

# Título de la Tesis: "Ingeniería del Equilibrio Entre Fases: Diagramas Globales y Modelado de Mezclas Asimétricas Con Co<sub>2</sub>"

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Cismondi Duarte, Martín

Directores: Esteban A. Brignole - Jørgen Mollerup - Marcelo Zabaloy

## Resumen

La Ingeniería del Equilibrio entre Fases comprende la utilización del conocimiento fenomenológico del comportamiento de fases en distintos tipos de mezclas, y su cálculo por medio de modelos termodinámicos, para contribuir al desarrollo de procesos, ya sean estos químicos (con reacción), de separación, extracción, etc. En particular, la Ingeniería del Equilibrio entre Fases asume un rol fundamental en el desarrollo de aplicaciones de fluidos supercríticos debido a los múltiples y en cierto grado complejos tipos de comportamiento de fases que se observan en las mezclas con fluidos supercríticos a altas presiones, los que según el caso pueden resultar beneficiosos o perjudiciales para un problema tecnológico dado.

En este contexto resulta fundamental para esta disciplina contar con herramientas de cálculo que permitan distinguir en primera instancia las regiones, en presión y temperatura, de inmiscibilidad y de miscibilidad completa predichas por una ecuación de estado (EOS) o modelos termodinámicos en general y obtener en segunda instancia una descripción cuantitativa de las composiciones de las fases en equilibrio en amplios rangos de condiciones. Dada la crucial importancia de las ecuaciones de estado en el análisis y simulación de procesos, y los diferentes tipos disponibles en la actualidad, es también deseable contar con criterios y procedimientos que permitan realizar comparaciones entre las mismas, evaluando sus capacidades para reproducir comportamientos experimentales de mezclas. Esto requiere a su vez contar con estrategias de parametrizado normalizadas, que permitan obtener parámetros equivalentes para distintos modelos, de modo que la comparación entre los mismos se realice sobre una base objetiva.

Es en éstas áreas mencionadas que se producen los principales aportes de la presente tesis, además de estudiar en particular el equilibrio entre fases en la serie dióxido de carbono + n-alcanos, prestando especial atención a ciertos problemas de modelado inicialmente detectados con la ecuación de estado a contribución grupal GC- EOS, pero que luego se encontraron para otros tipos de modelos.

Dada la importancia de reproducir los puntos críticos de compuestos puros, se investigaron las posibilidades de modelado de componentes puros con ecuaciones de estado de tres parámetros (3P-EOS) bajo la restricción de reproducir la temperatura y presión críticas experimentales, utilizando los modelos SPHCT y PC-SAFT como casos de estudio. Se decidió reproducir la presión de vapor dada por el factor acéntrico a los fines de obtener parámetros comparables, y que podrían considerarse óptimos, para distintas 3P-EOS.

Se desarrolló una ecuación de estado cúbica de tres parámetros, la RK-PR EOS, cuya comparación con ecuaciones similares de dos parámetros, tanto en la representación de propiedades de compuestos puros como de equilibrio entre fases de sistemas asimétricos, muestra que las conocidas limitaciones de EOS como la Soave- Redlich-Kwong (SRK) o la Peng-Robinson (PR) no se deben tanto a su carácter empírico sino más bien a su naturaleza de dos parámetros.

Se diseñó un algoritmo integrador de líneas críticas, líneas de equilibrio líquido-líquido-vapor (LLV) y *critical end points* para el cálculo de diagramas de fases globales. El mismo fue implementado en el programa GPEC (Global Phase Equilibrium Calculations) que permite, luego de seleccionar una EOS y fijar valores para los parámetros, calcular el diagrama global de fases predicho, el que muestra los límites de las regiones de

# **Título de la Tesis: “Ingeniería del Equilibrio Entre Fases: Diagramas Globales y Modelado de Mezclas Asimétricas Con Co<sub>2</sub>”**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Cismondi Duarte, Martín**

**Directores: Esteban A. Brignole - Jørgen Mollerup - Marcelo Zabaloy**

inmiscibilidad y de distintos tipos de equilibrio entre fases en el espacio presión-temperatura, como así también en composición y densidades. Pueden también calcularse diagramas de equilibrio Pxy o Txy, cuya construcción, al realizarse sobre la referencia del diagrama global de fases, no requiere la implementación de análisis de estabilidad.

La utilización de GPEC nos permitió estudiar la influencia de los parámetros de interacción sobre el comportamiento de fases predicho por distintos modelos para sistemas binarios asimétricos, considerando en particular las mezclas de dióxido de carbono con alcanos, y pudiendo realizar importantes observaciones, en particular las que reflejan la necesidad de un tercer parámetro en la estructura de una EOS para poder describir adecuadamente el comportamiento de sistemas asimétricos.

Sobre esta base pudimos desarrollar la estrategia de parametrizado GPBA (Global Phase Behaviour Approach), que presta especial atención a puntos clave del diagrama global de fases experimental con la finalidad de obtener parámetros de interacción que garanticen una descripción razonable de las líneas críticas en presión y temperatura, las que delimitan las regiones de miscibilidad e inmiscibilidad. Este enfoque fue implementado en detalle con la ecuación de estado RK-PR, obteniendo una correlación de parámetros que resulta en un modelo predictivo para la serie completa de dióxido de carbono con n-alcanos. Alternativamente, estos parámetros pueden servir como valores iniciales para la correlación óptima de datos específicos de equilibrio en condiciones acotadas.

Finalmente arribamos a una importante interpretación que explicaría distintas observaciones realizadas a lo largo de la tesis, y que se centra en un importante efecto de composiciones locales en las mezclas de dióxido de carbono con alcanos, como el responsable principal de las dificultades de modelado que estos sistemas ofrecen cuando se usan reglas de mezclado cuadráticas, lo que constituye la práctica más usual tanto en EOS cúbicas como de cadena perturbada o de tipo SAFT.

# **Título de la Tesis: “Ingeniería del Equilibrio Entre Fases: Diagramas Globales y Modelado de Mezclas Asimétricas Con Co<sub>2</sub>”**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Cismondi Duarte, Martín**

**Directores: Esteban A. Brignole - Jørgen Mollerup - Marcelo Zabaloy**

## **Abstract**

Phase Equilibrium Engineering involves the use of the phenomenological knowledge of phase behaviour in different kind of mixtures, and their calculation with thermodynamic models, in order to contribute to the development of chemical, separation or extraction processes. In particular, Phase Equilibrium Engineering plays a key role in the development of supercritical fluids applications, given the multiple and complex types of phase behaviour that are observed in mixtures with supercritical fluids at high pressures. Depending on the case, these behaviours may become beneficial or detrimental for a given technological problem.

In this context it is of major importance for this discipline to count on calculation tools that allow us to distinguish between the immiscibility and complete miscibility regions in temperature and pressure predicted by a model or equation of state (EOS) and also to describe quantitatively the compositions of equilibrium phases in a wide range of conditions. In view of the key role played by EOSs in process analysis and simulation, and the different types of models available at present, it is also desirable to establish certain criteria and procedures to evaluate and compare their capabilities to reproduce experimental behaviours of mixtures. This requires, in turn, normalized parameterization strategies to obtain equivalent parameters for different models, so that the comparisons between them are made on an objective basis.

The main contributions of this thesis are related to the fields mentioned above. The homologous series of carbon dioxide + n-alkane binary mixtures was studied in particular, paying special attention to certain modelling problems like prediction of false open loops, originally detected for the GC-EOS but then found also for other models.

Given the importance of reproducing the critical points of pure compounds, the possibilities of modelling these compounds with three parameter equations of state (3P-EOS) were investigated under the constraint of reproducing the experimental values of critical temperature and pressure, using the SPHCT and PC-SAFT models as case studies. It was decided to reproduce the vapour pressure point corresponding to the acentric factor in order to obtain comparable optimum parameters for different 3P-EOS.

A cubic three parameter equation of state, the RK-PR EOS, was developed. The comparison between this model and similar two parameter equations of state, both in the representation of pure compound properties and phase equilibrium in asymmetric mixtures, shows that the well-known limitations of equations of state like the Soave- Redlich-Kwong (SRK) or the Peng-Robinson (PR) are a consequence of their two- parameter nature rather than of their empiric character.

An algorithm for the calculation of global phase diagrams was designed. It integrates the calculation of critical lines, liquid-liquid-vapour (LLV) lines and critical end points, and was implemented in the software program GPEC: Global Phase Equilibrium Calculations. This program allows, after choosing an EOS and providing values for its parameters, to calculate and plot the predicted global phase diagram on different projections. These projections show the limits of the miscibility regions, and of different types of phase equilibrium, in temperature,

# **Título de la Tesis: “Ingeniería del Equilibrio Entre Fases: Diagramas Globales y Modelado de Mezclas Asimétricas Con Co<sub>2</sub>”**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Cismondi Duarte, Martín**

**Directores: Esteban A. Brignole - Jørgen Møllerup - Marcelo Zabaloy**

pressure, composition and density. The program can also calculate and plot Pxy and Txy diagrams. Being constructed from the points given by the global phase diagram at a specified temperature or pressure, their calculation does not require the implementation of stability analysis.

Using GPEC, we studied the influence of interaction parameters on the phase behaviour predicted by different models for asymmetric binary systems. Considering in particular the carbon dioxide + n-alkane mixtures, we were able to extract important observations, specially those that support the need for a third parameter in the structure of an EOS in order to properly describe the behaviour of asymmetric systems.

From that study we developed the parameterization strategy GPBA (Global Phase Behaviour Approach), which pays special attention to certain key-points in the experimental global phase diagram with the goal of finding parameters that guarantee a reasonable description of critical lines in temperature and pressure. This approach was implemented in detail for the RK-PR EOS, arriving to parameter correlations that provide the model with a predictive character for the whole carbon dioxide + n-alkane series. Alternatively, these parameters may serve as initial estimates for the optimum correlation of specific equilibrium data in a limited range of conditions.

Finally, we arrived to an interpretation that could explain different observations made along the thesis, regarding the difficulties found in the modelling of mixtures of carbon dioxide with n-alkanes when using EOS, no matter these are cubic, perturbed chain type, SAFT type, etc. This interpretation focuses on an important local composition effect in these systems as the main reason for the limitations observed when random mixing rules are used, which is the most usual practice.