  $tpd$  puede aproximarse con funciones cuadráticas de la distancia a la composición de equilibrio. En el punto crítico, donde ambos mínimos se vuelven uno solo sobre una superficie mucho más aplanada, la dependencia de la curva es con la cuarta potencia:

$$tpd(x) \cong K s^4 \quad ; \quad s = x - z \quad (4.18)$$



**Figura 4.5** Curvas de  $\Delta G$  de mezclado y  $tpd$  en condiciones de punto crítico y próximas al mismo.

Por lo tanto, visto en un gráfico de la función  $tpd$  a presión y temperatura constantes, y dado que por definición la distancia de plano tangente y su primer derivada son cero en  $s = 0$ , un punto crítico estará caracterizado por la nulidad de la segunda y tercera derivadas de la función con respecto a la composición. Condiciones equivalentes son obtenidas para sistemas ternarios y multicomponentes (capítulo 8 de Michelsen y Mollerup, 2004). Sin embargo, en el método desarrollado en el capítulo 5 de esta tesis para el cálculo de puntos críticos se utilizan la composición, temperatura y volumen como variables independientes por razones que allí se explican.

#### 4.5 Construcción de diagramas $P_{xy}$ y $T_{xy}$

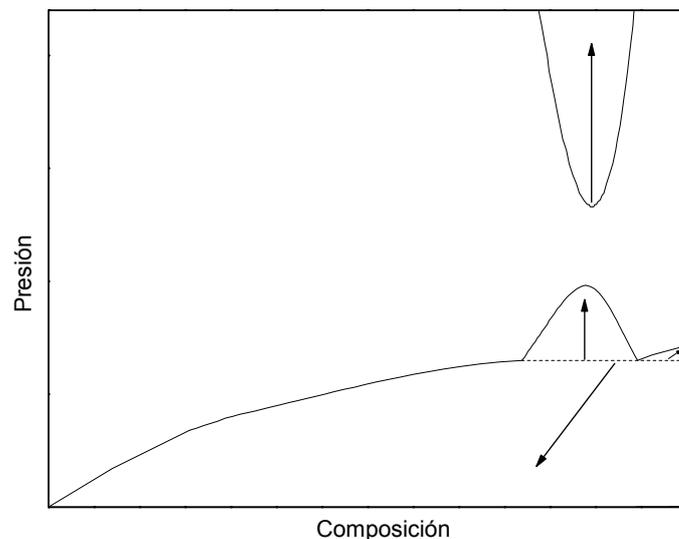
Hay distintos tipos de cálculo de equilibrio entre fases que requieren encontrar las composiciones de dos fases en equilibrio:

- Flash bifásico (generalmente especificando  $P$  y  $T$ )
- Diagrama de envolvente de fases (isopleta, composición constante)
- Diagrama  $P_{xy}$  (isoterma, temperatura constante)
- Diagrama  $T_{xy}$  (isobara, presión constante)

Los dos primeros son abordados en el libro de Michelsen y Mollerup (2004, capítulos 9 y 11 respectivamente), no así la construcción de diagramas  $P_{xy}$  o  $T_{xy}$  para sistemas binarios, que son justamente los de mayor interés en esta tesis y que trataremos específicamente en la presente sección. En nuestra implementación integramos la generación de estos diagramas como una etapa posterior al cálculo del diagrama global de fases (tratado en el capítulo 5), por lo que se elimina el requerimiento de un análisis de estabilidad. Una vez encontrada la solución a la condición de iso-fugacidad, la búsqueda de otros mínimos de la función  $tpd$  a la que aludimos en la sección 4.4.1 no es necesaria ya que conociendo de antemano el diagrama global de fases sabemos con precisión cuáles son los límites de cada región estable de equilibrio bifásico. La implementación computacional de este enfoque integrado requiere una automatización de las siguientes etapas:

- Lectura del diagrama global de fases e identificación del tipo.
- Detección y almacenamiento de mínimos y máximos de temperatura o presión en líneas críticas, además de las coordenadas de critical-end-points.
- Determinación de la presión (o temperatura) en que cada línea es intersectada a la temperatura (o presión) indicada.
- Deducción, a partir de los puntos obtenidos, de cuantas y cuáles zonas habrá.
- Cálculo de cada zona identificada.

De esta manera, por ejemplo, si a una temperatura especificada hay un punto LLV, dos presiones de vapor y dos puntos críticos, el diagrama  $P_{xy}$  correspondiente será del tipo de la Figura 4.6 y se procede al cálculo de cada una de las cuatro regiones bifásicas a partir de estos límites y –en este caso- de una presión máxima preespecificada. A continuación tratamos el cálculo punto a punto de una región dada.



**Figura 4.6** Cálculo de las distintas regiones de un diagrama  $P_{xy}$  a partir de los puntos provistos por el diagrama global de fases.

Definiendo a  $x$  e  $y$  como las composiciones en fracción molar de las fases mas ricas en los componentes 2 y 1 respectivamente, independientemente de que la región sea de naturaleza LV o LL, elegimos las siguientes variables y ecuaciones para el cálculo de cada punto en una región Pxy:

$$X = \begin{bmatrix} \ln x_1 \\ \ln y_2 \\ \ln v_x \\ \ln v_y \end{bmatrix} ; \quad F = \begin{bmatrix} \ln P_x - \ln P_y \\ \ln \hat{f}_1^x - \ln \hat{f}_1^y \\ \ln \hat{f}_2^x - \ln \hat{f}_2^y \\ g(X) - S \end{bmatrix} = 0 \quad (4.19)$$

donde para el volumen, la presión y la fugacidad  $x$  o  $y$  indican la fase.

La función de especificación  $g(X)$  será por defecto la presión de cualquiera de las fases, a excepción de las proximidades a una presión de vapor o –especialmente– un punto crítico, en que la separación  $y_l - x_l$  resulta mas conveniente.

Para este sistema de ecuaciones implementamos un método de Newton multidimensional, análogo al descrito en la sección 4.3.2 para curvas de presión de vapor. Cuando uno de los límites de la región coincide con un punto LLV, como ocurre en tres de las cuatro zonas de la Figura 4.6, elegimos partir de este punto donde contamos con una solución inicial y para el que podemos calcular las sensitividades ( $dX/dS$ ) y así generar una buena estimación para el segundo punto.

#### 4.6 Cálculo de equilibrios sólido-fluido

Los cálculos de equilibrio en que además de fases fluidas se consideran los sólidos puros, por ejemplo regiones Pxy como aquellas de la Figura 2.15 en que una de las fases es un sólido, pueden implementarse de manera similar a lo que hemos visto para cuando ambas fases son fluidas. Sólo se requiere, adicionalmente a la ecuación de estado para fases fluidas, un modelo o procedimiento para calcular la fugacidad del sólido en cuestión. El mismo puede basarse en calcular una fugacidad de sólido por transformación a partir de una fase líquida o vapor, a una presión de referencia, y luego corregirla con el factor de Poynting (Prausnitz et al., 1999).

$$f_i^s(T, P) = f_i^s(T, P^*) \exp\left[\frac{v_i^s(P - P^*)}{RT}\right] \quad (4.20)$$

Para que el enfoque sea coherente con el uso de ecuaciones de estado, y dado que usualmente estas predicen mejor el comportamiento de la fase vapor que el del líquido, definimos a  $P^*$  como la presión de saturación calculada por la ecuación de estado a la temperatura  $T$ , lo que nos provee la fugacidad del líquido –igual a la del vapor– en esas condiciones. La relación con la fugacidad de sólido podemos calcularla como indican Michelsen y Mollerup (2004) o Prausnitz et al. (1999) a partir del calor de fusión, la diferencia de capacidades caloríficas entre sólido y líquido y la temperatura de fusión. Obtenemos así la expresión final

$$f_i^s(T, P) = f_i^{sat}(T, EOS) \exp\left[\frac{\Delta H_{fus}(1 - T_{fus}/T)}{RT_{fus}} + \frac{\Delta C_P}{R} \left(\frac{T_{fus}}{T} - 1 - \ln\left(\frac{T_{fus}}{T}\right)\right)\right] \exp\left[\frac{v_i^s(P - P^{sat})}{RT}\right] \quad (4.21)$$

donde  $\Delta C_P = C_P^{liq} - C_P^{sol}$  puede considerarse independiente de la temperatura. Debe observarse que si bien la corrección de Poynting será insignificante en condiciones normales, se volverá importante a altas presiones y bajas temperaturas.

Nótese que en el cálculo de equilibrio sólido-fluido, por ejemplo si es el compuesto 2 el que solidifica, la fase “x” de la sección 4.5 es reemplazada por el sólido y se elimina la condición de isofugacidad para el compuesto 1 ya que no puede estar presente en una de las fases. Por lo tanto, en relación al cálculo de una región sólido-fluido en un diagrama Pxy, el sistema planteado en la ecuación 4.18 se transforma en el siguiente:

$$X = \begin{bmatrix} \ln P \\ \ln y_2 \\ \ln v_y \end{bmatrix} ; \quad F = \begin{bmatrix} \ln P - \ln P_y(v_y, y_2) \\ \ln f_2^s(P) - \ln \hat{f}_2^y(v_y, y_2) \\ g(X) - S \end{bmatrix} = 0 \quad (4.22)$$

Cabe señalar que la condición para que este equilibrio reemplace al equilibrio de fases fluidas “estable” calculado sólo con la EOS (en líneas punteadas en la Figura 2.15) es que la fugacidad del sólido  $f_2^s$  sea menor que la fugacidad de este componente en tal “equilibrio”. Cuando son iguales observamos un punto de equilibrio trifásico que puede ser SLV o SLL (ver Figura 2.15). En el mismo sentido, un punto cuádruple Q(SLLV) se obtiene cuando  $f_2^s$  iguala la fugacidad del componente 2 en el equilibrio LLV calculado con la EOS ( $T_2$  en la Figura 2.15).

Si  $f_2^s$  es mayor  $y_2$  será mayor que en la fase mas rica en el componente 2 entre las fases fluidas en equilibrio y por lo tanto ambos equilibrios serán estables a las mismas T y P pero en diferentes rangos de composición (Figura 2.15,  $T_2$  a  $T_4$ ).

En nuestra opinión el cálculo sistemático y robusto de los equilibrios sólido-fluido debe realizarse acoplado al cálculo de un diagrama global que incluya a los sólidos, lo que además nos evita los chequeos de estabilidad que con la presencia de fases sólidas cobran mayor importancia. En la sección 5.9 discutiremos como incorporar los sólidos a partir de un diagrama global de fases fluidas.