

CÁLCULO EN AMPLIOS RANGOS DE PRESIÓN DE LÍNEAS DE EQUILIBRIO TRIFÁSICO BINARIO CONSIDERANDO FASES FLUIDAS Y SOLUCIONES SÓLIDAS

A.F. Porras Giraldo ^(1,2), S.B. Rodríguez Reartes ^(1,2) y M.S. Zabaloy ^(1,2)
¹Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)
²Planta Piloto de Ingeniería Química, – PLAPIQUI (UNS-CONICET)
 Bahía Blanca, Argentina. mzabaloy@plapiqui.edu.ar

INTRODUCCIÓN

El cálculo de líneas de equilibrio trifásico en sistemas binarios, considerando la descripción de las fases sólidas como soluciones sólidas y no como fases sólidas puras, requiere de algoritmos de cómputo sofisticados. En este trabajo se presentan estrategias para la obtención del primer punto convergido perteneciente a una dada línea trifásica. Luego de ello, se aplica un método de continuación numérica que tiene en cuenta en forma automatizada las no linealidades de la curva a calcular. A partir de tests de estabilidad termodinámica [tangent plane distance (tpd) analysis] se detectan los equilibrios verdaderos (no metaestables).

METODOLOGÍA

Se adopta una ecuación de estado (EoS) que relacione la Temperatura, la Presión, el volumen molar y la composición en estado fluido. De la EoS se obtienen las expresiones de las fugacidades de los componentes. Para la descripción de las fases sólidas se utilizó el **modelo de solución sólida (MSS)** de la ref. [1]. El MSS provee la siguiente expresión para la fugacidad de un componente i en una solución sólida (SS) (HLS=Hypothetical Liquid Solution):

$$\hat{f}_{i,SS} = \hat{f}_{i,HLS} \exp \left[\frac{\Delta v_i^{S-L}}{RT_{tp,i}} \left[C_{1,i} \left(1 - \frac{T_{tp,i}}{T} \right) + C_{2,i} \left(\frac{T_{tp,i}}{T} - 1 + \ln \left(\frac{T}{T_{tp,i}} \right) \right) + C_{3,i} \left(\frac{T}{2T_{tp,i}} - 1 + \frac{T_{tp,i}}{2T} \right) + \frac{T_{tp,i}}{T} (P - P_{tp,i}) \right] \right]$$

Líneas Sólido-Fluido-Fluido (SFF) Líneas Sólido-Sólido-Fluido (SSF)

Cada punto perteneciente a una línea de equilibrio trifásica SFF es una solución al sistema de ecuaciones F:

$$F = \begin{cases} P - h_{pVT}(T, \bar{x}, v_x) \\ P - h_{pVT}(T, \bar{y}, v_y) \\ P - h_{pVT}^{HLS}(T, \bar{w}, v_w) \\ \hat{f}_1(T, \bar{x}, v_x) - \hat{f}_1(T, \bar{y}, v_y) \\ \hat{f}_2(T, \bar{x}, v_x) - \hat{f}_2(T, \bar{y}, v_y) \\ \hat{f}_{1,SS}(T, P, \bar{w}, v_w) - \hat{f}_1(T, \bar{y}, v_y) \\ \hat{f}_{2,SS}(T, P, \bar{w}, v_w) - \hat{f}_2(T, \bar{y}, v_y) \\ x_1 + x_2 - 1 \\ y_1 + y_2 - 1 \\ w_1 + w_2 - 1 \\ g_{spec}(T, P, \bar{x}, \bar{y}, \bar{w}, v_x, v_y, v_w) - S_{spec} \end{cases} = 0$$

\bar{x} Fracción molar 1ª fase fluida
 \bar{y} Fracción molar 2ª fase fluida
 \bar{w} Fracción molar fase sólida

Cada punto perteneciente a una línea de equilibrio trifásica SSF es una solución al sistema de ecuaciones F*:

$$F^* = \begin{cases} P - h_{pVT}(T, \bar{x}, v_x) \\ P - h_{pVT}^{HLSI}(T, \bar{y}, v_y) \\ P - h_{pVT}^{HLSII}(T, \bar{w}, v_w) \\ \hat{f}_1(T, \bar{x}, v_x) - \hat{f}_{1,SSI}(T, P, \bar{y}, v_y) \\ \hat{f}_2(T, \bar{x}, v_x) - \hat{f}_{2,SSI}(T, P, \bar{y}, v_y) \\ \hat{f}_{1,SSII}(T, P, \bar{w}, v_w) - \hat{f}_{1,SSI}(T, P, \bar{y}, v_y) \\ \hat{f}_{2,SSII}(T, P, \bar{w}, v_w) - \hat{f}_{2,SSI}(T, P, \bar{y}, v_y) \\ x_1 + x_2 - 1 \\ y_1 + y_2 - 1 \\ w_1 + w_2 - 1 \\ g_{spec}(T, P, \bar{x}, \bar{y}, \bar{w}, v_x, v_y, v_w) - S_{spec} \end{cases} = 0$$

\bar{x} Fracción molar fase fluida
 \bar{y} Fracción molar 1ª fase sólida
 \bar{w} Fracción molar 2ª fase sólida

Cómputo de líneas de equilibrio Sólido-Líquido-Vapor (SLV)

Para un sistema binario se calcula una línea trifásica SLV desde el punto triple de cada componente puro. Se aplica la técnica de dilución infinita [1,2] para inicializar las composiciones de las fases correspondientes un punto de la línea SLV próximo al punto triple (tp). Luego, mediante el método de Newton multivariable se resuelve el sistema de ecuaciones F. Contando con tal primer punto SLV convergido, se aplica un método de continuación numérica (NCM) [2] que permite el cálculo de toda la línea SLV en una sola corrida.

Puntos cuádruples (Q)

La existencia de un Q tipo SSLV es detectada inmediatamente después de calcular las dos curvas de equilibrio SLV que nacen de los tp de los componentes puros (S_ILV y S_{II}LV). Un Q tipo sólido-líquido-líquido-vapor (SLLV) puede ser encontrado en la intersección de la curva S_{II}LV con una curva LLV, si existiese. Mientras que, la intersección entre las curvas de equilibrio S_ILV y S_{II}LV indica la existencia de un Q del tipo sólido-sólido-líquido-vapor (SSLV).

Cómputo de líneas de equilibrio Sólido-Líquido-Líquido (SLL)

Usando parte de la información de las coordenadas conocidas del Q SLLV, es posible computar la curva de equilibrio S_{II}L_IL_{II}: el Q SLLV, en caso de existir en el universo del modelo, es un punto perteneciente a la línea de equilibrio S_{II}L_IL_{II}. Tal Q puede ser utilizado como punto convergido para iniciar el cálculo completo de la línea SLL por medio del NCM aplicado al sistema de ecuaciones F (x_i, y_i, son fracciones molares del componente i en las fases fluidas).

Cómputo de líneas Sólido-Sólido-Vapor (SSV) y Sólido-Sólido-Líquido (SSL)

Similar al trazado de líneas trifásicas que parten del Q SLLV, es posible computar las curvas de equilibrio trifásico S_SLV y S_SL_IL a partir del Q SSLV, en caso de existir en el universo del modelo. Ello se efectúa usando la información común a dicho punto y a las dos líneas de equilibrio trifásico que involucran dos fases sólidas (soluciones sólidas, S_I y S_{II}) diferentes. El trazado completo de las líneas se lleva a cabo por medio del NCM aplicado al sistema de ecuaciones F* (y_i, w_i, son fracciones molares del componente i en las fases sólidas).

CONCLUSIONES

Si bien se presentan resultados sólo para un sistema binario particular, la estrategia de obtención de un primer punto trifásico convergido aquí propuesta ha sido aplicada a diversos sistemas binarios (de asimetría variable). Se concluye que los algoritmos propuestos son robustos y confiables. Todas las líneas de equilibrio mostradas en la sección de resultados satisfacen el test de estabilidad global y fueron calculadas, cada una, en una única corrida.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Porras Giraldo, A.F.; Rodríguez Reartes, S.B.; Zabaloy, M.S. Description of solid-fluid equilibrium through a solid solution model. X Brazilian Conference on Applied Thermodynamics (CBTermo) and VI School on Thermodynamics. Nova Friburgo-RJ-Brasil, 3-8 Nov 2019. [2] Rodríguez Reartes, S.B.; Cismondi, M.; Zabaloy, M.S. J. of Supercritical Fluids. 2011, 57, 9-24. [3] Cismondi, M.; Mollerup, J. Fluid Phase Equilibria. 2005. [4] DIPPR 801, Evaluated Process Design Data, Public Release (2003), AIChE, Design Institute for Physical Property Data, BYU-DIPPR, Thermoph. Properties Laboratory, Provo, Utah. [5] Cismondi, M.; Rodríguez Reartes, S.B.; Milanesio, J.M.; Zabaloy, M.S. I&E Chem. Res. 2012, 51, 17, 6232-6250.

RESULTADOS

Se ilustran los resultados obtenidos de la aplicación de la metodología de cálculo de líneas de equilibrio trifásico propuesta, para el sistema binario CO₂+n-C₁₃H₂₈. Para la representación de las fases fluidas (RF-EoS) se utilizó la RK-PR-EoS [3] con los siguientes parámetros que caracterizan a cada componente puro:

Tabla 1. Parámetros de componente puro para la RKPR-EoS [3].

| Componente | a _c /(bar ² /mol ²) | b/(l/mol) | δ ₁ | k |
|-----------------------------------|---|-----------|----------------|---------|
| CO ₂ | 3.9809 | 0.026440 | 2.509688 | 2.04173 |
| n-C ₁₃ H ₂₈ | 89.5311 | 0.541046 | 3.316538 | 3.25130 |

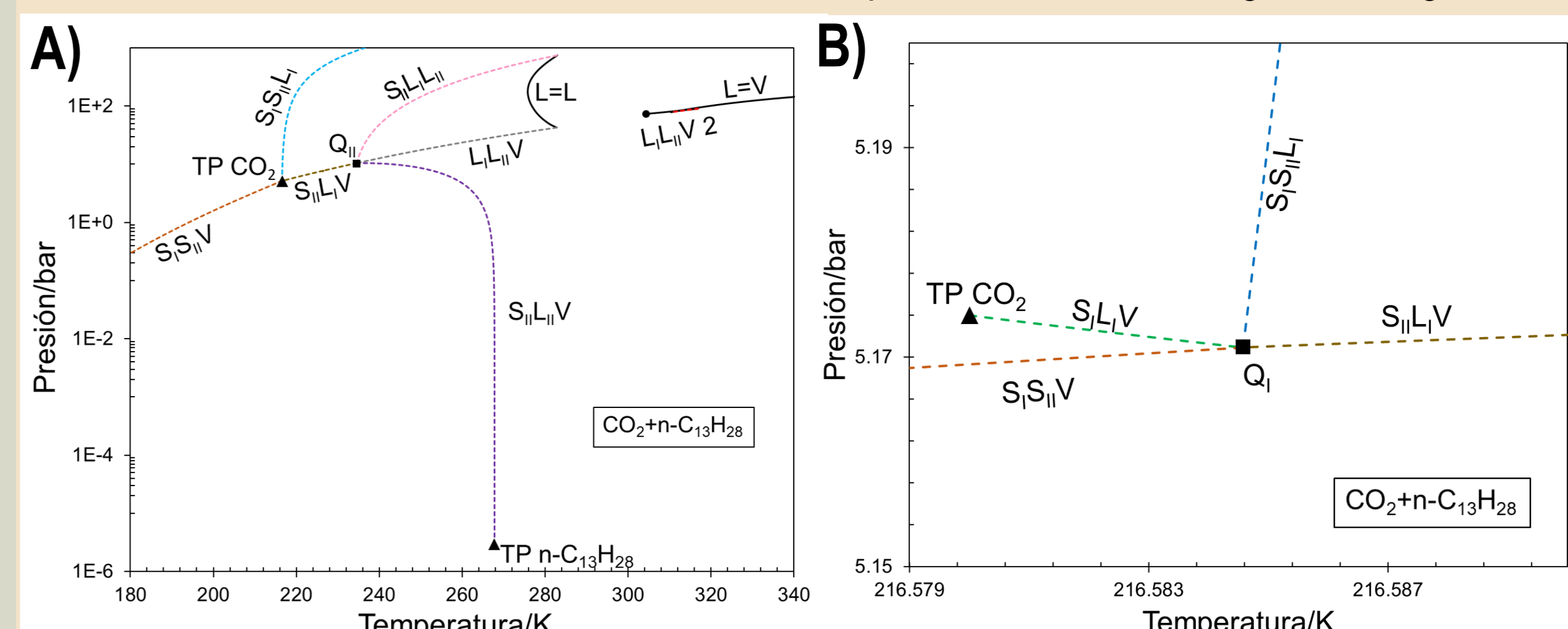
Los parámetros que caracterizan a cada componente puro en el MSS son:

Tabla 2. Parámetros de componente puro para el MSS.

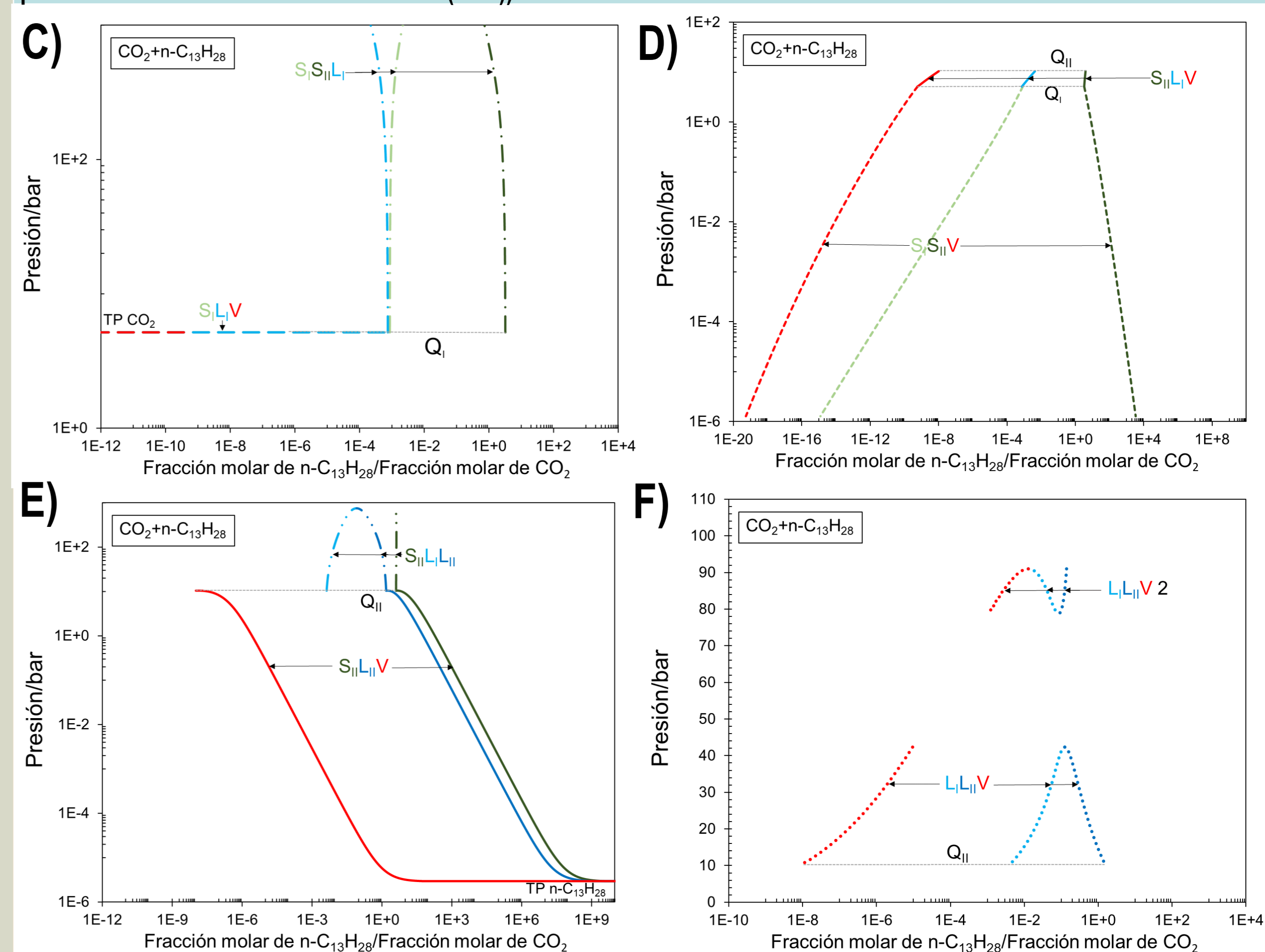
| Componente | T _{tp} ¹ /(K) | P _{tp} ² /(bar) | Δv ^{S-L} /(l/mol) | C ₁ /(bar) | C ₂ /(bar) | C ₃ /(bar) |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| CO ₂ | 216.58 | 5.17400516 | -0.008774178 | -10173.4182 | 77690.4434 | -92921.8623 |
| n-C ₁₃ H ₂₈ | 267.76 | 2.924602E-6 | -0.039135564 | -1029.7745 | 0 | -7731.94339 |

¹DIPPR 801 [4]. ² Presión de vapor del componente puro a la temperatura del punto triple T_{tp} según la RKPR-EoS.

Para el sistema CO₂+n-C₁₃H₂₈, se computaron ocho hiperlíneas de equilibrio trifásico y dos puntos cuádruples, utilizando los parámetros de interacción de la ref. [5], tanto para las fases fluidas como para las soluciones líquidas hipotéticas (que son referencia para el cálculo de las propiedades de las fases sólidas). Las proyecciones bidimensionales de las curvas calculadas son presentadas en las siguientes figuras:



Figuras A y B. Equilibrios trifásicos calculados. Sistema: CO₂ (1) + n-C₁₃H₂₈ (2). Proyección PvT. Líneas Críticas: L=V y L=L (negro). Líneas de equilibrio trifásicas: S_{II}L_IV (guiones violetas), S_{II}L_{II}V (guiones dorados), S_{II}L_IV (guiones verdes), S_{II}S_IL_I (guiones celestes), S_{II}L_IL_{II} (guiones rosas), L_IL_IV (guiones grises), L_IL_IV 2 (guiones rojos), S_{II}L_IV (guiones naranjas). ●: Punto crítico de componente puro, Q/m: Puntos cuádruples calculados, ▲: Punto triple de componente puro calculado, ○: Punto crítico terminal (CEP).



Figuras C-F. Equilibrios trifásicos calculados para el sistema CO₂ (1) + n-C₁₃H₂₈ (2). Proyecciones involucrando la presión y la composición de las fases. Fase líquido I (celeste). Fase líquido II (azul). Fase vapor (rojo). Fase sólido I (verde claro). Fase sólido II (verde oscuro). S_{II}L_IV/S_{II}L_{II}V (líneas llenas), S_{II}L_IV (líneas de guiones), S_{II}S_IL_I (líneas de guiones y puntos), L_IL_IV/L_IL_IV 2 (líneas punteadas), S_{II}L_IV (líneas de guiones cortos), S_{II}L_IL_{II} (líneas de guion y dos puntos). Líneas de enlace (tie-lines) de punto cuádruple calculado (línea gris punteada).

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al CONICET, a la Agencia I+D+i y a la Universidad Nacional del Sur, por el apoyo económico recibido.