

# AVANCES EN ESTUDIOS DE CONSISTENCIA TERMODINÁMICA DE DATOS DE EQUILIBRIO ENTRE FASES A ALTA PRESIÓN

José O. Valderrama<sup>1,2</sup> y Jack Zavaleta<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Depto. Ingeniería Mecánica, Univ. de la Serena, Casilla 554, La Serena-Chile

<sup>2</sup> Centro de Información Tecnológica (CIT), Casilla 724, La Serena-Chile

<sup>3</sup> Fac. Ingeniería, Dpto. de Ing. Química, Univ. Nacional de Ingeniería, Lima-Perú

Palabras Claves: Consistencia termodinámica, modelado, equilibrio entre fases, alta presión

## Introducción

Se presentan los avances logrados a la fecha en el tema de Consistencia Termodinámica de datos de equilibrio entre fases a alta presión en el marco de proyectos financiados por el Fondo de Investigación Científica y Tecnológica del Gobierno de Chile (CONICYT). Se analizan aspectos termodinámicos y numéricos del problema de equilibrio de fases a alta presión y se discuten los avances realizados en el análisis de datos líquido-gas y sólido-gas. Los métodos están especialmente diseñados para tratar mezclas binarias con concentración muy baja de uno de los componentes ( $10^{-2}$  a  $10^{-7}$  en fracción molar), como los usualmente encontrados en mezclas donde un soluto, líquido o sólido, está disuelto en un gas a alta presión. En estos casos, los datos de concentración no cubren todo el intervalo de 0 a 1 en fracción molar. La Tabla 1 muestra una selección de trabajos desarrollados en nuestro grupo de trabajo en el tema de modelado de sistemas a alta presión y consistencia termodinámica.

Los métodos de consistencia termodinámica están basados en la ecuación de Gibbs-Duhem y en una adecuada aplicación de ecuaciones de estado, reglas de mezcla y reglas de combinación. Los parámetros del modelo usado han sido calculados usando dos tipos de técnicas numéricas: el método de Levenberg - Marquardt para sistemas líquido-gas (1) y el método de los algoritmos genéticos para sistemas sólido-gas (2). El Algoritmo de Levenberg-Marquardt es una modificación del método de Newton, diseñado para minimizar funciones que sean la suma de los cuadrados de otras funciones no lineales. Este método ha encontrado amplias aplicaciones en ingeniería, y en particular en la correlación de datos de equilibrio entre fases. Los algoritmos genéticos hacen uso de técnicas derivadas de la biología, tales como herencia mutación, selección natural, y recombinación para encontrar la solución óptima del problema de optimización.

En este trabajo se describen los métodos desarrollados para mezclas líquido-gas y sólido-gas y se dan ejemplos concretos. Para mezclas líquido-gas se dan como ejemplos  $\text{CO}_2/\text{n-Butano}$ ,

Etileno/1-Buteno  $\text{CO}_2/1\text{-Octanol}$ , y  $\text{CO}_2/\text{Limoneno}$ . Para sistemas sólido-gas se usan como ejemplos  $\text{CO}_2/\text{naftaleno}$ ,  $\text{CO}_2/\text{bifenilo}$ , y  $\text{CO}_2/\text{antraceno}$ . Estas mezclas han sido especialmente escogidas de modo que las diversas características del método propuesto puedan ser observadas y discutidas, pudiendo así determinar las bondades y limitaciones de la propuesta. La Figura 1 muestra un esquema general del método de consistencia propuesto y que difiere levemente dependiendo si se trata de sistemas líquido-gas o sólido-gas.

**Tabla 1:** Selección publicaciones recientes en la literatura internacional generadas por nuestro grupo en el tema de modelado de sistemas a alta presión y consistencia termodinámica

J.O. Valderrama y A. Silva, "Modified Soave-Redlich-Kwong Equations of State Applied to Mixtures Containing Supercritical Carbon Dioxide", Korean J. Chem. Eng., 20(4), 709-715 (2003)

Valderrama J.O., "The State of the Cubic Equations of State", IECR, 42(7), 1603-1618 (2003).

Valderrama, J.O., N. González and V. Alvarez, "Gas-Solid Equilibrium in Mixtures Containing Supercritical  $\text{CO}_2$  using a Modified Regular Solution Model", IECR, 42(16) 3857-3864 (2003)

Valderrama, J.O. and V. H. Alvarez, "A Versatile Thermodynamic Consistency Test for Incomplete Phase Equilibrium Data of High Pressure Gas-Liquid Mixtures", FPE, 226, 149-159 (2004).

Valderrama J.O. and V.H. Alvarez, "Vapor-Liquid Equilibrium in Mixtures Containing Supercritical  $\text{CO}_2$  using a New Modified Kwak-Mansoori Mixing Rule", AIChE Journal, 50 (2), 480-488 (2004a).

Valderrama J.O. and V.H. Alvarez, "Temperature Independent Mixing Rules to Correlate the Solubility of Solids in Supercritical Carbon Dioxide", J. Supercrit. Fluids, 32(1-3), 37-46 (2004b).

Valderrama, J.O. y J. Zavaleta, "Sublimation Pressure Calculated from High Pressure Gas-Solid Equilibrium Data using Genetic Algorithms", Ind. Eng. Chem. Res., aceptado para publicación (2005).

Fuente, de la, J.C., J.O. Valderrama, S.B. Bottini, J.M. del Valle, "Measurement and Modeling of Solubilities of Capsaicin in High-Pressure  $\text{CO}_2$ ", J. Sup. Fluids, en prensa (2005)

*Determinación de parámetros óptimos usando los algoritmos genéticos y cálculo de la concentración del soluto en la fase gas ( $y_2$ ), para los  $N_D$  puntos.*

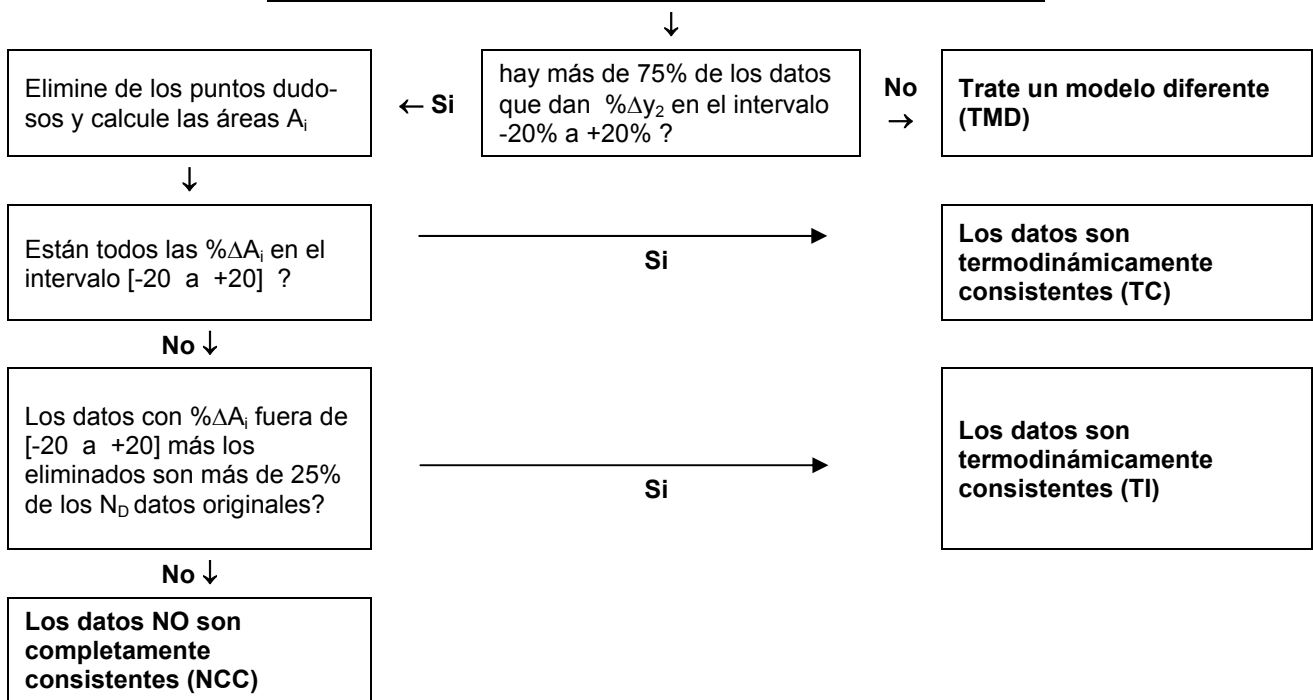


Fig. 1: Diagrama general del método de consistencia propuesto.

### Desarrollo de Ecuaciones

La ecuación de Gibbs-Duhem para una mezcla binaria gaseosa homogénea a temperatura constante puede ser escrita (3):

$$\left[ \frac{V^E}{RT} \right] dP = y_1 d(\ln \gamma_1) + y_2 d(\ln \gamma_2) \quad (1)$$

siendo  $y_1$  e  $y_2$  la fracción molar de los componentes 1 (solvente) y 2 (soluto), respectivamente. La ecuación puede ser escrita en términos de los coeficientes de fugacidad, como sigue (4):

$$\left[ \frac{(Z-1)}{P} \right] dP = y_1 d(\ln \phi_1) + y_2 d(\ln \phi_2) \quad (2)$$

Para las situaciones de interés, sólidos o líquidos disueltos en gases a alta presión, esta ecuación puede ser escrita en forma más conveniente como:

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dy_2} = \frac{y_2}{(Z-1)} \frac{d \ln \phi_2}{dy_2} + \frac{(1-y_2)}{(Z-1)} \frac{d \ln \phi_1}{dy_2} \quad (3)$$

que en forma integral queda:

$$\int \frac{1}{P y_2} dP = \int \frac{1}{(Z-1) \phi_2} d\phi_2 + \int \frac{(1-y_2)}{y_2 (Z-1) \phi_1} d\phi_1 \quad (4)$$

En esta ecuación,  $P$  es la presión del sistema,  $y_2$  es la fracción molar del soluto en la fase gas,  $\phi_1$  y  $\phi_2$  son los coeficientes de fugacidad de los componentes 1 y 2 en la fase gas, y  $Z$  es el factor de compresibilidad. Las propiedades  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  y  $Z$  pueden ser calculadas usando una ecuación de estado y adecuadas reglas de mezcla. En la ecn. (4) el lado izquierdo es designado por  $A_P$  y el lado derecho por  $A_{\phi}$ , como sigue:

$$A_P = \int \frac{1}{P y_2} dP \quad (5)$$

$$A_{\phi} = A_{\phi_1} + A_{\phi_2} \quad (6)$$

$$A_{\phi_1} = \int \frac{(1-y_2)}{y_2 (Z-1) \phi_1} d\phi_1 \quad (7)$$

$$A_{\phi_2} = \int \frac{1}{(Z-1) \phi_2} d\phi_2 \quad (8)$$

En estas ecuaciones,  $A_p$  se calcula a partir de los datos isotermales P-y mientras que  $A_\phi$  se determina con alguna ecuación de estado. Para el cálculo de las áreas, los datos experimentales se toman de a pares consecutivos, obteniendo (N-1) áreas para un conjunto de N datos. Por lo tanto, si un conjunto de datos es consistente  $A_p$  debiera ser igual a  $A_\phi$  dentro de algún margen de error definido. La diferencia entre los valores de estas áreas se hace definiendo la desviación porcentual.

$$\% \Delta A_i = 100 \left[ \frac{A_{\phi i} - A_{p i}}{A_{p i}} \right] \quad (7)$$

En nuestros estudios hemos adoptado como modelo termodinámico la ecuación de estado de Peng y Robinson (5) y las reglas de mezcla de Wong y Sandler (6). En las mezclas líquido-gas se usó la ecuación de Peng-Robinson con las reglas de mezcla de Wong-Sandler (UNIQUAC), mientras que para las mezclas sólido-gas se usó la ecuación de Peng-Robinson con las reglas de mezcla de Wong-Sandler (van Laar). Los parámetros de interacción binario  $k_{ij}$  incorporados a las reglas de mezcla son determinados mediante regresión de datos experimentales de equilibrio entre fases, líquido-vapor o sólido-vapor. La idea básica en el análisis de regresión es aplicar la ecuación de estado al cálculo de una determinada propiedad y minimizar la diferencia entre los valores predichos por la ecuación de estado y los datos experimentales de alguna propiedad de equilibrio. El valor de los  $k_{ij}$  que

minimice esta diferencia corresponde a los valores óptimos de los  $k_{ij}$ . La diferencia o desviación entre los valores calculados y los datos experimentales es expresada a través de una función objetivo, arbitraria, pero convenientemente definida. En la literatura se han presentado varios criterios para definir la función objetivo. Para mezclas que contienen un fluido supercrítico, las funciones objetivo más recomendables son la de la "presión de burbuja" ( $M_p$ ) para mezclas líquido-gas y la de la "concentración en la fase gas" ( $M_y$ ) para mezclas sólido-gas, como sigue:

$$M_y = \sum_{i=1}^N |(y_i^{calc} - y_i^{exp})| / y_i^{exp} \quad (8)$$

$$M_p = \sum_{i=1}^N |(P_i^{calc} - P_i^{exp})| / P_i^{exp} \quad (9)$$

En las ecuaciones (6) y (7), N es el número de datos experimentales PTxy o TPy, a una temperatura fija. Las Tablas 2 y 3 muestran una selección de resultados. Las Tablas 4 y 5 muestran detalles de dos sistemas encontrados no completamente consistentes (NCC) en un primer análisis (Tablas 2 y 3). Como se observa, los resultados encontrados muestran que el método propuesto es apropiado para demostrar consistencia termodinámica de datos de equilibrio en mezclas binarias que contienen un fluido supercrítico.

**Tabla 2:** Resumen de resultados para tres sistemas CO<sub>2</sub> / Solute líquido. Modelo usado: Peng-Robinson con las reglas de mezcla de Wong-Sandler (UNIQUAC),

Solute(2)	T(K)	N	$k_{12}$	$A_{12}$	$A_{21}$	$\% \Delta \bar{P}$	Max. $\% \Delta P$	$\% \Delta \bar{y}_2$	Max. $\% \Delta y_2$	Max. $\% \Delta A_i$	Result
n-Butane	344	18	0.130	1120.2	-41.8	0.8	4.35	2.6	12.1	58.7	NCC
1-Octanol	313	6	0.146	194.4	667.9	0.2	1.7	6.3	17.6	-13.4	TC
	403	9	0.154	360.1	381.7	10.0	20.0	9.3	18.3	34.9	NCC
Limonene	314	15	-0.274	1845.6	60.8	15.5	60.5	-45.8	-70.9	606.2	TDM
	324	12	-0.031	436.8	749.6	23.5	74.9	-18.6	-35.6	-99.8	TDM

**Tabla 3:** Resumen de resultados para tres sistemas CO<sub>2</sub> / Solute sólido. Modelo Peng-Robinson con las reglas de mezcla de Wong-Sandler (van Laar).

Solute(2)	T(K)	N <sub>D</sub>	$k_{21}$	$A_{21}$	$A_{12}$	$\% \Delta \bar{y}_2$	$ \% \Delta \bar{y}_2 $	Max. $\% \Delta y_2$	Max. $\% \Delta A_i$	Result
Naftaleno	308	9	0.075	3.053	2.7890	-0.85	3.0	-10.8	6.3	C
	333	19	0.101	2.166	0.8650	-4.2	6.8	-45.9	66.9	NCC
Bifenilo	318	8	0.089	2.555	2.3766	0.4	0.6	1.7	4.7	C
	328	15	0.151	2.173	0.9002	-21.9	28.5	-70.8	197.3	TDM
Antracene	313	26	0.2062	5.5800	0.1361	-1.0	3.0	-9.4	8.3	C
	333	30	0.1605	5.4250	1.9697	-0.8	5.1	19.3	14.7	C

**Tabla 4:** Resultados detallados para el sistema CO<sub>2</sub>/1-Octanol a 403 K declarado NCC en la Tabla 2.

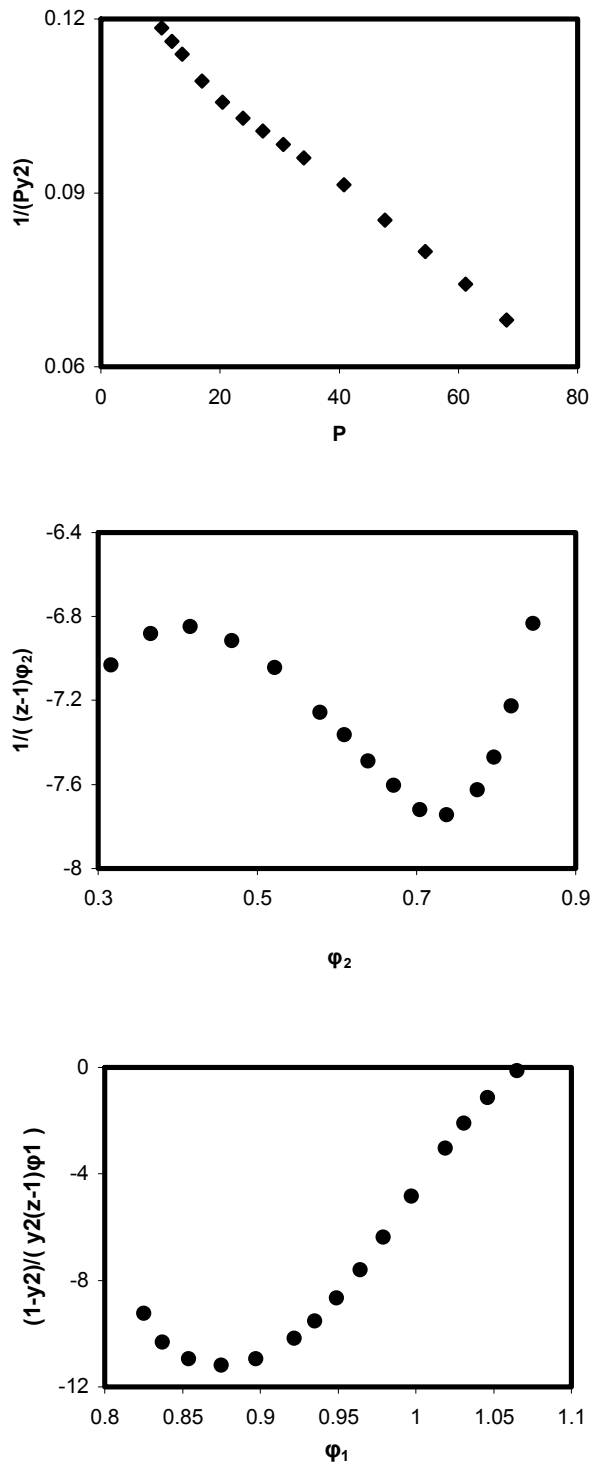
CO <sub>2</sub> + 1-Octanol(2) T= 403 K								
9 points		k <sub>12</sub> = 0.1539	A <sub>12</sub> = 360.13	A <sub>21</sub> = 381.66				
A <sub>P</sub>	A <sub>o</sub>	% ΔA <sub>i</sub>	P <sup>exp</sup>	P <sup>cal</sup>	%ΔP	y <sub>2</sub> <sup>exp</sup>	y <sub>2</sub> <sup>cal</sup>	%Δ y <sub>2</sub>
38.02	35.21	-7.39	64.15	64.72	0.88	0.0055	0.0061	10.61
29.20	28.21	-3.41	78.95	80.60	2.09	0.0055	0.0065	18.31
26.67	27.32	2.42	93.76	97.74	4.24	0.0065	0.0073	12.77
13.25	15.09	13.95	113.50	121.70	7.22	0.0083	0.0091	9.93
9.31	10.08	8.27	128.30	141.55	10.33	0.0107	0.0113	5.26
6.68	7.67	14.82	143.10	160.40	12.09	0.0132	0.0140	5.68
3.36	4.53	34.86	157.91	180.70	14.43	0.0170	0.0177	4.08
<b>3.79</b>	<b>4.61</b>	<b>21.48</b>	<b>167.78</b>	<b>197.30</b>	<b>17.59</b>	<b>0.0193</b>	<b>0.0215</b>	<b>11.50</b>
---	---	---	<b>182.58</b>	<b>220.74</b>	<b>20.90</b>	<b>0.0269</b>	<b>0.0283</b>	<b>5.20</b>
%  ΔP  = 10.0, %  Δy <sub>1</sub>   = 0.1, %  Δy <sub>2</sub>   = 9.3, %  ΔA <sub>av</sub>   = 13.3								

CO <sub>2</sub> + 1-Octanol(2) T= 403 K								
7 points		k <sub>12</sub> = 0.1780	A <sub>12</sub> = 133.74	A <sub>21</sub> = 567.41				
A <sub>P</sub>	A <sub>o</sub>	% ΔA <sub>i</sub>	P <sup>exp</sup>	P <sup>cal</sup>	%ΔP	y <sub>2</sub> <sup>exp</sup>	y <sub>2</sub> <sup>cal</sup>	%Δy <sub>2</sub>
38.02	35.01	-7.92	64.15	64.81	1.03	0.0055	0.0059	7.54
29.20	28.06	-3.91	78.95	80.07	1.42	0.0055	0.0063	14.11
26.67	27.30	2.35	93.76	96.26	2.67	0.0065	0.0070	7.42
13.25	15.24	15.07	113.50	118.37	4.29	0.0083	0.0085	2.22
9.31	10.31	10.73	128.30	136.22	6.17	0.0107	0.0102	-4.54
6.68	7.96	19.11	143.10	152.77	6.76	0.0132	0.0123	-6.68
---	---	---	157.91	170.15	7.75	0.0170	0.0152	-10.81
%  ΔP  = 4.3, %  Δy <sub>1</sub>   = 0.07, %  Δy <sub>2</sub>   = 7.6, %  ΔA <sub>av</sub>   = 9.8								

**Tabla 5:** Resultados detallados para el sistema CO<sub>2</sub>/Naftaleno a 333 K declarado NCC en la Tabla 3.

CO <sub>2</sub> + Naphthalene (2) T= 333 K					
19 points		k <sub>12</sub> = 0.098198	A <sub>12</sub> = 0.96753	A <sub>21</sub> = 2.1024	
A <sub>P</sub>	A <sub>o</sub>	%ΔA <sub>i</sub>	y <sub>2</sub> <sup>exp</sup>	y <sub>2</sub> <sup>cal</sup>	%Δy <sub>2</sub>
<b>0.2142</b>	<b>0.2353</b>	<b>9.9</b>	<b>0.0052</b>	<b>0.0028</b>	<b>-45.9</b>
<b>0.1332</b>	<b>0.1386</b>	<b>4.0</b>	<b>0.0152</b>	<b>0.0117</b>	<b>-22.9</b>
0.0769	0.0776	0.9	0.0259	0.0232	-10.3
0.0693	0.0697	0.6	0.0340	0.0317	-6.7
0.0478	0.0479	0.4	0.0430	0.0404	-6.0
0.0498	0.0500	0.5	0.0444	0.0468	5.5
0.0605	0.0608	0.6	0.0539	0.0538	-0.1
0.0109	0.0109	0.3	0.0590	0.0624	5.8
0.0557	0.0560	0.5	0.0626	0.0640	2.2
0.0020	0.0020	0.2	0.0696	0.0716	2.8
0.0443	0.0444	0.3	0.0699	0.0719	2.8
0.0255	0.0256	0.2	0.0772	0.0775	0.3
0.0181	0.0182	0.2	0.0772	0.0805	4.2
0.0557	0.0557	0.0	0.0831	0.0824	-0.7
0.0302	0.0301	-0.2	0.0906	0.0879	-3.1
0.0116	0.0116	-0.3	0.0920	0.0903	-1.9
0.0647	0.0645	-0.2	0.0958	0.0912	-4.8
0.0715	0.0716	0.1	0.0976	0.0953	-2.4
-----	-----	-----	0.0980	0.0983	0.3
%  Δy <sub>2</sub>   = 6.78, %  ΔA <sub>av</sub>   = 5.30					

CO <sub>2</sub> + Naphthalene (2) T= 333 K				
17 points		k <sub>12</sub> = 0.1034	A <sub>12</sub> = 0.8964	A <sub>21</sub> = 2.1169
A <sub>P</sub>	A <sub>o</sub>	%ΔA <sub>i</sub>	y <sub>2</sub> <sup>cal</sup>	%Δy <sub>2</sub>
2.5518	2.7960	9.6	0.0230	-11.0
1.7611	1.8747	6.5	0.0316	-7.0
1.0469	1.0505	0.3	0.0404	-5.9
0.9751	0.9404	-3.6	0.0470	5.9
1.0141	0.9805	-3.3	0.0541	0.5
0.1687	0.1611	-4.5	0.0628	6.4
0.7906	0.7656	-3.2	0.0644	2.9
0.0264	0.0255	-3.2	0.0720	3.4
0.5596	0.5478	-2.1	0.0722	3.3
0.3052	0.2978	-2.4	0.0777	0.7
0.2085	0.2045	-1.9	0.0806	4.4
0.5875	0.5980	1.8	0.0825	-0.6
0.3004	0.3085	2.7	0.0877	-3.2
0.1122	0.1163	3.7	0.0901	-2.1
0.6046	0.6295	4.1	0.0910	-5.1
0.6600	0.6706	1.6	0.0949	-2.8
-----	-----	-----	0.0979	-0.2
%  Δy <sub>2</sub>   = 3.84, %  ΔA <sub>av</sub>   = 3.40				



**Fig. 2:** Función integranda en las ecuaciones 5, 7 y 8 para el sistema CO<sub>2</sub>/Butano a 344 K

## Conclusiones

Los estudios realizados hasta la fecha han mostrado que los métodos termodinámicos y numéricos explorados permiten determinar en forma adecuada sobre la consistencia termodinámica de datos de equilibrio entre fases en sistemas binarios gas-líquido y gas-sólido. Los métodos propuestos permiten analizar datos individuales de un conjunto de datos por lo que permite eliminar puntos dudosos. Los métodos numéricos han mostrado ser eficientes para encontrar los parámetros óptimos necesarios, aunque el método de los algoritmos genéticos tiene ventajas importantes. Los métodos propuestos permiten determinar consistencia o inconsistencia termodinámica de datos PTxy o PTy en la mayoría de los casos.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de Conicyt a través del proyecto FONDECYT 1040285, de la Dirección de Investigación de la Univ. de La Serena-Chile, y del Centro de Información Tecnológica.

## Referencias

- 1.- Valderrama, J.O. and V. H. Alvarez, "A Versatile Thermodynamic Consistency Test for Incomplete Phase Equilibrium Data of High Pressure Gas-Liquid Mixtures", FPE, 226, 149-159 (2004).
- 2.- Valderrama, J.O. and J. Zavaleta, "Sublimation Pressure Calculated from High Pressure Gas-Solid Equilibrium Data using Genetic Algorithms", Ind. Eng. Chem. Res., aceptado (2005).
- 3.- Prausnitz, J.M., R.N. Lichtenthaler and E. Gomes de Azevedo, "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 3<sup>rd</sup>, Prentice-Hall, Inc, (1999).
- 4.- Bertucco, A., M. Barolo and N. Elvassore, "Thermodynamic Consistency of Vapor-Liquid Equilibrium Data at High Pressure", AIChE J., 43(2), 547-554 (1997).
- 5.- Peng, D.Y. and D.B. Robinson, "A New Two-Constant Equation of State", Ind. Eng. Chem. Fundam., 15(1), 59-64 (1976).
- 6.- Wong, D.S. and S. I. Sandler, "A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State." AIChE J., (38), 671-680, (1992).