

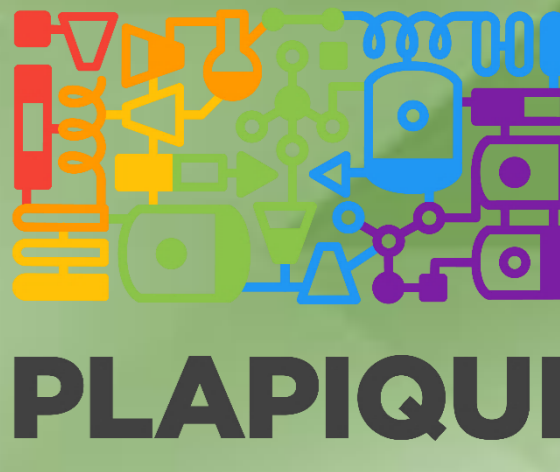
Matías J. Molina<sup>(1,2)</sup>, S. Belén Rodríguez-Reartes<sup>(1,2)</sup>, Marcelo S. Zabaloy<sup>(1,2)</sup>

(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

- ❖ **Envoltente de fases reactiva (EFR):** es la frontera, en el plano presión – temperatura que separa la región de homogeneidad de la de heterogeneidad, para un sistema multicomponente reactivo de composición molar global inicial especificada.
- ❖ En un punto de una EFR se satisfacen: 1) igualdad de potenciales químicos; 2) la condición de equilibrio químico para cada una de las reacciones químicas posibles; 3) la conservación de la masa; y 4) la incipiencia de una de las fases.
- ❖ En este trabajo se desarrolló un algoritmo eficiente para el cálculo de EFRs. Este algoritmo se puede dividir en dos etapas: 1) obtención de un primer punto convergido de la EFR; 2) aplicación de un método de continuación numérica el cual es capaz de generar un set continuo de soluciones del sistema de ecuaciones apropiado que corresponde a un punto de saturación reactivo. Tal sistema de ecuaciones es altamente no lineal.

## METODOLOGÍA

### ALGORITMO DE CÁLCULO DE UNA EFR

1. Especificar la composición global inicial de la mezcla,  $z^0$ , la fracción molar de la fase mayoritaria  $\Phi_y$  igual 1 ( $\Phi_{y_{CUT}} = 1$ ) y un valor de presión  $P$ .

2. Estimar un primer punto convergido de la EFR \*

3. Calcular la EFR comenzando en el punto convergido hallado en 2. y continuando con la ayuda de un método de continuación numérica (MCN) resolviendo en cada punto el siguiente sistema de ecuaciones:

$$F_1 = P - h_{PVT}(T, \mathbf{x}, \tilde{v}_x) = 0 \quad (1.1) \quad F_2 = P - h_{PVT}(T, \mathbf{y}, \tilde{v}_y) = 0 \quad (1.2)$$

$$F_p = \hat{f}_i(T, \mathbf{y}, \tilde{v}_y) - \hat{f}_i(T, \mathbf{x}, \tilde{v}_x) = 0 \quad (1.3) \quad F_l = z_i - \Phi_x \cdot x_i - \Phi_y \cdot y_i = 0 \quad (1.4)$$

$$F_{2 \cdot NC + 3} = \sum_{i=1}^{NC} x_i - 1 = 0 \quad (1.5) \quad F_{2 \cdot NC + 4} = \sum_{i=1}^{NC} y_i - 1 = 0 \quad (1.6)$$

$$F_m = z_i^0 - z_{i,SPEC}^0 = 0 \quad (1.7) \quad F_n = z_i - \frac{z_i^0 + \sum_{k=1}^{NR} \nu_{i,k} \cdot \xi_k^*}{1 + \sum_{k=1}^{NR} \nu_{T,k} \cdot \xi_k^*} = 0 \quad (1.8)$$

$$F_j = \sum_{i=1}^{NC} \nu_{i,k} \cdot \mu_i = 0 \quad (1.9) \quad F_{4 \cdot NC + NR + 5} = \Phi_y - \Phi_{y_{CUT}} = 0 \quad (1.10)$$

Donde  $NC$  es el número de componentes y  $NR$  el número de reacciones químicas y  $\Phi_{y_{CUT}} = 1$ .

### \*METODOLOGÍA PARA HALLAR UN PRIMER PUNTO CONVERGIDO DE UNA EFR

Para determinar un primer punto convergido de una EFR se utiliza un método de homotopía de continuación. Para esto se debe resolver el siguiente sistema de ecuaciones:

$$H(\mathbf{X}, \lambda) = \lambda \cdot \mathbf{F}(\mathbf{X}) + (1 - \lambda) \cdot \mathbf{G}(\mathbf{X}) = \mathbf{0} \quad (2) \quad \mathbf{X} = [x \ y \ z \ z^0 \ T \ P \ \tilde{v}_x \ \tilde{v}_y \ \Phi_x \ \Phi_y \ \xi^*]^T$$

donde  $\lambda$  es el parámetro de homotopía que toma valores entre cero y uno, y  $\mathbf{G}(\mathbf{X})$  es un sistema de ecuaciones mas simple cuya solución es conocida o fácil de encontrar. En este trabajo se utilizó  $\mathbf{G}(\mathbf{X}) = \mathbf{F}(\mathbf{X}^0)$ .  $\mathbf{F}(\mathbf{X})$  es el vector de funciones del sistema de ecuaciones (1) en donde se ha consumido un grado de libertad especificando una variable cualquiera, como por ejemplo, la presión, ya que para poder utilizar el método de homotopía de continuación el sistema de ecuaciones a resolver,  $\mathbf{F}(\mathbf{X}) = \mathbf{0}$ , debe ser de orden  $N \times N$ .  $\mathbf{X}^0$  es el vector  $\mathbf{X}$  con valores en cierta medida arbitrarios asignados a sus variables.

Los pasos a seguir para determinar un punto convergido de la EFR, (considerando los valores de  $z^0$ ,  $\Phi_y$  y  $P$  fijados en el paso 1.) son:

I. Especificar valores de *grado de avance relativo al número total de moles global inicial* iguales a cero, es decir,  $\xi_k^* = 0$  para  $k = 1, \dots, NR$ .

II. Determinar la composición molar global del sistema,  $z_i$ , a partir del set de ecuaciones (1.8) con los valores de  $\xi_k^*$  especificados en el paso I.

III. Efectuar un cálculo de un punto de saturación **no reactivo** a  $\Phi_y$ ,  $P^*$  y  $z$  especificados. Como resultado de este cálculo se obtendrán  $x$ ,  $y$ ,  $\tilde{v}_x$ ,  $\tilde{v}_y$  y  $T$ . Los valores de las variables obtenidas en estos pasos serán las componentes del vector  $\mathbf{X}^0$ .

IV. Resolver el sistema de ecuaciones (2) utilizando un MCN comenzando en  $\mathbf{X}^0$  cuando  $\lambda = 0$  y finalizando en la solución deseada,  $\mathbf{X}^*$  tal que  $\mathbf{F}(\mathbf{X}^*) = \mathbf{0}$ , cuando  $\lambda = 1$

## COMENTARIOS y CONCLUSIONES

- La composición molar global varía a lo largo de una EFR a diferencia de lo que ocurre en una envoltente de fases no reactiva.
- En este trabajo se desarrolló un algoritmo para el cálculo de sets continuos de hiper – puntos de saturación reactivos (EFR, equilibrios bifásicos multicomponente reactivos).
- Para el cálculo de EFRs se utilizaron Mscn los cuales resultaron ser robustos y lidiaron satisfactoriamente con el elevado grado de no linealidad del problema.

## REFERENCIAS

<sup>1</sup>G. Soave, Soave, Chem. Eng. Sci., 27, 6, 1197–1203, 1972.

<sup>2</sup>L. Gharnati, N. E. Musko, A. D. Jensen, G. M. Kontogeorgis, J. D. Grunwaldt, J. Supercrit. Fluids, 82, 106–115, 2013.

<sup>3</sup>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 ternario reactivo  $CO_2$  (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3) sujeto a la reacción química  $CO_2$  (1) + óxido de propileno (2)  $\leftrightarrow$  carbonato de propileno (3). El modelo utilizado es la ecuación de estado SRK<sup>1</sup> con reglas cuadráticas de mezclado y valores de parámetros obtenidos de ref<sup>2</sup>. Las propiedades estándar a 298 K y las capacidades caloríficas en estado de gas ideal se obtienen de la ref<sup>3</sup>.

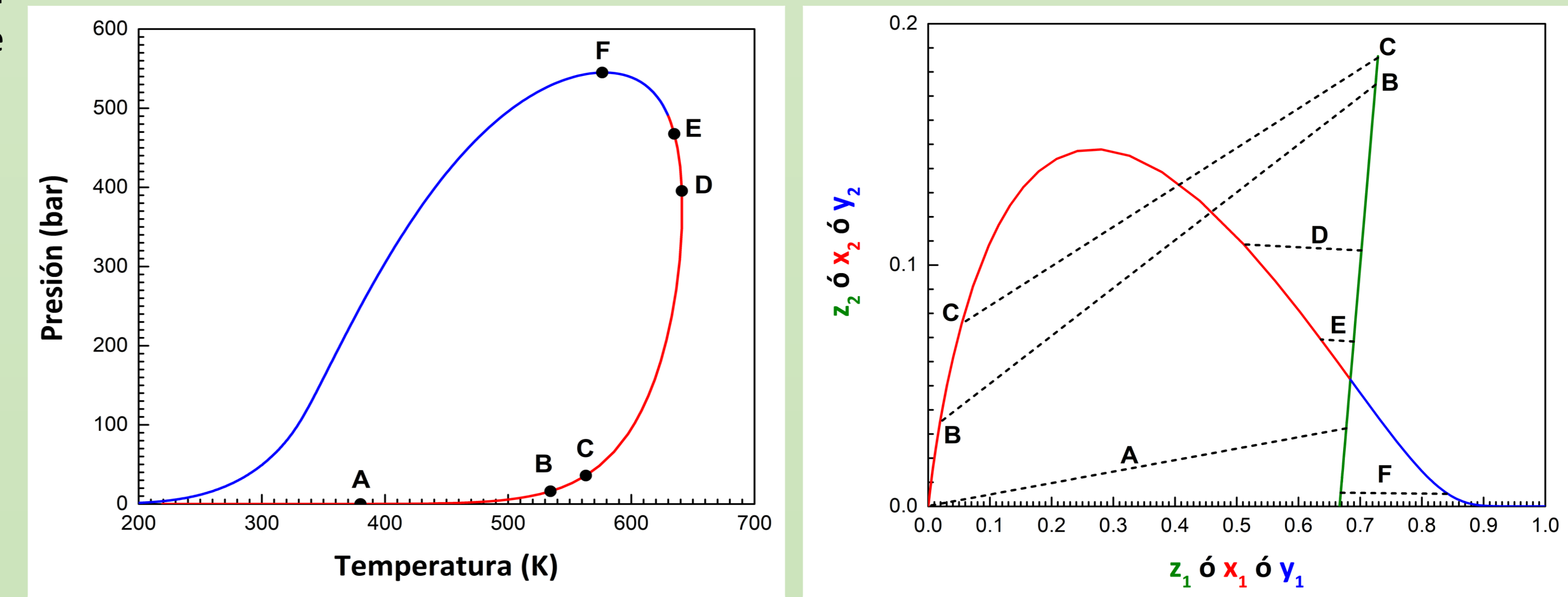


Fig. 1. EFR computada. Sist. reactivo:  $CO_2$  (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3). Composic. molar global inicial  $z_{1,0} = 0.75$ ,  $z_{2,0} = 0.25$  y  $z_{3,0} = 0.00$ . **Iza.**: Proyección P vs. T. **Rojo**: pto. de rocío (PsR). **Azul**: pto. de burbuja (PsB). **Der.**: Proyección fracc. molar del comp. 2 vs. fracc. molar del comp. 1. **Verde**: composición molar global (fase mayoritaria). **Rojo**: líquido incipiente ( $L_{incp}$ ) en PsR. **Azul**: vapor incipiente ( $V_{incp}$ ) en PsB. ----- tie lines.  $z_i$ ,  $x_i$  ó  $y_i$ : fracc. molar del comp.  $i$  global, en  $L_{incp}$  ó en  $V_{incp}$  respectivamente.

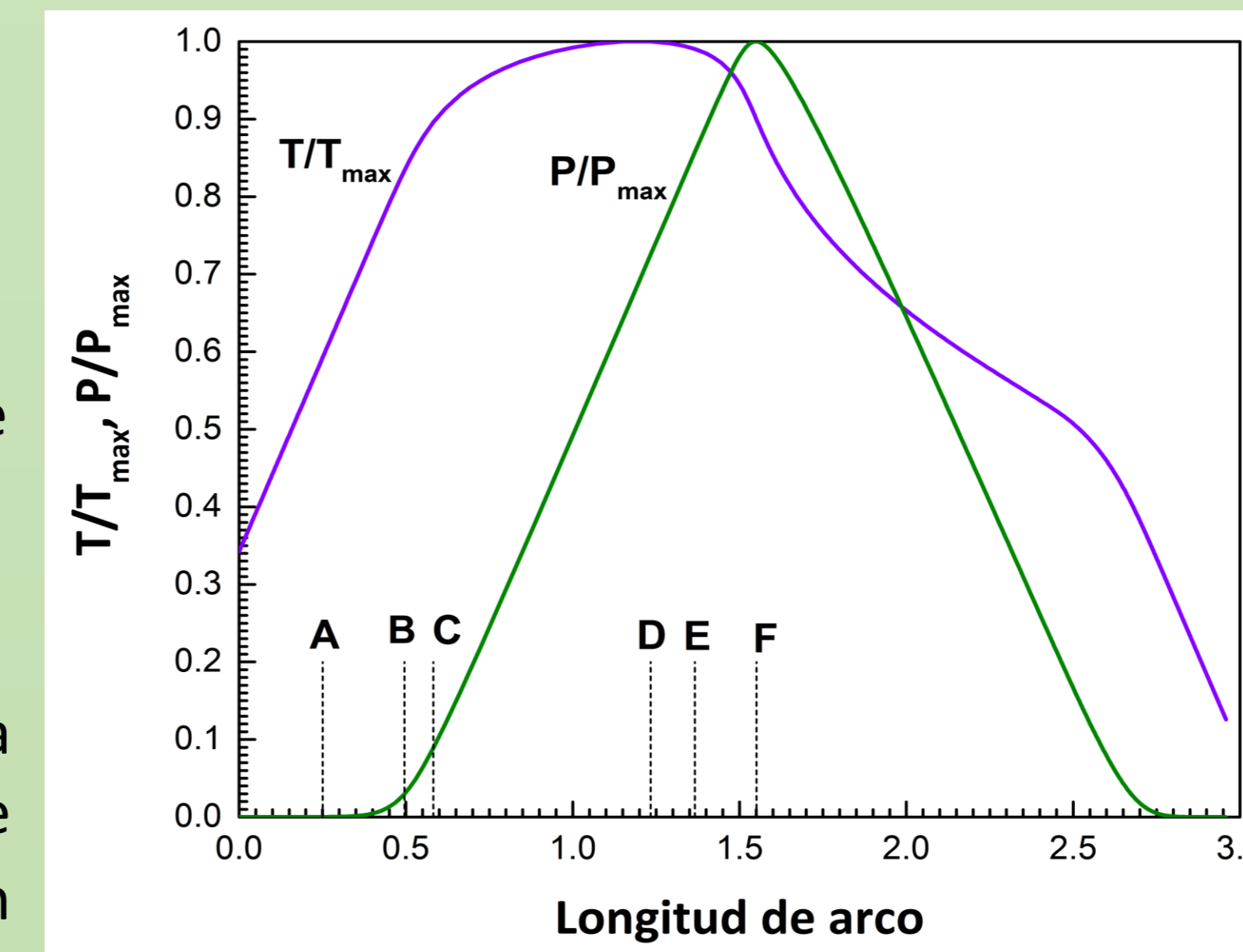


Fig. 2. Proyección  $T/T_{max}$  (ó  $P/P_{max}$ ) vs. longitud de arco\*\* de la EFR computada para el sistema reactivo  $CO_2$  (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3) con composición molar global inicial  $z_{1,0} = 0.75$ ,  $z_{2,0} = 0.25$  y  $z_{3,0} = 0.00$ .

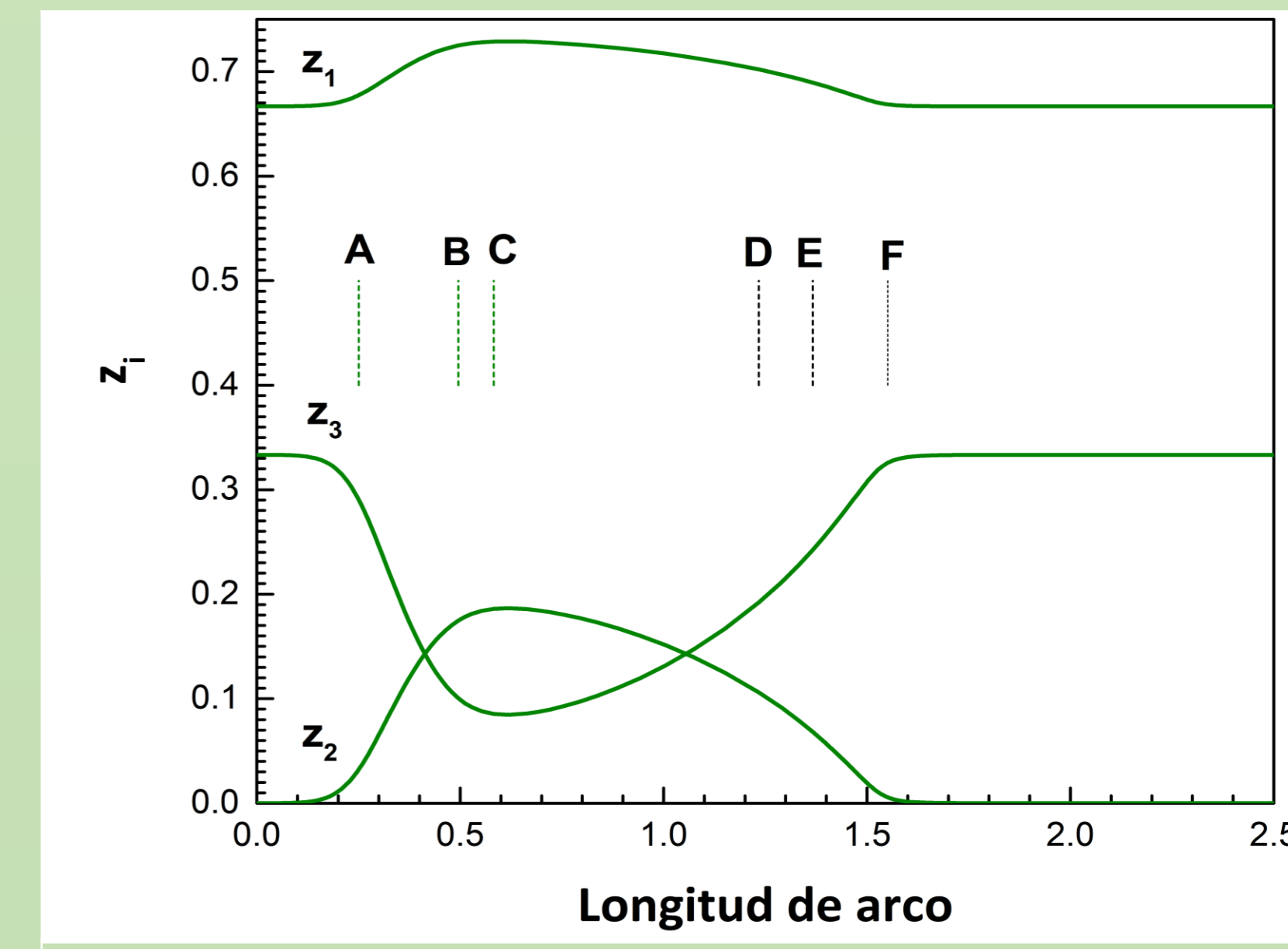


Fig. 3. Proyección composición molar global vs. longitud de arco\*\* de la EFR computada para el sistema reactivo  $CO_2$  (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3) con composición molar global inicial  $z_{1,0} = 0.75$ ,  $z_{2,0} = 0.25$  y  $z_{3,0} = 0.00$ .

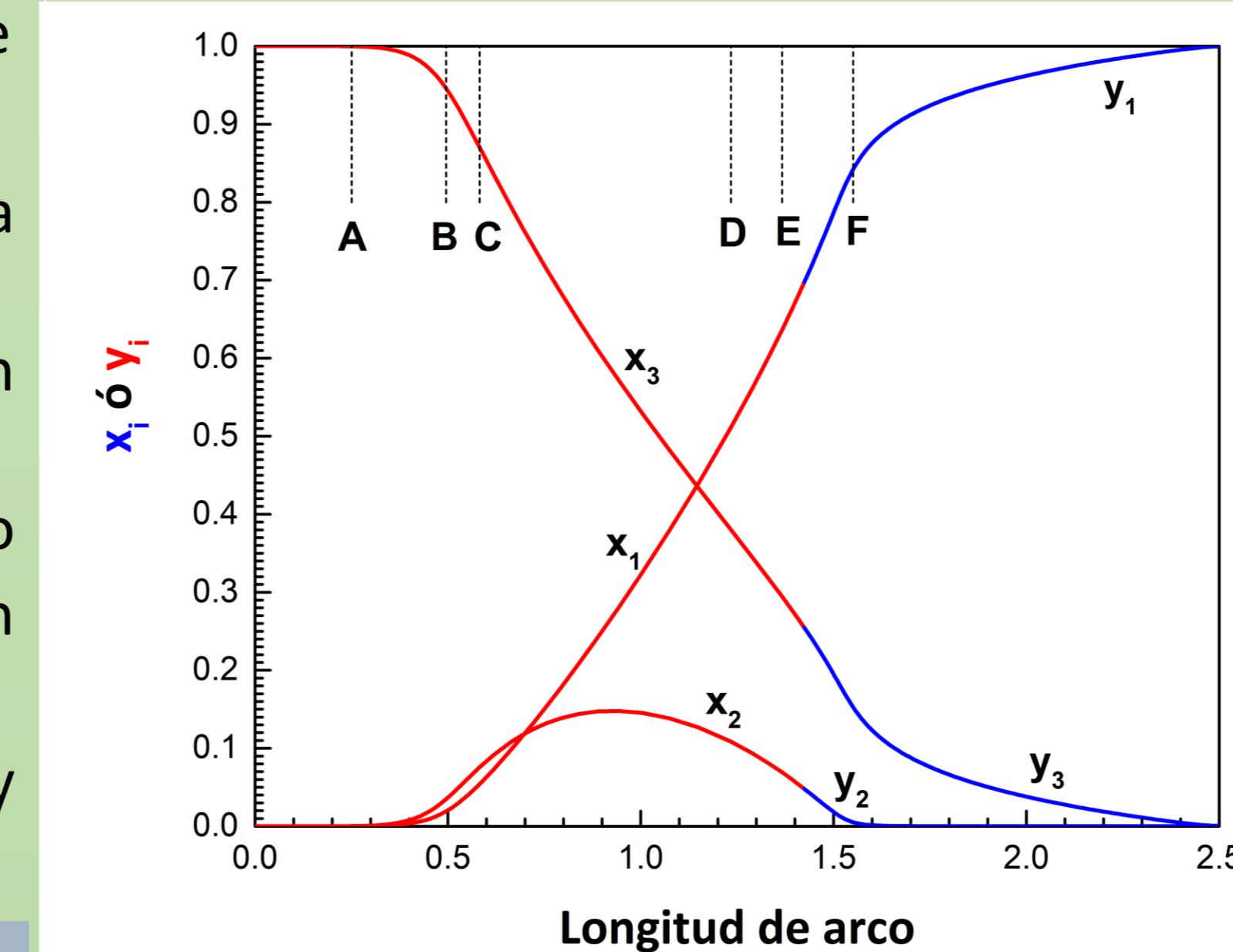


Fig. 4. Proyección composición molar de fase incipiente vs. longitud de arco\*\* de la EFR computada para el sistema reactivo  $CO_2$  (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3) con composición molar global inicial  $z_{1,0} = 0.75$ ,  $z_{2,0} = 0.25$  y  $z_{3,0} = 0.00$ . **Rojo**: líquido incipiente ( $L_{incp}$ ) en PsR. **Azul**: vapor incipiente ( $V_{incp}$ ) en PsB.  $x_i$  ó  $y_i$ : fracc. molar del comp.  $i$  en  $L_{incp}$  ó en  $V_{incp}$  respectivamente.

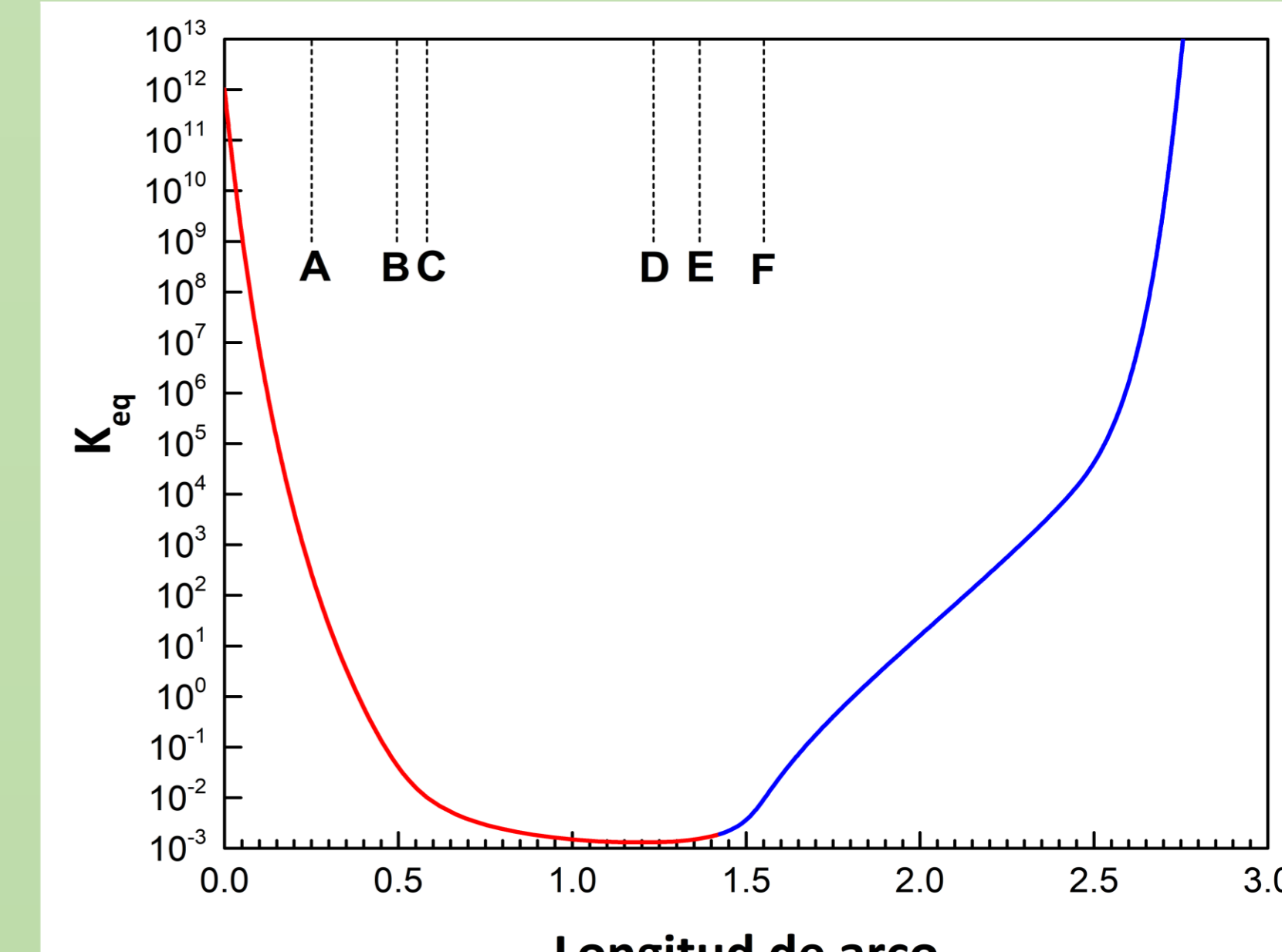


Fig. 5. Proyección constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) vs. longitud de arco\*\* de la EFR computada para el sistema reactivo  $CO_2$  (1) + óxido de propileno (2) + carbonato de propileno (3) con composición molar global inicial  $z_{1,0} = 0.75$ ,  $z_{2,0} = 0.25$  y  $z_{3,0} = 0.00$ . Reacción:  $CO_2$  (1) + óxido de propileno (2)  $\leftrightarrow$  carbonato de propileno (3).  $K_{eq}(T)$  varía con la longitud de arco porque la temperatura es variable sobre la curva de la Fig. 1.

\*\*La variable longitud de arco en las Figs. 2 a 5 es una variable adimensional auxiliar que permite obtener una mejor visualización del comportamiento de las variables a lo largo de la EFR. La longitud de arco se define en este trabajo como  $S_N = \sum_{i=1}^N \sqrt{\left(\frac{T_i - T_{i-1}}{T_{max}}\right)^2 + \left(\frac{P_i - P_{i-1}}{P_{max}}\right)^2}$ ,

donde  $S_N$  es la longitud de arco acumulada desde el primer punto de la EFR (punto de rocío a baja T y P) hasta un punto N de la EFR.  $T_{max}$  y  $P_{max}$  son la temperatura máxima y la presión máxima, respectivamente, de la EFR.