

# **Título de la Tesis: “Aspectos avanzados en modelado del equilibrio entre fases de mezclas en sistemas asimétricos y a altas presiones”**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Ramello, Juan Ignacio**

**Directores: Zabaloy, Marcelo Santiago - Cismondi Duarte, Martín**

## **Resumen**

El conocimiento del equilibrio entre fases fluidas en sistemas de alta asimetría, es decir, sistemas con significativas diferencias en tamaño molecular y/o en interacciones energéticas, es de importancia en el diseño y desarrollo de nuevos procesos y tecnologías. En esta tesis se desarrollaron herramientas matemáticas para obtener condiciones especiales de equilibrio entre fases y se implementaron algoritmos de cálculo de hiper-líneas de equilibrio. Además se propusieron y estudiaron estrategias de parametrizado para modelos del tipo ecuación de estado. Se consideraron extremos locales en isopleas y/o isoterms y/o isobaras de equilibrio entre fases, es decir, puntos Criocondensar (CCB), Criocondensar (CCT) y Criocondensar (CCC), y los comportamientos asociados “Retrógrado” (CR), “Retrógrado Dual” (CR2) y “Doble Retrógrado” (CDR). Para estudiar los fenómenos mencionados, por un lado, se desarrolló una metodología general la cual se basa en aplicar derivación implícita para obtener las condiciones de extremo local en cualquier tipo de hiper-línea de equilibrio, por ejemplo, isopleas, isoterms, isobaras, líneas críticas, líneas líquido-líquido-vapor, etc. Con esta metodología se demuestra, además, la existencia simultánea de pares de extremos locales en distintos planos de corte de las superficies de equilibrio entre fases, estableciéndose una forma sencilla de identificar la naturaleza de los extremos locales coexistentes. Por otro lado, se desarrollaron robustos algoritmos de cálculo, basados en métodos de continuación numérica, para el cómputo de hiper-líneas, altamente no lineales, de extremos locales, las cuales existen en espacios multidimensionales. Se presentan resultados de cálculo para distintos tipos de hiper-líneas. Las mismas corresponden a los casos CCB, CCT y CCC, y a la cuantificación de la capacidad límite de reproducción, por parte de un modelo, de coordenadas clave del equilibrio entre fases. Los resultados para los casos CCB, CCT y CCC permitieron detectar y cuantificar los comportamientos CR, CR2 y CDR. Se desarrollaron además diferentes estrategias no convencionales de parametrizado de ecuaciones de estado. Para esto se consideraron la definición y clasificación de puntos clave del diagrama global de fases (Global Phase Behaviour Approach) y la parametrización, sea por reproducción exacta de coordenadas clave ó por estimación de parámetros vía optimización. Se estudiaron distintas variantes de reproducción exacta de coordenadas clave y de los enfoques de optimización implícito y semi-implícito, ambos considerados bajo un formalismo unificado. Se presentan resultados de la aplicación de dichas estrategias de estimación de parámetros para sistemas binarios asimétricos como por ejemplo metano + n-alcano, CO<sub>2</sub> + n-alcano y agua + n-alcano. Los resultados ilustran cómo la utilización de datos experimentales correctamente seleccionados y la implementación de enfoques de optimización apropiados, permiten minimizar el nivel de intervención por parte del usuario en el proceso de estimación de parámetros de ecuaciones de estado.

**Título de la Tesis: “Aspectos avanzados en modelado del equilibrio entre fases de mezclas en sistemas asimétricos y a altas presiones”**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Ramello, Juan Ignacio**

**Directores: Zabaloy, Marcelo Santiago - Cismondi Duarte, Martín**

**Abstract**

The knowledge on the fluid phase equilibria of asymmetric systems, i.e., systems with significant differences in molecular size and energetic interactions, is important for the design and development of new processes and technologies. In this work, a systematic procedure was used to obtain the mathematical conditions that describe special phase equilibrium points. Also, algorithms for the calculation of phase equilibrium hyper-lines were implemented. Besides, strategies for parameterizing models of the equation of state type were proposed and studied. Local extrema in phase equilibrium isopleths and/or isotherms and/or isobars, i.e., CriConDenBar (CCB), CriConDenTherm (CCT) and CriConDenComp (CCC) points, were considered together with the associated retrograde, dual retrograde and double retrograde behaviors. To study the above mentioned phenomena, on one hand, a general methodology, which is based on implicit derivation, was used to obtain the mathematical conditions of local extremum, for hyper-lines of any type, such as isopleths, isotherms, isobars, critical lines, liquidliquid-vapor lines, etcetera. Besides, this methodology made it possible to demonstrate the simultaneous existence of pairs of local extrema, in different sections of the phase equilibrium surfaces, and to establish a simple way of identifying the nature of the coexisting extrema. On the other hand, robust calculation algorithms, based on numerical continuation methods, were developed for computing loci of local extrema, which are hyper-lines that exist in multidimensional spaces, and can be highly nonlinear. Calculation results are presented for hyper-lines of varying types. They correspond either to CCB, CCT and CCC loci, or to the quantification of the ability with which a model approaches the values of key phase equilibrium coordinates. The results for the CCB, CCT and CCC loci made possible to detect and quantify the three types of retrograde behavior previously mentioned. Additionally, different non-conventional strategies for parameterizing equations of state were developed. For this, the definition and classification of key points of the global phase equilibrium diagrams was considered (Global Phase Behaviour Approach) together with the parameterization by exact reproduction of a number of key experimental phase equilibrium coordinates, or by optimization-based parameter estimation. Different alternatives for the exact reproduction of key coordinates, together with implicit and semi-implicit optimization approaches considered as particular cases of a unified formalism, were studied. Results of the application of such parameter estimation strategies are presented for asymmetric x binary systems such as methane + n-alkane, CO<sub>2</sub> + n-alkane and water + n-alkane. The results show that the careful selection of experimental data coupled to proper optimization strategies make possible to minimize the level of user intervention during the estimation of parameters for models of the equation of state type.