

ANNEX F- VERIFICACIÓ DE CONDICIONS SUPERCRÍTQUES

Índex

F.1- Introducció	3
F.2- Procediment	3
F.2.1- El model de Peng-Robinson.....	4
F.3- Resultats	5
F.3.1- Entrada al reactor a 200 bar i 200 °C.....	5
F.3.2- Entrada al reactor a 200 bar i 180 °C.....	6
F.3.3- Entrada al reactor a 200 bar i 150 °C.....	7
F.3.4- Sortida del reactor a 200 bar i 200 °C.....	8
F.3.5- Entrada del reactor a 200 bar i 200 °C.....	9
F.3.6- Entrada del reactor a 180 bar i 180 °C.....	10
F.3.7- Entrada del reactor a 200 bar i 400 °C.....	11
F.4- Bibliografia	13





F.1- Introducció

En aquest annex s'analitzaran les condicions d'operació idònies del reactor. A l'entrada del reactor es necessita que la mescla d'hidrogen, oli i dimetil èter (solvent) estigui en condicions supercrítiques. També és molt important que durant la hidrogenació de l'oli la mescla no condensi.

Per veure quines són les condicions d'operació més favorables es realitzaran diversos diagrames ternaris oli - hidrogen - dimetil èter a diferents pressions i temperatures. És important localitzar la zona supercrítica dins del diagrama ternari per així poder determinar les millors condicions de treball que ens assegurin en tot moment fase vapor a l'interior del reactor.

F.2- Procediment

A continuació, a la figura F.1, es mostra un exemple d'un diagrama ternari amb totes les zones existents ben definides.

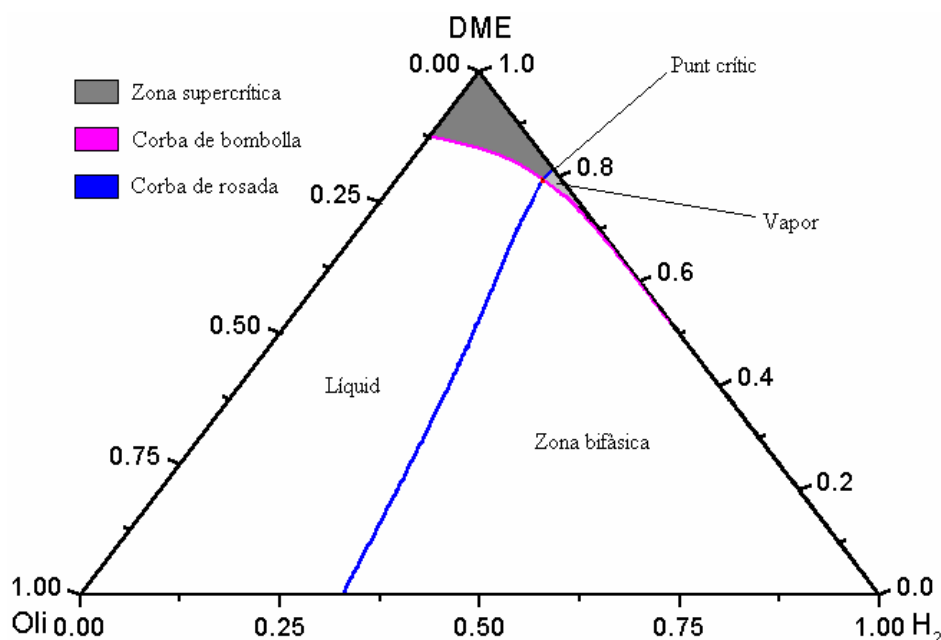


Figura F.1- Diagrama ternari del sistema Oli - H₂ - DME.



Els càlculs necessaris per construir el diagrama ternari s'han fet amb el simulador comercial Hysys 2.4.1 Build 3870. El mètode que s'ha seguit és fixar la pressió i la temperatura i anar variant la composició de la mescla ternària. La composició de la mescla no s'ha variat arbitràriament sinó que s'han fixat diverses composicions de DME (0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; ...) i s'han buscat les corresponents composicions d'oli i hidrogen tal que el títol de la mescla fos 0 i 1. D'aquesta manera es poden trobar respectivament la corba de rosada i la corba de bombolla.

Els càlculs s'han fet mitjançant l'equació d'estat de Peng Robinson. El component oli s'ha considerat com una mescla dels seus triglicèrids com en el cas de l'annex E.

F.2.1- El model de Peng-Robinson [1]

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{v \cdot (v + b) + b \cdot (v - b)} \quad (F.1)$$

P és la pressió de treball, R és la constant universal dels gasos, v és el volum específic i a i b són dos paràmetres que es calculen de la següent forma:

$$a = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m x_i \cdot x_j \cdot (a_i \cdot a_j)^{0,5} \cdot (1 - k_{ij}) \quad (F.2)$$

$$b = \sum_{i=1}^m x_i \cdot b_i \quad (F.3)$$

$$a_i = 0,457235 \cdot \frac{(R \cdot T_{ci})^2}{P_{ci}} \cdot \alpha_i \quad (F.4)$$

$$b_i = 0,077796 \cdot \frac{R \cdot T_{ci}}{P_{ci}} \quad (F.5)$$

$$\alpha_i^{0,5} = 1 + m_i \cdot (1 - T_{ri}^{0,5}) \quad (F.6)$$

$$m_i = 0,37646 + 1,54226 \cdot \omega_i - 0,26992 \cdot \omega_i^2 \quad (F.7)$$



x_i és la fracció molar del component i , k_{ij} són els paràmetres d'interacció, R és la constant dels gasos, T_{ci} és la temperatura crítica del component i , P_{ci} és la pressió crítica del component i , T_{ri} és la temperatura reduïda del component i i ω_i és el factor accèntric del component i .

F.3- Resultats

S'han realitzat diagrames ternaris per les següents parelles de valors de pressió i temperatura: $P=200$ bar i $T=200$ °C, $P=200$ bar i $T=180$ °C i $P=200$ bar i $T=150$ °C.

F.3.1- Entrada al reactor a 200 bar i 200 °C

El diagrama triangular en aquestes condicions està representat a la figura F.2.

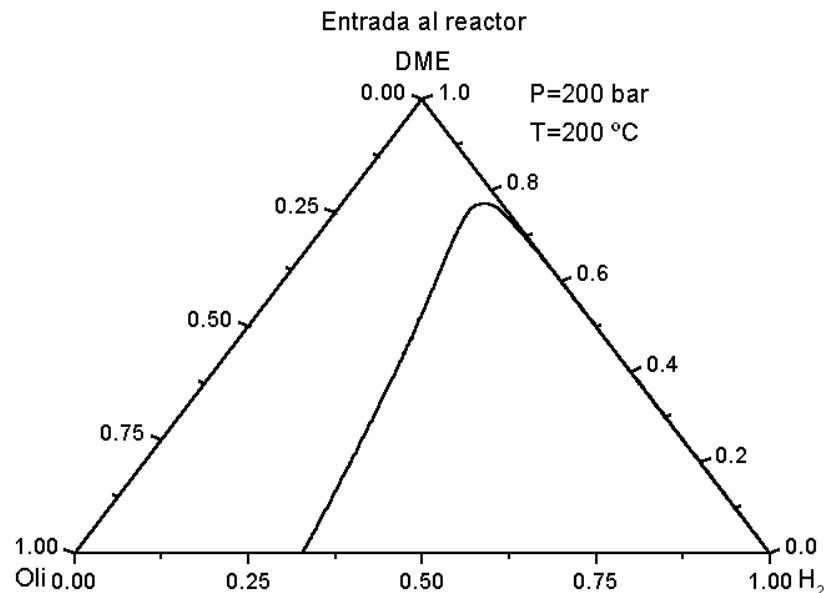


Figura F.2- Diagrama ternari a l'entrada del reactor per 200 °C i 200 bar.



Les composicions de cada component es troben a la taula F.1:

H ₂	DME	Oli
1,00000	0,00	0,00000
0,80000	0,20	0,00000
0,59998	0,40	0,00005
0,49990	0,50	0,00010
0,39950	0,60	0,00050
0,34870	0,65	0,00130
0,29680	0,70	0,00320
0,24100	0,75	0,00900
0,21660	0,77	0,01340
0,19190	0,77	0,03810
0,18950	0,75	0,06050
0,19770	0,70	0,10230
0,20880	0,65	0,14120
0,22020	0,60	0,17980
0,24240	0,50	0,25760
0,26210	0,40	0,33790
0,29760	0,20	0,50240
0,32800	0,00	0,67200

Taula F.1- Composicions a 200°C i 200 bar (entrada, DME).

F.3.2- Entrada al reactor a 200 bar i 180 °C

El diagrama triangular per aquestes condicions està representat a la figura F.3.

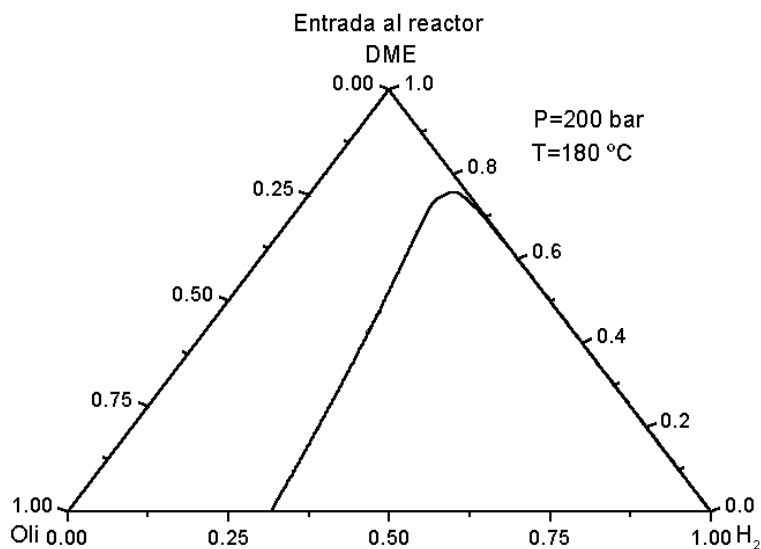


Figura F.3- Diagrama ternari a l'entrada del reactor per 180 °C i 200 bar.



Les composicions per cada component es troben a la taula F.2:

H ₂	DME	Oli
1,0000	0,00	0,0000
0,9000	0,10	0,0000
0,8000	0,20	0,0000
0,6999	0,30	0,0001
0,5999	0,40	0,0001
0,4999	0,50	0,0001
0,3996	0,60	0,0004
0,2965	0,70	0,0035
0,2856	0,71	0,0044
0,2745	0,72	0,0055
0,2623	0,73	0,0077
0,2493	0,74	0,0107
0,2026	0,74	0,0574
0,2027	0,73	0,0673
0,2035	0,72	0,0765
0,2047	0,71	0,0853
0,2060	0,70	0,0940
0,2240	0,60	0,1760
0,2425	0,50	0,2575
0,2596	0,40	0,3404
0,2753	0,30	0,4247
0,2898	0,20	0,5102
0,3034	0,10	0,5966
0,3161	0,00	0,6839

Taula F.2- Composicions a 180°C i 200 bar (entrada, DME).

F.3.3- Entrada al reactor a 200 bar i 150 °C

El diagrama triangular en aquest cas està representat a la figura F.4.

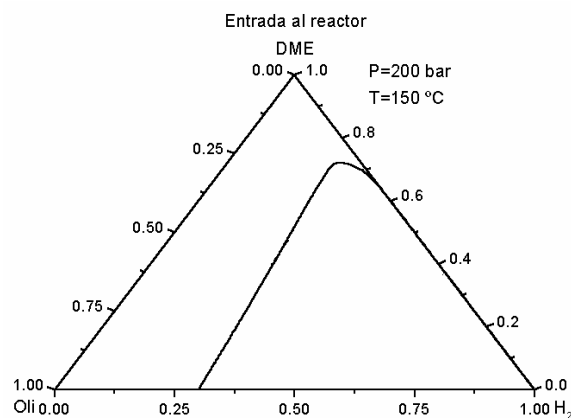


Figura F.4- Diagrama ternari a l'entrada del reactor per 150 °C i 200 bar.



Les composicions de la mescla es troben a la taula F.3:

H ₂	DME	Oli
1,00000	0,00	0,00000
0,89999	0,10	0,00001
0,79999	0,20	0,00001
0,69999	0,30	0,00001
0,68999	0,31	0,00001
0,67999	0,32	0,00001
0,67000	0,33	0,00000
0,65000	0,35	0,00000
0,60000	0,40	0,00000
0,50000	0,50	0,00000
0,40000	0,60	0,00000
0,30000	0,70	0,00000
0,22000	0,70	0,08000
0,23000	0,60	0,17000
0,24330	0,50	0,25670
0,25590	0,40	0,34410
0,26200	0,35	0,38800
0,26440	0,33	0,40560
0,26560	0,32	0,41440
0,26680	0,31	0,42320
0,26790	0,30	0,43210
0,27910	0,20	0,52090
0,28960	0,10	0,61040
0,29940	0,00	0,70060

Taula F.3- Composicions a 150°C i 200 bar (entrada, DME).

F.3.4- Sortida del reactor a 200 bar i 200 °C

El diagrama triangular corresponent està representat a la figura F.5.

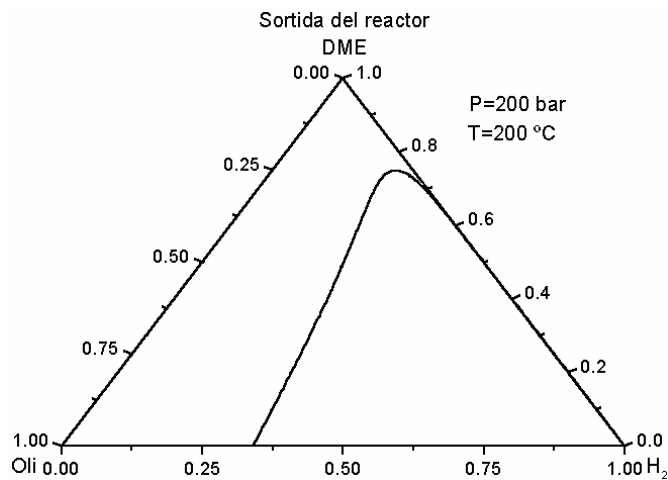


Figura F.5- Diagrama ternari a la sortida del reactor per 200 °C i 200 bar.



Les composicions del sistema ternari es troben a la taula F.4:

H ₂	DME	Oli
1,00000	0,00	0,00000
0,80000	0,20	0,00000
0,59995	0,40	0,00005
0,49990	0,50	0,00010
0,39940	0,60	0,00060
0,34840	0,65	0,00160
0,29600	0,70	0,00400
0,23600	0,75	0,01400
0,20080	0,75	0,04920
0,20640	0,70	0,09360
0,21730	0,65	0,13270
0,22890	0,60	0,17110
0,25130	0,50	0,24870
0,27300	0,40	0,32700
0,30900	0,20	0,49100
0,34000	0,00	0,66000

Taula F.4- Composicions a 200°C i 200 bar (sortida, DME).

També s'han realitzat diagrames triangulars amb altres solvents com ara el propà per poder comparar les diferents condicions operatives. Aquests gràfics es presenten a continuació:

F.3.5- Entrada del reactor a 200 bar i 200 °C

El diagrama triangular en aquest cas està representat a la figura F.6.

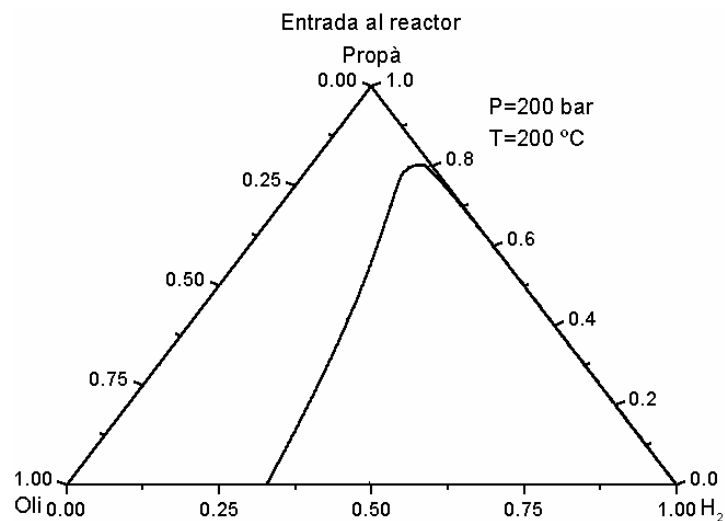


Figura F.6- Diagrama ternari a l'entrada del reactor per 200 °C i 200 bar.



Les composicions del sistema ternari es troben a la taula F.5:

H ₂	DME	Oli
1,00000	0,00	0,00000
0,90000	0,10	0,00000
0,79999	0,20	0,00001
0,69999	0,30	0,00001
0,59990	0,40	0,00010
0,49990	0,50	0,00010
0,39960	0,60	0,00040
0,29790	0,70	0,00210
0,24510	0,75	0,00490
0,22280	0,77	0,00720
0,19880	0,79	0,01120
0,17890	0,81	0,01110
0,15870	0,79	0,05130
0,16220	0,77	0,06780
0,16730	0,75	0,08270
0,18160	0,70	0,11840
0,21010	0,60	0,18990
0,23550	0,50	0,26450
0,25790	0,40	0,34210
0,27800	0,30	0,42200
0,29610	0,20	0,50390
0,31270	0,10	0,58730
0,32790	0,00	0,67210

Taula F.5- Composicions a 200°C i 200 bar (entrada, propà).

F.3.6- Entrada del reactor a 180 bar i 180 °C

El diagrama triangular corresponent està representat a la figura F.7.

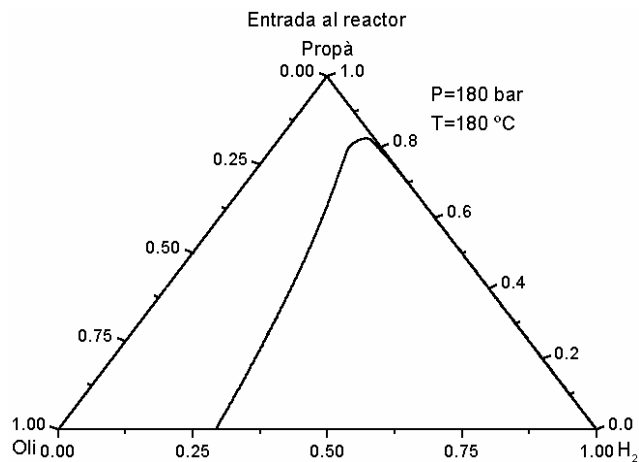


Figura F.7- Diagrama ternari a l'entrada del reactor per 180 °C i 180 bar.



Les composicions del sistema ternari estan a la taula F.6:

H ₂	DME	Oli
1,00000	0,00	0,00000
0,90000	0,10	0,00000
0,80000	0,20	0,00000
0,69999	0,30	0,00001
0,59999	0,40	0,00001
0,49990	0,50	0,00010
0,39980	0,60	0,00020
0,29890	0,70	0,00110
0,24740	0,75	0,00260
0,22630	0,77	0,00370
0,20440	0,79	0,00560
0,18110	0,81	0,00890
0,16080	0,83	0,00920
0,13870	0,81	0,05130
0,14240	0,79	0,06760
0,14740	0,77	0,08260
0,15270	0,75	0,09730
0,16630	0,70	0,13370
0,19170	0,60	0,20830
0,21380	0,50	0,28620
0,23310	0,40	0,36690
0,25020	0,30	0,44980
0,26570	0,20	0,53430
0,28000	0,10	0,62000
0,29310	0,00	0,70690

Taula F.6- Composicions a 180 °C i 180 bar (entrada, propà).

F.3.7- Entrada del reactor a 200 bar i 400 °C

El diagrama triangular està representat a la figura F.8.

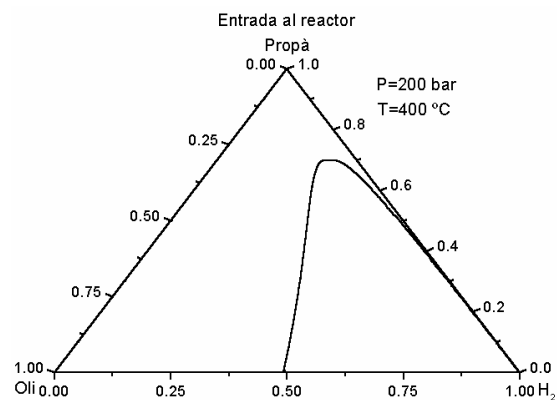


Figura F.8- Diagrama ternari a l'entrada del reactor per 400 °C i 200 bar.



Les composicions del sistema ternari es troben a la taula F.7:

H ₂	DME	Oli
0,9993	0,00	0,0007
0,8991	0,10	0,0009
0,7984	0,20	0,0016
0,6972	0,30	0,0028
0,5952	0,40	0,0048
0,4916	0,50	0,0084
0,3842	0,60	0,0158
0,3618	0,62	0,0182
0,3388	0,64	0,0212
0,3149	0,66	0,0251
0,2894	0,68	0,0306
0,2596	0,70	0,0404
0,2192	0,72	0,0608
0,2220	0,70	0,0780
0,2260	0,68	0,0940
0,2310	0,66	0,1090
0,2375	0,64	0,1225
0,2448	0,62	0,1352
0,2525	0,60	0,1475
0,2941	0,50	0,2059
0,3364	0,40	0,2636
0,3779	0,30	0,3221
0,4176	0,20	0,3824
0,4559	0,10	0,4441
0,4923	0,00	0,5077

Taula F.7- Composicions a 400°C i 200 bar (entrada, propà).

Es pot observar que fixada una pressió el fet d'augmentar la temperatura fa que la zona d'una sola fase (zona supercrítica) sigui més gran i per tant el rang de composicions oli – hidrogen – solvent també ho sigui. Tot i això la temperatura no es pot augmentar tant com es vulgui per diverses raons com ara el cost energètic que suposaria, la possible degradació dels productes, etc.

Per altra banda també s'arriba a la conclusió que per sota d'una certa temperatura (havent fixat la pressió prèviament) no s'aconsegueix obtenir zona supercrítica i per tant tampoc seria vàlid.



Finalment s'arriba a la conclusió de què s'ha de treballar al voltant dels 200 °C de temperatura i 200 bar de pressió. En aquestes condicions les mescles oli – hidrogen – solvent que es poden fer es troben a continuació a la taula F.8.

Component	Composició (% molar)
Oli de gira-sol	1-2
Hidrogen	5-20
Solvent (DME)	78-94

Taula F.8- Mesclures oli – hidrogen – solvent.

F.4- Bibliografia

[1] *Hysys Reference*, Version 1.0: Hyprotech Ltd. 1995

