

Título de la Tesis: “Equilibrio líquido vapor en mezclas asimétricas: modelado mediante ecuaciones de estado cúbicas y determinación experimental de coeficientes de actividad a dilución infinita”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Sacomani, Pablo Alberto

Director: Dr. Esteban Alberto Brignole

Resumen

En la mayor parte de los procesos industriales están involucradas mezclas de sustancias en estado fluido. Dicho estado, especialmente en las condiciones de interés de los procesos, no es estable, sino que puede cambiar de vapor a líquido y vice versa, o segregarse en dos fases líquidas, etc.

Es, por lo tanto esencial poder conocer con cierto nivel de detalle el comportamiento de las mezclas en distintas condiciones. Para esto se define un “modelo”, que simula al sistema real, permitiendo, en el mejor de los casos, predecir los fenómenos que se manifiestan en un dado proceso en determinadas condiciones operativas.

Un modelo consiste en una abstracción construida en base a un cierto número de factores o variables consideradas esenciales, dejando de lado otras de menor relevancia. Las variables, por ejemplo, dimensiones de equipos, composición de las mezclas, temperaturas y presiones, etc, están vinculadas entre si por balances de materia, de energía, de cantidad de movimiento, que tratan a los fluidos como un medio continuo “macroscópico”. En todas estas relaciones, no obstante, aparece la naturaleza “molecular” de las sustancias en forma de propiedades físicas y químicas.

Una de las manifestaciones más relevantes del carácter molecular de las mezclas es su comportamiento de fases, es decir, el hecho de que, en determinadas condiciones, una mezcla pase de estar en estado líquido a vapor, o se segregue en dos fases líquidas. La complejidad y amplitud de este problema hace que sean varias las disciplinas técnicas y científicas que han contribuido a su estudio, desde la física, la matemática, la fisico – química, a la termodinámica, y es actualmente una especialización de cuyo progreso dan cuenta numerosas publicaciones desde hace varias décadas.

Una vez planteado el formalismo termodinámico, el problema del equilibrio de fases requiere modelos que representen el comportamiento de las mezclas a las distintas temperaturas, presiones y composiciones, en términos de diversas variables, según el enfoque adoptado.

Los enfoques más comunmente utilizados son el de Ecuaciones de Estado (EDE) y el de Modelos de Coeficientes de Actividad (MCA). El primero se basa en la representación, mediante expresiones matemáticas, del comportamiento presión - volumen - temperatura del fluido, de las cuales se deriva, mediante relaciones termodinámicas rigurosas, las variables para el cálculo termodinámico. El de modelo de coeficientes de actividad se basa en escenarios ideales de referencia, de los cuales se deducen expresiones matemáticas distintas para el estado líquido, en el cual las no idealidades están tenidas en cuenta mediante coeficientes de actividad, y el vapor, en el cual se utilizan coeficientes de fugacidad.

Con las ecuaciones de estado se trata a una mezcla como si fuera un compuesto puro, los parámetros que representan a la mezcla dependen de los parámetros de los compuestos involucrados y de su composición, a través de reglas de mezclado. Gran parte del esfuerzo de investigación en los últimos años ha sido destinado a mejorar las reglas de mezclado de las ecuaciones de estado cúbicas a dos parámetros, para poder tratar una variedad lo más amplia posible de mezclas con la menor cantidad de información experimental.

Las mezclas asimétricas, es decir aquellas en las cuales los tamaños moleculares de los compuestos involucrados son muy diferentes, tienen un comportamiento de fases que ha sido considerado llamativo, respecto al de otras mezclas en las cuales las diferencias de tamaño no son tan notables. Esto llevó a desarrollos específicos, principalmente para el enfoque con modelos de coeficientes de actividad, y más recientemente en el de ecuaciones

Título de la Tesis: “Equilibrio líquido vapor en mezclas asimétricas: modelado mediante ecuaciones de estado cúbicas y determinación experimental de coeficientes de actividad a dilución infinita”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Sacomani, Pablo Alberto

Director: Dr. Esteban Alberto Brignole

de estado, con los cuales se ha profundizado la comprensión de los fenómenos observados experimentalmente. No obstante, la complejidad en el planteo físico de un modelo no garantiza su superioridad frente a otros más simples. Un ejemplo de simplicidad y versatilidad es la expresión para coeficientes de actividad de Flory, que ha sido aplicada en diversas formas en prácticamente todas las mezclas altamente asimétricas.

En lo que respecta a la aplicación de ecuaciones de estado cúbicas a estas mezclas, se parte de una incertidumbre en los parámetros de los componentes puros, en lo que respecta a aquellos con mayor tamaño molecular, llamados pesados. Además, está bastante difundida la idea de que estas ecuaciones de estado no son aptas para tratar los compuestos pesados. Esta está bastante bien fundamentada, considerando la simplicidad extrema de las hipótesis utilizadas en su planteo.

El objetivo central de esta tesis es mostrar que a pesar de su simplicidad, las ecuaciones de estado cúbicas tienen la posibilidad de reproducir el comportamiento de mezclas asimétricas en forma similar a los modelos de coeficientes de actividad desarrollados específicamente. Esto se logra utilizando las llamadas reglas de mezclado clásicas, sin recurrir a parámetros empíricos de ajuste. Esto surge de una modificación de los parámetros de componentes puros teniendo en cuenta el sentido físico de éstos, el cual se pierde cuando se aplican los métodos convencionales a compuestos de muy alto peso molecular. El escenario utilizado para interpretar los parámetros es el estado a presión infinita. A diferencia de otros escenarios, a presión infinita se puede hacer la hipótesis simplificatoria de despreciar el cambio de volumen por efecto del mezclado. Algunos enfoques recientes utilizan como referencia la presión cero. Si bien este límite es práctico por ser más cercano al estado a presión atmosférica, para el cual existen abundantes datos experimentales, no se considera riguroso suponer que en dichas condiciones se pueda desestimar el cambio de volumen por mezclado.

Se logra ajustar así una deficiencia notoria en el comportamiento de la ecuación de estado cúbica, que hacía necesario aplicar un parámetro de interacción inaceptablemente alto para representar el comportamiento verificado experimentalmente. Resulta llamativo que una ecuación de estado con un término repulsivo tan simple como el de la ecuación de Van der Waals, que considera que las moléculas son esferas impenetrables, pueda reproducir los datos en forma comparable a otros modelos que tienen en cuenta estructuras en cadena.

En la primera parte de la tesis se discuten características de las ecuaciones de estado cúbicas para la representación de propiedades de componentes puros, presentándose un método para mejorar el cálculo de las presiones de vapor. Seguidamente se revisan los diversos métodos de caracterización de compuestos pesados, esto es, cómo, a partir de datos de punto de ebullición y densidad se asignan parámetros para los compuestos puros para su representación mediante una ecuación de estado.

En la segunda parte se revisan los modelos para la representación de mezclas asimétricas y se presenta el nuevo método, basado en la ecuación de estado SRK.

En la tercera parte, que contiene la sección experimental de esta tesis, se presentan datos de coeficientes de actividad a dilución infinita, obtenidos mediante cromatografía en fase inversa o gaseosa. Los datos a dilución infinita son particularmente útiles para evaluar el comportamiento líquido – vapor de mezclas, por representar la zona de mayor no – idealidad, y constituyen por lo tanto un medio útil para la verificación de modelos termodinámicos, así como para la obtención de parámetros de modelos para la predicción otras condiciones. En el penúltimo capítulo de la tesis se reportan datos originales de numerosos solventes, mostrándose la capacidad del modelo de coeficientes de actividad UNIFAC para representar las mezclas y para predecir equilibrio líquido – vapor. Se evalúa también el nuevo método desarrollado, mostrándose que con éste se puede predecir, a partir

Título de la Tesis: “Equilibrio líquido vapor en mezclas asimétricas: modelado mediante ecuaciones de estado cúbicas y determinación experimental de coeficientes de actividad a dilución infinita”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Sacomani, Pablo Alberto

Director: Dr. Esteban Alberto Brignole

de datos a dilución infinita a baja presión, puntos de burbuja a altas presiones. El último capítulo incluye datos de coeficientes de actividad de solventes en diversos polibutadienos, estudiándose las relaciones entre estructura, peso molecular y comportamiento líquido – vapor de los polímeros. Se realiza la extensión del nuevo método a polímeros, aplicándolo a los polibutadienos estudiados y ejemplificando su aplicación a poliestirenos y polietilenos. El enfoque presentado permite la representación de numerosas mezclas sin recurrir a parámetros de interacción binaria, o a contribución de grupos, sino manteniendo un enfoque molecular y predictivo. Para polímeros, el nuevo método se traduce en interacción de segmentos, análogo al concepto de solvente homólogo, coincidente con la unidad repetitiva de la estructura del polímero o co - polímero. El volumen libre del polímero es fundamental en la representación del comportamiento de éste, y es interesante como trabajo futuro profundizar los aspectos del nuevo método a más datos experimentales, tanto de equilibrio líquido vapor como volumétricos o líquido – líquido, y evaluar la extensión a altas presiones.

El nuevo método se basa en corregir la deficiencia de la ecuación de estado cúbica para representar el covolumen de los compuestos pesados. Por su simplicidad, las ecuaciones de estado cúbicas a dos parámetros tienen problemas para representar correctamente las propiedades de todas las compuestos, por ello al ajustar las presiones de vapor se resigna exactitud para la representación volumétrica. Esta distorsión producida en los covolumenes de los compuestos pesados, parece ser la causa del pobre desempeño para el cálculo del equilibrio líquido – vapor para mezclas asimétricas, cuando se utilizan las reglas de mezclado clásicas. Esto es debido a que los parámetros que intervienen en la regla de mezclado, en los cuales están incluidos los covolumenes, pierden el sentido físico a altos pesos moleculares. Una vez corregida esta deficiencia, las predicciones resultan satisfactorias. Si bien existen ecuaciones de estado cúbicas a tres parámetros desde hace largo tiempo, recientemente su uso ha ganado mayor impulso; es interesante ver que en un estudio preliminar con una ecuación de este tipo, que tiene un comportamiento volumétrico muy mejorado respecto a una a dos parámetros, la distorsión en los covolumenes es mínima, lo cual en un principio augura para éstas una mayor compatibilidad con las reglas de mezclado clásicas.

Otro trabajo a futuro sería indagar las implicancias de este enfoque en dichas ecuaciones de estado cúbicas a tres parámetros. Por lo mostrado se espera que en una ecuación con un buen comportamiento volumétrico los parámetros mantengan su sentido físico, previniéndose las distorsiones en las reglas de mezclado para familias de compuestos homólogos, expandiendo su poder predictivo para mezclas asimétricas. Esta ventaja puede ser aprovechada solo si los parámetros utilizados en la ecuación de estado mantienen su sentido físico, se espera que los métodos presentados en esta Tesis puedan contribuir en este sentido.

Título de la Tesis: “Equilibrio líquido vapor en mezclas asimétricas: modelado mediante ecuaciones de estado cúbicas y determinación experimental de coeficientes de actividad a dilución infinita”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Sacomani, Pablo Alberto

Director: Dr. Esteban Alberto Brignole

Abstract

Fluid mixtures are involved in most industrial processes. Especially at the conditions at which the processes take place, such mixtures frequently change state, or even unmix into two liquid phases, etc.

It is therefore essential to know within a certain level of detail the behavior of mixtures in such conditions. Therefore, models are proposed, that represents the real system, allowing to predict the phenomena that take place in a process under determined conditions.

A model is an abstraction, based on a number of factors or variables that are considered essential, taking apart others that are retained of minor relevance. Variables as, for example, dimensions of equipment, composition of mixtures, temperatures and pressures, etc, are interrelated by mass, flow and momentum balances, that treat the fluids as macroscopic media. Nevertheless, the molecular nature of fluids becomes evident in the form of physical and chemical properties, among them and notably, their phase behavior, that is, the feature of changing state evaporating, condensing or segregating into two liquid phases or even a solid. Several fields of science and technology faced this problem, from physics, mathematics, to physical chemistry and thermodynamics, and is currently an expanding field of knowledge, contributions are published in numerous specialized and general journals and books, since several decades ago.

Once the thermodynamic formalism has been stated, the problem of phase equilibrium requires the application of models that represent the behavior of mixtures at different temperatures, pressures and compositions, in terms of different variables, depending on the approach chosen.

The common approaches are Equations of State (EOS) and Activity Coefficient Models (ACM). The former represents, by means of mathematical expressions, the behavior pressure – volume – temperature (PVT), and by means of rigorous relations, thermodynamic properties are derived. Activity Coefficient Models, instead, are based on an ideal mixture reference for the liquid an ideal gas state for the vapor, and the departures from such states are accounted for by means of activity and fugacity coefficients respectively.

By means of EOS approach a mixture is considered in a similar way as a pure compound, parameters representing a mixture depend on the corresponding values for the pure components and on composition, through relations called mixing rules. A great part of the recent research efforts has been made on the sake of improving mixing rules for cubic – two parameters EOS, trying to make them able to deal with the widest possible variety of mixtures in order to minimize the need of experimental data.

Asymmetric mixtures, that is, the ones involving compounds of very different molecular sizes, exhibit an unusual phase behavior in comparison with mixtures among compounds of similar sizes. This has led to specific developments, mainly for the approach of Activity Coefficient Models, and more recently for Equations of State, which allowed a deeper comprehension of the phenomena. Nevertheless, not always a complex model led to better representation of the behavior. An example of a simple and theoretically sound

Título de la Tesis: “Equilibrio líquido vapor en mezclas asimétricas: modelado mediante ecuaciones de estado cúbicas y determinación experimental de coeficientes de actividad a dilución infinita”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Sacomani, Pablo Alberto

Director: Dr. Esteban Alberto Brignole

model is the expression for Activity coefficients due to Flory and Huggins, which has been applied in different forms in practically all asymmetric mixtures.

Regarding application of cubic equations of state to this kind of mixtures, there is uncertainty in the pure compound components parameters of heavier components. Besides, it is quite generally accepted the idea that these EOS are not able to deal with heavy compounds.

The main goal of this Thesis is to show that, despite their simplicity, cubic EOS have the possibility of reproducing the behavior of asymmetric mixtures as well as ACM developed specifically for this kind of mixtures. This is achieved using the so - called classical mixing rules, without the need of empirical interaction coefficients, but modifying pure component parameters only. The correction is needed in order to recover the physical meaning of energy parameters, which is lost when dealing with high molecular weight compounds. At higher molecular weight, the covolume in EOS becomes less representative of infinite pressure volume, and this produces a high error in the evaluation of cohesive energy.

The scenario used as reference is the state at infinite pressure, in which, unlike others, it is considered feasible to assume that the volume change on mixing two components, the excess volumes, can be neglected. Other recent approaches use as a reference the state at zero pressure, though this limit is practical because parameters obtained from data at atmospheric pressure could be used, it is not feasible to neglect excess volume, especially in asymmetric mixtures.

The sound drawback of cubic EOS, by which unacceptably high interaction parameters were needed in order to fit experimental data, is therefore solved by a simple modification of pure compound parameters. It was not expected that such simple approaches as cubic EOS, based on a roughly simplified model of rigid spheres, could be able to account for non idealities of mixtures which were reported to require chain statistics models.

In the first part of the thesis, some features of cubic EOS for pure compounds are discussed. A generalized method is proposed to improve calculation of vapor pressure. Different methods are shown to characterize heavy compounds. That is, with relative density and boiling temperature as input, critical parameters of compounds are obtained, that can be used to calculate other properties by an EOS.

In the second part, several methods for representing asymmetrical mixtures, based on Activity Coefficient Models, are verified. A new method, based on Soave – Redlich - Kwong (SRK) EOS, and Scatchard – Hildebrand (S-H) ACM is proposed.

In the third part, which account for the experimental part of the thesis, infinite dilution activity coefficient data are presented, obtained by reversed phase gas chromatography. Infinite dilution data are particularly useful for evaluating liquid – vapor behavior of mixtures, because non idealities are greatest in such conditions, allowing to test thermodynamic models, as well as to fit model parameters in order to predict other conditions. The third part contains two chapters. In the first one, original data of various solvents is presented, the predictive and fitting capacity of UNIFAC ACM is verified. The new method proposed in the second part is also tested, showing that it is possible to predict high pressure bubble points, from infinite dilution data. In the second chapter of this part, and last of the thesis, the extension of the new method to polymers is developed. The polymers evaluated are polyethylene, polystyrene and polybutadiene. This last

Título de la Tesis: “Equilibrio líquido vapor en mezclas asimétricas: modelado mediante ecuaciones de estado cúbicas y determinación experimental de coeficientes de actividad a dilución infinita”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Sacomani, Pablo Alberto

Director: Dr. Esteban Alberto Brignole

family of polymers is studied also experimentally, focusing on the effect of structure on liquid – vapor behavior. The approach presented allows the representation of mixtures, with no binary interaction parameters, or group contributions, keeping a molecular character. For polymers, this means that they are treated as segment interactions, analog to the homologous solvent concept. Homologous solvent is one that has identical composition as the repetitive unit of the polymer or co - polymer. Free volume of the polymer is a key to represent its behavior and it would result interesting as a future work to apply the method with more experimental data, liquid - vapor as well as liquid – liquid or pure polymer volumetric data, in order to test its extension to high pressure polymer phase behavior.

The feature of the new method is that it corrects the effect of the cubic EOS to represent the covolume parameter of heavy compounds. Due to limitations of two parameters correspondig states principle, two - parameter cubic EOS have problems are not able to represent accurately properties of compounds. Even though fitting vapor pressures of pure components, to obtain temperature dependent parameters improves calculation of this and other properties, volumetric behavior predictions remain poor. This is worse for heavy compounds, and is apparently the cause of the poor prediction of asymmetric mixtures liquid – vapor equilibrium with classical mixing rules. This is because covolumes are involved in the mixing rules, affecting energetic contribution, predicting unrealistic interactions among chemically similar compounds as alkanes. Once this problem is corrected, good predictions can be obtained. Even through various three - parameter cubic EOS have been proposed since Claussius, they have recently gained attention. From preliminary evaluation with an EOS of this kind, which exhibit an improved volumetric behavior, the problem with covolumes is less evident, this in principle supports a better behavior of classical mixing rules on dealing with asymmetric mixtures.

It can be proposed as another future work to explore the behavior of this kind of EOS with asymmetric mixtures of homologous compounds. A proper trend of covolumes with molecular weight can prevent energetic interaction distortions, and therefore produce better predictions of these systems. The condition for mixing rules to work properly is that parameters in them must retain their physical meaning, it is hoped that the methods proposed in this thesis will be useful to test other equations of state.