



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



PREDICCIÓN DEL EQUILIBRIO MULTIFÁSICO LÍQUIDO-LÍQUIDO-LÍQUIDO MEDIANTE EL USO DE MODELOS DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

Por

Nicolás Ignacio Díaz Inostroza

Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción
para optar al título profesional de Ingeniero Civil Químico

Profesores Guía
Andrés Mejía M.
Gerard Alonso B.

Diciembre 2025
Concepción, Chile

© 2025, Nicolás Ignacio Díaz Inostroza

© 2025, Nicolás Ignacio Díaz Inostroza

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento

*No soy nada
Nunca seré nada
No puedo querer ser nada
Aparte de eso, tengo en mí todos los sueños del mundo*

Fernando Pessoa

AGRADECIMIENTOS

A mi amigo y mentor, Andrés Mejía por su apoyo a lo largo de mi pregrado y durante la elaboración de esta memoria de título.

Al Dr. Gerard Alonso por su apoyo y retroalimentación durante el tiempo compartido.

A Marce, quien siempre ha estado ahí para nosotros.

A mi madre, sin ella nada de esto sería posible.

Agradecimiento especial al Proyecto FONDECYT 11230012 por su apoyo económico durante el desarrollo de este trabajo.

Resumen

La predicción del equilibrio multifásico líquido–líquido–líquido (LLLE) en mezclas ternarias tipo III es importante para el análisis y diseño de procesos de separación donde la partición de componentes puede dar origen a regiones trifásicas. En este trabajo se desarrolla e implementa una metodología computacional, robusta y aplicable a distintos sistemas, basada en el criterio termodinámico de mínimo de energía libre de Gibbs, para calcular equilibrios líquido–líquido LLE y LLLE a temperatura y presión constantes mediante una formulación de minimización sujeta a balances de materia y restricciones de no negatividad de flujos.

El enfoque integra (i) un análisis previo de miscibilidad binaria a partir de la energía libre de mezclado y el método de la tangente común, y (ii) la resolución del equilibrio multifásico como un flash global en la mezcla ternaria. La metodología se aplica a dos sistemas ternarios representativos: (A) 1-hexanol (1) + nitrometano (2) + agua (3), evaluado a 294.15 K, y (B) etilenglicol (1) + 1-dodecanol (2) + nitrometano (3), evaluado a 295.15 K, a presión atmosférica.

Se comparan un modelo correlativo (NRTL) y un modelo predictivo (UNIFAC) para estimar coeficientes de actividad y, con ello, la estabilidad y composición de fases. El modelo NRTL, parametrizado a partir de información reportada en la literatura, entrega soluciones estables y físicamente interpretables para ambos sistemas, permitiendo identificar composiciones trifásicas consistentes con el criterio de tangencia común. En contraste, UNIFAC muestra mayor sensibilidad: para el sistema A no reproduce adecuadamente el comportamiento de miscibilidad del binario 1-hexanol/nitrometano, lo que limita la predicción ternaria; mientras que para el sistema B logra generar una región LLLE bajo condiciones apropiadas.

En conjunto, los resultados respaldan el uso de NRTL cuando se dispone de datos para parametrización, mientras que UNIFAC constituye una alternativa útil cuando no existe información experimental.

Palabras Clave – Equilibrio líquido–líquido–líquido, energía libre de Gibbs, NRTL, UNIFAC.

Abstract

Predicting multiphase liquid-liquid-liquid (LLE) equilibrium in type III ternary mixtures is important for the analysis and design of separation processes where component partitioning can lead to three-phase regions. This work develops and implements a robust computational methodology applicable to various systems, based on the thermodynamic criterion of minimum Gibbs free energy, to calculate LLE and LLE liquid-liquid equilibria at constant temperature and pressure using a minimization formulation subject to mass balances and non-negativity constraints.

The approach integrates (i) a preliminary binary miscibility analysis based on the mixing free energy and the common tangent method, and (ii) the resolution of the multiphase equilibrium as a global flash in the ternary mixture. The methodology is applied to two representative ternary systems: (A) 1-hexanol (1) + nitromethane (2) + water (3), evaluated at 294.15 K, and (B) ethylene glycol (1) + 1-dodecanol (2) + nitromethane (3), evaluated at 295.15 K, at atmospheric pressure.

A correlative model (NRTL) and a predictive model (UNIFAC) are compared to estimate activity coefficients and, consequently, phase stability and composition. The NRTL model, parameterized using information reported in the literature, provides stable and physically interpretable solutions for both systems, allowing the identification of three-phase compositions consistent with the common tangency criterion. In contrast, UNIFAC shows greater sensitivity: for system A, it does not adequately reproduce the miscibility behavior of the 1-hexanol/nitromethane binary, which limits the ternary prediction. While system B successfully generates an LLE region under appropriate conditions.

Overall, the results support the use of NRTL when parameterization data is available, while UNIFAC is a useful alternative when experimental information is lacking.

Keywords – Liquid–liquid–liquid equilibrium, activity coefficients, Gibbs free energy minimization, NRTL, UNIFAC.

Índice general

AGRADECIMIENTOS	I
Resumen	II
Abstract	III
Nomenclatura	1
1. Introducción	1
2. Objetivos	4
2.1. Objetivo general	4
2.2. Objetivos específicos	4
3. Metodología	5
3.1. Planteamiento general del problema de equilibrio	5
3.2. Miscibilidad líquido-líquido y estabilidad de fases binarias	6
3.3. Selección del par dominante	7
3.4. Estimación de la composición bifásica	9
3.5. Cálculo del equilibrio líquido-líquido ternario	10
3.6. Estimación de flujos trifásicos	10
3.7. Equilibrio líquido-líquido-líquido	11
4. Resultados y discusión	13
4.1. Resultados con UNIFAC	13
4.1.1. Análisis binario de miscibilidad	13
4.1.2. Selección del par dominante	15
4.2. Estimación bifásica	15
4.2.1. Sistema <i>A</i>	15
4.2.2. Sistema <i>B</i>	16
4.3. Equilibrio líquido-líquido ternario	16
4.3.1. Sistema <i>B</i>	16
4.4. Estimación trifásica	17
4.4.1. Sistema <i>B</i>	17
4.5. Equilibrio líquido - líquido - líquido (LLLE)	18
4.5.1. Sistema <i>B</i>	18

4.6. Resultados con el modelo NRTL	20
4.7. Análisis binario de miscibilidad con el modelo NRTL	20
4.8. Equilibrio líquido-líquido binario	22
4.9. Selección del par dominante	22
4.10. Estimación bifásica	23
4.10.1. Sistema A	23
4.10.2. Sistema B	24
4.11. Equilibrio líquido-líquido ternario	25
4.11.1. Sistema A	25
4.11.2. sistema B	26
4.12. Estimación trifásica	26
4.12.1. Sistema A	26
4.12.2. Sistema B	27
4.13. Equilibrio líquido-líquido-líquido (LLLE)	27
4.13.1. Sistema A	27
4.13.2. Sistema B	30
5. Conclusiones	33
Referencias	35
Apéndices	37
A. Modelos de coeficientes de actividad	37
A1. Modelos de coeficientes de actividad	37
A1.1. Modelo UNIFAC	37
A1.2. Modelo NRTL	38
A2. UNIFAC	39
A2.1. Tablas UNIFAC	39
A2.2. Selección del par dominante	41
A3. NRTL	43
A3.1. Ecuaciones ELL	43
A3.2. Selección del par dominante	44
B. Marco Teórico	46
B.1. Fundamentos del equilibrio de fases	46
B1. Criterio termodinámico de equilibrio	46
B2. Formulación en términos de fugacidad y coeficientes de actividad	46
B3. Energía libre de Gibbs de mezcla	47

Índice de tablas

4.1. Composiciones del equilibrio líquido-líquido $(x_{1,\alpha}, x_{1,\beta})$ para cada par binario de los sistemas (A) y (B)	15
4.2. Valores de p_i UNIFAC.	15
4.3. Estimación inicial de flujos totales y composiciones bifásicas, sistema B	16
4.4. Flujos molares iniciales para el cálculo LLE, sistema B	16
4.5. Equilibrio líquido-líquido ternario sistema B	17
4.6. Flujos molares de equilibrio para el LLE ternario, sistema B	17
4.7. Estimación inicial de tres fases líquidas para el cálculo LLLE, sistema B	17
4.8. Equilibrio LLLE con UNIFAC, sistema B	18
4.9. Flujos molares de equilibrio, sistema B	18
4.10. Parámetros binarios del modelo NRTL.	20
4.11. Valores iniciales de la minimización para los tres pares binarios.	21
4.12. Composiciones del equilibrio (x_1^α, x_1^β) para cada par binario.	22
4.13. Valores de p_i NRTL.	23
4.14. Estimación inicial de flujos totales y composiciones bifásicas.	24
4.15. Flujos molares iniciales para el cálculo LLE	24
4.16. Estimación inicial de flujos totales y composiciones bifásicas sistema B	24
4.17. Flujos molares iniciales para el cálculo LLE, sistema B	25
4.18. Equilibrio líquido-líquido ternario.	25
4.19. Flujos molares de equilibrio $l_i^{(k)}$ para el LLE ternario.	25
4.20. Equilibrio líquido-líquido ternario para el sistema B	26
4.21. Flujos molares de equilibrio $l_i^{(k)}$ para el LLE ternario sistema B	26
4.22. Estimación inicial de tres fases líquidas para el cálculo LLLE.	27
4.23. Estimación inicial de tres fases líquidas para el cálculo LLLE.	27
4.24. Equilibrio LLLE con NRTL	28
4.25. Flujos molares de equilibrio $l_i^{(k)}$ para el LLLE sistema A	28
4.26. Equilibrio LLLE	30
4.27. Flujos molares de equilibrio $l_i^{(k)}$ para el LLLE sistema B	31
A2.1. Parámetros estructurales R_k , Q_k y número de grupo principal m de los subgrupos.	39
A2.2. Conteos de subgrupos ν_{ik} sistema A	40
A2.3. Conteos de subgrupos ν_{ik} sistema B	40
A2.4. Parámetros de interacción a_{mn} (K) entre main groups UNIFAC.	40

Índice de figuras

1.1. Esquema de un sistema ternario tipo III: tres regiones ELL y una región ELLL delimitada por un <i>tie-triangle</i> . Adaptado de Marcilla et al. (2009).	2
3.1. Diagrama de flujo de la metodología para calcular ELL y ELLL.	6
3.2. Esquema geométrico para la selección del par dominante en un sistema ternario.	9
4.1. Variación de la energía libre de Gibbs de mezclado Δg_{mix} con respecto a la composición para el sistema (A) a $T = 294.15$ K (UNIFAC).	14
4.2. Variación de la energía libre de Gibbs de mezclado Δg_{mix} con respecto a la composición para el sistema (B) a $T = 295.15$ K (UNIFAC).	14
4.3. Diagrama ELLL sistema B	19
4.4. Superficie de $g(x_1, x_2)$ para el sistema B	20
4.5. Variación de la energía libre de Gibbs de mezclado Δg_{mix} para los pares binarios del sistema (A) a $T = 294.15$ K (NRTL).	21
4.6. Variación de la energía libre de Gibbs de mezclado Δg_{mix} para los pares binarios del sistema (B) a $T = 295.15$ K (NRTL).	21
4.7. Diagrama ELLL sistema A	29
4.8. Superficie de $g(x_1, x_2)$ para el sistema A	30
4.9. Diagrama ELLL sistema B	31
4.10. Superficie de $g(x_1, x_2)$ para el sistema B	32
A2.1. Selección del par dominante sistema A para $Z = (0.4, 0.3, 0.3)$	41
A2.2. Selección del par dominante sistema B para $Z = (0.4, 0.3, 0.3)$	42
A3.1. Selección del par dominante sistema A para $Z = (0.4, 0.3, 0.3)$	44
A3.2. Selección del par dominante sistema B para $Z = (0.2, 0.5, 0.3)$	45

Capítulo 1

Introducción

El equilibrio de fases describe la distribución de los componentes de una mezcla entre las fases coexistentes bajo condiciones de temperatura y presión constantes. Este concepto es central para el análisis de operaciones de separación, ya que, la factibilidad y el desempeño de etapas como destilación, absorción y extracción dependen de la partición de los componentes entre fases. En este contexto, describir de manera confiable el equilibrio resulta particularmente complejo cuando la mezcla presenta desviaciones importantes respecto del comportamiento ideal, ya que, dichas desviaciones determinan la estabilidad de la fase líquida y la aparición de límites de miscibilidad (Prausnitz et al., 1999).

En la práctica, el estudio del equilibrio se puede presentar en diferentes escenarios y distinta complejidad. El equilibrio líquido-vapor (ELV) es el más común en separación por destilación. El equilibrio líquido - líquido (ELL) aparece cuando una mezcla líquida se separa en dos fases líquidas de distinta composición. En mezclas multicomponentes, ambos comportamientos pueden coexistir y dar origen a equilibrio líquido-líquido-vapor (ELLV). En un nivel adicional de complejidad, ciertas mezclas ternarias presentan equilibrio líquido-líquido-líquido (ELLL), donde coexisten tres fases líquidas. La presencia de una tercera fase puede alterar la selectividad y la recuperación en extracción líquido-líquido, y modificar el diseño de esquemas de regeneración de solventes y tratamiento de corrientes residuales (Denes et al., 2006).

En la literatura, las mezclas ternarias parcialmente miscibles se clasifican según el número de pares binarios que presenten inmiscibilidad. En particular, los sistemas tipo III se caracterizan por presentar ELL en los tres pares binarios y, bajo ciertas condiciones, una región trifásica líquida conectada a dichas zonas bifásicas (Sørensen and Arlt, 1980). Los sistemas analizados en este estudio se reportan como tipo III (Denes et al., 2006; Marcilla et al., 2009). Con el fin de visualizar esta estructura, se incorpora una figura esquemática donde el caso tipo III se reconoce por la presencia simultánea de tres regiones ELL y una región trifásica delimitada por

un “triángulo de amarre” (tie-triangle) (Marcilla et al., 2009; Sørensen and Arlt, 1980).

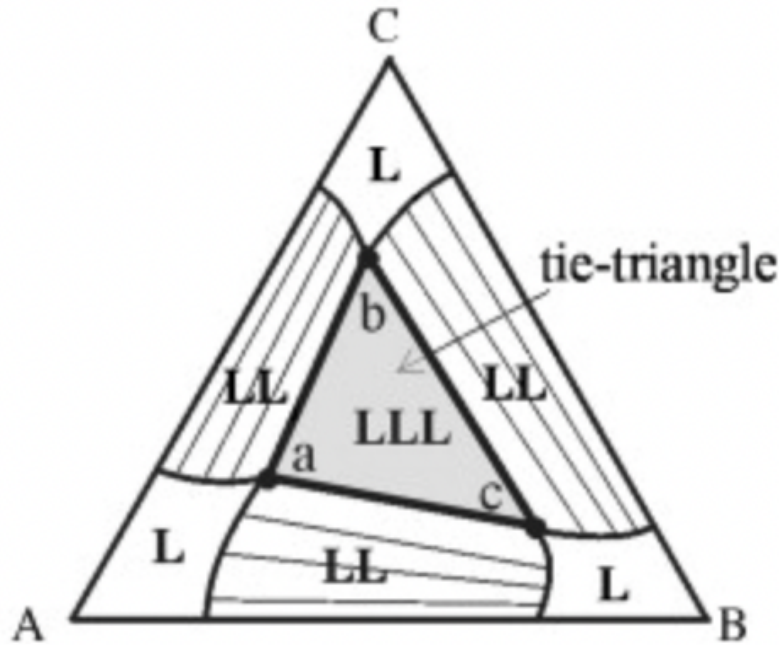


Figura 1.1: Esquema de un sistema ternario tipo III: tres regiones ELL y una región ELLL delimitada por un *tie-triangle*. Adaptado de Marcilla et al. (2009).

Desde el punto de vista termodinámico, el equilibrio multifásico a temperatura y presión dadas, exige que el potencial químico de cada componente sea el mismo en todas las fases coexistentes (Prausnitz et al., 1999). Al adoptar un mismo estado de referencia, esta condición puede expresarse de manera equivalente mediante fugacidades, lo que conduce a igualdades de fugacidad para cada especie entre fases (Lewis, 1923; Prausnitz et al., 1999). En mezclas líquidas a presiones moderadas, es habitual trabajar con modelos de coeficientes de actividad (enfoque $\gamma - \gamma$), donde la condición de equilibrio se expresa mediante productos $x_i \gamma_i$ entre fases, incorporando cuando corresponda correcciones de compresibilidad y del factor de Poynting (Prausnitz et al., 1999).

Una idea clave para la implementación computacional es que la igualdad de potenciales químicos entre fases es equivalente a localizar el mínimo global de la energía libre de Gibbs del sistema bajo restricciones de conservación de masa y no negatividad de flujos. Esto permite plantear el equilibrio como un problema de minimización de G o G/RT (forma adimensional), sin imponer de antemano el número de fases (Lucia et al., 2000). Además, la estabilidad se puede verificar mediante criterios geométricos asociados al plano tangente (TPD), útiles para discriminar estados estables, metaestables e inestables y guiar la búsqueda de particiones físicamente consistentes (Lucia et al., 2000).

La dificultad del ELLL se presenta en la forma de la energía libre de mezcla en sistemas fuertemente no ideales. Las interacciones intermoleculares específicas, como los enlaces de hidrógeno o las fuerzas dipolares pueden dar lugar a múltiples mínimos locales en la superficie $\Delta g_{mix} = \Delta G_{mix}/RT$. La presencia de múltiples puntos de tangencia en dicha superficie incrementa la complejidad numérica del cálculo y exige modelos termodinámicos robustos y métodos de resolución estables para describir el equilibrio con precisión y evitar convergencias hacia soluciones triviales (Denes et al., 2006).

La predicción cuantitativa de estas regiones depende del modelo termodinámico utilizado. Las ecuaciones de estado (EoS) son la herramienta habitual para ELV y pueden extenderse mediante reglas de mezclado o formulaciones híbridas EoS- g^E ; sin embargo, en mezclas líquidas polares y asociantes, la representación de inmiscibilidad ELL y, especialmente, de ELLL, suele requerir tratamientos adicionales para describir adecuadamente la contribución de exceso que gobierna la estabilidad de la fase líquida (Wong et al., 1992; Voutsas et al., 2004). En este trabajo se consideran dos modelos de coeficientes de actividad. NRTL, propuesto por Renon and Prausnitz (1968), este modelo describe directamente las interacciones energéticas entre moléculas vecinas mediante parámetros de energía y no aleatoriedad, es ampliamente utilizado en el equilibrio líquido - líquido cuando existe información experimental. UNIFAC, desarrollado por Fredenslund et al. (1975), extiende el enfoque de UNIQUAC mediante un método de contribución de grupos funcionales, lo que permite estimar coeficientes de actividad a partir de estructura molecular sin necesidad de datos experimentales binarios. Esta diferencia habilita una comparación directa entre un enfoque correlativo (NRTL) y uno predictivo (UNIFAC) bajo un mismo marco de cálculo del equilibrio, estos modelos se detallan con más precisión en el Anexo A.

Para el cálculo del equilibrio multifásico, Lucia et al. (2000) plantean el problema como la búsqueda del estado mas estable mediante la minimización de G/RT en condiciones T, P (TP-flash), incorporando pruebas de estabilidad por plano tangente. Su contribución se resalta no solo en formular un flash como minimización, sino proponer un marco secuencial, resolver una cadena de subproblemas de complejidad creciente hasta alcanzar el mínimo global de G/RT , reutilizando información de etapas previas.

Denes et al. (2006) refinaron este enfoque para sistemas ternarios tipo III, enfatizando la construcción de valores iniciales a partir de información binaria y la robustez numérica del procedimiento. En línea con dicha metodología, el objetivo del presente estudio es replicar y extender el esquema de Denes et al. (2006) para predecir ELLL en sistemas ternarios tipo III, aplicando de manera independiente los modelos NRTL y UNIFAC, y evaluando su capacidad para representar regiones trifásicas reportadas (Denes et al., 2006; Guo et al., 2004; Stateva et al., 2000; Marcilla et al., 2009).

Capítulo 2

Objetivos

2.1. Objetivo general

Desarrollar y validar un modelo termodinámico basado en el modelo de coeficientes de actividad NRTL y en el método de contribución de grupos UNIFAC para la predicción del equilibrio multifásico líquido–líquido–líquido en sistemas ternarios.

2.2. Objetivos específicos

1. Revisar bibliografía especializada sobre equilibrio líquido–líquido–líquido y modelos termodinámicos de predicción (NRTL y UNIFAC), identificando sistemas ternarios representativos.
2. Implementar en software computacional las expresiones del modelo UNIFAC y NRTL para construir y analizar diagramas de fases ternarios para distintos sistemas.
3. Evaluar las limitaciones del modelo y proponer recomendaciones para mejorar la predicción del LLLE en sistemas complejos.

Capítulo 3

Metodología

3.1. Planteamiento general del problema de equilibrio

En este capítulo se describe la metodología para calcular el equilibrio multifásico líquido-líquido-líquido (ELLL) en sistemas ternarios.

En particular, se adopta un esquema de tipo *flash* isotermo-isobárico, en el cual se determinan simultáneamente las fracciones de fase y las composiciones de cada fase líquida a partir de la minimización global de la energía libre de Gibbs reducida (G/RT). Siguiendo el planteamiento original de Lucia et al. (2000) y las extensiones propuestas por Denes et al. (2006), la variable de decisión no son directamente las fracciones molares, sino los flujos molares de cada componente en cada fase, $l_i^{(k)}$, desde los cuales se reconstruyen posteriormente las fracciones molares:

$$x_i^{(k)} = \frac{l_i^{(k)}}{\sum_{j=1}^n l_j^{(k)}}$$

El problema de equilibrio se formula entonces como la minimización de G/RT respecto de los flujos $l_i^{(k)}$, imponiendo balances de materia globales y restricciones de positividad sobre los flujos. Esta formulación mejora la estabilidad numérica del cálculo, especialmente en mezclas tipo III, donde la superficie G/RT presenta múltiples mínimos locales asociados a la coexistencia de dos o tres fases líquidas (Stateva et al., 2000). A partir de esta base, la metodología se organiza en una secuencia de pasos que proporciona condiciones iniciales consistentes y permite resolver de forma robusta el equilibrio bifásico y trifásico.

La Figura 3.1 resume el flujo general del algoritmo para el cálculo del ELL y ELLL.

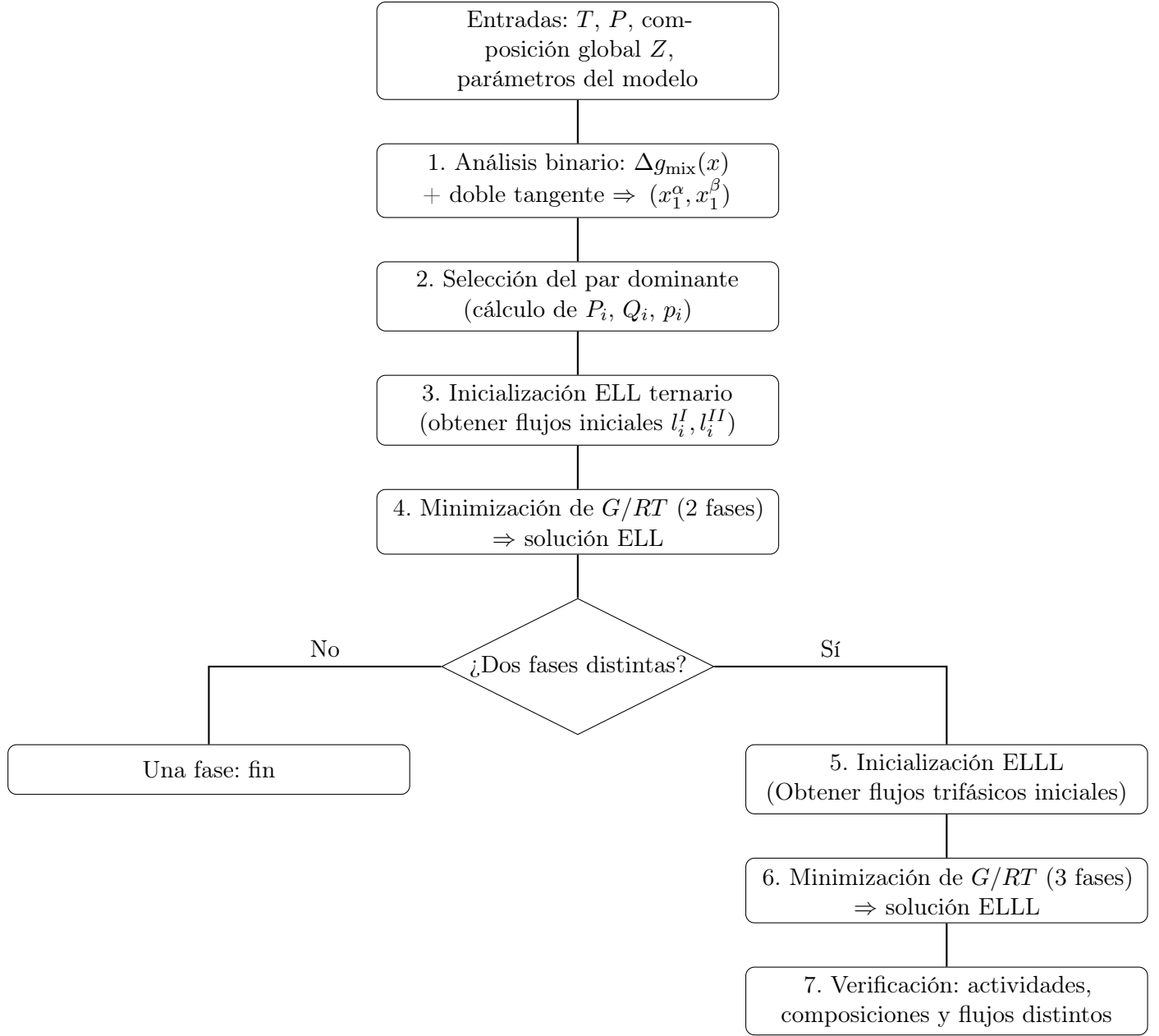


Figura 3.1: Diagrama de flujo de la metodología para calcular ELL y ELLL.

3.2. Miscibilidad líquido–líquido y estabilidad de fases binarias

El análisis de la miscibilidad mutua de cada par binario se realiza a partir de la energía libre de Gibbs de mezclado en forma adimensional. Siguiendo el planteamiento de Denes et al. (2006),

para una mezcla binaria se considera la función

$$\Delta g_{\text{mix}} = \frac{\Delta G_{\text{mix}}}{RT} = x_1 \ln(\gamma_1 x_1) + x_2 \ln(\gamma_2 x_2) \quad (3.1)$$

donde x_1 y x_2 son las fracciones molares de los componentes, con $x_1 + x_2 = 1$, y γ_1 y γ_2 son los coeficientes de actividad obtenidos a partir del modelo termodinámico utilizado. Al introducir $x_1 = x$ y $x_2 = 1 - x$, la función pasa a depender de una sola variable independiente:

$$\Delta g_{\text{mix}}(x) = x \ln(\gamma_1(x) x) + (1 - x) \ln(\gamma_2(x) (1 - x)) \quad (3.2)$$

La forma de $\Delta g_{\text{mix}}(x)$ permite caracterizar la estabilidad del sistema binario. Los puntos estacionarios se identifican resolviendo:

$$\frac{d \Delta g_{\text{mix}}}{dx} = 0 \quad \frac{d^2 \Delta g_{\text{mix}}}{dx^2} > 0$$

de modo que un único mínimo estable indica que la mezcla es completamente miscible en todo el intervalo de composición. En cambio, cuando la función presenta dos mínimos locales separados por un máximo, existe una región inestable y el sistema se clasifica como parcialmente miscible (Prausnitz et al., 1999; Denes et al., 2006).

Para los pares parcialmente miscibles, las composiciones de equilibrio de las dos fases líquidas se obtienen ajustando una doble tangente a la curva $\Delta g_{\text{mix}}(x)$. Los puntos de tangencia x_1^α y x_1^β se determinan imponiendo que la recta tangente tenga la misma pendiente en ambos puntos y sea común a la función:

$$\left. \frac{d \Delta g_{\text{mix}}}{dx_1} \right|_{x_1=x_1^\alpha} = \left. \frac{d \Delta g_{\text{mix}}}{dx_1} \right|_{x_1=x_1^\beta} = \frac{\Delta g_{\text{mix}}(x_1^\beta) - \Delta g_{\text{mix}}(x_1^\alpha)}{x_1^\beta - x_1^\alpha} \quad (3.3)$$

Este análisis de la función $\Delta g_{\text{mix}}(x)$ se aplica a cada par binario de la mezcla ternaria. Además de identificar si los componentes son totalmente o parcialmente miscibles, proporciona estimaciones iniciales para las composiciones de equilibrio (x_1^α, x_1^β) , que se emplean posteriormente en el algoritmo de minimización global de G/RT para el cálculo del equilibrio multifásico (Lucia et al., 2000; Stateva et al., 2000).

3.3. Selección del par dominante

Luego de identificar los pares parcialmente miscibles, se debe seleccionar el par dominante, que sirve como referencia principal para la generación de las condiciones iniciales del equilibrio

líquido - líquido ternario. Este paso modifica el método original de Lucia et al. (2000), ya que la selección no se basa únicamente en las fracciones molares globales de alimentación, sino que también incorpora información geométrica y de solubilidades mutuas.

Para una mezcla ternaria tipo III (donde los tres pares binarios son parcialmente miscibles), se utiliza un método geométrico en el diagrama ternario. Desde cada vértice que representa un componente puro se traza una recta que pasa por el punto de composición global Z de la mezcla. Se determinan las intersecciones de estas rectas con las curvas binarias, donde P_i corresponde a la intersección de estas rectas con la curva binaria asociada a dicho binario. y Q_i corresponde a la intersección de la recta con el lado opuesto del triángulo. Se calcula para cada componente la magnitud

$$p_i = \frac{ZQ_i}{P_iQ_i}$$

donde los segmentos ZQ_i y P_iQ_i se interpretan como distancias en el interior del diagrama de fases. Los dos componentes que presentan los mayores valores de p_i se seleccionan como par dominante, por ser los que controlan en mayor medida la separación de fases en la región considerada. Este procedimiento es coherente con el criterio propuesto por Denes et al. (2006) para sistemas tipo III.

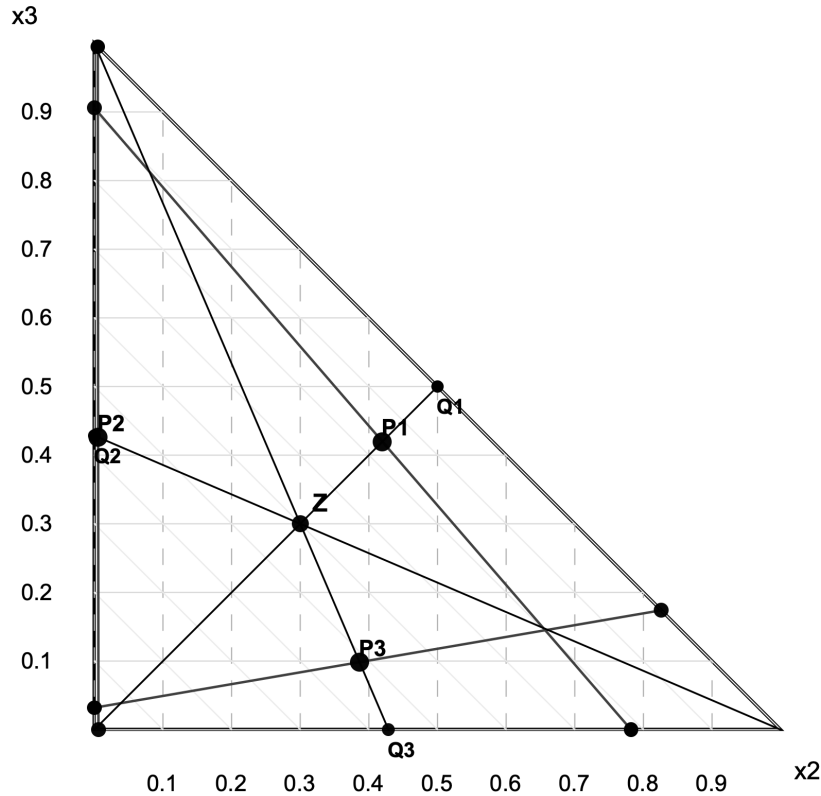


Figura 3.2: Esquema geométrico para la selección del par dominante en un sistema ternario.

3.4. Estimación de la composición bifásica

En el tercer paso se generan los valores iniciales para el cálculo del equilibrio líquido-líquido (ELL) ternario. El punto de partida es una mezcla hipotética que contiene únicamente los dos componentes dominantes, con cantidades de alimentación f_{dom1} y f_{dom2} . Usando las composiciones de equilibrio binario de este par, obtenidas en la Sección 3.2, y la composición global z_{dom1} , se determina la relación de fases $\eta = L^I/F$, donde F es el flujo total de alimentación y $L^I = \sum_{i=1}^n l_i^I$ es el flujo total de la fase I.

Con la relación de fases se calculan los flujos molares iniciales de los componentes dominantes en cada una de las dos fases líquidas, l_{dom1}^I , l_{dom2}^I , l_{dom1}^{II} y l_{dom2}^{II} . A continuación, se incorporan los componentes restantes no dominantes distribuyéndolos entre las dos fases. En este punto se introduce una modificación importante respecto al algoritmo original: en lugar de emplear solubilidades relativas, se utilizan constantes de equilibrio K_i .

3.5. Cálculo del equilibrio líquido–líquido ternario

Determinados los flujos molares iniciales de todos los componentes en las dos fases, se realiza el primer cálculo del equilibrio líquido–líquido ternario. Este cálculo consiste en una minimización restringida de la energía libre de Gibbs adimensional (G/RT), utilizando como variables los flujos l_i^I y l_i^{II} .

Las condiciones que debe satisfacer la solución son:

- Positividad de los flujos molares:

$$l_i^{(k)} > 0 \quad \forall i = 1, \dots, n, \quad k = I, II.$$

- Cumplimiento de los balances de materia globales:

$$l_i^I + l_i^{II} = f_i \quad \forall i = 1, \dots, n.$$

En el óptimo, las condiciones de primer orden del problema son equivalentes a la igualdad de actividades entre fases para cada componente, de acuerdo con el criterio termodinámico de equilibrio.

$$(x_i \gamma_i)^\alpha \approx (x_i \gamma_i)^\beta$$

Si la solución de la minimización colapsa a un caso trivial, es decir, si una de las fracciones de fase es nula ($L^I = 0$ o $L^{II} = 0$) o si las composiciones de ambas fases resultan idénticas, se concluye que el sistema forma una única fase líquida en las condiciones consideradas y el cálculo termina. Si, en cambio, se obtienen dos fases con composiciones diferentes, estas se utilizan como base para la estimación de los flujos trifásicos.

3.6. Estimación de flujos trifásicos

Este paso genera los valores iniciales para el cálculo del equilibrio líquido–líquido–líquido. Se toman las dos fases distintas l^I y l^{II} obtenidas en la Sección 3.5 y cada una de estas fases se trata como una nueva alimentación. A partir de cada fase se repite el procedimiento descrito en la Sección 3.4, obteniéndose dos fases nuevas por cada una de las fases originales. Esto da lugar a cuatro fases candidatas: $l^{I,1}$, $l^{I,2}$, $l^{II,1}$ y $l^{II,2}$.

En esta etapa se introduce otra modificación respecto al algoritmo de Lucia et al. (2000): el par de componentes dominantes se determina de forma independiente para la fase l^I y para la

fase l^{II} antes de efectuar la descomposición, lo que permite capturar mejor las diferencias de composición entre ambas regiones del diagrama ternario.

Luego, el algoritmo compara las composiciones de las cuatro fases candidatas y selecciona el par de fases (una proveniente de la división de l^I y otra de l^{II}) cuyas composiciones sean las más similares, estas dos fases se fusionan para formar una única fase intermedia. El resultado final son tres fases distintas: las dos fases restantes de la doble descomposición y la nueva fase unida. Estas tres fases se emplean como valores iniciales para el cálculo del equilibrio líquido-líquido-líquido.

3.7. Equilibrio líquido-líquido-líquido

El último paso de la metodología consiste en resolver el equilibrio líquido-líquido-líquido utilizando como condiciones iniciales las tres fases generadas en la Sección 3.6. El objetivo es determinar, para una composición global de alimentación $Z = (Z_1, \dots, Z_n)$, las fracciones de fase y las composiciones de cada una de las tres fases líquidas en equilibrio.

Al igual que en el caso bifásico, el problema se formula como una minimización restringida de la energía libre de Gibbs reducida G/RT . Las variables de decisión son los flujos molares de cada componente en cada fase líquida,

$$l_i^{(k)}, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad k = I, II, III$$

La función objetivo se evalúa a partir de la expresión general de G/RT introducida en el Anexo B3, utilizando los coeficientes de actividad $\gamma_i^{(k)}$ calculados con los modelos NRTL o UNIFAC, según corresponda.

La minimización se plantea entonces como:

$$\begin{aligned} & \min_{\{l_i^{(k)}\}} \left(\frac{G}{RT} \right) \\ \text{sujeto a: } & \sum_{k=1}^3 l_i^{(k)} = f_i \quad \forall i = 1, \dots, n, \\ & l_i^{(k)} > 0 \quad \forall i = 1, \dots, n, \quad k = 1, 2, 3, \end{aligned} \tag{3.4}$$

de modo que los balances de materia se satisfacen exactamente y todos los flujos molares permanecen en el dominio físicamente admisible. Las condiciones de primer orden de este problema son equivalentes a la igualdad de potenciales químicos (o, de forma equivalente, de actividades) entre las tres fases para cada componente, de acuerdo con la formulación

termodinámica presentada en el Anexo B.1.

Desde el punto de vista numérico, el problema se resuelve mediante un algoritmo de optimización no lineal con restricciones, utilizando como punto inicial los flujos trifásicos construidos en la Sección 3.6. Esta elección de condiciones iniciales resulta fundamental para evitar atraparse en mínimos locales no físicos de la superficie G/RT , especialmente en sistemas tipo III, donde coexisten múltiples estados estacionarios (Lucia et al., 2000; Denes et al., 2006; Stateva et al., 2000). Durante la iteración, las fracciones de fase se obtienen como

$$L^{(k)} = \frac{1}{F} \sum_{i=1}^n l_i^{(k)} \quad k = 1, 2, 3$$

donde $F = \sum_{i=1}^n f_i$ es el flujo total de alimentación, y se busca que ninguna de ellas tienda a valores cercanos a cero.

Una vez alcanzada la convergencia, se verifican dos aspectos adicionales. En primer lugar, se comprueba que las tres fases obtenidas sean efectivamente distintas en composición, descartando soluciones numéricas en las que dos fases sean prácticamente idénticas (lo que correspondería a un equilibrio bifásico cercano a un punto crítico). En segundo lugar, se evalúa la igualdad de actividades entre fases para cada componente,

$$(x_i \gamma_i)^{(\alpha)} \approx (x_i \gamma_i)^{(\beta)} \approx (x_i \gamma_i)^{(\delta)}$$

como criterio de consistencia termodinámica del resultado, si estas condiciones se satisfacen dentro de una tolerancia numérica establecida, las composiciones $x_i^{(k)}$ y las fracciones de fase $L^{(k)}$ se aceptan como solución del equilibrio líquido-líquido-líquido para la composición global considerada.

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan y discuten los resultados del cálculo del equilibrio líquido-líquido binario (LLE) y de la predicción del equilibrio líquido-líquido-líquido (LLLE) mediante los modelos UNIFAC y NRTL, para dos sistemas ternarios representativos: (A) 1-hexanol (1) + nitrometano (2) + agua (3) y (B) etilenglicol (1) + 1-dodecanol (2) + nitrometano (3). Los cálculos se desarrollaron de acuerdo con la metodología descrita en el Capítulo 3 y se realizaron a presión atmosférica. En particular, el sistema (A) se evalúa a $294,15\text{ K}$, y el sistema (B) a $295,15\text{ K}$. Para los cálculos tipo flash se considera una alimentación $F = 100\text{ mol/s}$, con composición global Z ; no obstante, según el modelo y el sistema, esta composición se ajusta cuando es necesario, con el objetivo de predecir las tres fases en equilibrio.

4.1. Resultados con UNIFAC

4.1.1. Análisis binario de miscibilidad

En esta sección se analiza el desempeño del modelo UNIFAC en la predicción del equilibrio líquido-líquido (LLE) de los pares binarios que componen los sistemas ternarios estudiados. El objetivo es determinar hasta qué punto un modelo predictivo, parametrizado a partir de información molecular, es capaz de reproducir las composiciones de equilibrio sin ajustes específicos en sus parámetros.

Los parámetros estructurales R_k y Q_k , los números de grupo principal y los parámetros de interacción a_{mn} de UNIFAC fueron extraídos de Dortmund Data Bank (DDBST) (2025) para los subgrupos CH_3 , CH_2 , OH , H_2O y CH_3NO_2 . Estas tablas están contenidas en el Anexo A. Con estos parámetros se determina el equilibrio líquido-líquido mediante el método de tangente común sobre la curva $\Delta G_{\text{mix}}/RT$. Esta curva entrega los valores de x_1^α y x_1^β . Esto, es equivalente

a satisfacer la igualdad de potencial químico de cada componente en las dos fases de equilibrio. A continuación se muestran las curvas de energía libre de Gibbs de mezcla, obtenidas con UNIFAC para cada par binario que componen los sistemas ternarios A y B .

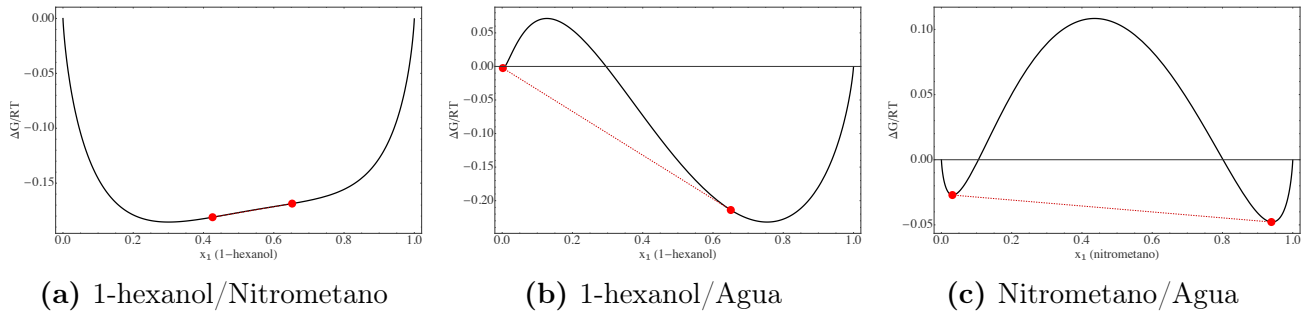


Figura 4.1: Variación de la energía libre de Gibbs de mezclado Δg_{mix} con respecto a la composición para el sistema (A) a $T = 294.15$ K (UNIFAC).

En particular, para el par 1-hexanol/nitrometano, se observa que la forma de la curva es poco consistente con el comportamiento esperado para un sistema parcialmente miscible. Esta figura no presenta dos mínimos bien marcados separados por un máximo central, identificando que el modelo UNIFAC no describe de buena forma la región bifásica para este binario, con esto, se espera que el sistema A en UNIFAC no se describa de manera representativa.

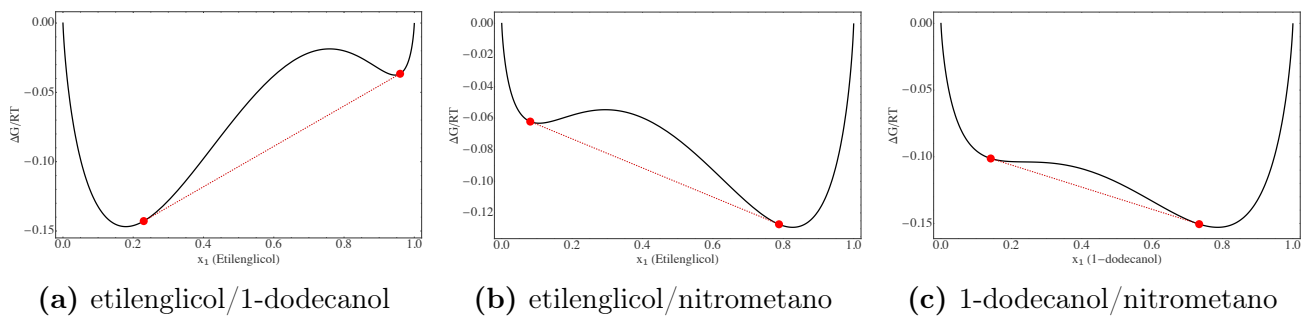


Figura 4.2: Variación de la energía libre de Gibbs de mezclado Δg_{mix} con respecto a la composición para el sistema (B) a $T = 295.15$ K (UNIFAC).

En la Tabla 4.1 se resumen las composiciones de equilibrio de cada par binario empleando UNIFAC.

Tabla 4.1: Composiciones del equilibrio líquido -líquido $(x_{1,\alpha}, x_{1,\beta})$ para cada par binario de los sistemas (A) y (B) .

Sistema	(1-2)		(1-3)		(2-3)	
	$x_{1,\alpha}$	$x_{1,\beta}$	$x_{1,\alpha}$	$x_{1,\beta}$	$x_{1,\alpha}$	$x_{1,\beta}$
A	0.425795	0.652281	0.001911	0.650655	0.031277	0.939189
B	0.229891	0.959539	0.080996	0.787774	0.141433	0.733618

4.1.2. Selección del par dominante

Una vez caracterizados los tres pares binarios, se procede a seleccionar el par dominante a través del método geométrico descrito en la Sección 3.3.

Las Figuras A2.1 y A2.2 ilustran este procedimiento para los sistemas A y B , mostrando el punto de alimentación Z , las curvas binarias predichas por UNIFAC y las rectas utilizadas para calcular los segmentos P_iQ_i y ZQ_i .

Los valores calculados de p_i se presentan en la Tabla 4.2, a partir del criterio geométrico propuesto por Denes et al. (2006), para ambos sistemas el par dominante es el par 1-2.

Tabla 4.2: Valores de p_i UNIFAC.

Parámetro	Sistema A	Sistema B
p_1	1.47606	2.46904
p_2	1.24205	3.46808
p_3	1.19671	1.26912

4.2. Estimación bifásica

4.2.1. Sistema A

Luego de determinar el par dominante, se procede a estimar las condiciones iniciales para el equilibrio líquido - líquido ternario.

Para un barrido completo de composición de alimentación, el modelo UNIFAC converge a una solución trivial para este sistema en particular, por lo que se finaliza el análisis.

Considerando los valores iniciales obtenidos para el par binario 1-hexanol + agua, se desprende que esta sobrestimación del equilibrio afecta significativamente la selección del par dominante, por lo que la estimación del par dominante es incorrecta.

Esto demuestra de manera contundente que la estimación de los valores iniciales es fundamental para el análisis posterior.

4.2.2. Sistema B

Para este sistema se considera una alimentación de $F = 100 \text{ mol/s}$ con composición global $Z = (0.40, 0.30, 0.30)$. El criterio geométrico identifica al par dominante 1-2, por lo que, la estimación bifásica inicial se construye sobre dicho par y el componente 3 se incorpora mediante un coeficiente de reparto inicial unitario, $K_3^{(0)} = 1$, de modo que $x_3^I = x_3^{II} = z_3$.

Se obtiene una fracción inicial de $\eta = 0.4681$ asociada a la fase I y $(1 - \eta) = 0.5319$ para la fase II. Las composiciones y fracciones iniciales usadas como punto de partida del cálculo del ELL ternario se resumen en la Tabla 4.3, y los flujos por componente en la Tabla 4.4.

Tabla 4.3: Estimación inicial de flujos totales y composiciones bifásicas, sistema B .

Fase	$L^{(k)}$	$L^{(k)}/F$	$x_1^{(k)}$	$x_2^{(k)}$	$x_3^{(k)}$
I	46.81	0.468	0.6717	0.0283	0.3000
II	53.19	0.532	0.1609	0.5391	0.3000

Tabla 4.4: Flujos molares iniciales para el cálculo LLE, sistema B

Fase	$l_1^{(k)}$	$l_2^{(k)}$	$l_3^{(k)}$
I	31.44	1.33	14.04
II	8.56	28.67	15.96

4.3. Equilibrio líquido-líquido ternario

4.3.1. Sistema B

A partir de las estimaciones iniciales obtenidas anteriormente, se resuelve el problema de minimización de G/RT para dos fases líquidas, bajo restricciones de balance de materia y no negatividad de los flujos l_i^k , utilizando el modelo UNIFAC, se obtuvo el valor de $G_{min} = -0.190845 \text{ mol/s}$.

El algoritmo converge a un equilibrio bifásico coherente con los siguientes resultados:

Tabla 4.5: Equilibrio líquido - líquido ternario sistema B

Fase	$L^{(k)}$	$L^{(k)}/F$	$x_1^{(k)}$	$x_2^{(k)}$	$x_3^{(k)}$
I	80.44	0.804	0.4545	0.3482	0.1974
II	19.56	0.196	0.1761	0.1019	0.7220

Los flujos molares por cada fase se presentan en la Tabla 4.6. La suma flujos reproduce la alimentación global de la mezcla. En términos de composición, la fase II se encuentra enriquecida en nitrometano, la fase I concentra los componentes 1 y 2.

Tabla 4.6: Flujos molares de equilibrio para el LLE ternario, sistema B

Fase	$l_1^{(k)}$	$l_2^{(k)}$	$l_3^{(k)}$
I	36.55	28.01	15.87
II	3.45	1.99	14.13

4.4. Estimación trifásica

4.4.1. Sistema B

Se construye una condición inicial trifásica a partir del equilibrio líquido - líquido obtenido anteriormente. Se conservaron como extremos dos fases iniciales x^I y x^{II} del LLE, y se define una tercera composición inicial x^{III} en la zona de la región rica en componente 3.

Las condiciones iniciales trifásicas se resumen en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7: Estimación inicial de tres fases líquidas para el cálculo LLLE, sistema B

Fase	$L^{(k)}$	$L^{(k)}/F$	$x_1^{(k)}$	$x_2^{(k)}$	$x_3^{(k)}$
I	40.00	0.40	0.4545	0.3482	0.1974
II	30.00	0.30	0.1761	0.1019	0.7220
III	30.00	0.30	0.1504	0.1324	0.7171

4.5. Equilibrio líquido - líquido - líquido (LLE)

4.5.1. Sistema *B*

A partir de las condiciones iniciales trifásicas Sección 4.4.1, se resuelve la minimización de G/RT considerando $m = 3$ fases líquidas, se obtiene el siguiente valor de $G_{min} = -0.211116 \text{ mol/s}$.

Tabla 4.8: Equilibrio LLE con UNIFAC, sistema *B*

Fase	$L^{(k)}$	$L^{(k)}/F$	$x_1^{(k)}$	$x_2^{(k)}$	$x_3^{(k)}$
I	21.75	0.217	0.9602	0.00733	0.03245
II	22.16	0.222	0.1281	0.1147	0.7571
III	56.10	0.561	0.2902	0.4866	0.2232

De la Tabla 4.8 se desprende que la fase I contiene la mayor cantidad del componente 1 (etilenglicol), la fase II, concentra alrededor del 75 %, mientras que la fase III presenta solo un 48 % de 1-dodecanol.

Tabla 4.9: Flujos molares de equilibrio, sistema *B*

Fase	$l_1^{(k)}$	$l_2^{(k)}$	$l_3^{(k)}$
I	20.88	0.16	0.71
II	2.84	2.54	16.77
III	16.28	27.30	12.52

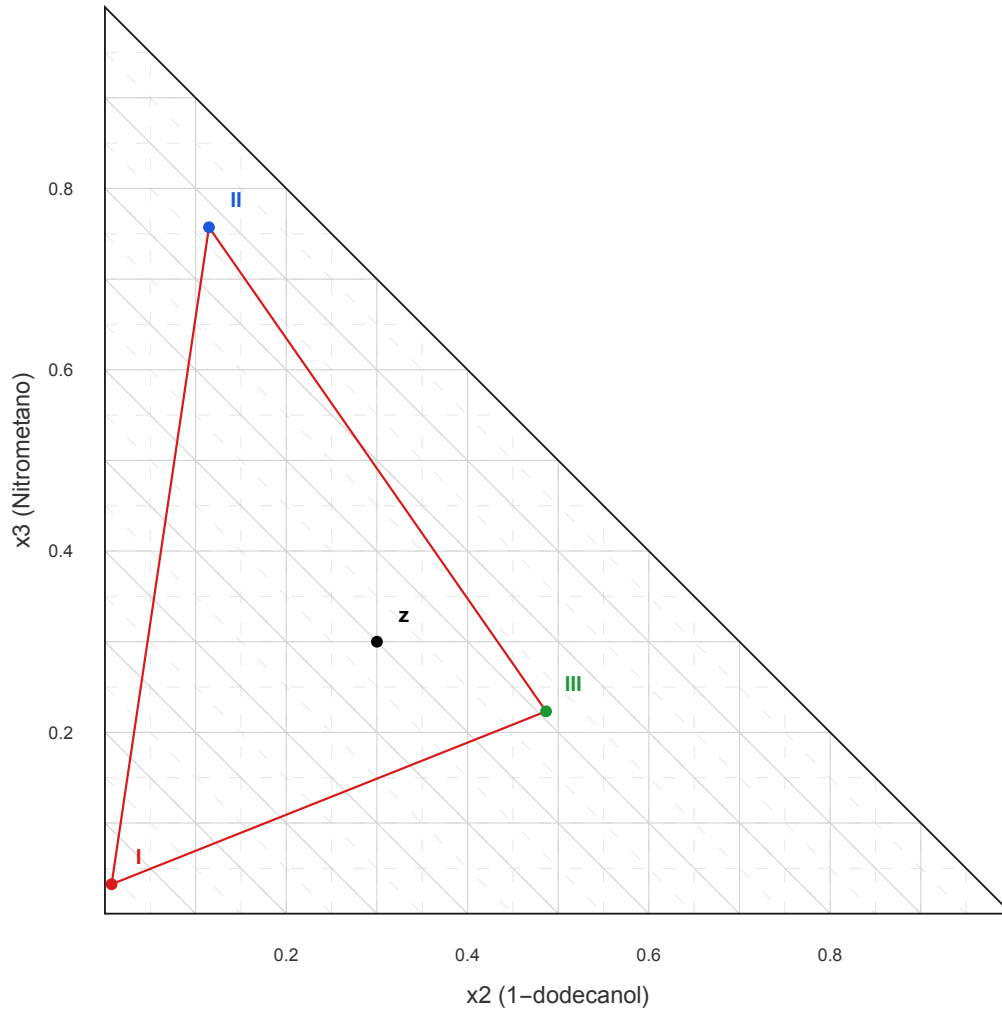


Figura 4.3: Diagrama ELLL sistema *B*

En la Figura 4.3 se presenta el diagrama ternario del sistema *B* en coordenadas rectangulares, donde x_2 corresponde a 1-dodecanol y x_3 a nitrometano.

Los vértices I, II y III representan las composiciones de las tres fases líquidas en equilibrio, predichas por UNIFAC, el punto *Z* representa la composición global.

La fase I es predominantemente rica en el componente 1 (etilenglicol), la fase II es rica en el componente 3 (nitrometano), y la fase III presenta la mayor fracción de 1-dodecanol.

El triángulo rojo corresponde al "Tie-triangle", al ubicarse *Z* al interior de este triángulo, la alimentación se separa en estas tres fases.

La Figura 4.4 muestra la superficie de energía libre adimensional $g(x_1, x_2) = \Delta G/RT$, junto con el plano tangente común obtenido a partir de las tres composiciones de equilibrio *I*, *II* y *III*. Se observa que la superficie presenta tres mínimos globales, asociados a las tres fases obtenidas. El

hecho de que un plano sea tangente en estos tres puntos, confirma la condición de coexistencia trifásica.

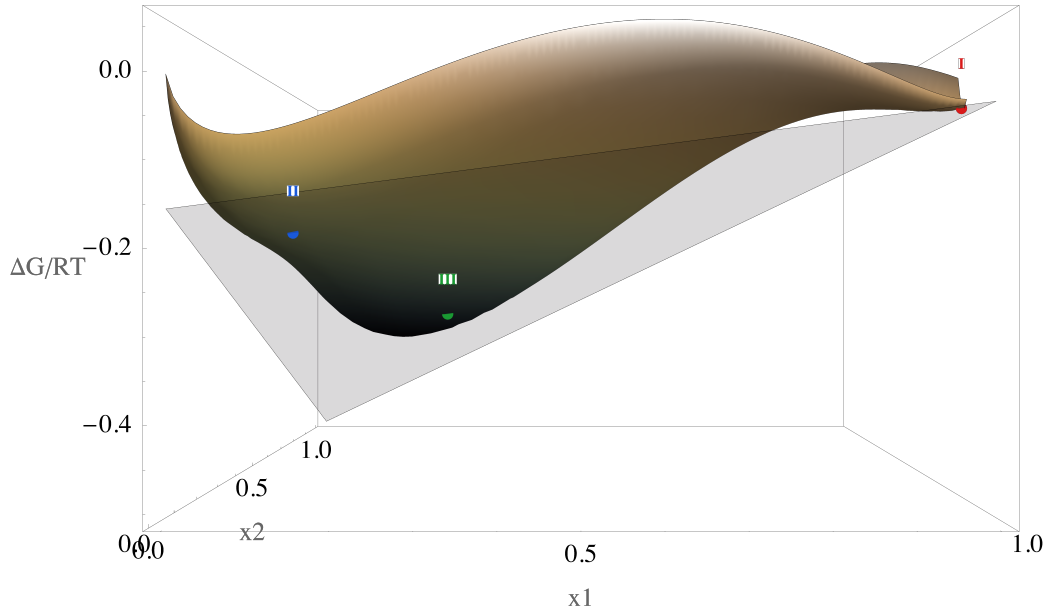


Figura 4.4: Superficie de $g(x_1, x_2)$ para el sistema B

4.6. Resultados con el modelo NRTL

Análogamente a lo realizado con el modelo UNIFAC, esta sección presenta los resultados obtenidos aplicando el modelo NRTL.

4.7. Análisis binario de miscibilidad con el modelo NRTL

Para el modelo NRTL se utilizaron parámetros ajustados de Marcilla et al. (2009). En la Tabla 4.10 se resumen los parámetros utilizados para los sistemas ternarios, junto con los factores de no aleatoriedad α_{ij} considerados en este análisis.

Tabla 4.10: Parámetros binarios del modelo NRTL.

Sistema	T [K]	A_{12}	A_{21}	A_{13}	A_{31}	A_{23}	A_{32}	α_{12}	α_{13}	α_{23}
A	294.15	164.79	985.64	-512.72	2827.5	449.19	700.40	0.21	0.13	0.23
B	295.15	258.44	1208.6	-308.81	1686.5	864.36	63.338	0.23	0.22	0.19

En las Figuras 4.5 y 4.6 se presenta la variación de Δg_{mix} en función de la fracción molar x para los tres pares binarios 1–2, 1–3 y 2–3 a $T = 294,15$ K y $T = 295.15$ K. En los tres casos

se observa la aparición de dos mínimos relativos separados por un máximo, lo que confirma que los tres pares presentan miscibilidad parcial. En cada gráfico se incluye además la recta tangente común a la curva $\Delta g_{\text{mix}}(x)$, la cual permite determinar en forma aproximada los límites de composición de las fases líquidas en equilibrio.

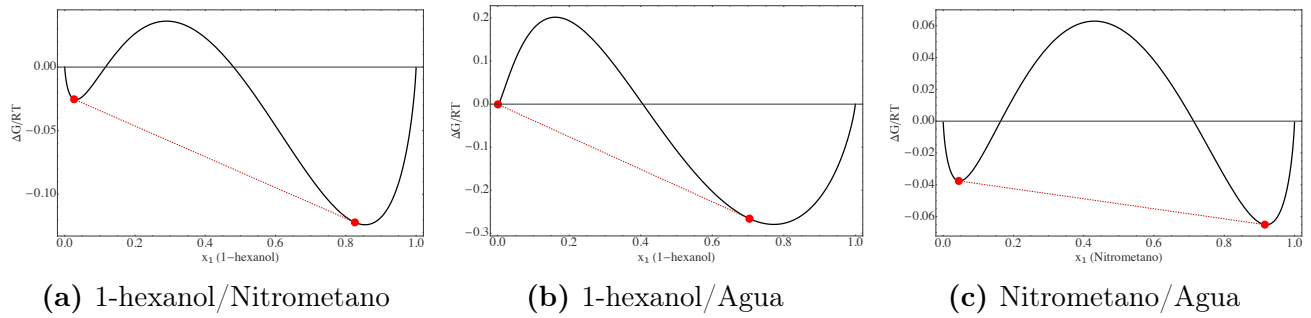


Figura 4.5: Variación de la energía libre de Gibbs de mezclado Δg_{mix} para los pares binarios del sistema (A) a $T = 294,15$ K (NRTL).

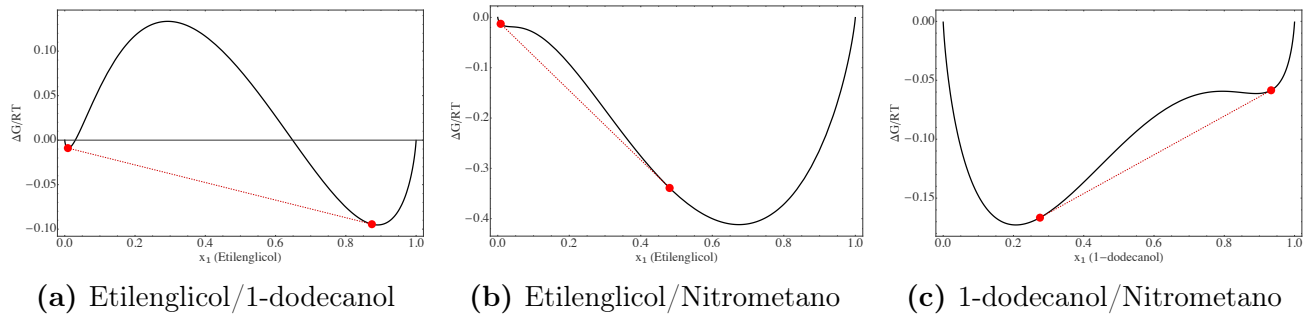


Figura 4.6: Variación de la energía libre de Gibbs de mezclado Δg_{mix} para los pares binarios del sistema (B) a $T = 295,15$ K (NRTL).

Los valores de las composiciones de tangencia x_1^α y x_1^β obtenidos a partir del método de la doble tangente se resumen en la Tabla 4.11. En cada caso, x_1^α y x_1^β corresponden a las fracciones molares del componente que se toma como referencia (x_1) en cada sistema binario, de acuerdo con la convención empleada en los cálculos.

Tabla 4.11: Valores iniciales de la minimización para los tres pares binarios.

Sistema	(1-2)		(1-3)		(2-3)	
	x_1^α	x_1^β	x_1^α	x_1^β	x_1^α	x_1^β
A	0.026589	0.825737	0.000419	0.703891	0.044317	0.915457
B	0.008864	0.874125	0.008201	0.480589	0.275416	0.933298

4.8. Equilibrio líquido-líquido binario

las fracciones molares x_1^α y x_1^β para cada sistema binario (1-2), (1-3) y (2-3) se determinaron mediante la minimización de la energía libre de Gibbs de mezcla $\Delta G/RT$, empleando el modelo NRTL. Los valores obtenidos, resumidos en la tabla 4.11, se utilizaron como estimaciones iniciales en el cálculo del equilibrio líquido-líquido binario. A partir de estas condiciones iniciales, se obtuvieron las composiciones de las mezclas binarias para el modelo NRTL mediante el enfoque $\gamma - \gamma$, en el Anexo A3.1 se presentan las ecuaciones utilizadas.

Tabla 4.12: Composiciones del equilibrio (x_1^α , x_1^β) para cada par binario.

Sistema	(1-2)		(1-3)		(2-3)	
	x_1^α	x_1^β	x_1^α	x_1^β	x_1^α	x_1^β
<i>A</i>	0.0317652	0.785155	0.000076	0.691465	0.062262	0.937738
<i>B</i>	0.011583	0.76801	0.004409	0.836702	0.35799	0.96408

En conjunto, los resultados confirman que los dos sistemas estudiados (*A* y *B*) presentan miscibilidad parcial a 294,15 K y 295,15 K respectivamente, con ventanas de inestabilidad amplias y composiciones de equilibrio muy enriquecidas en uno de los componentes en cada fase. Esta estructura binaria es coherente con el comportamiento tipo III y justifica la selección de un par dominante en el algoritmo de equilibrio trifásico.

4.9. Selección del par dominante

Una vez caracterizados los tres pares binarios, se procede a seleccionar el par dominante a través del método geométrico descrito en la Sección 3.3.

Las Figuras A3.1 y A3.2 ilustran este procedimiento para los sistemas *A* y *B*, mostrando el punto de alimentación *Z*, las curvas binarias NRTL y las rectas utilizadas para calcular los segmentos P_iQ_i y ZQ_i .

Los valores calculados de p_i se presentan en la Tabla 4.13. Para el sistema *A*, a partir del criterio geométrico propuesto por Denes et al. (2006), el par dominante es el par 1-2, mientras que para el sistema *B* el par dominante es el 1-3.

Tabla 4.13: Valores de p_i NRTL.

Parámetro	Sistema A	Sistema B
p_1	24.728	22.4586
p_2	2.312	1.59796
p_3	1.358	3.94186

4.10. Estimación bifásica

4.10.1. Sistema A

A partir de los resultados binarios y de la selección del par dominante (1-hexanol (1) + nitrometano (2)), se procede a estimar las condiciones iniciales para el equilibrio líquido-líquido (LLE) ternario, siguiendo el esquema descrito en la metodología de Denes et al. (2006).

Se considera una alimentación total de $F = 100$ mol/s, con composición global $Z = (z_1, z_2, z_3) = (0.40, 0.30, 0.30)$, situada dentro de la región trifásica del sistema tipo III (Marcilla et al., 2009). En una primera etapa, se construye una alimentación hipotética formada solo por el par dominante (componentes 1 y 2). Este procedimiento entrega un reparto inicial de fases $\eta = 0,68$ para la fase I (rica en 1-hexanol) y $1 - \eta = 0,32$ para la fase II (rica en nitrometano).

En una segunda etapa, se reincorpora el agua (componente 3) distribuyéndola inicialmente entre ambas fases con un coeficiente de reparto unitario ($K_3 = 1$), de modo que $x_3^I = x_3^{II} = z_3$. Con este supuesto se obtuvieron los flujos molares iniciales $l^{I,0}$ y $l^{II,0}$, y las correspondientes composiciones de fase mostradas en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14: Estimación inicial de flujos totales y composiciones bifásicas.

Fase	$L^{(k)}$	$L^{(k)}/F$	$x_1^{(k)}$	$x_2^{(k)}$	$x_3^{(k)}$
I (rica en 1)	67.97	0.68	0.578	0.122	0.300
II (rica en 2)	32.03	0.32	0.022	0.678	0.300

Los valores resultantes se presentan en la Tabla 4.15. La suma de los flujos de cada componente en ambas fases reproduce, dentro de la precisión numérica, la alimentación global $(F_1, F_2, F_3) \approx (40, 30, 30)$ mol/s. Se observa que, ya en esta etapa inicial, la mayor parte del 1-hexanol se sitúa en la fase I, mientras que el nitrometano se concentra en la fase II, en tanto que el agua se distribuye aproximadamente de forma uniforme debido al supuesto $K_3 = 1$.

Estos valores se utilizan como condición inicial en la minimización numérica de G/RT para el caso bifásico, descrita en el Capítulo 3. El objetivo de este paso es alejar el algoritmo de soluciones triviales y posicionar las composiciones iniciales dentro de un rango oportuno.

Tabla 4.15: Flujos molares iniciales para el cálculo LLE

Fase	$l_1^{(k)}$	$l_2^{(k)}$	$l_3^{(k)}$
I (rica en 1)	39.29	8.29	20.39
II (rica en 2)	0.70	21.72	9.61

4.10.2. Sistema B

Para este sistema, se considera una alimentación de $Z = (0.20, 0.50, 0.30)$. El criterio geométrico identifica como par dominante al binario 1-3; en consecuencia, la estimación bifásica se construye sobre dicho par y el componente 2 se incorpora mediante un coeficiente de reparto inicial $K_2^{(0)} = 1$. La fracción inicial asociada al reparto sobre el par dominante fue $\eta = 0.4753$. Las condiciones iniciales empleadas en la minimización bifásica se resumen en la Tabla 4.16 y los flujos en la Tabla 4.17.

Tabla 4.16: Estimación inicial de flujos totales y composiciones bifásicas sistema B

Fase	$L^{(k)}$	$L^{(k)}/F$	$x_1^{(k)}$	$x_2^{(k)}$	$x_3^{(k)}$
I	37.96	0.380	0.5238	0.3740	0.1022
II	62.04	0.620	0.0019	0.5771	0.4210

Tabla 4.17: Flujos molares iniciales para el cálculo LLE, sistema *B*

Fase	$l_1^{(k)}$	$l_2^{(k)}$	$l_3^{(k)}$
I	19.8843	14.1976	3.8808
II	0.1157	35.8024	26.1192

4.11. Equilibrio líquido–líquido ternario

4.11.1. Sistema *A*

Con las estimaciones de la Tabla 4.14 se resuelve el problema de minimización de G/RT para dos fases líquidas. La minimización se realiza con el modelo NRTL y los parámetros binarios de la Tabla 4.10, a $T = 294,15$ K.

Se obtiene un valor de $G_{min} = -0.229032$ mol/s.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.18.

Tabla 4.18: Equilibrio líquido–líquido ternario.

Fase	$L^{(k)}$	$L^{(k)}/F$	$x_1^{(k)}$	$x_2^{(k)}$	$x_3^{(k)}$
I (rica en 1-hexanol)	74.79	0.75	0.527	0.125	0.348
II (rica en nitrometano)	25.21	0.25	0.024	0.819	0.157

A partir de estos valores, los flujos molares por componente en cada fase resultan:

$$l_i^{(k)} = L^{(k)} x_i^{(k)}, \quad i = 1, 2, 3, \quad k = \text{I, II},$$

los cuales se muestran en la Tabla 4.19. En este caso, las sumas $l_1^{\text{I}} + l_1^{\text{II}} \approx 40$, $l_2^{\text{I}} + l_2^{\text{II}} \approx 30$ y $l_3^{\text{I}} + l_3^{\text{II}} \approx 30$ reproducen con buena precisión la alimentación global, confirmando el criterio de balance de materia.

Tabla 4.19: Flujos molares de equilibrio $l_i^{(k)}$ para el LLE ternario.

Fase	$l_1^{(k)}$	$l_2^{(k)}$	$l_3^{(k)}$
I (rica en 1-hexanol)	39.41	9.35	26.03
II (rica en nitrometano)	0.61	20.65	3.96

La fase I se encuentra enriquecida en 1-hexanol, mientras que la fase II es rica en nitrometano y contiene una proporción significativamente menor de agua.

4.11.2. sistema B

Con las estimaciones de la Tabla 4.16 se resuelve el problema de minimización de G/RT para dos fases líquidas. La minimización se realiza con el modelo NRTL a $T = 295,15$ K.

Se obtiene un valor de $G_{min} = -0.241041 \text{ mol/s}$.

Estos resultados se resumen en la Tabla 4.20.

Tabla 4.20: Equilibrio líquido-líquido ternario para el sistema B .

Fase	$L^{(k)}$	$L^{(k)}/F$	$x_1^{(k)}$	$x_2^{(k)}$	$x_3^{(k)}$
I	55.97	0.56	0.3513	0.1770	0.4717
II	44.03	0.44	0.00770	0.9106	0.08175

A partir de estos valores, los flujos molares por componente en cada fase se recogen en la Tabla 4.21.

Tabla 4.21: Flujos molares de equilibrio $l_i^{(k)}$ para el LLE ternario sistema B

Fase	$l_1^{(k)}$	$l_2^{(k)}$	$l_3^{(k)}$
I	19.6612	9.9096	26.4008
II	0.3388	40.0904	3.5992

La fase I se encuentra enriquecida en el componente 1 (etilenglicol) y el componente 3 (nitrometano), mientras que la fase II es rica en el componente 2 (1-dodecanol).

4.12. Estimación trifásica

4.12.1. Sistema A

El siguiente paso consiste en generar estimaciones iniciales para un posible equilibrio líquido-líquido-líquido (LLLE).

En primer lugar, se tomaron las composiciones de las dos fases del LLE ternario, x^I y x^{II} , como extremos del segmento de enlace en el diagrama ternario. A continuación, se define una

composición intermedia x^{III} situada entre ambas, obtenida como combinación lineal de x^I y x^{II} . La composición resultante, $x^{III} = (0.443, 0.241, 0.316)$, se encuentra en la región intermedia del diagrama ternario entre las fases rica en 1-hexanol y rica en nitrometano.

Con estas fracciones y las composiciones de fase se obtuvieron los flujos molares iniciales, que se resumen en la Tabla 4.22.

Tabla 4.22: Estimación inicial de tres fases líquidas para el cálculo LLLE.

Fase	$L^{(k)}$	$L^{(k)}/F$	$x_1^{(k)}$	$x_2^{(k)}$	$x_3^{(k)}$
I	40.00	0.40	0.527	0.125	0.348
II	30.00	0.30	0.024	0.819	0.157
III	30.00	0.30	0.443	0.241	0.316

4.12.2. Sistema B

Siguiendo el mismo criterio, se genera una tercera fase a partir de las dos fases obtenidas en el LLE ternario.

Estas condiciones se utilizaron exclusivamente como punto de partida numérico para la minimización de G/RT con $m = 3$ fases.

Los valores se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 4.23: Estimación inicial de tres fases líquidas para el cálculo LLLE.

Fase	$L^{(k)}$	$L^{(k)}/F$	$x_1^{(k)}$	$x_2^{(k)}$	$x_3^{(k)}$
I	20.00	0.20	0.351	0.177	0.472
II	50.00	0.50	0.008	0.911	0.082
III	30.00	0.30	0.294	0.299	0.407

4.13. Equilibrio líquido–líquido–líquido (LLLE)

A partir de las condiciones iniciales trifásicas Sección 4.12, se resuelve la minimización de G/RT considerando $m = 3$ fases líquidas. Se obtiene un valor de $G_{min} = -24.1286 \text{ mol/s}$

4.13.1. Sistema A

Para $Z = (0.40, 0.30, 0.30)$ a $T = 294.15 \text{ K}$, el algoritmo converge a tres fases con composiciones y fracciones de fase resumidas en la Tabla 4.24. La fase I es rica en agua, la fase II es rica en

nitrometano y la fase III es rica en 1-hexanol.

Tabla 4.24: Equilibrio LLE con NRTL

Fase	$L^{(k)}$	$L^{(k)}/F$	$x_1^{(k)}$	$x_2^{(k)}$	$x_3^{(k)}$
I (rica en 3)	10.52	0.105	0.0006	0.0433	0.9560
II (rica en 2)	23.85	0.238	0.0237	0.8819	0.0944
III (rica en 1)	65.63	0.656	0.6007	0.1297	0.2696

Tabla 4.25: Flujos molares de equilibrio $l_i^{(k)}$ para el LLE sistema A

Fase	$l_1^{(k)}$	$l_2^{(k)}$	$l_3^{(k)}$
I	0.01	0.46	10.06
II	0.57	21.03	2.25
III	39.42	8.51	17.69

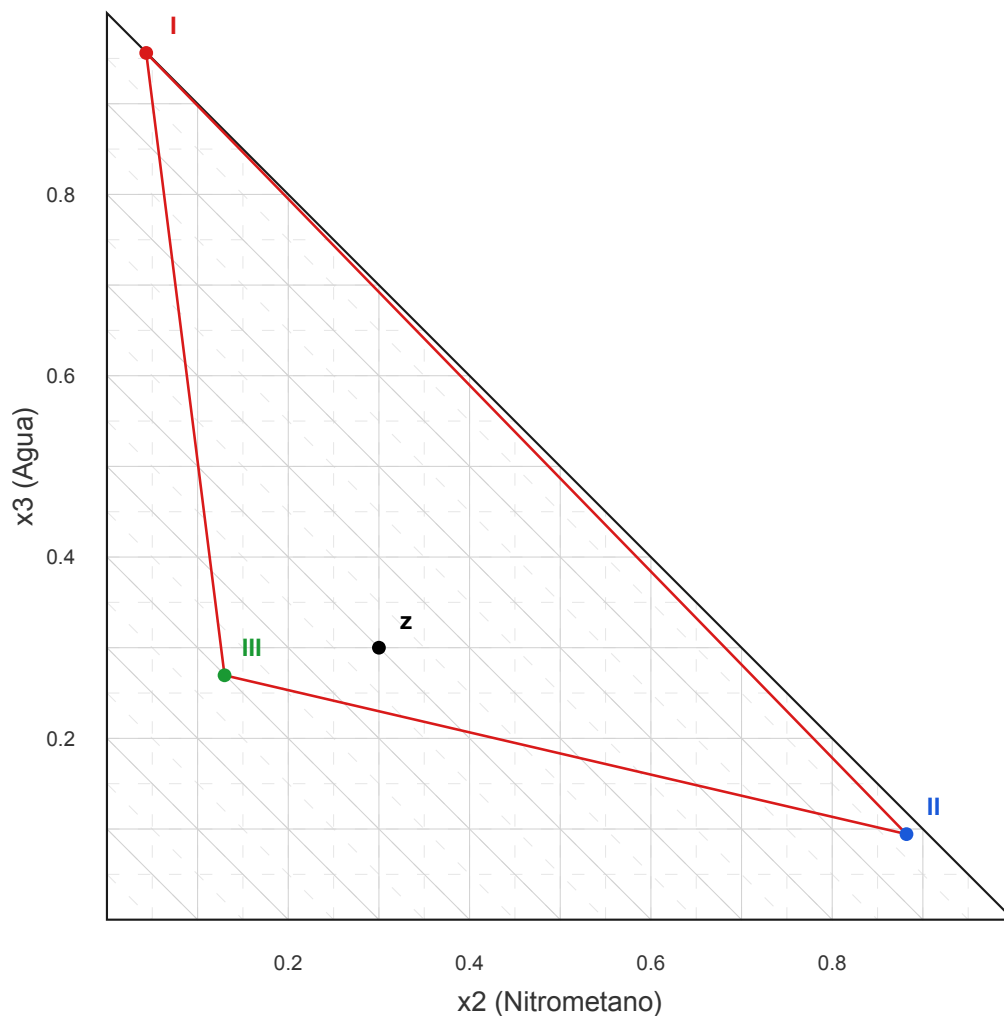


Figura 4.7: Diagrama ELLL sistema A

En la Figura 4.7 se presenta el diagrama ternario del sistema A en coordenadas rectangulares, donde x_2 corresponde a nitrometano y x_3 a agua.

Los vértices I, II y III representan las composiciones de las tres fases líquidas en equilibrio, obtenidas mediante el modelo NRTL, el punto Z representa la composición global.

La fase I es predominantemente rica en agua, la fase II es rica en el componente 2 (nitrometano), y la fase III presenta mayor composición de 1-hexanol.

El triángulo rojo corresponde al "Tie-triangle", al ubicarse Z al interior de este triángulo, la alimentación se separa en tres fases.

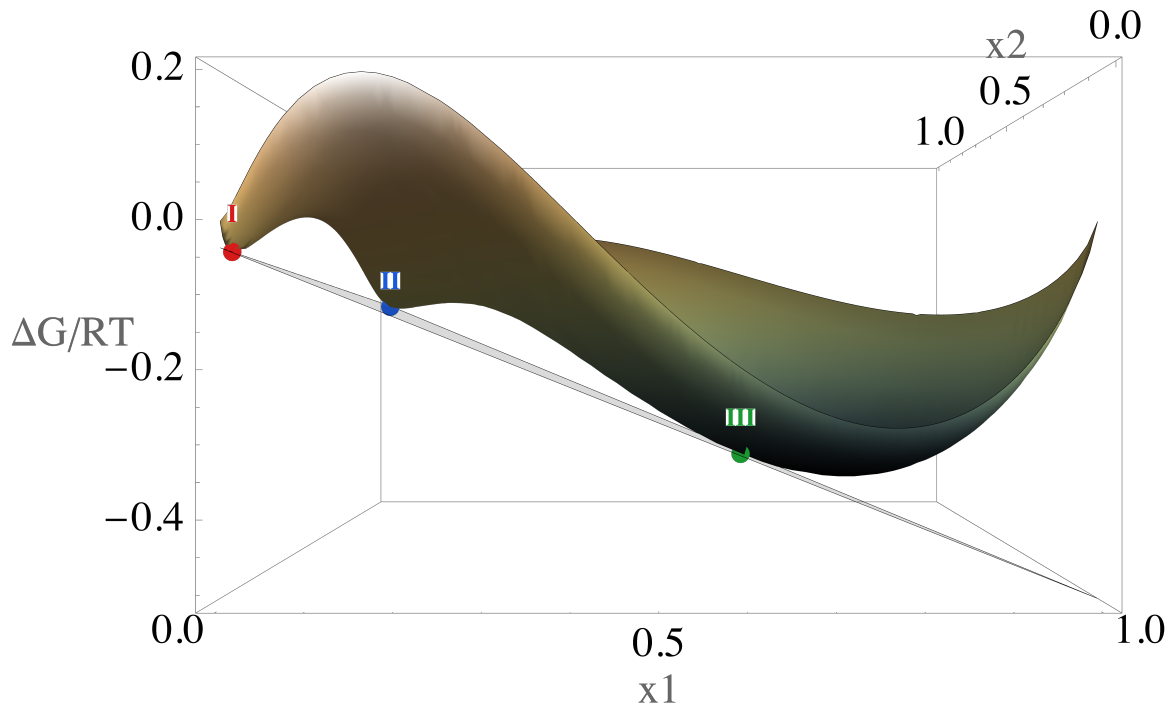


Figura 4.8: Superficie de $g(x_1, x_2)$ para el sistema A

La Figura 4.8 muestra la superficie de energía libre adimensional $g(x_1, x_2) = \Delta G/RT$, junto con el plano tangente común obtenido a partir de las tres composiciones de equilibrio *I*, *II* y *III*. Se observa que la superficie presenta tres mínimos locales, asociados a las tres fases obtenidas.

4.13.2. Sistema B

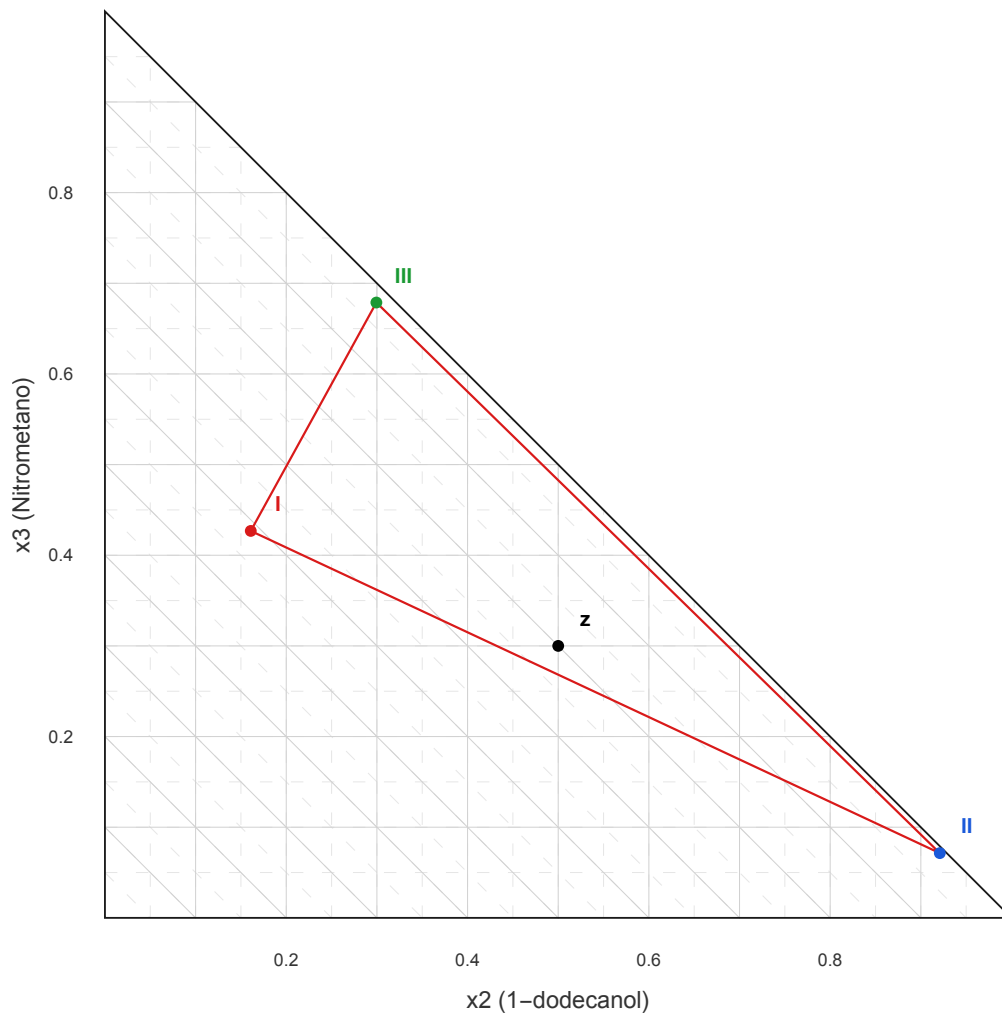
Para $Z = (0.20, 0.50, 0.30)$ a $T = 295.15$ K, se obtuvo el equilibrio trifásico mostrado en la Tabla 4.26 y un valor de $G_{min} = -24.2889$ mol/s. La fase I se encuentra enriquecida en (1,3), la fase II es rica en el componente 2, y la fase III se enriquece en el componente 3. El balance global se reproduce con alta precisión (Tabla 4.27), cumpliéndose $\sum_k l_1^{(k)} \approx 20$, $\sum_k l_2^{(k)} \approx 50$ y $\sum_k l_3^{(k)} \approx 30$.

Tabla 4.26: Equilibrio LLE

Fase	$L^{(k)}$	$L^{(k)}/F$	$x_1^{(k)}$	$x_2^{(k)}$	$x_3^{(k)}$
I	47.18	0.472	0.4123	0.1609	0.4268
II	42.79	0.428	0.007664	0.9209	0.07141
III	10.03	0.100	0.02182	0.2994	0.6788

Tabla 4.27: Flujos molares de equilibrio $l_i^{(k)}$ para el LLLE sistema B

Fase	$l_1^{(k)}$	$l_2^{(k)}$	$l_3^{(k)}$
I	19.4533	7.5899	20.1387
II	0.3279	39.4080	3.0557
III	0.2188	3.0021	6.8056

**Figura 4.9:** Diagrama ELLL sistema B

En la Figura 4.9 se presenta el diagrama ternario del sistema B en coordenadas rectangulares, donde x_2 corresponde a 1-dodecanol y x_3 a nitrometano.

Los vértices I, II y III representan las composiciones de las tres fases líquidas en equilibrio, obtenidas mediante NRTL, el punto Z representa la composición global.

La fase I se distribuye entre etilenglicol y nitrometano, la fase II es rica en el componente 2 (1-dodecanol), y la fase III presenta la mayor fracción de nitrometano.

El triángulo rojo corresponde al "Tie-triangle", al ubicarse Z al interior de este triángulo, la alimentación se separa en tres fases.

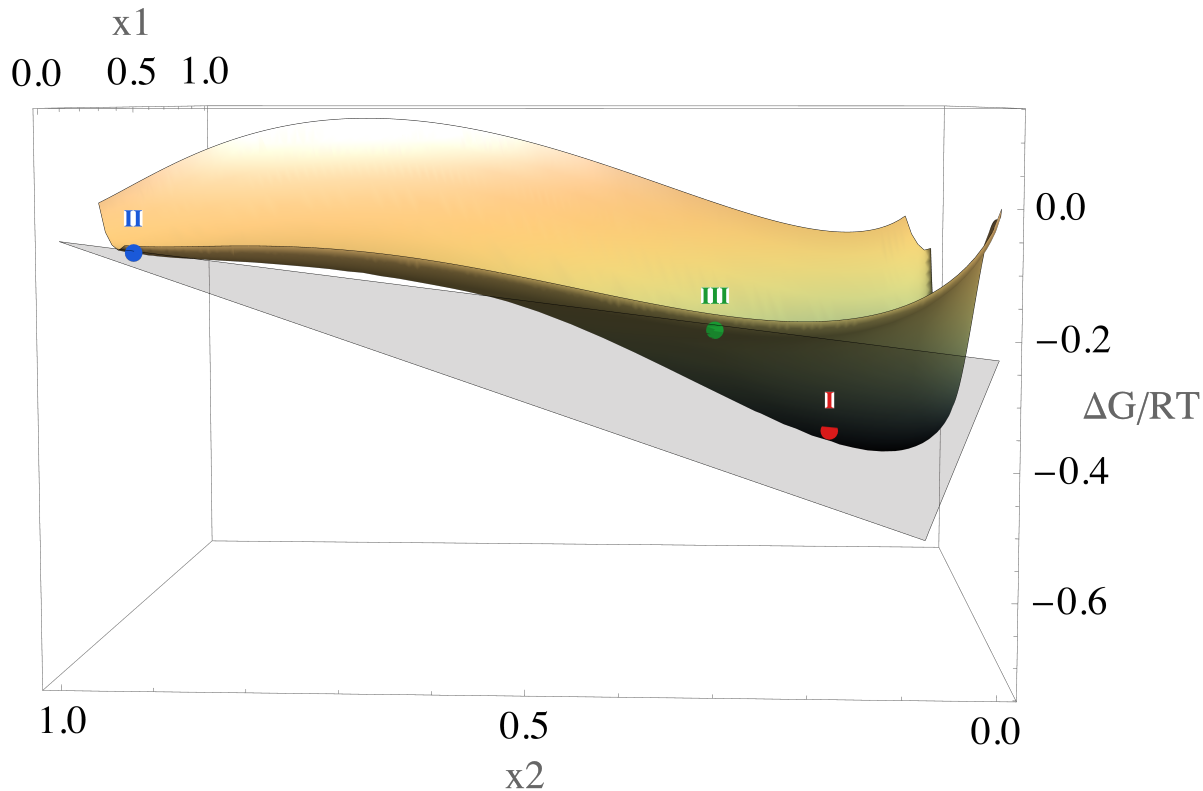


Figura 4.10: Superficie de $g(x_1, x_2)$ para el sistema B

Análogamente, la Figura 4.10 muestra la superficie de energía libre adimensional $g(x_1, x_2) = \Delta G/RT$, junto con el plano tangente común obtenido a partir de las tres composiciones de equilibrio I , II y III . Se observa que la superficie presenta tres mínimos locales, asociados a las tres fases obtenidas.

Capítulo 5

Conclusiones

Este trabajo implementa una metodología de cálculo para predecir el equilibrio líquido-líquido (LLE) y líquido-líquido-líquido (LLLE) en sistemas ternarios tipo III, integrando el análisis de estabilidad con la resolución del equilibrio como un problema de minimización de la energía libre de Gibbs adimensional, bajo restricciones de balance de materia y no negatividad de flujos. El aporte principal es disponer de una metodología reproducible, que se pueda aplicar a diversos sistemas, que conecta el análisis binario de miscibilidad con el cálculo bifásico y trifásico.

Se compara un modelo correlativo (NRTL) y uno predictivo (UNIFAC). En general, se observa que la estabilidad del cálculo multifásico y la coherencia geométrica depende en gran medida de que el modelo reproduzca correctamente el comportamiento del sistema a nivel binario. En los casos evaluados, NRTL entrega soluciones consistentes y estables para ambos sistemas, logrando describir la partición de componentes en dos y tres fases con valores coherentes y físicamente interpretables. En particular, cuando se obtiene LLLE, la separación en tres fases se asocia a una partición marcada y con coherencia geométrica: tres composiciones de equilibrio que delimitan una región trifásica, dentro de la cual una alimentación Z se separa en tres líquidos con composiciones definidas.

Por su parte, el modelo UNIFAC se presenta más sensible a la descripción binaria. En el sistema A , la representación de miscibilidad del par 1-hexanol/nitrometano no fue suficiente para una predicción trifásica, el cálculo converge a una solución trivial (fases idénticas), limitando el estudio de ese sistema. Sin embargo, para el sistema B UNIFAC alcanza a generar un ELLL, confirmando que el esquema numérico es funcional y que la principal restricción proviene de obtener datos binarios representativos.

Adicionalmente, en el sistema B se observa que las composiciones de equilibrio predichas por NRTL y UNIFAC difieren de forma marcada, aún cuando el marco metodológico es el mismo.

Esto no se atribuye al procedimiento, sino mas bien a las diferencias inherentes de los modelos termodinámicos.

Una limitación práctica del estudio fue la disponibilidad de información experimental binaria completa y consistente a las mismas temperaturas de análisis. En particular, en la base de datos DECHEMA no se encuentra un conjunto completo de datos para los pares binarios de los sistemas estudiados. Por esto, se adoptaron los parámetros NRTL reportados por Marcilla et al. (2009) para ambos sistemas. En consecuencia, los resultados NRTL deben interpretarse como una evaluación del desempeño de la metodología respecto a una parametrización publicada.

Finalmente, los resultados respaldan que el enfoque propuesto por Denes et al. (2006) constituye una herramienta general para estudiar ELLL, pero el desempeño está condicionado por la capacidad del modelo termodinámico y su capacidad de capturar interacciones específicas que dominan la separación de fases. Por ello, se propone (i) reforzar la validación cuantitativa con datos binarios y ternarios a temperatura consistente cuando estén disponibles, (ii) evaluar variantes predictivas como UNIFAC Dortmund para mejorar la calidad de las estimaciones binarias y, en consecuencia, la confiabilidad del cálculo ternario y trifásico, y (iii) explorar estrategias de inicialización más robustas para reducir la probabilidad de converger a soluciones triviales.

Bibliografía

- Denes, F., Lang, P., and Lang-Lazi, M. (2006). Liquid–liquid–liquid equilibrium calculations. *Chemical Engineering Research and Design*, 84(A3):877–890.
- Dortmund Data Bank (DDBST) (2025). Published parameters unifac: Parameters of the original unifac model. <https://www.ddbst.com/published-parameters-unifac.html>. Consultado el 14-12-2025.
- Fredenslund, A., Jones, R. L., and Prausnitz, J. M. (1975). Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, 21(6):1086–1099.
- Guo, M., Wang, S., Repke, J. U., and Wozny, G. (2004). A simultaneous method for two- and three-liquid-phase stability determination. *AIChE Journal*, 50(10):2571–2582.
- Lewis, G. N. (1923). *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*. The Chemical Catalog Company, New York. Accessed July 25, 2025.
- Lucia, A., Padmanabhan, L., and Venkataraman, S. (2000). Multiphase equilibrium flash calculations. *Computers and Chemical Engineering*, 24(11):2557–2569.
- Marcilla, A., Olaya, M., Serrano, M., Velasco, R., and Reyes-Labarta, J. (2009). Gibbs energy based procedure for the correlation of type 3 ternary systems including a three-liquid phase region. *Fluid Phase Equilibria*, 281(1):87–95.
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., and de Azevedo, E. G. (1999). *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 3rd edition.
- Renon, H. and Prausnitz, J. M. (1968). Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal*, 14(1):135–144.
- Smith, J. M., Van Ness, H. C., and Abbott, M. M. (2005). *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. McGraw-Hill, New York, 7th edition.
- Sørensen, J. M. and Arlt, W. (1980). *Liquid–Liquid Equilibrium Data Collection*, volume V of *DECHEMA Chemistry Data Series*. DECHEMA, Frankfurt am Main.
- Stateva, R. P., Cholakov, G. S., Galusko, A. A., and Wakeham, W. A. (2000). A powerful algorithm for liquid–liquid–liquid equilibria predictions and calculations. *Chemical Engineering Science*, 55(11):2121–2129.
- Voutsas, E., Magoulas, K., and Tassios, D. (2004). Universal mixing rule for cubic equations of state applicable to symmetric and asymmetric systems: Results with the peng–robinson equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(19):6238–6246.

Wong, D. S. H., Orbey, H., and Sandler, S. I. (1992). Equation of state mixing rule for nonideal mixtures using available activity coefficient model parameters and that allows extrapolation over large ranges of temperature and pressure. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31(8):2033–2039.

Apéndice A

Modelos de coeficientes de actividad

A1. Modelos de coeficientes de actividad

A1.1. Modelo UNIFAC

El modelo UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients) es un método de contribución de grupos que descompone el coeficiente de actividad de cada componente en una parte combinatorial y una parte residual (Fredenslund et al., 1975):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (\text{A.1})$$

Contribución combinatorial

La contribución combinatorial está asociada a efectos de tamaño y forma molecular. Para el componente i se expresa como

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} q_i \ln \left(\frac{\Theta_i}{\Phi_i} \right) + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j l_j \quad (\text{A.2})$$

donde z es el número de coordinación (Para este estudio $z = 10$) y

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^n r_j x_j} \quad \Theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^n q_j x_j} \quad (\text{A.3})$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{A.4})$$

Los parámetros de volumen r_i y superficie q_i de cada componente se obtienen a partir de la contribución de los grupos funcionales que lo componen:

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \quad (\text{A.5})$$

siendo $\nu_k^{(i)}$ el número de grupos k en la molécula i y R_k y Q_k los parámetros de volumen y superficie asignados a cada grupo.

Contribución residual

La contribución residual tiene en cuenta las interacciones energéticas entre grupos. Para el componente i se escribe en términos de los coeficientes de actividad de grupo:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k \nu_k^{(i)} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right), \quad (\text{A.6})$$

donde Γ_k es el coeficiente de actividad del grupo k en la mezcla real y $\Gamma_k^{(i)}$ el coeficiente de actividad del mismo grupo en una mezcla de referencia formada únicamente por el componente i .

El coeficiente de actividad de grupo Γ_k se calcula como

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right], \quad (\text{A.7})$$

con

$$\Theta_k = \frac{Q_k X_k}{\sum_m Q_m X_m}, \quad X_k = \frac{\sum_i x_i \nu_k^{(i)}}{\sum_i \sum_m x_i \nu_m^{(i)}}, \quad (\text{A.8})$$

y los parámetros de interacción entre grupos dados por

$$\Psi_{mk} = \exp \left(-\frac{a_{mk}}{T} \right), \quad (\text{A.9})$$

donde a_{mk} es el parámetro energético UNIFAC para el par de grupos (m, k) .

A1.2. Modelo NRTL

El modelo Non Random Two Liquid (NRTL) fue propuesto originalmente por Renon and Prausnitz (1968) para describir soluciones líquidas altamente no ideales mediante el concepto de composición local y parámetros de interacción binaria entre pares de componentes (Renon and

Prausnitz, 1968; Prausnitz et al., 1999). En este enfoque, la contribución en exceso de la energía libre molar de mezcla para un sistema de n componentes se escribe como:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^n x_i \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} \quad (\text{A.10})$$

donde los parámetros de interacción local se definen mediante

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad \tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} \quad (\text{A.11})$$

Aquí, g_{ij} y g_{jj} representan energías molares de interacción entre moléculas vecinas, α_{ij} es el parámetro de no aleatoriedad y x_i la fracción molar del componente i .

A partir de la expresión de g^E , el coeficiente de actividad del componente i se obtiene como (Prausnitz et al., 1999):

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^n x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \right] \quad (\text{A.12})$$

El modelo NRTL permite representar de forma flexible efectos de asociación, orientaciones preferenciales y miscibilidad parcial en sistemas líquido-líquido, por lo que se utiliza de manera extendida en el cálculo de equilibrios de fases y en problemas de destilación extractiva y extracción líquida (Prausnitz et al., 1999; Smith et al., 2005).

A2. UNIFAC

A2.1. Tablas UNIFAC

Tabla A2.1: Parámetros estructurales R_k , Q_k y número de grupo principal m de los subgrupos.

Subgrupo k	m	R_k	Q_k
CH ₃	1	0.9011	0.8480
CH ₂	1	0.6744	0.5400
OH	5	1.0000	1.2000
H ₂ O	7	0.9200	1.4000
CH ₃ NO ₂	26	2.0086	1.8680

Tabla A2.2: Conteos de subgrupos ν_{ik} sistema *A*.

Componente <i>i</i>	CH ₃	CH ₂	OH	H ₂ O	CH ₃ NO ₂
1-hexanol	1	5	1	0	0
nitrometano	0	0	0	0	1
agua	0	0	0	1	0

Tabla A2.3: Conteos de subgrupos ν_{ik} sistema *B*.

Componente <i>i</i>	CH ₃	CH ₂	OH	CH ₃ NO ₂
Etilenglicol	0	2	2	0
1-dodecanol	1	11	1	0
Nitrometano	0	0	0	1

Tabla A2.4: Parámetros de interacción a_{mn} (K) entre main groups UNIFAC.

a_{mn} (K)	1 (CH ₂)	5 (OH)	7 (H ₂ O)	26 (CNO ₂)
1 (CH ₂)	0	986.5	1318.0	661.5
5 (OH)	156.4	0	353.5	256.5
7 (H ₂ O)	300.0	−229.1	0	220.6
26 (CNO ₂)	−32.69	261.6	417.9	0

A2.2. Selección del par dominante

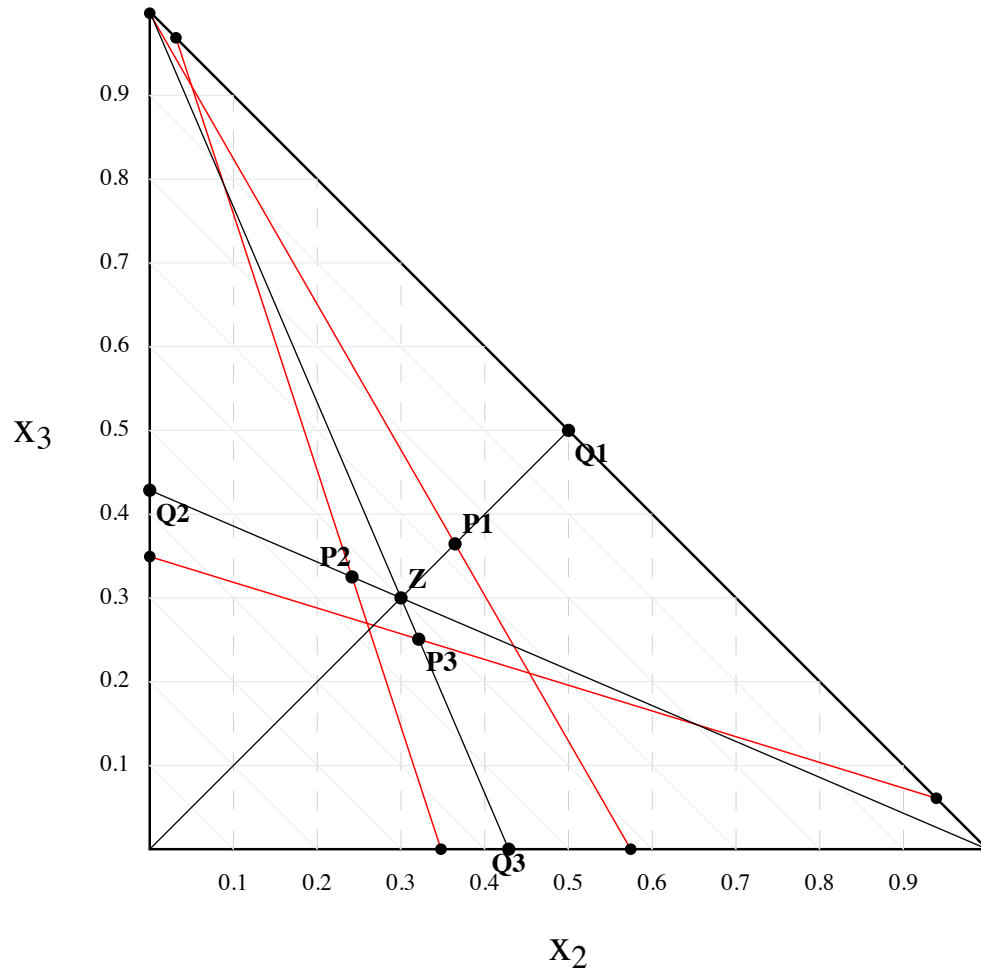


Figura A2.1: Selección del par dominante sistema A para $Z = (0.4, 0.3, 0.3)$

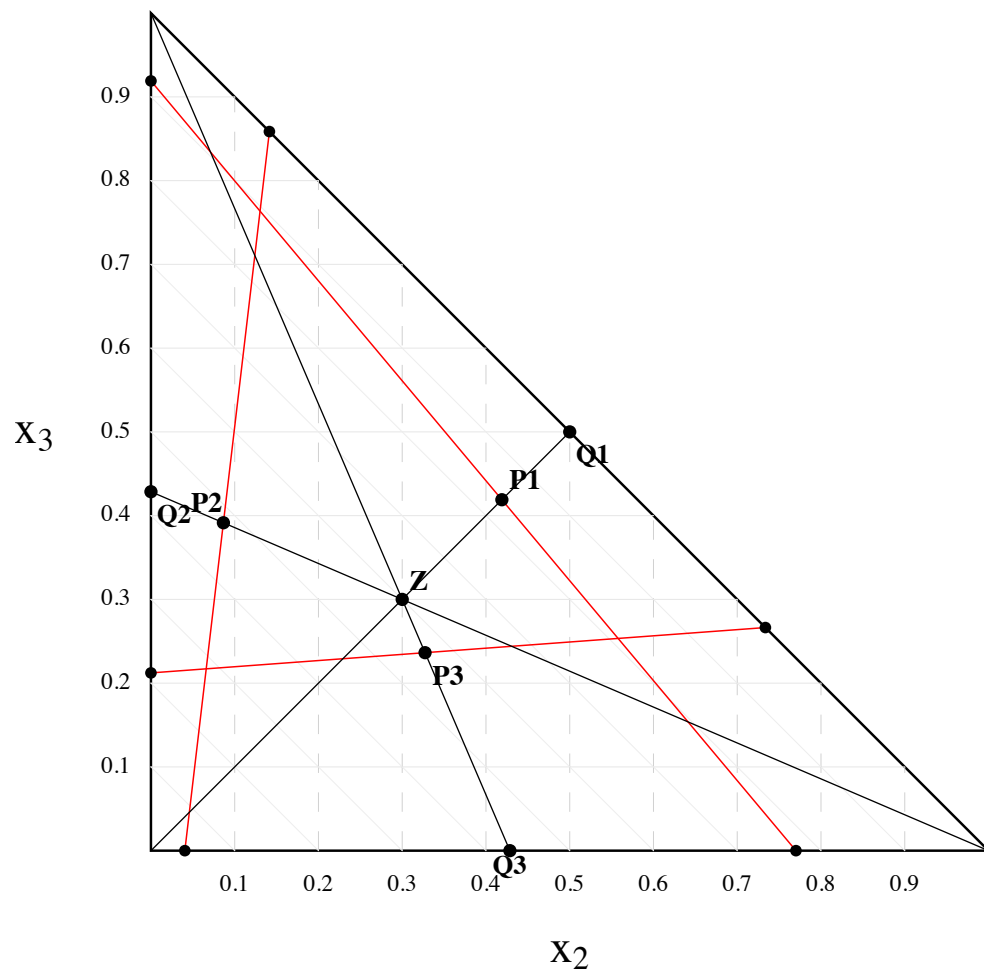


Figura A2.2: Selección del par dominante sistema B para $Z = (0.4, 0.3, 0.3)$

A3. NRTL

A3.1. Ecuaciones ELL

$$(x_1 \gamma_1)^\alpha - (x_1 \gamma_1)^\beta = 0 \quad (9)$$

$$((1 - x_1) \gamma_2)^\alpha - ((1 - x_1) \gamma_2)^\beta = 0 \quad (10)$$

$$\ln \gamma_1^\alpha = (1 - x_1^\alpha)^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1^\alpha + (1 - x_1^\alpha) G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{((1 - x_1^\alpha) + x_1^\alpha G_{12})^2} \right] \quad (11)$$

$$\ln \gamma_2^\alpha = (x_1^\alpha)^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{(1 - x_1^\alpha) + x_1^\alpha G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1^\alpha + (1 - x_1^\alpha) G_{21})^2} \right] \quad (12)$$

$$\ln \gamma_1^\beta = (1 - x_1^\beta)^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1^\beta + (1 - x_1^\beta) G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{((1 - x_1^\beta) + x_1^\beta G_{12})^2} \right] \quad (13)$$

$$\ln \gamma_2^\beta = (x_1^\beta)^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{(1 - x_1^\beta) + x_1^\beta G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1^\beta + (1 - x_1^\beta) G_{21})^2} \right] \quad (14)$$

A3.2. Selección del par dominante

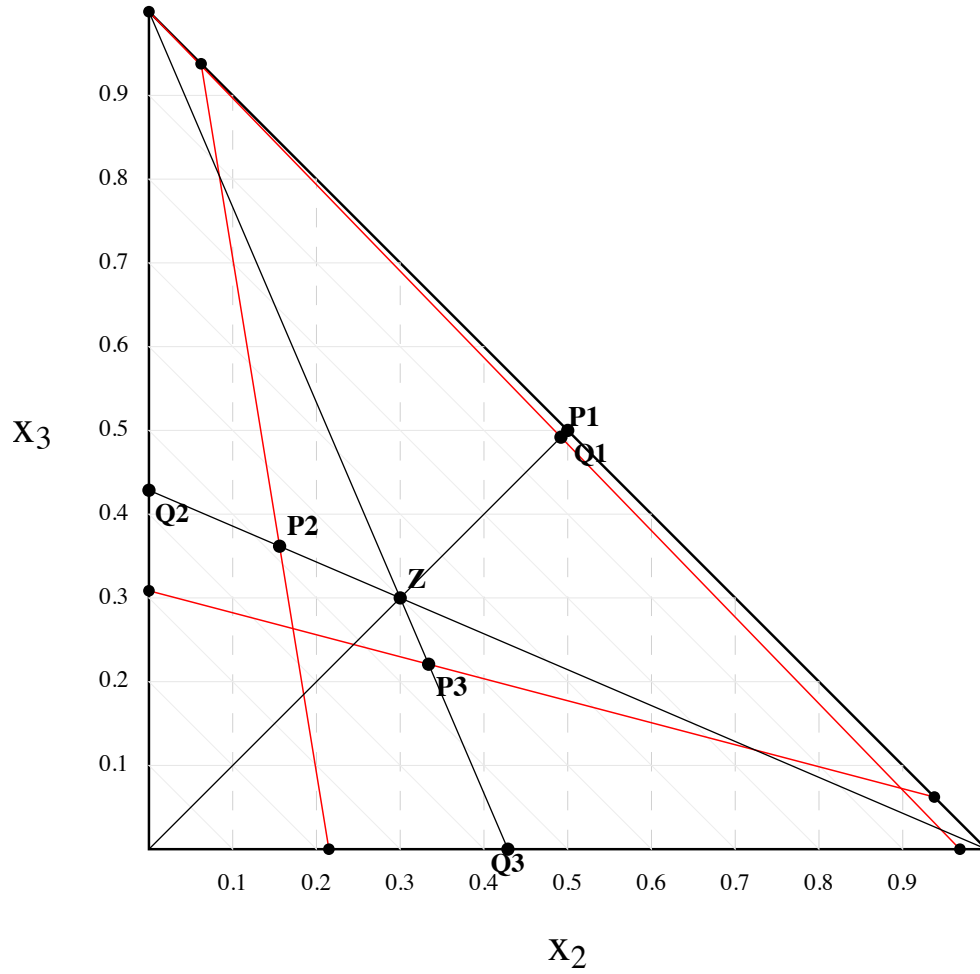


Figura A3.1: Selección del par dominante sistema A para $Z = (0.4, 0.3, 0.3)$

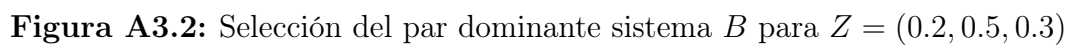


Figura A3.2: Selección del par dominante sistema B para $Z = (0.2, 0.5, 0.3)$

Apéndice B

Marco Teórico

B.1. Fundamentos del equilibrio de fases

B1. Criterio termodinámico de equilibrio

En un sistema multicomponente, el equilibrio termodinámico se establece cuando el sistema ha alcanzado simultáneamente equilibrio térmico, mecánico y químico. Esto exige que no existan gradientes de presión, temperatura y potencial químico (Prausnitz et al., 1999).

El criterio general de equilibrio para un sistema de n componentes y m fases se expresa como:

$$T^{(\alpha)} = T^{(\beta)} = \dots = T^{(m)} \quad (\text{B.1})$$

$$P^{(\alpha)} = P^{(\beta)} = \dots = P^{(m)} \quad (\text{B.2})$$

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} = \dots = \mu_i^{(m)} \quad \forall i = 1, 2, \dots, n. \quad (\text{B.3})$$

B2. Formulación en términos de fugacidad y coeficientes de actividad

Para establecer el equilibrio de un sistema de m fases a temperatura y presión constante es necesaria la igualdad de potenciales químicos de cada componente. Siguiendo la definición de Lewis (1923) y considerando el mismo estado de referencia para cada una de las fases, esta condición puede expresarse en términos de la fugacidad como

$$f_i^{(\alpha)} = f_i^{(\beta)} = \dots = f_i^{(m)} \quad \forall i = 1, 2, \dots, n. \quad (\text{B.4})$$

En mezclas líquidas, la fugacidad se escribe como

$f_i^{(k)} = x_i^{(k)} \gamma_i^{(k)} P_i \varphi_i^{(k)} \vartheta_i^{(k)}$, donde $x_i^{(k)}$ es la fracción molar del componente i en la fase k , $\gamma_i^{(k)}$ su coeficiente de actividad, P_i la presión de referencia, $\varphi_i^{(k)}$ el coeficiente de fugacidad y $\vartheta_i^{(k)}$ el factor de Poynting. De este modo, la condición de equilibrio puede reescribirse como

$$(x_i \gamma_i P_i \varphi_i \vartheta_i)^{(\alpha)} = (x_i \gamma_i P_i \varphi_i \vartheta_i)^{(\beta)} = \dots = (x_i \gamma_i P_i \varphi_i \vartheta_i)^{(m)} \quad (\text{B.5})$$

y, bajo condiciones de presión y temperatura constantes, con P_i , φ_i y ϑ_i idénticos en todas las fases, se obtiene el enfoque γ - γ empleado en equilibrios líquido-líquido y líquido-líquido-líquido:

$$(x_i \gamma_i)^{(\alpha)} = (x_i \gamma_i)^{(\beta)} = \dots = (x_i \gamma_i)^{(m)} \quad \forall i = 1, 2, \dots, n. \quad (\text{B.6})$$

B3. Energía libre de Gibbs de mezcla

El potencial químico se relaciona con la energía libre de Gibbs a través de la siguiente ecuación:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (\text{B.7})$$

la igualdad de potenciales químicos entre fases es equivalente a localizar el mínimo de la energía libre total del sistema. Bajo condiciones de presión y temperatura constantes, el equilibrio de fases puede formularse como el siguiente problema de optimización (Lucia et al., 2000):

$$\begin{aligned} & \text{mín } G(T, P, \{n_i^{(k)}\}) \\ & \text{sujeto a: } \sum_{k=1}^m n_i^{(k)} = n_i^{\text{total}} \quad n_i^{(k)} > 0 \quad \forall i = 1, \dots, n. \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

En este trabajo se utiliza la energía libre de Gibbs reducida adimensional G/RT , cuya forma general puede escribirse como (Prausnitz et al., 1999):

$$\frac{G}{RT} = \underbrace{\sum_{i=1}^n x_i \ln x_i}_{\text{mezcla ideal}} + \underbrace{\sum_{i=1}^n x_i \ln \gamma_i}_{\text{exceso (no ideal)}} \quad (\text{B.9})$$

Siguiendo el planteamiento original de Lucia et al. (2000) y las mejoras propuestas por Denes et al. (2006), la minimización de G/RT no se realiza directamente sobre las fracciones molares $x_i^{(k)}$, sino sobre los flujos molares de cada componente en cada fase líquida:

$$l_i^{(k)} \quad \text{con} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad \text{y} \quad k = 1, 2, \dots, m.$$

Las fracciones molares en cada fase se obtienen mediante la siguiente ecuación:

$$x_i^{(k)} = \frac{l_i^{(k)}}{\sum_{j=1}^n l_j^{(k)}}$$

De esta forma, la minimización se formula como

$$\min \left(\frac{G}{RT} \right) \quad \text{respecto de } l_i^{(k)} \quad (\text{B.10})$$

sujeta a los siguientes balances de materia y restricciones de positividad:

$$\sum_{k=1}^m l_i^{(k)} = f_i \quad \forall i = 1, \dots, n, \quad (\text{B.11})$$

$$l_i^{(k)} > 0 \quad \forall i = 1, \dots, n, \quad \forall k = 1, \dots, m, \quad (\text{B.12})$$

donde f_i representa el flujo molar global del componente i en la alimentación. Este planteamiento mejora la estabilidad numérica del cálculo, especialmente en mezclas ternarias tipo III, en las cuales la superficie G/RT presenta múltiples mínimos locales asociados a la coexistencia de dos o tres fases líquidas (Stateva et al., 2000).