

CÓMPUTO DE ISOPLETAS BINARIAS EN AMPLIOS RANGOS DE PRESIÓN 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

Una isopleta es un diagrama de fases a composición global constante ($z=const$). El advenimiento de modelos para la descripción de soluciones sólidas requiere disponer de algoritmos de cálculo que permitan computar isopletras completas, que consideren tanto fases fluidas, como fases sólidas que son mezclas (no compuestos puros precipitados). El propósito del presente trabajo es el desarrollo de algoritmos para el cálculo de los tramos bifásicos de isopletras binarias en amplios rangos de temperatura, presión y composición.

METODOLOGÍA

Para generar un diagrama de fases a composición global constante ($z=const$), o isopletra, para un sistema binario, se siguen en este trabajo los siguientes pasos:

[a] Seleccionar un modelo para representar las propiedades termodinámicas de las fases fluidas, e.g., la ecuación de estado Peng-Robinson (PR-EoS) [1].

[b] Seleccionar un modelo para la representación de las fases sólidas como soluciones sólidas. Utilizamos aquí nuestro modelo de solución sólida (MSS) [2].

[c] Calcular todas las líneas críticas y de equilibrio trifásico del sistema. Ellas conforman el mapa característico (**MC**) del comportamiento de fases del sistema.

[d] Especificar la composición global ' z ' de la isopletra de interés y encontrar todos los puntos, pertenecientes a las líneas del **MC**, en que al menos una fase tenga una composición idéntica a ' z ' (puntos clave de la isopletra).

[e] Un dado punto clave es un punto convergido de un tramo bifásico de la isopletra y corresponde, si al menos una de las fases es sólida, a uno de los sistemas de ecuaciones (1-2). Usar tal punto clave para calcular, aplicando un método de continuación numérica [3], el correspondiente tramo bifásico de la isopletra. Repetir este paso para cada punto clave.

[f] Encontrar los tramos de las líneas trifásicas compatibles con la composic. global z .

(1) Tramo SF

$$\bar{F} = \begin{cases} P - h_{PVT}^{HLS}(T, \bar{x}, v_x) \\ P - h_{PVT}^{HLS}(T, \bar{w}, v_w) \\ \hat{f}_1(T, \bar{x}, v_x) - \hat{f}_{1,SS}(T, P, \bar{w}, v_w) \\ \hat{f}_2(T, \bar{x}, v_x) - \hat{f}_{2,SS}(T, P, \bar{w}, v_w) \\ \left\{ \begin{array}{l} \text{Si } \bar{x} = \bar{z} \rightarrow w_1 + w_2 - 1 \\ \text{Si } \bar{w} = \bar{z} \rightarrow x_1 + x_2 - 1 \end{array} \right. \\ g_{spec}(T, P, v_x, v_w, \bar{w} \text{ ó } \bar{x}) - S_{spec} \end{cases} = 0$$

(2) Tramo SS

$$\bar{F} = \begin{cases} P - h_{PVT}^{HLS I}(T, \bar{x}, v_x) \\ P - h_{PVT}^{HLS II}(T, \bar{w}, v_w) \\ \hat{f}_{1,SS I}(T, P, \bar{x}, v_x) - \hat{f}_{1,SS II}(T, P, \bar{w}, v_w) \\ \hat{f}_{2,SS I}(T, P, \bar{x}, v_x) - \hat{f}_{2,SS II}(T, P, \bar{w}, v_w) \\ \left\{ \begin{array}{l} \text{Si } \bar{x} = \bar{z} \rightarrow w_1 + w_2 - 1 \\ \text{Si } \bar{w} = \bar{z} \rightarrow x_1 + x_2 - 1 \end{array} \right. \\ g_{spec}(T, P, v_x, v_w, \bar{w} \text{ ó } \bar{x}) - S_{spec} \end{cases} = 0$$

P = presión absoluta

T = temperatura absoluta

h_{PVT} : Relación PVTx para fases fluidas (EoS)

h_{PVT}^{HLS} : Relación PVTx de solución líquida hipotética (HLS) [2] (que es referencia para la fase sólida).

x, w, z : vectores de fracciones molares de componentes: globales (z) o en fases (x, w).

z = composición fase mayoritaria.

x ó w = composición fase minoritaria.

\hat{f}_i = fugacidad del comp. i en fase fluida

$\hat{f}_{i,SS}$ = fug. del comp. i en fase sólida

v_x = vol. molar de fase fluida real (1) o de HLS (2).

v_w = volumen molar de HLS.

g_{spec} = función de especificación [3].

S_{spec} = parámetro de especificación [3].

RESULTADOS

Las Figs. 2-3 ilustran para el sistema $CH_4 + CO_2$ los resultados obtenidos de la aplicación de los algoritmos de cálculo de isopletras propuestos. La complejidad de las isopletras obtenidas es considerable. Las fases fluidas fueron modeladas con la ecuación de estado PR-EoS (trasladada [4]) con reglas cúbicas de mezclado y parámetros de interacción importados directamente del modelo RK-PR-EoS de la ref. [5]. Para la solución líquida hipotética [2], que es referencia para el cálculo de las propiedades de las fases sólidas, se utilizaron reglas de mezclado cuadráticas con parámetros ajustados a información experimental de la línea trifásica $S_{II}LV$ que nace en el punto triple del dióxido de carbono puro [6-7]. Imponiendo condiciones apropiadas de equilibrio entre fases, se calculó el mapa característico del comportamiento de fases del sistema (Fig. 1), el cual, a través de sus (no mostradas) proyecciones T-composición o P-composición, provee los puntos clave de la sección isoplética de composición global z y los tramos de las líneas trifásicas compatibles con la composición global z .

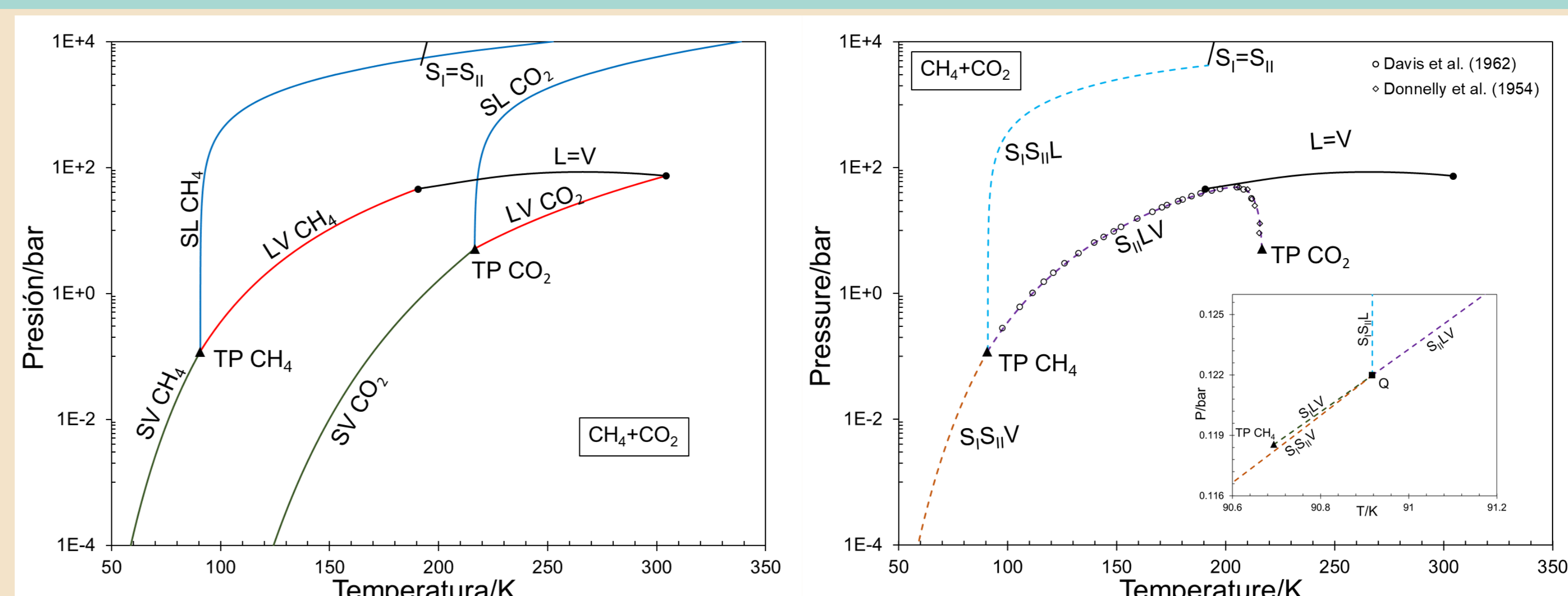


Figura 1. Mapa característico del equilibrio de fases computado para el sistema $CH_4(1) + CO_2(2)$. Proyección P vs T. \bullet : Punto crítico de componente puro. \blacktriangle : Punto triple de componente puro. \circ : Punto crítico terminal (CEP). **Izquierda:** Líneas de equilibrio bifásico de comp. Puro: LV (rojo), SL (azul), SV (verde). Líneas Binarias: crítica liq.-vap (L=V, negro) crítica sólido-sólido ($S_I=S_{II}$, negro). **Derecha:** Líneas de equilibrio trifásico. $S_{II}LV$ (guiones verdes claros). $S_{II}LV$ (guiones violetas). $S_{II}LV$ (guiones azul claro). $S_{II}LV$ (guiones naranjas). Puntos SLV experimentales [6-7]. Q: Punto cuádruple calculado.

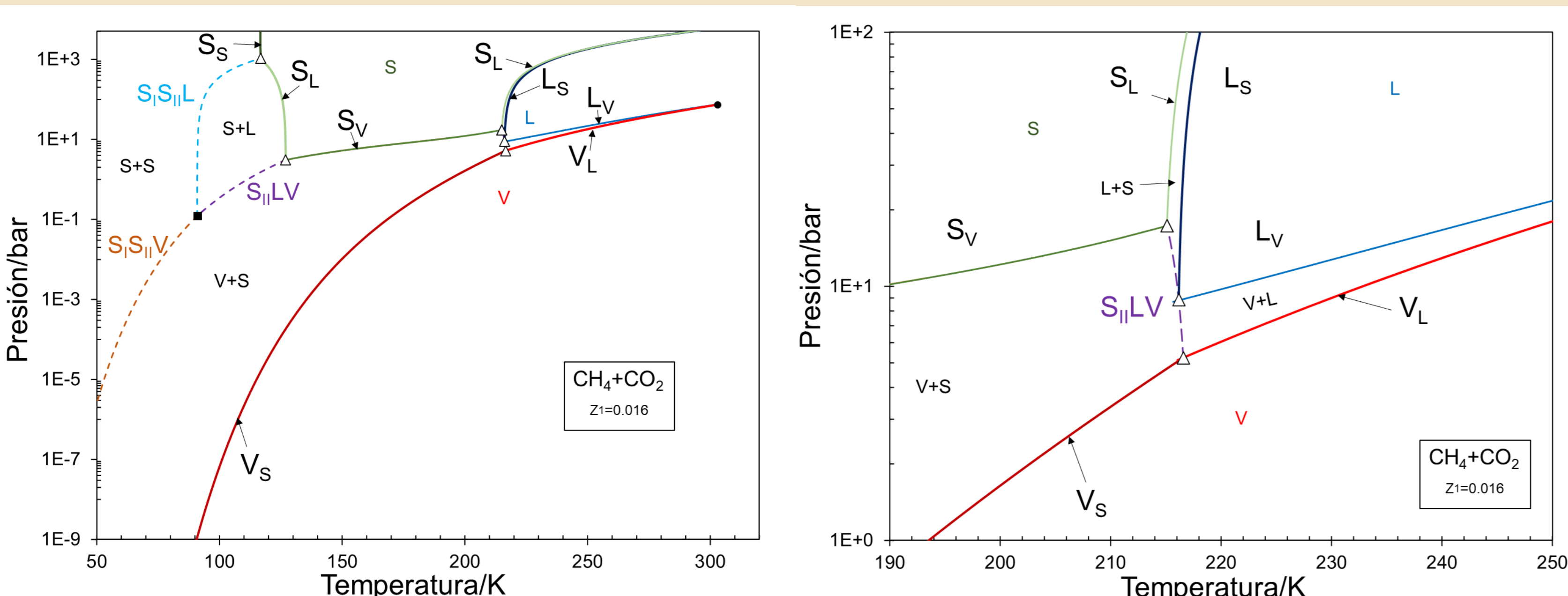


Figura 2 Diagrama de fases computado para el sistema $CH_4(1) + CO_2(2)$. Fracción molar global const.: $z_1 = 0.016$. V=vapor. L=liq. S=sólido. FM= fase mayoritaria Fi: fase incipiente. **Equilib. bifásico:** V_L : V FM - L Fi (rojo claro). V_S : V FM - S Fi (rojo oscuro). L_V : L FM - V Fi (celeste). L_S : L FM - S Fi (azul). S_V : S FM - L Fi (verde claro). S_S : S FM - S Fi (verde oscuro). **Equilibrio trifásico (guiones):** $S_{II}LV$ (violeta). $S_{II}LV$ (celeste). $S_{II}LV$ (naranja). (Δ : Puntos de doble saturación, \bullet : Punto crítico calculado, \blacksquare : Punto cuádruple calculado).

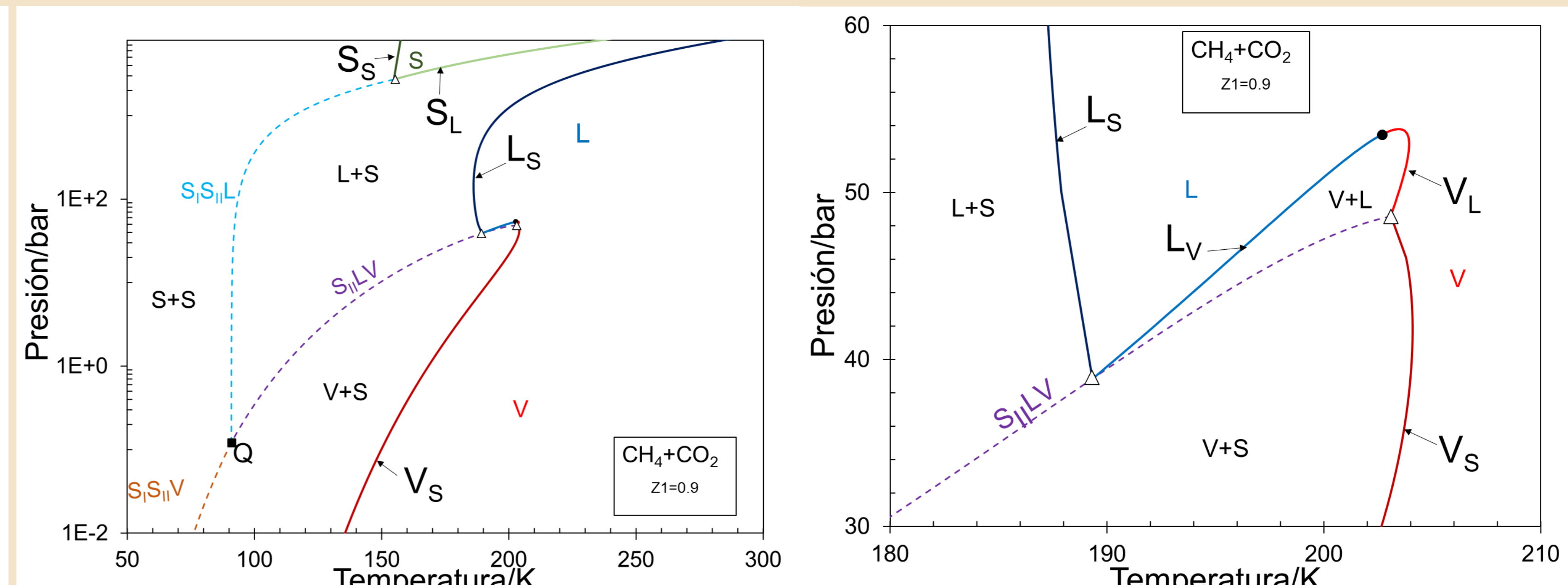


Figura 3 Diagrama de fases computado para el sistema $CH_4(1) + CO_2(2)$. Fracción molar global const.: $z_1 = 0.9$. V=vapor. L=liq. S=sólido. FM= fase mayoritaria. Fi: fase incipiente. **Equilib. bifásico:** V_L : V FM - L Fi (rojo claro). V_S : V FM - S Fi (rojo oscuro). L_V : L FM - V Fi (celeste). L_S : L FM - S Fi (azul). S_V : S FM - L Fi (verde claro). S_S : S FM - S Fi (verde oscuro). **Equilibrio trifásico (guiones):** $S_{II}LV$ (violeta). $S_{II}LV$ (celeste). $S_{II}LV$ (naranja). (Δ : Puntos de doble saturación, \bullet : Punto crítico calculado, \blacksquare : Punto cuádruple calculado).

CONCLUSIONES

- ✓ El modelo es capaz de predecir a $z=const$ la presencia de regiones sólidas homogéneas (S): ello es imposible para modelos que asumen precipitación en estado de pureza [3].
- ✓ Se logró computar tramos isopléticos altamente no lineales en amplios rangos de condiciones, lo que permite concluir que los algoritmos propuestos son robustos y confiables.

BIBLIOGRAFIA

[1] Peng, D.Y.; Robinson, D.B. Ind. Eng. Chem. Fundam. 1976, 15, 59-64. [2] Porras Giraldo, A.F.; Rodríguez-Reartes, S.B.; Zabaloy, M.S. T280. CBTermo, 3-8/11/2019, Nova Friburgo, RJ, Brasil. [3] Rodríguez Reartes, S.B.; Cismondi, M.; Zabaloy, M.S. J. of Supercritical Fluids. 2011, 57, 9-24. [4] Zabaloy, M.S.; Brignole, E.A. Fluid Phase Equilib. 1997, 140, 87-95. [5] Cismondi, M.; Rodríguez-Reartes S.B.; Milanesio J.M.; Zabaloy M.S. Ind. Eng. Chem. Res. 2012, 51, 6232-6250 [6] Davis, J.A.; Rodewald, N.; Kurata F. AIChE J. 1962, 8, 537-53. [7] Donnelly, H.G.; Katz, D.L. Ind. Eng. Chem. 1954, 46, 511-517.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al CONICET, a la Agencia I+D+i y a la UNS por el apoyo económico recibido.