

Solución del problema de la estabilidad material aplicando el método de sustituciones sucesivas para mezclas con equilibrios líquido – líquido y líquido – líquido reactivo

Grupo de Investigación en procesos de separación no convencionales
César A. Sánchez Correa * Luis G. Prieto Ríos ** Jaime E. Arturo Calvache ***

Recibido: 11 de octubre de 2011 / Aceptado 22 de noviembre de 2011

RESUMEN

Se presenta una versión del *método de sustituciones sucesivas* sugerido por Michelsen (1982a) con el fin de analizar la estabilidad material de mezclas líquidas con múltiples componentes (reactivas o no reactivas). La técnica no requiere derivadas numéricas y es de fácil implementación computacional. Se ilustran algunos ejemplos de *flash isotérmico* para las disoluciones de n-amyl acetato + agua + ácido acético y *flash isotérmico reactivo* para las soluciones de ácido acético + butil alcohol + butil acetato + agua. Los resultados permiten concluir que el algoritmo de Rachford y Rice converge sin presentar problemas numéricos cuando es iniciado con los resultados de la prueba de estabilidad material.

PALABRAS CLAVE: Estabilidad material, Criterio del plano Tangente de Gibbs, Equilibrio líquido – líquido, Equilibrio Líquido – Líquido Reactivo.

ABSTRACT

A version of successive substitution method suggested by Michelsen (1982a) is presented to analyze the material stability of multicomponent liquid mixtures (with and without reaction). The technique does not require numerical derivatives and is computationally easy to implement. Some examples of isothermal flash are illustrated for the n-amyl acetate + water + acetic acid mixture and reactive isothermal flash for the acetic acid + butyl alcohol + butyl acetate + water mixture. The results allow conclude that the Rachford and Rice algorithm converges without numerical problems when is initiated with the results of material stability test.

KEYWORDS: Material Stability, Gibbs Tangent Plane Criterion, Liquid – Liquid Equilibrium, Reactive Liquid – Liquid Equilibrium.

* Docente Investigador. Email: cesar.sanchez@profesores.uamerica.edu.co

** Estudiante Coinvestigador. Email: luis.prieto@estudiantes.uamerica.edu.co

*** Docente Investigador. Email: jaime.arturo@profesores.uamerica.edu.co

INTRODUCCIÓN

La solución del problema de una separación instantánea o *flash isotérmico* resulta importante en la simulación de procesos de separación por contacto entre fases fluidas empleando algoritmos etapa por etapa (Parekh y Mathias, 1998; Sánchez, Arturo y Cárdenas, 2009; Sánchez, Cárdenas y Arturo, 2010; Sánchez Arturo y Álvarez, 2011) y en la caracterización termodinámica necesaria durante el diseño conceptual de procesos de destilación y extracción (Sánchez, Estupiñán & Salazar, 2010).

La resolución numérica de un *flash isotérmico* presenta dos dificultades inherentes: a) el número de fases es desconocido *a priori* y b) los estimados iniciales juegan un rol preponderante (decidiendo en la mayoría de los casos las posibilidades de convergencia). La forma más general de tratar estos dos inconvenientes es aplicando un análisis de estabilidad material sobre la mezcla que se somete a la separación instantánea (Michelsen, 1982a, 1982b, 1986; Eubank, Elhassan & Barrufet, 1992; Vásquez, Iglesias & Rico, 1995; Sun & Seider, 1995; McDonald & Floudas, 1997; Firoozabadi, 1999; Wasylkiewicz & Ung, 2000; Sofyan, Ghajar, & Gasem, 2003).

La idea central de los algoritmos disponibles en la literatura para evaluar la estabilidad material de una mezcla consiste en la aplicación del criterio del plano tangente de Gibbs (CPTG). Se trata de localizar los puntos estacionarios de la función que mide la distancia desde la superficie de energía libre de Gibbs al plano tangente (generado con la composición de la solución cuya estabilidad se está probando). Una vez localizados los mínimos de la “función distancia al plano tangente” (DPT) se puede decidir acerca de la estabilidad (Wasylkiewicz & Ung, 2000; Harding & Floudas, 2000; Sofyan, Ghajar & Gasem, 2003; Bonilla, Acosta & Tapia, 2008). Por esta razón, los trabajos disponibles en la literatura se ocupan principalmente de los métodos empleados para localizar los puntos estacionarios de la DPT y coinciden en señalar la misma dificultad: las ecuaciones que determinan los mínimos de la función distancia al plano tangente poseen múltiples soluciones. Un método general debe garantizar la localización del mínimo global.

Las técnicas más comunes para localizar los mínimos de la DPT pueden clasificarse en dos grandes grupos: a) solución del conjunto algebraico que representa la condición de los puntos estacionarios de la DPT y b) minimización de la DPT. Los algoritmos más robustos

de la *clase a* intentan localizar todos los mínimos con diferentes estrategias: 1) utilizan múltiples estimados iniciales (Michelsen, 1982a, 1982b); 2) métodos de continuación por homotopía (Sun & Seider, 1995; Bausa & Marquardt, 2000; Jalali, Seader & Khalegi, 2008); 3) investigan exhaustivamente el dominio donde se encuentran las soluciones para aplicar métodos de convergencia local (como el Newton - Raphson) en la vecindad de los puntos estacionarios (Hua, 1997; Hua, Brennecke & Stadtherr, 1998; Sofyan, Ghajar & Gasem, 2003); 4) métodos de relajación (Wasylkiewicz et al., 1996; Wasylkiewicz y Ung, 2000). Los algoritmos de la *clase b* intentan localizar el mínimo global (Eubank, Elhassan & Barrufet, 1992; McDonald & Floudas, 1997; Harding & Floudas, 2000); en el caso de algunos modelos termodinámicos como NRTL, UNIQUAC, UNIFAC y las ecuaciones cúbicas de estado, se han propuesto algoritmos robustos (aunque costosos, computacionalmente hablando) donde se da garantía de la convergencia sobre el mínimo global (McDonald & Floudas, 1997; Harding & Floudas, 2000). Es importante subrayar que las dos perspectivas (iteración sobre las condiciones necesarias de los puntos estacionarios o técnicas de optimización) fueron extendidas para cubrir los casos con sistemas reactivos (Seider & Widagdo, 1996; Wasylkiewicz & Ung, 2000; Bonilla, Acosta & Tapia, 2008; Bonilla et al., 2008).

El objetivo principal de este trabajo consiste en presentar una versión del método de *substituciones sucesivas* (MSS) sugerido por Michelsen (Michelsen, 1982a, 1982b) con el fin de analizar la estabilidad material de soluciones líquidas con múltiples componentes (reactivas o no reactivas). El MSS es eficiente desde el punto de vista computacional y resulta de fácil implementación; sin embargo, tiene una “debilidad”: requiere la generación de múltiples estimados iniciales para investigar los puntos estacionarios de la DPT. En el trabajo que se presenta se sugieren estrategias para tratar la debilidad citada, dando nuevas perspectivas al método de *substituciones sucesivas*. Para ilustrar las ideas se consideran algunos ejemplos de *flash isotérmico* para las disoluciones de n-amil acetato + agua + ácido acético y *flash isotérmico reactivo* para las soluciones de ácido acético + butil alcohol + butil acetato + agua. La primera mezcla es de interés en la extracción del ácido acético diluido en soluciones acuosas empleando n-amil acetato como solvente (Chang et al., 2005; Hung et al., 2006; Wang, Cheng & Li, 2007) y la segunda es relevante en la producción de acetato de butilo por extracción reactiva (Minotti, Doherty & Malone, 1998; Rivera, 2004; Bonilla, et al.,

2008). En todos los casos ejemplificados se encontró que el algoritmo de Rachford y Rice (Rachford & Rice 1952; Henley & Rosen, 1979; Henley & Seader, 2006) converge fácilmente cuando los estimados iniciales están constituidos por los resultados del análisis de estabilidad material.

EQUILIBRIO LÍQUIDO – LÍQUIDO Y ESTABILIDAD MATERIAL

La figura 1 ilustra la representación de una etapa de separación instantánea. Aunque constituye un problema de “libro de texto” (Henley & Rosen, 1979; Holland, 1981; Parekh & Mathias, 1998; Henley & Seader, 2006) ha recibido gran atención porque es un módulo esencial en la simulación de procesos de separación en etapa múltiple y en la construcción de algunos elementos geométricos como las binodales líquido – líquido y las envolventes presión – temperatura. El problema consiste en calcular las cantidades y composición de las fases de extractos y refinados cuando se encuentran fijas la composición, cantidad, temperatura y presión de la alimentación. Para aplicar una técnica que explote la convergencia local deben cumplirse dos condiciones: a) el alimento al tanque separador debe ser materialmente inestable y b) los estimados iniciales deben encontrarse “cerca” de la solución. El planteamiento del *flash isotérmico* sólo tiene sentido para mezclas materialmente inestables. El análisis de estabilidad es una “antesala” para los cálculos de equilibrio líquido – líquido (ELL).

La DPT de la alimentación al tanque en la figura 1, a la presión y temperatura de operación, puede expresarse en términos de los potenciales químicos (Michelsen, 1982a, 1982b; Wasylkiewicz & Ung, 2000; Bonilla et al., 2008):

$$DPT(x) = \sum_{i=1}^C x_i [\mu_i(x) - \mu_i(z)] \quad (1)$$

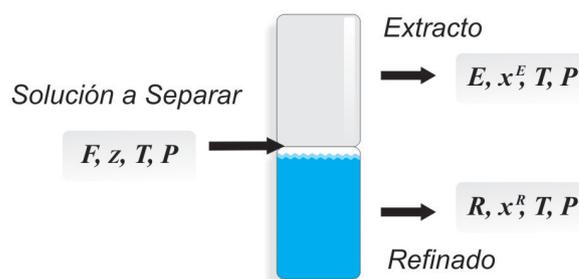
El CPTG establece que la solución de composición z es materialmente estable si la DPT es mayor o igual que cero para todos los valores admisibles de la composición de prueba (x) (Michelsen, 1982a, 1982b; Wasylkiewicz & Ung, 2000; Sofyan, Ghajar & Gasem, 2003; Bonilla, Acosta & Tapia, 2008). El enfoque más general consiste en aplicar el CPTG sobre los mínimos de la DPT para evitar una exploración exhaustiva (o de “fuerza bruta”) sobre el dominio de la función. Si el criterio del plano tangente se cumple en el mínimo global, se puede garantizar la estabilidad de la solución. Para concluir sobre la inestabilidad material basta con el incumplimiento del CPTG en uno de los mínimos.

La condición necesaria para la existencia de los mínimos viene dada por la igualdad a cero de las primeras derivadas:

$$\left(\frac{\partial DPT}{\partial x_i} \right)_{i=r} = [\mu_i(x) - \mu_i(z)] - [\mu_r(x) - \mu_r(z)] = 0 \quad (2)$$

Donde el subíndice r se refiere a un componente de referencia que puede ser elegido sin ninguna restricción. La expresión (2) representa un conjunto de $c-1$ ecuaciones no lineales con múltiples soluciones correspondientes con los puntos estacionarios de la DPT, y es el objeto de estudio de la mayor parte de los trabajos sobre estabilidad material (Michelsen, 1982a, 1982b, 1986; Firoozabadi, 1999; Wasylkiewicz & Ung, 2000; Sofyan, Ghajar, & Gasem, 2003; Bonilla, Acosta & Tapia, 2008; Jalali, Seader & Khalegi, 2008).

Figura 1. Representación de un flash isotérmico líquido – líquido



Fuente: Los autores con base en los esquemas publicados en Henley & Rosen, 1979; Holland, 1981; Parekh & Mathias, 1998 y Henley & Seader, 2006.

ESTRATEGIA DE SOLUCIÓN POR SUBSTITUCIONES SUCESIVAS

Al reorganizar la condición de los puntos estacionarios (ecuación (2)) de la siguiente forma:

$$\mu_i(x) - \mu_i(z) = \mu_r(x) - \mu_r(z) = K \quad (3)$$

Y al sustituir la ecuación (3) en (1), se obtiene que en un punto estacionario:

$$DPT(x) = K \quad (4)$$

A partir del CPTG se concluye: a) si $K \geq 0$ en todos los mínimos, la solución es materialmente estable (resulta equivalente afirmar que la condición debe satisfacerse en el mínimo global) y b) si $K \geq 0$ en uno o varios de los mínimos, la solución es materialmente inestable.

Para el caso del análisis de estabilidad material de una fase líquida, es conveniente escribir la ecuación (3) en términos de los coeficientes de actividad:

$$\ln(\gamma_i(x)) + \ln(x_i) - \ln(\gamma_i(z)) - \ln(z_i) = \frac{K}{RT} = k \quad (5)$$

Michelsen (1982a) propuso un cambio de variable para iterar con un MSS:

$$\ln(X_i) = \ln(x_i) - k \quad (6)$$

Las nuevas variables (X_i) se denominan “número de moles” porque satisfacen la misma relación que existe entre las fracciones molares y las moles (Michelsen, 1982a):

$$x_i = \frac{X_i}{\sum_{i=1}^{i=C} X_i} \quad (7)$$

Adicionalmente, al sustituir (7) en (6):

$$\ln\left(\sum_{i=1}^{i=C} X_i\right) = -k \quad (8)$$

Después de sustituir (6) en (5) se obtiene un mapa iterativo por sustituciones sucesivas:

$$\ln(X_i^{j+1}) = \ln(\gamma_i(z)) + \ln(z_i) - \ln(\gamma_i(x^j)) \quad (9)$$

Dependiendo de los estimados iniciales, la sucesión definida por (9) presenta los siguientes casos de convergencia: a) la solución trivial ($\underline{k}=0$ y $\underline{x}=\underline{z}$); b) una solución no trivial con $\underline{k}<0$ (indicando inestabilidad material); c) una solución no trivial con $\underline{k}>0$; sin embargo existen casos excepcionales donde el mapa iterativo dado por (9) presente divergencia (Heidemann & Michelsen, 1995).

El punto de vista más popular consiste en considerar tantos estimados como componentes tenga la mezcla;

la característica de cada una de estas composiciones iniciales es que está constituida, principalmente, por uno de los componentes (Michelsen, 1982a; Cairns & Furzer, 1990; Wasylikiewicz, et al., 1996; Jalali & Seader, 2000). Si al aplicar el MSS se obtiene la solución trivial, en forma independiente de la condición inicial, se considera que la mezcla es materialmente estable. En los ejemplos tratados en este trabajo se generan múltiples condiciones iniciales para el MSS dependiendo del tratamiento que se hace de la mezcla de prueba y del número de componentes:

I) se considera una disolución ideal (Firoozabadi, 1999).

II) se supone una disolución diluida (el componente con la mayor actividad en el alimento se selecciona como el “solvente”).

III) se trata como una disolución diluida (el componente con la menor actividad en el alimento se selecciona como “solvente”).

IV) se considera una disolución diluida (el componente con la menor actividad en el alimento se selecciona como “solut”).

Después de aplicar el mapa iterativo (ecuación (9)) con los diferentes estimados iniciales se presentan las siguientes posibilidades: a) se localizan dos mínimos que no cumplen el CPTG; b) se localiza un mínimo que no cumple el CPTG; c) todas las condiciones iniciales conducen a la solución trivial. Los resultados del análisis de estabilidad material (los mínimos de la DPT) son empleados en la primera aproximación para los cálculos rigurosos de un *flash isotérmico*: cuando se localizan dos mínimos (posibilidad a) se usan estos directamente como estimados; no obstante, cuando se localiza un único mínimo (posibilidad b) es necesario un proceso adicional para generar la aproximación. Para manejar este aspecto, Michelsen (1986) propone resolver un *flash isotérmico* considerando el coeficiente de distribución constante e igual a:

$$K_i = \frac{X_i}{z_i} \quad (10)$$

EJEMPLOS Y DISCUSIÓN

Para ilustrar las ideas se consideran algunos ejemplos de *flash isotérmico* para las disoluciones de n-amil acetato + agua + ácido acético y *flash isotérmico reactivo*

para las soluciones de ácido acético + butil alcohol + butil acetato + agua (ver especificaciones en la tabla 1). La primera mezcla es de interés en la extracción del ácido acético diluido en soluciones acuosas empleando n-amil acetato como solvente (Chang et al., 2005; Hung, et al., 2006; Wang, Cheng & Li, 2007) y la segunda es relevante en la producción de acetato de butilo por extracción reactiva (Minotti, Doherty & Malone, 1998; Rivera, 2004; Bonilla, et al., 2008). En todos los casos en los que se comprobó la inestabilidad material, se utilizaron los resultados de este análisis como la primera

La primera mezcla es de interés en la extracción del ácido acético diluido en soluciones acuosas empleando n-amil acetato como solvente y la segunda es relevante en la producción de acetato de butilo por extracción reactiva.

Tabla 1. Especificación de los ejemplos

Sistema	Composición
n-amil acetato + agua + ácido acético NRTL (Chiang et al., 2002) T = 298,15, p = 1 atm.	Mezcla 1: (0,28; 0,68; 0,04)
	Mezcla 2: (0,56; 0,30; 0,14)
	Mezcla 3: (0,15; 0,15; 0,70)
ácido acético + butil alcohol + butil acetato + agua UNIQUAC (Wasykiewicz y Ung, 2000) T = 293,15, p = 1 atm	Binodal LLR

Fuente: Los autores a partir de los resultados reportados en Chiang et al., 2002 y Wasykiewicz y Ung, 2000.

aproximación para la solución rigurosa del *flash* líquido – líquido.

Ejemplo 1: equilibrio líquido – líquido (ELL) en las soluciones n-amil acetato (1) + agua (2) + ácido acético (3)

Utilizando el MSS descrito en la estrategia de solución se analizó la estabilidad de las tres mezclas especificadas en la tabla 1. Los puntos estacionarios que se localizaron en cada caso se presentan en la tabla 2. No se muestra información sobre la mezcla 3 porque todas las condiciones iniciales generaron la solución trivial.

En acuerdo con los resultados de la tabla 2, las mezclas 1 y 2 son materialmente inestables. En la primera se localizaron dos puntos estacionarios y en la segunda mezcla se localizó un punto donde no se cumple el CPTG. Los resultados del análisis de estabilidad fueron empleados para iniciar el algoritmo de Rachford – Rice y se construyó la binodal líquido – líquido (ver figura 2) a partir de cálculos de *flash isotérmico*, encontrando fácil convergencia en todo el intervalo de composiciones. Este último aspecto es notable porque es conocida la dificultad de estos cálculos cerca de la región crítica (Sánchez, Estupiñán & Salazar, 2010).

Tabla 2. Puntos estacionarios para las mezclas 1 y 2

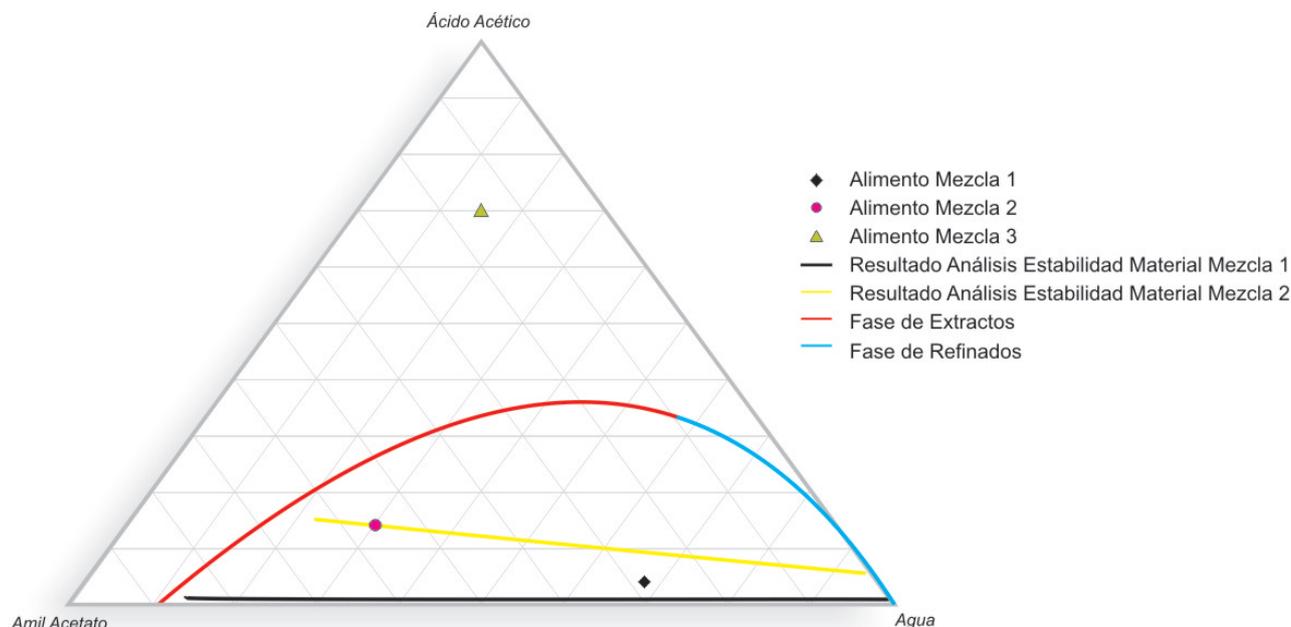
Mezcla	Puntos estacionarios	$\sum X_i$
1	(0,8550; 0,1346; 0,0103)	1,2346
	(0,0003; 0,9956; 0,0041)	1,4313
2	(0,0005; 0,9630; 0,0365)	1,3125

Fuente: Los autores.

La figura 2 también muestra los resultados del análisis de estabilidad material para las mezclas 1 y 2. Los estimados para el *flash isotérmico* se unieron mediante una recta que aproxima la línea de reparto correspondiente. Debe observarse que estas rectas no necesariamente son colineales con el alimento, no obstante, según se puede observar en la figura 2, siempre resultan en una excelente aproximación de la composición de las fases de refinados y extractos.

La binodal líquido – líquido reactiva es importante en el diseño conceptual de procesos productivos de butil acetato por destilación reactiva y extracción reactiva.

Figura 2. Binodal líquido – líquido para las soluciones de n-amil acetato + agua + ácido acético a 298,15 K



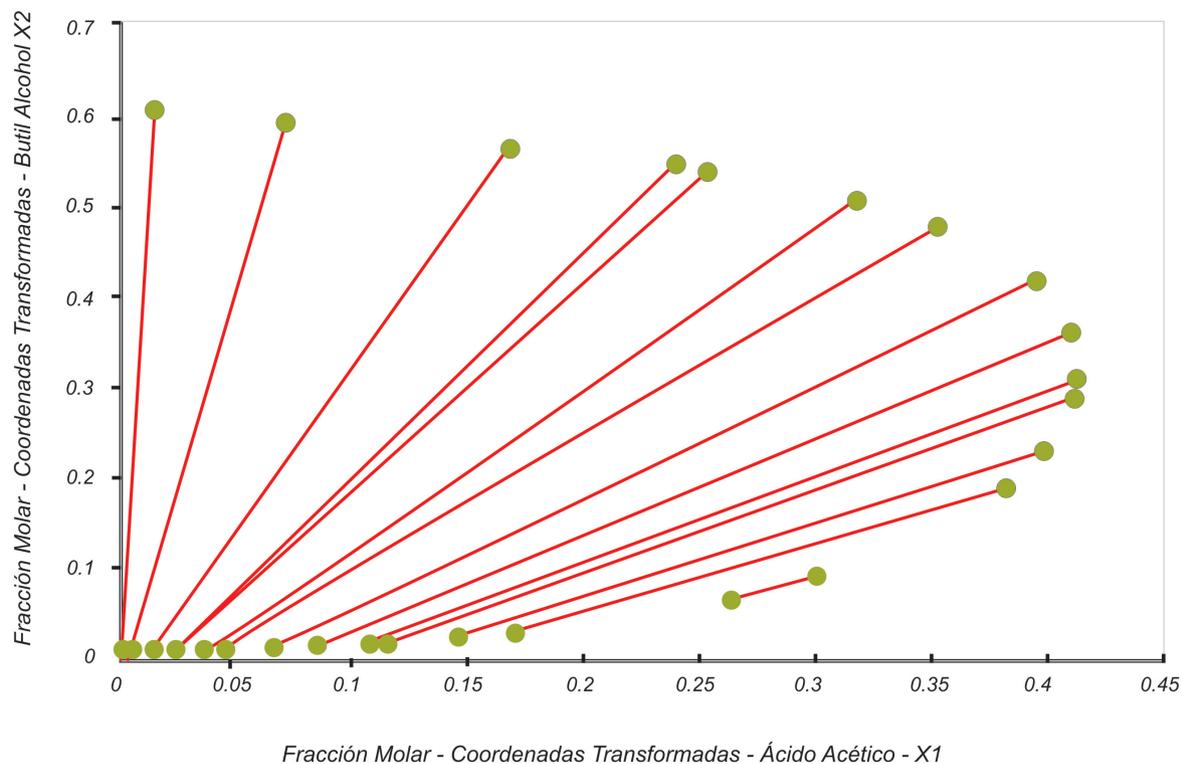
Fuente: Los autores.

Ejemplo 2: Equilibrio líquido – líquido reactivo (ELLR) en las soluciones de ácido acético (1) + butil alcohol (2) + agua (3) + butil acetato (4)

La binodal líquido – líquido reactiva es importante en el diseño conceptual de procesos productivos de butil acetato por destilación reactiva y extracción reactiva. El módulo básico para el trazado de la envolvente es el *flash isotérmico reactivo*. En el grupo de investigación de Procesos de Separación no Convencionales (GPS) se han realizado algunos trabajos empleando la variante reactiva del procedimiento de Rachford y Rice (Henley & Rosen, 1979), sin embargo, se encontraron

serios problemas de convergencia e inestabilidad numérica, concluyendo que este método es muy sensible a los estimados iniciales. En el presente estudio se complementó la versión reactiva del algoritmo de Rachford y Rice (Henley & Rosen, 1979) con el análisis de estabilidad presentado y no se encontraron problemas de convergencia o estabilidad numérica. La figura 3 muestra los resultados de algunas líneas de reparto reactivas que definen el contorno de la envolvente reactiva. Para facilitar la representación, el diagrama se elaboró en el espacio de las variables transformadas de Doherty (Ung & Doherty, 1995).

Figura 3. Equilibrio líquido – líquido reactivo para las soluciones de ácido acético (1) + butil alcohol (2) + agua (3) + butil acetato (4) a 293,15 K.



Fuente: Los autores con base en los resultados reportados por Bonilla, Acosta y Tapia (2008.)

En la tabla 3 se compararon los resultados obtenidos con los reportados por Bonilla, Acosta y Tapia (2008). Al observar la información presentada en la tabla (particularmente la desviación estándar) puede concluirse que los resultados guardan correspondencia con el trabajo de Bonilla, Acosta y Tapia (2008). Lo interesante en este ejemplo es que sugiere que los problemas de convergencia de los algoritmos disponibles para el cálculo

del equilibrio líquido – líquido reactivo pueden mejorarse implementando el análisis de estabilidad de material como paso previo al cálculo del *flash isotérmico*. Aunque no son ilustrados aquí, también se realizaron pruebas con las envolventes reactivas involucradas en la producción de n-amil acetato y n-hexilacetato mediante reacciones de esterificación sin encontrar problemas de convergencia o estabilidad.

CONCLUSIONES

El análisis de la estabilidad material, basado en el criterio del plano tangente de Gibbs, demostró ser de gran utilidad como antesala al cálculo del *flash isotérmico* porque sus resultados proporcionan excelentes estimados para las fracciones molares de las fases formadas en el ELL y el ELLR.

Cuando el algoritmo de Rachford y Rice (incluso en su variante reactiva) inicia con los resultados de una prueba de estabilidad material converge sin problemas a una solución no trivial del problema del ELL. Este aspecto es positivo porque este algoritmo suele tener problemas de convergencia con estimados imprecisos.

Aunque el algoritmo se mostró robusto en todos los casos investigados, la teoría sobre los métodos de sustituciones sucesivas aplicados a los problemas del equilibrio de fases, permite conjeturar que no es posible una solución general del problema de la estabilidad utilizando solamente métodos de sustituciones.

Cuando el algoritmo de Rachford y Rice (incluso en su variante reactiva) inicia con los resultados de una prueba de estabilidad material converge sin problemas a una solución no trivial del problema del ELL. Este aspecto es positivo porque este algoritmo suele tener problemas de convergencia con estimados imprecisos.

Tabla 3. Pendientes de las líneas de reparto reactivas para las disoluciones de ácido acético (1) + butil alcohol (2) + agua (3) + butil acetato (4) a 293.15 K

Alimento (z1; z2; z3; z4)	Bonilla, Acosta y Tapia (2008)	Este trabajo	Desv. Estándar
(0,010; 0,400; 0,590)	46,0950	44,2531	1,3024
(0,050; 0,400; 0,550)	9,2152	8,8441	0,2624
(0,100; 0,200; 0,700)	2,6796	2,4733	0,1459
(0,150; 0,300; 0,550)	2,4648	2,3218	0,1011
(0,150; 0,500; 0,350)	3,7574	3,6261	0,0928
(0,200; 0,300; 0,500)	1,8920	1,7718	0,0850
(0,300; 0,300; 0,400)	1,3410	1,2348	0,0751
(0,300; 0,400; 0,300)	1,6227	1,5319	0,0642
(0,397, 0,294, 0,309)	1,0649	0,9587	0,0751
(0,394, 0,274, 0,332)	1,0323	0,9218	0,0781
(0,300; 0,150, 0,550)	0,9693	0,8216	0,1044

Fuente: Los autores con base en los resultados reportados por Bonilla, Acosta y Tapia (2008).

BIBLIOGRAFÍA

- Baker, L.E., Pierce, A.C. and Luks, K.D., (Octubre - Diciembre de 1982). "Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria". *Society of Petroleum Engineers Journal*, 22, 5, 731-742.
- Bausa, J. & Marquardt, W. (Octubre - Noviembre de 2000). "Quick and reliable phase stability test in VLE flash calculations by homotopy continuation". *Computers and Chemical Engineering*, 24, 11, 2447-2456.
- Bonilla - Petriciolet, A., Acosta - Martínez, A., Tapia - Picazo, J.C. & Segovia - Hernández, J.G.(Mayo - Junio de 2008). "A Method for Flash Calculations in Reactive Mixtures". *Afinidad: Revista de química teórica y aplicada*, 65, 535, 236-242.
- Bonilla - Petriciolet, A., Bravo - Sánchez, U.I., Castillo - Borja, F., Frausto - Hernández, S. & Segovia - Hernández, J.G.(Julio - Septiembre de 2008). "Gibbs Energy Minimization using Simulated Annealing for Two - Phase Equilibrium Calculations in Reactive Systems". *Chemical & Biochemical Engineering Quarterly*, 22, No. 3, 285-298.
- Cairns, B. & Furzer, I. (Junio - Julio de 1990). "Multicomponent Three-phase Azeotropic Distillation. 2. Phase-Stability and Phase-Splitting Algorithms". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29, 7, 1364-1382.
- Chang, Weixian; Guan, Guofeng; Li, Xinli; & Yao, Huqing. (Abril - Mayo de 2005). "Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Water + Acetic Acid + (n-Pentyl Acetate or Isopropyl Acetate)". *Journal of Chemical Engineering Data*, 50, 4, 1129-1133.
- Chiang, S. F., Lin, K. C., Ching, Y. & Wong, D. (Junio 12 - Junio 26 de 2002). "Design Alternatives for the Amyl Acetate Process Coupled Reactor - Column and Reactive Distillation". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, 13, 3233-3246.
- Cortés Ramos, J. H. (2007). Estudio del Equilibrio Líquido - Líquido de sistemas ternarios formados por: Parafina + Aromático + N-Formilmorfolina y mezcla de disolventes que incluye a N-Formilmorfolina. *Tesis Licenciatura. Ingeniería Química con área en Ingeniería de Procesos. México: Escuela de Ingeniería y Ciencias. Universidad de las Américas*.
- Eubank, P.T., Elhassan, A. E., Barrufet, M. A. & Whiting W. B. (Febrero - Marzo de 1992). "Area Method for Prediction of Fluid - Phase Equilibria". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31, 3, 942-949.
- Firoozabadi, A. (1999). *Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs*. New York: McGraw-Hill.
- Harding, S. T. & Floudas, C. A. (Junio - Julio de 2000). "Phase Stability with Cubic Equation of State: Global Optimization Approach". *AIChE Journal*, 46, 7, 1422-1440.
- Heidemann, R. A. & Michelsen, M. L. (Febrero - Marzo de 1995). "Instability of Successive Substitution". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34, 3, 958-966.
- Henley, E. J. & Rosen, E. M. (1979). *Cálculo de balances de materia y energía*. Barcelona: Reverté.
- Henley, E. J. & Seader, J. D. (2006). *Separation Process Principles*. 2nd ed. Estados Unidos: John Wiley & Sons.
- Holland, C. D. (1981). *Fundamentals of Multicomponent Distillation*. Estados Unidos de América: McGraw-Hill.
- Hua, J. Z. (1997). Interval Method for Reliable Computations of Phase Equilibrium from Equation of State Models. *Ph.D. Dissertation, University of Illinois, Urbana - Champaign, Illinois, Estados Unidos de América*.

Hua, J. Z., Brennecke, J. F. & Stadtherr, M. A. (Marzo - Abril de 1998). "Enhanced Interval Analysis for Phase Stability: Cubic Equation of State Models". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37, 4, 1519-1527.

Hung, Wan-Jen; Lai, I-Kuan; Chen, Yi-Wei; Hung, Shih-Bo; Huang, Hsiao-Ping; Lee, Ming-Jer; & Yu, Cheng-Ching. (Febrero - Marzo de 2006). "Process Chemistry and Design Alternatives for Converting Dilute Acetic Acid to Esters in Reactive Distillation". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 5, 1722-1733.

Jalali, F.; Seader, J. D. & Khalegi, S. (Septiembre - Octubre de 2008). "Global solution approaches in equilibrium and stability analysis using homotopy continuation in the complex domain". *Computers and Chemical Engineering*, 32, 10, 2333-2345.

Jalali, F. & Seader, J. D. (Julio - Septiembre de 2000). "Use of homotopy-continuation method in stability analysis of multiphase, reacting systems". *Computers and Chemical Engineering*, 24, 8, 1997-2008.

Krishna, R. & Agar, D. W. (Abril - Mayo de 2002). "Reactive Separations: More Ways to Skin a Cat". *Chemical Engineering Science*, 57, 9, 1491-1504.

Marcilla, A. (1999). *Introducción a las operaciones de separación. Contacto Continuo*. España: Espagracic.

McDonald, C. M. & Floudas, C. A. (Septiembre - Noviembre de 1996). "GLOPEQ: A New Computational Tool for the Phase and Chemical Equilibrium Problem". *Computers & Chemical Engineering*, 21, 1, 1-23.

Michelsen, M. L. (Diciembre de 1982a). "The Isothermal Flash Problem. Part I. Stability". *Fluid Phase Equilibria*, 9, 1, 1-19.

Michelsen, M.L. (Diciembre de 1982b). "The Isothermal Flash Problem. Part II. Phase Split Calculation". *Fluid Phase Equilibria*, 9, 1, 21-40.

Michelsen, M. L. (Octubre de 1985 - Enero de 1986). "Simplified Flash Calculations for Cubic Equations of State". *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 25, 1, 184-188.

Minotti, M., Doherty, M. F. & Malone, M. F. (Noviembre - Diciembre de 1998). "Design for Simultaneous Reaction and Liquid-Liquid Extraction". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37, 12, 4748-4755.

Parekh, V. S. & Mathias, P. M. (Agosto - Septiembre de 1998). "Efficient flash calculations for chemical process design - extension of the Boston - Britt "Inside - out" flash algorithm to extreme conditions and new flash types - comparison of binodal and critical curves at high pressures". *Computers and Chemical Engineering*, 22, 10, 1371-1380.

Rachford, H. & Rice, J. D. (Septiembre de 1952). "Procedure for use of electronic digital computers in calculating flash vaporization hydrocarbon equilibrium". *Petroleum Transactions, AIME*, 195, 327-328.

Rivera, A. M. (2004). Diseño de un algoritmo para el análisis de un proceso simultáneo reacción - extracción a nivel productivo. *Tesis de Grado*. Manizales: Universidad Nacional de Manizales.

Sánchez, C., Arturo, J. & Cárdenas, C. (Julio - Diciembre de 2009). "Algoritmo Etapa a Etapa para la Simulación de Cascadas de Extracción en Fase Líquida aplicando el Modelo de Equilibrio". *Revista EIA*, 6, 12, 39-58.

Sánchez, C., Cárdenas, C. & Arturo, J. (Enero - Junio de 2010). "Algoritmo Etapa a Etapa para la Simulación de Cascadas de Extracción en Fase Líquida". *Revista de Investigación Universidad de América*, 3, 1, 7-19.

Sánchez, C., Arturo, J. & Álvarez, E. (Enero - Junio de 2011). "Método flash etapa por etapa para el cálculo de columnas de absorción". *Revista Ingeniería y Universidad*, 15, 1, 29-43.

Sánchez, C. A.; Estupiñán, L. & Salazar, M. A. (Diciembre 2009 - Julio de 2010). "Herramientas para la caracterización termodinámica de sistemas ternarios en destilación". *Revista EIA*, 7, 13, 77-91.

Seider, W. D. & Widagdo, S. (Julio - Agosto de 1996). "Multiphase equilibria of reactive systems". *Fluid Phase Equilibria*, 123, 1-2, 283-303.

Sofyan, Y., Ghajar, A. J. & Gasem, K. A. M. (Julio - Agosto de 2003). "Multiphase Equilibrium Calculations Using Gibbs Minimization Techniques". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 16, 3786-3801.

Sun, A. C. & Seider, W. D. (Enero - Febrero de 1995). "Homotopy - Continuation Method for Stability Analysis in the Global Minimization of the Gibbs Free Energy". *Fluid Phase Equilibria*, 103, 2, 213-249.

Ung, S. & Doherty, M.F. (Enero - Febrero 1995). "Vapor - liquid equilibrium in systems with multiple chemical reactions". *Chemical Engineering Science*, 50, 1, 23-48.

Treybal, R. (1968). *Extracción en Fase Líquida*. 1ra. ed. en español. Nueva York: McGraw-Hill.

Vásquez-Roman, R., Iglesias-Silva, G. A. & Rico-Ramirez, V. (Julio - Diciembre de 1995). "Análisis de Estabilidad Termodinámica basado en la Energía Libre de Gibbs". *Información Tecnológica*, 6, 6, 103-110.

Wang, L., Cheng, Y. & Li, X. (Septiembre - Noviembre de 2007). "Liquid-Liquid Equilibria for the Acetic Acid + Water + Amyl Acetate and Acetic Acid + Water + 2-Methyl Ethyl Acetate Ternary Systems". *Journal of Chemical and Engineering Data*. 52, 6, 2171-2173.

Wasykiewicz, S. K., Sridhar, L. N., Doherty, M. F. & Malone M. F. (Marzo - Abril de 1996). "Global Stability Analysis and Calculation of Liquid-Liquid Equilibrium in Multicomponent Mixtures". *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 35, 4, 1395-1408.

Wasykiewicz, S. K., & Ung, S. (Septiembre - Octubre de 2000). "Global phase stability analysis for heterogeneous reactive mixtures and calculation of reactive liquid - liquid and vapor - liquid - liquid equilibria". *Fluid Phase Equilibria*, 175, 1-2, 253-272.

