

Título de la Tesis: “Mapas característicos del equilibrio entre fases para sistemas ternarios”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Pisoni, Gerardo Oscar

Directores: Zabaloy, Marcelo Santiago - Cismondi Duarte, Martín

Resumen

Comprender, analizar y modelar el comportamiento de fases de mezclas fluidas a altas presiones es fundamental en el desarrollo de procesos de separación y en las distintas aplicaciones de fluidos supercríticos. Con el fin de simular y optimizar los procesos que involucren equilibrios de fases fluidas en amplios rangos de condiciones, son de gran utilidad las herramientas de software para el cálculo y visualización de diagramas de fases de mezclas, utilizando ecuaciones de estado (EDE). En esta tesis se propusieron e implementaron algoritmos de cálculo para distintos objetos termodinámicos del equilibrio entre fases de sistemas ternarios. Tales objetos incluyen superficies y líneas (divariantes) críticas, superficies y líneas (divariantes) trifásicas, líneas (univariantes) críticas terminales, y líneas (univariantes) tetrafásicas. Para cada tipo de línea se identificaron los puntos terminales correspondientes, y se propusieron procedimientos para la obtención de un primer punto convergido, a partir del cual iniciar la construcción altamente automatizada de la línea considerada. Esta automatización se debe a la implementación de un método de continuación numérica (MCN), que se aplicó a todas las líneas computadas en esta tesis. El MCN permite calcular curvas multidimensionales altamente no lineales, minimizando la necesidad de intervención por parte del usuario. En este trabajo se propuso una nomenclatura para los objetos ternarios de equilibrio entre fases fluidas la cual se considera más sistemática y expresiva que las utilizadas hasta el momento en la literatura. Las líneas univariantes de un sistema ternario se conectan entre sí formando, en el plano presión-temperatura, redes de complejidad variable, dependiendo de los valores de los parámetros de la ecuación de estado adoptada. En este trabajo se propuso y aplicó un procedimiento que permite sistemáticamente computar las mencionadas redes. Una red de líneas univariantes de un sistema ternario, junto con las líneas univariantes de los subsistemas binarios y de los compuestos puros, conforman el “mapa característico del comportamiento de fases fluidas de un sistema ternario”. El procedimiento de generación de mapas característicos se plasmó en un algoritmo de aplicación general para construirlos. Se computaron numerosos mapas característicos en amplios rangos de condiciones, los cuales muestran topologías no observadas previamente en la literatura.

Título de la Tesis: “Mapas característicos del equilibrio entre fases para sistemas ternarios”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Pisoni, Gerardo Oscar

Directores: Zabaloy, Marcelo Santiago - Cismondi Duarte, Martín

Abstract

The understanding, analysis and modeling of the phase behavior of fluid mixtures at high pressure is of fundamental importance in the development of separation processes and in applications of supercritical fluids. Software tools for the computation and visualization of phase diagrams of mixtures based on equations of state (EoS), are very useful for the simulation and optimization of processes involving fluid phase equilibria over wide ranges of conditions. In this work, algorithms for calculating phase equilibrium thermodynamic objects of ternary systems were proposed and implemented. The objects considered were (divariant) critical surfaces and lines, (divariant) three-phase surfaces and lines, (univariant) critical end lines and (univariant) four-phase lines. Endpoints were identified for each type of equilibrium line. Besides, procedures for obtaining a first converged point, to be used for starting off the highly automated building of the considered line, were proposed. Such automation is due to the implementation of a numerical continuation method (NCM) which was applied to all lines computed in this work. The NCM makes possible to calculate highly nonlinear multidimensional curves, minimizing the need for user intervention. In this work, a naming system for ternary fluid phase equilibrium objects was proposed, which is considered to be more systematic and suggestive than those used so far in the literature. The univariant lines of a ternary system connect to each other, in a network of a level of complexity that depends on the values of the parameters of the adopted EoS. The network is best seen on a pressure-temperature chart. In this work, a procedure that makes possible to systematically compute the mentioned networks was proposed and applied. A “characteristic map of the fluid phase behavior of a ternary system” is made of a network of ternary, binary and unary univariant lines, where the binary and unary lines correspond, respectively, to the binary subsystems and to the pure compounds of the considered ternary system. The procedure for the generation of characteristic maps led to the definition of an algorithm of general applicability for building them. Several characteristic maps showing topologies not previously reported in the literature were computed over wide ranges of conditions.