

Matías J. Molina<sup>(1,2)</sup>, S. Belén Rodríguez-Reartes<sup>(1,2)</sup>, Marcelo S. Zabaloy<sup>(1,2)</sup>

(1) Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)

(2) Planta Piloto de Ingeniería Química –PLAPIQUI (UNS – CONICET)

Bahía Blanca, Argentina

E-mail: mzabaloy@plapiqui.edu.ar

## INTRODUCCIÓN

❖ **Equilibrio trifásico reactivo (ETR):** Condición en que se tienen tres fases en equilibrio, para un sistema constituido por componentes que pueden participar de una o más reacciones químicas (RQs). Si el número de RQs (NR) y el número de componentes (NC) en el sistema implican un único grado de libertad para el ETR, un set continuo de ETRs corresponderá a una curva (o hipercurva) trifásica reactiva (CTR).

❖ El objetivo de este trabajo es el desarrollo de algoritmos de cómputo de CTRs. Una vez calculado un punto de una CTR, es decir un ETR, se aplica un método de continuación numérica capaz de manejar la elevada no linealidad de la CTR y consecuentemente de computarla en forma completa.

## METODOLOGÍA

### DETERMINACIÓN DE UN PUNTO CUASI CONVERGIDO (PCC) DE UNA CTR A PARTIR DE ENVOLVENTES DE FASES REACTIVAS

1. Calcular un segmento de una envolvente de fases reactiva (EFR) para una dada composición global inicial  $\mathbf{z}^0$  comenzando en un punto de rocío reactivo a bajas temperaturas y presiones. Este segmento debe finalizar en un punto de burbuja reactivo (PBR) a bajas presiones (detalles: trabajo 3578 de este CAFQI 2021).
2. Calcular un segundo segmento de EFR, para la misma composición global inicial del paso (1), pero comenzando en un PBR a bajas temperaturas y presiones perteneciente a una línea de burbuja reactiva diferente a la del paso (1).
3. Detectar la intersección aproximada entre los dos segmentos de EFR calculados en (1) y en (2) y eliminar las porciones metaestables de tales segmentos. Este punto de intersección detectado será una aproximación de un punto de ETR compatible con la composición global inicial especificada  $\mathbf{z}^0$ , aunque independiente de ella en lo relativo a sus variables intensivas.

### CÓMPUTO DE UN ETR Y ALGORITMO DE CÁLCULO DE UNA CTR

El sistema de ecuaciones que permite calcular un ETR es el siguiente:

$$F_1 = P - h_{PVT}(T, \mathbf{x}, \tilde{v}_x) = 0 \quad (1)$$

$$F_2 = P - h_{PVT}(T, \mathbf{y}, \tilde{v}_y) = 0 \quad (2)$$

$$F_3 = P - h_{PVT}(T, \mathbf{w}, \tilde{v}_w) = 0 \quad (3)$$

$$F_k = \hat{f}_i(T, \mathbf{y}, \tilde{v}_y) - \hat{f}_i(T, \mathbf{x}, \tilde{v}_x) = 0 \quad (4)$$

$k = 4, (NC + 3)$   
 $i = 1, NC$

$$F_k = \hat{f}_i(T, \mathbf{y}, \tilde{v}_y) - \hat{f}_i(T, \mathbf{w}, \tilde{v}_w) = 0 \quad (5)$$

$k = (NC + 4), (2 \cdot NC + 3)$   
 $i = 1, NC$

$$F_{2 \cdot NC + 4} = \sum_{i=1}^{NC} x_i - 1 = 0 \quad (6)$$

$$F_{2 \cdot NC + 5} = \sum_{i=1}^{NC} y_i - 1 = 0 \quad (7)$$

$$F_{2 \cdot NC + 6} = \sum_{i=1}^{NC} w_i - 1 = 0 \quad (8)$$

$$F_j = \sum_{i=1}^{NC} v_{i,l} \cdot \mu_i = 0 \quad (9)$$

$j = (2 \cdot NC + 7), (2 \cdot NC + NR + 6)$   
 $l = 1, NR$

$$F_{2 \cdot NC + NR + 7} = g(\mathbf{X}) - S_{SPEC} = 0 \quad \mathbf{X} = [\mathbf{x} \ \mathbf{y} \ \mathbf{w} \ T \ P \ \tilde{v}_x \ \tilde{v}_y \ \tilde{v}_w]^T \quad (10)$$

$NC$ =número de componentes.  $NR$ =número de reacciones químicas.  $g(\mathbf{X})$ =función de especificación.  $S_{SPEC}$ =parámetro de especificación. En la ec. (9) se utilizaron los potenciales químicos de la fase "y".

Los pasos para el cómputo de una CTR completa son los siguientes:

1. Estimar un primer punto convergido de la CTR (resolviendo el sistema de ecuaciones previo).
2. Calcular la CTR comenzando en el punto convergido hallado en el paso 1 y continuando con la ayuda de un método de continuación numérica (MCN) resolviendo en cada punto el sistema de ecuaciones previo.

## COMENTARIOS Y CONCLUSIONES

- Las variables intensivas de un punto de ETR pueden computarse sin especificar la composición molar global inicial  $\mathbf{z}^0$ .
- En este trabajo se desarrollaron algoritmos de cómputo de CTRs, que, utilizando un método de continuación numérica, son capaces de manejar satisfactoriamente la no linealidad de tales curvas, posibilitando el cálculo de CTRs completas.

## REFERENCIAS

1. G. Soave, Soave, Chem. Eng. Sci., 27, 6, 1197–1203, 1972.
2. DIPPR 801 Database. Evaluated Process Design Data. Public Release in, American Institute of Chemical Engineers, Design Institute for Physical Property Data, BYU-DIPPR, Thermophysical Properties Laboratory: Provo, UT, 2003.

## RESULTADOS

Se ilustran los resultados obtenidos para el sistema reactivo  $i - C_4$  (1) +  $n - C_4$  (2) +  $N_2$  (3) sujeto a la reacción de isomerización entre  $i - C_4$  y  $n - C_4$ . El  $N_2$  es un inerte. El modelo utilizado es la ecuación de estado (EDE) SRK<sup>1</sup> con reglas cuadráticas de mezclado (RsQM) y parámetros de interacción nulos. Las capacidades caloríficas en estado gas ideal y las propiedades estándar a 298 K [ambas se usan en la ecuación (9)] fueron tomadas de la ref<sup>2</sup>. En este trabajo no se considera la formación de fases sólidas. Las coordenadas de los hiper-puntos A, B, C y D se leen en las Figs. 1 a 5.

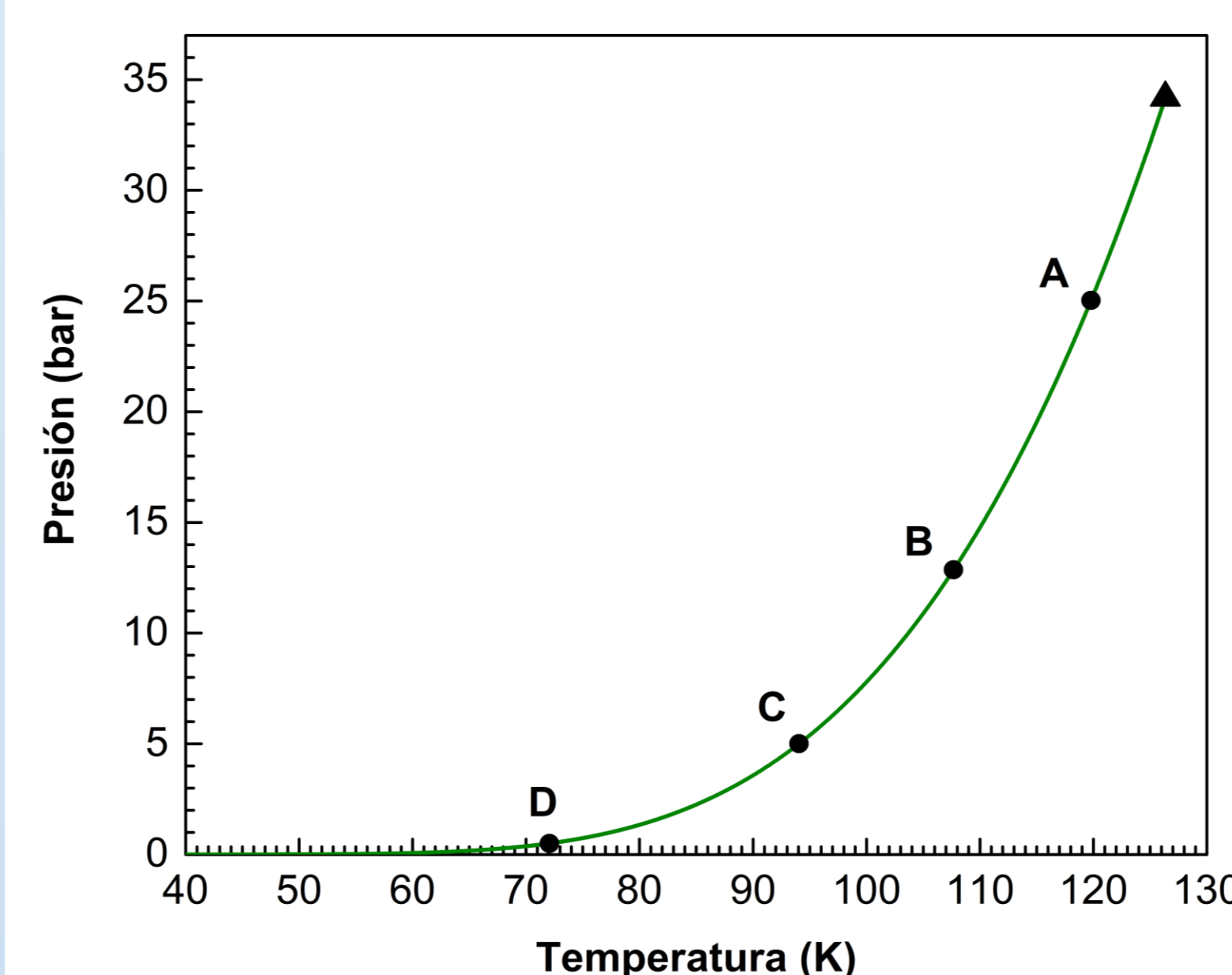


Fig. 1. Proyección P-T de la curva trifásica reactiva calculada para el sistema reactivo ternario i-butano (1) + n-butano (2) +  $N_2$  (3).  $N_2$  es un compuesto inerte. ▲ punto crítico terminal reactivo calculado.

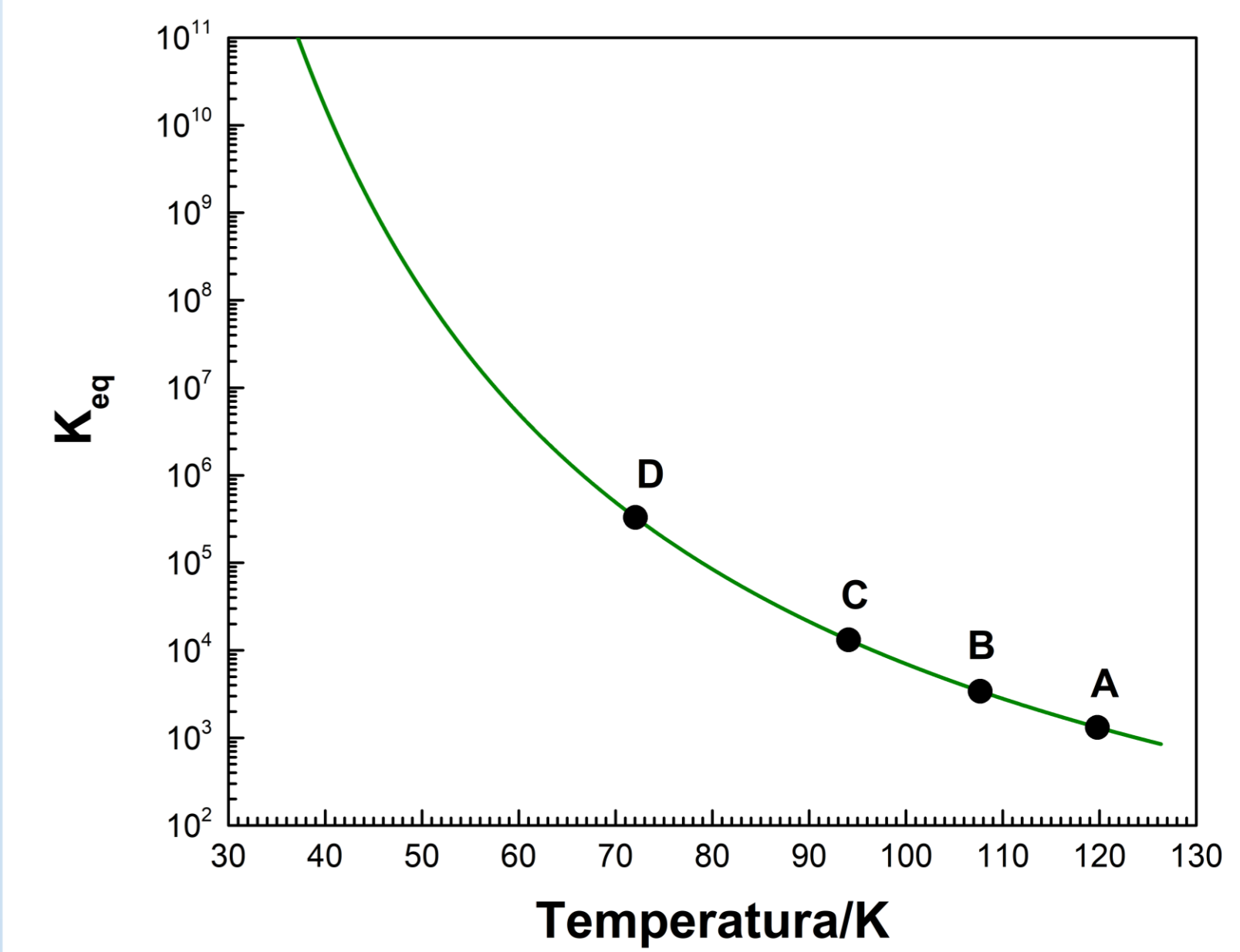


Fig. 2. Constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) en función de Temperatura para la reacción de isomerización i-butano (1) ↔ n-butano (2).

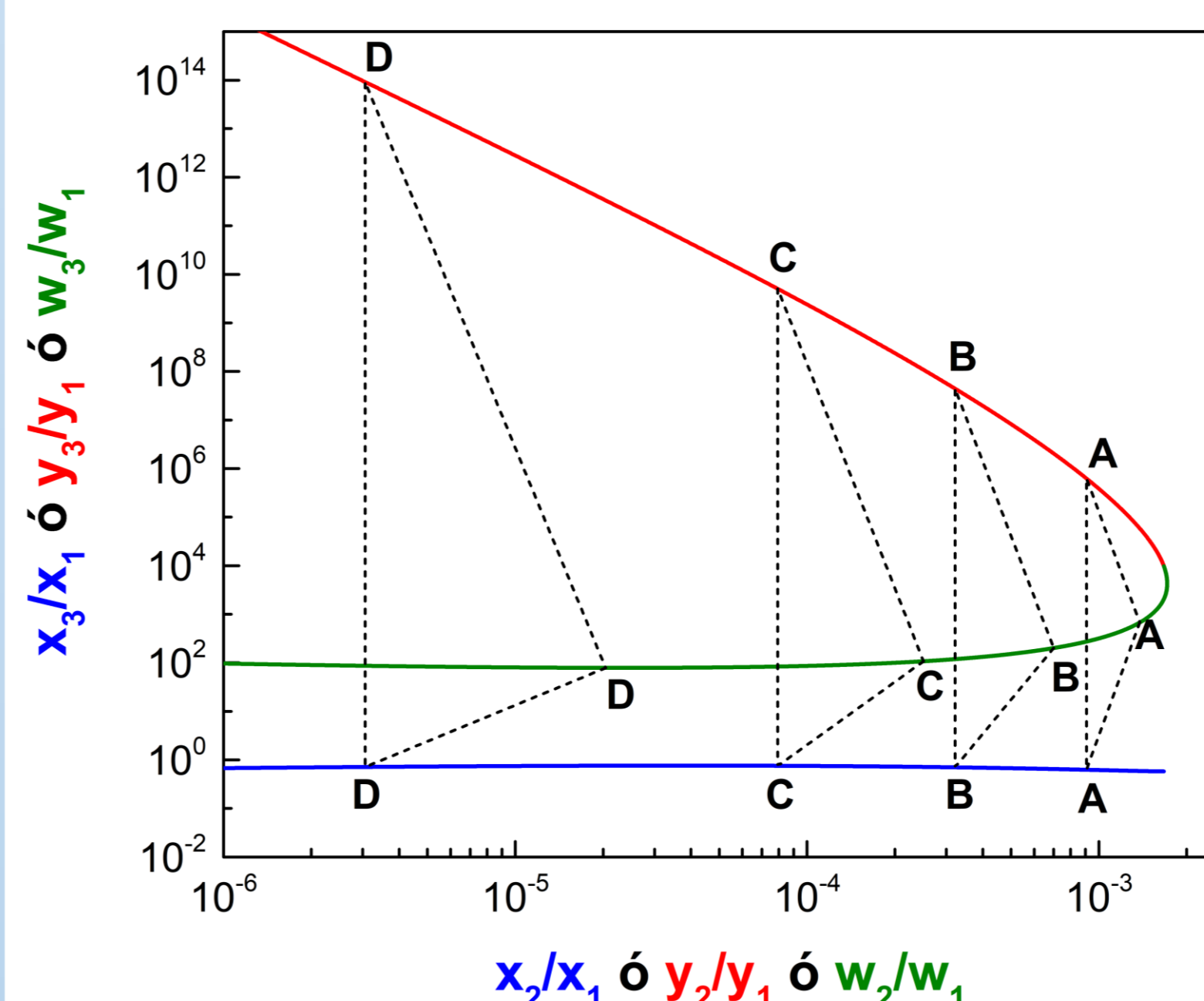


Fig. 3. Proyección razón {frac. molar comp. 3/frac. molar comp. 1} vs. razón {frac. molar comp. 2/frac. molar comp. 1} para la CTR de la Fig. 1. Rojo: fase vapor (V). Verde: líquido 2 (L2). Azul: líquido 1 (L1). ---- tie lines.  $y_i$ ,  $w_i$  ó  $x_i$ : frac. molar del comp.  $i$  en V, L2 ó L1, respectivamente. Rango de temperatura: 67 K a 126.35 K

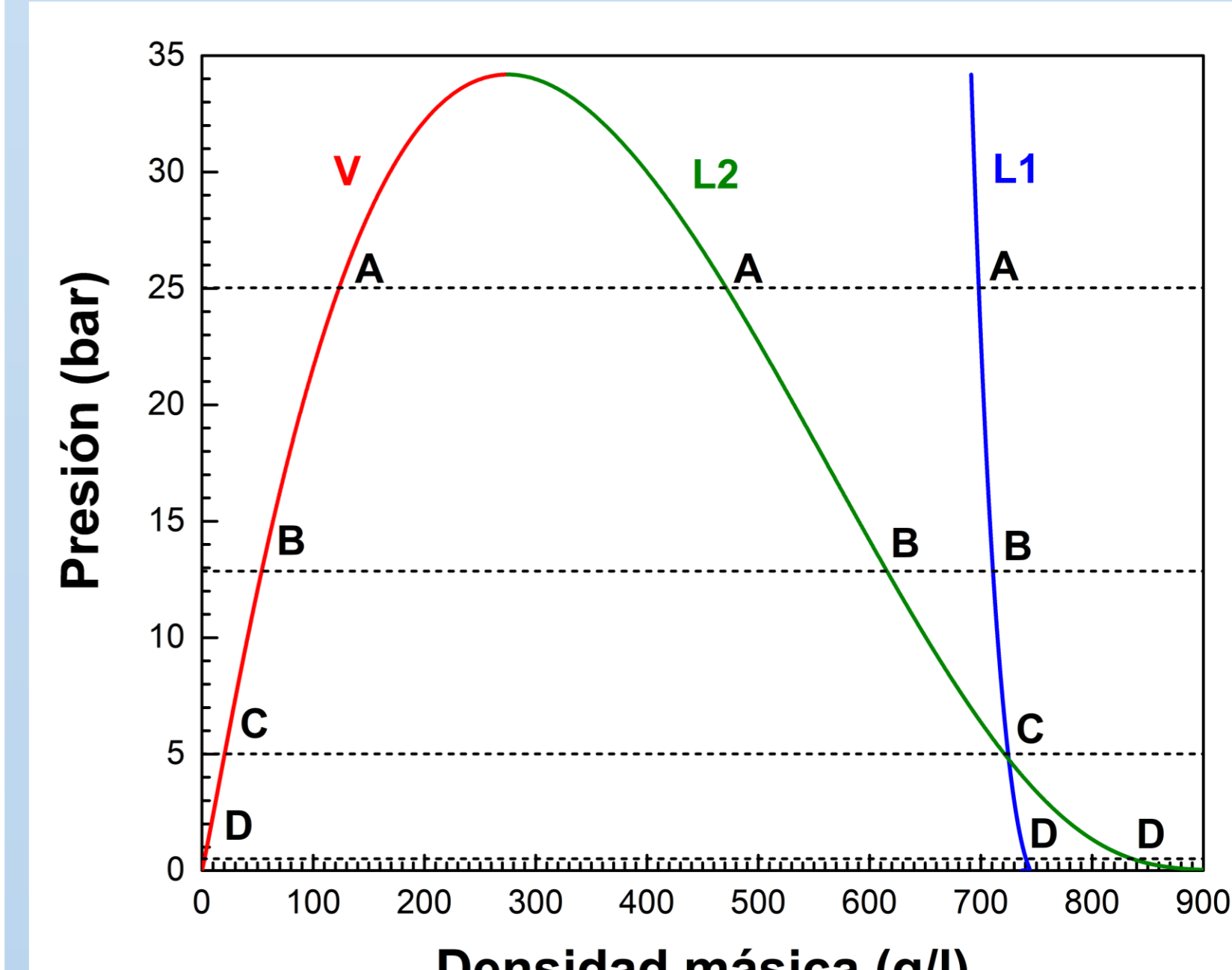


Fig. 4. Proyección presión - densidad másica de la CTR calculada para el sistema reactivo ternario i-butano (1) + n-butano (2) +  $N_2$  (3).  $N_2$  es un compuesto inerte. Rojo: fase vapor (V). Verde: líquido 2 (L2). Azul: líquido 1 (L1).

La Fig. 5 muestra la proyección presión vs. temperatura del mapa característico de equilibrio de fases fluidas para el sistema binario reactivo  $i - C_4$  +  $n - C_4$  junto con la curva de presión de vapor del  $N_2$  y la CTR calculada para el sistema ternario reactivo  $i - C_4$  (1) +  $n - C_4$  (2) +  $N_2$  (3). El agregado de una cantidad conveniente de  $i - C_4$  ó  $n - C_4$  o de una mezcla de ambos al  $N_2$  en equilibrio líquido (L)-vapor (V) produce un equilibrio trifásico reactivo con dos fases que son prácticamente  $N_2$  puro (L2 y V) y una tercera fase (L1) que tendrá cantidades comparables de  $i - C_4$  y  $N_2$  y una cantidad despreciable de  $n - C_4$  (ver Fig.3). La presencia de una fase líquida y de otra vapor, ambas con  $N_2$  prácticamente puro, es la razón de que la presión de vapor del  $N_2$  puro sea prácticamente idéntica a la del equilibrio ternario trifásico (ver Figs. 1 y 5).

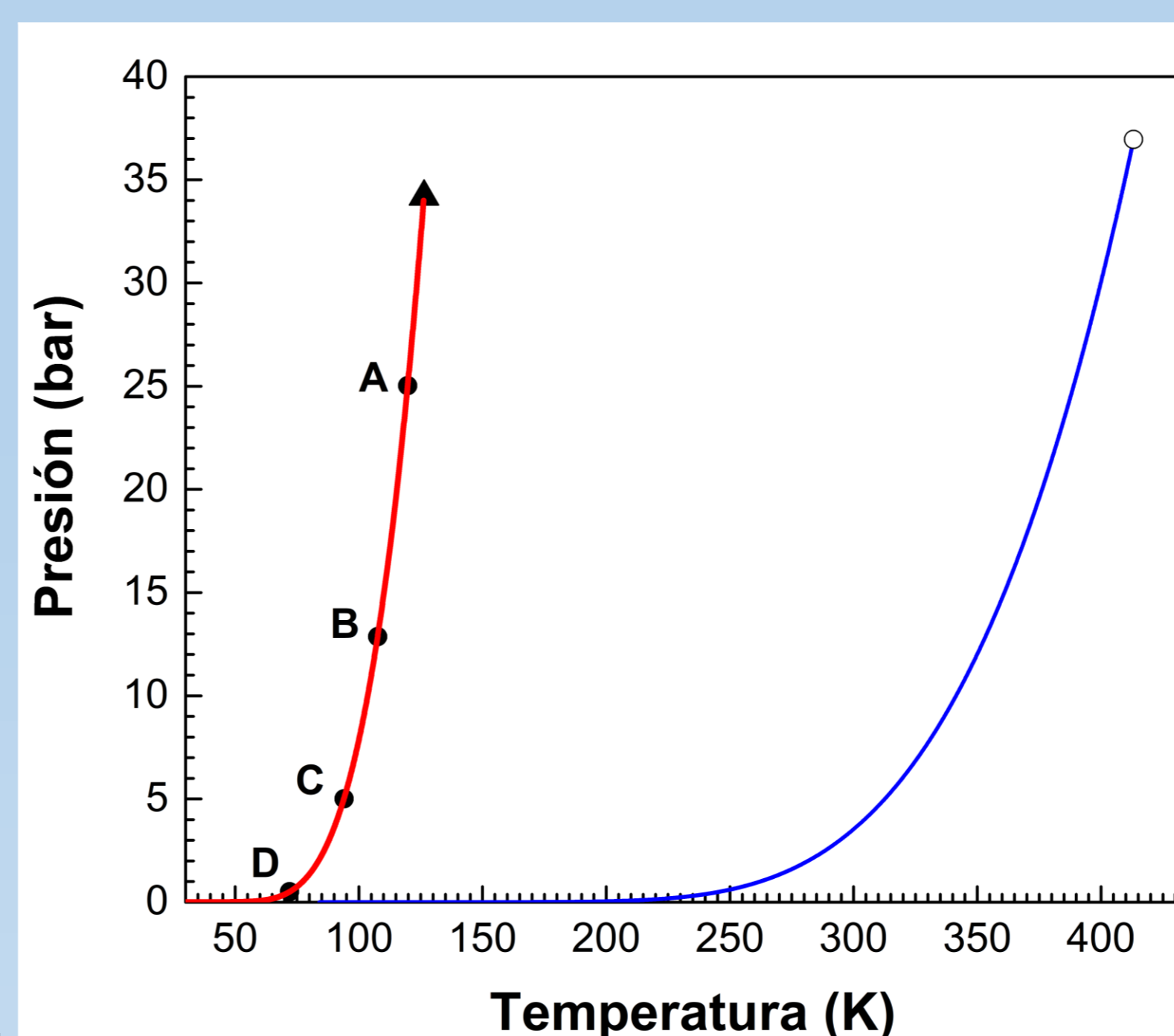


Fig. 5. Proyección P-T. Azul: curva calculada de equilibrio líquido-vapor reactivo para el sistema binario i-butano (1) + n-butano (2) [única reacción: i-butano (1) ↔ n-butano (2)]. Rojo: Curva de presión de equilibrio líquido-vapor calculada para  $N_2$  puro. También se superpuso aquí la curva de la Fig. 1