

INCORPORACIÓN DE LA POSIBILIDAD DE PRECIPITACIÓN DE SOLUCIONES SÓLIDAS EN EL CÁLCULO DE DIAGRAMAS DE FASES REACTIVOS A COMPOSICIÓN GLOBAL INICIAL ESPECIFICADA

M. J. Molina^{1,2}, A. F. Porras-Giraldo^{1,2}, S. B. Rodríguez-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 claves: EQUILIBRIO QUÍMICO Y ENTRE FASES, SÓLIDOS Y FLUIDOS, ISOPLETAS REACTIVAS, ALGORITMOS, ECUACIONES DE ESTADO

RESUMEN

La consideración de la precipitación de fases sólidas es de importancia en el cálculo del equilibrio químico y de fases simultáneo (EQFS), pues, entre otras cosas, establece los límites en que el sistema reactivo multicomponente se presenta en estado fluido, sea este monofásico o multifásico. En el presente trabajo se proponen algoritmos de cómputo que incorporan la posibilidad de precipitación de soluciones sólidas (SSs) a diagramas de equilibrio entre fases, de sistemas reactivos multicomponente, a composición global inicial (z^0) especificada, en que ocurren múltiples reacciones químicas (RQs), cubriendo amplios rangos de condiciones. En otras palabras, se proponen aquí algoritmos para completar la generación de isopletas reactivas (IRs) considerando tanto el estado fluido como el estado sólido. Los nuevos objetos que aparecen en una IR al introducir la posibilidad de precipitación de SSs son: [a] tramos de la envolvente de fases de los tipos sólido(S)-fluido(F) o S-S, y [b] curvas trifásicas en la zona heterogénea del diagrama de fases de los tipos SFF y SSF. Las SSs se modelan aquí utilizando el reciente enfoque ingenieril denominado “Solid Solution Approach”. La mejor comprensión del EQFS provista por las IRs debería ser de ayuda en el diseño y en la operación de reactores.

Introducción

En estas mismas jornadas de ciencias aplicadas estamos presentando un trabajo [1] sobre cómputo de isopletas reactivas en que sólo se considera la presencia de fases fluidas. En este segundo trabajo se incorpora la contribución de las fases sólidas a las IRs. Una IR es un diagrama

de equilibrio (eq.) entre fases, que en general pueden ser fluidas y/o sólidas, a z^0 especificada, para un sistema reactivo (SR) multicomponente en el que tienen lugar múltiples reacciones químicas. Una IR, en términos generales, está constituida por las líneas descritas en el trabajo [1] y también por (1) líneas de eq. SF y S-S reactivas que completan la envolvente de fases reactiva (EFR); (2) envolventes trifásicas reactivas (E3FRs) o curvas trifásicas reactivas, con presencia de una o más fases sólidas; y (3) cualquier otro tipo de línea que involucre fases sólidas y que contribuya a la descripción de las regiones homogénea y heterogénea de la IR. La descripción conceptual de un EFR y de una E3FR se brinda en la referencia [1]. Tales descripciones permanecen válidas en este trabajo con el agregado de que una fase (o las dos) en un punto de la EFR puede ser sólida, y que una fase (o dos de ellas) puede ser sólida en un punto de una E3FR. Otras líneas de EQFS de composición global inicial z^0 , como líneas de conversión constante, o líneas en que otra variable se mantiene constante (e.g. densidad másica global), que involucren una o más fases sólidas, también contribuyen a la IR. Al igual que una IR que sólo considere el estado fluido, una IR computada considerando también la presencia potencial de fases sólidas, puede ser visualizada en su proyección presión (P) vs. temperatura (T), independientemente del número de componentes y de reacciones químicas del sistema reactivo.

Metodología

Para el cálculo de un punto de saturación reactivo a z^0 especificada involucrando fases sólidas que son SSs es necesario resolver un sistema de ecuaciones (SEs) que es el mismo que el descrito en la ref. [1] con la excepción de que la fugacidad de la fase sólida es calculada utilizando el enfoque de solución sólida (SS) propuesto por Porras et al [2]. Para el caso de un equilibrio trifásico reactivo (ETR) involucrando fases sólidas que son SSs en el que el número de componentes y el número de RQs es tal que el número de grados de libertad (GDL) es uno, como ocurre en el SR considerado como caso de estudio en este trabajo, un set continuo de ETRs corresponderá a una curva trifásica reactiva (CTR). El SEs que se debe resolver para calcular tal ETR de 1 GDL surge básicamente de imponer la igualdad de T y de P en las tres fases, la igualdad de potenciales químicos para cada componente en las distintas fases y la condición de eq. químico para cada una de las RQs involucradas. El ETR (de 1 GDL) computado con tal SEs es independiente de variables globales como z^0 o las cantidades relativas de las fases. Todas las curvas presentadas en este trabajo fueron computadas mediante la utilización de métodos de continuación numérica que son capaces de manejar la alta no linealidad de las mismas.

Resultados y discusión

Se consideró como caso de estudio el sistema ternario reactivo constituido por CO_2 + 1,2-óxido de propileno (OP) + carbonato de propileno (CP), en el cual se forman y rompen enlaces químicos según lo prescripto por la reacción química CO_2 (1) + 1,2-óxido de propileno (2) \leftrightarrow carbonato de propileno (3). El comportamiento volumétrico y de fases fue modelado con la Ecuación de Estado (EdE) SRK acoplada a

reglas de mezclado cuadráticas. Los valores de los parámetros de compuestos puros de la EdE y los valores de los parámetros de interacción binarios (considerados iguales para las fases fluidas y sólidas) utilizados en los cálculos son dados en la ref. [3], junto con los parámetros que caracterizan el estado estándar de cada componente. Otros parámetros que aparecen en la expresión de la fugacidad global de la SS fueron obtenidos de la base de datos [4] o a partir de la reproducción de curvas experimentales de eq. Sólido(S)-líquido(L) de compuesto puro. En la Fig. 1 se muestra la IR computada para el sistema reactivo seleccionado para la composición global $z_1^0=0.75$, $z_2^0=0.25$ y $z_3^0=0.00$. Tal IR está formada por una EFR y por segmentos de CTRs compatibles con z^0 . La EFR está constituida por segmentos de saturación sólido-fluido y fluido-fluido etiquetados en la Fig. 1 como R- X_Y donde X es la fase mayoritaria e Y es la fase incipiente. Por ejemplo, el segmento R- S_L es un segmento de saturación reactivo sólido-líquido en donde la fase sólida es mayoritaria y la fase líquida es incipiente. Tal segmento separa la región de eq. SL de la región sólida homogénea (S). La CTR compatible con z^0 tiene dos segmentos diferentes (en verde en la Fig. 1). Un segmento de curva trifásica reactiva separa la

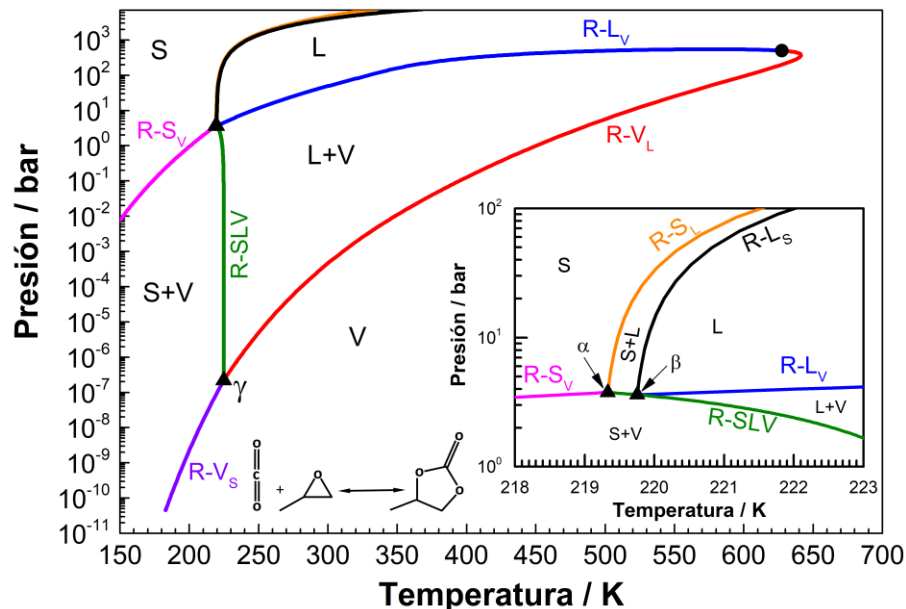


Figura 1. Proyección P vs. T de una isopleta reactiva (EFR + CTRs) calculada para el sistema reactivo CO_2 + OP(2) + CP(3) en el que se produce la reacción CO_2 + OP(2) \leftrightarrow CP(3). z^0 : fracciones molares globales iniciales. $z_1^0=0.75$, $z_2^0=0.25$ y $z_3^0=0.00$. R- S_V , R- S_L , R- L_S , R- L_V , R- V_L y R- V_S : segmentos de saturación reactivos. R- S_{LV} : curva trifásica reactiva SLV compatible con z^0 ●: punto crítico reactivo. ▲: punto de doble saturación.

región heterogénea SL de la SV en el plano PT y se origina en el punto de doble saturación reactivo α y termina en el punto de doble saturación reactivo β . El segmento de curva trifásica reactiva que comienza en el punto β y finaliza en el punto de doble saturación reactivo γ separa a la región heterogénea sólido(S)-vapor(V) de la región LV en el plano PT. Es importante destacar que la fracción molar global z_i de cada componente varía a lo largo de cada una de las curvas de la isopleta reactiva mostrada en la Fig.1. A partir de IRs como la mostrada en la Fig. 1 es posible predecir las condiciones de fases a T y P especificadas para un dado sistema reactivo a \mathbf{z}^0 .

Conclusiones

En este trabajo se presentó un método para el cómputo de isopletras reactivas para sistemas reactivos incluyendo la posibilidad de presencia, en el equilibrio, de fases sólidas del tipo de SS. Este tipo de diagramas permite, entre otras cosas, predecir las condiciones de fases que se podrían alcanzar a T y P especificadas. Para el sistema reactivo elegido se computó una IR para una dada \mathbf{z}^0 en amplios rangos de condiciones utilizando métodos de continuación numérica. Los resultados obtenidos implican la existencia de patrones complejos de comportamientos de fases para la IR computada. Además, se predice una región de SS reactiva homogénea en el plano P vs. T. La presencia de regiones de SS homogénea es imposible de predecir en mezclas a \mathbf{z}^0 especificada empleando modelos que permitan únicamente la precipitación de fases sólidas formadas por compuestos puros (modelos que excluyen la posibilidad de soluciones sólidas).

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] M.J. Molina, S.B. Rodríguez-Reartes, M.S. Zabaloy. Diagramas de Equilibrio Reactivo Multicomponente Monofásico o Multifásico: Cómputo de Isopletras Reactivas. VII Jornadas en Ciencias Apl. Dr. Jorge J. Ronco “Edición CINDECA ORO”. La Plata, Bs. As., Arg. 4 a 6/10/2023
- [2] A.F. Porras Giraldo, S.B. Rodríguez-Reartes, M.S. Zabaloy. Fluid Phase Equilib. 547 (2021) 113174.
- [3] M.J. Molina, S.B. Rodríguez-reartes, M.S. Zabaloy. Fluid Phase Equilib. 574 (2023) 113889.
- [4] DIPPR 801 Database, AIChE, BYU-DIPPR (2003). Thermophysical Properties Laboratory: Provo, UT.