

**DIAGRAMA DE EQUILIBRIO REACTIVO
MULTICOMPONENTE MONOFÁSICO O MULTIFÁSICO:
CÓMPUTO DE ISOPLETAS REACTIVAS**

M.J. Molina^{1,2}, S.B. Rodriguez-Reartes^{1,2,3}, M.S. Zabaloy^{1,2,*}

¹Departamento de Ingeniería Química – Universidad Nacional del Sur (UNS) – Bahía Blanca (8000), Argentina.

²Planta Piloto de Ingeniería Química – PLAPIQUI (UNS – CONICET), Bahía Blanca (8000), Argentina.

³Department of Chemical Engineering, ETSEQ, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, Spain.

*mzabaloy@plapiqui.edu.ar

Palabras clave: EQUILIBRIO QUÍMICO, EQUILIBRIO ENTRE FASES, ISOPLETAS REACTIVAS, ALGORITMOS, ECUACIONES DE ESTADO

RESUMEN

El modelado del equilibrio químico y de fases simultáneo (EQFS) es importante en el diseño y simulación de reactores ya que permite estimar condiciones operativas adecuadas, y límites para las máximas conversiones de reactivos que se pueden alcanzar, favoreciendo la obtención de productos específicos con una pureza adecuada. En este trabajo se identifican algunos de los tipos de curvas constitutivas de diagramas completos de equilibrio de fases fluidas, de sistemas reactivos, a composición global inicial (z^0) especificada, y se propone una metodología para su cálculo. A este tipo de diagramas lo llamamos isopleta reactiva (IR). Las líneas de EQFS constitutivas de una IR consideradas en este trabajo son: a) envolvente de fases reactiva (EFR) (constituida a su vez por curvas de puntos de burbuja, de rocío y de niebla), b) envolvente trifásica reactiva (E3FR) y c) curvas de conversión constante (CsCC). Las IsRs son útiles para estimar la condición de fases y las conversiones de reactivos máximas que se pueden alcanzar a presión (P) y temperatura (T) especificadas, y para la observación rápida del comportamiento del sistema en amplios rangos de condiciones. Los algoritmos desarrollados demostraron ser robustos para el cómputo de EsFRs, Es3FRs y CsCC altamente no lineales.

Introducción

Una IR es un diagrama de equilibrio (eq.) entre fases fluidas (no se considera en este trabajo la precipitación de sólidos), a z^0 especificada, para un sistema reactivo (SR) multicomponente en el que tienen lugar múltiples reacciones químicas. En general una IR completa está constituida por diversos tipos de líneas o curvas de EQFS: [a] líneas de burbuja y rocío (eq. líquido-vapor reactivo) y de niebla (eq. líquido-líquido reactivo), que constituyen lo que denominamos EFR;

[b] Es3FRs o líneas trifásicas reactivas; y [c] cualquier otro tipo de línea que contribuya a la descripción de las regiones homogénea y heterogénea de la IR. La EFR es la frontera que separa la región homogénea de la heterogénea para un dado SR a z^0 especificada. En un punto dado de una EFR existe un eq. entre una fase de dimensión finita (fase mayoritaria) de composición global z y una fase de dimensión infinitesimal (fase incipiente) de composición generalmente distinta de z . z varía punto a punto a lo largo de una EFR, es decir, bajo cambios de T y/o P. Por su parte, una E3FR es una frontera que separa a la región bifásica de la región trifásica para un dado sistema multicomponente reactivo a z^0 especificada. En general, en cada punto de una E3FR existe un eq. entre una fase de tamaño infinitesimal y dos fases de dimensión finita en simultáneo con el eq. químico. Nuevamente, z varía a lo largo de la E3FR debido a la naturaleza reactiva del sistema. Cualquier otro tipo de línea de EQFS que se calcule especificando una z^0 igual a la z^0 de las EFR y E3FR, pero manteniendo constante alguna variable intensiva o global como, por ejemplo, la conversión de un dado reactivo (variable global), forma también parte de la IR a z^0 especificada. Este tipo de diagramas siempre puede ser visualizado en su proyección P vs. T independientemente del número de componentes y de reacciones químicas del SR.

Metodología

En general, para el cálculo de un punto de EQFS a z^0 especificada, se debe resolver un sistema de ecuaciones (SECs) que surge de imponer: (1) la igualdad de T y P en todas las fases, (2) la relación temperatura-presión-volumen-composición (PVTx) para cada fase, establecida por una ecuación de estado (EdE), (3) la igualdad de potenciales químicos para cada componente en las distintas fases, (4) la condición de eq. químico para cada una de las reacciones químicas involucradas (enfoque estequiométrico), (5) la ecuación de conservación de la masa para cada componente y (6) las restricciones estequiométricas (una para cada componente). Las condiciones (3) y (5) no se aplican en sistemas monofásicos reactivos. El número de grados de libertad (GsDL) del SECs, para z^0 especificada, es dos (Teorema de Duhem, flash reactivo). Para computar una curva de EQFS se impone un valor fijo para uno de los GsDL del sistema, y se permite variar dentro de cierto rango al 2do GDL, lo que define una hiper-curva en el espacio multidimensional del SECs. Por ejemplo, si se impone que la conversión de un dado reactivo tenga un valor fijo, la hiper-curva resultante es una curva de conversión constante (CCC) a z^0 especificada. Si, de otra manera, se impone que la cantidad de una de las fases tienda a cero, la hiper-curva resultante es una EFR. Las diferentes hiper-curvas se calculan de manera completa, en forma robusta, y en una única corrida, mediante la utilización de un método de continuación numérica (MCN) [1], capaz de manejar la alta no linealidad de los SsECs a resolver.

Resultados y discusión

Se presentan resultados correspondientes a la reacción de esterificación de ácido acético(1) con etanol(2) para producir acetato de etilo(3) y agua(4), utilizando CO_2 (5) como solvente (inerte). La reacción química involucrada es $\text{CH}_3\text{COOH}(1) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(2) \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(3) + \text{H}_2\text{O}(4)$. El SR constituido por 5 componentes fue modelado utilizando la EdE de Peng Robinson (PR) [2] con reglas de mezclado cuadráticas y parámetros de interacción ajustados en este trabajo a partir de datos experimentales de eq. no reactivo entre fases. Las propiedades estándar de formación, incluyendo a los calores específicos a presión constante (información requerida para el cálculo de los potenciales químicos) se obtuvieron a partir de la ref. [3]. La Fig. 1 muestra la IR calculada para la composición global inicial $z_1^0 = z_2^0 = 0.364$, $z_3^0 = z_4^0 = 0.000$ y $z_5^0 = 0.272$.

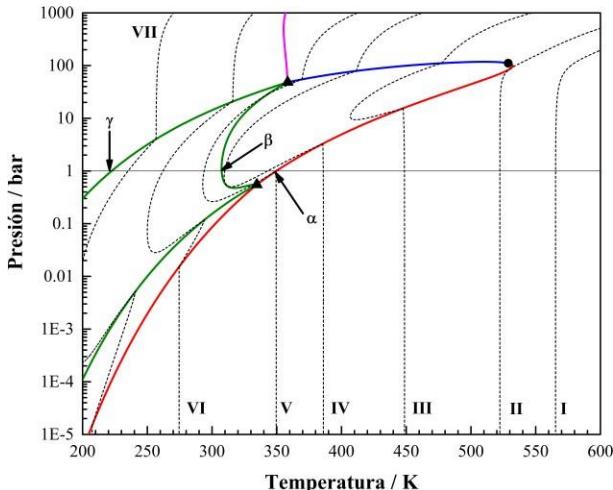


Figura 1. Proyección P versus T de una IR (EFR + E3FR + CCCs) computada para un SR en que se produce la reacción de esterificación de ácido acético (1) con etanol (2) en presencia de CO_2 (5) como inerte. \mathbf{z}^0 : fracciones molares $z_1^0 = z_2^0 = 0.364$, $z_3^0 = z_4^0 = 0.000$, $z_5^0 = 0.272$. Curvas rojas: puntos de rocío reactivos. Curva azul: puntos de burbuja reactivos. Curva magenta: puntos de niebla reactivos. Curvas verdes: E3FR. ●: punto crítico reactivo. ▲: punto de doble saturación reactivo. Curvas de guiones negras: CsCC (asociadas) teniendo las siguientes conversiones de etanol (2): I: $\chi_2 = 0.77$, II: $\chi_2 = 0.79380$, III: $\chi_2 = 0.84$, IV: $\chi_2 = 0.8837$, V: $\chi_2 = 0.91$, VI: $\chi_2 = 0.94$, VII: $\chi_2 = 0.99$.

Esta IR está constituida por 2 líneas (rojas) de puntos de rocío reactivos (PsR-R), una línea (azul) de puntos de burbuja reactivos (PsB-R) y una línea (magenta) de puntos de niebla reactivos (PsN-R), que constituyen la EFR; y por 3 segmentos (verdes) de E3FR dentro de la región heterogénea de la IR. En la Fig. 1 también se muestran 7 CsCC computadas para la misma \mathbf{z}^0 , numeradas en orden creciente de conversión de etanol (χ_2). A partir de esta IR (Fig. 1) es posible predecir en qué estado de agregación se encontrará la mezcla reactiva bajo EQFS y cuál será la (máxima) χ_2 (χ_2 de eq.) a P y T especificadas. Las χ_2 se reportan al pie de la Fig. 1. Se observa en la Fig. 1 que las CsCC pueden estar constituidas por un único segmento monofásico (por ej., CCC I), por segmentos monofásicos y bifásicos (por ej. CCC III) o bien por segmentos monofásicos, bifásicos y trifásicos (por ej. CsCC V, VI y VII). A partir de la IR de la Fig. 1, se puede deducir que, para una dada P constante (por ejemplo, $P=1$ bar, línea horizontal), se

alcanzan conversiones de eq. de etanol mayores a muy bajas temperaturas. En la Fig. 1 los puntos ‘ α ’, y ‘ β ’ y ‘ γ ’ corresponden a los puntos en donde la línea horizontal de $P=1\text{-bar}$ corta a la EFR (‘ α ’) y a la E3FR (‘ β ’ y ‘ γ ’), respectivamente. La Fig. 1 indica que A $P=1\text{-bar}$: (a) si $T=400\text{ K}$, la condición de fases en el EQFS es vapor monofásico; (b) si $T=T\alpha$, vapor en EQFS con un líquido incipiente ($T\alpha \approx 349.74\text{ K}$); (c) si $T_\alpha > T > T_\beta$, donde $T_\beta = 307.39\text{ K}$, eq. líquido-vapor reactivo; (d) si $T_\beta > T > T_\gamma$, donde $T_\gamma = 222.30\text{ K}$, eq. líquido-líquido-vapor reactivo; si $T < T_\gamma$, eq. líquido-líquido reactivo con alta χ_2 .

Conclusiones

En este trabajo se desarrolló un método para el cómputo de isopletas reactivas (IsRs). Las mismas sirven para estimar la condición de fases y la máxima conversión (EQFS) que se podrían alcanzar a T y P especificadas, y para la observación rápida del comportamiento del SR en amplios rangos de condiciones. Para el SR seleccionado se presentó (para una dada \mathbf{z}^0 especificada) una IR (que incluye curvas de χ_2 constante) calculada cubriendo amplios rangos de condiciones utilizando métodos de continuación numérica. Haciendo uso de este tipo de diagrama (IR) se puede establecer que las conversiones de eq. más altas de etanol se obtendrían a bajas temperaturas y, dependiendo de la P especificada, el sistema puede ser monofásico, bifásico o trifásico. Sin embargo, se debe tener en cuenta que las bajas temperaturas implican bajas velocidades de reacción, aspecto que no ha sido considerado en este trabajo.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo financiero de CONICET/PIP-11220200101325CO y UNS/PGI-24/M169. S.B.R.R. agradece el soporte financiero de la Ayuda “María Zambrano” concedida por la Universitat Rovira i Virgili para la recalificación del sistema universitario español para 2021-2023.

Referencias

- [1] S. B. Rodriguez-Reartes, M. Cismondi, M. S. Zabaloy; J. Supercrit. Fluids 57 (1) (2011) 9-24.
- [2] D. Y. Peng, D.B. Robinson; Ind. Eng. Chem. Fundam. 15 (1976) 59-64
- [3] DIPPR 801 Database, AIChE, BYU-DIPPR (2003). Thermophysical Properties Laboratory: Provo, UT.