

Universidad de Concepción  
Facultad de Ingeniería  
Departamento de Ingeniería Química

*Profesores Patrocinantes*

Dr. Hugo Segura  
Dr. Andrés Mejía

*Comisión Evaluadora Externa*

Dr. Martín Cismondi

# **Automatización y generalización del cómputo del equilibrio de fases en sistemas multicomponente de topología compleja mediante técnicas de estabilidad y optimización global**

**JOSÉ MATÍAS GARRIDO ACUÑA**

Tesis presentada a la Dirección de Postgrado  
de la Universidad de Concepción para optar al grado de

**MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON MENCIÓN  
EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Concepción, Chile, Noviembre de 2012

El autor de esta Tesis, desea agradecer a CONICYT por la beca para estudios de Magíster en Chile, por el desarrollo de esta investigación.



*Pienso en un tigre. La penumbra exalta  
La vasta Biblioteca laboriosa  
Y parece alejar los anaqueles;  
Fuerte, inocente, ensangrentado y nuevo,  
Él irá por su selva y su mañana  
Y marcará su rastro en la limosa  
Margen de un río cuyo nombre ignora  
(En su mundo no hay nombres ni pasado  
Ni porvenir, sólo un instante cierto.)  
Y salvará las bárbaras distancias  
Y husmeará en el trezado laberinto  
De los olores el olor del alba  
Y el olor deleitable del venado;  
Entre las rayas del bambú descifro  
Sus rayas y presiento la osatura  
Bajo la piel espléndida que vibra.  
En vano se interponen los convexos  
Mares y los desiertos del planeta;  
Desde esta casa de un remoto puerto  
De América del Sur, te sigo y sueño,  
Oh tigre de las márgenes del Ganges.*

*Cunde la tarde en mi alma y reflexiono  
Que el tigre vocativo de mi verso  
Es un tigre de símbolos y sombras,  
Una serie de tropos literarios  
Y de memorias de la enciclopedia  
Y no el tigre fatal, la aciaga joya  
Que, bajo el sol o la diversa luna,  
Va cumpliendo en Sumatra o en Bengala  
Su rutina de amor, de ocio y de muerte.  
Al tigre de los símbolos he opuesto  
El verdadero, el de caliente sangre,  
El que diezma la tribu de los búfalos  
Y hoy, 3 de agosto del 59,  
Alarga en la pradera una pausada  
Sombra, pero ya el hecho de nombrarlo  
Y de conjeturar su circunstancia  
Lo hace ficción del arte y no criatura  
Viviente de las andan por la tierra.*

*Un tercer tigre buscaremos. Éste  
Será como los otros una forma  
De mi sueño, un sistema de palabras  
Humanas y no el tigre vertebrado  
Que, más allá de las mitologías,  
Posa la tierra. Bien lo sé, pero algo  
Me impone esa aventura indefinida,  
Insensata y antigua, y persevero  
En buscar por el tiempo de la tarde  
El otro tigre, el que no está en el verso.*

*El otro tigre - Jorge Luis Borges*

## RECONOCIMIENTOS

El autor de este documento desea entregar su reconocimiento a las siguientes entidades que aportaron apoyo económico durante los años de su carrera universitaria:

- A la Escuela de Graduados de la Universidad de Concepción por la beca de extensión otorgada durante el periodo 2012.
- A Conicyt por el apoyo económico otorgado mediante becas para estudios de Postgrado en Chile durante el periodo 2011.
- A Fondecyt por el aporte económico enmarcado en el proyecto de investigación 1100938 *“Strategically guided molecular simulations of realistic force fields. An approach based on the Global Phase Diagram of accurate equations of state”* por el desarrollo de esta investigación.

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis formadores y grandes amigos Hugo Segura y Andrés Mejía por entregarme parte de su conocimiento y tiempo, en enseñarme el hermoso arte de la Termodinámica.

A mis queridos amigos del grupo de Termodinámica: Marce, Héctor y Pepa. Por los magníficos 4 años que tengo trabajando en una ciencia, que me enamora segundo a segundo.

A Félix, Carlos, Sandrine, Martín y Marcelo. Un grupo de personas maravillosas que he conocido en EQUIFASE.

A mis grandes amigos Franco Barbagelata, Sergio Díaz, Sergio Gallegos y Gustavo Solís. Por todo el tiempo que disfruté (y sigo disfrutando) de vuestra compañía.

A Carolina y Pilar por sus buenos consejos y su amistad.

A mis queridos padres Eda y José por su preocupación, constante apoyo y su interminable paciencia para atender mis arrebatos.

## RESUMEN

Las ecuaciones de estado (EOS) desempeñan un papel importante en la ingeniería de los procesos químicos, permitiendo aproximar la naturaleza de un proceso mediante un modelo matemático compacto, capacitado para predecir el equilibrio de fases de los fluidos puros, de las mezclas que estos constituyen y las propiedades termo-físicas que están vinculadas a estados fluidos homogéneos y heterogéneos. Esta información, tradicionalmente envasada en sistemas de generación de propiedades, es la que posibilita el diseño, la simulación y la optimización de un proceso tecnológico en plataformas computacionales. Actualmente, un número importante de los fenómenos singulares que los fluidos experimentan en estado de equilibrio han podido ser reproducidos e incluso racionalizados por modelos de EOS, fundamentalmente en el ámbito del equilibrio de fases supercrítico. Estas investigaciones han permitido establecer los efectos de la presión y la temperatura sobre las propiedades de los sistemas homogéneos, y del impacto de la miscibilidad que constituyentes específicos pueden tener en las propiedades de la distribución de las fases de los sistemas heterogéneos.

El objetivo principal de esta investigación es transformar la estabilidad de fases desde el enfoque Gibbsiano al espacio de la función de energía de Helmholtz, con el propósito de verificar la robustez de un método de convergencia global a sistemas polifásicos en mezclas constituidas por 2 a 3 componentes. Para la resolución de este objetivo se ha obtenido un nuevo enfoque matemático basado en la función de energía de Helmholtz, que ha permitido en base a sus atributos geométricos y diferenciales generalizar el límite de estabilidad global de sistemas multicomponente, en forma generalizada para cualquier modelo de ecuación de estado. Se ha diseñado una metodología propia e inequívoca que permite distinguir regímenes de temperatura y presión en los cuales la curva de energía del sistema transita desde una región discontinua a continua en el rango de fracción molar definido, con el objetivo de acceder a estados convergentes y estables del equilibrio de fase. Esta misma metodología permite acceder a propiedades volumétricas del sistema, que son esenciales para el enfoque desarrollado.

La descripción de sistemas ternarios basa sus desarrollos en los mecanismos transicionales propuestos por Peters & Gauter para describir un sistema ternario en una

base libre de solvente, y cómo esta se relaciona con el fenómeno de inversión molar (*barotropía molar*) entre sistemas tipo I, II y III.

Mediante los atributos matemáticos de la función de estabilidad, se ha logrado describir a completitud la geometría del equilibrio de fases tanto en fluidos puros como en mezclas binarias y su correspondiente generalización a sistemas ternarios; en base a estos se han propuesto metodología general para cualquier modelo de ecuación de estado (*representado en base a la función de Helmholtz*) para generar de manera automática envolventes de fase en fluidos puros e inducción incipiente de inmiscibilidad desde una condición crítica en una mezcla binaria.

Por otro lado en los estudios de sistemas binarios constituidos por 4 fases en equilibrio, se ha descubierto un nuevo contorno topológico para el modelo van der Waals (desconocido hasta la actualidad). Como se demuestra en esta tesis, su génesis se encuentra limitada por la existencia hipotética de un punto crítico de 4 fases (condición tetracrítica).

Como resultados, en lo relativo a sistemas ternarios, se han diseñado criterios matemáticos que permiten el cálculo en transiciones críticas superiores de sistemas multicomponente. Se ha demostrado que un punto tricrítico (TP) en sistemas ternarios no ejerce una transición global para el sistema. Por otra parte se ha propuesto un mecanismo matemático que permite calcular un punto matemático doble (MDP) estable que logra una transición entre sistemas tipo III a tipo II en sistemas ternarios, sin la mediación de un sistema tipo IV.

# INDICE GENERAL

<b>LISTA DE TABLAS.....</b>	<b>III</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>IV</b>
<b>NOMENCLATURA.....</b>	<b>VII</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1. Introducción.....	1
1.2. Revisión de la aplicación de métodos de convergencia global al análisis de estabilidad de fases 5	
1.3. Hipótesis del trabajo.....	13
1.4. Objetivos .....	15
1.5. Alcances y limitaciones .....	16
<b>2. ASPÉCTOS TEÓRICOS DEL EQUILIBRIO DE FASES.....</b>	<b>17</b>
2.1. Criterios y características del equilibrio de fases .....	17
2.2. Estabilidad de Fases.....	21
2.3. Desplazamientos diferenciales del equilibrio de fases.....	25
<b>3. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA DE ESTABILIDAD EN EL ESPACIO DE HELMHOLTZ.....</b>	<b>28</b>
3.1. Transformadas de Legendre .....	28
3.2. Diferenciación sistemática de transformadas de Legendre .....	32
3.3. Estabilidad de fases en el enfoque de la función de Helmholtz.....	35
3.4. Generación de estados de referencia para el equilibrio de fases. ....	49
<b>4. GENERACIÓN ESTRATÉGICA DE DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO DE FASES MEDIANTE TÉCNICAS ESTABILIDAD GLOBAL.....</b>	<b>58</b>
4.1. Generación automática de diagramas de fase en base al límite de estabilidad global.....	58
4.1.1. Automatización del equilibrio de fases en fluidos puros .....	59
4.1.2. Automatización del equilibrio de fases en mezclas binarias.....	63
4.2. Estabilidad de fases en secciones de la región del escudo (sh-r) .....	70
4.2.1. Topología de la región del escudo.....	70
4.2.2. Solución de la estabilidad de fases en sistemas de la región del escudo .....	75
4.3. Diagramas de fase en regiones post-tetracríticas del GPD .....	80
4.3.1. Caracterización de una condición post-tetracrítica .....	81
<b>5. ESTABILIDAD Y FENOMENOS CRÍTICOS SUPERIORES EN SISTEMAS TERNARIOS.....</b>	<b>90</b>
5.1. Introducción.....	90
5.2. Teoría de estados críticos superiores en sistemas multicomponente.....	90
5.3. Caracterización de fenómenos críticos en sistemas ternarios .....	94

<b>6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS .....</b>	<b>110</b>
<b>7. APÉNDICE A: DESPLAZAMIENTOS DIFERENCIALES DE EQUILIBRIO DE FASES PARA UN SISTEMA BINARIO .....</b>	<b>114</b>
<b>8. APÉNDICE B: DESCRIPCIÓN RIGUROSA DE UN SISTEMA PERTENECIENTE A LA REGIÓN DE LA ESPADA.....</b>	<b>120</b>
<b>9. REFERENCIAS.....</b>	<b>124</b>

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1.	Clasificación de los métodos de optimización global.....	6
Tabla 1.2.	Métodos de optimización deterministas para el análisis de estabilidad de fases.....	8
Tabla 1.3.	Métodos de optimización estocásticos para el análisis de estabilidad de fases.....	9
Tabla 3.1	Principales transformadas de Legendre para la energía de Helmholtz.....	34
Tabla 3.2.	Impacto de los valores de $\delta$ sobre la estabilidad del sistema.....	43
Tabla 3.3.	Mezcla binaria de fluidos van der Waals.....	44
Tabla 4.1.	Propiedades críticas de una mezcla de fluidos Lennard-Jones.....	62
Tabla 4.2.	Propiedades críticas de una mezcla de fluidos van der Waals que pertenece a la región del escudo.....	70
Tabla 4.3.	Soluciones para la minimización de la función distancia a $P_A$ .....	76
Tabla 4.4.	Soluciones para la minimización de la función distancia a $P_B$ .....	76
Tabla 4.5.	Soluciones para la minimización de la función distancia a $P_C$ .....	78
Tabla 4.6.	Soluciones para la minimización de la función distancia a $P_D$ .....	78
Tabla 4.7.	Parámetros globales para un mezcla de fluidos van der Waals en condición tetracrítica.....	81
Tabla 4.8.	Propiedades críticas de una mezcla de fluidos van der Waals, que origina una condición tetracrítica única.....	81
Tabla 4.9.	Mecanismos de colapso crítico del punto cuádruple de la región de la espada	86
Tabla 5.1.	Propiedades críticas de mezclas binarias que conforman al sistema ternario..	93
Tabla 5.2.	Límites de la proyección en base libre de solvente.....	99
Tabla 5.3	Mecanismos de colapso en el estado tricrítico para una base libre de solvente.....	103
Tabla B.1	Propiedades críticas de una mezcla de fluidos van der Waals, que origina los patrones de equilibrio de fases de la región [A]-[B]-[C] de la figura 4.16.....	113

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.	Sistema cerrado que evoluciona hacia el equilibrio.....	17
Figura 2.2.	Desarrollo del concepto de estabilidad desde un punto de vista mecánico de la función de Gibbs.....	18
Figura 2.3.	Interpretación geométrica de la estabilidad.....	21
Figura 2.4.	Ilustración gráfica de la función distancia para el caso binario.....	22
Figura 3.1.	Interpretación geométrica de la transformada de Legendre.....	27
Figura 3.2.	Plano $\Delta G$ y función de distancia para una solución binaria.....	35
Figura 3.3.	Plano $\Delta G$ y función de distancia para una solución binaria.....	36
Figura 3.4.	Representación del equilibrio de fases isothermal para el sistema de propiedades críticas de la tabla 3.3. ....	44
Figura 3.5.	Aplicación de la metodología descrita por Quiñones-Cisneros, <i>et al.</i> [61] a $T/T_{c1}=1.9$ , $P/P_{c1}=1.5$ para el caso de la figura 3.4.b.....	47
Figura 3.6	Envolventes de fases para mezcla de fluidos van der Waals de tabla 4.1.....	48
Figura 3.7.	Proyección P-T predicho por vdW-EOS para mezcla tipo I.....	48
Figura 3.8.	Proyección P-v para la mezcla binaria a $x_1=0.5$ .....	49
Figura 3.9.	Proyección P-x para isoterma subcrítica $T_1$ .....	50
Figura 3.10.	Curva de energía de Gibbs del sistema para $T/T_{c1}=1.9$ , $P/P_{c1}=1.5$ de la figura 3.4a.....	52
Figura 3.11.	Aplicación de la metodología descrita para el caso (A) de la figura 3.4.a.....	53
Figura 3.12.	Curva de energía de Gibbs continua en el rango de fracción molar.....	54
Figura 3.13.a.	Función distancia para el punto de inflexión [1].....	55
Figura 3.13.b.	Función distancia para el punto de inflexión [2].....	55
Figura 3.14.	Curva de energía de Gibbs para un sistemas compuesto por 3 fase tipo líquido.....	56
Figura 4.1.	Envolvente de fases para un fluido Lennard-Jones puro.....	58
Figura 4.2.	Aplicación serie de Taylor para envolvente de fases para un fluido Lennard-Jones puro.....	59
Figura 4.3.	Aproximación diferencial para los volúmenes del fluido Lennard-Jones.....	61
Figura 4.4.	Proyección P-T para la mezcla de fluidos Lennard-Jones de la tabla 4.1.	62

Figura 4.5.a	Curva de energía de Gibbs para el estado crítico de referencia de la figura 4.4.....	63
Figura 4.5.b	Función distancia entre el plano tangente y la curva de energía de Gibbs para el estado de referencia de la figura 4.5.a.....	63
Figura 4.6	Representación isobárica del equilibrio de fases para la mezcla de fluidos Lennard-Jones de la tabla 4.1.....	64
Figura 4.7	Generación de valores iniciales para la mezcla por medio de serie Taylor en vecindades del estado crítico.....	66
Figura 4.8	Aproximación diferencial para las fracciones molares de la mezcla de fluidos Lennard-Jones.....	68
Figura 4.9.a.	Proyección $P$ - $T$ para un sistema de la región del escudo.....	70
Figura 4.9.b.	Detalles de la figura 4.9.a, alrededor del punto cuádruple.....	70
Figura 4.10.	Función distancia entre el plano tangente y la curva de energía de Gibbs para el estado cuádruple.....	71
Figura 4.11	Desplazamientos globales en fracción molar del punto cuádruple.....	72
Figura 4.12	Región del escudo para fluidos van der Waals. (A): Región de fluidos asimétricos ( $\xi = -0.2308$ ), (A): Región de fluidos simétricos ( $\xi = 0$ ).....	73
Figura 4.13	Diagramas de fases subcríticos en una vecindad de $Q_p$ .....	75
Figura 4.14.	Solución gráfica para la minimización de la función distancia en $P_B$ .....	77
Figura 4.15.	Solución gráfica para la minimización de la función distancia en el estado cuádruple.....	79
Figura 4.16.a	curva de energía de Gibbs en el punto tetracrítico de un fluido vdW.....	82
Figura 4.16.b	Función de distancia entre el plano tangente y la curva de energía de Gibbs.....	82
Figura 4.17	Región de la Espada para fluidos van der Waals asimétricos ( $\xi = -0.2308$ ).....	83
Figura 4.18.a.	Curva de energía de Gibbs en el punto tricrítico terminal [C].....	84
Figura 4.18.b.	Función de distancia entre el plano tangente y la curva de energía de Gibbs para el punto [C].....	84
Figura 4.19.a.	Curva de energía de Gibbs en el punto tricrítico terminal [B].....	84
Figura 4.19.b.	Función distancia entre el plano tangente y la curva de energía de Gibbs para el punto [B].....	84
Figura 4.20.a.	Curva de energía de Gibbs en el punto tricrítico terminal [A].....	85
Figura 4.20.b.	Función distancia entre el plano tangente y la curva de energía de Gibbs para el punto [A].....	85

Figura 4.21.	Detalle esquemático de la conectividad global y tipos de topologías relacionadas con la región de la espada para $\xi = -3/13$ .....	87
Figura 4.22.	Proyección esquemática $P$ - $T$ de las topologías de la figura 4.21.....	88
Figura 5.1.	Proyecciones binarias básicas que conforman el sistema ternario.....	92
Figura 5.2.a.	Curva de energía de Gibbs en el punto crítico terminal de la figura 5.1.b.....	94
Figura 5.2.b.	Función distancia entre el plano tangente y la curva de energía de Gibbs para el punto crítico terminal de la figura 5.1.b.....	94
Figura 5.3.	Sistema ternario conformado por binarios de la tabla 5.1.....	96
Figura 5.4.	Curvas de nivel de la función distancia al plano tangente para el estado tricrítico ternario.....	97
Figura 5.5.	Transición para el estado tricrítico variando el parámetro de interacción del binario base 2+3.....	98
Figura 5.6.	Selección del sistema coordinado en base libre de solvente.....	99
Figura 5.7.a.	Proyección para el sistema ternario de la figura 5.3 en base libre de solvente.....	100
Figura 5.7.b.	Detalle para el sistema en base libre de solvente de la figura 5.7.a.....	100
Figura 5.8.a	Proyección en base libre de solvente para $x_1^*=0.9$ .....	101
Figura 5.8.b	Detalle conexión de segmentos críticos de la figura 5.8.a.....	101
Figura 5.9.a	Proyección en base libre de solvente para $x_1^*=0.96$ .....	102
Figura 5.9.b	Detalle conexión de segmentos críticos de la figura 5.9.a.....	102
Figura 5.10.a	Proyección en base libre de solvente estado tricrítico.....	103
Figura 5.10.b	Detalle de conexión del estado tricrítico para la línea crítica de la figura 5.10.a.....	103
Figura 5.11	Convergencia de fracciones molares y densidad de un estado trifásico al punto tricrítico ternario en base libre solvente.....	104
Figura 5.12.	Proyección crítica $T$ - $x_3$ del sistema ternario a diferentes concentraciones libre de solvente.....	105
Figura 5.13	Proyección crítica $T$ - $x_3$ del sistema ternario para el Punto Matemático Doble (MDP).....	107
Figura 5.14.	Proyección transicional para el sistema ternario en base libre de solvente.....	108

# NOMENCLATURA

## Lista de símbolos

$a$	: Término de cohesión [ $Pa \times m^6 \times kmol^{-2}$ ]
$b$	: Covolumen [ $m^3 \times kmol$ ]
$A$	: Energía de Helmholtz [ $J$ ]
$c$	: Número de componentes
$C_P$	: Capacidad calorífica a presión constante [ $J / kmol \times K$ ]
$C_V$	: Capacidad calorífica a presión constante [ $J / kmol \times K$ ]
$G$	: Energía de Gibbs [ $J$ ]
$\Delta G$	: Energía de mezclado de Gibbs [ $J$ ]
$H$	: Entalpía [ $J$ ]
$k_{ij}$	: Parámetro de interacción entre la especie $i,j$
$L$	: Determinante en derivadas parciales de la energía de Helmholtz
$M$	: Determinante en derivadas parciales de la energía de Helmholtz
$n$	: Número de moles
$P$	: Presión [ $Pa$ ]
$R$	: Constante universal de los gases
$S$	: Entropía [ $J \times K^{-1}$ ]
$T$	: Temperatura [ $K$ ]
$U$	Energía interna [ $J$ ]
$V$	: Volumen [ $m^3$ ]
$x$	: Fracción molar
$y$	: Fracción molar de la fase gaseosa
$\Re$	: Conjunto de números reales
$\Im$	: Función distancia al plano tangente
$\nabla_x$	: Operador gradiente aplicado a coordenadas de fracción molar

## Superíndices

$\sim$	: Propiedad molar
$M^{(k)}$	: $k$ -ésima transformada para $M$
$a, b$	: Fase anexas
$ad$	: Fase adicional
$c$	: Fase crítica
$k$	: Contador $k$ -ésimo de iteración
$L$	: Líquido
$V$	: Vapor
$T$	: Operación vectorial de transposición
$*$	: Estado de referencia

## Subíndices

$c$	: Propiedad crítica
$i$	: $i$ -ésimo componente
$j$	: $j$ -ésimo componente
$M_{nT}$	: $n$ -ésima derivada parcial de la propiedad $M$ con respecto a la temperatura
$M_{nV}$	: $n$ -ésima derivada parcial de la propiedad $M$ con respecto al volumen
$M_{nx}$	: $n$ -ésima derivada parcial de la propiedad $M$ con respecto a la fracción molar

## Alfabeto griego

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$	: Fases en equilibrio
$\zeta$	: Coordenada paramétrica del diagrama global de fases relacionada a la diferencia entre los componentes puros
$\lambda$	: Coordenada paramétrica del diagrama global de fases relacionada a la sinergia
$\rho$	Densidad molar [ $mol / m^3$ ]
$\mu$	: Potencial químico
$\xi$	: Coordenada paramétrica del diagrama global de fase relacionada a la razón de tamaño molecular
$\pi$	: $\pi$ -ésima fase en equilibrio

$\tau$	Avance para vectores propios
$\psi$	: Transformada de Legendre
$\Psi$	Densidad de energía de Helmholtz
$\Omega$	Trayectoria de equilibrio en $\rho_i$ - $\rho_j$

### Matrices y Vectores

$H(A)$	: Matriz Hessiana de la energía de Helmholtz
$H(G)$	: Matriz Hessiana de la energía de Gibbs
$H(\zeta)$	: Matriz Hessiana de función distancia al plano tangente
$H(\Psi)$	: Matriz Hessiana de la densidad de energía de Helmholtz
$\nabla T$	: Gradiente de temperatura
$\nabla P$	: Gradiente de presión
$\nabla \mu$	: Gradiente de potencial químico

### Abreviaciones

<i>Az</i>	: Azeótropo
<i>BARON</i>	: Paquete comercial de optimización no-lineal
<i>CEP</i>	: Punto crítico terminal (Critical End Point)
<i>CLP</i>	: Loop cerrado de inmiscibilidad (Close Loop Phase)
<i>CMoDIEP</i>	Punto crítico terminal de inversión molar (Critical Molar Density Inversion End Point)
<i>CMoDIP</i>	Punto crítico de inversión molar (Critical Molar Density Inversion Point)
<i>CPLEX</i>	: Paquete comercial de optimización lineal
<i>CSRK</i>	: Ecuación de estado Carnahan-Starling-Redlich-Kwong
<i>DCEP</i>	: Punto crítico doble (Double critical End Point)
<i>Det</i>	Determinante
<i>DETL-D</i>	: Tabu Search optimization
<i>DETL-G</i>	: Differential Evolution Optimizacion
<i>ELV</i>	: Equilibrio líquido-vapor
<i>ELL</i>	: Equilibrio líquido-líquido
<i>ELLV</i>	: Equilibrio líquido-líquido-vapor
<i>EOS</i>	: Ecuación de estado (Equation Of State)
<i>FMB</i>	: Fracción mecánica binodal

<i>G</i>	:	Gas
<i>GPD</i>	:	Diagrama global de fases (Global Phase Diagram)
<i>JZG</i>		Johnson-Zollweg-Gubbins
<i>L</i>	:	Líquido
<i>LCEP</i>	:	Punto crítico terminal inferior (Lower critical end point)
<i>LJ</i>		Lennard-Jones
<i>MDP</i>		Punto matemático doble (Mathematical Double Point)
<i>MINOS</i>	:	Paquete comercial de optimización no-lineal
<i>MoDI-Line</i>		Línea de inversión molar
<i>PC-SAFT</i>	:	Teoría asociativa de cadena perturbada (Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory)
<i>PR</i>	:	Peng-Robinson
<i>QP</i>	:	Punto cuádruple (Quadruple Point)
<i>SAFT</i>	:	Teoría estadística de fluidos asociados (Statistical Associating Fluid Theory)
<i>Sh-r</i>	:	Región del escudo (Shield Region)
<i>SRK</i>	:	Soave-Redlich-Kwong
<i>Sw-r</i>	:	Región de la espada (Sword Region)
<i>TRC</i>		Tricrítico
<i>TRCEP</i>	:	Punto tricrítico terminal (Tricritic End Point)
<i>UCEP</i>	:	Punto crítico terminal superior (Upper critical end point)
<i>vdW</i>	:	van der Waals
<i>V</i>	:	Vapor

# INTRODUCCIÓN

## CAPÍTULO 1

*En este capítulo introductorio se entregan los antecedentes iniciales del desarrollo de esta investigación, así como sus motivaciones y objetivos. La visión general de este capítulo es mostrar la importancia que reviste el concepto de estabilidad de una fase homogénea o de un estado de equilibrio en el mejoramiento de tecnologías de separación o de generación de potencia o frío, midiendo el posible impacto que podría tener un solvente sobre el caso base de un fluido de propiedades y composición conocidas. Se presenta además una detallada discusión de las diversas técnicas de optimización utilizadas para resolver el problema de la estabilidad con diferentes enfoques termodinámicos, así como las actuales estrategias basadas en la geometría diferencial del equilibrio de fases que permiten inducir una mejor convergencia en los cálculos.*

---

### 1.1. Introducción

El estudio del comportamiento del equilibrio de fases de mezclas es de gran importancia en diversas áreas de la física, la química y la biología y, ciertamente, en muchas aplicaciones de carácter científico en general [1]. El concepto del equilibrio explica una gran cantidad de procesos mediante la aplicación sistemática de la termodinámica del equilibrio de fases, que a su vez basa su comprensión en las propiedades termo-físicas de mezclas.

La determinación de la estabilidad global es de importancia central en el tratamiento de sistemas que, eventualmente, puedan estar constituidos por fases heterogéneas en condición de equilibrio de fases. Por un lado, el análisis de estabilidad permite establecer la persistencia diferencial del estado homogéneo en condiciones variantes de temperatura, presión y adición de solvente y; por otro lado, permite estimar el número de fases presentes y las concentraciones en una condición establecida. En general, y debido a la capacidad de interpretar gráficamente el problema, los métodos de estabilidad que cubren el tratamiento de los fluidos puros y las mezclas binarias están bien establecidos numéricamente. En estos últimos dos casos, las complicaciones de la determinación de estabilidad se centra en las características matemáticas del modelo de

equilibrio de fases. En los casos que involucran tres o más componentes, sin embargo, a la complejidad de modelo de equilibrio se añade la constitución de un problema geométrico más complejo en términos de las dimensiones geométricas, con un número incipientemente creciente de fases.

El análisis de la bibliografía indica que no se dispone de un método general y aplicable a todo tipo de modelo de equilibrio para realizar determinación de estabilidad en mezclas de varios componentes. Esta situación contrasta con la estrategia de diseño racional de materiales fluidos, donde la sinergia de propiedades de mezclas de solventes clave y co-solventes genera u optimiza la funcionalidad específica del sistema. Heidemann y Khalil propusieron partir de un enfoque de energía de Helmholtz en el procedimiento de cálculo para los puntos críticos de mezclas multicomponente [2] como condición incipiente de generación de fases. Tal metódica se ha añadido a las rutinas de cálculos de software comercial [3] y también se ha mejorado y robustecido sistemáticamente mediante la aplicación de técnicas de continuación y homotopía [4]. Los cálculos de punto crítico han constituido una primera etapa de sistematización y formalización de los cálculos que involucran fases fluidas, esto dado a que el enfoque de energía de Helmholtz da la oportunidad de formular flexiblemente numerosos problemas de equilibrio y, por ende, de desarrollar aplicaciones útiles para exploraciones de ingeniería de una manera más flexible y sin pérdida de rigor. Sin embargo, todavía es necesario sistematizar el problema de cómputo sub-crítico y supercrítico, que es el enfoque de interrelación que se da en este trabajo a la vinculación entre: curvas críticas, azeotropía, equilibrios bifásicos, trifásicos, etc. Cismondi y Michelsen han dado un importante avance para el cumplimiento de este objetivo [5-7], generando metodologías para la mayoría de los tipos de mezclas binarias que originan la clasificación de van Konynenburg [1]. Patel y Sunol también han contribuido en la sistematización, agregando el efecto de la estabilidad de la fase sólida a los cálculos, así como también estableciendo un mayor grado de eficiencia numérica en la predicción de las mezclas caracterizadas por miscibilidad en un rango determinado de temperatura[8].

Operaciones típicas de la industria de procesos químicos, como por ejemplo la extracción fluido-fluido en diversos rangos de presión, la absorción, la adsorción y la destilación; tienen su fundamento teórico en el equilibrio de fases y en las propiedades críticas que las mezclas despliegan. Por este motivo, la predicción del equilibrio de fases

y el comportamiento de las fases de mezclas es fundamental, pues su entendimiento permite racionalizar las características de los sistemas fluidos desde un punto de vista de interacciones entre moléculas [9]. La caracterización del comportamiento de las fases en mezclas tiene gran relevancia para el desarrollo de nuevas tecnologías [10], tendencia que ha surgido por motivos tan diversos como la creciente preocupación ambiental, o por el objetivo más buscado en la industria de procesos: *la optimización de recursos*. Entre las aplicaciones más relevantes utilizadas actualmente con el objetivo de explotar las propiedades de las mezclas se encuentran:

- Utilización del dióxido de carbono supercrítico como un disolvente sustituto ideal [10-14], por ser no tóxico en mezcla con productos biológicos, y dada su excelente disponibilidad. En general, la aplicación tecnológica del dióxido de carbono proporciona excelente re-ingeniería de su impacto negativo como gas invernadero, transformándose en un producto muy importante de la industria química, farmacéutica y petroquímica. Sus principales aplicaciones son la producción de compuestos del carbón, su intervención en procesos extractivos del petróleo y su recuperación, su participación en la separación y extracción supercrítica de fluidos y, finalmente, como medio catalizador de una reacción química [14]. La reingeniería del dióxido de carbono satisface varios principios de la ingeniería de la química verde: la prevención de la contaminación atmosférica, una menor toxicidad y la utilización de los recursos disponibles, sin aumento ni sustitución de la cantidad y tipos de contaminantes liberados en el medio ambiente [15]. Las medidas de captura, transporte, almacenamiento y uso del dióxido de carbono resultan ser un conjunto de soluciones prácticas que propenden a limitar el cambio climático, logrando simultáneamente un manejo eficiente de sistemas energéticos a partir de los recursos naturales [16].
- Las mezclas de CO<sub>2</sub>+hidrocarburo [16] que se encuentran presentes en los nuevos sistemas de refrigeración-compresión basados en tecnología transcítica [17]. La disponibilidad de las propiedades termofísicas y la caracterización del comportamiento de fases de mezclas de refrigerante-aceite lubricante son esenciales para el diseño óptimo de los sistemas de refrigeración. Las mezclas de un agente refrigerante como CO<sub>2</sub> con un lubricante compuesto por hidrocarburos de alto peso

molecular resulta ser un conjunto de mezclas asimétricas que pueden desarrollar una gama compleja de comportamiento de fases que deben tenerse en cuenta en el diseño de circuitos de refrigeración y en la selección de lubricantes. Tal comportamiento puede dar origen a rangos termomecánicos de inmiscibilidad expresados en la aparición de equilibrio líquido-líquido-vapor y, eventualmente, a los fenómenos de barotropía (o isopícnia), expresado en fenómenos de inversión de densidad másica o molar [10-14].

- Las mezclas de alcoholes, éteres y alcanos (etanol+heptano; etanol+nonano) son importantes en la producción de gasolinas comerciales [18,19], pues sus mezclas consideradas como agentes octanantes, y forman parte de la formulación moderna de gasolinas verdes o limpias. El etanol como compuesto puro es un agente octanante comercialmente conveniente, pues se obtiene de la fermentación de productos agrícolas como caña y maíz, siendo también la base de síntesis del etil *tert*-butil éter (ETBE), un importante aditivo de gasolina de interés comercial. Por este motivo la estimación del equilibrio de fases de las gasolinas limpias [20] es relevante para determinar la concentración de una mezcla de gasolinas vaporizadas por un proceso flash en el carburador del motor.
- La producción de gases ácidos (es decir, gases naturales que contienen dióxido de carbono o sulfuro de hidrógeno) plantea particulares problemas operativos para las concentraciones de H<sub>2</sub>S por encima de 10%. Estos problemas se corresponden con el coste de la unidad de separación de amina que es necesario para reducir la concentración de H<sub>2</sub>S al nivel especificado, siendo una problemática las condiciones de alta presión y la formación de inmiscibilidad líquido-líquido para elevadas presiones cuando existen trazas de agua en el sistema. Estas mezclas [21, 22] siguen constituyendo un reto importante para las teorías de los modelos disponibles en la actualidad, pues existe aún una dificultad para acceder a condiciones experimentales.

A continuación se presenta una detallada revisión bibliográfica de rutinas matemáticas que posibilitan la búsqueda de estados termodinámicos, y facilitan la convergencia de los cálculos del equilibrio de fases.

## 1.2. Revisión de la aplicación de métodos de convergencia global al análisis de estabilidad de fases

Dadas las características que engloba el problema de la estabilidad de fases, muchos investigadores han analizado soluciones basadas en la utilización de diversos métodos de optimización. Sin embargo, estos métodos numéricos se ven acotados en una categoría muy definida, pues los criterios enunciados anteriormente se relacionan con soluciones globales y óptimas dentro del dominio factible del sistema [23, 24]. Es por esto que se debe tener en consideración que la utilización de algoritmos de convergencia local que, si bien logran satisfacer parcialmente algunos problemas de estabilidad o resolver un problema no lineal de ecuaciones, pueden inducir estados de meta-estabilidad o incluso llevar el sistema al estado inestable.

Los métodos clásicos de optimización global se clasifican en dos tipos:

- *Métodos de optimización determinísticos*

Los métodos de optimización determinísticos son aquellos que explotan las características geométricas y diferenciales que posee la función objetivo para generar una secuencia determinista de puntos (finito o infinito), de modo de lograr la convergencia a un óptimo global [25-28].

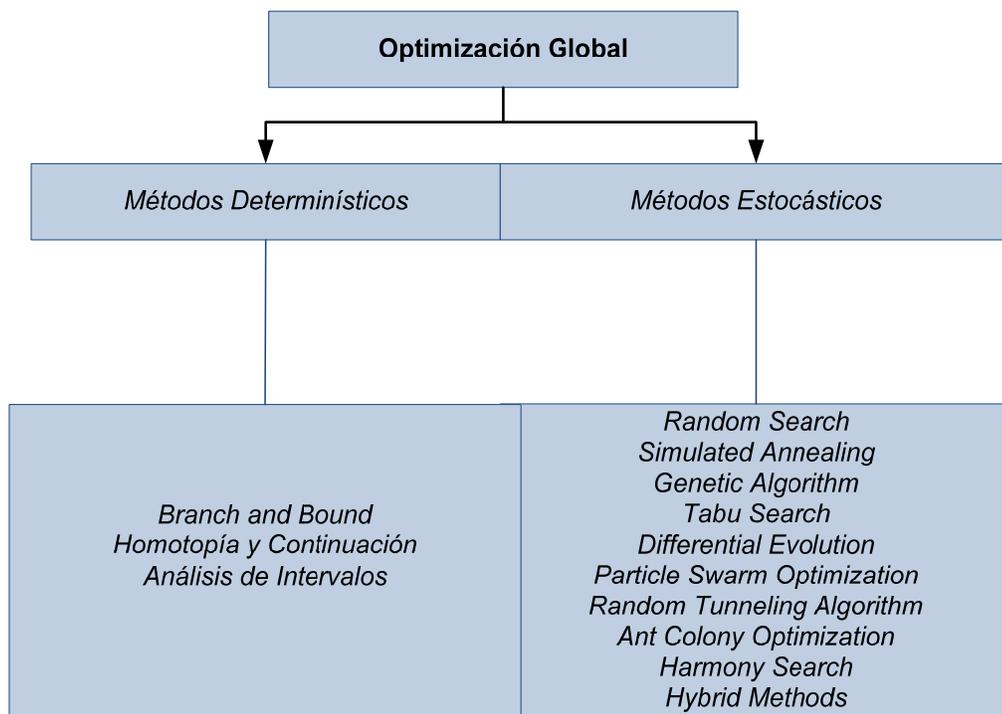
- *Métodos de optimización estocásticos*

Los métodos estocásticos de optimización involucran elementos probabilísticos y el uso constante de secuencias al azar en la búsqueda de un óptimo global [29, 30]. Estos métodos utilizan la heurística para explorar la función en el dominio factible (diversificación) y la selección (acotado de regiones) del espacio de búsqueda, para encontrar rápidamente una aproximación a las soluciones óptimas del problema [31-33]. El equilibrio entre la diversificación y el acotado es importante para obtener las condiciones óptimas entre la confiabilidad y la eficiencia computacional (es decir, el desempeño) en encontrar el óptimo global por medio de un algoritmo estocástico.

En el siguiente esquema se muestra la clasificación de los métodos de convergencia global más utilizados en la literatura. La aplicación de cada uno de estos métodos para la resolución del problema de estabilidad de fases se puede analizar en las tablas 1.2-3, donde se han clasificado según la funcionalidad de su metodología, el

tipo de función objetivo que se utiliza y los diferentes modelos termodinámicos considerados como base de cálculo.

Sun y Seider [34] introdujeron el método de homotopía y continuación para el problema de la estabilidad, con el fin de localizar todos los puntos estacionarios de la función distancia al plano tangente [27]. Sin embargo, la técnica requiere de varias estimaciones iniciales para encontrar todos los puntos estacionarios de la función, siendo de esta manera sensitivo al valor inicial, sin tener una certeza de que el mínimo encontrado corresponda al global del sistema.



**Tabla 1.1. Clasificación de los métodos de optimización global**

Harding y Floudas [35] estudiaron la estabilidad de fases utilizando tres ecuaciones cúbicas de estado como modelo termodinámico: SRK-EOS, PR-EOS y vdW-EOS. Tales estudios se basaron en la resolución del problema original propuesto por Michelsen [26] y comparando estos resultados con el algoritmo de *branch and bound*. Las conclusiones obtenidas se relacionan con la calidad de los mínimos encontrados, siendo la mayoría de ellos mínimos locales de la función, habiéndose detectado problemas de convergencia de los métodos locales en la búsqueda de soluciones globales de la función objetivo. Tessier *et al.* [36] utilizan la técnica de bisección del método de Newton para resolver los

problemas de estabilidad utilizando modelos de energía de exceso de Gibbs. La técnica propuesta es independiente de la inicialización, insensible a los errores de redondeo, y proporciona garantías matemáticas y computacionales que todos los puntos estacionarios de la función objetivo sean determinados.

Zhu e Inoue [37] desarrollaron un estimador cuadrático general que proporciona una sub-estimación de la función distancia al plano tangente sobre la base del algoritmo de *branch and bound*, método con que lograron demostrar eficacia para el análisis de estabilidad de tres mezclas ternarias, con una restricción de 2 a 3 fases como máximo. Xu *et al.* [38] estudiaron el criterio de estabilidad de fases sobre un modelo de ecuación de estado de base molecular. La base matemática correspondió a la bisección del método de Newton por medio de intervalos, y la metodología se basó en una nueva formulación de la función distancia, utilizando a la densidad de los componentes en la mezcla como variables primarias. La teoría descrita anteriormente fue utilizada para medir el impacto de asociación, autoasociación y asociación cruzada en la mezcla.

Nichita *et al.* [39] proponen el método de túnel para estudiar la estabilidad de fases por medio de la minimización directa de la función distancia, utilizando modelos cúbicos de ecuaciones de estado para sistemas representativos de mezclas binarias y ternarias. Sus resultados muestran que el método propuesto es muy robusto, incluso para los sistemas que presentan discontinuidades locales en la curva de energía de Gibbs, logrando de cierta manera resolver el problema. Di Lucia *et al.* [40] han incorporado algunas ideas nuevas dentro de los métodos globales de optimización (variación del método de túnel), aplicado tanto al cálculo del equilibrio de fases como a la comprobación de la estabilidad de mezclas de hidrocarburos lineales. Gecegormez y Demirel [41] introdujeron el método de Newton basado en análisis de intervalos para sistemas binarios y ternarios que utilizan a NRTL y UNIQUAC como modelos termodinámicos para localizar todos los puntos estacionarios del sistema. Sus resultados confirman que el método de intervalos de Newton es capaz de localizar todos los puntos estacionarios de la función distancia, sin embargo el modelado de la fase gaseosa se restringe a rangos limitados de presión, pues en este caso es considerada como una solución ideal.

Nichita *et al.* [42] utiliza el método de túnel para resolver el problema de optimización en términos de la energía de Helmholtz, pese a esto su análisis se restringe

sólo a regiones continuas y convexas de la función. Al igual que la formulación original en términos de la energía de Helmholtz, la variable primaria corresponde a la densidad de los componentes. Mitsos y Barton [43] reinterpretan el criterio del plano tangente a través de un enfoque basado en la dualidad de Lagrange para la función de energía de Gibbs. Con esta metodología pudieron comprobar que la solución del problema dual corresponde a una solución válida de un problema primal que minimiza la energía de Gibbs sujeto a balances de materia en el sistema. Este problema se resolvió mediante optimización global con los programas CPLEX y GAMS (programas de uso comercial).

**Tabla 1.2. Métodos de optimización deterministas para el análisis de estabilidad de fases**

<b>Método</b>	<b>Formulación del problema</b>	<b>Modelo termodinámico</b>
Homotopía y continuación (Sun and Seider, <b>1995</b> )	Función distancia al plano tangente	SRK, PR
Branch and Bound (Harding and Floudas, <b>2000</b> )	Función distancia al plano tangente	SRK, PR, vdW
Bisección generalizada de Newton (Tessier <i>et al.</i> , <b>2000</b> )	Función de exceso de Gibbs	NRTL, UNIQUAC
Branch and Bound (Zhu and Inoue, <b>2001</b> )	Función distancia al plano tangente	NRTL
Bisección generalizada de Newton (Xu <i>et al.</i> , <b>2002</b> )	Formulación volumétrica en el espacio de Helmholtz	SAFT
Método del túnel (Nichita <i>et al.</i> , <b>2002</b> )	Función distancia al plano tangente	PR, SRK
Terrain Method (Lucia <i>et al.</i> , <b>2005</b> )	Proyección de energía de Gibbs en base a potenciales químicos	PR
Método del intervalo de Newton (Gecegormez and Demirel, <b>2005</b> )	Función distancia al plano tangente	NRTL
Método del túnel (Nichita <i>et al.</i> , <b>2008</b> )	Función distancia al plano tangente en base volumétrica	PR, SRK
CPLEX and BARON (Mitsos and Barton, <b>2007</b> )	Función distancia al plano tangente	NRTL, UNIQUAC
Homotopía y continuación (Jalali <i>et al.</i> , <b>2008</b> )	Función original de Michelsen	NRTL
Método de túnel (Nichita <i>et al.</i> , <b>2008</b> )	Función distancia al plano tangente	PC-SAFT
División rectangular (Saber and Shaw, <b>2008</b> )	Función distancia al plano tangente	PR, SRK

**Tabla 1.3. Métodos de optimización estocásticos para el análisis de estabilidad de fases**

<b>Método</b>	<b>Formulación del problema</b>	<b>Modelo termodinámico</b>
Genetic Algorithm, Simulated Annealing (Rangaiah, <b>2001</b> )	Función distancia al plano tangente	NRTL, UNIQUAC, SRK
Stochastic Sampling, Clustering Method (Balogh <i>et al.</i> , <b>2003</b> )	Función distancia al plano tangente	SRK
Simulated Annealing (Henderson <i>et al.</i> , <b>2004</b> )	Energía de exceso de Gibbs	SRK, PR
Simulated annealing, Tabu Search, Differential evolution y Repulsive particle swarm (Bonilla-Petriciolet <i>et al.</i> , <b>2006</b> )	Función distancia al plano tangente	NRTL, UNIQUAC, SRK
Differential Evolution, Tabu Search (Srinivas and Rangaiah, <b>2007</b> )	Función distancia al plano tangente	SRK,PR, PC-SAFT
Adaptive Random Search (Junior <i>et al.</i> , <b>2009</b> )	Energía de exceso de Gibbs	NRTL, UNIQUAC
Repulsive Particle Swarm Optimization (Rahman <i>et al.</i> , <b>2009</b> )	Función distancia al plano tangente	NRTL, UNIQUAC, SRK, Wilson
Particle Swarm Optimization (Bonilla-Petriciolet and Segovia-Hernandez, <b>2010</b> )	Función distancia al plano tangente	NRTL, UNIQUAC, Wilson
Método del intervalo de Newton (Pereira <i>et al.</i> , <b>2010</b> )	Función distancia al plano tangente con enfoque dual	vdW-SAFT
Levenberg-Marquardt (Quiñones-Cisneros <i>et al.</i> , <b>2012</b> )	Formulación volumétrica en el espacio de Helmholtz	PR, XD, PC-SAFT

Jalali *et al.* [44] estudiaron el método de homotopía y continuación para el análisis de estabilidad de fases en el dominio complejo, esto gracias a los criterios impulsados por Michelsen [26]. Sin embargo, este enfoque no es aplicable si las ecuaciones no se pueden tratar en variable compleja, lo cual limita su rango de aplicabilidad.

Nichita *et al.* [45] aplicó el método de túnel para resolver el problema de estabilidad de fase para una ecuación de base molecular más compleja (PC-SAFT). Los cálculos se realizaron para sistemas en que sus componentes presentan asociación para sistemas binarios y de múltiples componentes.

Saber y Shaw [46] perfeccionaron un algoritmo de optimización global basado en divisiones de rectángulos utilizando la ecuación de estado SRK para el modelado de mezclas multicomponente y en regiones cercanas a condiciones críticas de la mezcla. Estos autores demostraron que este algoritmo tiene una mayor solidez y eficiencia en comparación con el método de Lipschitz, el método de intervalos de Newton, el método de túnel, y la resolución de sistemas de ecuaciones diferenciales estocásticas. Sin embargo, esta mayor eficiencia se basa en que la función de energía de Gibbs es continua y suave para las regiones críticas, dejando en suspenso su aplicabilidad a rangos de fracción molar en que la función es discontinua (por ejemplo, una condición de inmiscibilidad trifásica).

Además de la aplicación de métodos determinísticos que se indicaron en los párrafos anteriores, los métodos estocásticos han sido estudiados por muchos investigadores para los problemas de estabilidad de fase. Rangaiah [28] aplica los enfoques de *Genetic Algorithms* y *Simulated Annealing* para solucionar los problemas de estabilidad de los distintos sistemas. Los resultados muestran que el primer método es más eficaz y fiable que el segundo. Balogh *et al.* [47] presentan un muestreo estocástico y el método de agrupación para las zonas factibles con posibles soluciones, estas rutinas fueron adaptadas a la modificación del plano tangente utilizando una ecuación de estado como modelo termodinámico. Este método fue capaz de resolver los problemas de pequeña a moderada complejidad (problemas compuestos por 2 a 3 fases) en forma eficiente y confiable. Henderson *et al.* [48] formuló el problema de la estabilidad de fases como un problema de optimización global con una ligera modificación del criterio de plano tangente de Gibbs, y se utiliza muestreo simulado para resolverlo. Bonilla-Petriciolet *et al.* [49] realizaron la comparación de cuatro algoritmos: *Simulated*

*annealing*, *Tabu Search*, *Differential evolution* y *Repulsive particle swarm* en varios problemas de estabilidad de fases. Sus resultados muestran que *Simulated annealing* es el más fiable entre los métodos de prueba para la minimización de la función distancia, tanto para mezclas reactivas y no reactivas.

Srinivas y Rangaiah [29] investigaron la solución de los problemas de estabilidad de fase con los métodos de optimización global *Differential evolution* y *Tabu Search*. Con este procedimiento lograron informar que el primero tiene una mayor fiabilidad, pero una menor eficiencia computacional en comparación con el segundo. Junior *et al.* [50] aplica un método híbrido de adaptación de búsqueda aleatorio para resolver los problemas de estabilidad de fase de tres modelos de ecuación de estado diferentes. Sus resultados muestran que el método propuesto supera a la clásica búsqueda de adaptación al azar, cuasi-Newton y métodos directos. Rahman *et al.* [51] pone a prueba una técnica de optimización denominada *Repulsive particle swarm* para los problemas de estabilidad de fase. Este algoritmo de optimización utiliza el mecanismo de propagación para determinar la velocidad de generación de un nuevo valor de iteración, en otras palabras la solución de un mínimo para la función es sometido aleatoriamente a perturbaciones numéricas (incrementos de la solución encontrada), con la finalidad de determinar la calidad del mínimo encontrado (global o local). Ferrari *et al.* [52] utiliza los métodos *Simulated annealing* y *Repulsive particle swarm* de convergencia global para el modelado de datos de equilibrio líquido-líquido en sistemas binarios y su extensión a multicomponente, concluyendo que ambos algoritmos son robustos para estimar los parámetros del modelo en estas aplicaciones. Bonilla-Petriciolet y Segovia Hernández [53] realizaron un estudio comparativo de las diferentes variantes de los algoritmos *Repulsive particle swarm* de optimización para la estabilidad de la fase de mezclas multicomponente. Sus resultados indican que la optimización con variables constantes en el modelo ofrece un rendimiento óptimo para la minimización global de la función distancia tanto en sistemas reactivos y no reactivos.

Srinivas y Rangaiah [54] propone dos versiones para la combinación de los métodos *Differential evolution* y *Tabu Search* conocidos como DETL-G y DETL-D respectivamente, aplicables a los problemas de estabilidad de fase. Los resultados muestran que el desempeño colaborativo de los métodos DETL-G y DETL-D es mejor en la búsqueda de mínimos globales que el uso de los métodos primitivos por separado.

Pereira *et al* [55] propuso una optimización basada en la dualidad del equilibrio de fases producida entre el enfoque Gibbsiano (composición) y el enfoque de Helmholtz (dualidad volumen-composición). Se utiliza para la optimización global BARON, MINOS como el solucionador no lineal local y CPLEX para los problemas lineales. El método es aplicable para el cálculo de cualquier tipo de comportamiento de fases fluidas (por ejemplo, VLE, LLE y VLLE). El método propuesto por Pereira *et al.* [55] puede garantizar el óptimo global, pero requiere que la condición geométrica de la función objetivo sea diferenciable (secciones suaves de las curvas de energía en el espacio de la fracción molar).

### 1.3. Hipótesis del trabajo

En función de los aspectos establecidos anteriormente, queda hasta el momento la disyuntiva de aplicar metodologías globales a sistemas de topología que presente una discontinuidad en la curva de energía de Gibbs, determinando intervalos de convergencia definidos, donde se esté seguro que a una presión y temperatura fija el sistema se estabiliza homogéneamente, o es heterogéneo estable, y cada una de las fases discriminables a la vez lo son.

De la información presentada anteriormente, esta investigación plantea en tres niveles la utilización del concepto de estabilidad, enfocadas a resolver tanto problemas de determinación de las propiedades termo-físicas, como también a describir las características básicas de los diagramas de fases de mezclas polifásicas. Para cada una de estas contribuciones se plantean hipótesis específicas tal como se describe a continuación:

- *Determinar la estabilidad de un sistema de C componentes en condiciones definidas de temperatura, presión y concentración*

Los métodos de convergencia global, particularmente el método de los intervalos, exhiben un excelente desempeño numérico en la generación de soluciones de problema de optimización no lineales convexos y diferenciables. Es posible, en base al conocimiento cabal de la geometría diferencial de la función de Helmholtz y al desarrollo de métodos que resuelvan inequívocamente las propiedades volumétricas de una mezcla, extender su desempeño al tratamiento general del problema de la estabilidad, considerando que este último puede generar problemas multimodales (cóncavo-

convexos) y no necesariamente diferenciables (modelos asimétricos y/o caracterizados por transiciones mecánicas de fases de 1er orden).

- *Determinar todas las fases estables presentes y su concentración inherente, en caso de que la estabilidad de una mezcla prediga una evidente evolución a un sistema heterogéneo.*

De acuerdo con la regla de las fases de Gibbs, el máximo número de fases de un sistema aumenta linealmente con el número de componentes. Normalmente, la estabilidad ha sido aplicada para analizar casos que involucran dos a tres fases, y de allí seleccionar iniciadores que permitan resolver el reparto de los componentes. Es posible complementar el problema de la estabilidad global con métodos derivados de la estabilidad difusional o diferencial, de modo de lograr ventanas de convergencia efectivas que permitan iniciar robustamente cálculos de los equilibrios de fases de sistemas polifásicos, en el espíritu de la aplicación de un método de intervalos.

- *Contribuir con el diseño estratégico de las propiedades termofísicas y la concentración de mezclas heterogéneas, enfocado a la obtención de propiedades deseables en esos sistemas (diseño de materiales fluidos)*

El avance en técnicas de elaboración de diagramas globales de fases (GPD's) y en la completa descripción de los mecanismos físicos y matemáticos que dan origen a singularidades del equilibrio, permite establecer *a-priori* cuáles son los atributos del diagrama de fases de una mezcla de composición definida. La combinación de métodos de estabilidad, en conjunto con los mecanismos matemáticos y geométricos que plantean características específicas de un diagrama (por ejemplo, inmiscibilidad incipiente, inhibición o inducción de azeotropía, inhibición o inducción de barotropía, mejoramiento de capacidad solvente, adición óptima de co-solvente, fenómenos retrógrados), permite definir problemas de optimización restringida de los que es posible estimar condiciones en que las mezclas exhiben propiedades de interés, o bien, determinar condiciones específicas de presión y temperatura en los cuales prevalecen dichos fenómenos en sistemas multicomponente.

## 1.4. Objetivos

Con la finalidad de verificar las hipótesis de esta tesis, el objetivo central de esta investigación es:

*Analizar y resolver el problema de la estabilidad termodinámica para sistemas multicomponente mediante técnicas de optimización global, y aplicarlo a la determinación y/o inducción de propiedades termofísicas en mezclas.*

Para la realización de este objetivo se utilizará como base la función distancia al plano tangente, reformulándola en un espacio volumen-composición. Se aplicará una nueva metodología para seleccionar estados de referencia y acotar volúmenes estables con el fin de inducir propiedades termofísicas en mezclas de fluidos van der Waals, mezclas de fluidos Lennard-Jones; caracterizaciones globales y transicionales para fenómenos críticos en sistemas ternarios. Específicamente, se plantean los siguientes objetivos secundarios:

- Extender técnicas de análisis de estabilidad a mezclas constituidas por dos a tres componentes y caracterizadas por múltiples fases (2 a 4 o más fases). Para ello se ocuparán y/o elaborarán diagramas globales de fases, de los que se escogerán estratégicamente sistemas con actividad polifásica dominante; de modo de analizar la robustez de los métodos que resuelven el problema de estabilidad y de las soluciones propuestas en el contexto de este trabajo.
- Describir completamente el problema de estabilidad en el espacio de la energía de Helmholtz, incluyendo su enfoque global y diferencial.
- Utilizar técnicas de transformación sistemática de Legendre, como también técnicas de desplazamiento diferencial, con la finalidad de describir matemáticamente los atributos genéricos que caracterizan la topología geométrica de los diagramas de fases de sistemas de dos y tres componentes.
- Definir y resolver los problemas de optimización que reflejen el problema de predecir la estabilidad de una fase, y de las restricciones que dan origen a la aplicación de esta metódica para iniciar problemas complejos de equilibrio de fases, o bien, para

diseñar las condiciones termomecánicas o de concentración de mezclas con propiedades específicas. Acoplar a estos problemas las técnicas de estabilidad global -como es el caso de los métodos de intervalos- apropiadamente adaptado por elementos complementarios de la geometría diferencial del problema de estabilidad.

- Aplicar los métodos de estabilidad al análisis de mezclas vinculadas con ciclos innovadores de generación de potencia, con modificaciones modernas a ciclos refrigeración, a la caracterización de la actividad de sistemas soluto - solvente - co-solvente de interés en metodología de extracción supercrítica.

### **1.5. Alcances y limitaciones**

El marco principal de esta investigación contempla la transformación global del problema de estabilidad de fases desde el espacio Gibbsiano al espacio de función de energía de Helmholtz, permitiendo explicar las características fundamentales de su geometría cóncavo-convexa. En el contexto de esta investigación, no se considera una descripción particular de los métodos de optimización por intervalos; un acabado detalle de sus atributos numéricos se encuentra disponible en el documento de memoria de título del autor de esta tesis [56].

El desarrollo de una metodología basada en marcos de referencia estratégicos en los que ocurre conducta polifásica incipiente, utilizando un método de optimización global por intervalos, permite la búsqueda y solución de iniciadores convergentes para el cálculo del equilibrio y, por ende, de las propiedades termo-físicas de mezclas. El desarrollo de regiones globales caracterizadas por actividad polifásica (2 a 4 fases) permitirá analizar tanto la robustez de los métodos de optimización como los atributos generales de las metodologías propuestas para la solución del problema de estabilidad.

Los trabajos realizados en sistemas ternarios marcan su atención en transiciones críticas superiores, basadas en una proyección en base libre de solvente en condiciones variantes de presión, temperatura y adición de solvente

# ASPÉCTOS TEÓRICOS DEL EQUILIBRIO DE FASES

## CAPÍTULO 2

*En este capítulo se establecen los fundamentos teóricos de la estabilidad de fases considerando a la segunda ley de la Termodinámica como la restricción principal de todo proceso espontáneo. Se ilustra el criterio gráfico establecido inicialmente como un estimador para la estabilidad y su planteamiento matemático original, así como las condiciones necesarias y suficientes que deben cumplirse en una condición de equilibrio de fases. Como consecuencia de estos criterios se definen expresiones matemáticas rigurosas para estados de equilibrio, con el objetivo de conocer la geometría local y global de los sistemas constituyentes.*

---

### 2.1. Criterios y características del equilibrio de fases

La determinación de la estabilidad de las fases, es decir, establecer si una mezcla dada puede separarse en varias fases, es un paso clave en los cálculos de equilibrio de fases. Por tanto, la simulación y el diseño de una amplia variedad de procesos, especialmente los relacionados con las operaciones clásicas de separación en Ingeniería Química (como destilación y extracción) requieren el conocimiento topológico y determinístico de las distintas mezclas y de la estabilidad de cada una de las fases que pueden llegar a formarse. De igual forma, el análisis de procesos innovadores como los ciclos de refrigeración transcíticos utilizando CO<sub>2</sub> también requieren de una detallada topología de las condiciones de equilibrio de fases. La base teórica de la estabilidad termodinámica fue establecida tempranamente por Gibbs [56, 57] entre 1875 a 1878: *una fase homogénea con una composición definida es estable cuando su energía es mínima a temperatura y presión fijas.*

La característica básica del equilibrio es la heterogeneidad de los distintos subsistemas constituyentes, en otras palabras, en igualdad de temperatura y presión, los sistemas están constituidos por porciones de masa cuyas propiedades termodinámicas intensivas son distintas. Una condición de miscibilidad parcial corresponde a un caso donde un sistema termodinámico se compone de dos o más fases distintas con propiedades claramente distinguibles. La miscibilidad parcial es la característica básica de un estado de equilibrio de fases, independientemente de las fases que estén presentes.

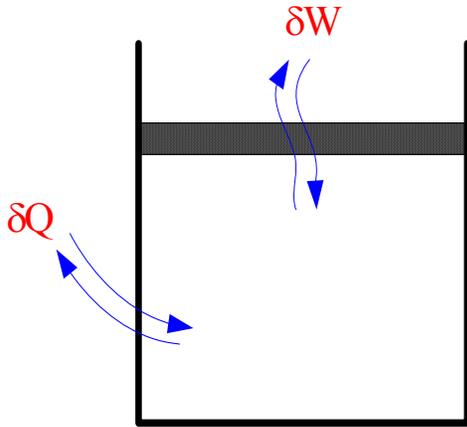


Figura 2.1. Sistema cerrado que evoluciona hacia el equilibrio [58]

Consideremos el sistema de la figura 2.1, conformado por un cilindro-pistón que intercambia calor y trabajo con su ambiente; que evoluciona espontáneamente hacia una condición de equilibrio. La evolución espontánea de un sistema al equilibrio, a presión y temperatura fijas, produce el balance combinado de energía y entropía:

$$dU - TdS + Pdv = -TdS_{gen} \leq 0 \quad (2.1)$$

donde a temperatura y presión constante:

$$dU - TdS + Pdv = d\left[n(\tilde{U} - T\tilde{S} + P\tilde{v})\right] = d(n\tilde{G}) \quad (2.2)$$

La combinación de las dos ecuaciones anteriores origina una restricción para la evolución de la energía de Gibbs:

$$d(n\tilde{G}_{T,P}) = -Td\tilde{S}_{gen} \leq 0 \quad (2.3)$$

en términos simples, la segunda ley de la Termodinámica conduce a que la única evolución posible isobárica/isotermal del sistema es aquella que logra reducir el monto neto de energía de Gibbs. Cuando el sistema alcanza el equilibrio, la generación de entropía es nula. Por lo que la condición para la energía de Gibbs es

$$d\tilde{G}_{T,P} = 0 \quad (2.4)$$

De la segunda ley de la termodinámica, el estado estacionario de la expresión 2.4 para la energía de Gibbs corresponde a un mínimo [58], que puede ser local o absoluto; pues en ambas situaciones la ecuación 2.4 se anula. En este caso la presión y la temperatura son constantes, de esta manera la ecuación anterior aplicada a un sistema binario la podemos reescribir como

$$\frac{d\tilde{G}}{dx_i} = G_{x_i} = 0 \quad (2.5)$$

Desde un punto de vista matemático, la condición dada por Gibbs se logra cuando la función de energía de Gibbs de un sistema posee mínimos relativos y absolutos. Los dos tipos de puntos estacionarios permiten establecer diferentes estados de equilibrio, asociados indistintamente a los diferentes casos de estabilidad para el sistema:

- La estabilidad intrínseca, que implica que a una temperatura y presión constante la energía de Gibbs de un sistema es mínima, aunque no necesariamente un mínimo absoluto.
- La estabilidad global, que implica que a una temperatura y presión constante la energía de Gibbs de un sistema es un mínimo absoluto. De esta manera un estado global estable satisface la estabilidad intrínseca, la cual es una condición necesaria pero no suficiente para garantizar la estabilidad global.

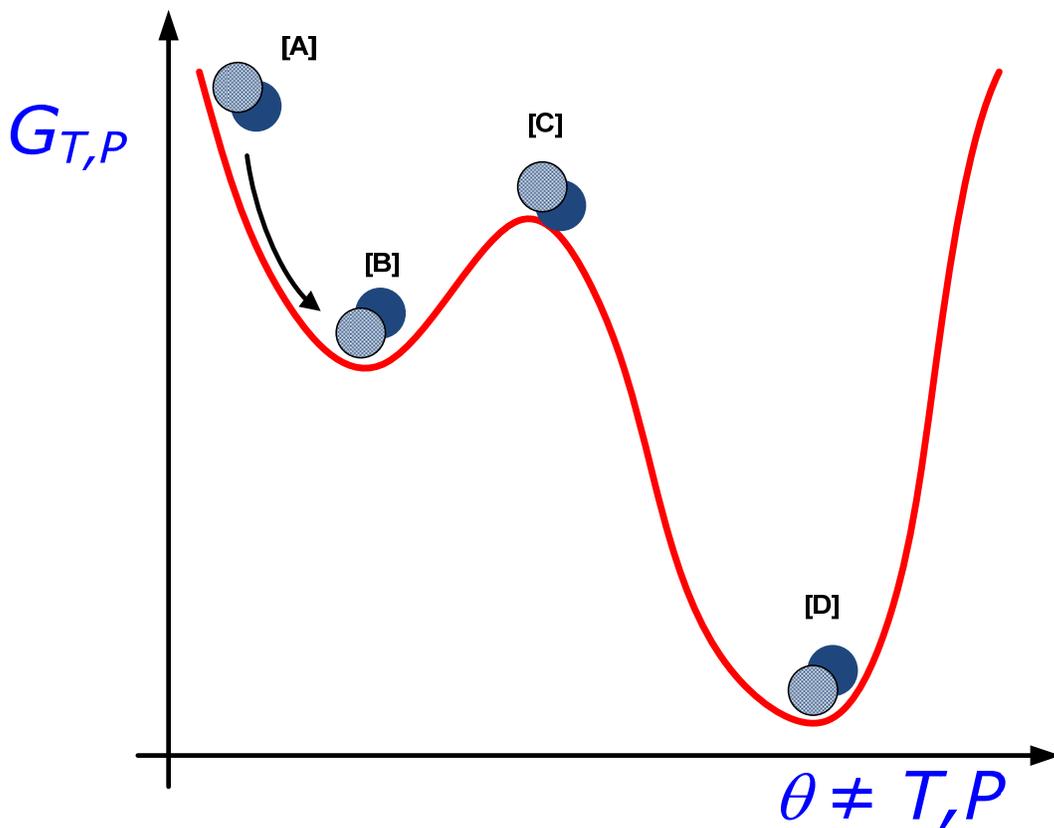


Figura 2.2: Desarrollo del concepto de estabilidad desde un punto de vista mecánico de la función de Gibbs [59]

La estabilidad corresponde a la situación física en la que un sistema de dimensión macroscópica logra un estado de equilibrio, el que no se rompe por acción de las

fluctuaciones diferenciales alrededor del estado de equilibrio. En la figura 2.2 se aprecia una partícula que puede desplazarse libremente en un campo potencial (equivalente mecánico a un sistema termodinámico en evolución), cuya variable de campo es equivalente a la energía de Gibbs del sistema. La ordenada representa el estado del sistema (función de Gibbs), mientras que la abscisa representa la coordenada de fracción molar, en un experimento de perturbación en que la presión y temperatura del sistema permanecen constantes.

Desde un punto de vista mecánico, son estados de equilibrio todos los puntos en donde la partícula se encuentra en reposo. De la figura 2.2, podemos obtener las siguientes conclusiones:

- El punto [A] no corresponde a un sistema en equilibrio, pues no existe un punto estacionario de la energía de Gibbs. El sistema evoluciona independiente de las perturbaciones del medio tratando de buscar una región de potencial más bajo.
- Los puntos [B], [C] y [D] corresponden a estados en que la partícula puede encontrarse mecánicamente en estados estacionarios del potencial, desde un punto de vista mecánico corresponde a puntos estacionarios de la energía de Gibbs y por lo tanto, a condiciones necesarias para el equilibrio.

La estabilidad de los estados de equilibrio indicados depende de la respuesta del sistema termodinámico a perturbaciones inducidas al sistema. Un equilibrio resulta estable si el estado original del equilibrio se recupera cuando el sistema inicial ha sido perturbado, y luego evoluciona espontáneamente al estado original.

- El punto [B] corresponde a una condición mecánica estable del sistema para pequeñas perturbaciones. Sin embargo perturbaciones de alto orden de magnitud pueden vencer la barrera potencial del punto y permitir que el sistema evolucione a estados más bajos de energía. Por lo tanto este punto corresponde a un equilibrio metaestable de estabilidad intrínseca.
- El punto [C] satisface la condición estacionaria de la energía de Gibbs, sin embargo el estado del sistema cambiará drásticamente su estado de equilibrio independiente del orden de magnitud de las perturbaciones. En este contexto, este punto corresponde a un estado de equilibrio inestable para el sistema estudiado.

- El punto [D] corresponde a un mínimo absoluto de la energía de Gibbs y corresponde a una posición preferencial para perturbaciones de cualquier orden de magnitud. En él, el sistema se encuentra en equilibrio absolutamente estable, que es el que induce estabilidad global para el sistema.

De esta manera, las condiciones suficientes y necesarias para un estado de equilibrio termodinámico son las siguientes [59].

- a) *Condiciones necesarias*: Corresponden a las condiciones matemáticas que aseguran que la energía de Gibbs sea un punto estacionario.

$$\begin{aligned}
 \nabla T = 0 &\Rightarrow T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\pi \\
 \nabla P = 0 &\Rightarrow P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\pi \\
 \nabla \mu_i = 0 &\Rightarrow \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (i: \overline{1, n})
 \end{aligned}
 \tag{2.6}$$

- b) *Condiciones suficientes*: La energía libre de Gibbs del sistema dado  $T, P$  y fracción molar, corresponde a un punto estacionario de mínimo.

- Mínimo Relativo  $\Rightarrow$  Equilibrio metaestable (estabilidad intrínseca).
- Mínimo Absoluto  $\Rightarrow$  Equilibrio Estable (estabilidad global).

Considerando además que la energía de Gibbs es una función suave, su continuidad y diferenciabilidad están garantizadas para una fase homogénea. Por lo tanto, una condición suficiente análoga de estabilidad a la anterior la podemos expresar en términos diferenciales. Toda función alcanza un mínimo si exhibe concavidad de signo positivo o de manera equivalente, si la función es convexa o cóncava hacia arriba, de este modo una de las características principales de la condición suficiente es:

$$d^2 \tilde{G}_{T,P} \leq 0 \tag{2.7}$$

## 2.2. Estabilidad de Fases

Considerando los argumentos teóricos establecidos por Gibbs, Baker *et al.* [27] lograron establecer un criterio geométrico para los sistemas binarios basado en la tangente que une dos puntos de la curva de energía del sistema. La característica de esta metodología permite satisfacer de manera inequívoca las condiciones necesarias y

suficientes para un cálculo de equilibrio de fases y, a la vez, determinar las posibilidades de mezclado para un sistema, basándose en la analogía mecánica de la estabilidad de fases.

El desarrollo de esta metodología se ilustra en la figura 2.3 con una función multimodal de energía de mezclado para el sistema. La tangente AB y CD corresponde a un estado de equilibrio inestable y metaestable respectivamente, pues claramente, si mezclamos los sistemas A y B (estado [1]) y C y D (estado [2]), siempre existe la posibilidad de minimizar la energía, con el propósito de localizar al sistema en un estado energéticamente más favorable dado por la tangente EF.

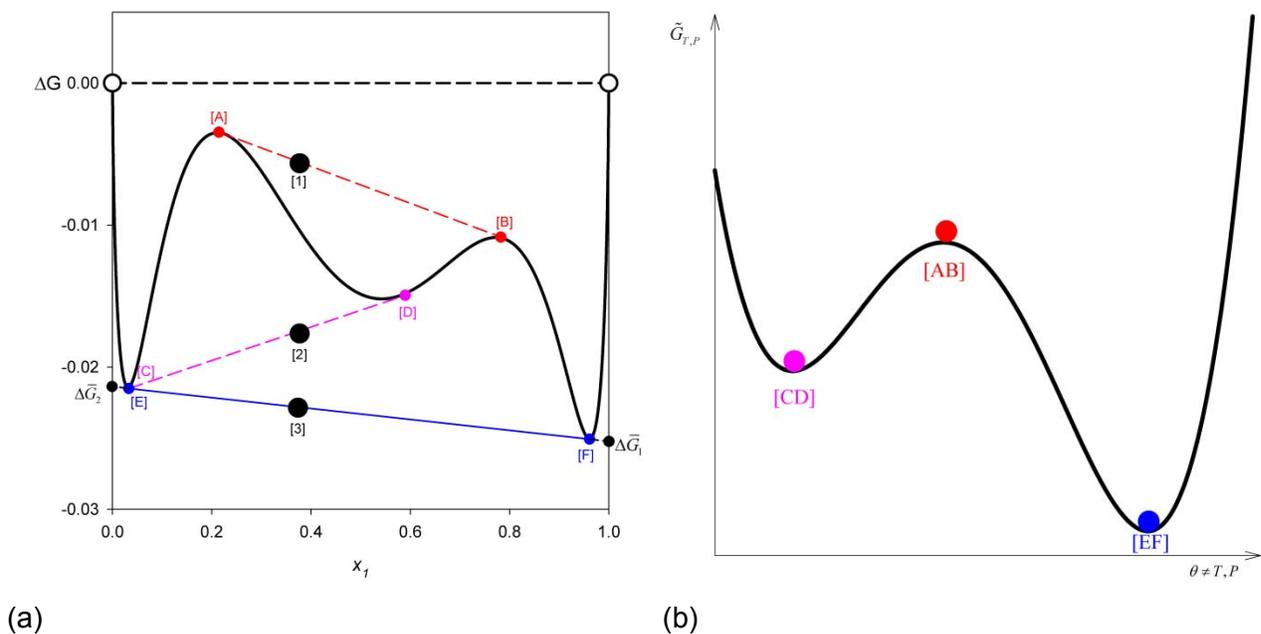


Figura 2.3. Interpretación geométrica de la estabilidad. (A): curva de energía de mezclado en diferentes rangos de estabilidad; (B): análogo mecánico de las tangentes en la figura 2.3.a

Las características potenciales del desarrollo de Baker *et al.* [27] son analizadas en la figura 2.3-B donde el estado AB es un equilibrio inestable porque siempre es posible disminuir la energía potencial. El estado CD es metaestable, porque no representa una condición de mínimo absoluto. Finalmente, el estado EF sí es absolutamente estable, pues ofrece la posibilidad de lograr el mínimo absoluto energético. Según lo propuesto por Segura *et al.* [59] la convergencia de la tangente EF extrapolada al rango de los componentes puros (fracción molar 0 y 1) satisface las condiciones necesarias para el equilibrio entre dos fase  $\alpha$  y  $\beta$ , de modo que:

$$\frac{\Delta\bar{G}_1(x_1^\alpha)}{RT} = \frac{\Delta\bar{G}_1(x_1^\beta)}{RT} \Rightarrow \mu_1(x_1^\alpha) = \mu_1(x_1^\beta) \quad (2.8)$$

$$\frac{\Delta\bar{G}_2(x_1^\alpha)}{RT} = \frac{\Delta\bar{G}_2(x_1^\beta)}{RT} \Rightarrow \mu_2(x_1^\alpha) = \mu_2(x_1^\beta)$$

De manera absolutamente general, el criterio anterior estabiliza a una mezcla en fase homogénea a una temperatura, presión y composición global definida, si y sólo si: la hipersuperficie de energía de Gibbs en ningún momento genera valores negativos, o se encuentra bajo el hiperplano tangente en el rango de fracción molar [27]. Por lo tanto, la estabilidad de fases de una mezcla no reactiva compuesta por  $c$  componentes, composición global  $x^* = \{x_1^*, \dots, x_c^*\}$  en unidades de fracción molar a una presión y temperatura definida, requiere la minimización de la siguiente función primitiva en el enfoque introducido por Michelsen [26]:

$$F(x) = \sum_{i=1}^c x_i (\mu_i(x) - \mu_i(x^*)) \quad (2.9)$$

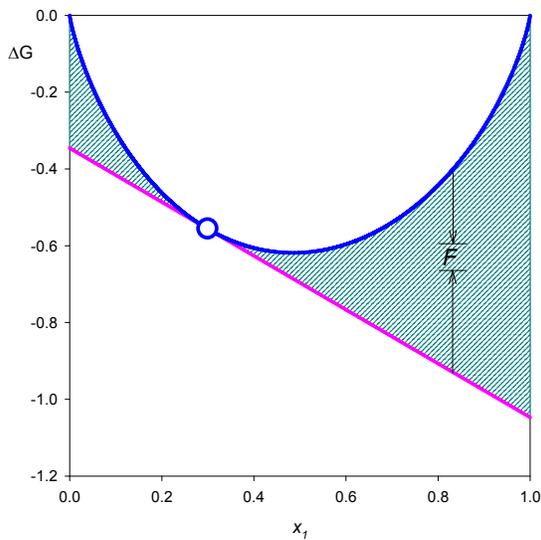


Figura 2.4. Ilustración gráfica para la construcción de función distancia para el caso binario.

Donde  $\mu_i(x)$  y  $\mu_i(x^*)$  son los potenciales químicos del componente  $i$  calculados para un estudio de estabilidad de composición global  $x$ ,  $x^*$  respectivamente. Geométricamente  $F(x)$  corresponde a la distancia vertical entre la hipersuperficie de energía de Gibbs y el hiperplano tangente construido para una composición global  $x^*$  definida inicialmente.

En la figura 2.4 se muestra la interpretación de la función distancia reducida para el caso binario donde, según se desprende de la geometría de la curva de energía de

mezclado, esta adquiere un valor nulo en la composición global  $x^*$  tanto que valores positivos se observan para el resto de fracciones molares  $x$ , según se desprende de los criterios analizados anteriormente por Baker, *et al* [27].

Desde la perspectiva matemática, para realizar el análisis de la estabilidad se debe minimizar la función distancia al plano tangente con el objetivo de localizar los posibles mínimos de la función, considerando además la restricción del balance de materia para el sistema (restricción de soluciones factibles en el rango de fracción molar). El problema restringido de optimización global puede escribirse como

$$\text{Min: } F(x) = \sum_{i=1}^c x_i (\mu_i(x) - \mu_i(x^*)) \quad (2.10)$$

$$\text{St: } h(x) = \sum_{i=1}^c x_i = 1$$

$$\text{St: } 0 \leq x \leq 1; \quad i = 1, \dots, c$$

En la formulación original, las variables de decisión de los problemas de estabilidad de fases son las fracciones molares  $x_i$ . Tengamos en cuenta además que el problema restringido dado por la ecuación 2.10 se puede transformar en un problema no restringido mediante el uso de nuevas variables de decisión  $\beta_i$  en reemplazo de las variables originales del sistema [23-25]. La relación propuesta entre las variables antiguas y las nuevas variables de decisión es:

$$n_{iy} = \beta_i x_i^* n_f \quad i = 1, \dots, c \quad (2.11)$$

$$x_i = \frac{n_{iy}}{\sum_{j=1}^c n_{iy}} \quad i = 1, \dots, c$$

Para las expresiones anteriores  $n_f$  corresponde a la cantidad de moles alimentados a la mezcla para el análisis de estabilidad y  $n_{ix}$  es el número de moles del componente  $i$  en la fase test  $x$ , respectivamente. De esta manera, teniendo en cuenta que se alimentan  $x_i^*$  fracciones molares relacionadas por  $x_i^* = n_{if} / n_f$ , el problema sin restricciones de optimización global para el análisis de estabilidad es:

$$\text{Min: } F(x) = \sum_{i=1}^c x_i (\mu_i(x) - \mu_i(x^*)) \quad (2.12)$$

$$0 \leq \beta_i \leq 1 \quad i = 1, \dots, c$$

Como alternativa al procedimiento de optimización anterior, la estabilidad de fases también puede ser determinada por encontrar todas las soluciones de las condiciones estacionarias de la función distancia:

$$\mu_i(x) - \mu_i(x^*) - \mu_c(x) + \mu_c(x^*) = 0 \quad (2.13)$$

$$i = 1, \dots, c-1$$

El problema planteado en la ecuación 2.13 corresponde a un sistema de ecuaciones no lineales con  $C-1$  incógnitas. Si las soluciones obtenidas por este sistema de ecuaciones son negativas, entonces la mezcla de fase postulada  $x^*$  es inestable y se observa separación de fases. De la ecuación 2.13, la solución trivial para el sistema ( $x = x^*$ ) está siempre presente en este problema termodinámico, y se corresponde inequívocamente con el mínimo global de la función distancia para el caso de mezclas que generan una solución homogénea (figura 2.4).

Según lo sugerido por Michelsen [26], el criterio de estabilidad es también aplicable a las fases que se encuentran químicamente equilibradas y, por lo tanto, casi todos los métodos propuestos para el análisis de la estabilidad de los sistemas no-reactivos pueden extenderse a mezclas reactivas.

### 2.3. Desplazamientos diferenciales del equilibrio de fases

De las condiciones necesarias expuestas en la expresión 2.6, el equilibrio de fases en sistemas binarios compuesto por dos fases queda determinado por cuatro variables intensivas:  $T, P, x_1^\alpha, x_1^\beta$ , de las cuales pueden especificarse dos, según lo establece la regla de las fases.

En un sistema binario las ecuaciones de potencial químico expanden de acuerdo a las siguientes formas diferenciales, según demanda el enfoque Gibbsiano:

$$d\mu_{[1]} = d\bar{G}_{[1]} = \bar{G}_{[1],T}dT + \bar{G}_{[1],P}dP + \bar{G}_{[1],x}dx_1 \quad (2.14)$$

$$d\mu_{[2]} = d\bar{G}_{[2]} = \bar{G}_{[2],T}dT + \bar{G}_{[2],P}dP + \bar{G}_{[2],x}dx_1$$

En su estructura convencional, las ecuaciones de las propiedades parciales para G están dadas por

$$\bar{G}_{[1]} = \tilde{G} + x_2G_x \quad (2.15)$$

$$\bar{G}_{[2]} = \tilde{G} - x_1G_x$$

de modo que podemos establecer que

$$\bar{G}_{[1]x} = G_x + \frac{dx_2}{dx_1}G_x + x_2G_{2x} = x_2G_{2x} \quad (2.16)$$

$$\bar{G}_{[2]x} = G_x - \frac{dx_1}{dx_1}G_x - x_1G_{2x} = -x_1G_{2x}$$

resultado que, reemplazado en la ecuación 2.14 conduce a

$$d\mu_{[1]} = d\bar{G}_{[1]} = (\tilde{G}_T + x_2G_{xT})dT + (\tilde{G}_P + x_2G_{xP})dP + x_2G_{2x}dx_1 \quad (2.17)$$

$$d\mu_{[2]} = d\bar{G}_{[2]} = (\tilde{G}_T - x_1G_{xT})dT + (\tilde{G}_P - x_1G_{xP})dP - x_1G_{2x}dx_1$$

Asociando la ecuación 2.17 a cada una de las fases específicas que alcanzan un estado global equilibrio –*cumpliendo las condiciones necesarias y suficientes*–, podemos establecer que:

$$d(\mu_{[1]}^\alpha - \mu_{[1]}^\beta) = 0 \quad (2.18)$$

$$d(\mu_{[2]}^\alpha - \mu_{[2]}^\beta) = 0$$

Para un punto dado de equilibrio bifásico, las ecuaciones en 2.18 aportan dos relaciones para cuatro variaciones independientes de temperatura, presión y fracción molar. Expresando en términos matriciales la expresión anterior, obtenemos

$$\begin{bmatrix} \tilde{G}_T^\alpha - \tilde{G}_T^\beta + x_2^\alpha G_{xT}^\alpha - x_2^\beta G_{xT}^\beta & \tilde{G}_P^\alpha - \tilde{G}_P^\beta + x_2^\alpha G_{xP}^\alpha - x_2^\beta G_{xP}^\beta \\ \tilde{G}_T^\alpha - \tilde{G}_T^\beta - x_1^\alpha G_{xT}^\alpha + x_1^\beta G_{xT}^\beta & \tilde{G}_P^\alpha - \tilde{G}_P^\beta - x_1^\alpha G_{xP}^\alpha + x_1^\beta G_{xP}^\beta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} dT \\ dP \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} x_2^\alpha G_{2x}^\alpha & -x_2^\beta G_{2x}^\beta \\ -x_1^\alpha G_{2x}^\alpha & x_1^\beta G_{2x}^\beta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} dx_1^\alpha \\ dx_1^\beta \end{bmatrix} = 0 \quad (2.19)$$

Entonces, pueden realizarse desplazamientos desde el equilibrio en las cuatro variables, de forma de estudiar su evolución frente a variaciones de una *variable independiente intensiva*. En particular, si uno de dichos desplazamientos se anula, es posible obtener las siguientes derivadas [60]:

$$dP = 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial x_1^\alpha}{\partial T} \right)_P, \left( \frac{\partial x_1^\beta}{\partial T} \right)_P, \left( \frac{\partial x_1^\alpha}{\partial x_1^\beta} \right)_P \quad (2.20.a)$$

$$dT = 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial x_1^\alpha}{\partial P} \right)_T, \left( \frac{\partial x_1^\beta}{\partial P} \right)_T, \left( \frac{\partial x_1^\alpha}{\partial x_1^\beta} \right)_T \quad (2.20.b)$$

$$dx_1^\alpha = 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{x_1^\alpha}, \left( \frac{\partial x_1^\beta}{\partial T} \right)_{x_1^\alpha}, \left( \frac{\partial x_1^\beta}{\partial P} \right)_{x_1^\alpha} \quad (2.20.c)$$

$$dx_1^\beta = 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{x_1^\beta}, \left( \frac{\partial x_1^\alpha}{\partial T} \right)_{x_1^\beta}, \left( \frac{\partial x_1^\alpha}{\partial P} \right)_{x_1^\beta} \quad (2.20.d)$$

Utilizando el mismo principio es posible plantear una estrategia de cálculo de envolventes de fases, por desplazamientos diferenciales a partir de una condición basal de equilibrio. En particular, en esta investigación se ilustrarán técnicas que permiten obtener estimadores convergentes del equilibrio basados en la estabilidad difusional en sistemas multicomponente; y cómo los desarrollos matemáticos ilustrados en 2.20.a-d pueden ser utilizados como mecanismos predictores para nuevos estados de equilibrio.

En el capítulo cuatro se generaliza una metodología automática de iniciación y cálculo del equilibrio de fases, utilizado como referencia a mezclas fluidos Lennard-Jones.

# FORMULACIÓN DEL PROBLEMA DE ESTABILIDAD EN EL ESPACIO DE HELMHOLTZ

## CAPÍTULO 3

*Basados en los aspectos teóricos del equilibrio de fases introducido anteriormente se realiza una reformulación de la función distancia al plano tangente desde el espacio de la energía de Gibbs al espacio de la función de Helmholtz. El acople de ambos enfoques termodinámicos se logra utilizando transformaciones sistemáticas de Legendre. La formulación de Helmholtz permite explotar las cualidades geométricas del nuevo espacio termodinámico, en donde la característica cóncava-convexa de la función nos permitirá determinar expresiones que permitan obtener el límite de estabilidad de sistemas multicomponente y su vinculación geométrico-diferencial con el equilibrio de fases y el cálculo de estados críticos superiores en sistemas multicomponente.*

### 3.1. Transformadas de Legendre

De la teoría de ecuaciones diferenciales se sabe que cualquier función puede ser construida si se conoce su pendiente puntual, y un punto por el cual la función pasa con esa pendiente. A este tipo de curvas se les llama típicamente *la familia de isoclinas*. La interpretación geométrica de esta afirmación se muestra en la figura 3.1

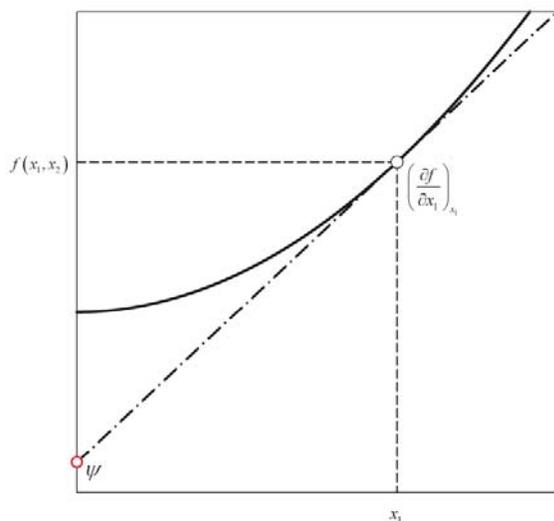


Figura 3.1. Interpretación geométrica de la transformada de Legendre. (—): función original; (—●—): línea tangente o isoclina

Al conocer el intercepto  $\psi$  y la parcial  $\partial f/\partial x_1$ , es perfectamente posible trazar el grupo de isoclinas tangentes a la función, y de allí obtener su tendencia. En una interpretación distinta, es atractivo saber qué tipo de función es el intercepto. De la figura se deduce:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_2} = \frac{f - \psi}{x_1} = \xi_1 \quad (3.1)$$

$$f^{(1)} = \psi = f - x_1 \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_2} = f - x_1 \xi_1$$

La ecuación 3.1 define un operador de intercepto que se conoce como transformada de Legendre de 1º orden de la función  $f$ . Tomando la diferencial sobre la función del intercepto, se obtiene:

$$\begin{aligned}
 d\psi &= df - x_1 d\left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_2} - \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_2} dx_1 & (3.2) \\
 &= \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_2} dx_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)_{x_1} dx_2 - x_1 d\left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_2} - \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_2} dx_1 \\
 &= \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)_{x_1} dx_2 - x_1 d\left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_2}
 \end{aligned}$$

de la última relación se deduce que  $\psi$  es una nueva función dependiente de las variables  $x_2$  y la parcial  $\partial f/\partial x_1$ . Podemos expresar el operador intercepto de forma general como:

$$\psi = \psi\left(x_2, \left[\frac{\partial f}{\partial x_1}\right]_{x_2}\right) \quad (3.3)$$

La transformada de Legendre es una herramienta matemática de gran importancia en la transformación de coordenadas en la Física, particularmente en la teoría Hamiltoniana. En termodinámica, nos permitirá obtener naturalmente el conjunto de funciones clásicas asociadas a la propiedad fundamental o bien relaciones matemáticas entre un espacio termodinámico y otro.

La ecuación 3.3 nos entrega una nueva dependencia de parámetros, que recurrentemente nos permite la obtención de transformadas superiores de la función original  $f$ . La  $k$ -ésima transformada de Legendre para la función original está dada por:

$$f^{(k)} = f^{(0)} - \sum_{i=1}^k x_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)_{x_{j \neq i}} = f^{(0)} - \sum_{i=1}^k x_i g_i \quad (3.4)$$

La aplicación sistemática de las ecuaciones 3.1 y 3.4 permite generar *todo el conjunto conocido de ecuaciones fundamentales de la termodinámica* a partir de

$$d\tilde{U} = Td\tilde{S} - Pd\tilde{v} + \sum_{i=1}^C \mu_i dx_i \quad (3.5)$$

La ecuación 3.5 corresponde a la ecuación fundamental de energía interna para un sistema abierto, donde observamos la siguiente dependencia

$$\tilde{U} = \tilde{U}(\tilde{S}, \tilde{v}, \underline{x}) \quad (3.6)$$

Obviamente la definición en la ecuación 3.4 establece una conectividad directa con la ecuación fundamental en la ecuación 3.6, donde reconocemos que la primera transformada de Legendre para la energía Interna permite obtener el modelo termodinámico de la función de Helmholtz. Por un lado, esta función corresponde al mecanismo matemático en el cual desarrollamos nuestra investigación, y por otro lado, mediante transformadas superiores de Legendre permite la obtención de propiedades derivativas para modelos de ecuación de estado aún más complejos.

$$f^{(0)} = \tilde{U}(\tilde{S}, \tilde{v}, \underline{x}) \quad (3.7)$$

$$f^{(1)} = f^{(0)} - \tilde{S} \left( \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{S}} \right)_{\tilde{v}, \underline{x}} = \tilde{U} - T\tilde{S} = \tilde{A}(T, \tilde{v}, \underline{x})$$

que diferencialmente se puede escribir como,

$$d\tilde{A} = -\tilde{S}dT - Pd\tilde{v} + \sum_{i=1}^c \mu_i dx_i \quad (3.8)$$

Una de las características de la función anterior es la dependencia que posee, ya que la mayoría de las ecuaciones de estado están escritas en las variables naturales de la función de Helmholtz y además correlaciona de manera directa con colectivos de la Dinámica Molecular (MD) y los métodos MonteCarlo (MC).

Derivando parcialmente la función de Helmholtz, se deduce:

$$d\tilde{A} = \left( \frac{\partial \tilde{A}}{\partial T} \right)_{\tilde{v}, \underline{x}} dT + \left( \frac{\partial \tilde{A}}{\partial \tilde{v}} \right)_{T, \underline{x}} d\tilde{v} + \sum_{i=1}^c \left( \frac{\partial (n\tilde{A})}{\partial n_i} \right)_{T, \tilde{v}, n_{i \neq j}} dn_i \quad (3.9)$$

y luego comparando la expresión anterior con la propiedad fundamental se obtiene:

$$\left(\frac{\partial \tilde{A}}{\partial T}\right)_{\tilde{v}, \underline{x}} = -\tilde{S}; \quad \left(\frac{\partial \tilde{A}}{\partial \tilde{v}}\right)_{T, \underline{x}} = -P; \quad \left(\frac{\partial (n\tilde{A})}{\partial n_i}\right)_{T, \tilde{v}, n_{i \neq j}} = \mu_i \quad (3.10)$$

Las ecuaciones en 3.10 reciben el nombre de “Ecuaciones de Estado de la fundamental en A”. Una segunda propiedad matemáticamente importante de las funciones diferenciables es la permutación del orden de diferenciación

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{x_2}\right)_{x_1} = \left(\frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)_{x_1}\right)_{x_2} \quad (3.11)$$

es decir, existe una relación de igualdad entre las segundas diferenciales parciales cruzadas. Aplicando esta propiedad a la ecuación fundamental de A, se deduce:

$$\left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial \tilde{v}}\right)_{T, \underline{x}} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\tilde{v}, \underline{x}} \quad (3.12)$$

La obtención de nuevas propiedades termodinámicas se efectúa al realizar un reordenamiento de las variables naturales de la función de Helmholtz. Para el orden de las variables dado por la expresión 3.7, podemos obtener que las transformadas de Legendre de la energía de Helmholtz es:

$$f^{(0)} = \tilde{A}(T, \tilde{v}, \underline{x}) \quad (3.13)$$

$$f^{(1)} = f^{(0)} - T \left(\frac{\partial \tilde{A}}{\partial T}\right)_{\tilde{v}, \underline{x}} \Rightarrow \tilde{S} = \tilde{A} - T\tilde{A}_T$$

$$f^{(2)} = f^{(0)} - T \left(\frac{\partial \tilde{A}}{\partial T}\right)_{\tilde{v}, \underline{x}} - \tilde{v} \left(\frac{\partial \tilde{A}}{\partial \tilde{v}}\right)_{T, \underline{x}} \Rightarrow \tilde{H} = \tilde{A} - T\tilde{A}_T - \tilde{v}\tilde{A}_{\tilde{v}}$$

Sin tener una pérdida de generalidad en el procedimiento, la alternación de la temperatura y el volumen como variables naturales produce la siguiente transformación

$$f^{(0)} = \tilde{A}(\tilde{v}, T, \underline{x}) \quad (3.14)$$

$$f^{(1)} = f^{(0)} - \tilde{v} \left( \frac{\partial \tilde{A}}{\partial \tilde{v}} \right)_{T, \underline{x}} \Rightarrow \tilde{G} = \tilde{A} - \tilde{v} \tilde{A}_{\tilde{v}}$$

Según las expresiones derivadas anteriormente y dada la dependencia que posee la energía de Helmholtz en variables naturales de modelos de ecuación de estado y simulación molecular, es considerada como una función generatriz en esta investigación para la obtención de propiedades termofísicas y derivadas de orden superior para la función de energía de Gibbs.

### 3.2. Diferenciación sistemática de transformadas de Legendre

En esta sección se introduce una forma sistemática de lograr una diferenciación de la transformada de Legendre de orden arbitrario. El punto de partida corresponde a la función  $f^{(0)}(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , la cual es una base utilizada para cambiar a nuevas alternativas de coordenadas sin perder ninguna información. La transformación más simple que se puede obtener de la función original corresponde a  $f^{(1)}(v_1, x_2, \dots, x_n)$ , a continuación se compara esta función con el diferencial de  $f^{(1)}(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , con el objetivo de comparar los términos similares, a fin de sistematizar la diferenciación.

$$df^{(1)}(g_1, x_2, \dots, x_n) = \left( \frac{\partial f^{(1)}}{\partial g_1} \right)_{x_2, \dots, x_n} dg_1 + \sum_{i=2}^n \left( \frac{\partial f^{(1)}}{\partial x_i} \right)_{g_1, x_{j \neq i}} dx_i \quad (3.15)$$

Podemos notar que el diferencial total de  $f^{(1)}(x_1, x_2, \dots, x_n)$  es independiente del sistema coordinado, por lo cual su diferencial expande de la siguiente forma,

$$df^{(1)}(x_1, x_2, \dots, x_n) = \left( \frac{\partial f^{(1)}}{\partial x_1} \right)_{x_2, \dots, x_n} dx_1 + \sum_{i=2}^n \left( \frac{\partial f^{(1)}}{\partial x_i} \right)_{x_1, x_{j \neq i}} dx_i \quad (3.16)$$

Las dos ecuaciones anteriores se comparan entre sí para excluir términos comunes, en primera instancia es necesaria una expresión del diferencial total de la transformada, donde utilizando la definición en 3.1 y definiendo las derivadas parciales de la función original como:

$$f_{lm\dots p}^{(0)} = \frac{\partial^n f^{(0)}}{\partial x_l \partial x_m \dots \partial x_p} \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} d\mathcal{G}_1 &= d \left( \frac{\partial f^{(0)}}{\partial x_1} \right)_{x_2, \dots, x_n} \\ &= \left( f_{11}^{(0)} \right)_{x_2, \dots, x_n} dx_1 + \sum_{i=2}^n \left( f_{i1}^{(0)} \right)_{x_{j \neq 1, i}} dx_i \end{aligned} \quad (3.18)$$

Sustituyendo la ecuación 3.18 en 3.15, y posteriormente relacionando con 3.16, se tiene que:

$$\begin{aligned} df^{(1)} &= \left( \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \mathcal{G}_1} \right)_{x_2, \dots, x_n} \left( f_{11}^{(0)} \right)_{x_2, \dots, x_n} dx_1 \\ &+ \left( \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \mathcal{G}_1} \right)_{x_2, \dots, x_n} \sum_{i=2}^n \left( f_{i1}^{(0)} \right)_{x_{j \neq 1, i}} dx_i \\ &+ \sum_{i=2}^n \left( \frac{\partial f^{(1)}}{\partial x_i} \right)_{\mathcal{G}_1, x_{j \neq i}} dx_i \\ &= \left( \frac{\partial f^{(1)}}{\partial x_1} \right)_{x_2, \dots, x_n} dx_1 + \sum_{i=2}^n \left( \frac{\partial f^{(1)}}{\partial x_i} \right)_{x_1, x_{j \neq i}} dx_i \end{aligned} \quad (3.19)$$

los términos similares para  $dx_1$  están dados por:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \mathcal{G}_1} \right)_{x_2, \dots, x_n} \left( f_{11}^{(0)} \right)_{x_2, \dots, x_n} &= \left( \frac{\partial f^{(1)}}{\partial x_1} \right)_{x_2, \dots, x_n} \\ \left( \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \mathcal{G}_1} \right)_{x_2, \dots, x_n} &= \left( f_{11}^{(0)} \right)_{x_2, \dots, x_n}^{-1} \left( \frac{\partial f^{(1)}}{\partial x_1} \right)_{x_2, \dots, x_n} \end{aligned} \quad (3.20)$$

Lo cual permite obtener un operador derivativo de la siguiente naturaleza,

$$\left. \frac{\partial}{\partial \mathcal{G}_1} \right|_{x_{j \neq 1}} = \frac{1}{f_{11}^{(0)}} \left. \frac{\partial}{\partial x_1} \right|_{x_{j \neq 1}} \quad (3.21)$$

La relación para  $dx_i$  es algo más sutil que la obtenida anteriormente para su par  $dx_1$ , pues una simple inspección revela que los términos incluidos en las sumatorias

corresponden a expresiones independientes de la transformación, por lo tanto cada término de la suma tendrá la misma expresión, lo cual lleva a su posterior simplificación. De esta manera una expresión simplificada corresponde a:

$$\left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial g_1}\right)_{x_2, \dots, x_n} (f_{i1}^{(0)})_{x_{j \neq 1, i}} + \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial x_i}\right)_{g_1, x_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial x_i}\right)_{x_1, x_{j \neq i}} \quad \forall \quad i = \overline{2, n} \quad (3.22)$$

Apoyándonos en las deducciones obtenidas de la expresión 3.21, podemos obtener de forma rigurosa la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial x_i}\right)_{g_1, x_{j \neq i, 1}} &= \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial x_i}\right)_{x_1, x_{j \neq i, 1}} - \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial g_1}\right)_{x_{j \neq 1}} (f_{i1}^{(0)})_{x_{j \neq 1, i}} \\ &= \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial x_i}\right)_{x_1, x_{j \neq i}} - \frac{(f_{i1}^{(0)})_{x_{j \neq 1, i}}}{(f_{11}^{(0)})_{x_{j \neq 1}}} \left(\frac{\partial f^{(1)}}{\partial x_1}\right)_{x_{j \neq 1}} \end{aligned} \quad (3.23)$$

lo cual produce un nuevo operador derivativo que corresponde geoméricamente a un operador ortogonal restringido para la función Transformada y permite la generalización de las derivadas superiores. Simbólicamente, el operador expande como,

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \Big|_{g_1, x_{j \neq i, 1}} = \frac{\partial}{\partial x_i} \Big|_{x_1, x_{j \neq i}} - \frac{f_{1i}^{(0)}}{f_{11}^{(0)}} \frac{\partial}{\partial x_1} \Big|_{x_{j \neq 1}} \quad (3.24)$$

La aplicación sistemática de las transformaciones en las ecuaciones 3.20 a 3.24 permite obtener el conjunto completo de derivadas de funciones termodinámicas, en particular para el uso de la energía de Helmholtz como modelo termodinámico para las propiedades que se resumen en la siguiente tabla.

Es posible observar que las propiedades derivadas en esta tabla, presentan relaciones matemáticas simples para el modelo termodinámico, permitiendo una eventual sustitución directa de las variables naturales para el sistema.

**Tabla 3.1. Principales transformadas de Legendre para la energía de Helmholtz**

Propiedad	Relación	Transformada de Legendre
Entropía, $\tilde{S}$	$-\left(\frac{\partial \tilde{A}}{\partial T}\right)_{\tilde{v},x}$	$-A_T$
Presión, $P$	$-\left(\frac{\partial \tilde{A}}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,x}$	$-A_v$
Energía interna, $\tilde{U}$	$-T^2 \left(\frac{\partial \left[\tilde{A}/T\right]}{\partial T}\right)_{\tilde{v},x}$	$A - TA_T$
Entalpía, $\tilde{H}$	$\tilde{U} + P\tilde{v}$	$A - TA_T - vA_v$
Energía de Gibbs, $\tilde{G}$	$\tilde{H} - \tilde{S}T$	$A - vA_v$
Capacidad calorífica a volumen constante, $\tilde{C}_v$	$\left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial T}\right)_{\tilde{v},x}$	$-TA_{2T}$
Capacidad calorífica a presión constante, $\tilde{C}_p$	$\left(\frac{\partial \tilde{H}}{\partial T}\right)_{P,x}$	$-T \left( A_{2T} - \frac{A_{vT}^2}{A_{2v}} \right)$

### 3.3. Estabilidad de fases en el enfoque de la función de Helmholtz

Una metodología adecuada para establecer de manera inequívoca un mínimo global de energía del sistema es el criterio del plano tangente discutido por Baker, *et al.* [27], ya que entrega simples criterios que satisfacen las condiciones globales de estabilidad y asegura, en forma directa, la obtención de condiciones necesarias y suficientes para un mínimo global de la energía de Gibbs en el rango de composiciones del sistema. El criterio del plano tangente modificado [59] como un análogo mecánico establece que para que una fase de concentración  $\underline{x}^*$  sea globalmente estable, debe cumplir con la siguiente desigualdad:

$$\mathfrak{S} = \sum_{i=1}^2 x_i \left[ \frac{\Delta \bar{G}_i}{RT} - \frac{\Delta \bar{G}_i^*}{RT} \right] \geq 0 \quad (3.22)$$

El establecimiento de este criterio se ilustra en la figura 3.2 para el caso binario, donde tenemos un sistema prácticamente miscible, condición que se desprende de la concavidad negativa desplegada por la función de energía de Gibbs. Se ha elegido una

fracción molar test  $x_1^* = 0.25$  que intercepta a la curva  $\Delta G$  en un punto simple y además la función distancia adquiere un valor positivo en todo el rango de concentración. De esta manera la fracción molar en cuestión representa una función homogénea pues satisface el criterio de estabilidad de la expresión 3.22, indicando además la estabilidad global y local del sistema para esta composición.

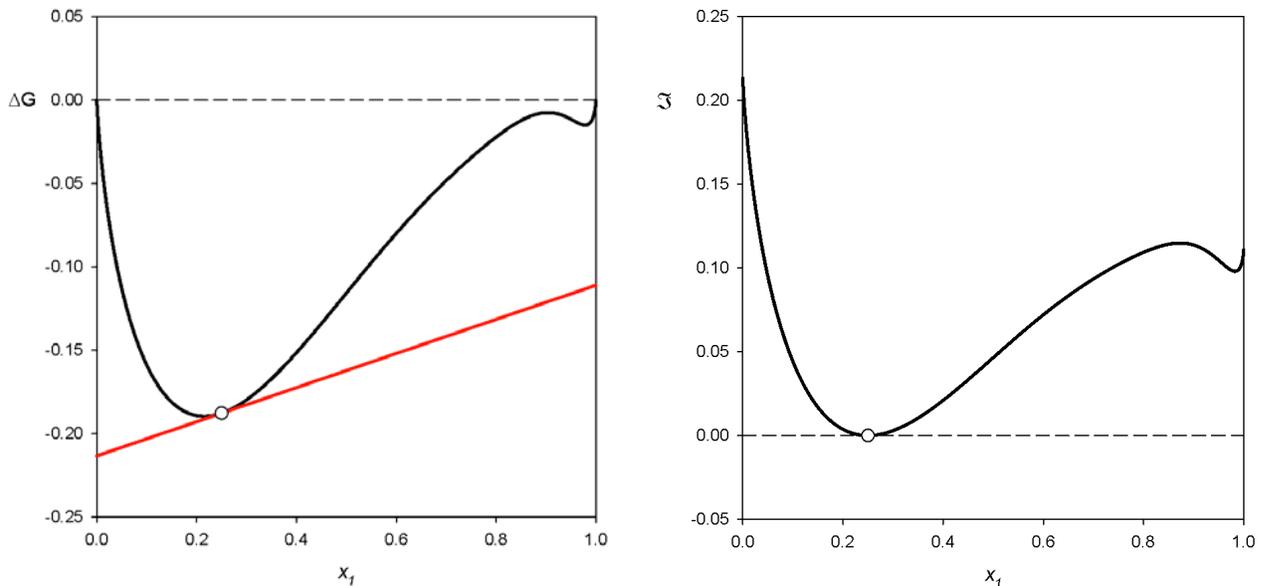


Figura 3.2. Plano  $\Delta G$  y función distancia para una solución binaria parcialmente miscible. (○):fracción test  $x_1 = 0.25$ , (---): línea de nivel cero, (—): recta tangente

Si ahora se establece una nueva concentración  $x_1^* = 0.55$ , podemos desprender de la figura 3.3 que la tangente a esta fracción molar posee múltiples puntos de intercepción a la curva de energía del sistema, y observamos además que la función distancia se hace negativa para algunos rangos de fracción molar.

Ciertamente este último caso corresponde a una concentración que no puede dar origen a una solución homogénea, ya que rompiéndose en fases como se muestra en la figura 3.3, la tangente mínima puede alcanzar un menor estado energético. Desde un punto de vista mecánico perturbaciones de orden intermedio del sistema en  $x_1^*$  logran trasladar algún móvil termodinámico hacia un estado de menor energía; la fracción molar de referencia seleccionada en este caso corresponde un estado inestable para el sistema.

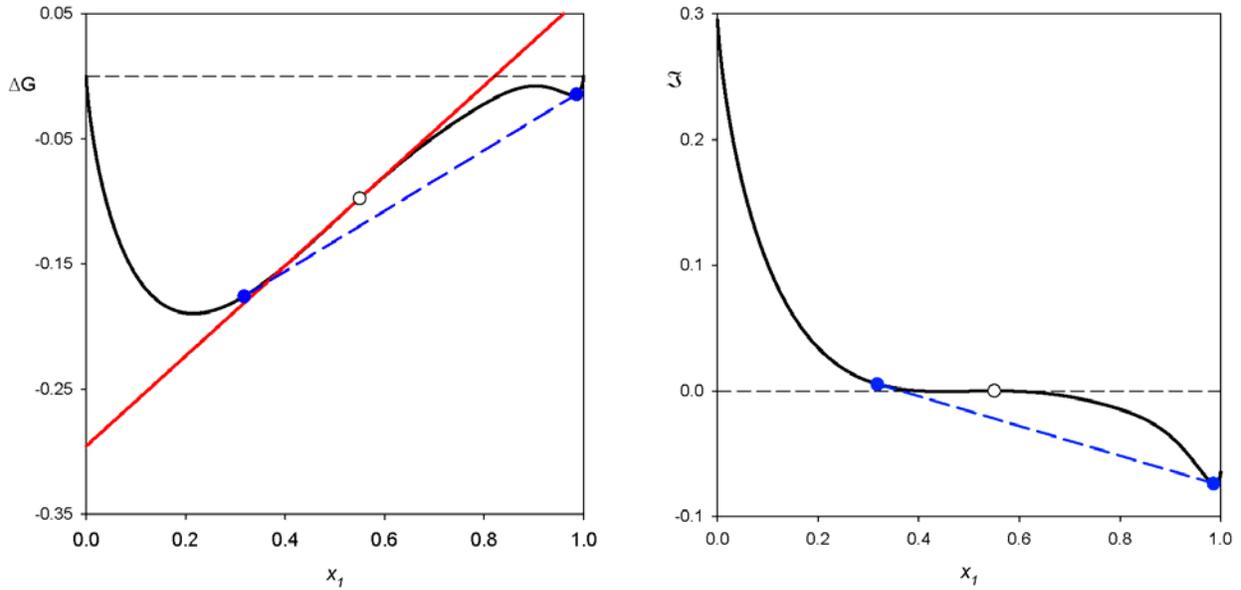


Figura 3.3. Plano  $\Delta G$  y función de distancia para una solución binaria parcialmente miscible. (○): fracción test  $x_1^* = 0.55$ , (■): línea de nivel cero, (—): recta tangente, (● — ●): tangente mínima del sistema para  $x_1^*$ .

Los criterios mostrados en las figuras 3.2 y 3.3 son claros e inequívocos y están plenamente establecidos para el tratamiento gráfico de la estabilidad de las soluciones binarias. Particularmente interesante es la construcción de la función  $\Xi$  que, para el caso de un sistema binario, expande siguiendo el principio de una aproximación lineal de la función de energía de Gibbs en un punto establecido previamente.

$$\Xi = G - \left( G^* + G_x^* [x_1 - x_1^*] \right) \quad (3.23)$$

En la ecuación 3.23, por simplicidad, la notación  $G$  corresponde a la energía de la mezcla; en tanto que el superíndice  $*$  refiere los valores característicos de las funciones y variables termodinámicas en la concentración test o estado de referencia seleccionado para la aproximación lineal. Ciertamente, el estado termodinámico de la concentración test está caracterizado por un conjunto de constantes de valor conocido una vez especificada la concentración de análisis.

Finalmente, en la ecuación 3.23 tenemos la siguiente definición diferencial

$$G_x = \left[ \frac{\partial G}{\partial x_1} \right]_{T,P} \quad (3.24)$$

siguiendo la característica base de la ecuación 3.23, la extensión a sistemas multicomponente sigue la siguiente definición;

$$\mathfrak{S} = G - \left( G^* + \nabla^T G^* \left[ \underline{x}_1 - \underline{x}_1^* \right] \right) \quad (3.25)$$

donde el superíndice  $T$  demanda trasposición para el rango de  $C-1$  fracciones molares, teniéndose además la siguiente definición para la función gradiente de la energía de Gibbs:

$$\nabla^T G^* = \left[ G_{x_1}^* \quad G_{x_2}^* \quad \cdots \quad G_{x_{C-1}}^* \right] \quad (3.26)$$

en la que  $C$  corresponde al número de componentes de la mezcla.

Tal como se observa en las figuras 3.2 y 3.3, en el punto test la función  $\mathfrak{S}$  es siempre nula y estacionaria, resultando ser una solución trivial del problema de estabilidad. Adicionalmente, en caso de fases homogéneas localmente estables vemos que  $\mathfrak{S}$  es localmente convexa, contrastando con el caso en que el sistema minimiza su energía rompiendo en varias fases. La ecuación 3.25 proporciona una excelente estructura matemática para el estudio de la concavidad local de la función  $\mathfrak{S}$ , donde vemos claramente que las derivadas de segundo orden que dan origen a la matriz Hessiana eliminan todo el término lineal de la ecuación. De esta manera la concavidad local de la función está dada directamente por la siguiente matriz cuadrada y a la vez simétrica  $C-1$  dimensional en términos de la energía de Gibbs.

$$\underline{\underline{\mathfrak{S}}} = \underline{\underline{G}} = \begin{bmatrix} G_{2x_1} & G_{x_1x_2} & \cdots & G_{x_1x_{C-1}} \\ G_{x_2x_1} & G_{2x_2} & \cdots & G_{x_2x_{C-1}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ G_{x_{C-1}x_1} & G_{x_{C-1}x_2} & \cdots & G_{2x_{C-1}} \end{bmatrix} \quad (3.27)$$

De 3.27 vemos que  $\mathfrak{S}$  es localmente convexa si la matriz Hessiana de la energía de Gibbs posee valores característicos al menos nulos o positivos. Ciertamente, lo que buscamos es poder expresar la función distancia al plano tangente de la expresión 3.25 en términos de la energía de Helmholtz. Para ello haciendo uso de las relaciones anteriores que definen las transformadas de Legendre básicas de la función, tenemos que:

$$G = A + Pv = A - vA_v \quad (3.28)$$

$$G_x = A_x$$

de modo que

$$\mathfrak{F} = A - vA_v - \left( A^* - vA_v^* + \nabla^T A^* \left[ \underline{x}_1 - \underline{x}_1^* \right] \right) \quad (3.29)$$

Puesto que el análisis de estabilidad está condicionado tanto a presión y a temperatura constante ( $-A_v = P$ ), la ecuación anterior se escribe como:

$$\mathfrak{F} = A - A^* - A_v^* (v - v^*) - \nabla^T A^* \left[ \underline{x}_1 - \underline{x}_1^* \right] \quad (3.30)$$

donde se debe satisfacer en conjunto a la condición isothermal la restricción de la relación fundamental,  $-A_v = -A_v^* = P$ . De esta manera y luego de las deducciones anteriores, el problema de estabilidad queda planteado directamente en términos de un espacio volumen-composición de la siguiente manera:

$$\text{Min: } \quad \mathfrak{F}(v, \underline{x}) = A - A^* - A_v^* (v - v^*) - \nabla^T A^* \left[ \underline{x}_1 - \underline{x}_1^* \right] \quad (3.31)$$

$$\text{St: } \quad h(v, \underline{x}) = A_v + P = 0$$

El formalismo de la ecuación 3.31 permite escalar de manera directa a las condiciones de concavidad de la función distancia, de manera análoga al desarrollo realizado para el enfoque Gibbsiano. Sin embargo, podemos notar de su estructura que la dimensión del problema se ve aumentada en una variable de volumen, generando una matriz cuadrada y a la vez simétrica C-dimensional.

De forma rigurosa, la matriz Hessiana de la función de Helmholtz expande siguiendo el formalismo de las derivadas de orden superior descritas en la sección anterior. Es necesario recordar aquí que, dado que  $A$  es una función de estado, la matriz  $\underline{\mathfrak{F}}^{[0]}$  que representa a la matriz Hessiana corresponde a una matriz simétrica, dada por las propiedades derivativas de la función de Helmholtz.

$$\|S^{[0]} = \underline{A} = \begin{bmatrix} A_{2v} & A_{x_1} & \cdots & A_{vx_{C-1}} \\ A_{vx_1} & A_{2x_1} & \cdots & A_{x_1x_{C-1}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{vx_{C-1}} & A_{x_1x_{C-1}} & \cdots & A_{2x_{C-1}} \end{bmatrix} \quad (3.32)$$

Formalmente, de acuerdo a la ecuación 3.32, la matriz  $\underline{S}^{[0]}$  debe ser *semidefinida positiva* o, equivalente, sus valores propios deben satisfacer la condición de ser nulos o positivos. Una posibilidad algebraica para resolver esta situación consiste en diagonalizar la matriz de energía y buscar la condición para que los elementos diagonales sean positivos.

Un método simple desarrollado etapa a etapa para diagonalizar la matriz anterior, corresponde a la utilización de eliminación Gaussiana. En general, la eliminación del primer elemento de la *k-ésima* ( $k > 1$ ) columna de  $\underline{S}^{[0]}$ , se logra multiplicando la primera fila por

$$-\frac{A_{x_iv}}{A_{2v}} = -\frac{A_{ix_i}}{A_{2v}} \quad \text{con } i = 1, C-1 \quad (3.33)$$

donde según se aprecia en la expresión anterior el subíndice *i* varía según las restricciones del sistema sobre la cantidad de componentes que sean especificados inicialmente. Luego añadiendo elemento a elemento para cada columna, el producto resultante a cada fila *k* trasforma a la matriz Hessiana original  $\underline{S}^{[0]}$  en:

$$\|S^{[1]} = \begin{bmatrix} A_{2v} & A_{x_1} & \cdots & A_{vx_{C-1}} \\ 0 & A_{2x_1} - \frac{A_{vx_1}A_{vx_1}}{A_{2v}} & \cdots & A_{x_1x_{C-1}} - \frac{A_{vx_1}A_{vx_{C-1}}}{A_{2v}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & A_{x_1x_{C-1}} - \frac{A_{vx_{C-1}}A_{vx_1}}{A_{2v}} & \cdots & A_{2x_{C-1}} - \frac{A_{vx_{C-1}}A_{vx_{C-1}}}{A_{2v}} \end{bmatrix} \quad (3.34)$$

Un análisis crítico de la primera eliminación de la matriz original revela que las transformaciones de los elementos de la submatriz corresponden a elementos derivativos de la función de Helmholtz en el espacio *C*-dimensional  $\underline{x}, v$ . De esta manera

las eliminaciones Gaussianas posteriores traerán consigo derivaciones superiores para la segunda fila y así sucesivamente hasta lograr la diagonalización total de la matriz.

Podemos de esta forma describir la matriz anterior utilizando la notación definida en la sección de transformadas de Legendre, con ello la matriz Hessiana derivativa de primer orden está dada por:

$$\|S^{[1]}\| = \begin{bmatrix} A_{2v}^{(0)} & A_{vx_1}^{(0)} & A_{vx_2}^{(0)} & \cdots & A_{vx_{C-1}}^{(0)} \\ 0 & A_{2x_1}^{(1)} & A_{x_1x_2}^{(1)} & \cdots & A_{x_1x_{C-1}}^{(1)} \\ 0 & A_{x_1x_2}^{(1)} & A_{2x_2}^{(1)} & \cdots & A_{x_2x_{C-1}}^{(1)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & A_{x_{C-1}x_1}^{(1)} & A_{x_2x_{C-1}}^{(1)} & \cdots & A_{2x_{C-1}}^{(1)} \end{bmatrix} \quad (3.35)$$

Siguiendo la modalidad del multiplicador (pivoteo parcial) que realiza operaciones elementales sobre las columnas y dada la simetría de la matriz anterior se genera una derivación para los elementos de la matriz anterior. Los multiplicadores que operan fila a fila están dados de manera similar a la expresión de la ecuación 3.33

$$-\frac{A_{x_i x_1}^{(1)}}{A_{2x_1}^{(1)}} = -\frac{A_{x_1 x_i}^{(1)}}{A_{2x_1}^{(1)}} \quad \text{con } i = 2, C-1 \quad (3.36)$$

La transformación produce la siguiente matriz

$$\|S^{[2]}\| = \begin{bmatrix} A_{2v}^{(0)} & A_{vx_1}^{(0)} & & A_{vx_2}^{(0)} & \cdots & & A_{vx_{C-1}}^{(0)} \\ 0 & A_{2x_1}^{(1)} & & A_{x_1x_2}^{(1)} & \cdots & & A_{x_1x_{C-1}}^{(1)} \\ 0 & 0 & A_{2x_2}^{(1)} - \frac{A_{x_1x_2}^{(1)} A_{x_1x_2}^{(1)}}{A_{2x_1}^{(1)}} & \cdots & & A_{x_2x_{C-1}}^{(1)} - \frac{A_{x_1x_2}^{(1)} A_{x_1x_{C-1}}^{(1)}}{A_{2x_1}^{(1)}} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \ddots & & \vdots \\ 0 & 0 & A_{x_2x_{C-1}}^{(1)} - \frac{A_{x_1x_{C-1}}^{(1)} A_{x_2x_{C-1}}^{(1)}}{A_{2x_1}^{(1)}} & \cdots & & A_{2x_{C-1}}^{(1)} - \frac{A_{x_1x_{C-1}}^{(1)} A_{x_{C-1}x_{C-2}}^{(1)}}{A_{2x_1}^{(1)}} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \ddots & & \vdots \end{bmatrix} \quad (3.37)$$

Procediendo a utilizar la nomenclatura definida en la sección de transformadas de Legendre, la matriz anterior se simplifica a:

$$\| \mathcal{G}_2^{[2]} = \begin{bmatrix} A_{2v}^{(0)} & A_{vx_1}^{(0)} & A_{vx_2}^{(0)} & \cdots & A_{vx_{C-1}}^{(0)} \\ 0 & A_{2x_1}^{(1)} & A_{x_1x_2}^{(1)} & \cdots & A_{x_1x_{C-1}}^{(1)} \\ 0 & 0 & A_{2x_2}^{(2)} & \cdots & A_{x_2x_{C-1}}^{(2)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & A_{x_2x_{C-1}}^{(2)} & \cdots & A_{2x_{C-1}}^{(2)} \end{bmatrix} \quad (3.38)$$

La expresión anterior representa la segunda transformación para la matriz Hessiana de la función distancia definida en 3.31. Procediendo de la misma forma hasta la diagonalización total, tenemos el siguiente resultado

$$\| \mathcal{G}_2^{[C-1]} = \begin{bmatrix} A_{2v}^{(0)} & A_{vx_1}^{(0)} & A_{vx_2}^{(0)} & \cdots & A_{vx_{C-1}}^{(0)} \\ 0 & A_{2x_1}^{(1)} & A_{x_1x_2}^{(1)} & \cdots & A_{x_1x_{C-1}}^{(1)} \\ 0 & 0 & A_{2x_2}^{(2)} & \cdots & A_{x_2x_{C-1}}^{(2)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & A_{2x_{C-1}}^{(C-1)} \end{bmatrix} \quad (3.39)$$

Para la matriz derivada anteriormente es posible demostrar que la C-ésima transformada de la función de Helmholtz es nula, debido a que corresponde a una función homogénea en sus variables básicas, relación inequívoca dada por el teorema de Gibbs-Duhem. La derivación total de la función distancia en términos generales de la función de Helmholtz es:

$$\| \mathcal{G}_2^{[C-1]} = \begin{bmatrix} A_{2v}^{(0)} & A_{vx_1}^{(0)} & A_{vx_2}^{(0)} & \cdots & A_{vx_{C-1}}^{(0)} \\ 0 & A_{2x_1}^{(1)} & A_{x_1x_2}^{(1)} & \cdots & A_{x_1x_{C-1}}^{(1)} \\ 0 & 0 & A_{2x_2}^{(2)} & \cdots & A_{x_2x_{C-1}}^{(2)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix} \quad (3.40)$$

La característica de la matriz anterior es que corresponde a una compactación de los criterios de estabilidad de los sistemas multicomponente, de hecho la diagonal principal entrega cada uno de esos criterios de manera absolutamente general en términos de la función de Helmholtz. De forma simbólica el criterio se presenta como:

$$\begin{aligned}
A_{2v}^{(0)} &\geq 0 && 1 \text{ Componente} \\
A_{2x_1}^{(1)} &\geq 0 && 2 \text{ Componentes} \\
A_{2x_2}^{(2)} &\geq 0 && 3 \text{ Componentes} \\
&\vdots && \\
A_{2x_{c-2}}^{(c-2)} &\geq 0 && C \text{ Componentes}
\end{aligned}$$

Las expresiones anteriores las denominaremos *kernel espinodal* de un sistema arbitrario con C componentes en la mezcla. Visualicemos de esta forma lo que sucede para el caso binario y la importancia que reviste el detalle matemático desarrollado anteriormente.

La primera transformación de la función distancia en términos de la función de Helmholtz escala directamente a:

$$\mathfrak{S}^{[1]} = \begin{bmatrix} A_{2v} & A_{vx} \\ 0 & A_{2x} - \frac{A_{xv}^2}{A_{2v}} \end{bmatrix} \quad (3.41)$$

en tanto que los valores propios para el sistema son:

$$\lambda_1 = \frac{1}{2} \left( A_{2v} + A_{2x} - \sqrt{(A_{2v} - A_{2x})^2 + 4A_{xv}^2} \right) \quad (3.42)$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{2} \left( A_{2v} + A_{2x} + \sqrt{(A_{2v} - A_{2x})^2 + 4A_{xv}^2} \right)$$

De las características enunciadas para el *kernel espinodal* tenemos el hecho físico que  $A_{2v} = -P_v > 0$  (estabilidad mecánica de un fluido puro) y considerando que  $A_{2x}$  es generalmente positiva podemos concluir que el menor valor propio debe ser  $\lambda_1$ . Tal como se describe de la ecuación 3.41 la concavidad de la función está dada por la primera transformación de la función de Helmholtz en el espacio  $(\underline{x}, v)$ . Dado que el problema de la estabilidad fue transformado desde un espacio termodinámico a otro, se concluye que la concavidad de la función relaciona el espacio de Gibbs con el espacio de Helmholtz mediante el siguiente operador matemático.

$$G_{2x} = A_{2x} - \frac{A_{xv}^2}{A_{2v}} = \delta > 0 \quad (3.43)$$

Donde podemos concluir que el valor propio mínimo que entrega características convexas a la función distancia, o en otras palabras permite describir la estabilidad local del sistema está dado por:

$$\lambda_{\min} = \frac{1}{2} \left( A_{2v} + A_{2x} - \sqrt{(A_{2v} + A_{2x})^2 - 4A_{2v}\delta} \right) \quad (3.44)$$

La característica de los valores propios del sistema permite de manera absolutamente general obtener valiosas conclusiones que permiten identificar en primera instancia la geometría local del sistema y determinar de esta manera la estabilidad local o global del sistema. Notamos que los sistemas son diferencialmente estables si  $\delta > 0$ , además valores negativos de  $\delta$ , o más bien decrecientes del mismo, permiten deducir que  $\lambda_{\min}$  comienza a hacerse negativo lo cual indica una transición de regímenes de estabilidad.

En forma simplificada para el caso binario podemos clasificar los diferentes estados que presenta el sistema para diferentes valores de  $\delta$ , los cuales se presenta en la siguiente tabla resumen.

**Tabla 3.2. Impacto de los valores de  $\delta$  sobre la estabilidad del sistema**

<b>Casos</b>	<b>Interpretación de la estabilidad</b>	<b>Característica del valor propio <math>\lambda_{\min}</math></b>
$\delta > 0$	Meta o globalmente estable	$> 0$
$\delta = 0$	Espinodal o crítico	$= 0$
$\delta < 0$	Inestable	$< 0$

Claramente el nuevo enfoque de la estabilidad y el análisis vectorial desarrollado en esta tesis, tiene una directa relación con la nueva metodología formulada por Quiñones-Cisneros, *et al.* [61] para el cálculo de envolventes de fases. La idea propuesta por los autores anteriores, se basa en resolver el problema del equilibrio de fases utilizando la densidad de energía de Helmholtz ( $\Psi(\mathbf{p})$ ) [61] como un cálculo isocórico-isotermal,

realizando una transformación desde el espacio  $(\underline{x}, v)$  hacia  $(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_c)$  como variables naturales del sistema; con:

$$\rho_i = \frac{x_i}{v} \quad i = \overline{1, c} \quad ; \quad \rho = \sum_{i=1}^c \rho_i = \frac{1}{v} \quad (3.45)$$

Consideremos por ejemplo la mezcla binaria de fluidos van der Waals dada por las propiedades críticas de la tabla 3.3.

**Tabla 3.3. Mezcla binaria de fluidos van der Waals.**

$T_{c2}/T_{c1}$	$P_{c2}/P_{c1}$	$k_{12}$
3.00	3.00	-0.212435565298214

La selección de una temperatura  $T/T_{c1}=1.9$  permite la representación del equilibrio de fases en dos diagramas diferentes. Sin embargo, la información del equilibrio contenida en ambas figuras es equivalente

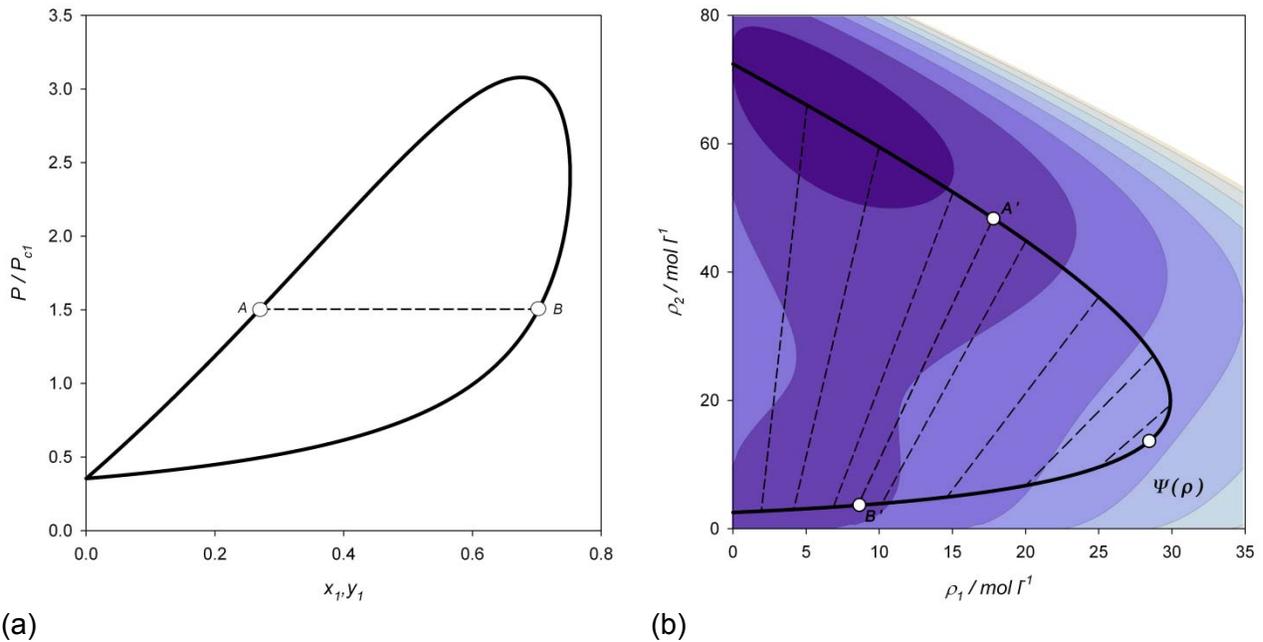


Figura 3.4. Representación del equilibrio de fases isotermal para el sistema de propiedades críticas de la tabla 3.3. (a): Representación en la proyección  $P-x, y$ . (b): Representación del sistema en una proyección  $\rho_1-\rho_2$  con curvas de nivel de la densidad de energía de Helmholtz a  $T/T_{c1}=1.9$ .

Consideremos la línea (*tie-line*) que conecta dos estados (A, B) de equilibrio de fases para la proyección de 3.4.a. El estado basal de equilibrio A en el espacio de la función de Helmholtz se encuentra caracterizado por  $x_1^\alpha, v^\alpha$ , del mismo modo la condición anexa en B posee características análogas para las variables  $x_1^\beta, v^\beta$ . Desde

las relaciones en 3.45, podemos establecer que los estados (A', B') que conectan esta *tie-line* corresponden a los mismos estados basales de la figura 3.4.a, representados por  $\rho_1^\alpha$ ,  $\rho_2^\alpha$  y  $\rho_1^\beta$ ,  $\rho_2^\beta$ ; respectivamente en el espacio de la densidad de energía de Helmholtz.

Es así, que para una condición isotérmica en un sistema multicomponente Quiñones-Cisneros, *et al.* determinan que en un estado de equilibrio entre dos fases  $\alpha, \beta$  existen diversas trayectorias ( $\Omega$ ) que permiten minimizar la energía del sistema constituyente, con la finalidad de encontrar valores iniciales convergentes para los cálculos de envolventes de fase.

Debido que  $\Psi[\rho_i, \rho]$  describe el comportamiento de un fluido homogéneo, ésta puede ser calculada directamente a través de un modelo EOS para fluidos homogéneos. Por ejemplo, para EOS de la forma  $P(\rho, T, \underline{x})$ ,  $\Psi[\rho_i, \rho]$  está dada por [62]:

$$\frac{\psi}{\rho RT} = \int_0^\rho \left( \frac{P}{RT\rho^2} - \frac{1}{\rho} \right) d\rho + \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^c \rho_i \ln \rho_i \quad (3.46)$$

Desde esta relación es posible establecer que los potenciales químicos y la presión del sistema pueden ser determinados por:

$$\mu_i(\rho_i, \rho) = \left( \frac{\partial \psi}{\partial \rho_i} \right)_{V, T, \rho_{j \neq i}} \quad (3.47)$$

$$P(\rho_i, \rho) = -\psi + \sum_{i=1}^c \rho_i \mu_i$$

Sin considerar un mayor detalle en los desarrollos de la metodología anterior [61], para el contexto de esta investigación, se demuestra que una trayectoria adecuada que permite la solución para el conjunto de fases en equilibrio corresponde por un lado a una aproximación lineal de los estados de equilibrio dados por la *tie-line* (línea discontinua que une los estados A', B'), o bien directamente, a una aproximación de segundo orden para 3.46, correspondiente a un problema de valores y vectores propios en el espacio de la densidad. Es decir,

$$\underline{\underline{\psi}} \Delta \rho = -\lambda \Delta \rho \quad (3.48)$$

Donde  $\underline{\underline{\psi}}$  corresponde a la matriz Hessiana C-dimensional de la densidad de energía de Helmholtz, dada por:

$$\underline{\underline{\psi}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho_1^2} & \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho_1 \partial \rho_2} & \dots & \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho_1 \partial \rho_C} \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho_2 \partial \rho_1} & \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho_2 \partial \rho_C} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho_C \partial \rho_1} & \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho_C \partial \rho_2} & \dots & \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho_C^2} \end{bmatrix} \quad (3.49)$$

La ilustración para esta metodología considera inicialmente el conocimiento de una fase equilibrada, que asegura la determinación de una presión de equilibrio para el sistema en estudio. A continuación se resume brevemente el algoritmo básico que permite la una solución aproximada para la ecuación 3.48.

- Establecer la densidad de una de las fases que satisfaga la condición para la presión del equilibrio (generación en prueba y error).
- Analizar que para la densidad seleccionada, la matriz Hessiana en 3.49 sea definida positiva, o en otras palabras, sus valores propios sean positivos o nulos. En caso de que no se cumpla la condición en los valores propios, modificar intuitivamente la densidad y/o la presión para obtener un estado localmente estable.
- Seleccionar una dirección de avance en densidad  $\mathbf{u}_\rho$ , correspondiente a la dirección propia asociado al menor valor propio positivo; mantener adecuadamente la trayectoria en la cual los nuevos valores propios decrecen. Una opción proporcionada por los autores [61] corresponde al siguiente recurso matemático:

$$\rho^\alpha := \rho^\beta + \tau \mathbf{u}_\rho \quad \tau = 0.1 \min |\rho_i^\alpha / u_{1,i}| \quad (3.50)$$

La figura 3.5 muestra la aplicación directa de la metodología anterior al caso binario propuesto en la tabla 3.3. Podemos observar que la trayectoria que genera el recurso matemático en 3.50 - *trayectoria del vector propio asociado al mínimo valor propio* – corresponde a una aproximación de segundo orden entre los estados basales de

equilibrio ( $\beta \rightarrow \alpha$ ), que desarrolla su geometría al interior de la envolvente de fases para el sistema.

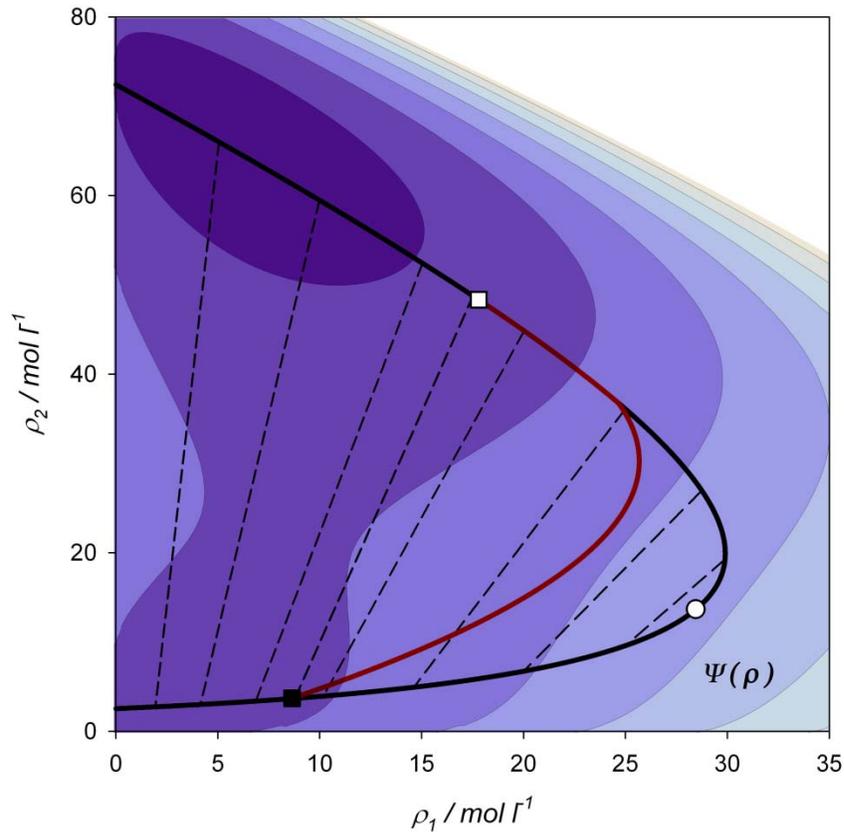


Figura 3.5. Aplicación de la metodología descrita por Quiñones-Cisneros, *et al.* [61] a  $T/T_{c1}=1.9$ ,  $P/P_{c1}=1.5$  para el caso de la figura 3.4.b. (—): envolvente fase de mezcla a  $T/T_{c1}=1.9$ ; (—): trayectoria de vectores propios; (□): condición inicial para la fase  $\beta$ ; (■): condición final para la fase  $\alpha$ .

Sin embargo, las dificultades inherentes para el uso de esta metodología en el contexto de esta investigación, son los presentados a continuación:

- Dada una condición de temperatura, presión y fracción molar, la metodología propuesta por Quiñones-Cisneros, *et al.* [61] entrega información local de la estabilidad (análisis de valores propios de la matriz Hessiana), no siendo posible determinar las respectivas fases y sus concentraciones incipientes, en el caso que el sistema logre minimizar su energía rompiendo en varias fases estables. Desde este punto de vista, el método está facultado en forma eficiente para la condición en la cual se disponga información cabal de una de las fase seno en equilibrio, con la finalidad seguir la trayectoria de los vectores propios.

- Como aclara el autor la propuesta es válida en vecindades del estado crítico, y tal como ha demostrado, la selección errónea para la densidad inicial genera un pérdida de dirección en los vectores propios, generando una solución divergente.
- No existe un mayor análisis topológico del comportamiento de los diagramas de equilibrio de fases, con los cuales se puedan obtener conclusiones representativas en la búsqueda de metodologías *Ad-hoc* pa los problemas establecidos anteriormente.

La propuesta para solucionar algunos de estos problemas corresponde a la metodología planteada en la siguiente sección.

### 3.4. Generación de estados de referencia para el equilibrio de fases.

Para ilustrar la metodología utilizada en esta investigación vamos a considerar una mezcla binaria Tipo I de fluidos van der Waals según la clasificación de van Konynenburg y Scott [1], que posee las propiedades críticas de la tabla 3.3.

Para la figura 3.6 se generan proyecciones de presión y fracción molar para cada una de las fases predichas por el modelo, notamos que en todos los casos propuestos las envolventes colapsan en un punto único de máxima presión, caracterizados por propiedades continuas en densidad.

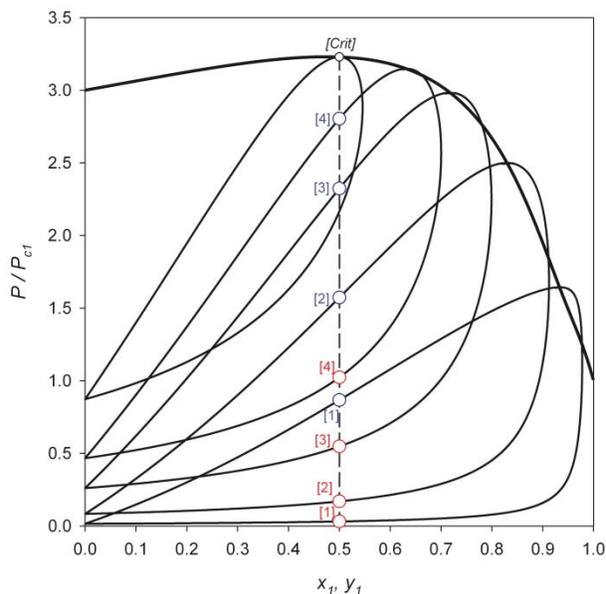


Figura 3.6. Envolventes de fases para mezcla de fluidos van der Waals de tabla 3.3. (—): línea crítica; (○): estados en condición de burbuja; (○): estados en condición de rocío; (○): punto crítico a

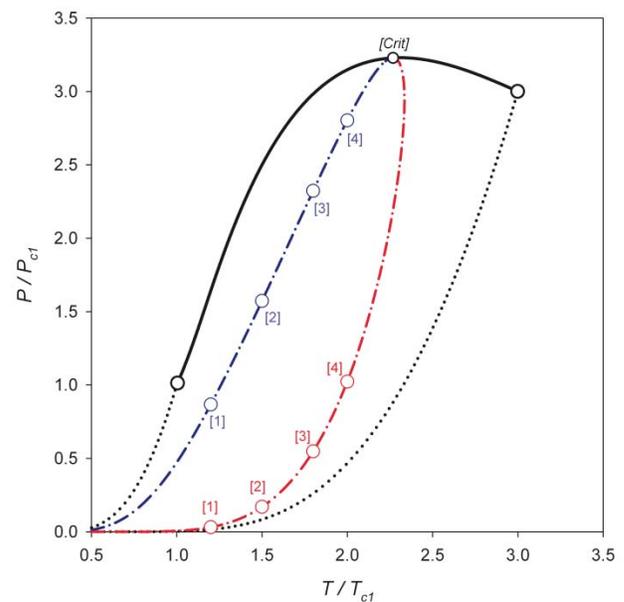


Figura 3.7. Proyección P-T predicho por vdW-EOS. (•••): presiones de vapor; (-•-): presión de burbuja; (-•-): presión de rocío.

$x_1=0.5$ .

La línea crítica que determina cada uno de los colapsos de la envolvente en fracción molar corresponde a una transición de segundo orden para el sistema en análisis. La importancia fundamental de un estado crítico es que establece una frontera a partir de la que el equilibrio heterogéneo (estable y/o metaestable) entre fases fluidas es físicamente irrealizable. Otro aspecto singular es que no existe la posibilidad de diferenciar las fases en equilibrio crítico que, de hecho, pueden ser interpretadas como una fase fluida única.

Si consideramos una fracción molar fija para cada una de las fases, es posible determinar las presiones que determinan los estados de rocío y burbuja para este sistema. Tal lugar geométrico corresponde a las presiones de vapor de un sistema multicomponente de fracción molar fija. A diferencia de la curva de presión de vapor del componente puro, la presión de vapor de un sistema multicomponente bifurca en presiones de rocío y burbuja, como lo muestra la figura 3.7.

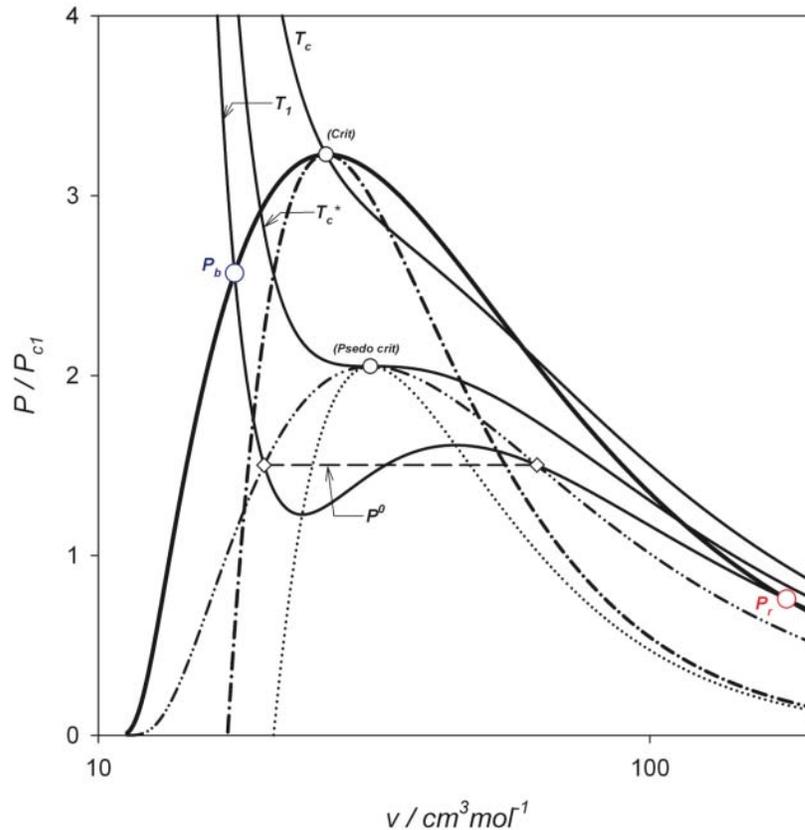


Figura 3.8. Proyección  $P$ - $v$  para la mezcla binaria a  $x_1=0.5$ . (—): curva binodal de la mezcla binaria; (-•-): curva espínodal de la mezcla; (- • • -): curva binodal mecánica; (•••): curva espínodal mecánica; (○):

condición de burbuja a  $T_1$ ; (○): condición de rocío a  $T/T_{c1}=1.9$ .

De esta manera es natural que la curva isopleta tenga multiplicidad de puntos de intersección a temperatura constante, cada uno representativo de una presión de equilibrio asociable a una fase saturada, por ende representativo indirectamente de la condición volumétrica de la fase. La razón de trabajar con la proyección de isopleta dice relación con la asignación de una fracción molar test que barre el amplio rango de presiones y temperaturas, condiciones a las cuales es deseable analizar la estabilidad del sistema. Una proyección aún más interesante es la que se desarrolla en un plano  $P$ - $v$  para el sistema a fracción molar constante, generada por la figura 3.8.

Esta proyección denota a simple vista una semejanza notoria con la envolvente de fases desarrollada para un fluido puro, lo que *a-priori* permitiría generalizar los desplazamientos para las presiones de saturación de la mezcla en cada una de las fases, pudiendo de esta forma acotar condiciones de equilibrio a niveles inferiores de presión y temperatura. Uno de los atributos de la proyección anterior es que corresponde a una geometría desplegada por cualquier modelo de ecuación de estado aplicable a varias fases, independiente de la multiplicidad de raíces volumétricas. Analicemos la interpretación geométrica de la figura anterior y como correlaciona directamente con el diagrama  $P$ - $x$  trazado para la isoterma subcrítica de la mezcla a  $T_1$ .

En la figura 3.9 se observa el diagrama de  $P$ - $x$  de una mezcla de fluidos van der Waals para una condición isotérmica.

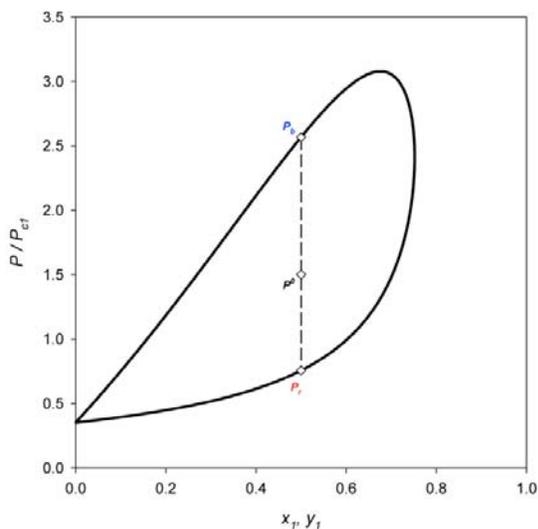


Figura 3.9. Proyección  $P$ - $x$  para isoterma subcrítica  $T/T_{c1}=1.9$ .

La temperatura de la mezcla corresponde a la isoterma que se puede observar en el plano  $P$ - $v$  de la figura 3.8 para una fracción molar fija  $x_1=0.5$ . En directa relación con el caso de fluidos puros, y dependiendo de las condiciones de temperatura y presión, el modelo de ecuación de estado aplicable a las mezclas de concentración constante genera una característica multimodal ( $T=T_1$ ) y unimodal ( $T=T_c$ ) para las isothermas del diagrama  $P$ - $v$ .

Los puntos que denotan una condición estacionaria para la isoterma  $T_1$  corresponden a puntos espinodales mecánicos del pseudo-fluido, los cuales colapsan en un punto de inflexión plana, correspondiente al punto pseudo-crítico de la mecánica binodal.

Para el sistema a fracción molar constante, el equilibrio líquido-vapor de mezclas multicomponente se caracteriza por estados en condición de burbuja y rocío (los puntos  $P_b$  y  $P_r$ ) que, en general, presentan diferentes presiones (para sistemas isotérmicos) y diferentes temperaturas (en los sistemas isobáricos). Limitando nuestra atención a la isoterma de  $T_1$  en el diagrama  $P-v$ , puede observarse que las condiciones de burbuja y rocío presentan diferentes niveles de presión, además a  $T_1$  se satisface el criterio de áreas de Maxwell en la presión  $P^0$ ; que corresponde a la presión de vapor de un pseudo-fluido puro para una concentración global de  $x_1=0.5$ . Cabe señalar sin embargo, que a las condiciones de presión y temperatura señaladas anteriormente, no existe mezcla globalmente estable en fase homogénea, a excepción de una mezcla azeotrópica [63], donde la presión de rocío y burbuja es equivalente en  $P^0$ . En general,  $P^0$  se puede calcular para cada temperatura que satisfaga  $T \leq T_c^*$ , dando lugar a fases hipotéticas del diagrama  $P-v$  (curva binodal mecánica) que, por un lado, satisfacen el criterio de estabilidad mecánica ( $[\partial P/\partial v]_T < 0$ ) y, por otro lado, tienen relación directa con el equilibrio líquido-vapor de un fluido puro.

Podemos observar que la geometría desplegada por las curvas de energía para el sistema de la figura 3.4.a en  $P/P_{c1}=1.5$  es repetitiva en mezclas que se encuentran en una condición de temperatura y presión inferior el estado pseudocrítico del sistema, esta característica como analizamos anteriormente está dada por la familia de isotermas que permiten inducir estados de equilibrios análogos a los de un fluido puro. La proyección 3.9 muestra además que la condición mecánica binodal limita entre los estados basales del equilibrio de fases lo cual puede ser considerado como un estimador natural para acceder a sus estados convergentes, de forma análoga a la realización de experimentos de promoción de fases en dinámica molecular.

Una situación básica que ilustra la figura 3.10 es que en este estado existen dos hiperplanos tangentes a cada una de las curvas que producen la discontinuidad para el sistema, dado por el hecho que los volúmenes que coexisten en esta condición poseen la misma energía. Ahora bien, desde un punto de vista vectorial que existan dos

hiperplanos tangentes tiene directa relación con la dirección que otorgan los vectores propios de la matriz Hessiana (ecuación 3.41) hacia estados globales de equilibrio, concluyendo de esta manera que cualquier hiperplano tangente que esté contenido por en el hipercono de las direcciones de los vectores propios en ambas curvas, permitirá alcanzar estados globales convergentes para el sistema.

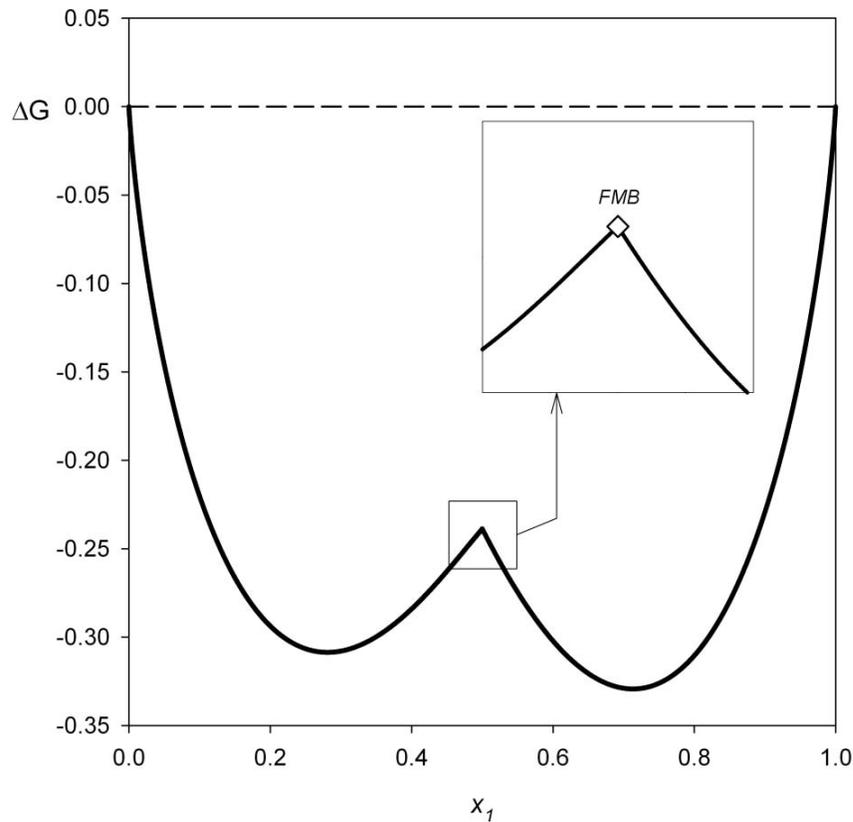


Figura 3.10. Curva de energía de Gibbs del sistema para  $T/T_{c1}=1.9$ ,  $P/P_{c1}=1.5$  de la figura 3.4a.

La figura 3.11 muestra los resultados finales de la metodología aplicada al sistema que se proponen como caso de estudio en la figura 3.4a. Se puede observar que existe una correspondencia entre los mínimos de la función distancia al plano tangente y las predicciones de equilibrio que realiza el modelo de ecuación de estado. Una de las características potenciales de esta metodología es que a partir de la caracterización de un estado local resuelto por simples ecuaciones (presión de vapor de un pseudo fluido puro) tenemos acceso a la caracterización global del sistema, teniendo la facultad de acceder a propiedades termofísicas en un amplio rango de presión o temperatura.

Como habíamos adelantado anteriormente, la caracterización del estado mecánico binodal es una tarea sencilla, pues siempre es posible alcanzar este estado enriqueciendo uno de los componentes puros, hasta alcanzar la fracción a la cual se desea extender el análisis de estabilidad [63].

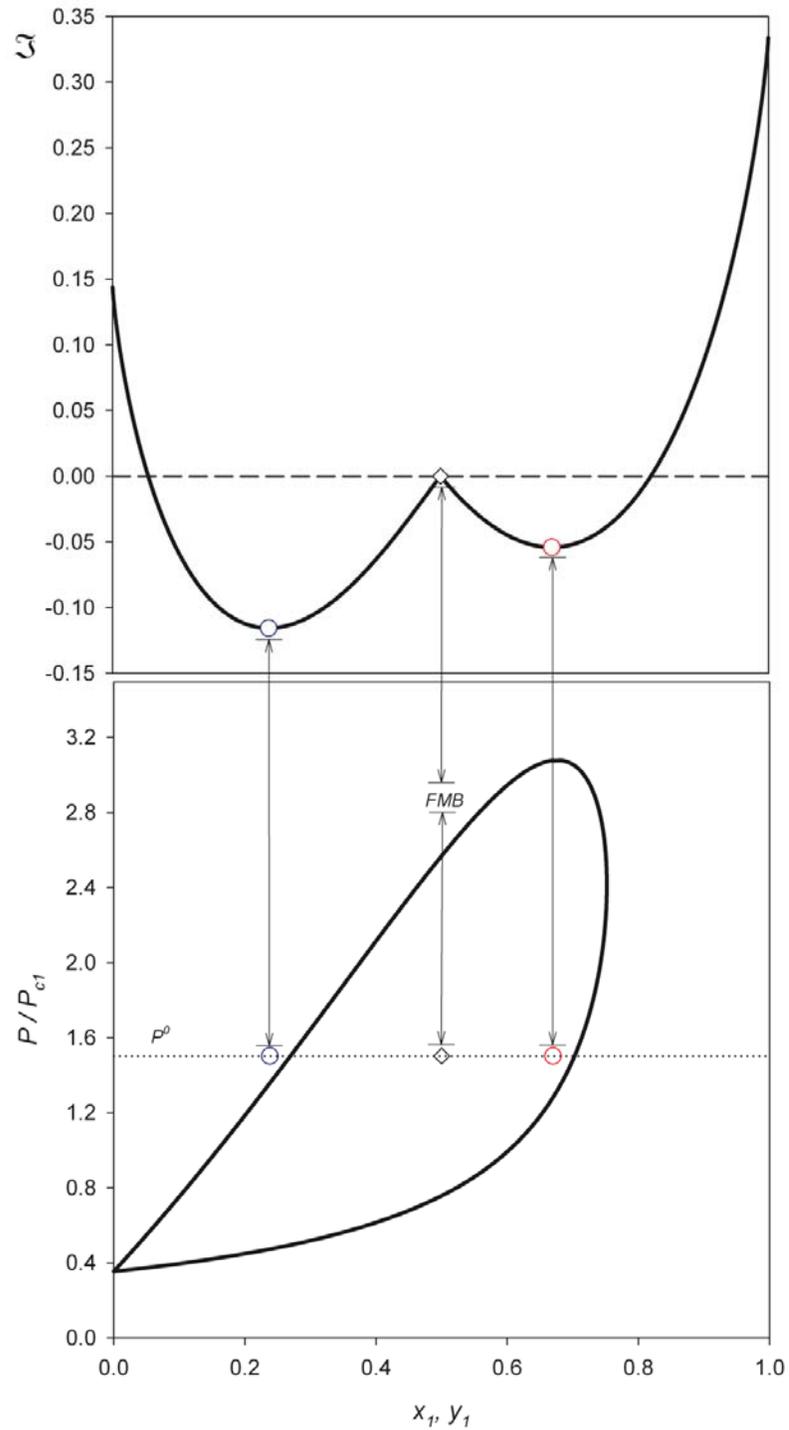


Figura 3.11. Aplicación de la metodología descrita a  $T/T_{c1}=1.9$ ,  $P/P_{c1}=1.5$  para el caso de la figura 3.4.a. ( $\diamond$ ): estado binodal mecánico; ( $\circ$ ): estado optimizado para fase líquida; ( $\ominus$ ): estado optimizado para fase gas.

Un caso contrario al anterior ocurre cuando existe un rango de temperaturas y presiones que hacen que la curva de energía del sistema sea continua en el rango de fracción molar.

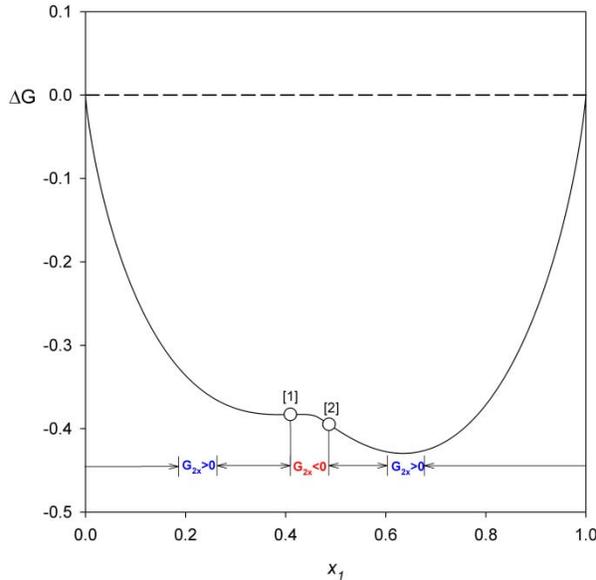


Figura 3.12. Curva de energía de Gibbs continua en el rango de fracción molar.

La figura 3.12 muestra una proyección de la curva de energía de Gibbs para una condición de temperatura y presión superior al estado pseudo-crítico, de acuerdo a la proyección en 3.8. Podemos observar una curva continua, en la cual se generan diferentes rangos en que  $\delta=G_{2x}$  experimenta un cambio de signo para el rango de fracción molar. En otras palabras esta condición se relaciona directamente con el cambio de concavidad de la función distancia que origina los diferentes puntos de inflexión.

De las características que analizamos en el capítulo anterior, podemos considerar a los puntos [1] y [2] de la figura anterior para ser utilizados como *estados de referencia limitantes* en la generación de soluciones convergentes del equilibrio de fases. La característica de estos puntos es que corresponde a estados espinodales donde  $G_{2x}$  anula y, por tanto, uno de los valores propios de la función objetivo 3.43 es nulo.

Una situación típica de esta metodología es que el estado espinodal característico de una fase permite la solución aproximada al estado de equilibrio de la fase anexa, y viceversa. Sin embargo, en contraste con la metodología anterior se deben realizar dos minimizaciones de la función distancia con el propósito de establecer potenciales estados de equilibrio. Una situación particular de la figura 3.12 es que los puntos espinodales (puntos de inflexión de la curva de energía) delimitan rangos de fases seno completamente homogéneas, en las cuales la función distancia es siempre positiva como habíamos analizado. En vista a lo anterior, esta metodología permite determinar intervalos de fracción molar en los cuales la función distancia puede dar orígenes a

mínimos representativos de un sistema que se divide en varias fases, tal como se ilustra en la figura 3.13.a-b.

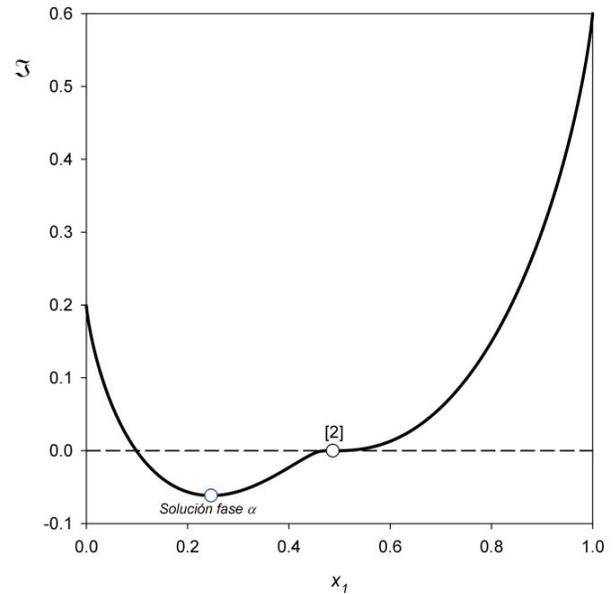
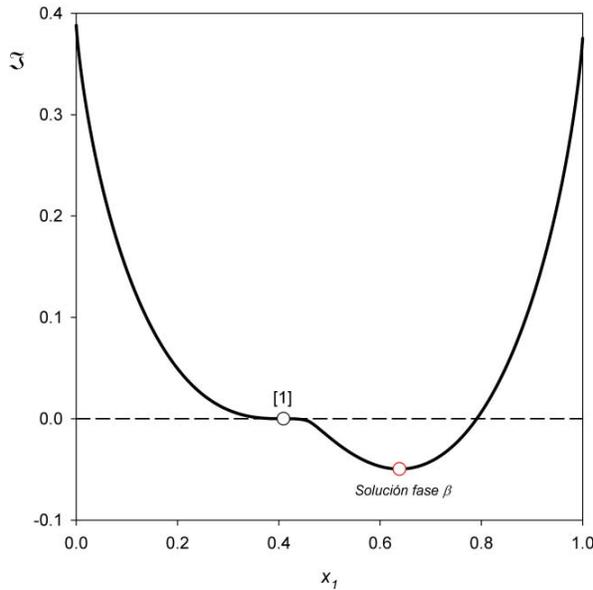


Figura 3.13.a. Función distancia para el punto de inflexión [1] de la figura 3.12.

Figura 3.13.b. Función distancia para el punto de inflexión [2] de la figura 3.12.

Analicemos el caso ilustrativo de la figura 3.14 para las condiciones limitantes enunciadas anteriormente. En contraste con la ilustración anterior existe una multiplicidad de cuatro puntos de inflexión para la curva de energía del sistema los que, como explicamos anteriormente, delimitan condiciones cuasi-homogeneas de cada una de las fases que el modelo permite predecir. La sola posición de los puntos de inflexión nos permite inferir que existe una fase homogénea limitando con dos estados de equilibrio diferente, de esta manera cuando se minimice la región entre [1] y [2] las soluciones que se encuentren en vecindades de [3] y [4] no corresponden a estados de equilibrio para el intervalo original

Podemos concluir que la metodología apropiada varía según la geometría que presente la curva de energía del sistema, siendo representativa de la actividad de las fases que conforman la solución. En los capítulos siguientes se hará uso de esta metodología con la finalidad de inducir estados de equilibrio para sistemas compuestos por 2 a 3 componentes y múltiples fases en equilibrio, en conjunto a desarrollos diferenciales que permiten automatizar y generalizar los cálculos del equilibrio de fases.

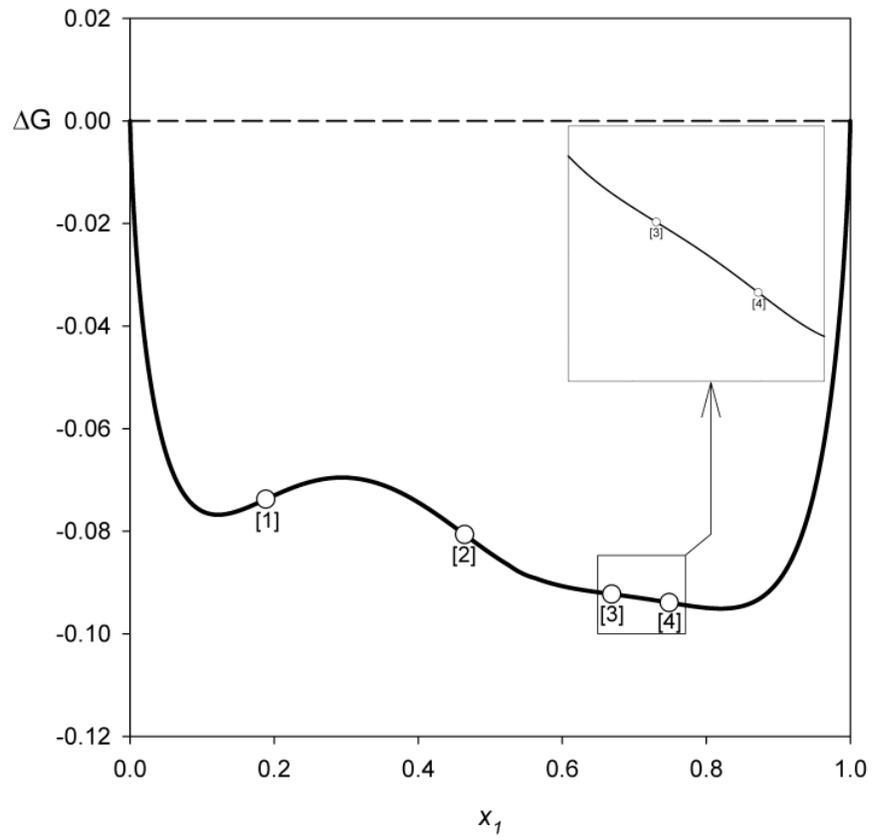


Figura 3.14. Curva de energía de Gibbs para un sistemas compuesto por 3 fase tipo líquido.

# GENERACIÓN ESTRATÉGICA DE DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO DE FASES MEDIANTE TÉCNICAS ESTABILIDAD GLOBAL

## CAPÍTULO 4

*Los contornos que delimitan regiones en un diagrama global de fases (GPD) generan transiciones polifásicas que, en algunos casos, copan la regla de las fases de Gibbs, generando de esta forma un estado único de equilibrio para el sistema. La dificultad de estos sistemas es la limitada información bibliográfica que ha permitido desarrollar esquemas transicionales para estos sistemas, y de manera robusta poder iniciar un cálculo de equilibrio de fases. Los desarrollos que permiten conocer la geometría global de un sistema pueden ser utilizados para la búsqueda de parámetros moleculares en Ecuaciones de Estado de base molecular, o bien, para predecir nuevos estados de equilibrio a partir de un caso base (métodos predictor-corrector).*

---

### 4.1. Generación automática de diagramas de fase en base al límite de estabilidad global

Anexo a las buenas capacidades de predicción de los fluidos complejos, un problema relevante de aplicación de modelos avanzados de ecuación de estado radica en la resolución del modelo de ecuación de Helmholtz para determinar la información volumétrica de todas las fases estables a la presión y temperatura establecida, como lo demanda el enfoque Gibssiano del equilibrio de fases. Mediante los desarrollos presentados anteriormente, ha sido posible obtener expresiones exactas que determinan el límite de estabilidad global en sistemas multicomponente, para modelos de ecuación de estado expresados en base a la función de Helmholtz. En particular, es interesante notar la convergencia de estas expresiones en vecindades de un estado crítico, y como en base a ellos, poder generalizar estrategias que permitan iniciar estados convergentes para el equilibrio de fases.

En base a estos argumentos consideremos por ejemplo, el modelo de ecuación de estado para fluidos Lennard-Jones [64] (modelo JZG-EOS: Johnson-Zollweg-Gubbins)

$$\frac{A^{res}}{RT} = \sum_{i=1}^8 \frac{a_i}{i} \frac{1}{\tilde{v}^i} + \sum_{i=1}^6 b_i G_i \quad (4.1)$$

que corresponde a una expansión virial tipo Benedict-Webb-Rubin [65] expresada como una sumatoria de la función de Helmholtz. En esta sección vamos a considerar los resultados obtenidos para el caso del fluido puro, y como en base a estos desarrollos es posible generalizar una metodología a sistemas multicomponente.

#### 4.1.1. Automatización del equilibrio de fases en fluidos puros

Hemos establecido previamente que las condiciones que generan un estado crítico en un fluido puro están determinadas por el criterio de estabilidad mecánica, dado por:

$$A_{2v} = A_{3v} = 0 \quad ; \quad A_{4v} \geq 0 \quad (4.2)$$

Tal como se observa en la figura 4.1, se ilustra la variación de la presión en términos de la energía de Helmholtz ( $P = -A_v$ ) para un rango variable en el volumen del fluido.

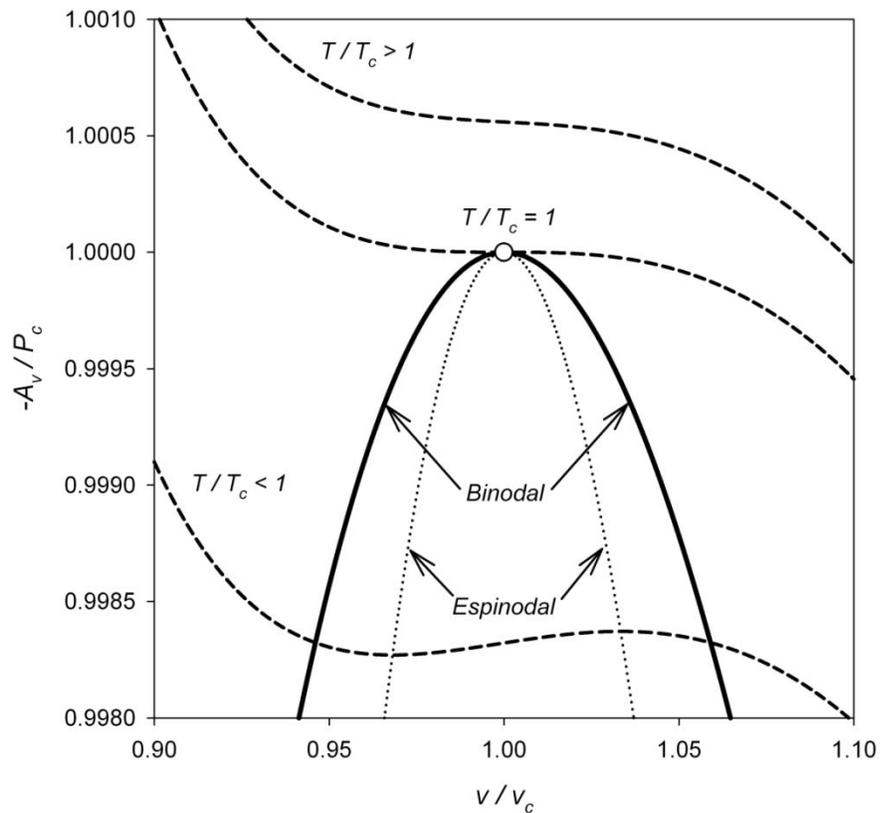


Figura 4.1. Envolvente de fases para un fluido Lennard-Jones puro. (—): envolvente de fases (binodal), (○): punto crítico del fluido; (---): isothermas del fluido; (•••): curva espínodal para el fluido.

Podemos notar las diferentes variaciones geométricas de las isothermas en el sistema, un énfasis de este análisis es el que podemos obtener para la isoterma crítica ( $T/T_c = 1$ ) con una característica plana inflectante y unimodal. A diferencia de la condición anterior, una isoterma subcrítica ( $T/T_c < 1$ ) está caracterizada por una condición de inflexión y múltiples puntos estacionarios (característica multimodal), que determinan la condición límite de estabilidad del fluido puro ( $A_{2v} = 0$ ) en esta isoterma. La estrategia propuesta de esta forma consiste en utilizar la geometría inflectante multimodal de la isoterma subcrítica y sistematizarla con criterios matemáticos para obtener iniciadores convergentes del equilibrio de fases.

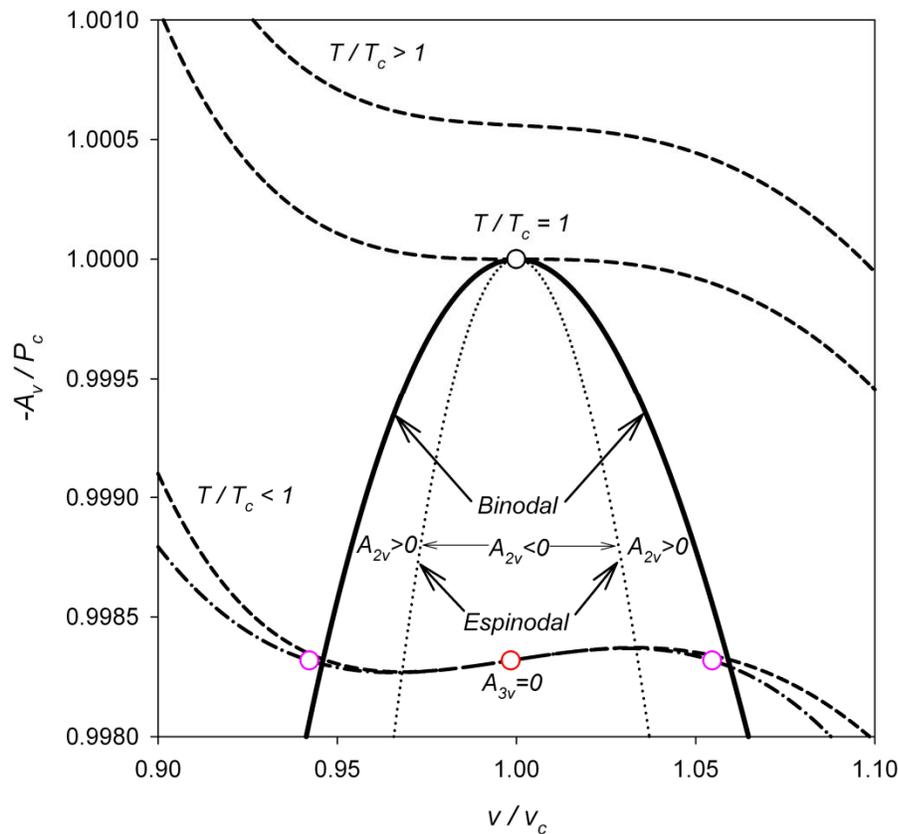


Figura 4.2. Aplicación serie de Taylor para envolvente de fases para un fluido Lennard-Jones puro ( $\sigma_1=3.41 \text{ \AA}$ ;  $\epsilon/k_b=119.74\text{K}$ ). (—): Envolvente de fases (binodal), (○): Punto crítico del fluido; (○): condición inflectante de la isoterma subcrítica; (○): raíces de la serie de Taylor; (---): isothermas del fluido; (●●●): curva espinodal para el fluido; (---): serie de Taylor para el punto de inflexión

Como demuestra la figura 4.2 la condición de volumen inflectante ( $v^*/v_c$ ) para la isoterma subcrítica queda determinada por el hecho matemático en que  $A_{3v}=0$ , siendo posible el desarrollo de una serie de Taylor en volumen dada por,

$$\left( P_{Taylor} + A_v|_{T^*,v^*} \right) \approx -A_{2v}|_{T^*,v^*} (v-v^*) - \frac{A_{4v}|_{T^*,v^*}}{6} (v-v^*)^3 \quad (4.3)$$

Automáticamente la anulación del miembro derecho de la ecuación 4.3 nos entrega estados volumétricos convergentes a la condición isothermal seleccionada. Una situación de importancia para los estimadores iniciales es que cumplen con la condición de estabilidad en que  $A_{2v} > 0$ , según se muestra en las porciones de la figura 4.2.

Se desea conocer los valores asociados a una condición de equilibrio, de modo de predecir estados vecinos sobre una base a un método de extrapolación polinomial/diferencial; este enfoque recibe el nombre de teoría de los desplazamientos, pues permite identificar la evolución de las variables en un estado termodinámico conocido en base a los grados de libertad que asigna la regla de las fases, es posible obtener derivadas del volumen por la temperatura en función de la energía fundamental de Helmholtz mediante Transformadas de Legendre, según lo demostrado por Garrido J.M, *et al* [66] (*ver detalle del desarrollo en el artículo*). En forma absolutamente general, la información diferencial que puede ser obtenida desde una condición exacta de equilibrio, permite el trazado de una serie de Taylor para el volumen en función de la temperatura, tal como se muestra a continuación.

$$\tilde{v}^\pi \approx \tilde{v}_0^\pi + \left( \frac{d\tilde{v}^\pi}{dT} \right) (T - T_0) + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2\tilde{v}^\pi}{dT^2} \right) (T - T_0)^2 \quad (4.4)$$

Donde,

$$\frac{d\tilde{v}^\pi}{dT} = G_{TP}^\pi dT + G_{2P}^\pi \left( \frac{dP}{dT} \right)_{\Delta\tilde{G}=0} \quad (4.5)$$

$$\frac{d^2\tilde{v}^\pi}{dT^2} = \frac{dG_{TP}^\pi}{dT} + \frac{dG_{2P}^\pi}{dT} \left( \frac{dP}{dT} \right)_{\Delta\tilde{G}=0} + G_{2P}^\pi \left( \frac{d^2P}{dT^2} \right)_{\Delta\tilde{G}=0}$$

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_{\Delta\tilde{G}=0} = - \frac{\Delta G_T}{\Delta G_P}$$

$$\left( \frac{d^2P}{dT^2} \right)_{\Delta\tilde{G}=0} = - \frac{1}{\Delta G_P} \left[ \Delta G_{2T} + 2\Delta G_{TP} \left( \frac{dP}{dT} \right)_{\Delta\tilde{G}=0} + \Delta G_{2P} \left( \frac{dP}{dT} \right)_{\Delta\tilde{G}=0}^2 \right]$$

La figura 4.3 muestra la aproximación cuadrática que se realiza de los volúmenes de ambas fases, en ella la línea que une los puntos A y B representa el punto exacto

para el equilibrio a una temperatura reducida  $T/T_c=0.9997$ ; se nota además que al disminuir la temperatura la tendencia que tenía la aproximación se comienza a perder y transitoriamente las líneas de vapor y líquido se cruzan, para este punto de cruce ya no existe validez física para cada una de las fases. Más notorio aún es que la aproximación por la fase líquida posee un mínimo en su curva (punto D), este valor es calificado como el límite físico de predicción de la aproximación.

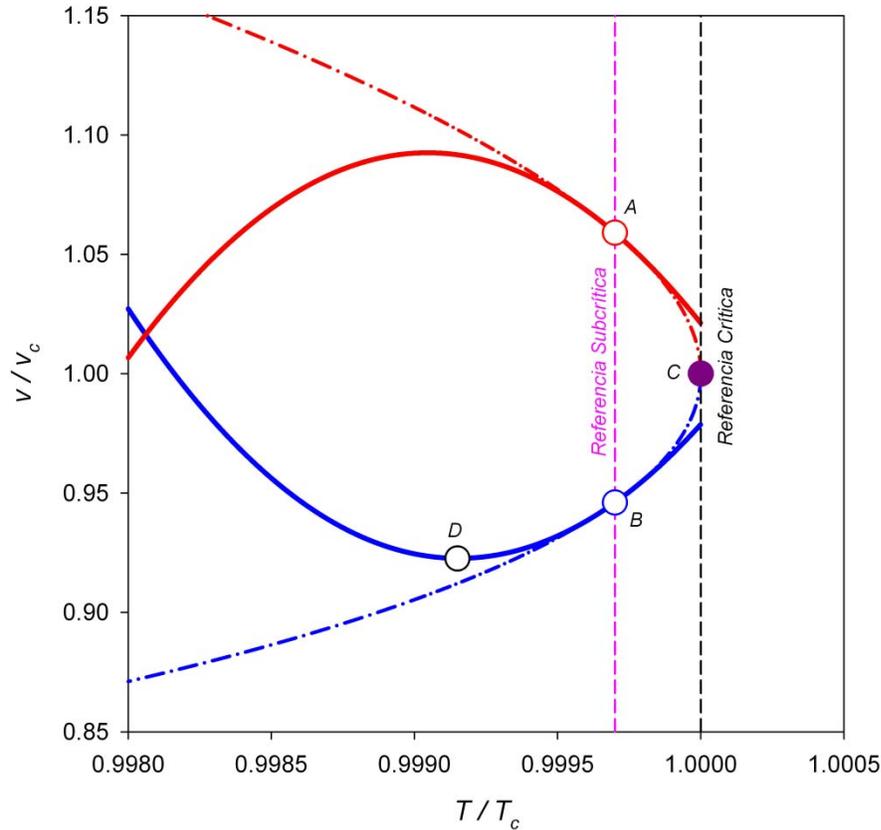


Figura 4.3. Aproximación diferencial para los volúmenes del fluido Lennard-Jones. (—): aproximación para el líquido, (—): aproximación para el vapor; (- · -): envolvente de líquido saturado; (- · -): envolvente de vapor saturado; (- -): referencia crítica; (- -): referencia subcrítica; (●): punto crítico del fluido; (○): líquido exacto; (○): vapor exacto

La temperatura del mínimo  $D$  está dada por

$$T_*^\pi = T_0 - \left( \frac{d^2 \tilde{v}^\pi}{dT^2} \right)^{-1}_{n, \Delta G=0, T} \left( \frac{d\tilde{v}^\pi}{dT} \right)_{n, \Delta G=0, T_0} \quad (4.6)$$

De esta forma, utilizando una aproximación conservadora, podemos decir que un límite inferior de bondad de ajuste es:

$$T_0^{j+1} = \frac{T_B + T_D}{2} = T_0^j - \frac{1}{2} \left( \frac{d^2 \tilde{v}^\pi}{dT^2} \right)_{n, \Delta G=0, T_0^j}^{-1} \left( \frac{d\tilde{v}^\pi}{dT} \right)_{n, \Delta G=0, T_0^j} \quad (4.7)$$

La propuesta es utilizar la ecuación 4.7 como un estimador adaptivo de la próxima temperatura de referencia en caso de utilizar un algoritmo que reduce desde el punto crítico.

#### 4.1.2. Automatización del equilibrio de fases en mezclas binarias

En los resultados obtenidos en fluidos puros notamos que las características de las isothermas en vecindades del estado crítico generan condiciones geométricas inflectantes, que pueden ser utilizadas para estimar un estado de equilibrio convergente a los cálculos del equilibrio de fases.

Consideremos las propiedades críticas de la tabla 4.1 característica de una mezcla de fluidos Lennard-Jones,

**Tabla 4.1. Propiedades críticas de una mezcla de fluidos Lennard-Jones**

$T_{c2} / T_{c1}$	$P_{c2} / P_{c1}$	$k_{12}$
2.33333	2.33333	-0.309307

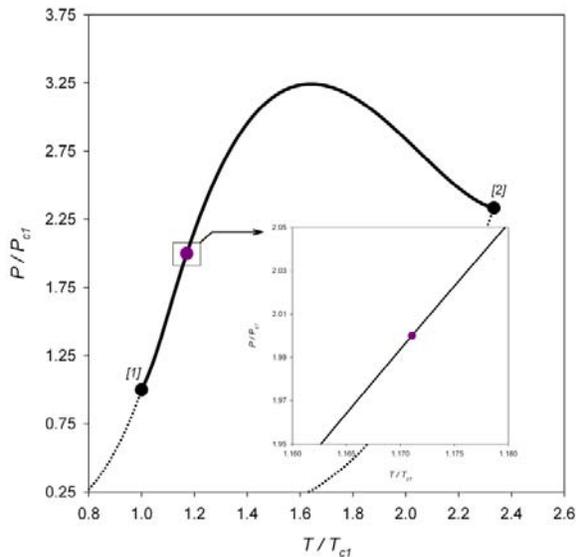


Figura 4.4. Proyección P-T para la mezcla de fluidos Lennard-Jones de la tabla 4.1. (—): línea crítica; (●): puntos críticos de fluidos puros; (●●): presiones de vapor; (●): estado crítico de referencia.

La proyección de equilibrio que conforma el sistema de propiedades críticas de la tabla 4.1, corresponde a un sistema tipo I según la clasificación de van Konynenburg y Scott [1], en el cual la línea crítica que conecta los puntos críticos del fluido puro satisface las condiciones de estabilidad mecánica, dadas por:

$$G_{2x} = G_{3x} = 0 \quad ; \quad G_{4x} \geq 0 \quad (4.8)$$

y tal cual cómo se había argumentado anteriormente,  $G_{2x}=0$  corresponde al límite de estabilidad de una mezcla binaria.

Mediante las condiciones de criticalidad establecidas en la ecuación 4.8, podemos analizar el comportamiento de la curva de energía de Gibbs y la función distancia al plano tangente para el estado crítico de referencia de la figura 4.4.

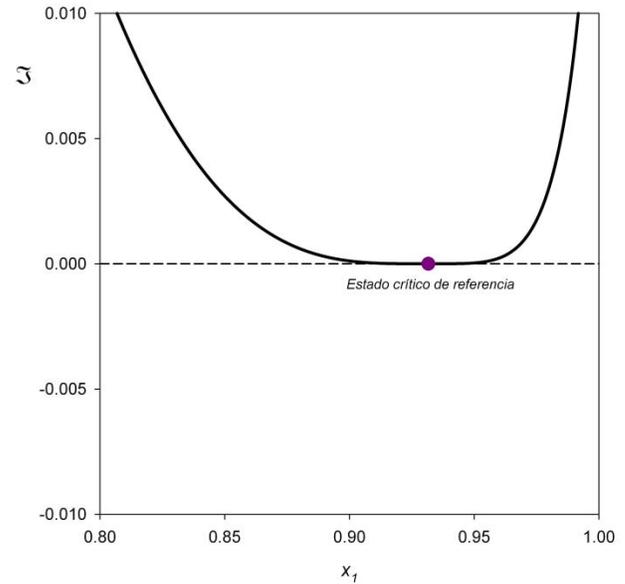
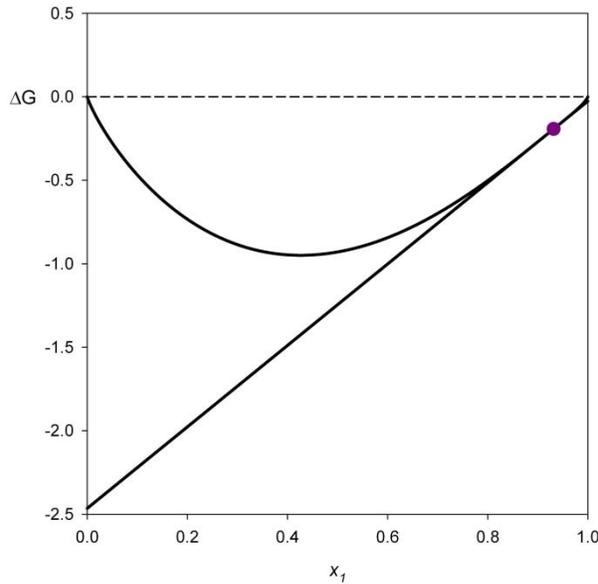


Figura 4.5.a. Curva de energía de Gibbs para el estado crítico de referencia de la figura 4.4. (●): estado de referencia crítico

Figura 4.5.b. Función distancia entre el plano tangente y la curva de energía de Gibbs para el estado de referencia de la figura 4.5.a.

La figura 4.5.b muestra la función distancia al plano tangente para el estado crítico de referencia de la mezcla binaria de fluidos Lennard-Jones, en la cual la referencia genera un mínimo con características planas, referente a la anulación en derivadas superiores de la energía de Gibbs (ecuación 4.8). Bajo estas condiciones es posible establecer diferencialmente que:

$$dG_{2x} = G_{2xT}dT + G_{2xP}dP + G_{3x}dx_1 \quad (4.9)$$

$$dG_{3x} = G_{3xT}dT + G_{3xP}dP + G_{4x}dx_1$$

La convergencia de las ecuaciones en 4.9 en una condición diferencial del segmento crítico:

$$0 = G_{2xT}dT + G_{2xP}dP \quad (4.10.a)$$

$$0 = G_{3xT}dT + G_{3xP}dP + G_{4x}dx_1 \quad (4.10.b)$$

Con lo cual, la evolución de la presión con respecto a la temperatura puede ser desarrollada rigurosamente desde 4.10.a-b, y expresado por:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{G_{2x}=G_{3x}=0} = -\frac{G_{2xT}}{G_{2xP}} \quad (4.11)$$

La característica de  $G_{2xT}$  en el numerador de la ecuación 4.11 permite establecer la dirección en la cual se desarrolla el equilibrio de fases [67], pues relaciona directamente la entalpía de mezclado del sistema. En particular para nuestro estado de referencia, el aumento de temperatura genera un reparto bifásico bajo condiciones isobáricas (ver detalle en figura 4.4). Sería lógico pensar que para un fluido puro el límite de estabilidad corresponde a la nulidad en  $A_{2V}$  y su función inflectante es  $-A_V$ ; para una mezcla binaria en cambio el límite de la estabilidad es  $G_{2x}$ , por lo que sería interesante observar la evolución para diferentes temperaturas de  $G_x$  en vecindades del punto crítico seleccionado.

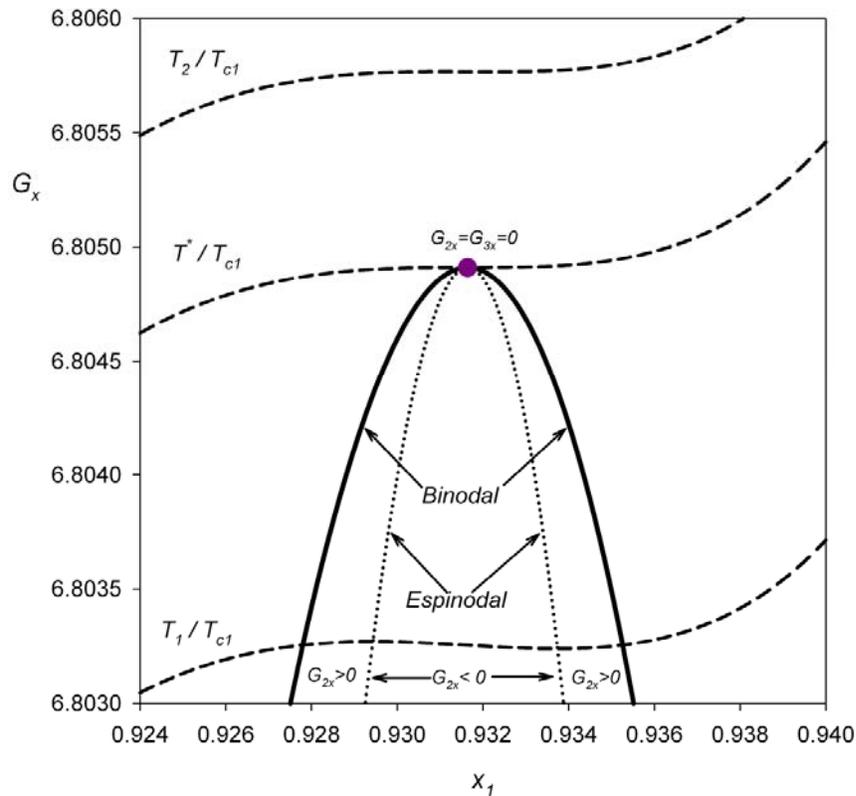


Figura 4.6. Representación isobárica del equilibrio de fases para la mezcla de fluidos Lennard-Jones de la tabla 4.1. (—): condición isobárica ( $P/P_{c1}=2$ ) de equilibrio de fases, (●): punto crítico de la mezcla; (- -): isotermas de la mezcla; (•••): curva espinodal para la mezcla

La figura 4.6 contiene la evolución de la función  $G_x$  para diferentes temperaturas. En ella podemos observar la analogía que se produce para la función  $-A_v$  representativa en el fluido puro. Como habíamos anticipado anteriormente la característica de la isoterma crítica ( $T^*/T_{c1}$ ) genera un punto de inflexión plano, representativo de la anulación en condiciones superiores de la energía de Gibbs (ecuación 4.8). Por otro lado en condiciones menores de temperatura ( $T_2/T_{c1}$ ) la representación de la función  $G_x$  se corresponde con la isoterma supercrítica de un fluido puro, homologable a un estado homogéneo para la mezcla.

Las condiciones geométricas para la isoterma de temperatura superior a la crítica ( $T_1/T_{c1}$ ) permiten inferir la inducción de un estado bifásico para el sistema, tal como se muestra en la figura el punto de inflexión en este caso corresponde a la anulación de  $G_{3x}$ , mientras que los puntos estacionarios de la isoterma corresponden a estados espinodales para la mezcla ( $G_{2x}=0$ ). Una hipótesis básica sería utilizar una serie de Taylor como la expresada en la ecuación 4.12, y con ella generar soluciones convergentes para el equilibrio de fases.

$$\left( G_x - G_x \Big|_{T_1, x_1^*} \right) \approx G_{2x} \Big|_{T_1, x_1^*} (x_1 - x_1^*) + \frac{G_{4x} \Big|_{T_1, x_1^*}}{6} (x_1 - x_1^*)^3 \quad (4.12)$$

Otra opción interesante sería considerar la convergencia de cada una de las fases hacia el estado crítico. Por ejemplo, desde los desarrollos para los desplazamientos bifásicos en la ecuación 2.20.a, se ha demostrado en esta tesis, que para una condición isobárica ( $dP=0$ ) en la evolución de las fases  $\alpha, \beta$  para la mezcla se obtienen los siguientes descriptores matemáticos.

$$\left( \frac{\partial x_1^\alpha}{\partial T} \right)_P = \frac{[G_T^\alpha - G_T^\beta] + G_{xT}^\alpha [x_1^\beta - x_1^\alpha]}{G_{2x}^\alpha [x_1^\alpha - x_1^\beta]} \quad (4.13)$$

$$\left( \frac{\partial x_1^\beta}{\partial T} \right)_P = \frac{[G_T^\alpha - G_T^\beta] + G_{xT}^\beta [x_1^\beta - x_1^\alpha]}{G_{2x}^\beta [x_1^\alpha - x_1^\beta]}$$

$$\left( \frac{\partial x_1^\alpha}{\partial x_1^\beta} \right)_P = \left( \frac{G_{2x}^\beta}{G_{2x}^\alpha} \right) \frac{[G_T^\alpha - G_T^\beta] + G_{xT}^\alpha [x_1^\beta - x_1^\alpha]}{[G_T^\alpha - G_T^\beta] + G_{xT}^\beta [x_1^\beta - x_1^\alpha]}$$

En base a estos desarrollos, podemos obtener cual es la expresión para la pendiente del sistema en el punto crítico, generando el limite cuando  $(x_1^\alpha - x_1^\beta)$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_1^\alpha}\right)_c = -\left(\frac{\partial T}{\partial x_1^\beta}\right)_c = \left(\frac{G_{4x}}{6G_{2xT}}\right)_c \Delta x^{\alpha,\beta} = \kappa \Delta x^{\alpha,\beta} \quad (4.14)$$

Considerando que  $\kappa$  es una constante para ambas fases, podemos obtener un descriptor absolutamente general para vecindades de la condición crítica, integrando en forma independiente la expresión 4.14 para cada una de las fases (estado crítico el estado de referencia).

$$T - T^c = -\kappa(x_1^\alpha - x_1^c)^2 \quad \text{Fase } \alpha \quad ; \quad T - T^c = \kappa(x_1^\beta - x_1^c)^2 \quad \text{Fase } \beta \quad (4.15)$$

Las expresiones en 4.15 generan la geometría parabólica para la binodal de la figura 4.6, mediante una perturbación en la temperatura del sistema. Sin embargo, en esta tesis será utilizada la expresión 4.12 como una generalización a sistemas multicomponente.

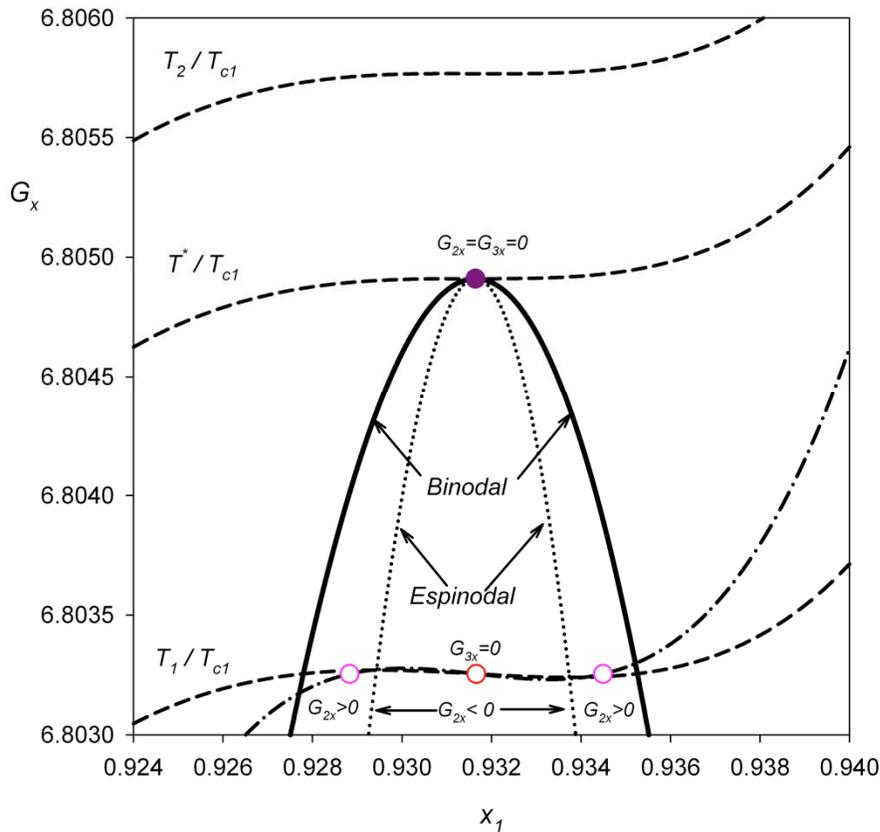


Figura 4.7. Generación de valores iniciales para la mezcla por medio de serie Taylor en vecindades del estado crítico. (—): envolvente de fases, (●): punto crítico de la mezcla; (○): condición inflectante; (○):

raíces de la serie de Taylor; (– –): isothermas del fluido; (•••): curva espínodal; (– –): serie de Taylor para el punto de inflexión.

Como podemos observar en la figura 4.6 en vecindades del punto de inflexión la serie de Taylor reproduce localmente la geometría de la función  $G_x$  para la condición isothermal seleccionada. Los valores iniciales para el equilibrio de fases se generan mediante la anulación del miembro derecho de la expansión en la ecuación 4.12, que pueden ser corregidas posteriormente por las condiciones que rigen el equilibrio de fases.

La idea es obtener una aproximación de segundo orden tipo predictor-corrector para la fracción molar de cada una de las fases en función del incremento (o descenso) de la temperatura para la condición de equilibrio de fases basal calculada anteriormente, en forma análoga a los desarrollos en fluidos puros. Para una derivada superior de la energía libre de Gibbs, consideraremos la siguiente relación diferencial para una propiedad  $\theta=x, T, P$ .

$$\frac{\partial G_\theta^\pi}{\partial T} = G_{\theta T}^\pi + G_{\theta x}^\pi \left( \frac{\partial x_1^\pi}{\partial T} \right) \quad (4.16)$$

Las segundas derivadas de las fracciones con respecto a la temperatura, para cada una de las fases expanden directamente de aplicar reglas clásicas de derivación sobre la ecuación 4.13.

$$\left( \frac{\partial^2 x_1^\alpha}{\partial T^2} \right)_P = \frac{(\Delta G_{2T}^{\alpha,\beta} - G_{x2T}^\alpha \Delta x_1^{\alpha,\beta} - G_{xT}^\alpha \Delta x_T^{\alpha,\beta})}{G_{2x}^\alpha \Delta x_1^{\alpha,\beta}} + \frac{(G_{xT}^\alpha \Delta x_1^{\alpha,\beta} - \Delta G_T^{\alpha,\beta})(G_{2xT}^\alpha \Delta x_1^{\alpha,\beta} + G_{2x}^\alpha \Delta x_T^{\alpha,\beta})}{(G_{2x}^\alpha \Delta x_1^{\alpha,\beta})^2} \quad (4.17)$$

$$\left( \frac{\partial^2 x_1^\beta}{\partial T^2} \right)_P = \frac{(\Delta G_{2T}^{\alpha,\beta} - G_{2xT}^\beta \Delta x_1^{\alpha,\beta} - G_{xT}^\beta \Delta x_T^{\alpha,\beta})}{G_{2x}^\beta \Delta x_1^{\alpha,\beta}} + \frac{(G_{xT}^\beta \Delta x_1^{\alpha,\beta} - \Delta G_T^{\alpha,\beta})(G_{2xT}^\beta \Delta x_1^{\alpha,\beta} + G_{2x}^\beta \Delta x_T^{\alpha,\beta})}{(G_{2x}^\beta \Delta x_1^{\alpha,\beta})^2}$$

El detalle de las expresiones anteriores comprende la siguiente notación:

$$\Delta G_T^{\alpha,\beta} = G_T^\alpha - G_T^\beta \quad ; \quad \Delta G_{2T}^{\alpha,\beta} = G_{2T}^\alpha - G_{2T}^\beta \quad (4.18)$$

$$\Delta x_1^{\alpha,\beta} = x_1^\alpha - x_1^\beta \quad ; \quad \Delta x_T^{\alpha,\beta} = \left( \frac{\partial x_1^\alpha}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial x_1^\beta}{\partial T} \right)_P$$

Luego las fracciones molares tentativas para cada una de las fases, están dadas por aproximaciones de segundo orden de Taylor,

$$x_1^\alpha \approx x_{1,0}^\alpha + \left( \frac{\partial x_1^\alpha}{\partial T} \right)_P (T - T_0) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 x_1^\alpha}{\partial T^2} \right)_P (T - T_0)^2 \quad (4.19)$$

$$x_1^\beta \approx x_{1,0}^\beta + \left( \frac{\partial x_1^\beta}{\partial T} \right)_P (T - T_0) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 x_1^\beta}{\partial T^2} \right)_P (T - T_0)^2$$

En la figura 4.7 podemos observar el uso de las expresiones 4.19 para la predicción del equilibrio de las fases  $\alpha, \beta$ , donde un aumento en la temperatura del sistema genera un cruce entre las envolventes, considerado como el límite terminal de la predicción.

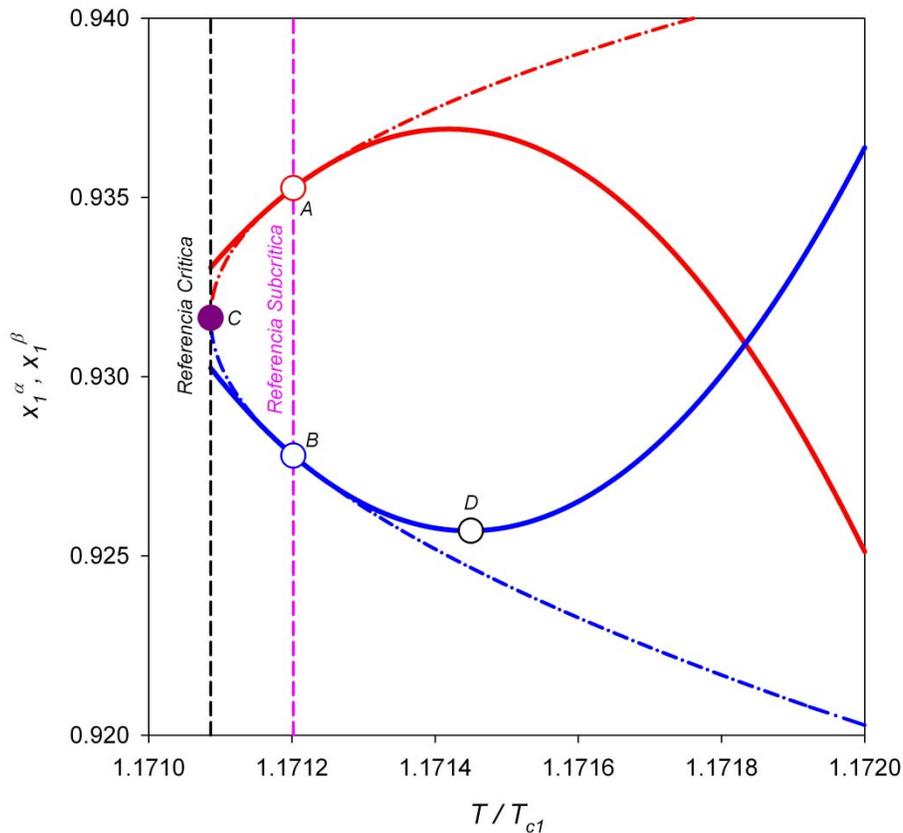


Figura 4.8. Aproximación diferencial para las fracciones molares de la mezcla de fluidos Lennard-Jones. (—): aproximación para la fase  $\alpha$ , (—): aproximación para la fase  $\beta$ ; (- • -): envolvente de la fase  $\alpha$ ; (- • -): envolvente de la fase  $\beta$ ; (- -): referencia crítica; (- -): referencia para  $(T_2/T_{c1})$ ; (•): punto crítico de referencia de la mezcla; (○): fase  $\alpha$  exacta; (○): fase  $\beta$  exacta.

Para la mezcla binaria en condiciones isobáricas, la temperatura del mínimo  $D$  está dada por:

$$T^* = T_0 - \left( \frac{\partial^2 x_1^\beta}{\partial T^2} \right)_P^{-1} \left( \frac{\partial x_1^\beta}{\partial T} \right)_P \quad (4.20)$$

De esta forma, utilizando una aproximación conservadora, podemos decir que un límite inferior de bondad de ajuste auto-adaptativo es:

$$T_0^{j+1} = \frac{T_B + T_D}{2} = T_0^j - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 x_1^\beta}{\partial T^2} \right)_P^{-1} \left( \frac{\partial x_1^\beta}{\partial T} \right)_P \quad (4.21)$$

Los desarrollos obtenidos en fluidos pueden ser extendidos a condiciones isotermales, cálculos de isopleta, condiciones trifásicas y azeotropía (ver anexo A). Las extensiones de esta metodología a sistemas multicomponente se encuentran aún en desarrollo y son previstas como un complemento para un eventual desarrollo de una publicación en caracterización de sistemas ternarios (capítulo 5 de esta tesis).

## 4.2. Estabilidad de fases en secciones de la región del escudo (sh-r)

### 4.2.1. Topología de la región del escudo

Vamos a considerar el análisis de estabilidad a la luz del caso más complejo de presencia de fases en un sistema binario: el caso de 4 fases, que está limitado por una región característica e invariante para diferentes modelos de ecuación de estado. La región de escudo (shield region, *Sh-r*) fue descubierta por Furman y Griffiths [68] utilizando la ecuación de van der Waals como referencia. Furman y Griffiths [68] pusieron especial atención a la intersección superior de líneas tricríticas del GPD, donde es posible predecir un conjunto de diagramas de fases de topología compleja. De momento el contorno tiene interés teórico, pues no ha sido posible determinar un sistema experimental binario con las características típicas de los diagramas predichos en esa región. Las razones prácticas para esta tendencia de los sistemas experimentales se basa en que las mezclas binarias de componentes muy similares tienden a ser ideales, con parámetro de interacción prácticamente nulo, clasificando como Tipo I. Es probable que una mezcla de isómeros ópticos con una fuerte actividad de autoasociación, y heteroasociación débil, pueda caer dentro de una región de escudo [69]. Aunque, por las características de las fuerzas que provocan la no idealidad del sistema, tales mezclas no son representables por una teoría simple de van der Waals. Una segunda razón que establece la dificultad de observar experimentalmente sistemas tipo escudo aparece en la condición de que los comportamientos relevantes tienden a ser microscópicos, y probablemente muy alejados de la resolución del instrumento experimental del equilibrio de fases de alta presión.

Consideremos un sistema perteneciente a la región del escudo que posee las propiedades críticas que se muestran en la tabla 4.2.

**Tabla 4.2. Propiedades críticas de una mezcla de fluidos van der Waals que pertenece a la región del escudo**

$T_{c2} / T_{c1}$	$P_{c2} / P_{c1}$	$k_{12}$
0.89939024390243	1.4390243902439	0.39867837957154

La figura 4.9.a muestra la proyección P-T de un sistema binario de fluidos van der Waals que pertenece a la región del escudo con las propiedades críticas de la tabla 4.2. Normalmente, dentro de la región del escudo, las propiedades críticas de los componentes son muy similares, pero sus mezclas están caracterizadas por fuerzas de repulsión dominante entre moléculas de distinto tipo.

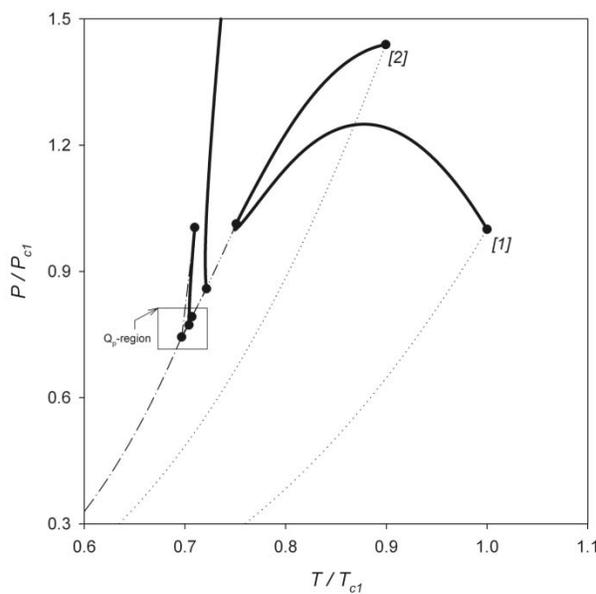


Figura 4.9.a. Proyección P-T para un sistema de la región del escudo. (—): línea crítica; (· · ·): presión de vapor de componente puro; (- · -): línea trifásica; (- · · -): línea azeotrópica.

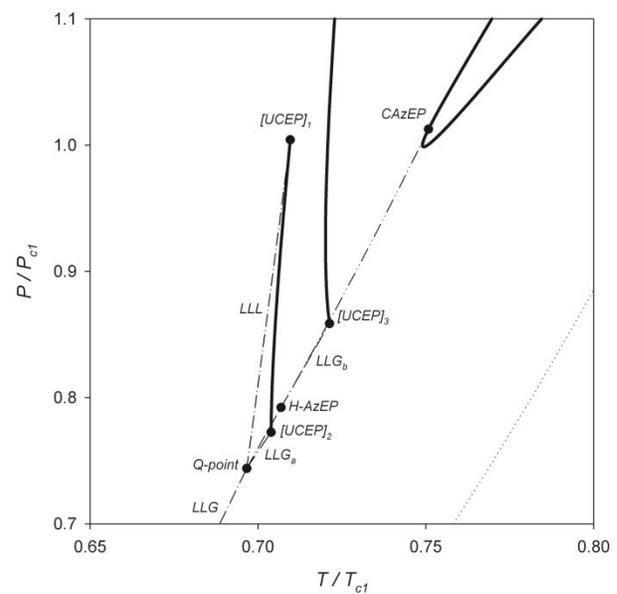


Figura 4.9.b. Detalles de la figura 4.9.a, alrededor del punto cuádruple.

La fuerte repulsión entre los componentes entrega rangos de inmiscibilidad característico de sistemas híbridos entre tipo II y III. El interés especial que concita los sistemas que pertenecen a la región del escudo, se basa en la posibilidad de obtener una coexistencia de cuatro fases fluidas al igual que los sistemas de la región de la espada. Sin embargo a diferencia de estos últimos, la línea de equilibrio LLG proveniente

del rango de baja temperatura siempre corresponde al segmento trifásico que alcanza el punto cuádruple bifurcándose en tres nuevas líneas de inmiscibilidad ( $LLG_a$ ,  $LLG_b$ ,  $LLL$ ).

Otra de las características que establecen una diferencia entre los sistemas de la región de la espada y el escudo corresponde a la pendiente en el plano P-T de una de sus trifásicas y la conectividad de los puntos críticos terminales (CEPs), siendo uno de los casos recurrentes de estos sistemas el segmento de línea crítica que avanza desde  $[UCEP]_1$  a  $[UCEP]_2$  para la figura 4.9.b.

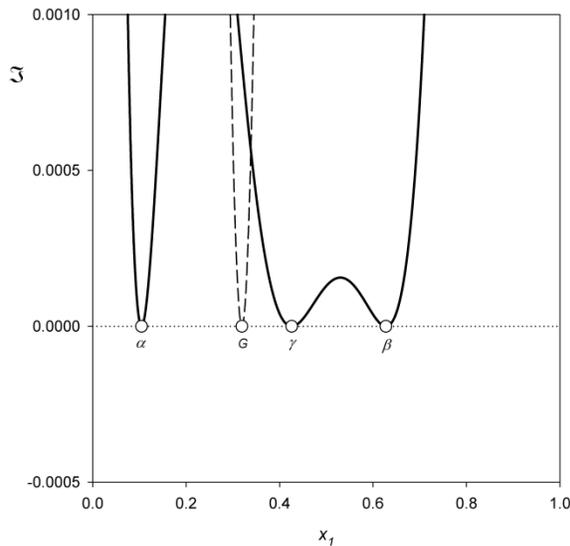


Figura 4.10. Función distancia entre el plano tangente y la curva de energía de Gibbs para el estado cuádruple. (—): líquido; (---): gas

Dadas las características de estos sistemas podemos analizar el patrón de estabilidad de estado cuádruple. En la figura 4.10 podemos desprender del criterio de Baker, *et al* [14] la estabilidad global para el estado cuádruple ( $\mathfrak{J} \geq 0$  para todo  $x_1$ ), observando además que la curva de energía de Gibbs de la fase líquida existe para el rango de fracción molar con las características geométricas analizadas anteriormente. Caso contrario sucede con la curva que representa a la fase gas, pues

esta existe en un limitado rango de fracción molar, donde el sistema alcanza el límite de estabilidad del sistema ( $\delta = G_{2x} = 0$ ). Considerando de esta manera el caso baso de la tabla 4.2 podemos analizar los desplazamientos de las fracciones molares de cada fase, en términos de las siguientes definiciones para el modelo de van der Waals.

$$\xi = \frac{b_2 - b_1}{b_2 + b_1} \quad ; \quad \zeta = \frac{a_2/b_2^2 - a_1/b_1^2}{a_2/b_2^2 + a_1/b_1^2} \quad ; \quad \lambda = \frac{a_2/b_2^2 - 2a_{12}/b_1b_2 + a_1/b_1^2}{a_2/b_2^2 + a_1/b_1^2} \quad (4.22)$$

La figura 4.11 denota las condiciones anteriores, donde la evolución del estado cuádruple está limitada por la aparición de puntos críticos terminales entre fases anexas. Podemos notar que la evolución en  $\lambda$  para la figura 4.11.a se encuentra acotada inferiormente por el colapso de las fases  $\gamma$ - $\beta$  y superiormente por el colapso G- $\gamma$ ; de la misma forma en la figura 4.11.b los desplazamientos en  $\zeta$  se encuentran acotadas por el

colapso de las fases  $\alpha$ - $\gamma$ ,  $\beta$ - $\gamma$ . Una característica especial de estos desplazamientos de puede analizar en la evolución de fase gaseosa para la figura 4.11.a, donde el cruce entre la fracción molar de las gases G y  $\gamma$  corresponde a un foco azeotrópico en el punto cuádruple.

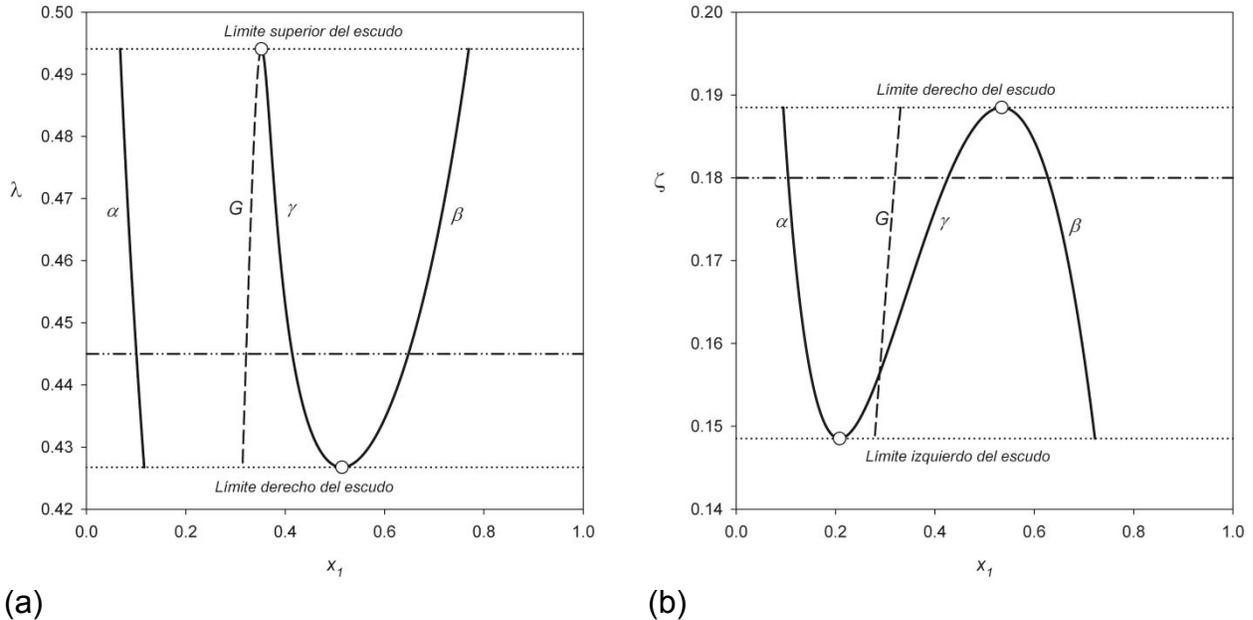
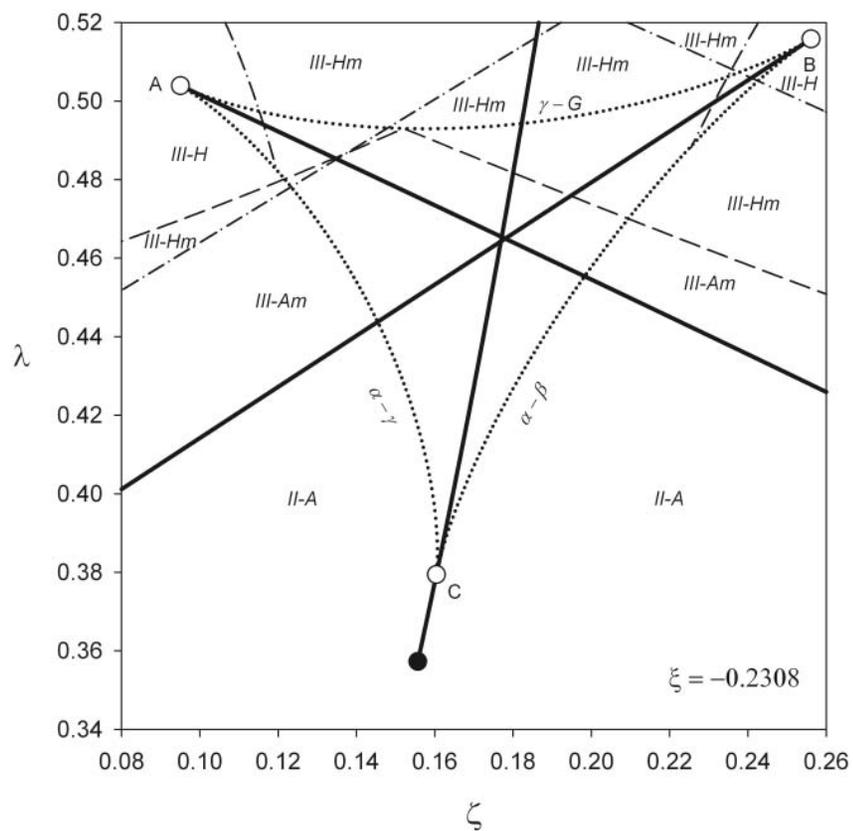
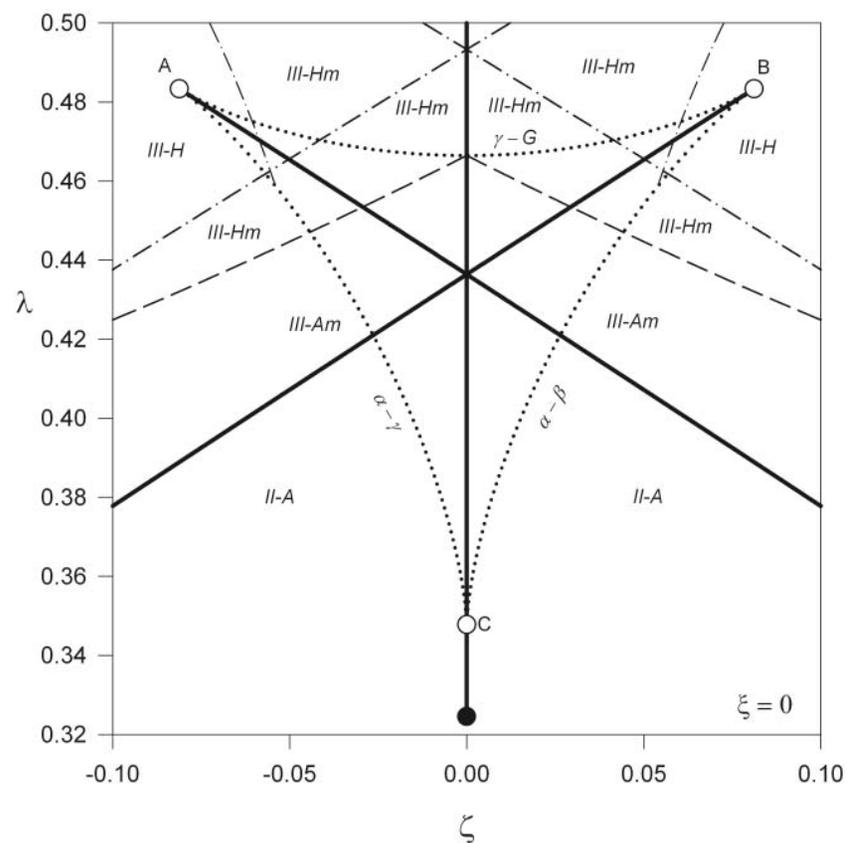


Figura 4.11. Desplazamientos globales en fracción molar del punto cuádruple. (a): desplazamientos en  $\lambda$ ; (b): desplazamientos en  $\zeta$ ; (- · - · -): caso base;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , G fases en equilibrio

Los detalles que delimitan el mecanismo de colapso en las figuras 4.11 permiten determinar los límites geométricos de la región del escudo. En la figura 4.12 se presenta el desarrollo de regiones del escudo para fluidos van der Waals para diferente diámetro molecular, donde en todos los casos la geometría es aproximadamente triangular según limitan los vértices [A]-[B]-[C]. Una de las cualidades de esta región, es que existe y mantiene su forma característica para diferentes razones de diámetro, siendo además una característica repetitiva independiente del modelo de ecuación de estado, esto debido a la estabilidad global que gobierna a estos sistemas. El caso base corresponde a un sistema tomado de la figura 4.8.a.



(a)



(b)

Figura 4.12. Región del escudo para fluidos van der Waals. (a): región de fluidos asimétricos ( $\xi = -0.2308$ ), (b): región de fluidos simétricos ( $\xi = 0$ ).  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$  líquidos inmiscibles, G fase gaseosa, (—): líneas tricríticas, (•••): frontera del escudo, (- • -): líneas de punto crítico estacionario en presión; (---): frontera III-A-H

#### 4.2.2. Solución de la estabilidad de fases en sistemas de la región del escudo

Dadas las características de las fases que conforman los sistemas escudo, es conveniente analizar el comportamiento que experimenta el sistema binario en vecindades del estado cuádruple. La figura 4.13 permite ilustrar las características recurrentes de los diagramas de equilibrio subcrítico para el binario de fluidos van der Waals. Para la figura 4.13.a podemos observar un sistema heteroazeotrópico convencional de Clase 1. Para el caso post-cuádruple de la figura 4.13.c, la ruptura de la trifásica de baja temperatura tiene como consecuencia el surgimiento de tres trifásicas que ocupan niveles en diferentes presiones del equilibrio, dado por la diferente pendientes que estas adquieren en el diagrama  $P$ - $T$ .

La característica y conectividad de las trifásicas postcuádruple trae consigo la génesis de nuevos patrones de equilibrio para una fase líquida homogénea ( $L^\gamma$ ) limitada entre intervalos de inmiscibilidad de las fases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $G$ . La característica de esta fase homogénea a diferencia de las prevalecen a la misma condiciones isothermal, es su capacidad para formar soluciones homogéneas sin conectar con una coordenada de concentración de componente puro (laguna de miscibilidad). En otras palabras, la fase  $\gamma$  es el resultado miscible de la mezcla de sistemas heterogéneos, característica única de sistemas binarios que pertenecen a esta región.

Debido a la persistencia de una fase gaseosa que permite la estabilidad global en la región del escudo, la metodología óptima para obtener soluciones convergentes para el equilibrio de fases se basa en la selección de la fracción mecánica binodal ( $FMB$ ) a las condiciones de presión y temperatura seleccionadas para la proyección subcrítica de la figura 4.13.b.

La tabla 4.3 muestra los resultados obtenidos para la minimización de la función distancia a la presión seleccionada en la figura 4.13.b. Como era de esperarse según lo ilustrado en la metodología de cálculo, basta con caracterizar el estado binodal mecánico del sistema y, entonces, minimizar la función distancia desde esta condición de referencia para la finalidad de encontrar iniciadores convergentes y óptimos para el equilibrio de fases, según habíamos fundamentado en el capítulo anterior.

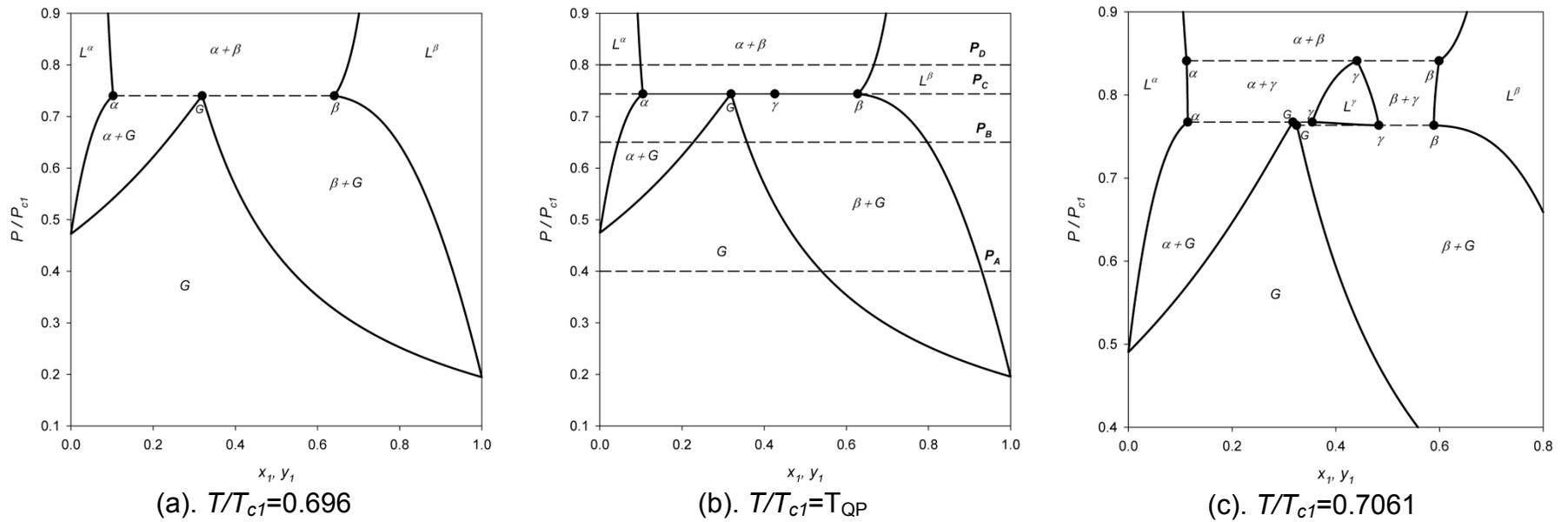


Figura 4.13. Diagramas de fases subcríticos en una vecindad de  $Q_P$ .  $\alpha, \beta, \gamma$  fases de densidad tipo líquido,  $G$  fase de densidad tipo gas, (---) líneas trifásicas, (●) fracción molar de fases fluidas en equilibrio a  $T, P$ .

**Tabla 4.3. Soluciones para la minimización de la función distancia a  $P_A$** 

Condición mecánico binodal ( $x_1, x_2$ )	Soluciones ( $x_1, x_2, v[\text{cm}^3/\text{mol}]$ )	$\mathfrak{J}/RT$
(0.758423, 0.241577)	(0.506866, 0.593134, 117.6890)	-0.37199781
	(0.919431, 0.080569, 14.49832)	-0.11334103

Para el problema seleccionado en  $P_B$ , las configuraciones de equilibrio denotan a la fase homogénea gaseosa (G) limitada por regiones de inmiscibilidad entre las fases  $\alpha$ -G y  $\beta$ -G respectivamente. De esta manera, dadas las condiciones compresibles de la fase gaseosa, se producen dos estados binodales mecánicos que caracterizan cada una de las porciones de equilibrio entre las fases líquidas anexas. La tabla 4.4 resume los cálculos efectuados por la minimización de la función distancia para cada una de los estados binodales seleccionados como referencia y la correspondiente ilustración gráfica de estos resultados se puede observar en la figura 4.14, donde la geometría de la función distancia permite la solución inequívoca para los estados de cada fase.

En contraste a los desarrollos de Quiñones-Cisneros, *et al.* [61], la selección de la metodología depende únicamente de la condición de temperatura y presión a la cual es deseable extender el análisis de estabilidad. Tal como ya hemos analizado en estas dos aplicaciones, la persistencia de la fase compresible permite la selección de una fracción binodal (FMB) que limita entre dos estados basales de equilibrio.

**Tabla 4.4. Soluciones para la minimización de la función distancia a  $P_B$** 

Condición mecánico binodal ( $x_1, x_2$ )	Soluciones ( $x_1, x_2, v[\text{cm}^3/\text{mol}]$ )	$\mathfrak{J}/RT$
(0.135232, 0.864768)	(0.049224, 0.950776, 10.43585)	-0.01782254
	(0.239247, 0.760753, 61.44869)	-0.02779264
(0.511246, 0.588754)	(0.375427, 0.624573, 59.98604)	-0.02645811
	(0.819624, 0.180376, 14.46867)	-0.05051296

Para la presión  $P_C$  equivalente al estado cuádruple del sistema, al igual que en el caso anterior existen dos condiciones que caracterizan el estado mecánico binodal. Sin

embargo, dado que las cuatro fases se encuentran en equilibrio simultáneo basta con utilizar sólo a uno de ellos como referencia para la posterior minimización.

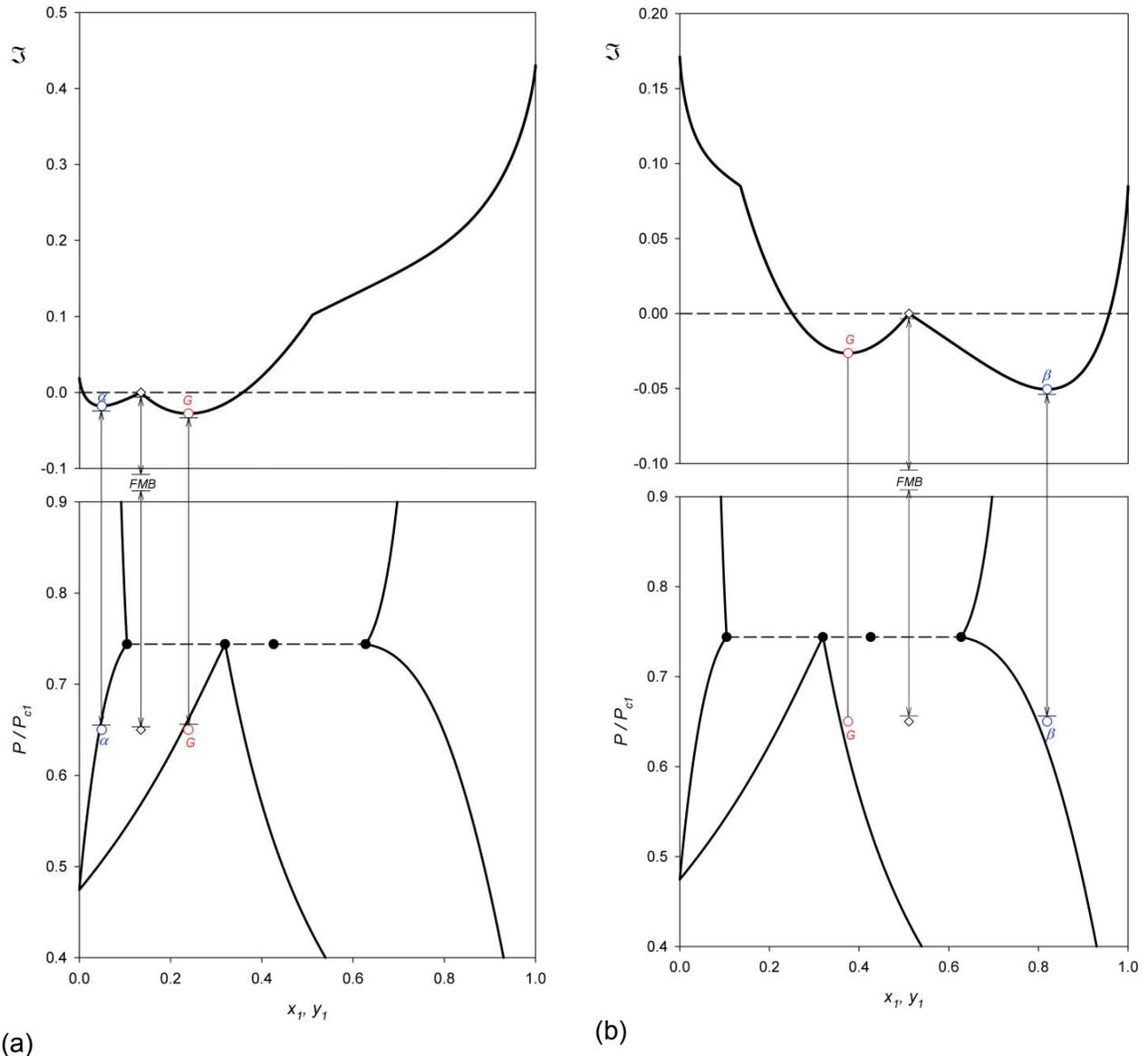


Figura 4.14. Solución gráfica para la minimización de la función distancia en  $P_B$ . (a): solución para el equilibrio entre  $\alpha$ -G; (b): solución para el equilibrio entre G- $\beta$ . (○): fracciones molares tipo líquido; (○): fracción molar tipo gas; (◊): estado binodal mecánico.

La tabla 4.5 resume las soluciones encontradas al considerar el estado binodal mecánico entre las fases  $\alpha$ -G y, como podemos observar en la figura 5.17, las soluciones encontradas corresponden prácticamente a las soluciones exactas del equilibrio utilizando un estado de referencia estratégico para la minimización de la función distancia.

**Tabla 4.5. Soluciones para la minimización de la función distancia a  $P_C$** 

Condición mecánico binodal ( $x_1, x_2$ )	Soluciones ( $x_1, x_2, v[\text{cm}^3/\text{mol}]$ )	$\mathfrak{J}/RT$
(0.290965, 0.709035)	(0.1053764, 0.8946236, 11.26127)	-0.00110417
	(0.3198297, 0.6801703, 46.07554)	-0.00134007
	(0.4386554, 0.5613446, 15.59869)	-0.00146357
	(0.6348081, 0.3651919, 14.89746)	-0.00168266

Por último, para el caso propuesto en  $P_D$ , y conocidas las cualidades de la curva de energía de mezclado para los sistemas caracterizados por dos líquidos, la metodología acorde para la asignación de un estado de referencia corresponde a los puntos de inflexión de la curva de energía. Como habíamos discutido en secciones anteriores el punto de inflexión en regiones de la fase  $\alpha$  permite una solución convergente para el estado de la fase anexa  $\beta$ , y de la misma forma el estado de referencia en la fase  $\beta$  permite la solución para su fase anexa  $\alpha$ . El resumen de estos cálculos se puede analizar en la tabla 4.6.

**Tabla 4.6. Soluciones para la minimización de la función distancia a  $P_D$** 

Alimentación ( $x_1, x_2$ )	Soluciones ( $x_1, x_2, v[\text{cm}^3/\text{mol}]$ )	$\mathfrak{J}/RT$
(0.328106, 0.671894)	(0.0941661, 0.9058339, 11.015448)	-0.00535021
	(0.6212857, 0.3787143, 14.818129)	0.00053578
(0.147572, 0.852428)	(0.7018831, 0.2981169, 14.511614)	-0.02162534

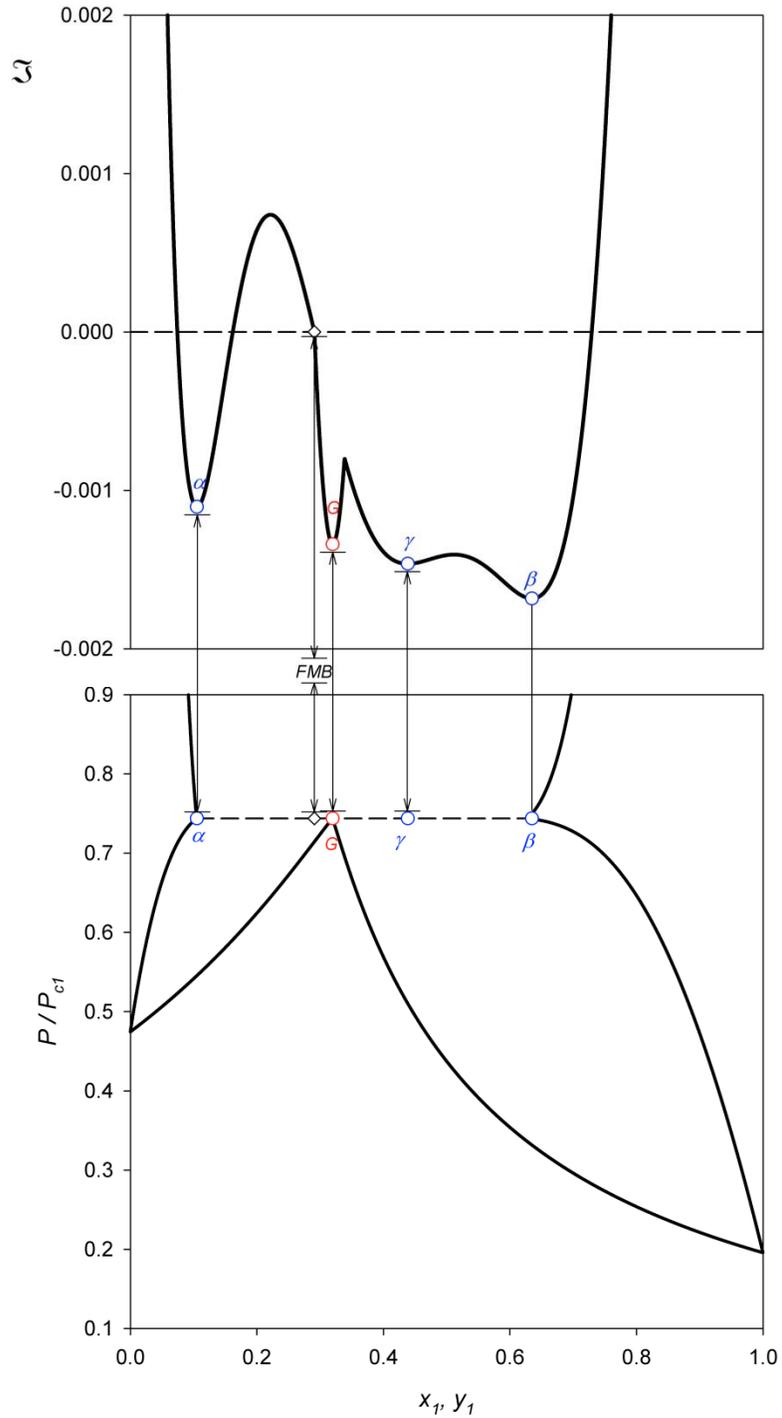


Figura 4.15. Solución gráfica para la minimización de la función distancia en el estado cuádruple. Leyenda según figura 4.14.

### 4.3. Diagramas de fase en regiones post-tetracríticas del GPD

Una condición tetracrítica produce la ruptura de continuidad de las líneas tricríticas laterales del GPD lo que, ciertamente, debe resultar en un nuevo conjunto de patrones

de equilibrio pre y post tetracrítico. La mayoría de los diagramas de fases conocidos experimentalmente se ubica alrededor de una línea tricrítica en el GPD que es, precisamente, la que origina las clases más comunes de comportamiento en la clasificación de van Konynenburg y Scott [1]. Actualmente, la condición tetracrítica se conoce para un número menor de ecuaciones de estado, ejemplos son el modelo CSRK [70] y RKS [71] con la ilustración de algunos diagramas de fase para sistemas binarios.

Está bien establecido que el GPD es una herramienta fundamental para predecir la topología y determinar los mecanismos de los estados de equilibrio. Sin embargo, es una proyección que ha sido calculada para un conjunto menor de modelos en la condición de moléculas de diámetro equivalente. Los resultados respecto de la identificación de puntos tetracríticos parecen coincidir en que es una condición que se alcanza para tamaños moleculares drásticamente distintos, con grandes diferencias también en las propiedades críticas de los constituyentes del sistema. Estas son condiciones que se alcanzan en sistemas supercríticos fluidos de interés industrial como, por ejemplo, sistemas candidatos a extracción supercrítica que adquiere un importante interés en el ámbito de la Ingeniería Química, fundamentalmente cuando el problema se basa en extraer proteínas o principios activos de alto valor comercial dado que las moléculas de origen biológico presentan elevados pesos molecular y son termosensibles.

#### 4.3.1. Caracterización de una condición post-tetracrítica

Basados en las condiciones de criticalidad de las mezclas fluidas, podemos establecer que las condiciones únicas e invariantes que satisfacen una condición tetracrítica corresponde a la anulación de las derivadas superiores de la energía de Gibbs, simbólicamente esto quiere decir que;

$$G_{2,x} = G_{3,x} = G_{4,x} = G_{5,x} = G_{6,x} = G_{7,x} = 0 \quad (4.23)$$

$$G_{8,x} \geq 0$$

Las condiciones tetracríticas anteriores provienen de realizar un expansión en serie de Taylor para la energía de Gibbs del sistema y, mediante teoría clásica de puntos estacionarios, resolver para sus variables. Debido al orden de las derivadas que anulan, la característica geométrica del sistema origina un mínimo extremadamente plano de energía de Gibbs en la vecindad de estado crítico. En analogía a un punto tricrítico,

donde tres fases alcanzan la condición de punto crítico, en el punto tetracrítico la condición de criticalidad se alcanza simultáneamente para cuatro fases. Por esta misma razón, siguiendo la regla de las fases de Gibbs, el estado tetracrítico corresponde al límite del comportamiento cuádruple en mezclas binarias.

El uso de la ecuación de van der Waals como un modelo termodinámico y la diferenciación sistemática de transformadas de Legendre ha permitido del cálculo del punto tetracrítico en mezclas van der Waals.

**Tabla 4.7. Parámetros globales para un mezcla de fluidos van der Waals en condición tetracrítica.**

$\xi$	$\zeta$	$\lambda$	$k_{12}$
-0.21495841570496	0.14491613752401	0.35227260086373	-0.239787906214954

o, de forma equivalentemente, para un sistema con las propiedades críticas y condiciones mostradas en la siguiente tabla.

**Tabla 4.8. Propiedades críticas de una mezcla de fluidos van der Waals, que origina una condición tetracrítica única.**

$T_{c2}/T_{c1}$	$P_{c2}/P_{c1}$	$T/T_{c1}$	$P/P_{c1}$	$x_1$
3.49633583807	5.41105431303	1.19128988378	1.65933909582	0.79242770853

El detalle de la curva de energía de Gibbs y la función distancia al plano tangente en las condiciones tetracríticas de presión, temperatura y fracción molar se muestran a continuación para un test de estabilidad. Del criterio planteado por Baker *et al.* [26], en el cual se desarrolla esta investigación, para la figura 4.16.a podemos observar la característica prácticamente plana de un punto tetracrítico para una mezcla de fluidos van der Waals, característica implícita de las derivadas superiores que anulan para el mínimo de la energía de Gibbs. La Figura 4.16.b corresponde a la diferencia entre la curva de energía y la tangente al punto de equilibrio, donde queda claramente establecida la estabilidad global del punto tetracrítico ( $\mathcal{F} \geq 0$  para todo  $x_1$ ), reflejándose de igual manera en la escala gráfica de la figura.

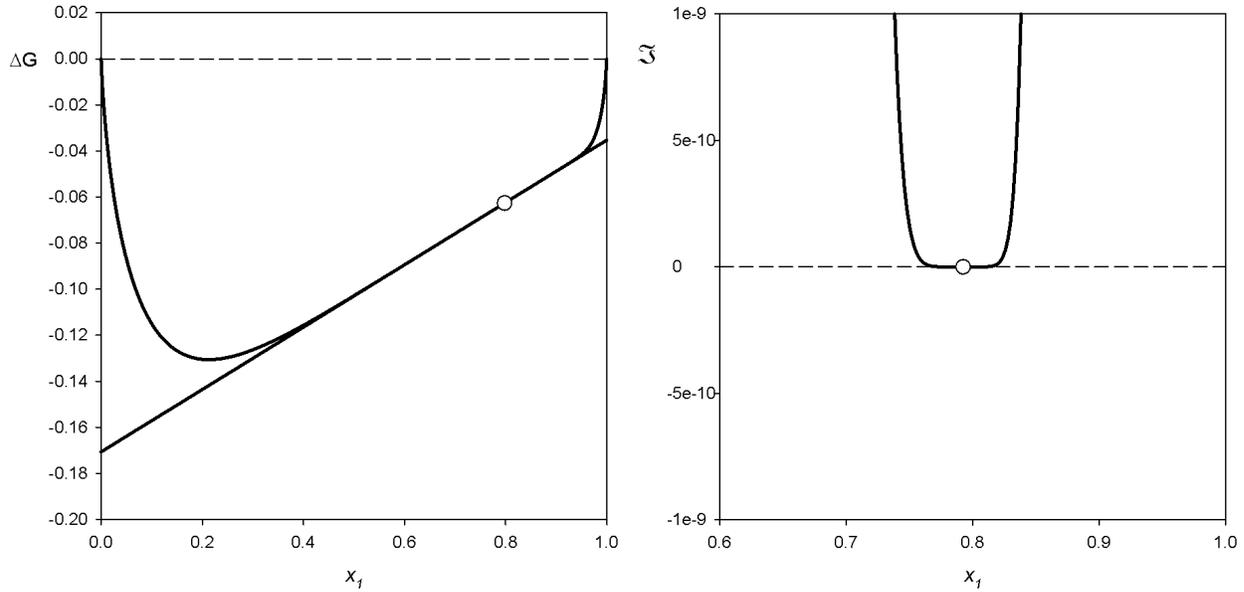


Figura 4.16.a. curva de energía de Gibbs en el punto tetracrítico de un fluido vdW. Figura 4.16.b. Función de distancia entre el plano tangente y la curva de energía de Gibbs

Las condiciones geométricas de estos sistemas son repetitivas en secciones ubicadas en vecindades del estado tetracrítico, razón por la cual generan dificultad matemática en la búsqueda de estados de equilibrios locales o globales y una excelente región de prueba de algoritmos de optimización local y global. Para un análisis de estabilidad de los sistemas subcríticos en condiciones de presión, temperatura y fracción molar (*problema del flash*), vamos a considerar el conjunto de mezclas binarias de un fluido van der Waals, cuya diferencia de tamaño molecular está dada por  $\xi = -3/13$  (sección post-tetracrítica). Para este análisis las definiciones de los parámetros de un GPD en términos de los parámetros de una ecuación del tipo van der Waals, están dadas por las siguientes ecuaciones

$$\xi = \frac{b_2 - b_1}{b_2 + b_1} \quad ; \quad \zeta = \frac{a_2 / b_2^2 - a_1 / b_1^2}{a_2 / b_2^2 + a_1 / b_1^2} \quad ; \quad \lambda = \frac{a_2 / b_2^2 - 2a_{12} / b_1 b_2 + a_1 / b_1^2}{a_2 / b_2^2 + a_1 / b_1^2} \quad (4.24)$$

donde  $a_i$ ,  $b_i$  son los parámetros cohesivo y covolumen del componente puro  $i$ , en tanto que  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$  son parámetros cruzados dados por :

$$a_{12} = \sqrt{a_1 a_2} (1 - k_{12}) \quad ; \quad b_{12} = \frac{b_1 + b_2}{2} \quad (4.25)$$

El detalle de la región que comprende todos los estados cuádruples corresponde a la figura que se ilustra a continuación, donde se puede observar que para una condición post-tetracrítica existe una ruptura en una de las tricríticas laterales produciendo nuevos patrones de equilibrio.

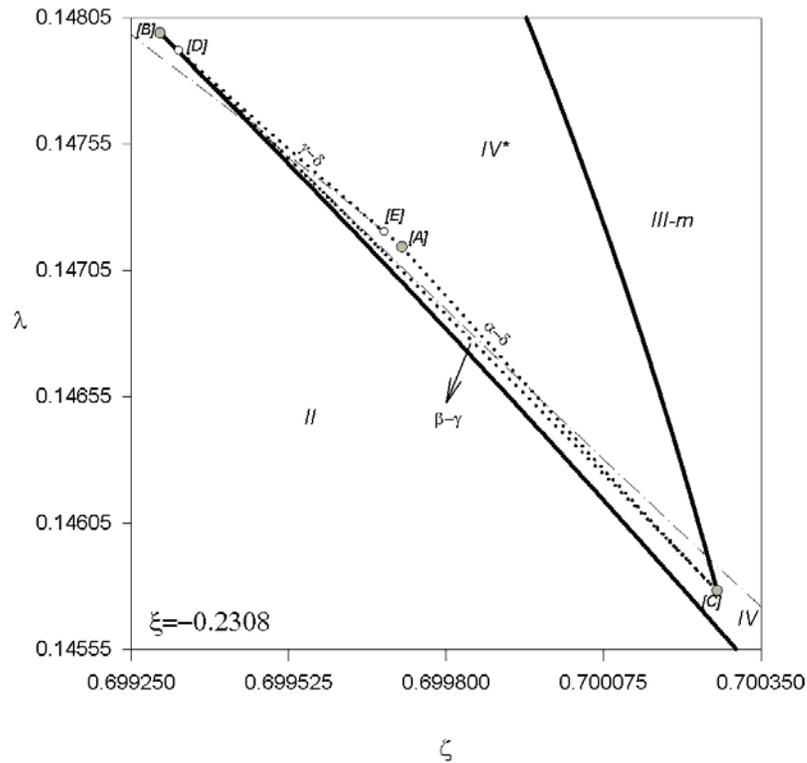


Figura 4.17. Región de la Espada para fluidos van der Waals asimétricos ( $\xi = -0.2308$ ).  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$  Líquidos inmiscibles,  $\delta$  fase supercrítica, (—): líneas tricríticas, (•••): frontera de la Espada, (-.-): líneas de punto crítico terminal doble.

De la figura 4.17 podemos observar que la tricrítica que proviene desde uno de los límites de la región de escudo se interrumpe de manera repentina perdiendo la estabilidad global que poseía hasta ese momento, quedando limitada hasta un nuevo estado único de estabilidad global generado por una nueva fase anexa en el punto [C].

A simple vista, para la figura 4.18.a el sistema es estable globalmente en una condición tricrítica normal. Sin embargo considerar perturbaciones de pequeño orden alrededor del punto tricrítico terminal nos permite concluir que su estabilidad global se ve limitada para nuevos segmentos tricríticos. Por ello el sistema estando en equilibrio con una fase anexa homogénea rompe la inestabilidad y se hace globalmente estable para la figura 4.18.b.

De igual manera la tricrítica que proviene de valores bajos de  $\lambda$  (interacción entre

las moléculas constitutivas de la mezcla) pierde su estabilidad global al extenderse hasta el punto [B]. Al igual que el punto [C] el sistema mantiene en equilibrio una fase tricrítica con una fase anexa  $\delta$ , según se puede observar en la figura 4.18.

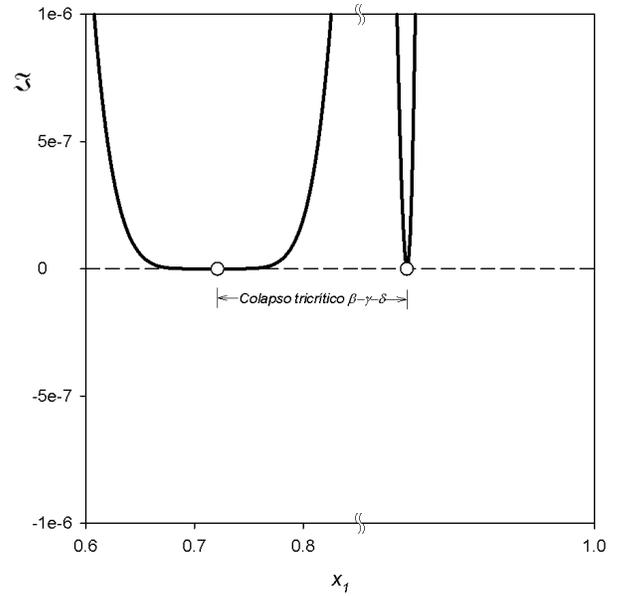
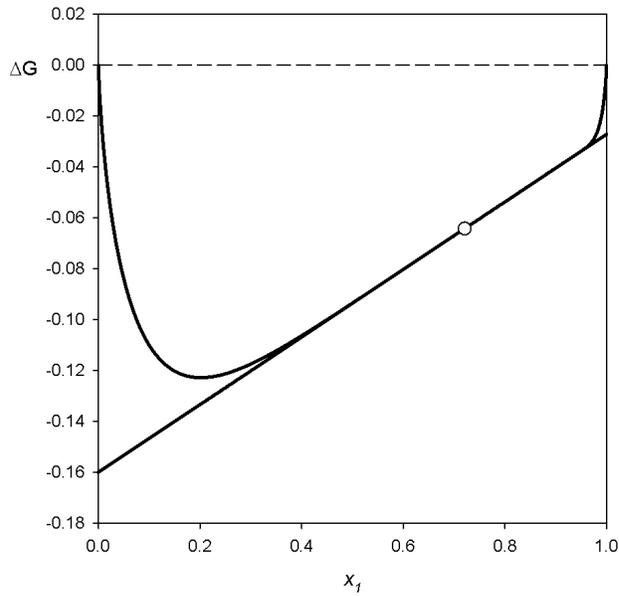


Figura 4.18.a. Curva de energía de Gibbs en el punto tricrítico terminal [C].

Figura 4.18.b. Función de distancia entre el plano tangente y la curva de energía de Gibbs para el punto [C].

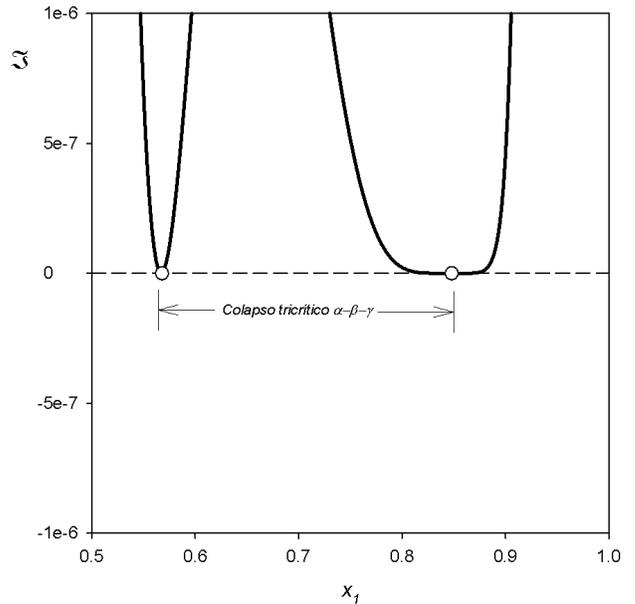
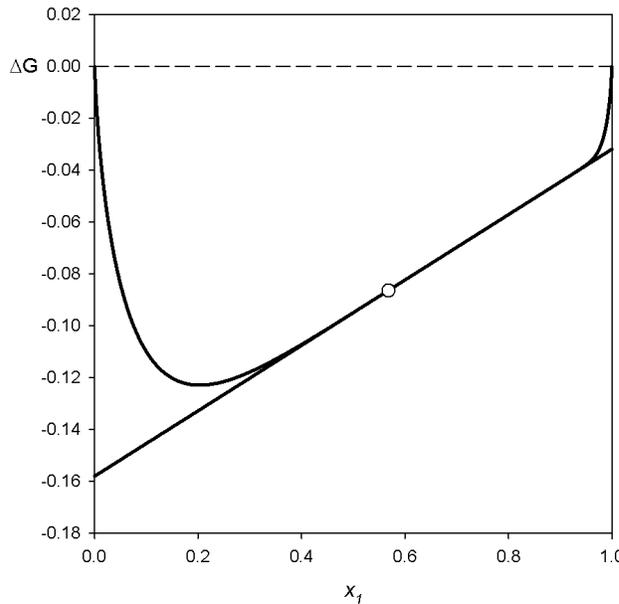


Figura 4.19.a. Curva de energía de Gibbs en el punto tricrítico terminal [B].

Figura 4.19.b. Función distancia entre el plano tangente y la curva de energía de Gibbs para el punto [B].

Basados en el criterio de estabilidad global, los puntos [B] y [C] son globalmente estables ( $\mathfrak{J} \geq 0$  para todo  $x_1$ ) manteniendo su carácter tricrítico, estos puntos son denominados puntos tricríticos terminales [TRCEP], idénticos a los vértices superiores del escudo.

Observando la figura 4.17 nos podríamos aventurar en “suponer” que los contornos que delimitan la región de la espada presentan mecanismos idénticos a los de la región de la escudo analizada anteriormente. Sin embargo, veremos en secciones posteriores que para el escudo existe una tercera tricrítica central que colapsa en el tercer vértice que delimita su geometría, generando un punto tricrítico terminal. Para el caso que analizamos no existe evidencia de un tercer segmento tricrítico, por lo tanto el tercer vértice [A], corresponde a un estado de equilibrio de fases entre dos fases críticas de concentración distinta, sin tener las características de un punto tricrítico tal como se muestra en la figura 4.20.

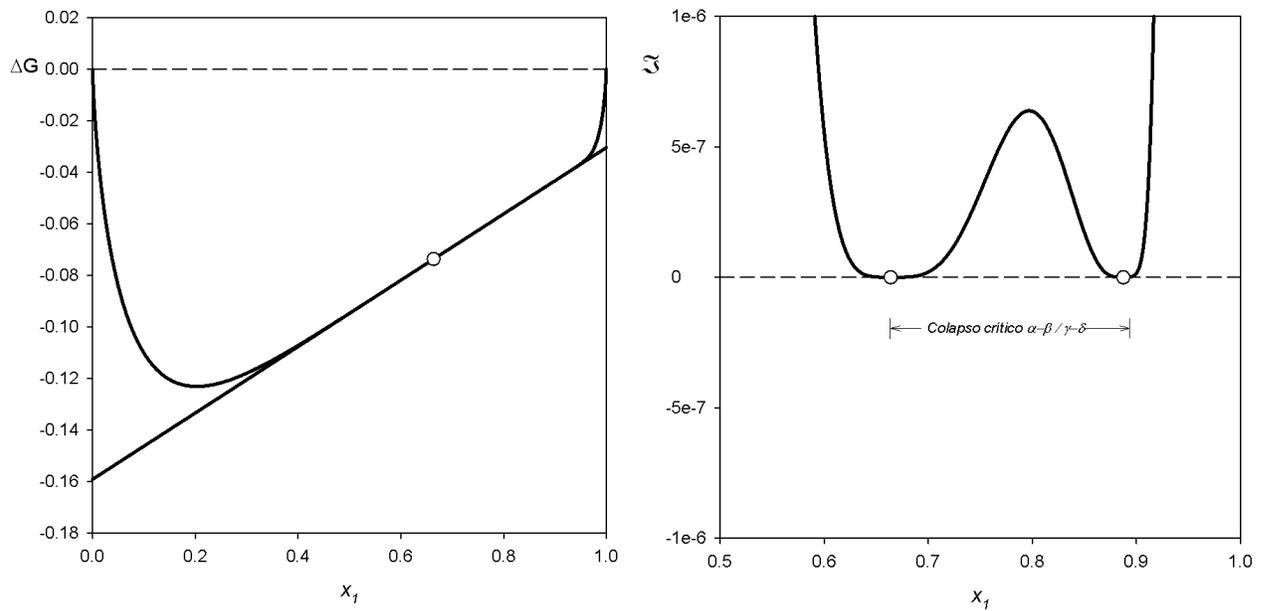


Figura 4.20.a. Curva de energía de Gibbs en el punto tricrítico terminal [A].

Figura 4.20.b. Función distancia entre el plano tangente y la curva de energía de Gibbs para el punto [A].

Una condición similar al fenómeno presentado por las ramas tricríticas ocurre con las ramas del mecanismo double-critical-end-point (DCEP). La rama DCEP que se extiende desde el límite de temperatura cero permanece estable hasta alcanzar el punto [D]. De manera similar, la rama superior proveniente de la región del escudo permanece estable hasta alcanzar el punto [E]. La actividad DCEP aquí encontrada es inusual,

puesto que está caracterizada por dos ramas independientes, condición encontrada por primera vez en fluidos binarios van der Waals.

El análisis de estabilidad para la búsqueda de estados de equilibrio en sistemas subcríticos con actividad polifásica inusual, se llevará a cabo en la región delimitada por los vértices [A]-[B]-[C] de la figura 4.17. Siguiendo la nomenclatura de fases dada en la figura 4.17, los mecanismos de colapso crítico de cada lado de la región de la espada se resumen en la tabla 4.9.

**Tabla 4.9. Mecanismos de colapso crítico del punto cuádruple de la región de la espada.**

Segmento o punto	Fases críticas
[A]-[B]	$\gamma - \delta$
[A]-[C]	$\alpha - \delta$
[B]-[C]	$\beta - \delta$
[A]	$\alpha - \beta$ y $\gamma - \delta$ (Colapso crítico)
[B]	$\alpha - \beta - \gamma$ (Colapso tricrítico)
[C]	$\beta - \gamma - \delta$ (Colapso tricrítico)

Sin embargo, dada la escala numérica en la cual se desarrolla el fenómeno cuádruple, se ha optado por trazar esquemáticamente la región característica de la figura 4.17, con el objetivo de hacer una clasificación más específica de los sistemas según la conectividad de sus líneas críticas y segmentos trifásicos.

Podemos caracterizar los sistemas comprendidos en la región de la espada en cuatro tipos tal como se describen en la figura 4.21. La característica común de todos estos sistemas es la presencia de una condición cuádruple, diferenciándose en la conectividad de los segmentos trifásicos y por ende en la aparición de nuevos puntos críticos terminales. La topología general de estos sistemas corresponde a sistemas híbridos entre los tipo II y IV, una característica principal que adquiera la clasificación de las proyecciones esquemáticas en 4.22, es la pendiente de la trifásica LLL y la múltiple actividad que generan las coordinaciones de los puntos críticos terminales (CEP's).

Un detalle específico de un sistema tipo espada calculado con el modelo de van der



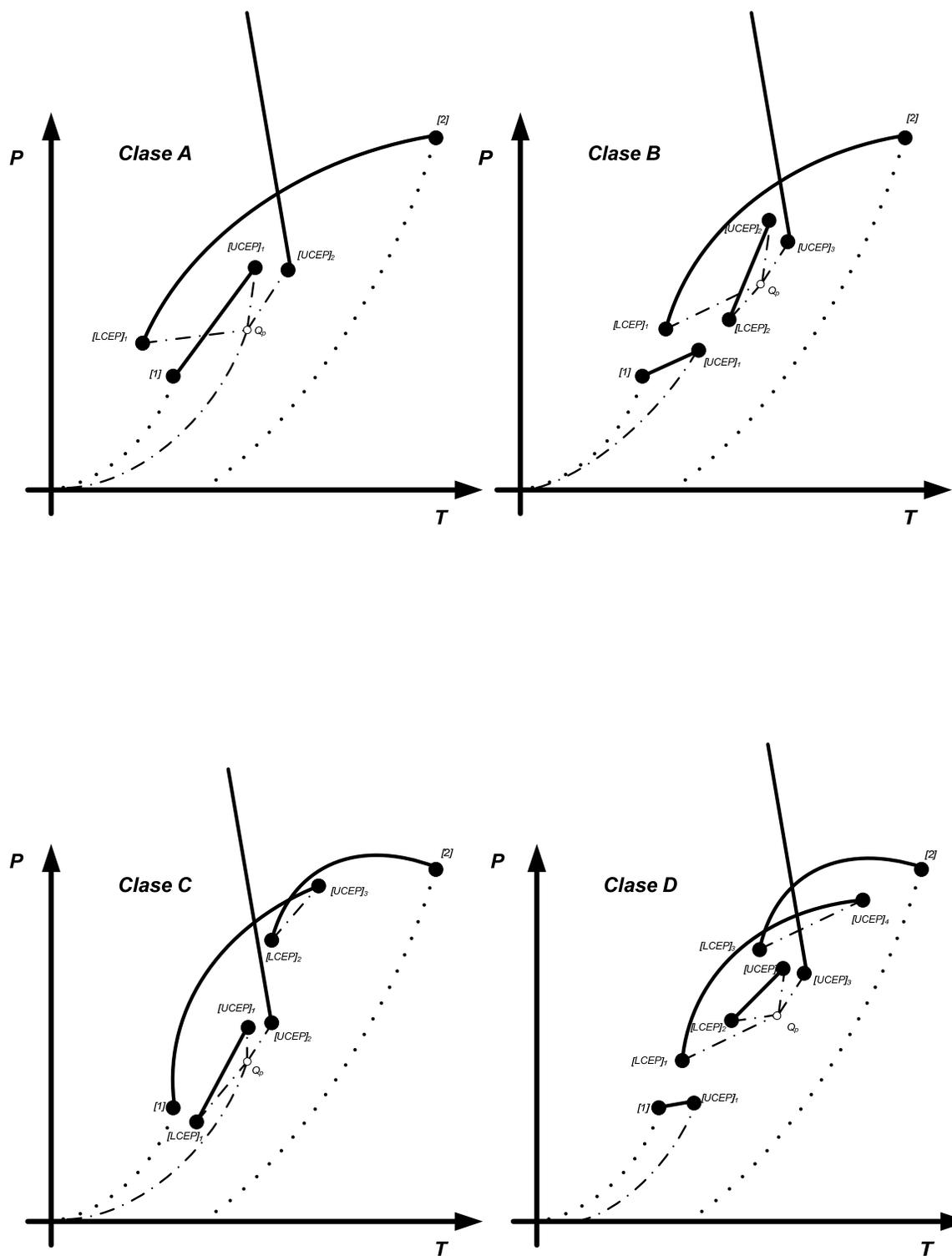


Figura 4.22. Proyección esquemática P-T de las topologías de la figura 4.21. (—): líneas críticas, (···): presión de vapor, (- · -): líneas trifásicas, (●): puntos críticos terminales (CEP), ( $\hat{1}$ ): punto cuádruple.

# ESTABILIDAD Y FENOMENOS CRÍTICOS SUPERIORES EN SISTEMAS TERNARIOS

## CAPÍTULO 5

*Basados en la nueva formulación del problema de la estabilidad de fases en el espacio de la función de Helmholtz, y considerando tanto su característica geométrico-diferencial como la restricción isobárica, se propone una nueva metodología para la obtención de expresiones rigurosas que permiten el cálculo de estados críticos superiores en sistemas multicomponente. En base a estos descriptores son propuestos mecanismos matemáticos rigurosos que dan una clasificación preliminar y robusta para el equilibrio de fases en sistemas ternarios, basados en una proyección libre de solvente y utilizando el modelo de van der Waals.*

---

### 5.1. Introducción

El conocimiento del comportamiento termodinámico y de las propiedades de transporte de un fluido juega un rol primordial en el campo de simulación y control de procesos, sin dejar de mencionar que toda la ingeniería básica del diseño de procesos de la industria química se basa y requiere de datos precisos de las propiedades termofísicas.

Es así, que el estudio teórico y/o experimental del equilibrio de fases de sistemas multicomponente es de gran importancia para los procesos industriales tales como la extracción en fase líquida y la destilación, puesto que es posible establecer previamente antes de la incorporación industrial de un determinado proceso, por ejemplo los disolventes más apropiados desde el punto de vista de toxicidad y corrosividad, del punto de vista de eficiencia y selectividad, y por supuesto, del punto de vista económico.

### 5.2. Teoría de estados críticos superiores en sistemas multicomponente

Las condiciones básicas de criticalidad establecen que la función de energía de Gibbs debe ser un mínimo isobárico-isotermal con  $G_{2x} = 0$ . Normalmente, la expansión diferencial es numéricamente efectiva cuando consideramos la función de Helmholtz como modelo matemático natural. En primera instancia recordamos que

$$G_x = A_x \quad (5.1)$$

la condición isobárica establecida en nuestro planteamiento original demanda la satisfacción de la restricción

$$h(x, v) = A_v + P = 0 \quad (5.2)$$

de la ecuación 5.2 se deduce que:

$$dh = h_x dx + h_v dv = 0 \Rightarrow \left( \frac{dv}{dx} \right)_{h=0} = -\frac{h_x}{h_v} = -\frac{A_{xv}}{A_{2v}} \quad (5.3)$$

Es así que la determinación de  $G_{2x}$  en base a la función de Helmholtz considera la identidad expresada en la ecuación 5.1, más la relación de restricción que aparece en 5.3. A modo de generalización, consideremos una función genérica de fracción molar y volumen  $\theta(x, v)$ . En forma general, la diferencial de esta función expande como:

$$d\theta = \theta_x dx + \theta_v dv \quad (5.4)$$

Sin embargo, dada la condición en 5.3, tenemos que las variaciones  $dx$ ,  $dv$  no son independientes y, por tanto, en los desplazamientos permitidos por la restricción tenemos que la expresión diferencial de 5.4 nos queda como:

$$d\theta = \left[ \theta_x - \frac{A_{xv}}{A_{2v}} \theta_v \right] dx = \left[ \frac{\partial}{\partial x} - \frac{A_{xv}}{A_{2v}} \frac{\partial}{\partial v} \right] \theta dx \quad (5.5)$$

De la ecuación 5.5 podemos deducir la existencia del operador de proyección restringido:

$$\left. \frac{d}{dx} \right|_{h=0} = \frac{\partial}{\partial x} - \frac{A_{xv}}{A_{2v}} \frac{\partial}{\partial v} \quad (5.6)$$

Es así que  $G_{2x}$ , expresado en igualdad con  $A_x$  según 5.1, se obtiene de la ecuación 5.6 como:

$$G_{2x} = \frac{dG_x}{dx} = \left. \frac{dA_x}{dx} \right|_{h=0} = \frac{\partial A_x}{\partial x} - \frac{A_{xv}}{A_{2v}} \frac{\partial A_x}{\partial v} = A_{2x} - \frac{A_{xv}}{A_{2v}} A_{xv} \quad (5.7)$$

Ciertamente, la estructura de la ecuación 5.7 sugiere la siguiente forma de determinante

$$G_{2x} = \frac{1}{A_{2v}} \text{Det} \begin{bmatrix} A_{2x} & A_{xv} \\ A_{xv} & A_{2v} \end{bmatrix} \frac{1}{A_{2v}} \text{Det} \begin{bmatrix} A_{2v} & A_{xv} \\ A_{xv} & A_{2x} \end{bmatrix} = \frac{\text{Det}[\underline{A}]}{A_{2v}^2} = \frac{L}{A_{2v}} \quad (5.8)$$

En la ecuación 5.8 reconocemos fácilmente la matriz Hessiana de la función isotermal de Helmholtz. Dado que en el límite difusional de la estabilidad  $G_{2x} = 0$  y representativa de un segmento convexo de la hipersuperficie de  $G$ , el mínimo valor propio de la matriz  $\underline{A}$  debe ser nulo. De la combinación de las ecuaciones 5.7 y 5.8 también se sigue que

$$G_{3x} = \frac{dG_{2x}}{dx} = \frac{d}{dx} \left( \frac{L}{A_{2v}} \right) \Big|_{h=0} = \frac{1}{A_{2v}} \left( \frac{\partial L}{\partial x} - \frac{A_{xv}}{A_{2v}} \frac{\partial L}{\partial v} \right) - \frac{L}{A_{2v}^2} \left( A_{x2v} - \frac{A_{xv}}{A_{2v}} A_{3v} \right) \quad (5.9)$$

dado que, en un punto crítico  $L = 0$ , es inmediato que la ecuación 5.9 escala a

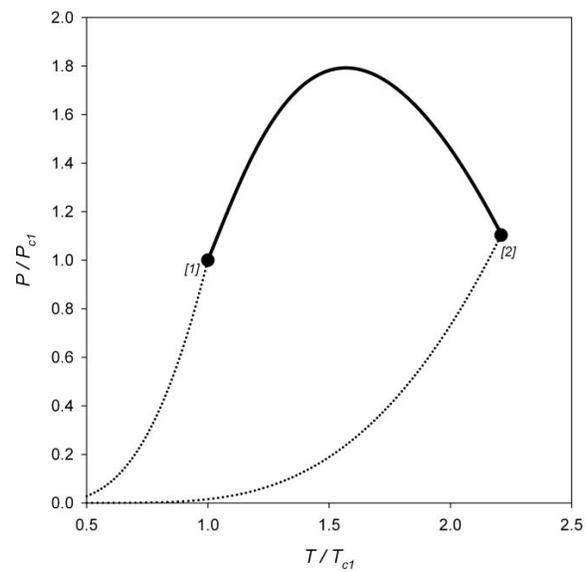
$$G_{3x} = \frac{1}{A_{2v}} \left( \frac{\partial L}{\partial x} - \frac{A_{xv}}{A_{2v}} \frac{\partial L}{\partial v} \right) = \frac{1}{A_{2v}^2} \text{Det} \begin{bmatrix} L_x & L_v \\ A_{xv} & A_{2v} \end{bmatrix} = \frac{1}{A_{2v}^2} \text{Det} \begin{bmatrix} A_{2v} & A_{xv} \\ L_x & L_v \end{bmatrix} = \frac{M}{A_{2v}^2} \quad (5.10)$$

Claramente, podemos ver que una rutina básica de solución de punto crítico es el tratamiento y anulación de las determinantes  $L$  y  $M$ , las que para un caso de  $C$  componentes y tras permutaciones extienden rigurosamente a:

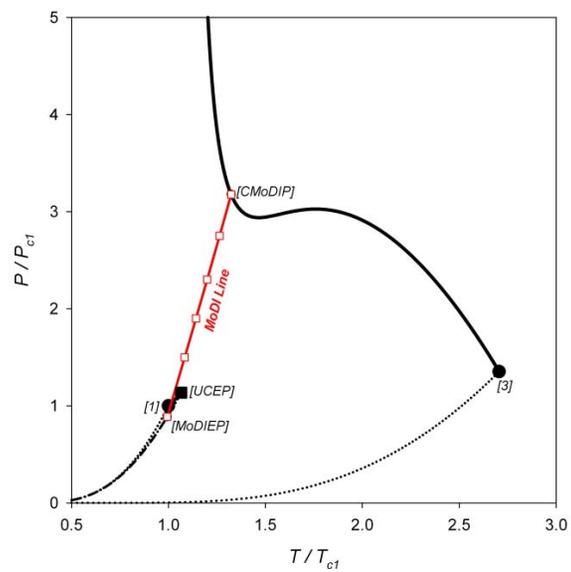
$$L = \left\| \begin{bmatrix} A_{2v} & A_{vx_1} & \cdots & A_{vx_{C-1}} \\ A_{x_1v} & A_{2x_1} & \vdots & A_{x_1x_{C-1}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{x_{C-1}v} & A_{x_{C-1}x_1} & \cdots & A_{2x_{C-1}} \end{bmatrix} \right\| \quad (5.11)$$

$$M = \left\| \begin{bmatrix} A_{2v} & A_{vx_1} & \cdots & A_{vx_{C-1}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{x_{C-2}v} & A_{2x_{C-2}x_1} & \cdots & A_{x_{C-2}x_{C-1}} \\ L_v & L_{x_1} & \cdots & L_{x_{C-1}} \end{bmatrix} \right\| \quad (5.12)$$

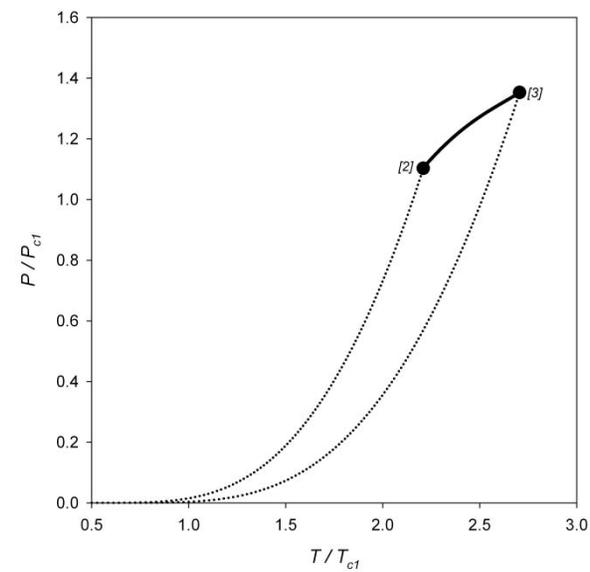
La generalización para condiciones superiores del sistema anterior sigue la teoría de las bifurcaciones propuesta por Boshkov [72], las cuales corresponden a la base del desarrollo preliminar obtenido para transiciones superiores en sistemas ternarios. Los desarrollos obtenidos en este capítulo corresponden a incursiones preliminares que serán incorporadas de forma completa en una posterior investigación doctoral, utilizando diferentes modelos de ecuaciones de estado.



(a): Base binaria 1+2



(b): Base binaria 1+3



(c): Base binaria 2+3

Figura 5.1. Proyecciones binarias básicas que conforman el sistema ternario. (—): líneas críticas; (•••): presión de vapor; (- • -): línea trifásica; (-□-): línea de inversión molar; (■): punto crítico terminal (CEP)

### 5.3. Caracterización de fenómenos críticos en sistemas ternarios

El análisis del comportamiento de fases en mezclas binarias es una herramienta limitada para predecir el comportamiento de fase de una mezcla multicomponente. En una mezcla multicomponente existen entre moléculas distintas fuerzas de interacción que compiten por una mayor influencia, mientras que en una mezcla binaria, los distintos fenómenos de fases son producto de las distintas interacciones entre moléculas constituyentes. En base a lo anterior, el trabajo preliminar realizado en esta tesis corresponde a una caracterización de sistemas ternarios mediante la combinación de tres sistemas binarios [73, 74], tal como se ilustra en la tabla 5.1.

**Tabla 5.1. Propiedades críticas de mezclas binarias que conforman al sistema ternario**

Binario 1+2	$T_{c1}$	$P_{c1}$	$T_{c2}$	$P_{c2}$	$k_{12}$
	1.00000	1.00000	2.21052	1.10526	-0.101377
Binario 1+3	$T_{c1}$	$P_{c1}$	$T_{c3}$	$P_{c3}$	$k_{13}$
	1.00000	1.00000	2.70588	1.35294	0.190845
Binario 2+3	$T_{c2}$	$P_{c2}$	$T_{c3}$	$P_{c3}$	$k_{23}$
	2.21052	1.10526	1.85714	1.85714	-0.055370

En la figura 5.1 podemos observar las proyecciones de equilibrio para los sistemas que conforman las propiedades críticas de la tabla 5.1. En este caso la combinación de sus propiedades y parámetros de interacción generan sistemas tipo I, tipo III y tipo I respectivamente para la clasificación de van Konynenburg y Scott [1]. Un análisis de estos sistemas, indica que el binario constituido por los fluidos puros 1 y 3 genera un régimen de inmiscibilidad líquido-líquido-gas (LLG) en un amplio rango de presión y temperatura, produciendo un estado crítico terminal (CEP), y dada su asimetría (diferencia de propiedades críticas) genera una región específica de inversión molar [75-78] (MoDI line) para esta proyección.

Desde un punto de vista de estabilidad en este sistema como se puede observar en la proyección de la curva de energía de Gibbs y la función distancia al plano tangente en las figuras 5.2.a-b respectivamente, el punto crítico terminal (CEP) corresponde a una condición estable para el sistema constituido por los componentes puros 1 y 3 de la tabla 5.1 respectivamente, que considera el colapso crítico entre dos fases de un equilibrio trifásico.

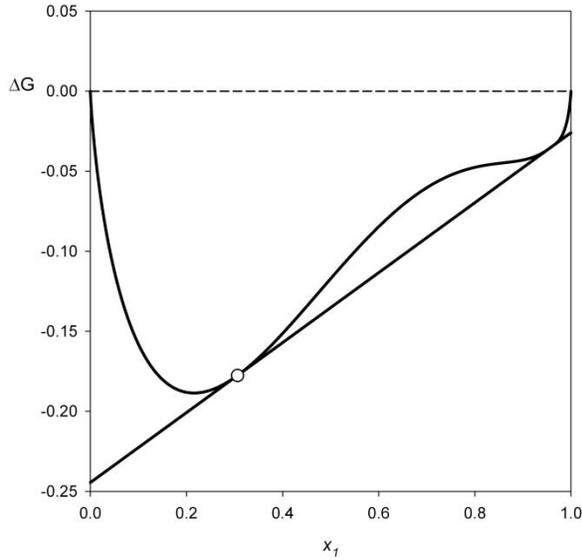


Figura 5.2.a. Curva de energía de Gibbs en el punto crítico terminal de la figura 5.1.b.

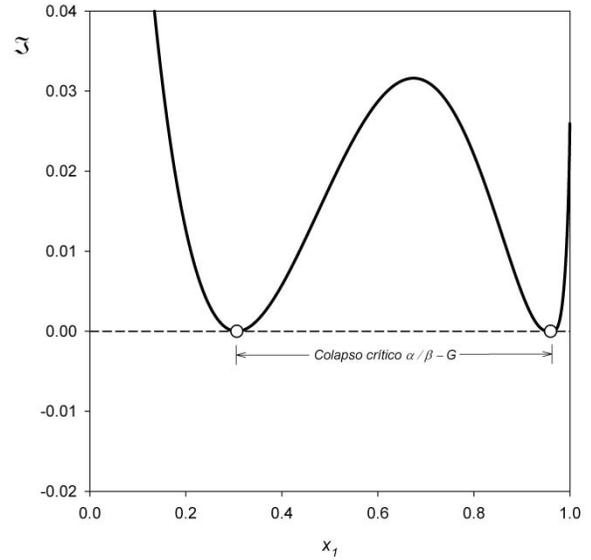


Figura 5.2.b. Función distancia entre el plano tangente y la curva de energía de Gibbs para el punto crítico terminal de la figura 5.1.b.

Del mismo modo, tal como establece Tardón, *et al* [78], el punto terminal de inversión molar (CMoDIP) corresponde a una singularidad en los componentes de la matriz Hessiana de Helmholtz para el espacio  $(\underline{x}, v)$ , originando el criterio matemático descrito en la expresión 5.13.

$$A_{2x} = A_{3x} = A_{xv} = 0 \quad (5.13)$$

El análisis de los fenómenos anteriores para el sistema compuesto por los fluidos puros 1 y 3 (figura 5.1.b), puede ser interpretado como la característica básica de un sistema ternario en el cual no existe influencia del fluido puro 2 ( $x_2=0$ ), de esta forma incrementando la fracción para un tercer componente (aumento progresivo de  $x_2$ ) nos permitirá ingresar al sistema ternario. Para un sistema ternario, las condiciones que establecen la evolución del punto crítico terminal de inversión molar (CMoDIP) y el punto crítico terminal (CEP) y son las siguientes:

- *Punto crítico terminal de inversión molar (CMoDIP)*

$$L(T, v^c, x_1^c, x_2^c) = M(T, v^c, x_1^c, x_2^c) = \psi(T, v^c, x_1^c, x_2^c) = 0 \quad \text{con} \quad \psi = A_{x_1 v} - \left( \frac{G_{x_1 x_2}}{G_{2 x_2}} \right) A_{x_2 v} \quad (5.14)$$

Tal como establece la expresión anterior, un punto crítico terminal de inversión molar satisface la anulación para los determinantes obtenidos anteriormente, en conjunto a la dirección proyectada [79] para la condición de inversión molar.

- *Punto crítico terminal (CEP)*

Como establecimos previamente, todo CEP considera el colapso de dos fases de un equilibrio trifásico, lo que genera un equilibrio de fases entre una fase crítica “c” y una anexa “a”

$$f_1 = \mu_1(T, v^a, x_1^a, x_2^a) - \mu_1(T, v^c, x_1^c, x_2^c) = 0 \quad (5.15)$$

$$f_2 = \mu_2(T, v^a, x_1^a, x_2^a) - \mu_2(T, v^c, x_1^c, x_2^c) = 0$$

$$f_3 = \mu_3(T, v^a, x_1^a, x_2^a) - \mu_3(T, v^c, x_1^c, x_2^c) = 0$$

$$f_4 = A_v(T, v^a, x_1^a, x_2^a) - A_v(T, v^c, x_1^c, x_2^c) = 0$$

Adicionalmente, debe satisfacerse que la fase crítica anule los criterios de estabilidad difusional

$$f_5 = L(T, v^c, x_1^c, x_2^c) = 0 \quad (5.16)$$

$$f_6 = M(T, v^c, x_1^c, x_2^c) = 0$$

Como se había generalizado anteriormente para sistemas multicomponente, los potenciales químico pueden ser expresados en la siguiente forma:

$$\mu_1 = G + (1 - x_1)G_{x_1} - x_2G_{x_2} \quad (5.17)$$

$$\mu_2 = G + (1 - x_2)G_{x_2} - x_1G_{x_1}$$

$$\mu_3 = G - x_1G_{x_1} - x_2G_{x_2}$$

Tal como se indica en las ecuaciones 5.14-16, la determinación del equilibrio ternario en este caso se reduce a un problema de grados de libertad para el sistema, es decir, la especificación de una variable para el set de ecuaciones permite resolver las

condiciones ternarias que determinan ya sea un estado crítico terminal (CEP) o un estado crítico terminal de inversión molar (CMoDIP).

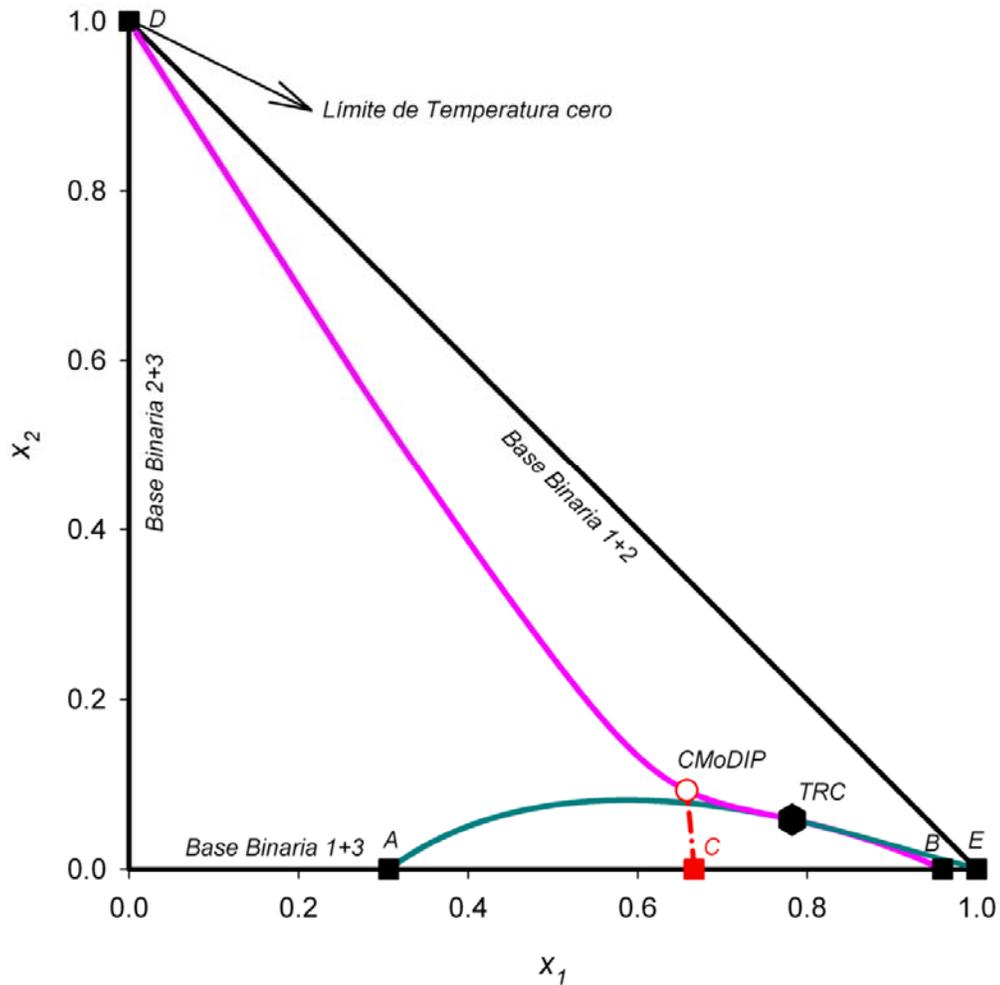


Figura 5.3. Sistema ternario conformado por binarios de la tabla 5.1. (—): fase anexa del CEP; (—): fase crítica del CEP; (■): CEP binario; (- · -): línea crítica de inversión molar; (■): CMoDIP binario; (○): CMoDIP ternario; (◆): estado tricrítico ternario.

La figura 5.3 muestra la evolución del sistema ternario conformado por los sistemas binarios de la figura 5.1 a distintos niveles de temperatura y presión. En primera instancia podemos observar que los ejes del triángulo corresponden a cada uno de los casos binarios base, en particular el eje de las abscisas contiene las características básicas enunciadas anteriormente para el sistema tipo III de la figura 5.1.b.

Una de las características que hacen atractiva esta proyección es la evolución de la fase crítica y la fase anexa (estados A y B) en un punto crítico terminal que evoluciona desde una de las bases del sistema ternario, como podemos notar la constante adición

de un tercer componente (aumentar la fracción de  $x_2$ ) en el sistema permite comprobar que la generación de un estado tricrítico (TRC) en un sistema ternario se produce por el colapso de una fase anexa con la fase crítica de un CEP ternario. De manera similar, el colapso de para el estado crítico terminal de inversión molar en el sistema ternario (CMoDIP) se encuentra acotada por el límite de estabilidad difusional inducido por el efecto sinérgico del sistema ternario sobre una nueva fase crítica. Tal como se observa en la figura 5.3, la evolución de este CEP se produce desde dos vértices del sistema ternario en condiciones de temperatura y presión cero (D y E) hasta colapsar en el estado tricrítico ternario.

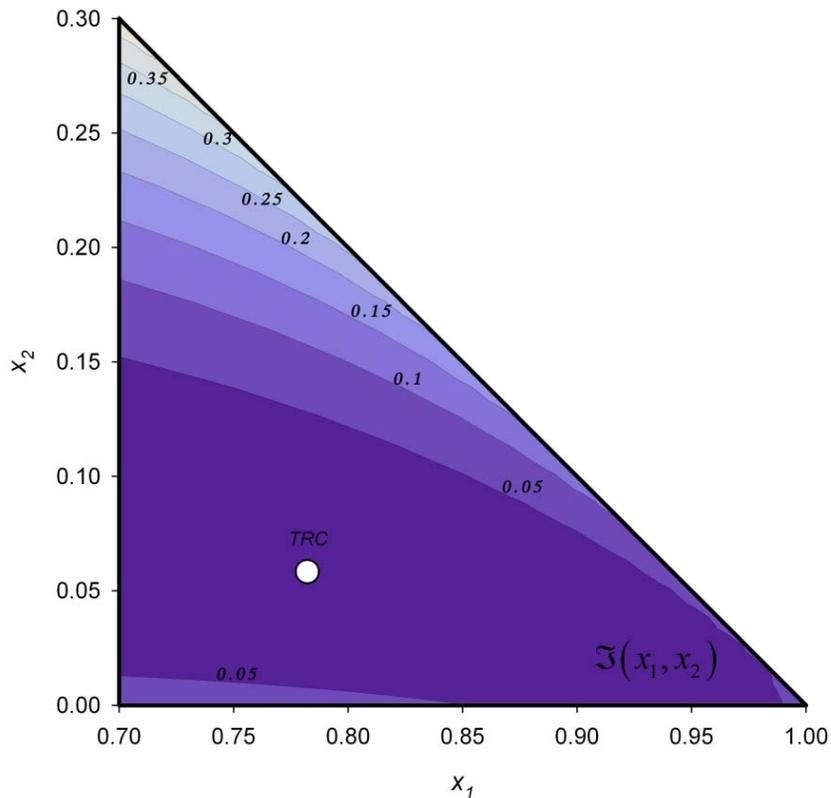


Figura 5.4. Curvas de nivel de la función distancia al plano tangente para el estado tricrítico ternario.

La figura 5.4 muestra las curvas de nivel para el estado tricrítico del caso ternario en estudio, desprendiendo de ella que sus tonos en degradado aumentan en forma paralela con el valor numérico de la función distancia. En ella se puede observa que la función distancia es positiva en el rango de fracción molar seleccionado ( $\mathcal{J} \geq 0$  para todo  $x_1, x_2$ ), lo cual determina que corresponde a una transición estable según demanda el criterio de estabilidad establecido anteriormente.

En base a los desarrollos realizados presentados inicialmente para estados críticos en sistemas multicomponente, se propone una nueva rutina matemática rigurosa para la determinación exacta del estado tricrítico. Según establece nuestro criterio y tras permutaciones rigurosas, la determinación del estado tricrítico demanda la anulación de los determinante  $L$  y  $M$  en conjunto a la anulación de los determinantes  $N$  y  $O$  presentados a continuación

$$N = \begin{bmatrix} A_{2v} & A_{vx_1} & \cdots & A_{vx_{C-1}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{x_{C-2}v} & A_{2x_{C-2}x_1} & \cdots & A_{x_{C-2}x_{C-1}} \\ M_v & M_{x_1} & \cdots & M_{x_{C-1}} \end{bmatrix} \quad (5.18)$$

$$O = \begin{bmatrix} A_{2v} & A_{vx_1} & \cdots & A_{vx_{C-1}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{x_{C-2}v} & A_{2x_{C-2}x_1} & \cdots & A_{x_{C-2}x_{C-1}} \\ N_v & N_{x_1} & \cdots & N_{x_{C-1}} \end{bmatrix} \quad (5.19)$$

La estructura matemática presentada en esta investigación, corresponde a una rutina de cálculo más versátil a las metódicas encontradas en la literatura [80-92], pues permite la exploración directa a nuevos estados tricríticos desde una condici3na basal estable tal como se muestra en la figura 5.5.

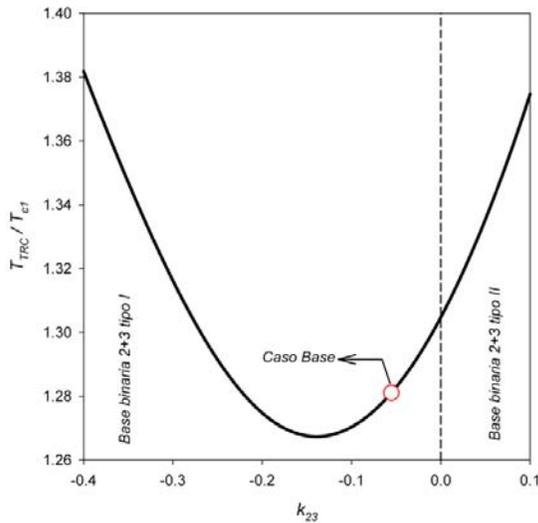


Figura 5.5. Transición para el estado tricrítico variando el parámetro de interacción del binario base 2+3

Como muestra la figura 5.5 partiendo del caso base anterior, se puede observar la transición para el estado tricrítico modificando las características del sistema binario base 2+3 (ver figura 5.1). En condici3n los valores que se escogen para el parámetro de interacción  $k_{23}$  permiten determinar topologías diferentes en uno de los sistemas binarios. En forma directa la selecci3n de uno de los binarios se ve reflejada en la geometría del CEP ternario que emergen de temperatura cero, es decir, la selecci3n genérica de un tipo de sistema

que induce a los estados D y E de la figura 5.3 con la finalidad que se sitúen sobre el eje que contiene al caso binario base 2+3 (sistema tipo II), y no en los vértices del triángulo (sistema tipo I).

Sin embargo, la proyección ternaria calculada para la figura 5.3 es poco informativa y no muy atractiva para obtener información concluyente del sistema. Por este motivo, es útil utilizar una proyección libre de solvente [94-97] con la cual se pueda determinar el impacto de una composición determinada en el sistema ternario en dependencia directa de la temperatura o presión.

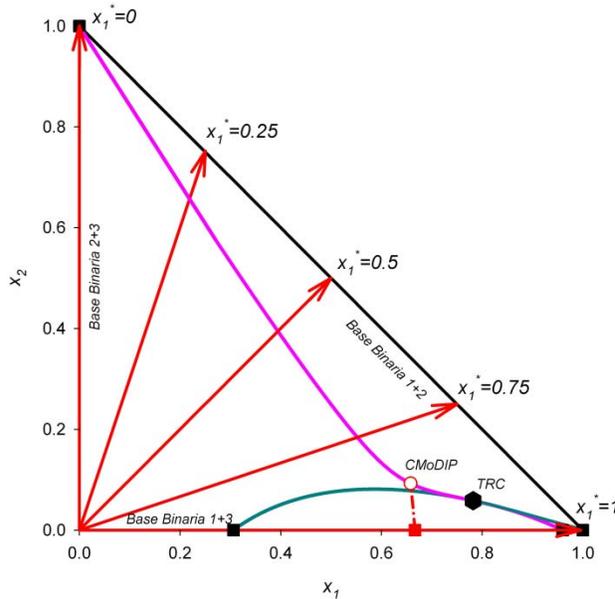


Figura 5.6. Selección del sistema coordenado en base libre de solvente

Tal como se ilustra en la figura 5.6, podemos elegir una base libre de solvente considerando “cortes” del triángulo a fracciones molares constantes de  $x_1^*$  o en otras palabras una base libre de solvente dada por:

$$x_1^* = \frac{x_1}{x_1 + x_2} \quad ; \quad x_2^* = 1 - x_1^* \quad (5.20)$$

lo cual nos permite parametrizar a  $x_1$  y  $x_2$  como el conjunto lineal de:

$$x_1 = x_1^* (1 - x_3) \quad (5.21)$$

$$x_2 = (1 - x_1^*) (1 - x_3)$$

Las características para esta proyección la podemos analizar en la tabla 5.2, la cual nos ilustra la transición que sufre el sistema ternario entre dos de los casos binarios que lo conforman.

**Tabla 5.2. Límites de la proyección en base libre de solvente**

<b>Casos</b>	<b>Interpretación matemática</b>	<b>Interpretación topológica</b>
$x_1^* \rightarrow 0$	$x_1 \rightarrow 0; x_2 = 1 - x_3$	Sistema binario base 2+3
$0 < x_1^* < 1$	$x_3 \rightarrow 0$	Estado crítico binario base 1+2
	$x_3 \rightarrow 1$	Estado crítico fluido puro 3
$x_1^* \rightarrow 1$	$x_1 = 1 - x_3; x_2 \rightarrow 0$	Sistema binario base 1+3

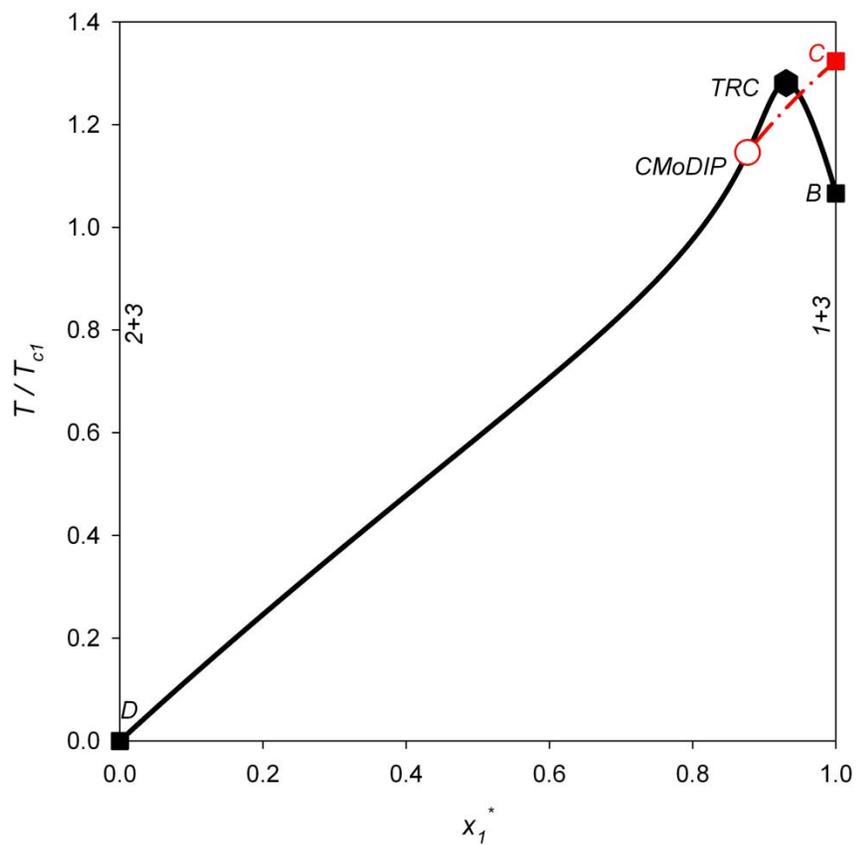


Figura 5.7.a. Proyección para el sistema ternario de la figura 5.3 en base libre de solvente. (—): fase crítica del CEP; (■): CEP binario; (- · -): línea crítica de inversión molar; (■): CModIP binario; (○): CModIP ternario; (◆): estado tricrítico ternario

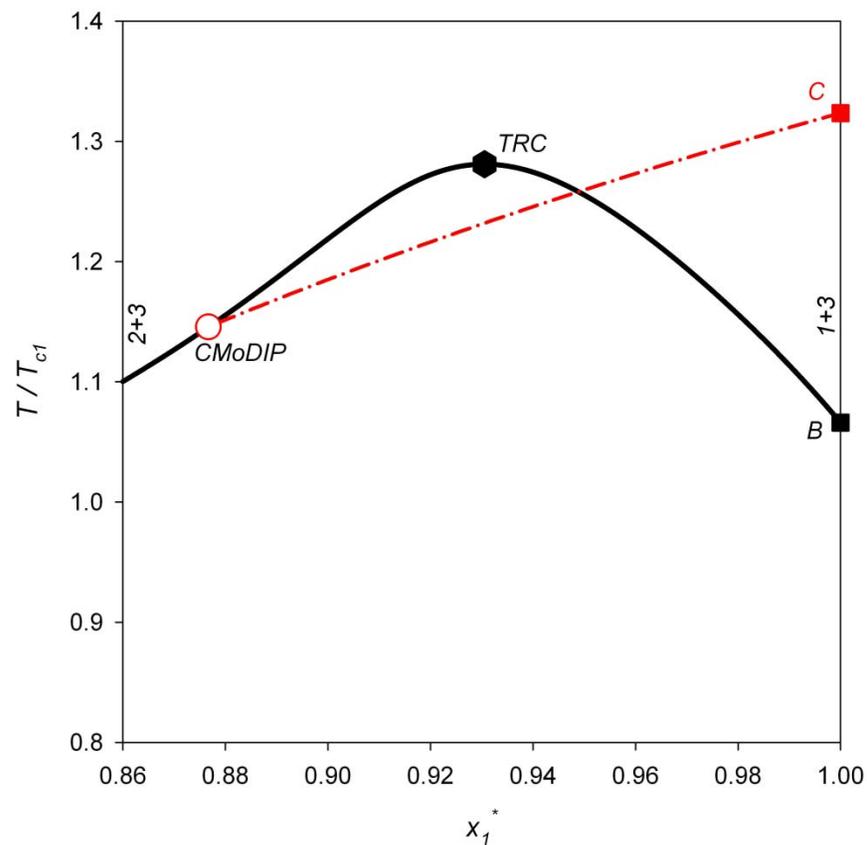


Figura 5.7.b. Detalle para el sistema en base libre de solvente de la figura 5.7.a

La figura 5.7.a muestra la proyección en base libre de solvente para el caso base en estudio, en ella lo que se observa es la evolución de la fase crítica de los CEP's (estados B y D figura 5.3) desde temperatura cero. El detalle en la figura 5.7.b permite observar la conectividad en el estado tricrítico, además de conocer el rango en el cual se desarrolla el fenómeno de inversión molar para el sistema ternario (desde el estado C hasta CModIP de la figura 5.3).

La selección de una fracción libre de solvente  $x_1^*=0.9$  en la figura 5.7.b permite el trazado de la proyección  $P$ - $T$  para el sistema. Tal como se puede observar en la figura 5.8.a esta proyección es característica de un sistema tipo II que une la presión de vapor del componente 3 puro con la isopleta del binario 1+2 a fracción molar  $x_1=0.9$  constante, mediante una línea crítica continua tal como se demanda en la expresión 5.21.

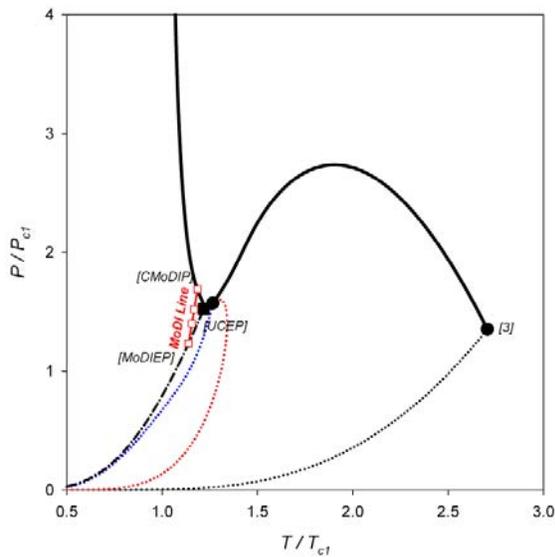


Figura 5.8.a. Proyección en base libre de solvente para  $x_1^*=0.9$ . (—): línea crítica; (•••): presión de vapor componente 3; (•••), (•••): isopleta binario 1+2 para  $x_1=0.9$ ; (- • -): línea trifásica; (—□—): línea de inversión molar; (■): punto crítico terminal (CEP).

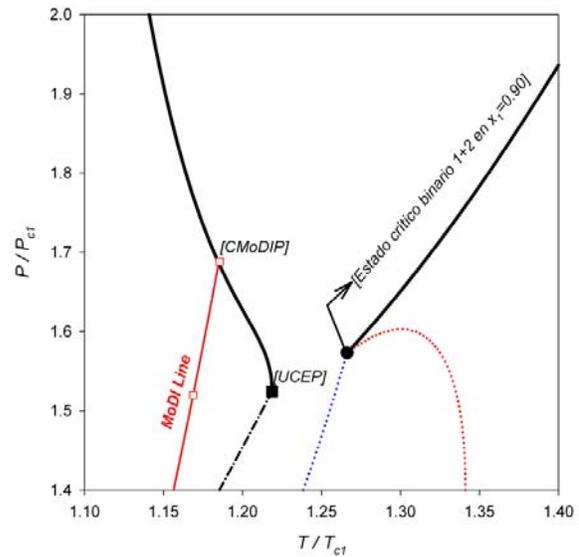


Figura 5.8.b. Detalle conexión de segmentos críticos de la figura 5.8.a.

Como característica particular de estos sistemas, desde la condición terminal (CEP) del estado trifásico de baja temperatura emerge una línea crítica líquido-líquido hacia presión infinita. La selección de una nueva concentración en base libre de solvente  $x_1^*=0.96$  permite visualizar en la figura 5.9.a la característica de un sistema tipo III según la clasificación de van Konynenburg y Scott [1], el detalle del sistema presentado en la figura 5.9.b permite visualizar el segmento de línea crítica que emerge desde el punto

crítico del sistema binario 1+2 y queda acotado por estabilidad en el CEP ternario que contiene a la base libre de solvente  $x_1^*=0.96$ .

De manera rigurosa para ambos casos podemos observar la aparición de un rango de inversión molar, que delimita un rango específico de condiciones térmicas y adición de una base libre de solvente, en la cual es factible visualizar este fenómeno para el sistema ternario.

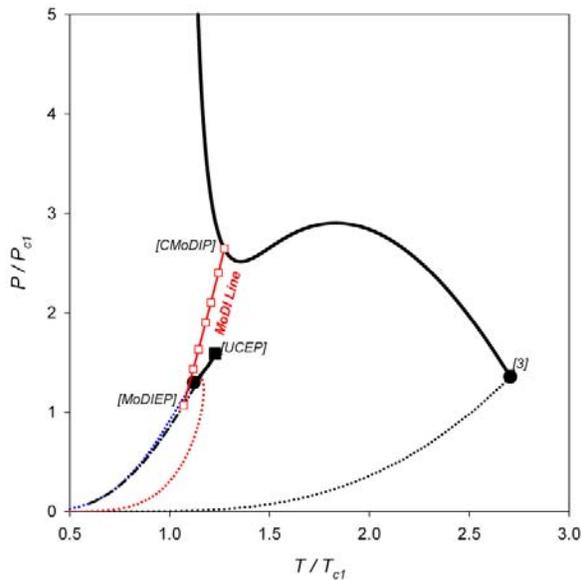


Figura 5.9.a. Proyección en base libre de solvente para  $x_1^*=0.96$ . (—): línea crítica; (···): presión de vapor componente 3; (···),(···): isopleta binario 1+2 para  $x_1=0.96$ ; (- · -): línea trifásica; (-□-): línea de inversión molar; (■): punto crítico terminal (CEP).

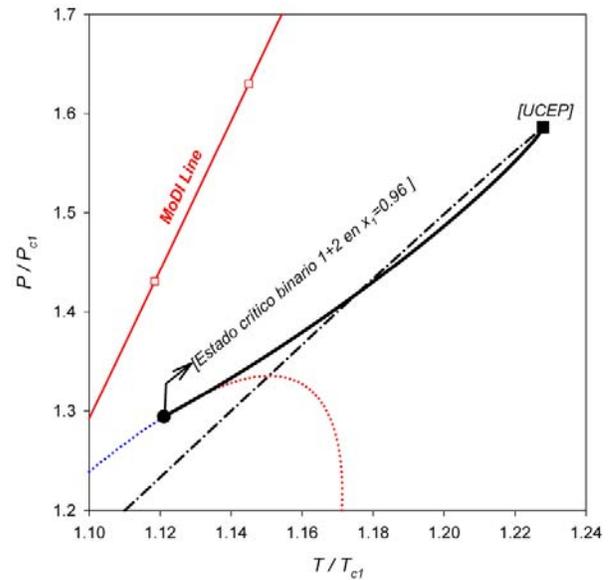


Figura 5.9.b. Detalle conexión de segmentos críticos de la figura 5.9.a.

Analizando las proyecciones en base libre de solvente calculadas anteriormente para el sistema ternario, es de importancia la búsqueda del mecanismo que permita la transición desde un sistema tipo II a un sistema tipo III. Inicialmente lo que se puede observar de las proyecciones anteriores es que existe un traspaso de línea crítica característica de una fase fluida incompresible, desde un sistema tipo II a un sistema tipo III. La inspección inicial que se puede realizar es el trazado de la proyección  $P-T$  para la base libre de solvente en el estado tricrítico conocido, con la finalidad de conocer la preponderancia que infiere este sobre la conectividad de los segmentos críticos en el sistema.

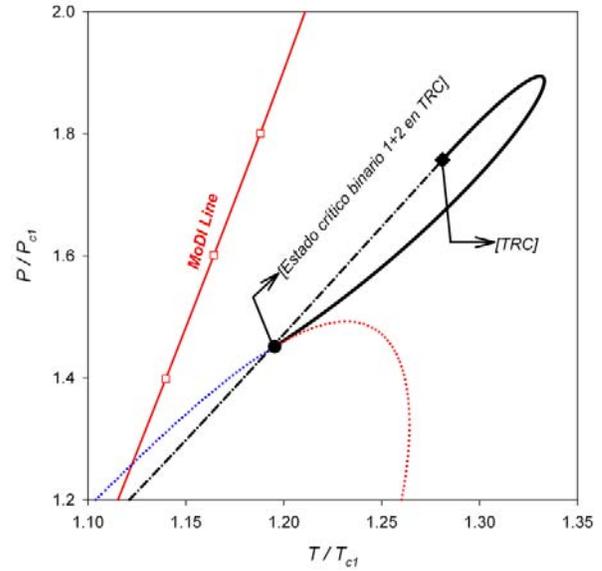
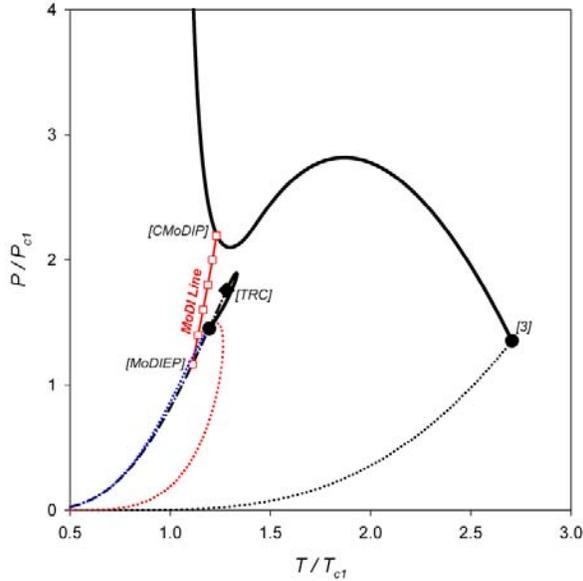


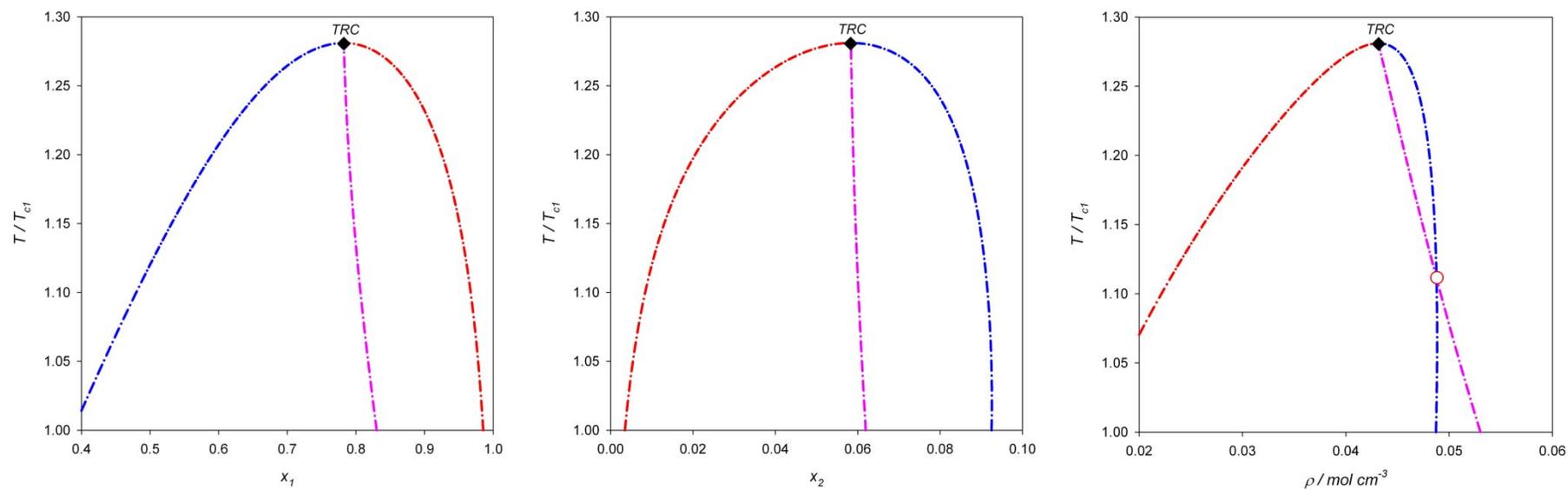
Figura 5.10.a. Proyección en base libre de solvente estado tricrítico. (—): línea crítica; (••): presión de vapor componente 3; (•••), (••••): isopleta binario 1+2 para estado tricrítico; (- • -): línea trifásica; (-□-): línea de inversión molar; (◆): tricrítico (TRC).

Figura 5.10.b. Detalle de conexión del estado tricrítico para la línea crítica de la figura 5.10.a.

En la figura 5.10.a se muestra la proyección del estado tricrítico en base libre de solvente, la cual posee una línea crítica que emerge desde el componente 3 puro y posee características propias de un sistema tipo III. Sin embargo, como se puede observar en el detalle de la conectividad trifásica de la figura 5.10.b el punto tricrítico corresponde a un estado que no influye en la conectividad de segmentos críticos del sistema, permitiendo que las tres fases que contiene la trifásica de baja temperatura colapse en un punto de igual fracción molar y densidad tal como se ilustra en la figura 5.11.

**Tabla 5.3. Mecanismos de colapso en el estado tricrítico para una base libre de solvente**

$X_1^* < X_{TRC}$	$\alpha$ $\beta$ $G$ 	$\Rightarrow$	<b>Crit</b> $G$ 
$X_1^* = X_{TRC}$	$\alpha$ $\beta$ $G$ 	$\Rightarrow$	<b>TRC</b> 
$X_1^* > X_{TRC}$	$\alpha$ $\beta$ $G$ 	$\Rightarrow$	$\alpha$ <b>Crit</b> 



(a) (b) (c)  
 Figura 5.11. Convergencia de fracciones molares y densidad de un estado trifásico al punto tricrítico ternario en base libre solvente. (-•-): fase líquida  $\alpha$ ; (-•-): fase líquida  $\beta$ ; (-•-): fase gaseosa G; (○): condición de inversión molar.

Tal como se resume en la tabla 5.3 la característica física del estado tricrítico, existe una permutación en las fases que alcanzan el estado CEP para la base libre de solvente seleccionada, de igual forma es posible observar que el segmento trifásico posee la misma pendiente que la línea crítica lo que delimita la transición entre las dos fases líquidas ( $\alpha, \beta$ ) en equilibrio con su gas (G).

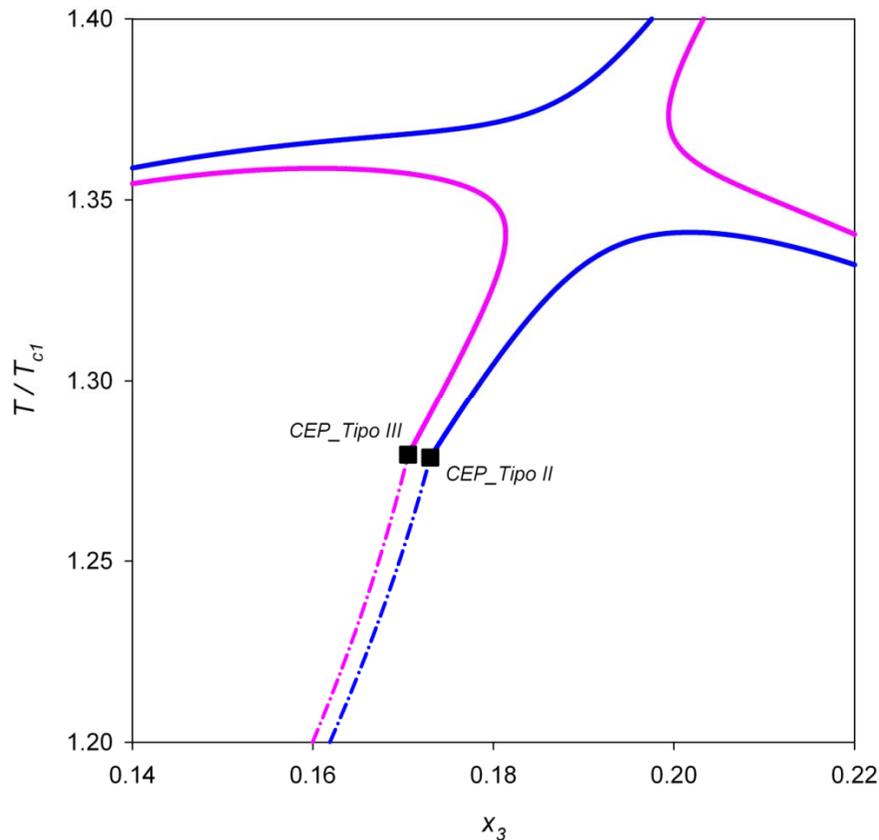


Figura 5.12. Proyección crítica  $T-x_3$  del sistema ternario a diferentes concentraciones libres de solvente. (—): proyección para  $x_1=0.925$ ; (—): proyección para  $x_1=0.926$ ; (■): Puntos críticos terminales (CEP); (- · -): línea trifásica a  $x_1=0.925$ ; (- · -): línea trifásica a  $x_1=0.926$ .

La inspección en condiciones inferiores al estado tricrítico como se muestra en la figura 5.12 permite concluir que entre las fracciones molares en base libre de solvente seleccionadas se produce una pérdida de dirección, y por ende un traspaso de línea crítica entre los sistema tipo III y tipo II. Se define un MDP (***Mathematical Double Point***) como la condición topológica que faculta que dos ramas de una curva crítica (inestable, estable) intercepten en un punto común. Si bien esta definición coincide con la del punto tricrítico, la característica fundamental del MDP es que las líneas críticas que interceptan intercambian ramas.

Posterior a su descripción gráfica en la figura 5.12, es conveniente señalar que tal condición matemática fue descubierta y elaborada por van Laar [98, 99] para sistemas binarios, utilizando la ecuación de van der Waals y las herramientas algebraicas disponibles en su época. En sistemas multicomponente no existe evidencia de esta condición, la propuesta rigurosa para resolver este problema considera la expansión diferencial de las matrices  $L$  y  $M$ , es decir,

$$dL = \left( \frac{\partial L}{\partial x_1} \right)_{x_2, T, v} dx_1 + \left( \frac{\partial L}{\partial x_2} \right)_{x_1, T, v} dx_2 + \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_{x_1, x_2, v} dT + \left( \frac{\partial L}{\partial v} \right)_{x_1, x_2, T} dv \quad (5.22)$$

$$dM = \left( \frac{\partial M}{\partial x_1} \right)_{x_2, T, v} dx_1 + \left( \frac{\partial M}{\partial x_2} \right)_{x_1, T, v} dx_2 + \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{x_1, x_2, v} dT + \left( \frac{\partial M}{\partial v} \right)_{x_1, x_2, T} dv$$

Podemos notar que en un punto crítico se cumple que  $dL=dM=0$ , con lo cual es posible generar una trayectoria independiente en  $dx_3$  para una base libre de solvente, lo cual nos conduce en forma simplificada a:

$$L_{x_1} \left( \frac{dx_1}{dx_3} \right) + L_{x_2} \left( \frac{dx_2}{dx_3} \right) + L_T \left( \frac{dT}{dx_3} \right) + L_v \left( \frac{dv}{dx_3} \right) = 0 \quad (5.23)$$

$$M_{x_1} \left( \frac{dx_1}{dx_3} \right) + M_{x_2} \left( \frac{dx_2}{dx_3} \right) + M_T \left( \frac{dT}{dx_3} \right) + M_v \left( \frac{dv}{dx_3} \right) = 0$$

Tal como indica la expresión 5.21, la parametrización en base libre de solvente nos permite resolver el sistema anterior para los desplazamientos en  $(dT/dx_3)$  y  $(dv/dx_3)$ , los que expanden rigurosamente a:

$$\left( \frac{dT}{dx_3} \right) = \frac{M_v \left( L_{x_2} (x_1^* - 1) - L_{x_1} x_1^* \right) - L_v \left( M_{x_2} (x_1^* - 1) - M_{x_1} x_1^* \right)}{L_v M_T - L_T M_v} \quad (5.24)$$

$$\left( \frac{dv}{dx_3} \right) = \frac{M_T \left( L_{x_2} (x_1^* - 1) - L_{x_1} x_1^* \right) - L_T \left( M_{x_2} (x_1^* - 1) - M_{x_1} x_1^* \right)}{L_T M_v - L_v M_T}$$

Las expresiones anteriores permiten determinar la bifurcación que genera el traspaso de línea crítica para las proyecciones ilustradas en la figura 5.12. En particular

para la proyección  $T-x_3$ , las condiciones que cumplen un punto matemático doble (MDP) son las expuestas a continuación,

$$L = 0 \quad ; \quad M = 0 \quad ; \quad L_T - (L_{x_2}(x_1^* - 1) - L_{x_1}x_1^*) = 0 \quad ; \quad M_T - (M_{x_2}(x_1^* - 1) - M_{x_1}x_1^*) = 0 \quad (5.25)$$

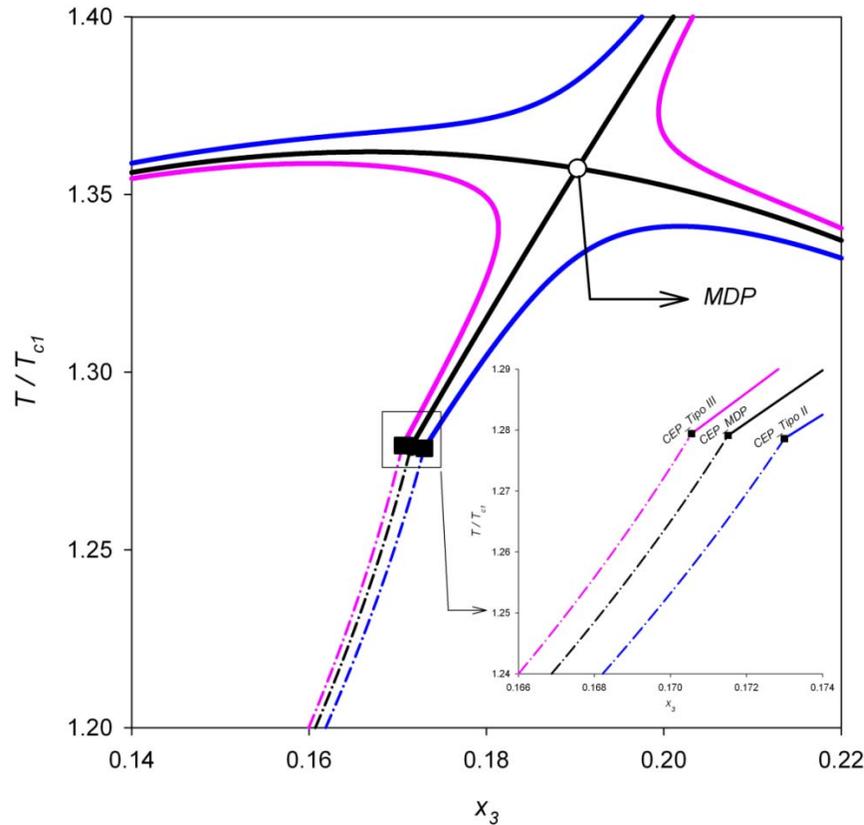


Figura 5.13. Proyección crítica  $T-x_3$  del sistema ternario para el Punto Matemático Doble (MDP). (—): proyección para  $x_1^*=0.925$ ; (—): proyección para  $x_1^*=0.926$ ; (—): proyección para MDP, (○): Punto Matemático Doble (MDP), (■): Puntos críticos terminales (CEP); (-·-): línea trifásica a  $x_1^*=0.925$ ; (-·-): línea trifásica a  $x_1^*=0.926$ ; (-·-): línea trifásica para MDP.

La figura 5.13 muestra la proyección  $T-x_3$  en la condición exacta en la cual el MDP permite un traspaso estable de línea crítica entre los sistema II y III. Comparando con los análisis realizados por Peters y Gauter [94] es posible distinguir en esta investigación la propuesta de un nuevo mecanismo transicional en sistemas ternarios, más aún, considerando que la propuesta de un MDP corresponde a un estado estable en sistemas multicomponente, a diferencia de lo encontrado en sistemas binarios. La propuesta final para la transición del sistema ternario se puede observar en la figura 5.14, bajo esta condición el sistema ternario evoluciona de la siguiente forma:

$I \xrightarrow{\text{Temperatura cero}} II \xrightarrow{\text{MDP}} III$

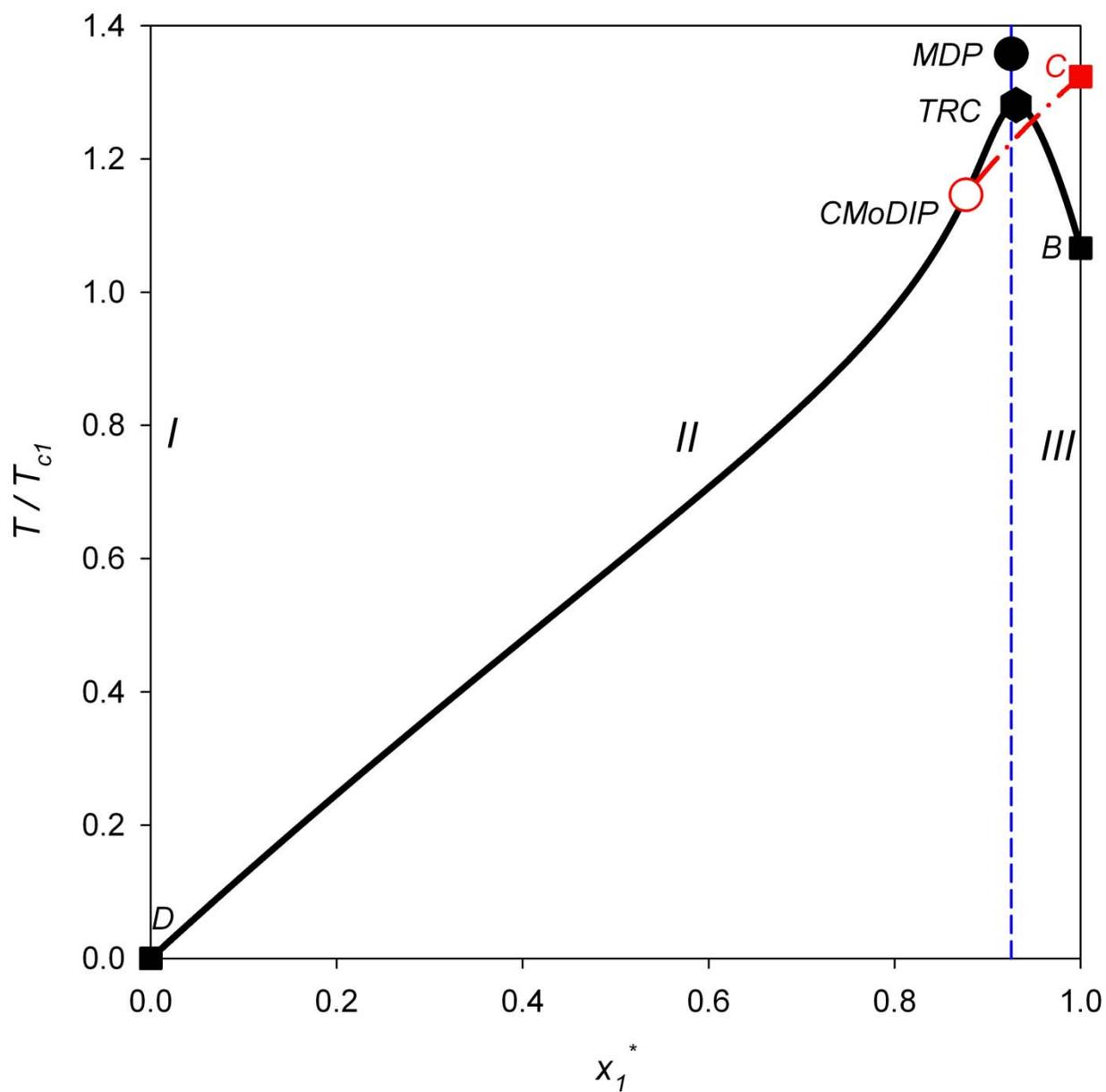


Figura 5.14. Proyección transicional para el sistema ternario en base libre de solvente. (—): fase crítica del CEP; (■): CEP binario; (- · -): línea crítica de inversión molar; (■): CModIP binario; (○): CModIP ternario; (◆): estado tricrítico ternario; (●): MDP

# CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

## CAPÍTULO 6

*El objetivo central de esta investigación es la aplicación y determinación de la estabilidad de sistemas binarios polifásicos constituidos por 2,3 a 4 fases en equilibrio utilizando técnicas de optimización y estabilidad global. En este capítulo se presentan conclusiones generales de las temáticas desarrolladas en esta investigación y opiniones sobre trabajos que ya se están realizando con sistemas multicomponente.*

---

- El uso del criterio del plano tangente para el análisis de estabilidad proporciona las garantías necesarias y suficientes para seleccionar estados local y globalmente estable. Según lo demostrado por Segura *et al.* [59] la función distancia al plano tangente permite caracterizar sistemas que eventualmente se encuentran en condiciones homogéneas ( $\mathfrak{J} \geq 0$  para todo  $x_1$ ) o puede minimizar su energía rompiendo en varias fases ( $\mathfrak{J}$  adquiere valores negativos en rangos de  $x_1$ ).
- Las principales ventajas del método de optimización global por intervalos de Newton, con respecto a otros enfoques, se genera sobre las variables que actúa en los problemas de estabilidad. El vector de fracción molar se encuentra acotado naturalmente, por lo que la selección del ínfimo y supremo del intervalo inicial queda restringido al recorrido natural de la fracción molar o bien a los intervalos significativos en los cuales exista certeza de solución para el problema.
- El uso sistemático de transformadas de Legendre permite transformar el problema de estabilidad desde el espacio Gibbsiano al espacio termodinámico de la función de energía de Helmholtz. La característica geométrico-diferencial de este espacio ha permitido la introducción de criterios límite de estabilidad extendida a sistemas multicomponente, utilizando eliminaciones Gaussianas simples sobre la matriz Hessiana de la función distancia. En particular, para la reducción al caso binario, podemos conocer y caracterizar las cualidades geométricas locales del sistema dadas por el valor numérico del mínimo valor propio, con respecto a este criterio, podemos concluir que:

- $\lambda_{\min} < 0 \implies$  *Inestable*
  - $\lambda_{\min} = 0 \implies$  *Meta o Globalmente estable*
  - $\lambda_{\min} > 0 \implies$  *Estable*
- La implementación de una metodología basada en la característica geométrica de una mezcla a una concentración global fija (*pseudo-fluido puro*) permite iniciadores convergentes de volúmenes estables que activan la función distancia y estados de referencia convergente para los sistemas que eventualmente se encuentran en condiciones heterogéneas de equilibrio de fases, contrastando con el nuevo enfoque propuesto por Quiñones-Cisneros, *et al.* [61].

El análisis topológico de la curva de energía de mezclado y su relación con la curva mecánica binodal del sistema indica que las discontinuidades en el rango de fracción molar se deben a las características de una fase tipo gas compresible y que a través de la caracterización de esta condición es posible perturbar el sistema con el fin de alcanzar estados inferiores de menor valor energético. Por otro lado, cuando la curva de energía de mezcla es continua los estados de referencia límite que pueden ser utilizados (ventana de convergencia) corresponden a los puntos de inflexión del sistema, o en otras palabras, a la anulación del valor mínimo característico de la matriz Hessiana en el enfoque de la función de Helmholtz.

- Los desarrollos rigurosos para la geometría de una condición del equilibrio de fases, se ha podido probar e implementar en modelos de ecuación de estado de alto orden volumétrico. Como se ha señalado anteriormente, se ha encontrado una relación fundamental entre las funciones generatrices que permiten la obtención de condiciones iniciales convergentes. En sistemas multicomponente, estos desarrollos se encuentran aún en una investigación, que está asociada a los resultados en sistemas multicomponente del capítulo 5.
- Para verificar la robustez del método de optimización global acoplado a la metodología general, se han seleccionado dos clases de sistemas que presentan actividad polifásica dominante de 2, 3 a 4 fases en equilibrio de manera simultánea. Los sistemas que perteneces a la región de la espada (Sw-r) presentan una significativa diferencia con la actividad polifásica de los sistemas de la región del

escudo (Sh-r), esto dado por el signo de la pendiente de una de las trifásicas postcuádruple en el plano  $P-T$ . La topología fundamental de estos sistemas ha permitido la creación de regiones en coordenadas paramétricas que generalizan su comportamiento. El caso de la región de la espada se restringe a limitados modelos de ecuación de estado y sistemas en los cuales la asimetría de los fluidos juega un papel fundamental en su génesis. En cambio, la región del escudo mantiene su geometría cuasi-triangular invariante al modelo de ecuación de estado y a la diferencia molecular entre los fluidos. Las características principales para la solución en los sistemas tipo escudo son:

- La metodología general del sistema tipo escudo fue una asignación combinada de estado de referencia, basados por un lado en el estado mecánico binodal cuando existía evidencia que la curva de energía de mezcla presentaba discontinuidades, por otro en condiciones de fases incompresibles las fracciones molares de referencia fueron caracterizadas por los estados espinodales límites del sistema. Las soluciones para las fases mediante la minimización de la función distancia necesitan menor información de referencia cuando la metodología se basa en el estado mecánico binodal del sistema. Para este sistema por ejemplo el estado cuádruple fue caracterizado realizando solo una minimización desde la fracción mecánica binodal, generando soluciones convergentes para las cuatro fases en equilibrio.
- Mediante la restricción que impone el enfoque de la estabilidad en el espacio de Helmholtz, se han diseñado nuevos mecanismos matemáticos para alcanzar estados críticos superiores en sistemas multicomponente. En base a lo anterior, se ha seleccionado una base de tres sistemas binarios que conforman al caso de estudio ternario. Se ha utilizado una proyección bidimensional basada en una coordenada libre de solvente, en la cual el sistema ternario transita entre dos de los casos binarios base. Hemos podido determinar que una condición tricrítica en sistemas multicomponente no genera transición de fases, logrando en esta situación permutar la cualidad de las fases que alcanzar un CEP tricrítico (ver mecanismo en tabla 5.3). Los desarrollos matemáticos nos permiten realizar una propuesta transicional estable, basada en la característica de un punto matemático doble (MDP) desconocida hasta estos momentos en sistemas multicomponente.

Los estudios y mecanismo propuestos corresponde a un t3pico especial, que puede ser desarrollado a nivel de memoria t3tulo, mag3ster o bien una eventual tesis doctoral.

# APÉNDICE A: DESPLAZAMIENTOS DIFERENCIALES DE EQUILIBRIO DE FASES PARA UN SISTEMA BINARIO

*Los desplazamientos diferenciales desarrollados para fluidos puros y sistemas multicomponente permiten generar estrategias versátiles e innovadoras que aumentan la convergencia en cálculos de equilibrio de fases. Este apéndice contiene los desarrollos matemáticos de los desplazamientos para una condición isoterma, una condición de isopleta (o envolvente de fases), una condición trifásica y una condición azeotrópica en un sistema binario*

## • **Condiciones isotermas para el equilibrio de fases**

Las derivadas en condición de temperatura constante establecen el comportamiento geométrico en diagramas isotermas. En tal caso, la condición de que la temperatura es constante ( $dT = 0$ ), provee el siguiente conjunto de derivadas

$$\left( \frac{\partial x_1^\alpha}{\partial P} \right)_T = - \frac{G_P^\alpha - G_P^\beta + G_{xP}^\alpha (x_1^\beta - x_1^\alpha)}{G_{2x}^\alpha (x_1^\beta - x_1^\alpha)} \quad (\text{A.1})$$

$$\left( \frac{\partial x_1^\beta}{\partial P} \right)_T = \frac{G_P^\alpha - G_P^\beta - G_{xP}^\beta (x_1^\alpha - x_1^\beta)}{G_{2x}^\beta (x_1^\alpha - x_1^\beta)} \quad (\text{A.2})$$

$$\left( \frac{\partial x_1^\alpha}{\partial x_1^\beta} \right)_T = \frac{G_{2x}^\beta \left[ G_P^\alpha - G_P^\beta + G_{xP}^\alpha (x_1^\beta - x_1^\alpha) \right]}{G_{2x}^\alpha \left[ G_P^\alpha - G_P^\beta - G_{xP}^\beta (x_1^\alpha - x_1^\beta) \right]} \quad (\text{A.3})$$

El conjunto de ecuaciones A.1-3 nos permite determinar también algunas características sobre segundas derivadas; particularmente, la evolución de la concentración de una fase con la presión. Para ello, notamos en primer lugar que toda derivada de energía de Gibbs -a mencionar,  $G_\theta$ - seguirá siendo una función canónica del conjunto  $(T, P, \underline{x})$ . Por tanto, la expansión diferencial de la misma es:

$$dG_\theta = G_{\theta T} dT + G_{\theta P} dP + G_{\theta x} dx_1 \quad (\text{A.4})$$

Entonces, en una trayectoria de equilibrio isoterma, tenemos los siguientes operadores de proyección:

$$\left(\frac{\partial G_\theta}{\partial P}\right)_T = G_{\theta P} + G_{\theta x} \left(\frac{\partial x_1}{\partial P}\right)_T \quad (\text{A.5})$$

$$\left(\frac{\partial G_\theta}{\partial x_1}\right)_T = G_{\theta P} \left(\frac{\partial P}{\partial x_1}\right)_T + G_{\theta x} \quad (\text{A.6})$$

de las que podemos deducir las siguientes ecuaciones aplicables a las fases  $\pi = \alpha, \beta$

$$\left(\frac{\partial G_P^\pi}{\partial P}\right)_T = G_{2P}^\pi + G_{xP}^\pi \left(\frac{\partial x_1^\pi}{\partial P}\right)_T \quad (\text{A.7})$$

$$\left(\frac{\partial G_{xP}^\pi}{\partial P}\right)_T = G_{x2P}^\pi + G_{2xP}^\pi \left(\frac{\partial x_1^\pi}{\partial P}\right)_T \quad (\text{A.8})$$

$$\left(\frac{\partial G_{2x}^\pi}{\partial P}\right)_T = G_{2xP}^\pi + G_{3x}^\pi \left(\frac{\partial x_1^\pi}{\partial P}\right)_T \quad (\text{A.9})$$

De esta estructura podemos determinar los elementos derivativos para las estructuras predictor-corrector desarrolladas en el capítulo 4:

$$\left(\frac{\partial x_1^\alpha}{\partial P}\right)_T = -\frac{G_P^\alpha - G_P^\beta + G_{xP}^\alpha (x_1^\beta - x_1^\alpha)}{G_{2x}^\alpha (x_1^\beta - x_1^\alpha)} \quad (\text{A.10})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 x_1^\alpha}{\partial P^2}\right)_T &= -\frac{G_{2P}^\alpha - G_{2P}^\beta + G_{x2P}^\alpha (x_1^\beta - x_1^\alpha) + G_{xP}^\alpha (x_{1P}^\beta - x_{1P}^\alpha)}{G_{2x}^\alpha (x_1^\beta - x_1^\alpha)} \\ &+ \frac{G_P^\alpha - G_P^\beta + G_{xP}^\alpha (x_1^\beta - x_1^\alpha)}{[G_{2x}^\alpha (x_1^\beta - x_1^\alpha)]^2} [G_{2xP}^\alpha (x_1^\beta - x_1^\alpha) + G_{2x}^\alpha (x_{1P}^\beta - x_{1P}^\alpha)] \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial x_1^\beta}{\partial P}\right)_T = -\frac{G_P^\alpha - G_P^\beta + G_{xP}^\beta (x_1^\beta - x_1^\alpha)}{G_{2x}^\beta (x_1^\beta - x_1^\alpha)}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 x_1^\beta}{\partial P^2}\right)_T &= -\frac{G_{2P}^\alpha - G_{2P}^\beta + G_{x2P}^\beta (x_1^\beta - x_1^\alpha) + G_{xP}^\alpha (x_{1P}^\beta - x_{1P}^\alpha)}{G_{2x}^\beta (x_1^\beta - x_1^\alpha)} \\ &+ \frac{G_P^\alpha - G_P^\beta + G_{xP}^\beta (x_1^\beta - x_1^\alpha)}{[G_{2x}^\beta (x_1^\beta - x_1^\alpha)]^2} [G_{2xP}^\beta (x_1^\beta - x_1^\alpha) + G_{2x}^\beta (x_{1P}^\beta - x_{1P}^\alpha)] \end{aligned}$$

- **Condiciones de isopleta para una mezcla binaria**

Una isopleta corresponde a una envolvente de fases para la que analizamos la evolución del equilibrio de fases a concentración fija de una fase. Desde la ecuación 6 y dejando constante  $x_1^\alpha$ , obtenemos la siguiente solución para Temperatura y presión

$$\left( \frac{\partial T}{\partial x_1^\beta} \right)_{x_1^\alpha} = \frac{G_{2x}^\beta (\Delta G_P^{\alpha,\beta} + G_{xP}^\alpha \Delta x_1^{\beta,\alpha})}{\Delta G_T^{\beta,\alpha} [G_{xP}^\alpha - G_{xP}^\beta] - \Delta G_P^{\beta,\alpha} [G_{xT}^\alpha - G_{xT}^\beta] + [G_{xP}^\beta G_{xT}^\alpha - G_{xT}^\beta G_{xP}^\alpha] \Delta x_1^{\beta,\alpha}} \quad (\text{A.11.a})$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial x_1^\beta} \right)_{x_1^\alpha} = \frac{-G_{2x}^\beta (\Delta G_T^{\alpha,\beta} + G_{xT}^\alpha \Delta x_1^{\beta,\alpha})}{\Delta G_T^{\beta,\alpha} [G_{xP}^\alpha - G_{xP}^\beta] - \Delta G_P^{\beta,\alpha} [G_{xT}^\alpha - G_{xT}^\beta] + [G_{xP}^\beta G_{xT}^\alpha - G_{xT}^\beta G_{xP}^\alpha] \Delta x_1^{\beta,\alpha}} \quad (\text{A.11.b})$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{x_1^\alpha} = - \frac{G_T^\alpha - G_T^\beta + G_{xT}^\alpha [x_1^\beta - x_1^\alpha]}{G_P^\alpha - G_P^\beta + G_{xP}^\alpha [x_1^\beta - x_1^\alpha]} \quad (\text{A.11.c})$$

Notando que, para el caso de parciales de una función suave, se satisface la identidad recíproca:

$$\left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = \frac{1}{(\partial x / \partial y)_x} \quad (\text{A.12})$$

Las ecuaciones A.11.a-b también nos permiten describir la evolución de la concentración fase conjugada  $\beta$  con la temperatura o la presión. El conjunto de relaciones definido por las ecuaciones A.11 a A.12 entrega un grupo fundamental de relaciones para el análisis geométrico de las envolventes de fases en un plano  $P$ - $T$ .

En forma análoga a la anterior, que sólo involucra variables típicas del equilibrio de fases, podemos determinar la evolución del volumen a lo largo de una isopleta. En la estructura de la ecuación fundamental de Gibbs, tenemos

$$d(n\tilde{G}) = -n\tilde{S}dT + n\tilde{V}dP + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (\text{A.13})$$

De donde concluimos que

$$G_p = \tilde{v} \quad (\text{A.14})$$

Es así que podríamos caracterizar los siguientes desplazamientos de volumen a lo largo de una envolvente isopleta de fracción molar  $x_1^\beta$ .

$$\left(\frac{\partial \tilde{v}^\alpha}{\partial T}\right)_{x_1^\alpha}; \left(\frac{\partial \tilde{v}^\beta}{\partial T}\right)_{x_1^\alpha} \Rightarrow \left(\frac{\partial G_P^\alpha}{\partial T}\right)_{x_1^\alpha}; \left(\frac{\partial G_P^\beta}{\partial T}\right)_{x_1^\alpha} \quad (\text{A.15.a})$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{v}^\alpha}{\partial P}\right)_{x_1^\alpha}; \left(\frac{\partial \tilde{v}^\beta}{\partial P}\right)_{x_1^\alpha} \Rightarrow \left(\frac{\partial G_P^\alpha}{\partial P}\right)_{x_1^\alpha}; \left(\frac{\partial G_P^\beta}{\partial P}\right)_{x_1^\alpha} \quad (\text{A.15.b})$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{v}^\alpha}{\partial x_1^\beta}\right)_{x_1^\alpha}; \left(\frac{\partial \tilde{v}^\beta}{\partial x_1^\beta}\right)_{x_1^\alpha} \Rightarrow \left(\frac{\partial G_P^\alpha}{\partial x_1^\beta}\right)_{x_1^\alpha}; \left(\frac{\partial G_P^\beta}{\partial x_1^\beta}\right)_{x_1^\alpha} \quad (\text{A.15.c})$$

Respecto de las ecuaciones A.1.5.a-c notamos que las derivadas  $G_P^\pi$  [ $\pi = \alpha, \beta$ ] continúan siendo funciones de  $T, P, x^\pi$  al igual que la función original de Gibbs. Luego, su expansión diferencial es:

$$dG_P^\alpha = G_{TP}^\alpha dT + G_{2P}^\alpha dP + G_{xP}^\alpha dx_1^\alpha \Big|_{x_1^\alpha = cte} = G_{TP}^\alpha dT + G_{2P}^\alpha dP \quad (\text{A.16.a})$$

$$dG_P^\beta = G_{TP}^\beta dT + G_{2P}^\beta dP + G_{xP}^\beta dx_1^\beta \quad 7.1.1. (\text{A.16.b})$$

Es así que en términos de las ya determinadas ecuaciones 1.1.a-c:

**a. Las derivadas de temperatura están dadas por**

$$\left(\frac{\partial G_P^\alpha}{\partial T}\right)_{x_1^\alpha} = G_{TP}^\alpha + G_{2P}^\alpha \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{x_1^\alpha} \quad (\text{A.17.a})$$

$$\left(\frac{\partial G_P^\beta}{\partial P}\right)_{x_1^\alpha} = G_{TP}^\beta + G_{2P}^\beta \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{x_1^\alpha} + G_{xP}^\beta \left(\frac{\partial T}{\partial x_1^\beta}\right)_{x_1^\alpha}^{-1} \quad (\text{A.17.b})$$

**b. Las derivadas de presión están dadas por**

$$\left(\frac{\partial G_P^\alpha}{\partial P}\right)_{x_1^\alpha} = G_{TP}^\alpha \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{x_1^\alpha}^{-1} + G_{2P}^\alpha \quad (\text{A.18.a})$$

$$\left(\frac{\partial G_P^\beta}{\partial P}\right)_{x_1^\alpha} = G_{TP}^\beta \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{x_1^\alpha}^{-1} + G_{2P}^\beta + G_{xP}^\beta \left(\frac{\partial P}{\partial x_1^\beta}\right)_{x_1^\alpha}^{-1} \quad (\text{A.18.b})$$

**c. Las derivadas de fracción molar conjugada están dadas por**

$$\left( \frac{\partial G_P^\alpha}{\partial x_1^\beta} \right)_{x_1^\alpha} = G_{TP}^\alpha \left( \frac{\partial T}{\partial x_1^\beta} \right)_{x_1^\alpha} + G_{2P}^\alpha \left( \frac{\partial P}{\partial x_1^\beta} \right)_{x_1^\alpha} \quad (\text{A.19.a})$$

$$\left( \frac{\partial G_P^\beta}{\partial x_1^\beta} \right)_{x_1^\alpha} = G_{TP}^\beta \left( \frac{\partial T}{\partial x_1^\beta} \right)_{x_1^\alpha} + G_{2P}^\beta \left( \frac{\partial P}{\partial x_1^\beta} \right)_{x_1^\alpha} + G_{xP}^\beta \quad (\text{A.19.b})$$

• **Condiciones trifásicas de un sistema binario**

Para este caso se debe agregar dos relaciones más para el equilibrio de una tercera fase sin restringir a casos constantes como para equilibrios bifásicos. Entonces el sistema que resuelve los desplazamientos permitidos es:

$$\begin{bmatrix} G_P^\alpha - G_P^\beta + x_2^\alpha G_{xP}^\alpha - x_2^\beta G_{xP}^\beta & x_2^\alpha G_{2x}^\alpha & -x_2^\beta G_{2x}^\beta & 0 \\ G_P^\alpha - G_P^\beta - x_1^\alpha G_{xP}^\alpha + x_1^\beta G_{xP}^\beta & -x_1^\alpha G_{2x}^\alpha & x_1^\beta G_{2x}^\beta & 0 \\ G_P^\alpha - G_P^\gamma + x_2^\alpha G_{xP}^\alpha - x_2^\gamma G_{xP}^\gamma & x_2^\alpha G_{2x}^\alpha & 0 & -x_2^\gamma G_{2x}^\gamma \\ G_P^\alpha - G_P^\gamma + x_2^\alpha G_{xP}^\alpha - x_2^\gamma G_{xP}^\gamma & -x_1^\alpha G_{2x}^\alpha & 0 & x_1^\gamma G_{2x}^\gamma \end{bmatrix} \begin{bmatrix} dP / dT \\ dx_1^\alpha / dT \\ dx_1^\beta / dT \\ dx_1^\gamma / dT \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_T^\alpha - G_T^\beta + x_2^\alpha G_{xT}^\alpha - x_2^\beta G_{xT}^\beta \\ G_T^\alpha - G_T^\beta - x_1^\alpha G_{xT}^\alpha + x_1^\beta G_{xT}^\beta \\ G_T^\alpha - G_T^\gamma + x_2^\alpha G_{xT}^\alpha - x_2^\gamma G_{xT}^\gamma \\ G_T^\alpha - G_T^\gamma - x_1^\alpha G_{xT}^\alpha + x_1^\gamma G_{xT}^\gamma \end{bmatrix} \quad (\text{A.20})$$

De esta manera es posible resolver en la siguiente forma compacta:

$$\frac{\partial x_1^\pi}{\partial T} = \begin{pmatrix} G_P^\alpha (G_T^\gamma - G_T^\beta) + G_P^\beta (G_T^\alpha - G_T^\gamma) + G_P^\gamma (G_T^\beta - G_T^\alpha) \\ + G_{xP}^\pi (G_T^\alpha [x_1^\gamma - x_1^\beta] + G_T^\beta [x_1^\alpha - x_1^\gamma] + G_T^\gamma [x_1^\beta - x_1^\alpha]) \\ - G_{xT}^\pi (G_P^\alpha [x_1^\gamma - x_1^\beta] + G_P^\beta [x_1^\alpha - x_1^\gamma] + G_P^\gamma [x_1^\beta - x_1^\alpha]) \\ / G_{2x}^\pi (G_P^\alpha [x_1^\gamma - x_1^\beta] + G_P^\beta [x_1^\alpha - x_1^\gamma] + G_P^\gamma [x_1^\beta - x_1^\alpha]) \end{pmatrix} \quad (\text{A.21})$$

$$\frac{\partial P}{\partial T} = - \frac{G_T^\alpha [x_1^\gamma - x_1^\beta] + G_T^\beta [x_1^\alpha - x_1^\gamma] + G_T^\gamma [x_1^\beta - x_1^\alpha]}{G_P^\alpha [x_1^\gamma - x_1^\beta] + G_P^\beta [x_1^\alpha - x_1^\gamma] + G_P^\gamma [x_1^\beta - x_1^\alpha]} \quad (\text{A.22})$$

La variable volumétrica expande rigurosamente como una derivada secuencial de A.21-22.

$$\frac{dv^\pi}{dT} = G_{TP}^\pi + G_{2P}^\pi \frac{dP}{dT} + G_{xP}^\pi \frac{dx_1^\pi}{dT} \quad (\text{A.23})$$

- **Condiciones azeotrópicas de un sistema binario**

En este caso debe restringirse a una fracción azeotrópica ( $dx_1^\alpha = dx_1^\beta$ ), se obtiene

$$\frac{\partial x_1^{Az}}{\partial T} = \frac{\Delta G_T \Delta G_{xP} - \Delta G_P \Delta G_{xT}}{\Delta G_{2x} \Delta G_P} \quad (\text{A.24})$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{x_1^{Az}} = - \frac{\Delta G_T}{\Delta G_P}$$

$$\left( \frac{dv^\pi}{dT} \right)_{x_1^{Az}} = G_{TP}^\pi + G_{2P}^\pi \frac{dP}{dT} + G_{xP}^\pi \frac{dx_1^{Az}}{dT}$$

Donde  $\pi$  es la fase  $\alpha$  o  $\beta$ , aprovechando la simpleza de las ecuaciones expuestas, se puede escalar a derivadas de segundo orden. Luego la segunda derivada con respecto a la temperatura

$$\frac{d^2 \tilde{v}^\pi}{dT^2} = \frac{dG_{TP}^\pi}{dT} + \frac{dG_{2P}^\pi}{dT} \frac{dP}{dT} + \frac{dG_{xP}^\pi}{dT} \frac{dx_1^{Az}}{dT} + G_{2P}^\pi \frac{d^2 P}{dT^2} + G_{xP}^\pi \frac{d^2 x_1^{Az}}{dT^2} \quad (\text{A.25})$$

Como se trata de ecuaciones de clase  $C^n$  es posible determinar derivadas superiores como

$$\frac{dG_\theta^\pi}{dT} = G_{\theta T}^\pi + G_{\theta P}^\pi \frac{dP}{dT} + G_{\theta x}^\pi \frac{dx_1^{Az}}{dT} \quad (\text{A.26})$$

Luego derivando la presión nuevamente respecto a la temperatura

$$\frac{d^2 P}{dT^2} = - \frac{1}{\Delta G_P} \left[ \left( \Delta G_{2T} + 2\Delta G_{TP} \frac{dP}{dT} + \Delta G_{2P} \left( \frac{dP}{dT} \right)^2 \right) + \left( \Delta G_{xT} \frac{dx_1^{Az}}{dT} + \Delta G_{xP} \frac{dx_1^{Az}}{dT} \frac{dP}{dT} \right) \right] \quad (\text{A.27})$$

Del mismo modo, la curvatura en la evolución de la fracción molar, puede ser expresada por:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 x_1^{Az}}{dT^2} = & - \frac{1}{\Delta G_{2x}} \left[ \Delta G_{x2T} + 2\Delta G_{xTP} \frac{dP}{dT} + \Delta G_{2xT} \frac{dx_1^{Az}}{dT} + \Delta G_{2xP} \frac{dx_1^{Az}}{dT} \frac{dP}{dT} + \Delta G_{x2P} \left( \frac{dP}{dT} \right)^2 \right. \\ & \left. - \frac{1}{\Delta G_{2x}} \left[ \left( \Delta G_{2xP} \frac{dP}{dT} + \Delta G_{2xT} + \Delta G_{3x} \frac{dx_1^{Az}}{dT} \right) \left( \Delta G_{xP} \frac{dP}{dT} + \Delta G_{xT} \right) \right] \right] - \frac{d^2 P}{dT^2} \frac{\Delta G_{xP}}{\Delta G_{2x}} \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

## APÉNDICE B: DESCRIPCIÓN RIGUROSA DE UN SISTEMA PERTENECIENTE A LA REGIÓN DE LA ESPADA

*Una condición tetracrítica produce la ruptura de continuidad de las líneas tricríticas laterales del GPD lo que, ciertamente, debe resultar en un nuevo conjunto de patrones de equilibrio pre y post tetracrítico. Una de las características fundamentales de estos sistemas son los patrones de equilibrio similar a lagunas de inmiscibilidad; no generadas por el modelo de ecuación de estado de van der Waals.*

Una de las características que logra mantener una relación única e invariante entre la región de la espada (Sw-r) y la región del escudo (Sh-r) es la actividad cuádruple de los sistemas que están incluidos en ambas secciones. Consideremos un sistema de actividad cuádruple con actividad polifásica clase B tomado desde la región delimitada por los vértices [A]-[B]-[C] de la figura 4.16, cuyas propiedades de mezcla se incluyen en la tabla B.1.

**Tabla B.1. Propiedades críticas de una mezcla de fluidos van der Waals, que origina los patrones de equilibrio de fases de la región [A]-[B]-[C] de la figura 4.16.**

$T_{c2} / T_{c1}$	$P_{c2} / P_{c1}$	$k_{12}$
3.53479607015746	5.65567371225193	-0.259965193928788

Debido al limitado rango de presión y temperatura en que el fenómeno cuádruple se manifiesta para este sistema, vamos a considerar dos tipos de proyecciones en esta sección. Una proyección presión-temperatura del sistema que engloba todos los estados de equilibrio y una proyección temperatura-fracción molar que permite visualizar la conexión de los segmentos trifásicos que coordinan entre sí alrededor del punto cuádruple (*Q-point*).

Una ampliación de detalle de la región cuádruple en la figura B.1.a indica la presencia de una condición tetrafásica única para la mezcla. Podríamos pensar que la condición trifásica de baja temperatura detona el fenómeno polifásico sin embargo, como se puede dilucidar en la figura B.1.b, el segmento trifásico de temperatura cero pierde su estabilidad global hasta colapsar en un punto crítico terminal  $[UCEP]_1$ .

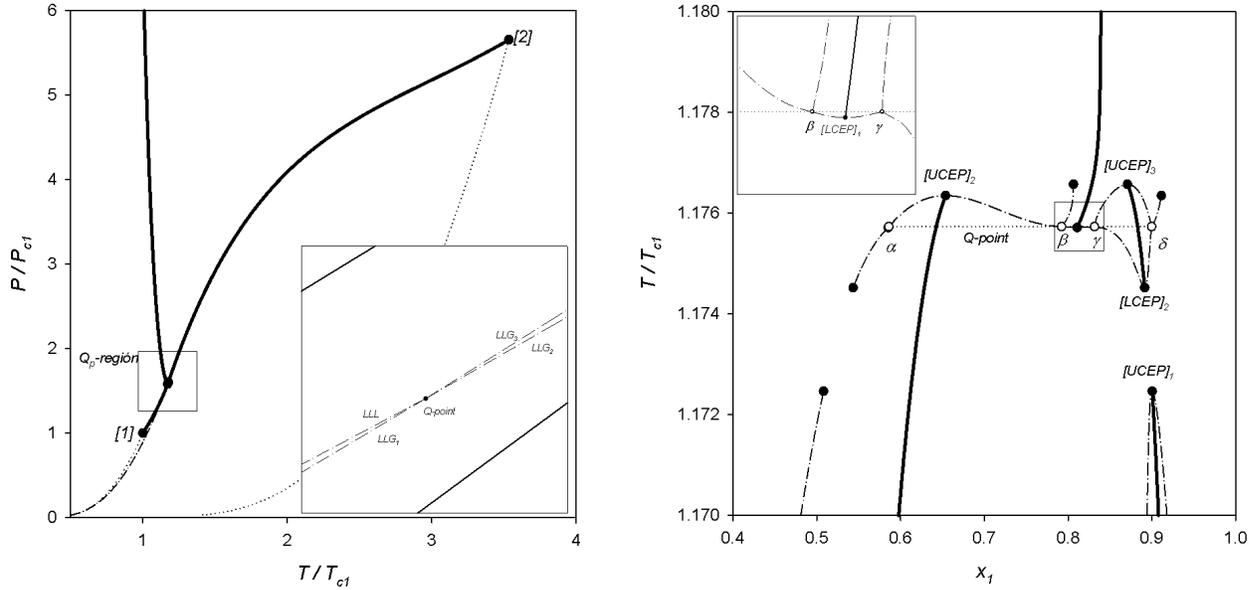


Figura B.1.a. Proyección  $P$ - $T$  para un sistema clase B de la figura 4.21. (—): línea crítica, (···): presión de vapor de componente puro. (---): línea trifásica. Figura B.1.b. Proyección  $T$ - $x$  para el sistema de la figura 4.21. (—): línea crítica, (···): presión de vapor de componente puro. (---): línea trifásica.

Un condición notable de estos sistemas es la actividad que genera el segmento crítico en los contornos trifásicos  $\gamma$  -  $[UCEP]_3$  -  $\delta$  -  $[LCEP]_2$  conectados por una línea crítica común. La característica básica mencionada anteriormente es clásica de un *loop cerrado de inmiscibilidad* (CLP), no determinado hasta ahora en fluidos van der Waals utilizando reglas cuadráticas de mezclado. Esta actividad enunciada anteriormente no corresponde a un loop genuino de inmiscibilidad, debido a que las fases presentes en esta condición permutan alrededor del estado cuádruple. Sin embargo, una de las características que mantiene relación con los CLPs es la posición que poseen los puntos críticos terminales, los cuales revelan porciones homogéneas y no homogéneas en función del aumento o disminución de la temperatura.

Para una mejor comprensión de los diferentes diagramas de equilibrio, a continuación se presentan las proyecciones  $P$ - $T$  de la figura 4.21.

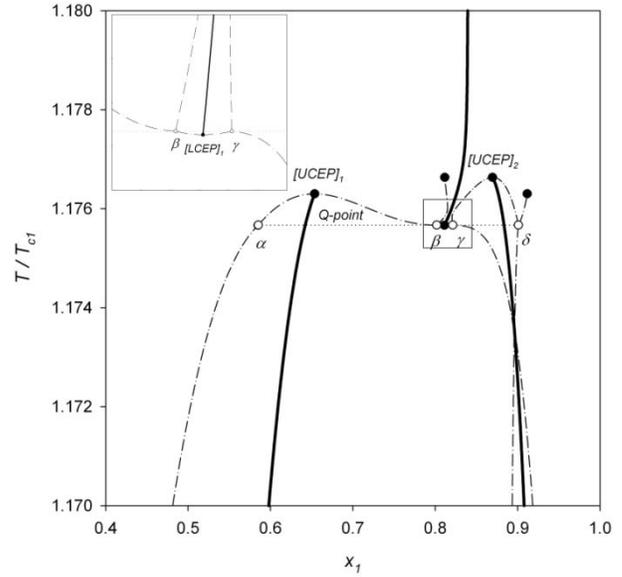
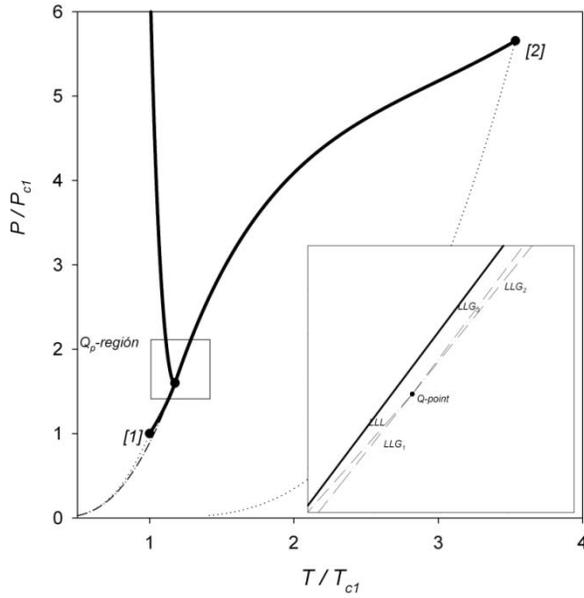


Figura B.2.a. Proyección  $P$ - $T$  para un sistema clase A de la figura 4.21. (—): línea crítica, (···): presión de vapor de componente puro. (---): línea trifásica. Figura B.2.b. Proyección  $T$ - $x$  para el sistema de la figura 4.21. (—): línea crítica, (···): presión de vapor de componente puro. (---): línea trifásica.

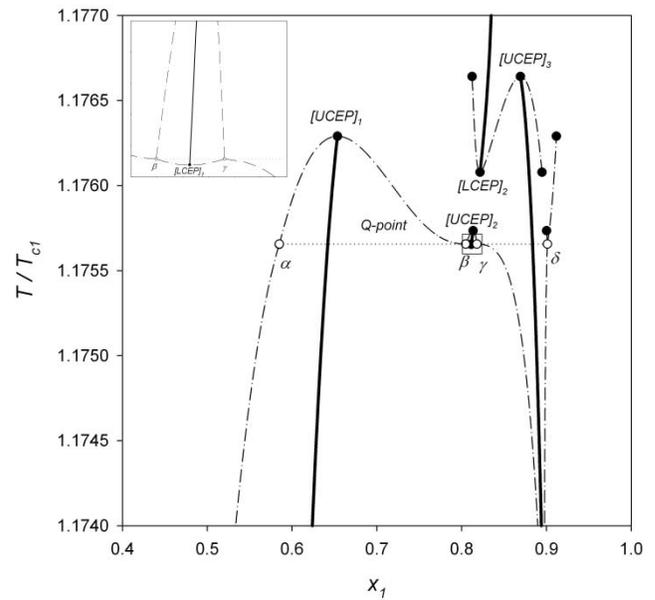
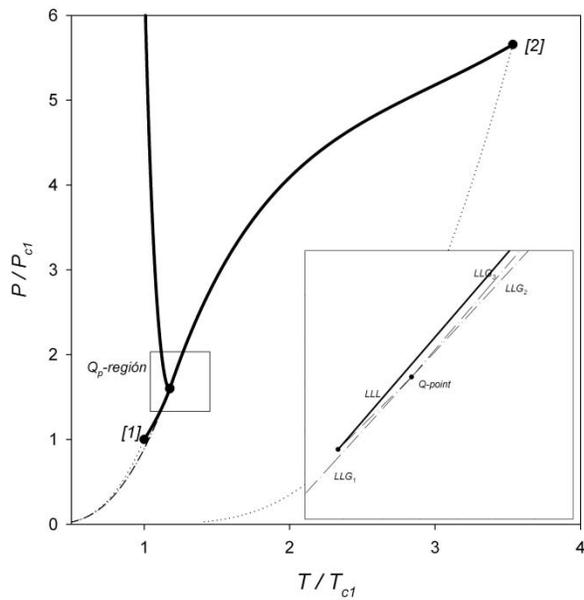


Figura B.3.a. Proyección  $P$ - $T$  para un sistema clase C de la figura 4.21. (—): línea crítica, (···): presión de vapor de componente puro. (---): línea trifásica. Figura B.3.b. Proyección  $T$ - $x$  para el sistema de la figura 4.21. (—): línea crítica, (···): presión de vapor de componente puro. (---): línea trifásica.

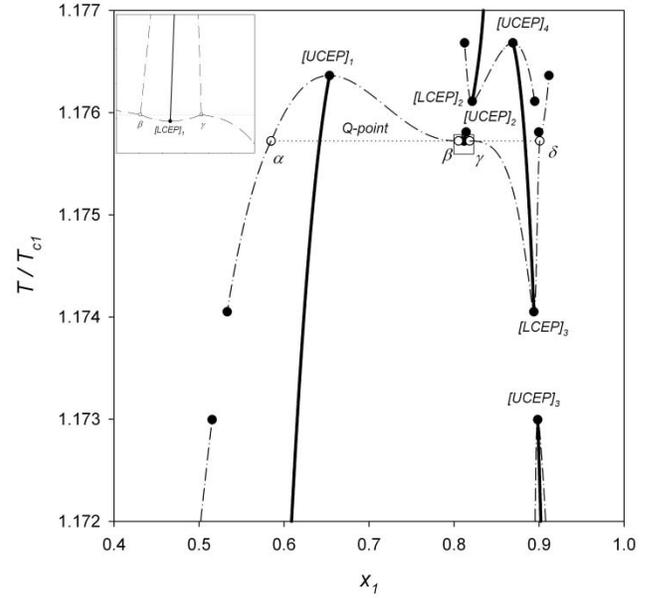
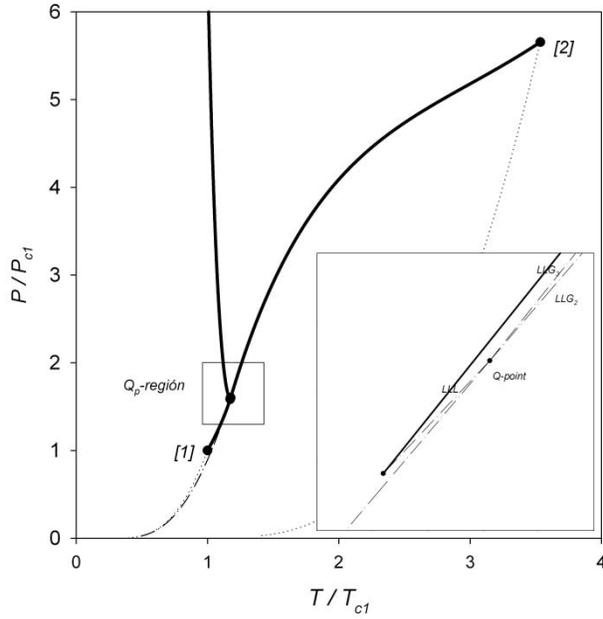


Figura B.4.a. Proyección  $P$ - $T$  para un sistema clase D de la figura 4.21. (—): línea crítica, ( $\cdots$ ): presión de vapor de componente puro. (---): línea trifásica.

Figura B.4.b. Proyección  $T$ - $x$  para el sistema de la figura B.4.a. (—): línea crítica, ( $\cdots$ ): presión de vapor de componente puro. (---): línea trifásica.

## REFERENCIAS

- [1] van Konynenburg, P.; Scott, R. Critical Lines and Phase Equilibria in Binary van der Waals Mixtures. *Phil. Trans. R. Soc. London*. **1980**, 298 A, 495-540.
- [2] Heidemann, R.; Khalil, A. The calculation of critical points. *AIChE Journal*, **1980**, 26(5), 769-779.
- [3] Stockfleth, R. and R. Dohrn, An algorithm for calculating critical points in multicomponent mixtures which can easily be implemented in existing programs to calculate phase equilibria. *Fluid Phase Equilibria*, **1998**, 145(1), 43-52.
- [4] Wang, M. Homotopy continuation method for calculating critical loci of binary mixtures. *Chemical Engineering Science*, **1999**, 54(17), 3873-3883.
- [5] Cismondi, M.; Michelsen, M. Automated calculation of complete Pxy and Txy diagrams for binary systems. *Fluid Phase Equilibria*, **2007**, 259(2), 228-234.
- [6] Cismondi, M.; Michelsen, M. Global phase equilibrium calculations: Critical lines, critical end points and liquid-liquid-vapour equilibrium in binary mixtures. *The Journal of Supercritical Fluids*, **2007**, 39(3), 287-295.
- [7] Cismondi, M.; Michelsen, M.; Zabaloy, M. Automated Generation of Phase Diagrams for Binary Systems with Azeotropic Behavior. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2008**, 47(23), 9728-9743.
- [8] Patel, K.; Sunol, A. Automatic generation of global phase equilibrium diagrams for binary systems from equations of state. *Computers & Chemical Engineering*, **2009**, 33(11), 1793-1804.
- [9] Sadus, R. Novel critical transitions in ternary fluid mixtures, *Journal of Physical Chemistry*, **1992**, 96, 5197-5202.
- [10] Fall, D.; Luks, K. Liquid-Liquid-Vapor Phase Equilibria of the Binary System Carbon Dioxide + n-Tridecane. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **1985**, 30, 276-279.
- [11] Kalra, H.; Kubota, H.; Robinson, D.; Joo, H. Equilibrium Phase Properties of the Carbon Dioxide-n-Heptane System. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **1978**, 23(4), 317
- [12] García, J.; Lugo, L.; Fernández, J. Phase Equilibria, PVT Behavior, and Critical Phenomena in Carbon Dioxide + n-Alkane Mixtures Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Approach. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 8345-8353.
- [13] Cui, S.; Cochran, H.; Cummings, P. Vapor-Liquid Phase Coexistence of Alkane-Carbon Dioxide and Perfluoroalkane-Carbon Dioxide Mixtures. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 4485-4491.
- [14] Weng, W.; Lee, M. Vapor-Liquid Equilibrium of the Octane/Carbon Dioxide Octane/Ethane, and Octane/Ethylene Systems. *J. Chem. Eng. Data*, **1992**, 37, 213-215
- [15] Jimenez-Gallegos, R.; Galicia-Luna, L.; Elizalde-Solis, O. Experimental Vapor-Liquid Equilibria for the Carbon Dioxide + Octane and Carbon Dioxide + Decane

- Systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **2006**, *5*, 1624-1628.
- [16] Colina, C.M.; Galindo, A.; Blas, F. J. ; Gubbins, K.E. Phase behavior of carbon dioxide mixtures with n-alkanes and n- perfluoroalkanes. *Fluid Phase Equilibria*, **2004**, *222–223*, 77–85.
- [17] Kim, M. H.; Pettersen, J.; Bullard, C. W. Fundamental process and system design issues in CO<sub>2</sub> vapor compression systems. *Progr. Energy Combust. Sci.*, **2004**, *30*, 119–174.
- [18] Davis, J. M.; Thomas, V. M. Systematic approach to evaluating trade-offs among fuel options: The lessons of MTBE. *Ann NY Acad Sci* **2006**, *1076*, 498-515.
- [19] Rosell, M.; Lacorte, S.; Barceló, D. Analysis, occurrence and fate of MTBE in the aquatic environment over the past decade. *Trac-trends in Analytical Chemistry* **2006**, *25*, 1016-1029.
- [20] Raymond, F.; Malone, P. Phase equilibria of ethanol fuel blends. *Fluid Phase Equilibria*, **2005**, *27(40)*, 228–229.
- [21] Moore, F. G.; Richmod, G. L. Integration or Segregation: how do molecules behave at oil/water interfaces. *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41*, 739-748.
- [22] Bidart, C.; Segura, H.; Wisniak, J. Phase equilibrium behavior in water (1) + n-alkane (2) mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res*, **2007**, *46*, 947-954.
- [23] Wakeham, W.; Stateva, R. Numerical solution of the isothermal, isobaric phase equilibrium problem. *Rev. Chem. Eng.*, **2004**, *20*, 1-56.
- [24] Teh, Y.; Rangaiah, G. A study of equation-solving and Gibbs free energy minimization methods for phase equilibrium calculations. *Chem. Eng. Res. Des.*, **2002**, *80*, 745-759.
- [25] Floudas, C. *Deterministic Global Optimization: Theory, Methods and Applications*, Kluwer Academic, Boston, **1999**.
- [26] Michelsen, M. The isothermal flash problem. Part I. Stability. *Fluid Phase Equilibria*, **1982**, *9*, 1-19.
- [27] Baker, L.; Pierec, A.; Luks, K. Gibbs energy analysis of phase equilibria. *Society of Petroleum Engineers Journal*, **1982**, *22*, 731-742.
- [28] Rangaiah, G. Evaluation of genetic algorithms and simulated annealing for phase equilibrium and stability problems. *Fluid Phase Equilibria*, **2001**, *187-188*, 83-109.
- [29] Srinivas, M.; Rangaiah, G. A study of differential evolution and tabu search for benchmark, phase equilibrium and phase stability problems. *Comp. Chem. Eng.*, **2007**, *31*, 760-772.
- [30] Srinivas, M.; Rangaiah, G. Differential evolution with tabu list for global optimization and its application to phase equilibrium and parameter estimation problems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, *46*, 3410-3421.
- [31] Pardalos, P.; Romejin, H.; Tuy, H. Recent developments and trends in global optimization. *J. Comp. Appl. Math.*, **2000**, *124*, 209-228.

- [32] Rangaiah, G. Stochastic Global Optimization: Techniques and Applications in Chemical Engineering. *World Scientific*, **2010**, 1-16.
- [33] Blum, C.; Roli, A. Metaheuristics in combinatorial optimization: overview in conceptual comparison. *ACM Comput. Surv.*, **2003**, *35*, 268-308.
- [34] Sun, A.; Seider, J. Homotopy-continuation method for stability analysis in the global minimization of the Gibbs free energy. *Fluid Phase Equilibria*, **1995**, *103*, 213-249.
- [35] Harding, S.; Floudas, C. Phase stability with cubic equations of state: a global optimization approach. *AIChE Journal*, **2000**, *46*(7), 1422-1440.
- [36] Tessier, S.; Brennecke, J.; Stadtherr, M. Reliable phase stability analysis for excess Gibbs energy models. *Chem. Eng. Sci.*, **2000**, *55*, 1785-1796,.
- [37] Zhu, Y.; Inoue, K. Calculation of chemical and phase equilibrium based on stability analysis by QBB algorithm: application to NRTL equation. *Chem. Eng. Sci.*, **2001**, *56*, 6915-6931.
- [38] Xu, G.; Brennecke, J.; Stadtherr, M. Reliable computation of phase stability and equilibrium from the SAFT equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, *41*, 938.
- [39] Nichita, D.; Gomez, S.; Luna, E. Phase stability analysis with cubic equations of state by using a global optimization method. *Fluid Phase Equilibria*, **2002**, *194-197*, 411-437.
- [40] Di Lucia, A.; DiMaggio, P.; Bellows, M.; Octavio, L. The phase behavior of n-alkane systems. *Comput. Chem. Eng.*, **2005**, *29*, 2363-2379.
- [41] Gecegormez, H.; Demirel, Y. Phase stability analysis using Interval Newton method with NRTL model. *Fluid Phase Equilibria*, **2005**, *237*, 48-58.
- [42] Nichita, D.; Valencia, C.; Gomez, S. Volume-based thermodynamics global phase stability analysis. *Chem. Eng. Communications.*, **2008**, *193*, 1194-1216.
- [43] Mitsos, A.; Barton, P. A dual extremum principle in thermodynamics. *AIChE Journal*, **2007**, *53*, 2131-2147.
- [44] Jalali, F.; Seader, J.; Khaleghi, S. Global solution approaches in equilibrium and stability analysis using homotopy continuation in the complex domain. *Comp. Chem. Eng.*, **2008**, *32*, 2333-2345.
- [45] Nichita, D.; Garcia-Sanchez, F.; Gomez, S. Phase stability analysis using the PC-SAFT equation of state and the tunneling global optimization method. *J. Chem. Eng.*, **2008**, *140*, 509-520.
- [46] Saber, N.; Shaw, J. Rapid and robust phase behaviour stability analysis using global optimization. *Fluid Phase Equilibria*, **2008**, *264*, 137-146.
- [47] Balogh, J.; Csendes, T.; Stateva, R. Application of a stochastic method to the solution of the phase stability problem: cubic equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, **2003**, *212*, 257-267.

- [48] Henderson, N.; Freitas, U.; Platt, G. Prediction of critical points: a new methodology using global optimization. *AIChE Journal.*, **2004**, *50*, 1300-1314.
- [49] Bonilla-Petriciolet, A.; Vazquez-Roman, R.; Iglesias-Silva, G.; Hall, K. Performance of stochastic global optimization methods in the calculation of phase stability analyses for nonreactive and reactive mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, *45*, 4764-4772.
- [50] Junior, N.; Cardozo, N.; Secchi, A.; Wada, K. Adaptive random search: a promising method for determining the stability of mixtures. *Comp. Aided Chem. Eng.*, **2009**, *27*, 321-326.
- [51] Rahman, I.; Das, A.; Mankar, R.; Kulkarni, B. Evaluation of repulsive particle swarm method for phase equilibrium and phase stability problems. *Fluid Phase Equilibria*, **2009**, *282*, 65–67.
- [52] Ferrari, J.; Nagatani, G.; Corazza, F.; Oliveira, J.; Corazza, M. Application of stochastic algorithms for parameter estimation in the liquid-liquid phase equilibrium modeling. *Fluid Phase Equilibria*, **2009**, *280*, 110-119.
- [53] Bonilla-Petriciolet, A.; Segovia-Hernández, J. A comparative study of particle swarm optimization and its variants for phase stability and equilibrium calculations in multicomponent reactive and non-reactive systems. *Fluid Phase Equilibria*, **2010**, *289*, 110-121.
- [54] Srinivas, M.; Rangaiah, G. Stochastic Global Optimization: Techniques and Applications in Chemical Engineering. *World Scientific*, **2010**, 465-504.
- [55] Pereira, F.; Jackson, G.; Galindo, A.; Adjiman, C. A duality-based optimization approach for the reliable solution of  $(P, T)$  phase equilibrium in volume-composition space. *Fluid Phase Equilibria*, **2010**, *299*, 1-23.
- [56] Garrido, J. M. *Automatización y generalización del equilibrio de fases en sistemas binarios de topología compleja utilizando técnicas de optimización global*. Memoria de título, Universidad de Concepción, Chile, **2012**.
- [57] Gibbs, J. Graphical methods in the thermodynamics of fluids. *Transactions of the Connecticut Academy*, **1873**, *2*, 311-342.
- [58] Segura, H. *Termodinámica de Procesos Químicos*. Apuntes de Curso. Concepción: Grupo de Termodinámica, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, **2012**.
- [59] Segura, H.; Polishuk, I.; Wisniak, J. Phase Stability Analysis in Binary Systems. *Physics and Chemistry of Liquids*, **2000**, *38*, 53-65.
- [60] Malesinski, W. *Azeotropy and Other Theoretical Problems of Vapour–Liquid Equilibrium*. Interscience Publishers, Warsaw, **1965**.
- [61] Quiñones-Cisneros, S.; Dieters, U. An efficient algorithm for the calculation of phase envelopes of fluid mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, **2012**, *329*, 22-31.

- [62] Wisniak, J., Apelblat, A. y Segura, H. *Chem. Eng. Sci.*, **1998**, *53*, 743.
- [63] González V., R., *Globalidad Azeotrópica*. Memoria de título, Universidad de Concepción, Chile, **2005**.
- [64] Johnson, K. J.; Zollweg, J. A. and Gubbins, K. E., The Lennard Jones equation of state revised. *Molec. Phys.*, **1993**, *78*, 592-618.
- [65] Morsy, T. Extended Benedict-Webb-Rubin equation of state. Application to eight fluorine compounds. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **1970**.
- [66] Garrido, J.M.; Quinteros, H.; Mejía, A.; Wisniak, J.; Segura, H. A rigorous approach for predicting the slope and curvature of the temperature-entropy saturation boundary of pure fluids. *Energy*, **2012**, *45*, 888-899.
- [67] Wisniak, J.; Apelblat, A.; Segura, H. The solubility of gases in liquids. *J. Phys. Chem. Liq.*, **1997**, *34*, 125-153
- [68] Furman, D.; Griffiths, R. *Phys. Rev. A*, **1978**, *17*, 1139.
- [69] Segura, H. *Fenómenos críticos superiores*. Documento de trabajo interno, Universidad de Concepción, **2011**.
- [70] Kraska, T.; Dieters, U. Systematic investigation of the phase behavior in binary fluid mixtures. II. Calculations based on the Carnahan-Starling-Redlich-Kwong equation of state. *J. Chem. Phys.*, **1992**, *96*, 539-547.
- [71] Nezbeda, I.; Kolafa, J.; Smith, W. Global phase diagrams of binary mixtures. Systematic basis for describing types of phase equilibrium phenomena. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**, *93*, 3073-3080.
- [72] Boshkov, L. *Ber. Busenges. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 940-943.
- [73] Sadus, R. Nobel high pressure phase transition of multicomponente fluid mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, **1993**, *83*, 101-108.
- [74] Wey, S. *Prediction of the fluid phase equilibria of binary and ternary mixtures*, Ph.D. Thesis, Swinburne University of Technology, 1998.
- [75] Flores, M.; Tardón, M.; Bidart, C.; Mejía, A.; Segura, H. A topological approach to mass barotropic phenomena in asymmetric mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, **2012**, *313*; 171-181
- [76] Quiñones-Cisneros, S.E. *Critical behavior in fluid mixtures*, Ph.D. Thesis, University of Minnesota, 1992.
- [77] Quiñones-Cisneros, S.E. Barotropic phenomena in complex phase behaviour, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, *6*, 2307-2313.
- [78] Tardón, M.J.; Garrido, J.M.; Quinteros, H.; Mejía, A.; Segura, H. Molar isopycnicity in heterogeneous binary mixtures. *Fluid Phase Equilibria* (**2012**); <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2012.07.034>.

- [79] Tardón, M. *Fenómenos Isopícnicos y Barotrópicos: Tensión interfacial, Simulación Molecular en mezclas binarias y extensión a sistemas ternarios*, PhD. Thesis, Universidad de Concepcion, Chile, **2012**.
- [80] Bluma, M.; Dieters, U. A classification of phase diagrams of ternary fluid systems. *J. Chem. Phys.*, **1999**, *1*, 4307-4313
- [81] Lindh, R.; Pegg, I.; Knobler, C.; Scott, R. Approaches to the tricritical point in quasibinary fluid mixtures. *Phys. Rev. Letter*, **1984**, *52(10)*, 839-842
- [82] Michelsen, M.; Heidemann, R. Calculation of tricritical points. *Fluid Phase Equilibria*, **1988**, *39*, 53-74.
- [83] Heidemann, R.; Khalil, A. The Calculation of Critical Points. *AIChE Journal*, **1980**, *26*, 769.
- [84] Furman, D.; Dattagupta, S.; Griffiths, R. Global phase diagram for a three-component model. *Phys. Rev. Letter*, **1972**, *15(1)*, 441-464.
- [85] Scott, R. Models for Phase Equilibria in Fluid Mixtures. *Acc. Chem. Res.*, **1987**, *20*, 97-107.
- [86] Canongia-Lopes, J. On the classification and representation of ternary phase diagrams: The yin and yang of a T-x approach. *J. Phys. Chem.*, **2004**, *6*, 2314-2319
- [87] Pegg, I.; Knobler, C.; Scott, R. Order Parameter for Tricritical Phenomena. *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, 2866-2868.
- [88] Henderson, N.; Freitas, L.; Platt, G. Prediction of Critical Points: A New Methodology Using Global Optimization. *AIChE Journal*, **2004**, *50(6)*, 1300-1314.
- [89] Bartis, T. Thermodynamics equation for tri- or third order critical points. *J. Chem. Phys.*, **1973**, *19(10)*, 5423-5430.
- [90] Griffiths, R. Thermodynamic model for tricritical points in ternary and quaternary fluid mixtures. *J. Chem. Phys.*, **1974**, *60(1)*, 195-206.
- [91] Gitterman, M. Thermodynamics of Critical Points in Two-Component, Three-phase Fluids. *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 6178-6180
- [92] Creek, J.; Knobler, C.; Scott, R. Tricritical phenomena in "quasibinary" mixtures of hydrocarbons. I. Methane systems. *J. Chem. Phys.*, **1981**, *74(6)*, 3489-3499.
- [93] Sivadiere, J.; Lajzerowicz, J. Spin-1 lattice gas model III. Tricritical points in binary and ternary fluids. *J. Phys. Review*, **1975**, *11(6)*, 2101-2110.
- [94] Peters, C.; Gauter, K. Occurrence of holes in ternary fluid multiphase systems of near-critical carbon dioxide and certain solutes, *J. Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 419-431.
- [95] Peters, C.; Florusse, L.; Hahre, de Swaan Arons, J. Fluid multiphase equilibria and critical phenomena in binary and ternary mixtures of carbon dioxide, certain *n*-alkanols and tetradecane. *Fluid Phase Equilibria*, **1995**, *110*, 157-173.

- [96] Gauter, K.; Peters, C. Experimental results on the fluid multiphase behavior of various ternary systems of near-critical carbon dioxide, certain 1- alkanols and o-nitrophenol. *Fluid Phase Equilibria*, **1998**, *150(151)*, 501–514.
- [97] Arce, P.; Aznar, M. Computation and modeling of critical phenomena with the perturbed chain-statistical associating fluid theory equation of state. *Journal of Supercritical Fluids*, **2008**, *43*, 408–420
- [98] van Laar, J. *Proc. Sect. Sci. Kon. Ned. Akad. Wetensh*, **1905**, *7*, 646.
- [99] van Laar, J. *Proc. Sect. Sci. Kon. Ned. Akad. Wetensh*, **1905**, *8*, 33.