



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – INGENIERÍA DE PROCESOS

MODELADO TERMODINÁMICO DE OPERACIONES UNITARIAS QUE INVOLUCRAN
MEZCLAS HIDROCARBUROS-AGUA

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
BENJAMÍN CORTES SÁNCHEZ

TUTOR
DR. MILTON THADEU GARCÍA MEDEIROS DE OLIVEIRA
FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D. F. OCTUBRE 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. BAZÚA RUEDA ENRIQUE RODOLFO
Secretario: DR. BARRAGÁN AROCHE JOSÉ FERNANDO
Vocal: DR. GARCÍA SÁNCHEZ FERNANDO
1^{er}. Suplente: DR. LÓPEZ RAMÍREZ SIMÓN
2^{d o}. Suplente: DR. GARCÍA MEDEIROS DE OLIVEIRA MILTON T.

LUGAR DONDE SE REALIZÓ LA TESIS: UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, C.U.,
FACULTAD DE QUÍMICA. DEPTO. DE FISICOQUÍMICA, EDIFICIO F, LAB. 311.

TUTOR DE TESIS:

MILTON THADEU GARCÍA MEDEIROS DE OLIVEIRA

FIRMA

Agradecimientos y dedicatorias

Especialmente le agradezco a mi esposa Karen por apoyarme los últimos dos años y por compartir una vida feliz juntos. Además porque hoy formamos una familia y tenemos a Oswaldo, para quien espero ser un gran papá.

Muchas gracias Milton por dirigir este trabajo. Aprendí muchas cosas de ti como persona y profesionalista. Sin duda cuando aplique los conocimientos de estos últimos dos años tendré presente a todo el equipo del Lab. 311.

Agradezco a mis amigos de la maestría: Amparo, Paula, Gaby, Rafa, Germán, Julián, Rubén y Raúl quienes hicieron las clases más amenas y con quienes compartí excelentes momentos; además por el aprendizaje que con ellos obtuve.

Estoy en deuda con los profesores de la Facultad de Química por todo el conocimiento dado y por su profesionalismo. Y por supuesto con la UNAM por hacer de mí una persona de provecho.

Finalmente doy reconocimiento al CONACYT por el apoyo para costear los estudios de maestría. Número de registro CVU 554701.

Dedico este trabajo a mí familia, que siempre apoya y respalda mis decisiones. A Paty mi madre, que siempre me motiva, a Rafa, a mis abues Gabi y Abel. A mi hermano Dani, al que más extraño desde que salí de la casa. A mis tías Martha, Clara y Mari y mis tíos Isi, Rigo y Carlos. Va para mis prim@s Claudia, Erika, Diana, Belén, César, Moy, Toño, Migue, Rodo y Carlos. También a Rolando, mi suegro y a mis cuñad@s pues durante el curso de la maestría compartí con ellos muchos buenos momentos.

Contenido

Lista de Figuras	v
Lista de Tablas.....	viii
Lista de símbolos	ix
Abreviaturas	xiii
Resumen.....	1
Objetivos.....	4
Hipótesis.....	4
1. Introducción.....	5
2. Fundamentos teóricos.....	8
2.1 Equilibrio termodinámico	8
2.2 Cálculo de propiedades a partir de ecuaciones de estado	9
2.2.1 Coeficientes de fugacidad	9
2.2.2 Equilibrio líquido-vapor	10
2.2.3 Equilibrio líquido-líquido.....	13
2.3 Ecuaciones de estado	14
2.4 La ecuación de estado CTS.....	16
2.4.1 Generalidades de la ecuación de estado CTS.....	18
2.4.2 Propiedades termodinámicas con la ecuación de estado CTS.....	20
2.4.2.1 Volumen molar.....	20
2.4.2.2 Coeficientes de fugacidad	21

2.4.2.3	Entalpía, entropía y energía Gibbs residuales	24
2.5	La ecuación de estado CPA	26
2.5.1	Generalidades de la ecuación de estado CPA.....	29
2.5.2	Propiedades termodinámicas con la ecuación de estado CPA	29
2.5.2.1	Volumen molar.....	30
2.5.2.2	Coefficientes de fugacidad	30
2.5.2.3	Entalpía, entropía y energía Gibbs residuales	31
2.6	Cálculo de propiedades a partir de modelos de solución.....	35
2.6.1	Modelo NRTL.....	35
2.6.2	Modelo UNIQUAC	36
3	Procesos: Arrastre con vapor y deshidratación de mezclas hidrocarburos-agua .	39
3.1	Unidades de arrastre con vapor.....	39
3.1.1	Criterios de diseño de unidades de arrastre con vapor	41
3.2	Deshidratación de mezclas de hidrocarburos.....	44
3.2.1	Descripción del proceso de deshidratación de hidrocarburos.....	46
4	Metodología.....	48
4.1	Correlación de datos experimentales para mezclas binarias	
	agua-hidrocarburo	48
4.1.1	Ajustes con datos de equilibrio líquido-vapor.....	49
4.1.2	Ajustes con datos de equilibrio líquido-líquido	49
4.2	Escritura del código Fortran y enlace de modelos de usuario a Aspen Plus®	50

4.2.1 Modelos de usuario.....	51
4.2.2 Configuración del compilador Fortran.....	51
4.2.3 Escritura del código.....	52
4.2.4 Declaración de parámetros de componente puro y de interacción binaria.....	52
4.2.5 Compilación y enlace del código.....	53
4.2.6 Simulaciones de unidades de arrastre con vapor y deshidratación de hidrocarburos.....	54
4.2.6.1 Arrastre con vapor	54
4.2.6.2 Deshidratación de hidrocarburos (patente US 4406774)	55
5 Resultados y discusión.....	57
5.1 Ajuste de parámetros de interacción binaria	57
5.2 Comparación de entalpías residuales calculadas con los modelos CTS, CPA y NRTL	63
5.3 Simulación de los procesos: mezclas agua-hidrocarburo	66
5.3.1 Simulación para verificar el código	66
5.3.2 Arrastre por vapor de agua contaminada con hidrocarburos	68
5.3.3 Proceso de deshidratación de hidrocarburos	81
6 Conclusiones y Recomendaciones.....	86
Apéndice A Resultados del cálculo de los equilibrios líquido-líquido y líquido-vapor.....	91
Apéndice B Código Fortran de las ecuaciones de estado CTS y CPA.....	96
Referencias.....	109

Lista de figuras	Pág.
Figura 1. Diagrama de equilibrio liquido-vapor de la mezcla metanol (1) – agua (2) a 49°C	12
Figura 2. Diagrama P-V de una sustancia pura	15
Figura 3. Esquema representativo de los 4 sitios de asociación por puentes de hidrógeno de la molécula de agua	27
Figura 4. Isotermas calculadas con las ecuaciones de estado SRK, CTS y CPA, para agua 298.15K. (El eje de las abscisas está en escala logarítmica).....	34
Figura 5. Configuración típica de una unidad de tratamiento de agua residual mediante arrastre con vapor en la cual el vapor es inyectado por el fondo de la torre	43
Figura 6. Configuración típica de una unidad de tratamiento de agua residual mediante arrastre con vapor en la cual el vapor es generado en un rehervidor	44
Figura 7. Diagrama de equilibrio liquido-sólido para el sistema agua-metanol en función de la temperatura y % en peso de metanol. Tomado de la patente US 4406774 [4].....	46
Figura 8. Esquema del proceso de deshidratación de hidrocarburos ligeros propuesto en la patente US 4406774 [4].....	47
Figura 9. Esquema del proceso simulado en Aspen para la separación de mezclas agua-hidrocarburo mediante arrastre con vapor	55
Figura 10. Proceso simulado en Aspen para deshidratación de hidrocarburos ligeros propuesto en la patente US 4706774 [4].....	56
Figura 11. Solubilidad de hexano en agua en función de la temperatura. Los datos experimentales se tomaron de la referencia [35]	60
Figura 12. Solubilidad de agua en hexano en función de la temperatura. Los datos experimentales se tomaron de la referencia [35]	60
Figura 13. Solubilidad de propano en agua a diferentes temperaturas en función de la presión, los datos experimentales son de la referencia [36]. Las isotermas (líneas continuas) se calcularon con la ecuación CTS	62

Figura 14. Entalpías residuales de la fase rica en hidrocarburo (ELL agua-hexano) en función de la temperatura	64
Figura 15. Entalpías residuales de la fase acuosa (ELL agua-hexano) en función de la temperatura	65
Figura 16. Entalpía de asociación de la fase acuosa (ELL agua-hexano) en función de la temperatura	65
Figura 17. Flash LLV simulado en Aspen para verificar el correcto enlace de las ecuaciones de estado CTS y CPA.....	66
Figura 18. Flujo de C-1 y C-2: salida de un flash agua-hexano variando la temperatura, a 1 bar de presión. Cálculos con el modelo NRTL y las ecuaciones de estado CTS y CPA	67
Figura 19. Flujo de V-1 y C-3: salida de un flash agua-hexano variando la temperatura, a 1 bar de presión. Cálculos con el modelo NRTL y las ecuaciones de estado CTS y CPA	67
Figura 20. Carga térmica del rehervidor de la torre de secado de hidrocarburo T-01. Simulación de arrastre con vapor de la mezcla agua-hexano	71
Figura 21. Carga térmica del rehervidor de la torre de depuración de agua residual T-02. Simulación de arrastre con vapor de la mezcla agua-hexano	71
Figura 22. Carga térmica del condensador de la torre T-01. Simulación de arrastre con vapor de la mezcla agua-hexano	72
Figura 23. Carga térmica del condensador de la torre T-02. Simulación de arrastre con vapor de la mezcla agua-hexano	72
Figura 24. Carga térmica del rehervidor de la torre T-01. Simulación de arrastre con vapor de la mezcla agua-pentano-hexano-heptano	75
Figura 25. Carga térmica del rehervidor de la torre T-02. Simulación de arrastre por vapor agua-pentano-hexano-heptano	75
Figura 26. Carga térmica del condensador de la torre T-01. Simulación de arrastre con vapor de la mezcla agua-pentano-hexano-heptano	76

Figura 27. Carga térmica del condensador de la torre T-02. Simulación de arrastre con vapor de la mezcla agua-pentano-hexano-heptano	77
Figura 28. Carga térmica del rehervidor de la torre T-01. Simulación de arrastre con vapor de la mezcla agua-butano-hexano-heptano	80
Figura 29. Carga térmica del rehervidor de la torre T-02. Simulación de arrastre con vapor de la mezcla agua-butano-hexano-heptano	80
Figura 30. Relación destilado/alimentación (D/F) de la torre de secado de hidrocarburos T-01 en función de la concentración de agua en la corriente de fondos. Este análisis de sensibilidad corresponde al modelo CTS.....	81

Lista de Tablas	Pág.
Tabla 1. Parámetros de componente puro para los compuestos empleados en este trabajo	58
Tabla 2. Parámetros de interacción binaria alcanos-agua obtenidos con los modelos CTS y CPA, y desviaciones correspondientes, a partir de las solubilidades de alcano en agua.	59
Tabla 3. Parámetros de interacción binaria alcanos-agua obtenidos con los modelos CTS y CPA, y desviaciones correspondientes, a partir de las solubilidades de agua en alcano	59
Tabla 4. Parámetros de interacción binaria y desviaciones absolutas promedio para la mezcla propano-agua calculados con el modelo CTS.....	62
Tabla 5. Parámetros de interacción binaria y desviaciones absolutas promedio para hidrocarburos ligeros –agua calculados con el modelo CTS	63
Tabla 6. Variables de diseño de los separadores por arrastre con vapor agua-hidrocarburo	68
Tabla 7. Resultados de la simulación del arrastre con vapor de la mezcla agua-hexano (columna T-01 en la Figura 9).....	69
Tabla 8. Resultados de la simulación del arrastre con vapor de la mezcla agua-hexano (columna T-02 en la Figura 9).....	69
Tabla 9. Resultados de la simulación del arrastre con vapor de la mezcla agua-pentano-hexano-heptano (separador por arrastre T-01).....	73
Tabla 10. Resultados de la simulación del arrastre con vapor de la mezcla agua-pentano-hexano-heptano (separador por arrastre T-02).....	74
Tabla 11. Resultados de la simulación del arrastre con vapor de la mezcla agua-butano-hexano-heptano (separador por arrastre T-01).....	78
Tabla 12. Resultados de la simulación del arrastre con vapor de la mezcla agua-butano-hexano-heptano (separador por arrastre T-02).....	79
Tabla 13. Comparación de los datos proporcionados (Pat) en la patente US 4406774 con los resultados de la simulación en Aspen (Sim) del proceso de deshidratación de una mezcla de LPG que se deshidrata y enfría a -50°C	83

Lista de símbolos

A	Energía de Helmholtz total; parámetro adimensional relacionado al parámetro dispersivo en la ecuación de estado SRK; sitio de asociación en una molécula.
Δ_{AiBj}	Intensidad de asociación entre los sitios A y B de las moléculas i y j .
$\Delta'_T{}^{AiBj}$	Derivada de Δ^{AiBj} con respecto de T .
$\Delta'_v{}^{AiBj}$	Derivada de Δ^{AiBj} con respecto de v .
a	Energía de Helmholtz molar.
a_0	Parámetro del término energético.
a_i	Parámetro energético de componente puro en la ecuación de estado SRK.
A'_i	Derivada del parámetro adimensional A con respecto al número de moles de i .
a'_i	Derivada del parámetro $N^2 a_m$ con respecto al número de moles de i .
a_{ij}	Parámetro energético del par i - j .
a_m	Parámetro energético de mezcla de la ecuación de estado SRK.
a'_T	Derivada del parámetro a_m con respecto de la temperatura.
B	Parámetro adimensional relacionado al covolumen en la ecuación SRK.
b_i	Parámetro del covolumen de componente puro.
B'_i de i .	Derivada del parámetro adimensional B_i con respecto al número de moles de i .
b'_i	Derivada del parámetro $N b_m$ con respecto al número de moles de i .
b_m	Parámetro del covolumen de mezcla.
C	Número de componentes en un sistema.
C_{1i}	Parámetro del término energético.
C_{ij}	Parámetro adimensional del término de asociación de la ecuación CTS.
F	Número de fases en un sistema.

\hat{f}_i	Fugacidad del componente i en la mezcla.
F'_i	Derivada del parámetro adimensional F_i .
F_i	Parámetro adimensional relacionado a φ_i .
f_{ij}	Función de Mayer.
f'_{ij}	Derivada de la función de Mayer con respecto a la temperatura.
F_{obj}	Función objetivo para ajuste de parámetros.
g	Energía de Gibbs molar; función de distribución radial simplificada
g'_i	Derivada de la función de distribución con respecto de x_i .
g'_ρ	Derivada de la función de distribución con respecto de ρ .
g'_v	Derivada de la función de distribución con respecto de v .
G_{ij}	Parámetro del modelo NRTL.
g_{ij}	Parámetro relacionado a la energía característica del par i - j en el modelo NRTL.
H	Entalpía total.
h	Parámetro relacionado a X_{Ai} en la ecuación de estado CPA, entalpía molar.
K_i	Coefficiente de distribución del componente i entre dos fases.
k_{ij}	Parámetro de interacción binaria de las ecuaciones de estado.
m	Grados de libertad de un sistema; grado de la Ecuación CTS en su forma polinómica.
M	Número de sitios de asociación en una determinada molécula.
M_i	Flujo másico del componente i .
N	Número de componentes en la mezcla; cantidad de moles en un sistema.
N_i	Cantidad del componente i .
p	Presión.
p_c	Presión crítica.

Q^{as}	Función de partición de asociación para la ecuación de estado CTS.
q_i	Parámetro del modelo UNIQUAC relacionado al tamaño molecular.
q'_i	Parámetro del modelo UNIQUAC relacionado al tamaño molecular.
R	Constante de los gases $R=8.314 J/mol K$.
r_i	Parámetro del modelo UNIQUAC relacionado al tamaño molecular.
s	Entropía molar.
S	Entropía total.
T	Temperatura.
TA'_T	Parámetro adimensional relacionado a a'_T .
T_c	Temperatura crítica.
T_{ci}, p_{ci}, V_{ci}	Propiedades pseudo-críticas en el modelo de Rackett.
T_r	Temperatura reducida
u_{ij}	Parámetro relacionado a la energía característica de $i-j$ en el modelo UNIQUAC.
v	Volumen molar.
V	Volumen total.
V'_m	Volumen molar calculado con la ecuación de Rackett.
w_i	Fracción mol en la fase líquida o vapor del componente i .
x	Vector de composiciones de los N componentes.
X_{Ai}	Fracción mol de moléculas i no enlazadas al sitio A .
$X'_{Ai,T}$	Derivada de X_{Ai} respecto de T .
$X'_{Ai,v}$	Derivada de X_{Ai} respecto de v .
x_i	Fracción mol del componente i en la fase líquida.
y_i	Fracción mol de i en la fase vapor.
Z	Factor de compresibilidad, número de coordinación en el modelo UNIQUAC.

Z_m^{RA}	Factor de compresibilidad de la mezcla en la ecuación de Rackett.
α	Función propuesta por Soave dependiente del factor acéntrico y la temperatura crítica en la ecuación de estado SRK.
α_{ij}	Parámetro relacionado a la no-aleatoriedad en la mezcla del modelo NRTL.
β^{AiBj}	Volumen de asociación en la ecuación CPA.
γ_i	Coefficiente de actividad del componente i .
ε^{AiBj}	Energía de asociación entre los sitios A y B de las moléculas i y j respectivamente.
ε_{ij}	Energía de asociación entre las moléculas i - j de la ecuación de estado CTS.
η	Densidad reducida
η'_i	Derivada de η respecto de x_i .
η'_ρ	Derivada de η respecto de ρ .
θ_i	Parámetro del modelo UNIQUAC.
θ'_i	Parámetro del modelo UNIQUAC.
λ_i	Parámetro adimensional relacionado a la intensidad de asociación de ecuación de la ecuación de estado CPA.
$\lambda'_{i,T}$	Derivada de λ_i con respecto de T .
v_{ij}	Volumen de asociación en la ecuación CTS.
$\hat{\mu}_i$	Potencial químico del componente i .
ρ	Densidad molar.
τ_{ij}	Parámetro del modelo NRTL.
φ'_i	Derivada de φ_i con respecto de la temperatura.
Φ_i	Parámetro de componente puro del término combinatorial del modelo UNIQUAC.
$\hat{\phi}_i$	Coefficiente de fugacidad del componente i .
φ_i	Parámetro del término de asociación en la forma explícita en presión de la ecuación de estado CTS.

ω_i Factor acéntrico

Abreviaturas

AAD% Porcentaje de Desviación Absoluta Promedio.

Calc. Calculado.

CPA Cubic Plus Association.

CTS Cubic Two State.

EA Eficiencia de arrastre.

ELL Equilibrio líquido-líquido.

ELV Equilibrio líquido-vapor.

EoS Ecuación de Estado.

Exp. Experimental.

NRTL *Nonrandom Two Liquids*.

pbu Presión de burbuja.

pro Presión de rocío.

ppb Partes por billón.

ppm Partes por millón.

PR Peng-Robinson.

SAFT Statistical Association Fluid Theory.

SRK Soave Redlich-Kwong.

TSAM Two State Association Model.

UNIQUAC Universal *quasy*-chemical Theory.

Resumen

En el diseño y operación de instalaciones de gas natural, refinerías y plantas petroquímicas, generalmente están presentes mezclas de hidrocarburo con agua. Normalmente, se desea separar estas mezclas, ya sea para cumplir las normas ambientales vigentes en el caso del agua contaminada con hidrocarburos o para mejorar la calidad de determinados combustibles. Para diseñar equipos de proceso que involucren estas mezclas, se necesitan modelos termodinámicos capaces de describir con exactitud el comportamiento energético y de equilibrio de fases en estos sistemas. Los simuladores de proceso comerciales disponen de una variedad de modelos que buscan cubrir estas necesidades: modelos de solución como NRTL, UNIQUAC y UNIFAC y ecuaciones de estado (EoS) como la PC-SAFT y Peng-Robinson especial para mezclas agua-hidrocarburo. Sin embargo, los modelos de solución solo describen fases líquidas y las ecuaciones de estado mencionadas aún no tienen parámetros determinados para muchas sustancias.

En la actualidad, están disponibles modelos que no están incluidos en los simuladores comerciales y que, de acuerdo a investigaciones realizadas, pueden llegar a ser herramientas útiles en el diseño y simulación de procesos industriales. Entre estos modelos, están las ecuaciones de estado que incorporan un término de asociación a una ecuación cúbica convencional.

Por otro lado, el simulador de procesos Aspen Plus® permite la inclusión de modelos no disponibles en su paquetería [1]. Entonces, uno de los objetivos de este trabajo es enlazar las ecuaciones de estado Cubic Two State (CTS) [2] y Cubic Plus Association (CPA) [3] al simulador de procesos Aspen Plus®, para modelar operaciones unitarias que involucran mezclas agua-hidrocarburo. Se analizaron dos procesos en este trabajo, el arrastre con vapor para remoción de hidrocarburos de aguas contaminadas y la deshidratación de hidrocarburos ligeros con un agente desecante (metanol). Para ello, las expresiones para calcular propiedades termodinámicas, tales como volúmenes molares, fugacidades, entalpías, entropías y energías de Gibbs residuales, fueron desarrolladas y codificadas en lenguaje Fortran para su posterior incorporación al simulador.

Como metodología, el primer paso de este trabajo fue la recopilación de datos experimentales de solubilidades mutuas agua-alcano; es decir, datos de equilibrio-líquido-líquido (ELL) y de equilibrio líquido-vapor (ELV) para la estimación de los parámetros de interacción binaria que mejor describen los datos experimentales. Posteriormente, se desarrollaron las expresiones analíticas para el cálculo de propiedades termodinámicas (volumen, fugacidad, entalpía, entropía y energías de Gibbs residuales) y, finalmente, se escribieron los códigos en Fortran para incorporarlos al simulador de proceso Aspen. Una vez enlazado el código, se realizaron cálculos de ELL y ELV de mezclas binarias agua-alcano con las ecuaciones de estado CTS y CPA y con los modelos de solución NRTL y UNIQUAC. Los resultados se compararon con los datos experimentales. Al respecto, se encontraron menores desviaciones absolutas promedio en la correlación de datos experimentales con las ecuaciones de estado que con los modelos de solución para la mayoría de los sistemas binarios estudiados. Por ejemplo, en la correlación de solubilidades de agua en heptano con las EoS CTS y CPA las desviaciones promedios fueron de 15.3% y 15.6% respectivamente, mientras el modelo NRTL da 24% y UNIQUAC 49.4%. Es importante mencionar que, para la ecuación de estado CTS, un solo parámetro binario no fue capaz de reproducir las solubilidades mutuas por lo que, fueron necesarios dos parámetros para la descripción de las solubilidades de agua e hidrocarburo en las fases oleosa y acuosa, respectivamente.

Después de determinados los parámetros de las ecuaciones de estado, se estudió el comportamiento de los diversos modelos termodinámicos en simulaciones de procesos. En la simulación de unidades de arrastre con vapor (destilación sin rectificación y condensador total) de agua con alcanos (butano, pentano, hexano y heptano), se empleó un esquema típico de ésta operación unitaria. Dada la relación destilado/alimentación (D/F) y el número de etapas de equilibrio, se compararon las cargas térmicas de los rehervidores, las fracciones de recuperación de agua e hidrocarburos alimentados y las eficiencias de arrastre de los componentes a remover. De estos análisis, se observó que para la ecuación CTS, utilizando el parámetro de interacción binaria ajustado a datos experimentales de solubilidad de alcanos en agua, la descripción de la fase orgánica no es precisa. Con ese conjunto de parámetros de interacción binaria, la solubilidad del agua en el hidrocarburo se sobreestima por varios órdenes de magnitud conforme aumenta la temperatura. Aunado a

esto, los valores de cargas térmicas determinados por este modelo son menores que las calculadas con la ecuación CPA y con los modelos de solución. Para los rehervidores de los separadores por arrastre con la ecuación de estado CTS, se obtienen, cargas térmicas 30 % menores, respecto de los modelos CPA, NRTL y UNIQUAC. En general, se encontró que el modelo que presenta un desempeño más adecuado para simular las unidades de arrastre por vapor de mezclas agua-alcanos fue la EoS CPA, ya que se obtienen menores desviaciones en el cálculo de solubilidades agua-alcanos y, por tanto, reproduce mejor el proceso de separación por arrastre de estas mezclas en la simulación en Aspen.

Otra observación relevante fue que al incluir componentes más volátiles, los modelos de solución no fueron capaces de predecir la formación de dos fases líquidas en la condensación del destilado de la columna de purificación de agua. Esta formación de fases líquidas en equilibrio es deseable debido a que allí ocurre la separación de los componentes volátiles. Lo anterior constituye una ventaja significativa de las ecuaciones de estado CTS y CPA para modelar tales sistemas. Se simuló también el secado de hidrocarburos tomando el esquema propuesto en la patente US 4406774 [4], para deshidratar mezclas de hidrocarburos ligeros (C_2H_6 - C_6H_{14}). Los resultados se compararon con un ejemplo proporcionado en la misma patente y se encontró una buena concordancia con los datos reportados.

Objetivos

- Determinar los parámetros de interacción binaria agua-hidrocarburos de las ecuaciones CTS y CPA para su uso en simulaciones de proceso.
- Codificar las propiedades termodinámicas en Fortran y enlazar los modelos al simulador de procesos Aspen Plus®.
- Simular unidades de arrastre con vapor de mezclas agua-alcano y de deshidratación de hidrocarburos con las ecuaciones de estado CTS y CPA y con los modelos de solución NRTL y UNIQUAC.
- Comparar las ecuaciones de estado con los modelos de solución NRTL y UNIQUAC en la correlación de datos experimentales y en las simulaciones realizadas.
- Establecer las capacidades de los modelos enlazados al simulador a partir de las comparaciones hechas con los modelos de solución, realzando sus diferencias y similitudes.

Hipótesis

La ecuaciones de estado CTS y CPA, que incorporan un término de asociación por puentes de hidrógeno, son adecuadas para describir la no idealidad de los sistemas agua-hidrocarburo y constituyen herramientas útiles para realizar simulaciones de procesos que involucran estas mezclas.

1. Introducción

Para diseñar y operar instalaciones de procesamiento de gas natural y otras mezclas de hidrocarburos, así como unidades de tratamiento de agua contaminada con compuestos orgánicos, se requiere la determinación precisa de las composiciones de las fases en equilibrio: fase vapor, fase orgánica y fase acuosa. Es común encontrar éstas sustancias mezcladas debido a que los fluidos derivados del petróleo normalmente se encuentran saturados con agua en los depósitos. Además, suelen entrar en contacto durante las operaciones de producción, transporte y procesamiento de aceite y gas [5]. Por ejemplo, en el proceso de desalado de crudo, debe añadirse agua a la corriente del hidrocarburo. Cuando el agua se disuelve en la fase rica en hidrocarburo la calidad del producto se ve afectada y puede causar serios problemas operacionales, como es la formación de hidratos, que pueden bloquear tuberías o dañar equipos de proceso. Esto se puede evitar secando el hidrocarburo mediante un agente desecante (metanol o glicoles). Por otro lado, los hidrocarburos también se disuelven en agua. La solubilidad de éstos en agua es considerablemente menor. Sin embargo, debido a las cada vez más estrictas regulaciones ambientales sobre el contenido de hidrocarburos en aguas de desecho, la presencia de hidrocarburos en agua se ha convertido en un relevante problema ambiental [5]. Uno de los métodos más eficientes para acondicionar agua contaminada con hidrocarburos ligeros u otros compuestos orgánicos volátiles (COV's) es el arrastre con vapor, que consiste básicamente en una destilación sin rectificación.

En la simulación de procesos, normalmente se seleccionan las ecuaciones de estado cúbicas Soave Redlich-Kwong (SRK) o Peng-Robinson (PR). Estas ecuaciones son adecuadas para mezclas de hidrocarburos pero no producen estimaciones precisas de solubilidades mutuas agua-hidrocarburo [6]. Se han desarrollado diversos modelos para describir éstas mezclas. Algunas investigaciones al respecto incluyen cálculos de solubilidades de hidrocarburos en agua con los modelos NRTL, UNIQUAC y UNIFAC [7]. También se han empleado otras ecuaciones de estado, cómo la ecuación de Patel-Teja modificada por Valderrama [8], para calcular solubilidades de hidrocarburos ligeros en agua en un amplio intervalo de temperaturas y presiones, con resultados satisfactorios. De igual forma se han empleado aproximaciones de la ley de Henry para el modelado de estas solubilidades [9]. Al respecto,

Hwang et al. [10] presentan una extensa colección de coeficientes de actividad a dilución infinita para contaminantes orgánicos en soluciones acuosas. Aspen Plus® dispone de algunos de los modelos mencionados, diseñados para describir mezclas fuertemente no ideales, como la ecuación de estado Peng-Robinson especial para sistemas agua-hidrocarburo. Desafortunadamente, este modelo no está completamente caracterizado en Aspen para muchos de los compuestos presentes en mezclas industriales. Por ejemplo, carece de parámetros de interacción binaria para alcanos desde etano hasta heptano con agua.

Recientemente, se han investigado otras alternativas viables para el modelado de sustancias que presentan interacciones específicas (puentes de hidrógeno), utilizando métodos de la termodinámica estadística. Entre las teorías desarrolladas para describir asociación molecular por puentes de hidrógeno están la Teoría de Perturbación de Wertheim [11] y el Modelo de Asociación de dos Estados (TSAM) propuesto por Cerdeiriña et al. [12]. La familia de ecuaciones SAFT (Statistical Association Fluid Theory) emplean la teoría de perturbación. Aunque este modelo se encuentra en el simulador Aspen, aún no se dispone de una base de datos para sustancias de interés industrial, con excepción de los polímeros. Además, este modelo tiene el inconveniente de ser matemáticamente más complejo que otros modelos, resultando menos atractivo para cálculos de proceso.

Cómo parte de los esfuerzos realizados para disponer de modelos termodinámicos capaces de modelar sustancias que se asocian y que preserven, hasta cierto punto, la simplicidad de las ecuaciones de estado cúbicas, se han presentado ecuaciones híbridas; i.e., que utilizan un término para describir la parte física en la forma clásica (modelos basados en la ecuación de van der Waals) y otro término diseñado para calcular el efecto de asociación. Las dos ecuaciones de este tipo que fueron estudiadas en este trabajo son la ecuación de estado CPA (Cubic Plus Association) propuesta por Kontogeorgis et al. [3], que es el acoplamiento de la ecuación de estado Soave Redlich-Kwong (SRK) con el término de asociación proveniente de la teoría de perturbación y la ecuación CTS, desarrollada por Medeiros et al. [2], la cual considera las ideas centrales del modelo TSAM. Estas ecuaciones de estado han sido ampliamente estudiadas en años recientes [2, 3, 13-16] y han demostrado su habilidad para describir el comportamiento termodinámico de compuestos

que se asocian y sus mezclas. Esto ha motivado el uso cada vez más extendido de dichos modelos en cálculos de equilibrio de sistemas relevantes desde el punto de vista industrial. En la actualidad, ya se dispone de una base de constantes para sustancias puras y de parámetros interacción binaria cada vez más amplia. Pese a ello, estos modelos aún no están incluidos en un simulador de proceso comercial.

Así, la principal propuesta de esta investigación fue determinar los parámetros binarios para estos modelos e incorporarlos a un simulador de procesos comercial. El presente trabajo se dividió en cuatro capítulos. En el primero, se detallan los fundamentos teóricos que sustentan esta investigación. Este, incluye una descripción de los modelos y se derivan las expresiones necesarias para calcular propiedades termodinámicas. En el segundo se describe el proceso de arrastre con vapor de mezclas agua-alcanos (steam stripping) y una unidad de deshidratación de hidrocarburos. En el capítulo 3 se detalla la metodología, desde el ajuste de parámetros de interacción binaria hasta la escritura del código computacional para su inclusión al simulador Aspen Plus®. Finalmente, en el cuarto capítulo se discuten los resultados de las regresiones y de las simulaciones realizadas.

2. Fundamentos teóricos

2.1. Equilibrio termodinámico

El equilibrio termodinámico entre dos o más fases conformadas por n , componentes se alcanza con la igualdad de las propiedades intensivas temperatura (T), presión (p) y potenciales químicos ($\hat{\mu}_i$) de todos los n componentes en todas las fases. De esta forma, en un sistema heterogéneo conformado por $\alpha, \beta, \dots, \pi$ fases y n componentes, las condiciones de equilibrio son:

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\pi \quad (1)$$

$$p^\alpha = p^\beta = \dots = p^\pi \quad (2)$$

$$\hat{\mu}_i^\alpha = \hat{\mu}_i^\beta = \dots = \hat{\mu}_i^\pi \quad i = 1, \dots, n \quad (3)$$

En cálculos prácticos de equilibrio, se emplea una propiedad relacionada al potencial químico: la fugacidad de la especie química, definida por Lewis [17]:

$$\hat{\mu}_i(T, p, \mathbf{x}) = \hat{\mu}_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i(T, p, \mathbf{x})}{\hat{f}_i^0(T)} \right) \quad (4)$$

R es la constante de los gases, \mathbf{x} es el vector de fracciones molares, \hat{f}_i es la fugacidad de la sustancia i en una mezcla, mientras que el superíndice 0 indica una referencia con presión y composición arbitrarias a la misma temperatura. Las fugacidades de las sustancias en una mezcla que se comporta como gas ideal cumplen la siguiente condición límite:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i p} = 1 \quad (5)$$

Es decir, las fugacidades de las sustancias en un gas ideal son iguales a sus presiones parciales. Las ecs. 4 y 5 permiten relacionar las fugacidades con variables medibles, T , p y \mathbf{x} a través de relaciones fundamentales de la termodinámica. A continuación se describe la determinación de las fugacidades como función de dichas variables mediante una ecuación de estado.

2.2. Cálculo de propiedades a partir de ecuaciones de estado

2.2.1. Coeficientes de fugacidad

A la relación presentada en la ec. 5, cuando el sistema no es ideal, se le denomina coeficiente de fugacidad del componente i . Esta cantidad se utiliza para medir la desviación de la fugacidad respecto de la del gas ideal

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i p} \quad (6)$$

Para obtener la expresión del coeficiente de fugacidad de un componente en una mezcla a partir de una ecuación de estado en su forma explícita en presión $p = p(T, v, \mathbf{x})$, se parte de la ecuación fundamental de la termodinámica en el formalismo de Helmholtz [17]

$$dA = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^n \hat{\mu}_i dN_i \quad (7)$$

De acuerdo a la ec. 7 y teniendo en cuenta que un cambio de estado es independiente de la trayectoria, se obtiene la siguiente relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial \hat{\mu}_i}{\partial V} \right)_{T, N} = - \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} \quad (8)$$

Con la definición de fugacidades dada por las ecs. 4 y 5 y considerando la igualdad de la ec. 8, se puede demostrar que el coeficiente de fugacidad se calcula a partir de una ecuación de estado mediante la siguiente expresión

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_{\infty}^V \left[\frac{1}{V} - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} \right] dV - \ln z \quad (9)$$

donde $z = pv/RT$ es el factor de compresibilidad. La ec. 9 es equivalente a

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{\hat{\mu}_i - \hat{\mu}_i^{\#}}{RT} - \ln z \quad (10)$$

En la expresión anterior, el superíndice # se refiere al estado de gas ideal. Entonces, comparando las ecs. 9 y 10

$$\frac{\hat{\mu}_i - \hat{\mu}_i^\#}{RT} = \int_{\infty}^V \left[\frac{1}{V} - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} \right] dV \quad (11)$$

La ec. 9 permite el cálculo del coeficiente de fugacidad como función de T , p y \mathbf{x} , una vez que se sustituye la ecuación de estado explícita en presión con la que han de modelarse las fases fluidas. Estas expresiones serán de utilidad en los capítulos subsecuentes para la obtención de las propiedades termodinámicas con las ecuaciones CTS y CPA.

2.2.2. Equilibrio líquido-vapor

Las operaciones unitarias que se rigen por el equilibrio líquido-vapor son comunes en la industria. Estas incluyen la destilación, absorción y desorción, entre otras. En este tipo de equilibrio la coexistencia de una fase líquida con una fase vapor a T y p dadas cumple la siguiente condición:

$$\hat{\phi}_i^V y_i = \hat{\phi}_i^L x_i \quad (12)$$

donde x_i y y_i representan las fracciones molares del componente i en la fase líquido y vapor, respectivamente. Los superíndices V y L se refieren a las fases vapor y líquido. Para realizar cálculos de equilibrio, el número de propiedades intensivas que se especifican para fijar la condición de equilibrio viene dado por la regla de las fases de Gibbs. En ausencia de reacciones químicas, la regla de las fases se escribe como [17]:

$$m = C - F + 2 \quad (13)$$

donde m es el número de propiedades intensivas independientes o grados de libertad del sistema, F es el número de fases y C el número de componentes. De esta forma, son dos los grados de libertad para un sistema de dos fases de una mezcla binaria. Se deben especificar dos variables para realizar cálculos de equilibrio. Los problemas más comunes para este tipo de sistemas son:

- Presión de burbuja y rocío: dada la temperatura y la composición de la fase líquida o vapor, se calcula la presión y la composición de la otra fase.
- Temperatura de burbuja y rocío: dada la presión y la composición de la fase líquida o vapor, se calcula la temperatura y la composición de la otra fase.

Para mezclas multicomponente la determinación de la presión de burbuja se realiza a través de la siguiente función objetivo:

$$F_{obj}^{pbu}(p, y_i) = \sum_{i=1}^N x_i K_i(T, p, x_i, y_i) - 1 = 0 \quad (14)$$

K_i es la relación de coeficientes de fugacidad del componente i en las fases líquido y vapor.

$$K_i(T, p, x_i, y_i) = \frac{\hat{\phi}_i^L(T, p, x_i)}{\hat{\phi}_i^V(T, p, y_i)} \quad (15)$$

De la misma forma, para determinar la condición de equilibrio de presión de rocío la función objetivo es:

$$F_{obj}^{pro}(p, x_i) = \sum_{i=1}^N \frac{y_i}{K_i(T, p, x_i, y_i)} - 1 = 0 \quad (16)$$

Para esquematizar lo que se describe en los párrafos previos en la Figura 1 se muestra un diagrama P-x-y para la mezcla metanol(1)-agua(2).

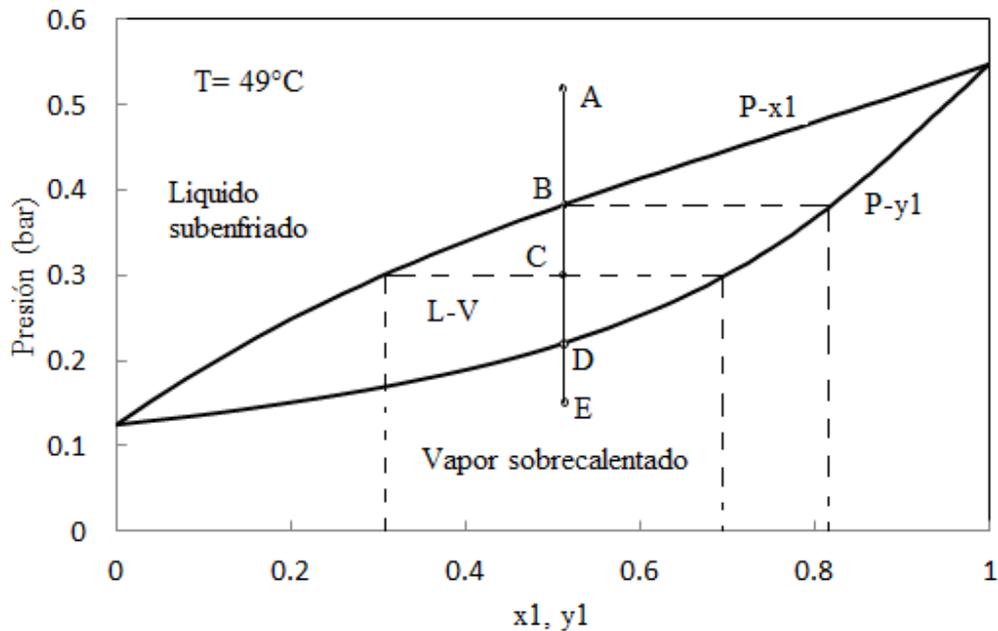


Figura 1. Diagrama de equilibrio líquido-vapor de la mezcla metanol (1)-agua (2) a 49°C

En el punto *A* la mezcla es líquido subenfriado, si la presión del sistema se reduce hasta *B* la mezcla se encuentra en la línea de burbuja $P-x_1$ y está en equilibrio con una cantidad infinitesimal de vapor, el cual tendrá una composición de metanol indicada por la línea punteada trazada horizontalmente desde *B* hasta la línea de rocío $P-y_1$; la determinación del punto *B* corresponde a un problema de presión de burbuja: dada la T y la composición de la fase líquida se calcula la presión y la composición de la fase vapor y debe cumplirse la condición dada en la ec. 14. Si se reduce nuevamente la presión hasta el punto *C* la cantidad de la fase vapor incrementa, por consecuencia la cantidad de la fase líquida se reduce. La composición de las fases se modifica, en el vapor el contenido de agua aumenta mientras en el líquido el contenido de metanol se reduce. Si se sigue disminuyendo la presión hasta el punto *D*, el sistema alcanza la condición de un punto de rocío, donde la fase vapor coexiste con una cantidad infinitesimal de líquido cuya composición se obtiene trazando una línea horizontal del punto *D* hasta la línea de burbuja $P-x_1$. El punto *D* representa un problema de presión de rocío: dada la T y la composición de la fase vapor queda por determinar la presión y la composición de la fase líquida. Finalmente al llegar al punto *E* la presión se ha reducido tanto que la mezcla se vaporiza completamente. De igual forma pueden plantearse

problemas de temperatura de rocío y burbuja. El análisis previo es la base de muchos cálculos que se realizarán en este trabajo, si se dispone de datos experimentales de equilibrio, es posible ajustar los parámetros de los modelos termodinámicos estudiados.

2.2.3. Equilibrio líquido-líquido

La separación de fases líquido-líquido ocurre normalmente en sistemas con moléculas muy distintas, tanto en tamaño como en sus interacciones intermoleculares. Los sistemas que separan en dos fases líquidas a bajas presiones usualmente tienen interacciones intermoleculares muy distintas, como por ejemplo las mezclas de compuestos polares con no polares (agua-hidrocarburos). En tal caso, la solubilidad parcial usualmente se observa también a altas presiones [18]. Los sistemas que tienen interacciones similares pero son muy diferentes en tamaño se separan a altas presiones. Para sistemas binarios esto pasa frecuentemente en la vecindad del punto crítico del componente ligero [18].

Por otro lado, el problema de equilibrio líquido-líquido (ELL) es más complejo en su solución que el ELV. Numéricamente, la convergencia es más lenta y muy sensible al estimado inicial de las composiciones de las fases. Además, esta dificultad se acentúa en la región cercana al punto de consolución, donde las composiciones de las dos fases son muy parecidas. El ELL es mucho más sensible al valor del parámetro de interacción binaria de las ecuaciones de estado [6]. Por ejemplo, las solubilidades mutuas agua-hidrocarburo suelen no ser bien descritas con un solo parámetro de interacción binaria. Generalmente, se ajustan los parámetros de interacción binaria a datos experimentales de solubilidades de hidrocarburo en agua y con éstos se calculan las solubilidades de la fase rica en hidrocarburo [20].

Para resolver problemas de ELL con ecuaciones de estado, básicamente se ocupan las mismas relaciones que para el ELV, sólo que en este caso para dos fases líquidas:

$$\hat{\phi}_i^I(T, p, x_i^I)x_i^I = \hat{\phi}_i^{II}(T, p, x_i^{II})x_i^{II} \quad (17)$$

La ec. 17 es la condición para que las fases líquido *I* y líquido *II* estén en equilibrio termodinámico a *T* y *p* dadas.

2.3. Ecuaciones de estado

Se denomina ecuación de estado a la relación matemática entre volumen, presión, temperatura y composición. Las ecuaciones de estado para representar simultáneamente las fases líquido y vapor son explícitas en presión. Una forma explícita en volumen es incapaz de predecir la coexistencia de dos fases [21]. Una de las primeras ecuaciones de estado para la descripción simultánea de dos fases fue la propuesta por van der Waals en 1873. Esta surgió tratando de mostrar la continuidad de las fases líquido-vapor en las sustancias y para demostrar la existencia de las condiciones críticas. En su momento fue una modificación de la ecuación del gas ideal tratando con la inclusión de interacciones moleculares (atracción y repulsión) de fluidos reales. De la misma forma, con base a la ecuación de van der Waals, se han propuesto una gran variedad de ecuaciones de estado. Entre las más usadas en ingeniería, se pueden mencionar la ecuación de Redlich-Kwong modificada por Soave (SRK) y la ecuación Peng-Robinson (PR). Estas ecuaciones son aplicables a sustancias no polares y sus mezclas, como son los hidrocarburos; sin embargo, son deficientes cuando se trata de sustancias que presentan asociación química con reglas de mezclado convencionales.

La ecuación de estado SRK es de particular interés en este proyecto. A ella se agregarán términos debido a la asociación por puentes de hidrógeno. La forma explícita en presión es:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (18)$$

Los parámetros a y b se relacionan a las fuerzas atractivas y al volumen molecular, respectivamente. Van der Waals propuso que los parámetros a y b se calcularan utilizando las condiciones de pendiente y de inflexión en el punto crítico, donde la isoterma T_c (temperatura crítica) es tangente a la parte superior del domo que delimita la coexistencia de dos fases en un diagrama presión-volumen (ver Figura 2). En este punto, deben satisfacerse las siguientes condiciones:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (19)$$

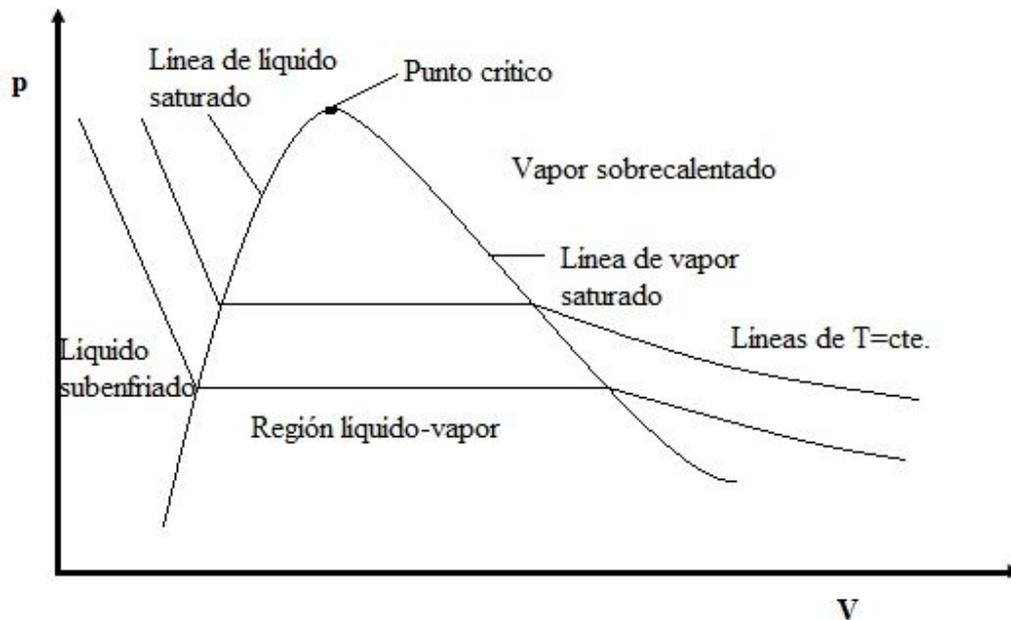


Figura 2. Diagrama P-V de una sustancia pura.

Se puede demostrar, con las condiciones dadas en la ec. 19, que los parámetros a y b para un compuesto puro a la temperatura crítica, para la ecuación SRK, son:

$$a_i = 0.42747 \frac{R^2 T_{c_i}^2}{P_{c_i}} \quad (20)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{R T_{c_i}}{P_{c_i}}$$

El subíndice c se refiere a la propiedad crítica del componente i . La dependencia en temperatura del parámetro $a(T)$ fue propuesta por Soave [22]:

$$a_i(T) = a(T_{c_i}) \alpha(T_{r_i}) \quad (21)$$

$$\alpha(T_{r_i}) = \left[1 + c_{1i} (1 - T_{r_i}^{0.5}) \right]^2 \quad (22)$$

donde $T_{r_i} = T/T_{c_i}$. El parámetro c_{1i} se relaciona con el factor acéntrico (ω_i) de acuerdo a la expresión:

$$c_{1i} = 0.48 + 1.574 \omega_i - 0.176 \omega_i^2 \quad (23)$$

Para extender el uso de esta ecuación a mezclas, se emplean reglas de mezclado y de combinación para la evaluación de los parámetros a y b . Las reglas de mezclado de un fluido propuestas por van der Waals son las más empleadas en cálculos de ingeniería:

$$a_m(T, x) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} \quad (24)$$

$$b_m(x) = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (25)$$

En la ec. 24, a_{ij} se define como:

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i(T) a_j(T)} \quad (26)$$

Donde el parámetro de interacción binaria k_{ij} es normalmente ajustado a partir de datos experimentales de equilibrio de fases. Las reglas de mezclado, ecs. 24 y 25, y la regla de combinación de la ec. 26 son las que aquí se usarán en los cálculos de equilibrio de fases con las ecuaciones de estado CTS y CPA.

2.4. La ecuación de estado CTS

El modelo de asociación de dos estados TSAM (Two State Association Model) [12] fue adaptado por Medeiros et al. [2] en el ensamble canónico para la obtención de una expresión para la energía de Helmholtz debida a la asociación por puentes de hidrógeno. El modelo TSAM establece que una molécula puede residir sólo en dos estados: asociado o monomérico. Con dicho modelo, se obtiene una expresión para la función de partición de asociación. De esta forma, surge la ecuación CTS como la suma de la ecuación de estado Soave Redlich Kwong (SRK) más el término de asociación basado en el modelo TSAM.

Igual que en otros desarrollos, la hipótesis del modelo CTS es que la energía Helmholtz puede expresarse como la suma de sus principales contribuciones; i.e., la contribución ideal (id), la no específica (ns) y la de asociación (as):

$$a(T, v, x) = a^{id} + a^{ns} + a^{as} \quad (27)$$

Basado en la hipótesis de dos estados y mediante métodos de la termodinámica estadística se obtuvo la expresión para la función de partición debida a la asociación. La referencia [2] presenta los detalles de este desarrollo.

$$Q^{as}(T, V, \mathbf{N}) = \prod_i \left[1 + \frac{1}{V} \sum_j N_j v_{ij} f_{ij}(T) \right]^{N_i} \quad (28)$$

En esta expresión, N_i es la cantidad de componente i y $f_{ij}(T)$ es la función de Mayer,

$$f_{ij}(T) = e^{-\varepsilon_{ij}/kT} - 1 \quad (29)$$

De esta forma, la ec. 28 permite la obtención de la contribución de asociación a la energía Helmholtz como función de la temperatura, volumen molar y composición:

$$\frac{a^{as}(T, v, \mathbf{x})}{RT} = -\frac{\ln(Q^{as})}{N} = -\sum_i x_i \ln \left[1 + \frac{1}{v} \sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T) \right] \quad (30)$$

Mediante relaciones termodinámicas exactas se obtiene la presión a partir de la energía Helmholtz,

$$p = -\left(\frac{\partial}{\partial v} a(T, v, \mathbf{x}) \right)_{T, \mathbf{x}} \quad (31)$$

Así, la contribución de asociación a la presión para la CTS es de la forma

$$p^{as}(T, v, \mathbf{x}) = -RT \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T)}{v \left[v + \sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T) \right]} \quad (32)$$

Las ecs. 28 a 32 contienen dos parámetros, v_{ij} y ε_{ij} , característicos de sustancias capaces de asociarse: v_{ij} es el volumen característico de asociación y ε_{ij} es la energía de asociación. Finalmente, al acoplar esta contribución de asociación a la ecuación SRK, se obtiene la expresión para la presión de la EoS CTS,

$$p^{cts}(T, v, \mathbf{x}) = \frac{RT}{v - b_m(\mathbf{x})} - \frac{a_m(T, \mathbf{x})}{v[v + b_m(\mathbf{x})]} + p^{as}(T, v, \mathbf{x}) \quad (33)$$

En la ec. 33, $a_m(T, \mathbf{x})$ y $b_m(\mathbf{x})$ son calculadas a partir de las reglas de mezclado de van der Waals, i.e., ecs. 24 y 25, respectivamente.

El desempeño del modelo CTS ha sido probado en mezclas con fuertes desviaciones de la idealidad. Por ejemplo, Medeiros et al. [2] presentaron un extenso estudio de mezclas alcohol-alcano. En este trabajo, se reporta una amplia colección de parámetros de alcoholes puros, desde metanol hasta n-hexadecanol. También, los parámetros de interacción binaria alcohol-alcano fueron determinados a partir de datos experimentales de ELV.

Además, se han estudiado mezclas alcohol-alcohol y alcohol-agua [13]. A diferencia de las mezclas alcohol-alcano, en estos sistemas se presenta el fenómeno de asociación cruzada (puente de hidrógeno entre moléculas de diferentes sustancias), por lo que se requieren reglas de combinación para los parámetros de asociación. En dicha investigación, se obtuvieron excelentes correlaciones de datos experimentales de puntos de burbuja y rocío utilizando reglas de combinación simples y un parámetro de interacción binaria para la contribución no específica. Se encontró también, que no se requieren parámetros adicionales para mezclas ternarias. Por otro lado, se generalizó el hecho de que en la región positiva del volumen, la EoS CTS tiene sólo una o tres raíces mayores que el co-volumen b .

Otro trabajo de interés para este proyecto fue la tesis de Martínez-López [14] en la cual se estudiaron mezclas agua-hidrocarburo. El objetivo de ese trabajo fue proponer una nueva regla de mezclado para el parámetro atractivo $a_m(T, \mathbf{x})$ y describir el mínimo en la solubilidad de hidrocarburos en agua. Lo anterior ha motivado el uso de la EoS CTS a sistemas más complejos y, sobre todo, la aplicación del modelo para cálculos de procesos que involucran mezclas acuosas.

2.4.1. Generalidades de la ecuación de estado CTS

La ecuación de estado CTS es polinómica en el volumen. En ausencia de sustancias que presentan asociación, la ecuación se reduce a la SRK. Para sustancias puras capaces de asociarse, fenómeno denominado auto-asociación (moléculas de la misma sustancia se

enlazan por puentes de hidrógeno), la ecuación es de cuarto grado en el volumen y en el caso de mezclas de compuestos asociantes, el grado del polinomio se incrementa en uno por cada componente que pueda asociarse. En otras palabras, el grado m del polinomio será $m = N_{as} + 3$ donde N_{as} es el número de componentes asociantes. Una de las propiedades más importantes de este modelo es que preserva el comportamiento de una EoS cúbica convencional en la región positiva del volumen. La ecuación de estado CTS siempre tiene una o tres raíces reales mayores al co-volumen. En el caso de tres raíces reales, la raíz más pequeña corresponde a la fase líquida mientras que la de mayor valor es la fase vapor. La raíz central corresponde a un equilibrio metaestable que no se logra a alcanzar físicamente. Esto ha sido generalizado para mezclas donde ocurre asociación cruzada; por ejemplo agua-alcoholes [13].

La EoS CTS posee cinco parámetros de componente puro que pueden ajustarse mediante la correlación de datos experimentales de presiones de saturación y densidades de líquido saturado. En el caso de mezclas, son necesarias reglas de combinación para los parámetros de asociación. De los cinco parámetros, tres corresponden a la parte física y son aquellos de la ecuación de estado SRK (a_i , b_i , c_{1i}), y los otros dos son los mencionados del término de asociación v_{ij} y ε_{ij} .

Se tiene documentado que los parámetros de asociación de la EoS CTS están relacionados a algún significado físico. El volumen de asociación es un parámetro que representa la probabilidad de que una molécula resida o no en un estado asociado. A menor valor del parámetro, menor posibilidad de asociación. Es función del número de sitios de asociación de la molécula (pares electrónicos o hidrógenos enlazados a átomos electronegativos) y del espacio disponible alrededor de tales sitios. A su vez, la energía de asociación representa la intensidad de la interacción entre el par de moléculas i - j . Como es atractiva, tiene un valor negativo. Cuanto menor sea su valor mayor es la intensidad de asociación [2].

Para extender la ecuación a mezclas de compuestos asociantes, se requieren reglas de combinación. Las presentadas a continuación son las propuestas por Reynoso et al. [13] que se desempeñaron de forma adecuada para sistemas alcohol-alcohol y, especialmente, para alcohol-agua:

$$v_{ij} = \min(v_i, v_j) \quad (34)$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\varepsilon_i + \varepsilon_j}{2} \quad (35)$$

La regla de combinación para el volumen de asociación mínimo puede ser parcialmente explicada porque el fenómeno de asociación es controlado por el componente que tiene mayor impedimento debido a su forma, tamaño molecular o número de sitios para asociarse.

2.4.2. Propiedades termodinámicas con la ecuación de estado CTS

En esta sección se mostrarán las expresiones obtenidas para calcular las principales propiedades termodinámicas de interés en la simulación de procesos con la EoS CTS: volumen, coeficientes de fugacidad, entalpía, entropía, y energía Gibbs residuales.

2.4.2.1. Volumen molar

El factor de compresibilidad z , al igual que otras propiedades termodinámicas, puede escribirse en función de sus contribuciones,

$$z = z^{ns} + z^{as} \quad (36)$$

En la ec. 36, ns significa “no específico” y se refiere a la contribución aportada por la EoS SRK, mientras que as indica asociación. Para reescribir la ec. 33 en la forma de compresibilidad, conviene definir algunos parámetros adimensionales:

$$A = \frac{pa_m(T, \mathbf{x})}{(RT)^2} \quad (37)$$

$$B = \frac{pb_m(\mathbf{x})}{RT} \quad (38)$$

$$C_{ij} = \frac{pv_{ij}f_{ij}(T)}{RT} \quad (39)$$

Con las expresiones dadas por las ecs. 37 a 39, se puede transformar la ec. 33 en términos del factor de compresibilidad:

$$z_{cts}(T, p, \mathbf{x}) = \frac{z}{z-B} - \frac{A}{z+B} - \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j C_{ij}}{z + \sum_j x_j C_{ij}} \quad (40)$$

Con la solución de la ecuación anterior, se determina el volumen molar a través de la relación $v = zRT/p$ de las fases líquido o vapor de un componente asociante o una mezcla de compuestos que presentan asociación cruzada. En la ec. 40 se observa que, por cada componente en la mezcla capaz de asociarse, el grado del polinomio aumentará en 1 (por la suma del tercer término del lado derecho). Para calcular el volumen, sólo es necesario disponer de un método numérico adecuado. Una estrategia para favorecer la convergencia consiste en resolver primero el polinomio cúbico de la EoS SRK y dar éstos volúmenes como estimados iniciales para calcular el volumen con la EoS CTS.

2.4.2.2. Coeficientes de fugacidad

Para obtener las expresiones de las propiedades termodinámicas, se parte de relaciones termodinámicas exactas. De forma general, el coeficiente de fugacidad con variables intensivas T, v, \mathbf{x} está dado por la ec. 9. En el caso particular de la contribución no específica SRK,

$$\ln \hat{\phi}_i^{SRK}(T, v, \mathbf{x}) = \frac{\hat{\mu}_i^{SRK}(T, v, \mathbf{x}) - \hat{\mu}_i^\#(T, v, \mathbf{x})}{RT} - \ln z \quad (41)$$

donde

$$\hat{\mu}_i^{SRK}(T, v, \mathbf{x}) - \hat{\mu}_i^\#(T, v, \mathbf{x}) = \int_{\infty}^v \left[\frac{RT}{v} - N \left(\frac{\partial}{\partial N_i} p^{SRK} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} \right] dv \quad (42)$$

La derivada que aparece en el integrando de la ec. 42, está dada por

$$\left(\frac{\partial p^{SRK}}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} = \frac{RT}{V - Nb_m} + \frac{NRTb'_i}{(V - Nb_m)^2} + \frac{Na'_i}{V(V + Nb_m)} + \frac{N^2 a_m b'_i}{V(V + Nb_m)^2} \quad (43)$$

donde

$$b'_i = \left(\frac{\partial}{\partial N_i} N b_m \right)_{N_{j \neq i}} \quad (44)$$

$$a'_i = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial}{\partial N_i} N^2 a_m \right)_{T, N_{j \neq i}} \quad (45)$$

De acuerdo a las ecs. 24 y 25, estas derivadas están dadas por

$$b'_i = b_i \quad (46)$$

$$a'_i = \sum_j x_j a_{ij} \quad (47)$$

La ec. 43 en variables intensivas, se escribe como:

$$N \left(\frac{\partial p^{SRK}}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} = \frac{RT}{v - b_m} + \frac{RT b'_i}{(v - b_m)^2} - \frac{a'_i}{v(v + b_m)} + \frac{a_m b'_i}{v(v + b_m)^2} \quad (48)$$

Sustituyendo la ec. 48 en la ec. 42 se obtiene

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_i^{SRK}(T, v, \mathbf{x}) - \hat{\mu}_i^\#(T, v, \mathbf{x}) = & RT \int_{\infty}^v \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v - b_m} \right) dv - RT b'_i \int_{\infty}^v \frac{dv}{(v - b_m)^2} dv + \\ & + a'_i \int_{\infty}^v \frac{dv}{v(v + b_m)} - a b'_i \int_{\infty}^v \frac{dv}{v(v + b_m)^2} \end{aligned} \quad (49)$$

La cuál puede expresarse de la forma

$$\hat{\mu}_i^{SRK} - \hat{\mu}_i^\# = RT \ln \frac{b'_i}{v - b_m} + RT \ln \frac{v}{v - b_m} + \frac{a_m}{b_m} \left(\frac{a'_i}{a_m} - \frac{b'_i}{b_m} \right) \ln \frac{v}{v + b_m} - \frac{a_m b'_i}{b_m (b_m + v)} \quad (50)$$

O en términos adimensionales

$$B'_i = \frac{p b'_i}{RT} \quad (51)$$

$$A'_i = \frac{pa'_i}{(RT)^2} \quad (52)$$

la ec. 50, escrita en términos de compresibilidad,

$$\frac{\hat{\mu}_i^{SRK} - \hat{\mu}_i^\#}{RT} = \frac{B'_i}{z-B} + \ln \frac{z}{z-B} + \frac{A}{B} \left(\frac{A'_i}{B'_i} - \frac{B'_i}{B} \right) \ln \frac{z}{z+B} - \frac{AB'_i}{B(z+B)} \quad (53)$$

Por otro lado, aplicando la ec. 10 al modelo CTS, se obtiene

$$\ln \hat{\phi}_i^{CTS}(T, z, \mathbf{x}) = \frac{\mu_i^{SRK}(T, z, \mathbf{x}) - \mu_i^\#(T, z, \mathbf{x})}{RT} + \frac{\mu_i^{as}(T, z, \mathbf{x})}{RT} - \ln z \quad (54)$$

El potencial químico de la contribución de asociación se calcula a partir de la energía de Helmholtz de asociación (ec.30):

$$\hat{\mu}_i^{as} = \left(\frac{\partial A^{as}}{\partial N_i} \right)_{T, z, N_{j \neq i}} \quad (55)$$

O, alternativamente

$$\frac{\hat{\mu}_i^{as}(T, z, \mathbf{x})}{RT} = \ln \frac{z}{z + \sum_j x_j C_{ij}} - \sum_k \frac{x_k C_{ki}}{z + \sum_j x_j C_{kj}} \quad (56)$$

Así, se obtiene la expresión para cálculo del coeficiente de fugacidad con el modelo CTS combinando las ecs. 53 y 56:

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_i^{CTS}(T, z, \mathbf{x}) = & \frac{B'_i}{z-B} + \ln \frac{z}{z-B} + \frac{A}{B} \left(\frac{A'_i}{B'_i} - \frac{B'_i}{B} \right) \ln \frac{z}{z+B} - \frac{AB'_i}{B(z+B)} + \\ & + \ln \frac{z}{z + \sum_j x_j C_{ij}} - \sum_k \frac{x_k C_{ki}}{z + \sum_j x_j C_{kj}} - \ln z \end{aligned} \quad (57)$$

La expresión anterior permite el cálculo del coeficiente de fugacidad de la especie i dadas T, p y \mathbf{x} , una vez que se calcula el volumen (o compresibilidad) de la fase correspondiente en estas condiciones.

2.4.2.3. Entalpía, entropía y energía Gibbs residuales

La energía de Gibbs residual, se calcula como la suma de los coeficientes de fugacidad de los n componentes,

$$\frac{g^R(T, z, \mathbf{x})}{RT} = \sum_i \ln \hat{\phi}_i(T, z, \mathbf{x}) \quad (58)$$

La entalpía residual, a su vez, se determina a partir de la siguiente ecuación general,

$$\frac{h^R(T, v, \mathbf{x})}{RT} = \int_{\infty}^v \left[\frac{1}{R} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v, \mathbf{x}} - \frac{p}{RT} \right] dv + (z-1) \quad (59)$$

Sea

$$\varphi_i = \sum_j x_j v_{ij} f_{ij} \quad (60)$$

entonces, la ecuación de estado se reescribe como

$$p^{cts}(T, v, \mathbf{x}) = \frac{RT}{v-b_m} - \frac{a_m}{v(v+b_m)} - \frac{RT}{v} \sum_i x_i \frac{\varphi_i}{v+\varphi_i} \quad (61)$$

La derivada de la presión en la ec. 59 con respecto a la temperatura, es

$$\left(\frac{\partial p^{cts}}{\partial T} \right)_{v, \mathbf{x}} = \frac{R}{v-b_m} - \frac{a'_T}{v(v+b_m)} - \frac{R}{v} \sum_i x_i \frac{v(\varphi_i + T\varphi'_i) + \varphi_i^2}{(v+\varphi_i)^2} \quad (62)$$

donde

$$a'_T = \left(\frac{\partial a_m}{\partial T} \right)_{\mathbf{x}} \quad (63)$$

$$\varphi'_i = \left(\frac{\partial \varphi_i}{\partial T} \right)_{\mathbf{x}} \quad (64)$$

Entonces, el integrando de la ec. 59 puede escribirse en la forma

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} \left(\frac{\partial p^{cts}}{\partial T} \right)_{v,x} - \frac{p^{cts}}{RT} &= \frac{1}{RT} \frac{a_m - Ta'_T}{v(v+b_m)} + \frac{1}{v} \sum_i x_i \frac{\varphi_i(v+\varphi_i) - v(\varphi_i + T\varphi'_i) - \varphi_i^2}{(v+\varphi_i)^2} \\ &= \frac{1}{RT} \frac{a_m - Ta'_T}{v(v+b_m)} - \sum_i x_i \frac{T\varphi'_i}{(v+\varphi_i)^2} \end{aligned} \quad (65)$$

Por lo tanto

$$\frac{h^R(T, v, \mathbf{x})}{RT} = \int_{\infty}^v \left[\frac{1}{RT} \frac{a_m - Ta'_T}{v(v+b_m)} - \sum_i x_i \frac{T\varphi'_i}{(v+\varphi_i)^2} \right] dv + (z-1) \quad (66)$$

Integrando la ec. 66, se obtiene

$$\frac{h^R(T, v, \mathbf{x})}{RT} = \frac{a_m - Ta'_T}{b_m RT} \ln \frac{v}{v+b_m} + \sum_i x_i \frac{T\varphi'_i}{v+\varphi_i} + (z-1) \quad (67)$$

La cuál en términos del factor de compresibilidad, es

$$\frac{h^R(T, z, \mathbf{x})}{RT} = \frac{A - TA'_T}{B} \ln \frac{z}{z+B} + \sum_i x_i \frac{TF'_i}{z+F_i} + (z-1) \quad (68)$$

donde

$$TA'_T = \frac{pTa'_T}{(RT)^2} \quad (69)$$

$$F_i = \frac{p\varphi_i}{RT} \quad (70)$$

$$F'_i = \frac{p\varphi'_i}{RT} \quad (71)$$

Las derivadas de los parámetros de las ecs. 69 a 71, son

$$Ta'_T = \sum_i \sum_j x_i x_j T \frac{da_{ij}}{dT} \quad (72)$$

$$T \frac{da_{ij}}{dT} = \frac{1}{2} \frac{1-k_{ij}}{(a_i a_j)^{0.5}} \left(a_i T \frac{da_j}{dT} + a_j T \frac{da_i}{dT} \right) \quad (73)$$

$$a_i = a_{0i} \left[1 + c_{1i} (1 - Tr_i^{0.5}) \right]^2 = a_{0i} \alpha_i \quad (74)$$

$$T \frac{d\alpha_i}{dT} = a_{0i} Tr_i \frac{d\alpha_i}{dTr_i} \quad (75)$$

$$\frac{d\alpha_i}{dTr_i} = -c_{1i} \frac{1 + c_{1i} (1 - Tr_i^{0.5})}{Tr_i^{0.5}} \quad (76)$$

$$\varphi'_i = \sum_j x_j v_{ij} f'_{ij} \quad (77)$$

$$f'_{ij} = \frac{\varepsilon_{ij}}{T^2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ij}}{T}\right) \quad (78)$$

Finalmente, la entropía residual se puede calcular con la combinación de las ec. 58 y 68:

$$\frac{s^R}{R} = \frac{h^R}{RT} - \frac{g^R}{RT} \quad (79)$$

Las ecuaciones desarrolladas en esta sección serán codificadas e incorporadas al simulador de procesos.

2.5. La ecuación de estado CPA

Kontogeorgis et al. [3] desarrollaron una ecuación de estado para describir compuestos asociantes y sus mezclas, basándose en la teoría de perturbación de primer orden de Wertheim. Similar a la CTS, la idea original fue acoplar el término de asociación a la ecuación de estado SRK para cuantificar el efecto de asociación sobre las propiedades de las sustancias. El término de asociación de este modelo es el mismo empleado en las ecuaciones SAFT (Statistical Association Fluid Theory). A diferencia del modelo CTS, la EoS CPA emplea esquemas de asociación específicos para cada compuesto asociante, descritos en el artículo de Radosz et al. [23] para diversos compuestos polares. Estos esquemas son expresiones obtenidas a partir del número de sitios disponibles en la molécula para formar puentes de hidrógeno. En esta ecuación, la contribución de asociación a la presión se obtiene de la expresión para la energía Helmholtz:

$$\frac{a^{as}(T, v, \mathbf{x})}{RT} = \sum_i x_i \sum_A \left[\ln(X_{Ai}(T, v, \mathbf{x})) - \frac{X_{Ai}(T, v, \mathbf{x})}{2} \right] + \frac{1}{2}M \quad (80)$$

donde X_{Ai} es la fracción de moléculas i no enlazadas al sitio A , y M es el número de sitios de asociación. El agua dispone de 4 sitios de asociación (2 hidrógenos y 2 pares electrónicos del oxígeno), como se muestra en la Figura 3. Con el esquema 4C de Huang y Radosz [23], la cantidad X_{Ai} para el agua se calcula con la siguiente expresión:

$$X_{Ai}(T, v, \mathbf{x}) = \frac{-1 + (1 + 8x_i \rho \Delta^{A,B_j})^{0.5}}{4x_i \rho \Delta^{A,B_j}} \quad (81)$$

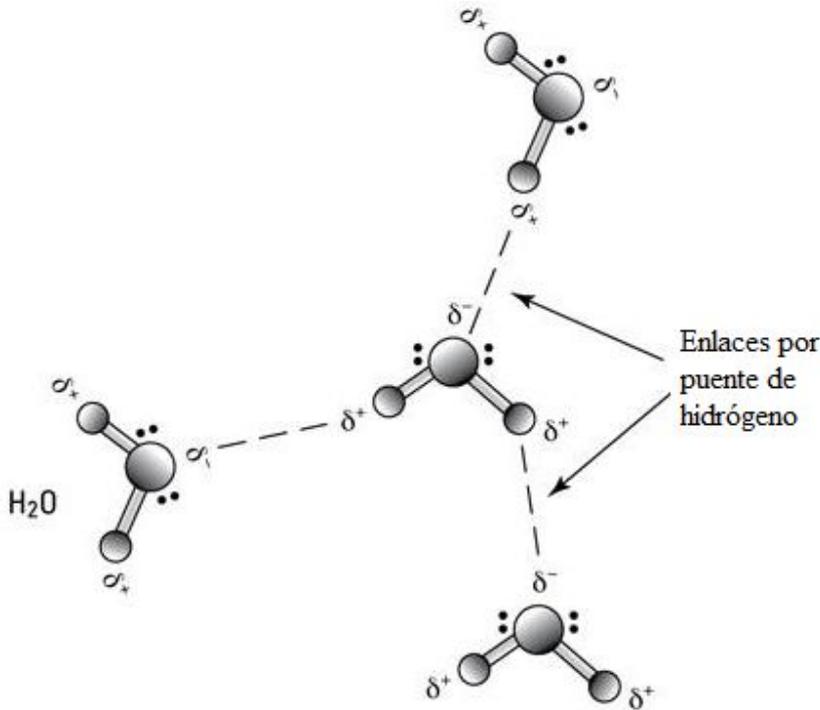


Figura 3. Esquema representativo de los 4 sitios de asociación por puentes de hidrógeno de la molécula de agua.

En la ec. 81, ρ es la densidad molar y Δ^{A,B_j} es la intensidad de asociación entre el sitio A de la molécula i y el sitio B de la molécula j . Esta es la cantidad clave del modelo y se define como

$$\Delta^{A,B_j} = g(\rho) \left[\exp\left(\frac{\epsilon^{A,B_j}}{RT}\right) - 1 \right] b_i \beta^{A,B_j} \quad (82)$$

donde $g(\rho)$ es la función de distribución radial. El parámetro ε^{AB_j} es la energía de asociación, b_i es el covolumen del componente i y β^{AB_j} es el volumen de asociación entre los sitios A_i - B_j . La función de distribución radial simplificada está definida por:

$$g(\rho) = \frac{1}{1-1.9\eta} \quad (83)$$

donde η es la densidad reducida, variable relacionada a la densidad molar de la mezcla, de la forma

$$\eta = \frac{b_m \rho}{4} \quad (84)$$

Cuando la EoS CPA se extiende a mezclas, se requieren reglas de mezclado para la parte física (SRK), que son las mismas usadas para el modelo CTS. Si existe asociación cruzada (que no es el caso de los sistemas estudiados con CPA en este trabajo, agua-hidrocarburo), se requieren reglas de combinación para los parámetros de asociación.

La ec. 80 permite el acceso a otras las propiedades termodinámicas de asociación, tal como la presión,

$$p^{as}(T, v, \mathbf{x}) = -\frac{1}{2} \frac{RT}{v} \left(1 + \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \ln g \right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (85)$$

Las sumas son sobre la fracción molar del componente i y sobre los sitios de asociación de la molécula i . Como en la ecuación CTS, la expresión para la presión de la ecuación CPA es la suma del término físico SRK más el término de asociación dado por la ec. 85:

$$p^{cpa}(T, v, \mathbf{x}) = \frac{RT}{v - b_m} - \frac{a_m(T, \mathbf{x})}{v[v + b_m(\mathbf{x})]} + p^{as}(T, v, \mathbf{x}) \quad (86)$$

En años recientes, se ha aplicado la EoS CPA al cálculo de equilibrio de fases de sistemas binarios y multicomponente de interés industrial: alcohol-hidrocarburo [15], alcohol-glicol-agua y mezclas con ácidos orgánicos [24]. Además, se ha demostrado que la ecuación de estado CPA es capaz de predecir y correlacionar satisfactoriamente los equilibrios líquido-vapor (ELV) y equilibrios líquido-líquido (ELL). También, se encontró que el ELL es muy

sensible al parámetro de interacción binaria [24]. Con respecto a este tipo de equilibrios, se han hecho esfuerzos para correlacionar la solubilidad de hidrocarburos en agua a través de sofisticadas reglas de combinación y mezclado. Por ejemplo, Medeiros [25] propone una nueva regla de mezclado para correlacionar el mínimo de solubilidad observado a temperatura ambiente, obteniendo buenas correlaciones de los datos experimentales.

Se ha comparado también el desempeño de la EoS CPA con otros modelos, como por ejemplo la PC-SAFT, encontrando que este último modelo no ofrece ventajas a menos que sean sistemas poliméricos [26].

2.5.1. Generalidades de la ecuación de estado CPA

La ecuación de estado CPA es trascendental en el volumen y no tiene solución analítica. A pesar de ello, normalmente se obtienen tres raíces positivas mayores al covolumen o una raíz real cuando la temperatura es mayor a la temperatura crítica. La raíz más pequeña corresponde a la fase líquida y la mayor a la fase vapor. Igual que la EoS CTS, en ausencia de compuestos asociantes, esta ecuación se reduce a la SRK. Esta ecuación también requiere cinco parámetros para caracterizar una sustancia pura, tres de estos corresponden a la parte física descrita por SRK (a_0 , b y c_1) y los otros dos al término de asociación; i.e., energía de asociación ε^{AB_j} y el volumen de asociación β^{AB_j} . Estos parámetros se determinan a partir de regresiones de presiones de saturación y densidades de líquido saturado experimentales.

Para extender la ecuación CPA a mezclas de compuestos asociantes (e.g., agua-alcohol) se requieren reglas de combinación para los parámetros de asociación. Esto implica resolver un sistema de ecuaciones para calcular las fracciones de moléculas no asociadas a los sitios activos de las distintas moléculas [27]. En este trabajo, no se abordó ese problema; sólo se realizaron cálculos con mezclas agua-hidrocarburo, dónde no hay asociación cruzada.

2.5.2. Propiedades termodinámicas con la ecuación de estado CPA

Tomando en cuenta que tanto CPA como CTS son combinaciones de la ecuación SRK más un término de asociación, las expresiones anteriores del término no específico (SRK) son

válidas también para CPA. Por ello, esta sección se centra básicamente en el término de asociación de este modelo.

2.5.2.1. Volumen molar

Transformando la ec. 86 en términos del factor de compresibilidad,

$$z_{cpa}(T, p, \mathbf{x}) = \frac{z}{z-B} - \frac{A}{z+B} - \frac{1}{2} \left(1 + \rho \frac{\partial \ln g}{\partial \rho} \right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (87)$$

La derivada del logaritmo natural de la función de distribución radial $g(\rho)$ es:

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \ln g = \frac{g'_\rho}{g} \quad (88)$$

donde

$$g'_\rho = \frac{\partial g}{\partial \rho} = \frac{1.9\eta'_\rho}{(1-1.9\eta)^2} \quad (89)$$

En la ec. 89, η'_ρ está dada por

$$\eta'_\rho = \frac{\partial \eta}{\partial \rho} = \frac{b_m}{4} \quad (90)$$

Para calcular el volumen molar de una determinada fase, al igual que con el modelo CTS, también se resuelve primero el polinomio de tercer grado correspondiente a la ecuación de SRK para buenas estimaciones de las raíces buscadas.

2.5.2.2. Coeficientes de fugacidad

Para obtener la contribución de la asociación a las propiedades termodinámicas se utilizan las expresiones desarrolladas por Michelsen et al. [28], en dicha investigación se muestran simplificaciones del cálculo de propiedades termodinámicas con modelos de asociación que emplean esquemas como en la ecuación CPA. El potencial químico de asociación toma la forma

$$\frac{\hat{\mu}_i^{as}}{RT} = \sum_{A_i} \ln X_{A_i} - \frac{h}{2} \frac{\partial}{\partial x_i} \ln g(\rho, \mathbf{x}) \quad (91)$$

donde X_{A_i} y $g(\rho, \mathbf{x})$ son los dados por las ecs. 81 y 83, respectivamente, mientras que h se define como:

$$h = \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (92)$$

y la derivada del lado derecho de la ec. 91 es

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \ln g(\rho, \mathbf{x}) = \frac{g'_i}{g(\rho, \mathbf{x})} \quad (93)$$

donde

$$g'_i = \frac{\partial}{\partial x_i} g(\rho, \mathbf{x}) = \frac{1.9\eta'_i}{(1-1.9\eta)^2} \quad (94)$$

$$\eta'_i = \frac{\partial \eta}{\partial x_i} = \frac{b'_i}{4v} \quad (95)$$

siendo b'_i la variable definida en la ec. 46. Al sustituir la ec. 91 en la ecuación equivalente a la ec. 54 para el modelo CPA, se obtiene el coeficiente de fugacidad:

$$\begin{aligned} \ln \phi_i^{cpa}(T, z, \mathbf{x}) = & \frac{B'_i}{z-B} + \ln \frac{z}{z-B} + \frac{A}{B} \left(\frac{A'_i}{A} - \frac{B'_i}{B} \right) \ln \frac{z}{z+B} - \frac{AB'_i}{B(z+B)} + \\ & + \sum_{A_i} \ln X_{A_i} - \frac{h}{2} g'_i - \ln z \end{aligned} \quad (96)$$

2.5.2.3. Entalpía, entropía y energía Gibbs residuales

Nuevamente, se aplica la ec. 58 para determinar la energía Gibbs residual. Para calcular la entalpía residual, se parte de la energía Helmholtz (ec. 27). La contribución no específica (SRK) a la entalpía se incluye en el primer término del lado derecho de la ec. 68. Por lo tanto, queda por determinar la contribución de asociación a la entalpía. De las relaciones fundamentales se puede mostrar que

$$h = a + Ts + pv \quad (97)$$

De acuerdo a la ec. 97, la entalpía residual se puede escribir en términos de sus contribuciones, como

$$h - h^\# = a_{as} + a_{ns} + T(s_{as} + s_{ns}) + pv - a^\# - Ts^\# - RT \quad (98)$$

Para la EoS CPA, se tiene entonces

$$\frac{h_{CPA}^R}{RT} = \left(\frac{a_{SRK} + Ts_{SRK} - a^\# - Ts^\#}{RT} \right) + \left(\frac{a_{as} + Ts_{as}}{RT} \right) + \frac{pv}{RT} - 1 \quad (99)$$

El segundo término del lado derecho de la ec. 99 correspondiente a la contribución de la asociación a la entalpía del modelo CPA es el que queda por determinar, los términos restantes son equivalentes a los que se obtuvieron para el término no específico (SRK) de la EoS CTS. La entalpía de asociación de la EoS CPA tiene la forma

$$\frac{h_{as}}{RT} = \frac{a_{as} + Ts_{as}}{RT} \quad (100)$$

Con la relación exacta $s = -(\partial a / \partial T)_{v,x}$, se puede expresar la ec. 100 como

$$\frac{h_{as}}{RT} = \frac{a_{as}}{RT} - \frac{1}{R} \left(\frac{\partial a_{as}}{\partial T} \right)_{v,x} \quad (101)$$

Tomando en cuenta la definición de energía Helmholtz de asociación (ec. 80), la derivada de la expresión previa se escribe

$$\frac{h_{as}}{RT} = \frac{a_{as}}{RT} - \frac{1}{R} \left[RT \left(\frac{\partial (a_{as} / RT)}{\partial T} \right)_{v,x} + \frac{a_{as}}{T} \right] \quad (102)$$

Por lo tanto,

$$\frac{h_{as}}{RT} = -T \left(\frac{\partial (a_{as} / RT)}{\partial T} \right)_{v,x} \quad (103)$$

Para simplificar la expresión de la derivada de la energía Helmholtz de asociación (ec. 80) con respecto a T , se define la cantidad

$$\lambda_i(T, v, \mathbf{x}) = \frac{x_i \Delta^{A_i B_j}(T, v, \mathbf{x})}{v} \quad (104)$$

Entonces, a partir de la ec. 104, la fracción molar de moléculas de agua no enlazadas está dada por

$$X_{A_i}(T, v, \mathbf{x}) = \frac{-1 + (1 + 8\lambda_i(T, v, \mathbf{x}))^{0.5}}{4\lambda_i(T, v, \mathbf{x})} \quad (105)$$

La derivada de la energía Helmholtz de asociación con respecto a la temperatura, es

$$\left(\frac{\partial(a_{as} / RT)}{\partial T} \right)_{v, \mathbf{x}} = 4x_i \left(\frac{X'_{A_i, T}}{X_{A_i}} - 0.5 X'_{A_i, T} \right) \quad (106)$$

donde

$$X'_{A_i, T} = \left(\frac{\partial X_{A_i}}{\partial T} \right)_{v, \mathbf{x}} = \frac{(1 - (1 + 8\lambda_i)^{0.5}) \lambda'_{i, T}}{4\lambda_i^2} + \frac{\lambda'_{i, T}}{\lambda_i (1 + 8\lambda_i)^{0.5}} \quad (107)$$

y

$$\lambda'_{i, T} = \left(\frac{\partial \lambda_i}{\partial T} \right)_{v, \mathbf{x}} = \frac{x_i \Delta_T^{A_i B_j}}{v} \quad (108)$$

$$\Delta_T^{A_i B_j} = \left(\frac{\partial \Delta^{A_i B_j}}{\partial T} \right)_{v, \mathbf{x}} = f'_{ij} b_i \beta^{A_i B_j} g(\rho) \quad (109)$$

donde f'_{ij} está dada por la ec 78. Sustituyendo el término no específico (SRK) de la ec. 67 y el de asociación dado por la ec. 106 en la ec. 99, se obtiene la expresión para la entalpía residual del modelo CPA (para mezclas agua-alcanos o agua-compuestos no polares), como una función de temperatura, volumen y composición

$$\frac{h^R(T, v, \mathbf{x})}{RT} = \frac{a_m - Ta'_T}{b_m RT} \ln \frac{v}{v + b_m} - \frac{x_i}{RT} \left[4T \left(\frac{X'_{A_i, T}}{X_{A_i}} - 0.5 X'_{A_i, T} \right) \right] + (z - 1) \quad (110)$$

La entropía residual se determina nuevamente con la ec.79.

En este trabajo, debido a su importancia en la industria del petróleo las mezclas metanol-agua-hidrocarburos fueron estudiadas con estas ecuaciones. El metanol es comúnmente usado como inhibidor de hidratos. También, se estudiaron las mezclas agua-hidrocarburos por su relevancia industrial y aplicaciones medioambientales. Lo anterior ha motivado el uso cada vez más extendido de estas modernas ecuaciones de estado como herramientas de análisis de procesos.

Para concluir esta sección, se muestra que la contribución a la presión del término de asociación es siempre negativa. Esto se observa en el signo de las ecuaciones 32 y 85 para los modelos CTS y CPA, respectivamente. Físicamente, esto es lógico considerando que los fluidos asociantes tienden a formar agregados moleculares que tienen menor movilidad que se traduce en un descenso en la presión. En la Figura 4 se muestran las isothermas calculadas con las ecuaciones SRK, CTS y CPA para agua.

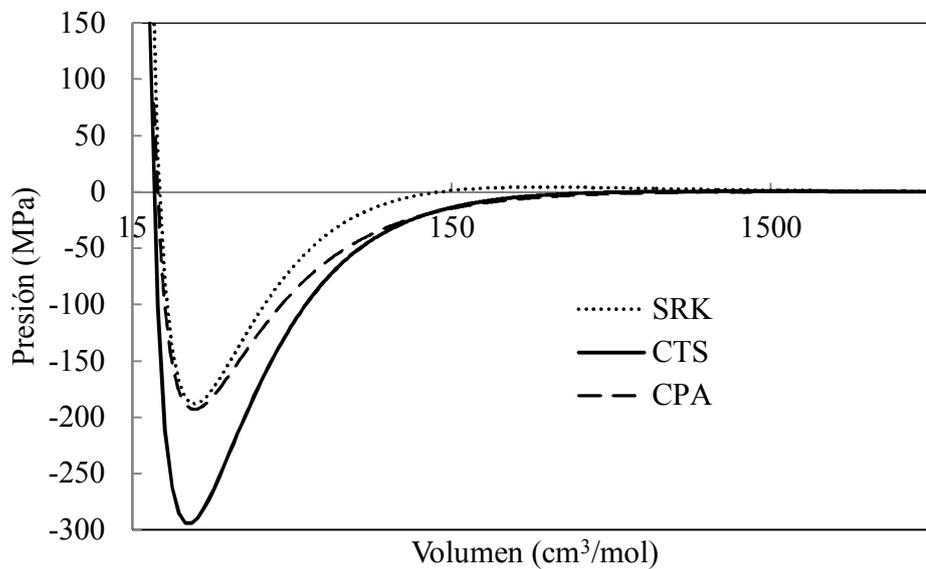


Figura 4. Isothermas calculadas con las ecuaciones SRK, CTS y CPA para agua a 298.15K. (El eje de las abscisas está en escala logarítmica).

2.6. Cálculo de propiedades termodinámicas a partir de modelos de solución

Como parte de los objetivos trazados para este proyecto, se realizó la comparación de las ecuaciones de estado CTS y CPA con modelos de solución incluidos en el simulador Aspen Plus®. En esta sección, se describen de forma breve las expresiones más importantes de los modelos NRTL y UNIQUAC para el cálculo de propiedades termodinámicas.

2.6.1. Modelo NRTL

Basado en el concepto de composición local, Renon y Prausnitz [29] desarrollaron la ecuación NRTL (Nonrandom Two Liquids). Este modelo es aplicable a sistemas miscibles y parcialmente miscibles. El modelo NRTL es recomendado para describir ELV y ELL de soluciones fuertemente no ideales [17]. El modelo de solución NRTL requiere parámetros de interacción binaria para cada par de compuestos. Además, dicho modelo también puede usarse para combinaciones de compuestos polares y no polares. La energía Gibbs de exceso para la ecuación NRTL de una mezcla es

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad (111)$$

donde

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (112)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (113)$$

Los coeficientes de actividad están dados por las derivadas de las energías de exceso a través de la siguiente relación termodinámica

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{\partial}{\partial N_i} \frac{G^E}{RT} \right)_{T,p,N_j} \quad (114)$$

2.6.2. Modelo UNIQUAC

Abrams y Prausnitz [30], al extender la teoría quasi-química de Guggenheim para mezclas no aleatorias a soluciones que contienen moléculas de diferente tamaño, desarrollaron la llamada teoría universal quasi-química o UNIQUAC. Este modelo consta de dos contribuciones a la energía de Gibbs de exceso: una combinatorial que describe las contribuciones entrópicas, y una residual que está relacionada a las fuerzas intermoleculares. La contribución combinatorial es determinada por la composición, tamaño y forma de las moléculas y sólo requiere parámetros de los componentes puros [17]. El término residual también depende de fuerzas intermoleculares, por lo que requiere de parámetros binarios ajustables para cuantificar estas interacciones [31]. Para mezclas, la ecuación UNIQUAC es de la siguiente forma

$$\frac{g^E}{RT} = \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{combinatorial}} + \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{residual}} \quad (115)$$

donde

$$\left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{combinatorial}} = \sum_i x_i \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i} \right) \quad (116)$$

$$\left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{residual}} = - \sum_i q_i' x_i \ln \left(\sum_j \theta_j' \tau_{ji} \right) \quad (117)$$

El número de coordinación z en la ec. 116 es igual a 10. La fracción de segmentos ϕ_i y la fracción de áreas θ_i y θ_i' están dadas por

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (118)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (119)$$

$$\theta'_i = \frac{x_i q'_i}{\sum_j x_j q'_i} \quad (120)$$

Los parámetros r , q y q' son constantes que dependen de la estructura y tamaño molecular y del área de superficie externa del componente puro. Los parámetros de interacción binaria τ_{ji} están dados en términos de las energías características u_{ji} y u_{ii} ,

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT}\right) \quad (121)$$

El modelo UNIQUAC puede describir soluciones líquidas fuertemente no ideales y el equilibrio líquido-líquido. El modelo también es válido para combinaciones de componentes polares y no polares [30].

Para los modelos de coeficientes de actividad, a diferencia de las ecuaciones de estado, una correlación empírica es necesaria para calcular densidades de componentes puros y mezclas. En el cálculo del volumen de una determinada mezcla, se emplea la correlación de Rackett [32] y se sigue la secuencia descrita por las ecs. 126 a 128 para determinar propiedades residuales. El modelo de Rackett es usado para calcular el volumen molar de líquidos no poliméricos,

$$v_m^l = \frac{RT_c (Z_m^{RA})^{[1+(1-T_r)^{2/3}]}}{p_c} \quad (122)$$

donde T_c y p_c son propiedades pseudocríticas

$$T_c = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{ci} V_{cj} (T_{ci} T_{cj})^{0.5} (1 - k_{ij}) / V_{cm}^2 \quad (123)$$

$$\frac{T_c}{p_c} = \sum_i x_i \frac{T_{ci}}{p_{ci}} \quad (124)$$

$$V_{cm} = \sum_i x_i V_{ci} \quad (125)$$

Los subíndices c y m se refieren a la propiedad crítica y de mezcla, respectivamente. $Z_i^{*,RA}$ es por defecto el factor de compresibilidad del componente en cuestión, el cuál es calculado como una función cuadrática de la temperatura.

Para el cálculo de la entalpía y la entropía residuales de una fase líquida con los modelos de solución NRTL y UNIQUAC, se parte de las siguientes definiciones de propiedades de exceso y residuales

$$h = h^E + h^{id} = h^R + h^\# \quad (126)$$

Los superíndices E y id se refieren a la propiedad en exceso y de la solución ideal, respectivamente, mientras $\#$ a la propiedad del gas ideal y R a la propiedad residual. De la ec. 126, se tiene

$$h^R = h^E + h^{id} - h^\# \quad (127)$$

donde, la propiedad en exceso es calculada con el modelo de solución a través de la relación

$$\frac{h^E}{RT^2} = - \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{g^E}{RT} \right)_{p,x} \quad (128)$$

Las ecuaciones y conceptos presentados en este capítulo, serán empleados en la simulación de los procesos de arrastre por vapor y secado de hidrocarburos.

3. Procesos: Arrastre con vapor y deshidratación de mezclas de hidrocarburos-agua

En este capítulo, se describirá el proceso de desorción de alcanos mediante arrastre con vapor en una torre de destilación por etapas y el proceso de deshidratación de hidrocarburos ligeros propuesto en la patente US 4406774 [4]. Adicionalmente, se presentarán las principales variables de operación del proceso de arrastre de vapor, así como las condiciones típicas de operación del proceso y los arreglos más comúnmente usados en la industria. También, se mencionarán las aplicaciones más importantes de esta operación unitaria, sus ventajas y desventajas con respecto de otros métodos de depuración de agua residual y los criterios de diseño a considerar.

3.1. Unidades de arrastre con vapor

La reducción de la emisión de componentes orgánicos hacia el medio ambiente se ha convertido en uno de los mayores problemas en las industrias química y petrolera. Dado que los compuestos orgánicos constituyen la mayor parte de toda la producción actual, la minimización del contenido orgánico en el agua residual previa a su descarga implica una tarea crítica en las plantas químicas y en las refinerías de petróleo. Las cada vez más estrictas regulaciones gubernamentales y el criterio industrial, han resultado en plantas de tratamiento de agua residual convencionales (típicamente usando métodos biológicos) que son incapaces de realizar este trabajo por sí solas.

Generalmente, se emplean tratamientos primarios para remover cierta cantidad de contaminantes orgánicos antes de enviar el agua contaminada a la planta de tratamiento de agua residuales o previo a recircularla a proceso. Esto se realiza con la finalidad de reducir tanto la carga hidráulica como la carga orgánica de las plantas de tratamiento de agua residual y prevenir la contaminación de aire en los procesos de aeración de las plantas de tratamiento biológico. Además, el tratamiento primario puede usarse para limpiar recursos hídricos como aguas subterráneas y superficiales [9].

De entre los diversos métodos primarios, el arrastre con vapor puede proveer un remedio simple y general. Este método ha sido usado para remover compuestos orgánicos volátiles (COV's) de agua en plantas químicas y refinerías durante muchos años. Un ejemplo típico

es la remoción de sulfuro de hidrógeno y amoníaco de “aguas ácidas”. De hecho, un gran número de compuestos orgánicos, incluyendo algunos con elevados puntos de ebullición, pueden removerse mediante arrastre con vapor. Además de su amplio intervalo de aplicabilidad, este proceso ofrece diversas ventajas sobre otros métodos:

- Un separador por arrastre puede construirse con equipos sencillos y bien conocidos.
- El vapor de baja presión necesario está siempre disponible en las plantas y si no lo está, puede fácilmente generarse de vapor de alta presión en una turbina para generación de potencia o incluso vaporizando una pequeña porción del agua tratada en un rehervidor.
- Con el factor de escalamiento más pequeño que la mayoría de los demás procesos de tratamiento de agua, el arrastre con vapor es especialmente favorable para grandes caudales.
- Comparado con los métodos de extracción y adsorción, el arrastre con vapor no requiere químicos adicionales (solventes o adsorbentes) lo que evita una fuente de contaminación secundaria [9].
- Comparado con el arrastre con aire, proceso en el cual simplemente se transfieren los contaminantes orgánicos hacia el aire y normalmente requiere de otros procesos para limpiar el efluente de aire contaminado (e.g., incineración con combustible añadido, depuración por membranas o adsorción), el arrastre con vapor normalmente genera una fase orgánica, la cuál puede ser reciclada o incinerada sin combustible adicional en un incinerador más pequeño.

Por otro lado, aunque el arrastre con vapor puede consumir una pequeña cantidad adicional de energía, este resulta más efectivo que los separadores por arrastre con aire operados a temperatura y presión ambiente. Los separadores por arrastre con vapor han sido usados durante muchos años. Sin embargo hasta hace poco se diseñaban empíricamente basándose en la experiencia de equipos existentes [9]. Mediante fundamentos termodinámicos y principios de ingeniería, Hwang et al. [10] establecieron una guía general para la evaluación sencilla de la efectividad del arrastre para la remoción de contaminantes orgánicos y para el diseño básico de los separadores por arrastre usando la Ley de Henry.

3.1.1. Criterios de diseño de unidades de arrastre con vapor

En el diseño de estos equipos de separación, el conocimiento del equilibrio líquido-vapor juega un papel crucial. En función del contenido de contaminantes orgánicos en una corriente acuosa y la concentración deseada en el agua tratada, el diseño primario del separador por arrastre, consiste básicamente en establecer dos variables de diseño: el número de etapas teóricas y la cantidad de vapor en relación a la corriente de alimentación.

Hay dos configuraciones típicas de éstas unidades. En la Figura 5 se muestra aquella donde el vapor es inyectado directamente por el fondo de la torre. La torre puede ser una columna de platos o empacada. El agua alimentada se precalienta mediante la corriente de agua tratada y es introducida en la etapa superior de la columna. Otra opción consiste en instalar un rehervidor en lugar de inyectar el vapor, como se muestra en la Figura 6. En el rehervidor, se vaporiza una pequeña porción del agua tratada. En los dos sistemas mostrados hay un condensador total de destilado y un decantador, en el cuál los componentes orgánicos del condensado forman una segunda capa líquida que puede separarse. La fase acuosa que sale del decantador es mezclada con la alimentación de la unidad. La capa orgánica generalmente es muy pequeña en comparación con la fase acuosa. Esta última es aproximadamente igual a la cantidad de vapor que sale del separador.

Si la cantidad de vapor necesaria es generada por la evaporación de una pequeña porción del agua tratada, los requerimientos de energía pueden reducirse operando el separador a vacío [33]. Si se tiene un alto flujo de vapor a baja presión, el arrastre con vapor a vacío requerirá una columna de mayor diámetro. Un separador por arrastre a vacío requiere un sistema de vacío con instrumentación y control. Sin embargo, este incremento en el costo de equipo puede compensarse por la reducción o en algunos casos la eliminación del precalentador de la alimentación, el cuál generalmente es el equipo más costoso para una unidad de arrastre con vapor atmosférico. Para un separador atmosférico, la temperatura de operación oscila alrededor de los 100°C. Para un separador por arrastre a vacío, la temperatura de operación se establece en función de la temperatura de condensación del destilado y usualmente es muy cercana a la temperatura ambiente. En la práctica, el agua alimentada se precalienta a una temperatura de 10-20°C por debajo de su temperatura de ebullición para evitar vaporización en la línea de alimentación.

Si tanto la reducción de la concentración del contaminante como el número de etapas de la torre son especificadas, se puede determinar la relación D/F (fracción del flujo de alimentación obtenida como destilado) para alcanzar el objetivo de separación. Por otro lado, fijadas tanto la relación D/F como la reducción de los contaminantes, se determina el número de etapas. Cuando se dispone de un modelo termodinámico riguroso para representar el comportamiento de las mezclas de los contaminantes con agua, el número de etapas o la relación D/F pueden calcularse con mayor precisión. Una regla empírica para diseñar estas unidades, establece que la relación de vaporización D/F debe ser al menos 5% del agua tratada y hasta un 15% [9]. Por otro lado, el estudio realizado por Hwang et al. [10] establece que la efectividad de separación de un compuesto orgánico de agua mediante arrastre es determinada principalmente por su hidrofobicidad (indicada por su baja solubilidad en agua) más que por su volatilidad como componente puro. Esto explica el por qué algunos compuestos de elevado punto de ebullición pueden ser removidos por arrastre tanto con vapor como con aire. Al respecto, se puede calcular la efectividad del arrastre (EA) para un componente de acuerdo a la siguiente expresión [34]

$$EA = \frac{M_i^V}{M_i^F} \times 100 \quad (129)$$

donde M_i^V es el flujo másico del componente i en el vapor y M_i^F es el flujo másico del componente i en la alimentación.

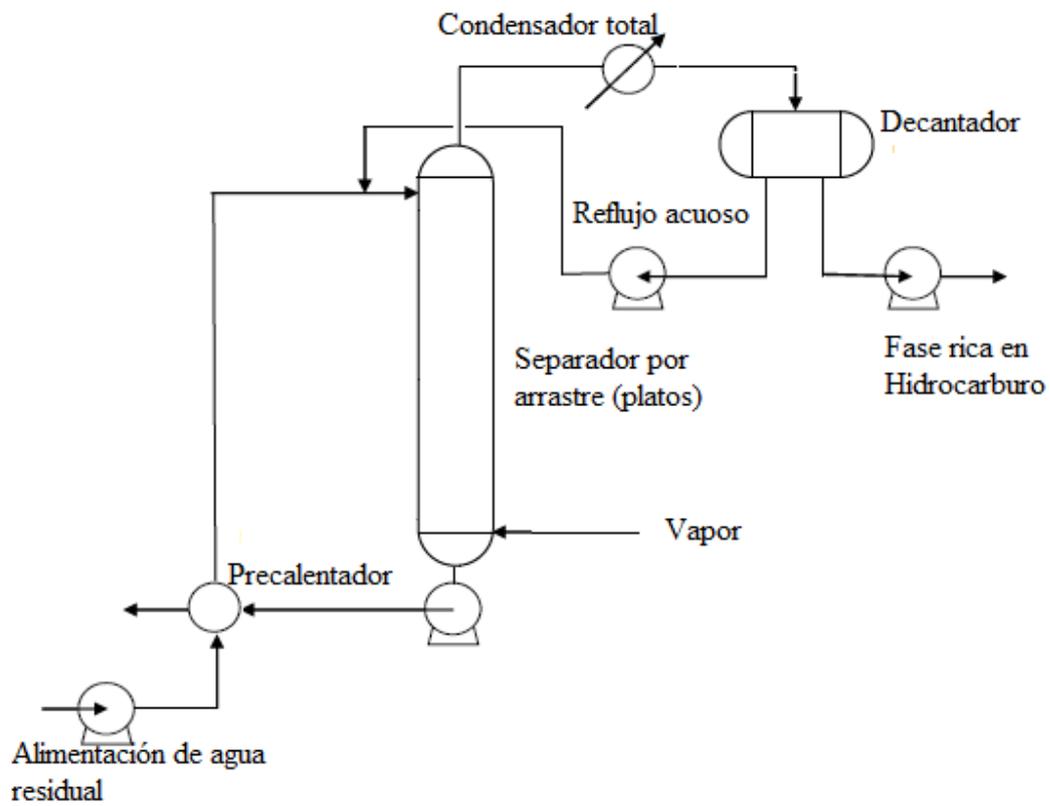


Figura 5. Configuración típica de una unidad de tratamiento de agua residual mediante arrastre con vapor, en la cual el vapor es inyectado por el fondo de la torre.

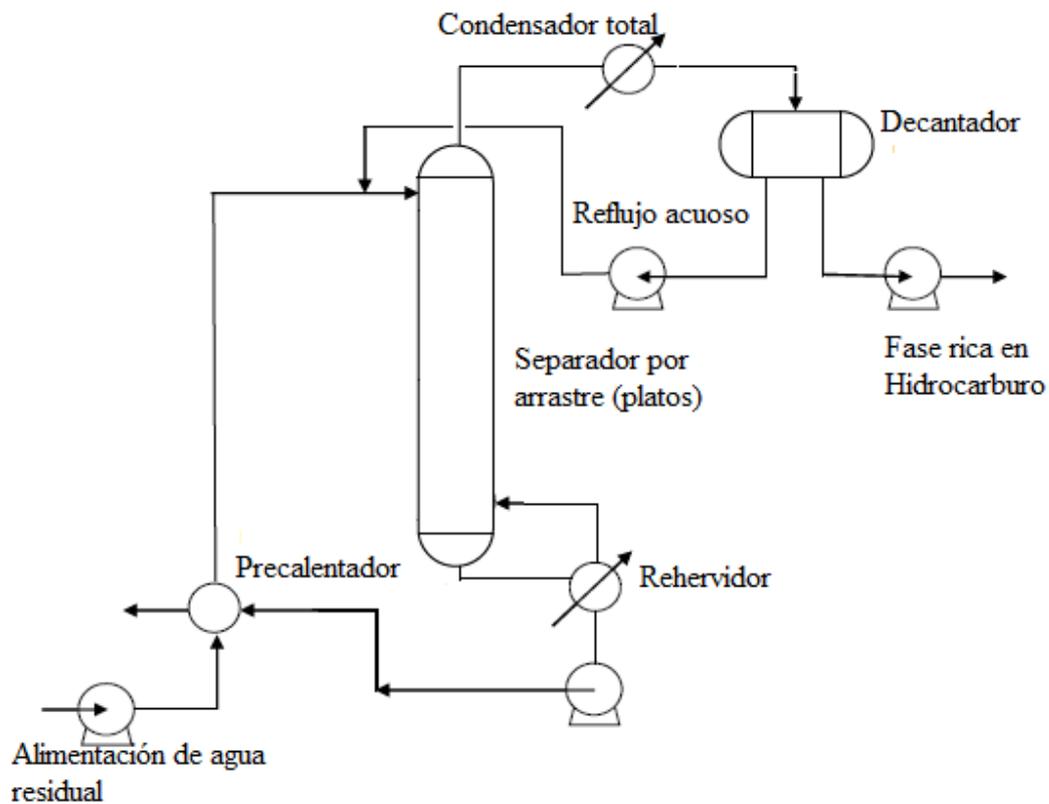


Figura 6. Configuración típica de una unidad de tratamiento de agua residual mediante arrastre con vapor, en la cual el vapor es generado en un rehervidor.

3.2. Deshidratación de mezclas de hidrocarburos

Las mezclas de hidrocarburos ligeros, normalmente se almacenan y transportan en fase líquida. Algunos ejemplos comunes de hidrocarburos ligeros son el gas licuado de petróleo (LPG) que es una mezcla de propano y butano con menos del 10% fracción molar de otros hidrocarburos e impurezas y los líquidos del gas natural (NLG) que consisten en una mezcla de propano y butano con cantidades sustanciales (10-40% fracción molar) de otros hidrocarburos como metano, etano, pentano, hexano e hidrocarburos pesados. Las mezclas de LPG y NLG son almacenadas en estado líquido, manteniéndolas a temperatura ambiente y alta presión o como se hace normalmente en los contenedores de LPG, a baja temperatura y presión atmosférica. En el último caso, el enfriamiento del hidrocarburo puede ser acompañado de la indeseable formación de hidratos, por lo que debe removerse el agua

contenida en el hidrocarburo. Esta deshidratación debe efectuarse previo a la carga del hidrocarburo al contenedor [4].

Es bien sabido que el metanol actúa como inhibidor de hidratos, al igual que los glicoles. Sin embargo, las mezclas agua-metanol permanecen como una fase fluida a muy bajas temperaturas, mientras que las mezclas glicol-agua se vuelven muy viscosas. Además, las mezclas agua-metanol forman una fase líquida que puede separarse del hidrocarburo en un proceso simple. Por otro lado, el metanol no se ve favorecido sobre los glicoles como agente desecante para su uso continuo y regeneración. El metanol tiene una elevada presión de saturación en relación al glicol y las pérdidas pueden ser substanciales en la fase vapor. También, el metanol tiene un punto de ebullición más bajo que el agua, por lo que en la recuperación del metanol de la mezcla agua-metanol debe suministrarse suficiente calor para evaporar todo el metanol. En el caso del glicol, solo se requiere energía para evaporar la cantidad de agua absorbida.

En la patente US 4406774 [4], se propone una alternativa para deshidratar hidrocarburos, aprovechando las ventajas mencionadas del uso de metanol como inhibidor de hidratos y evitando la recuperación de metanol de la mezcla agua-metanol. El método comprende la remoción de agua disuelta o dispersa en el hidrocarburo mediante el mezclado con metanol y enfriamiento de la mezcla. El agua disuelta o dispersa en el hidrocarburo es absorbida por el metanol y forma una fase acuosa que puede separarse del hidrocarburo. Posteriormente, una fracción de la fase acuosa separada es recirculada al proceso y es mezclada con hidrocarburo fresco. La concentración de metanol es restaurada continuamente para mantener su nivel inicial.

El método es particularmente adecuado para mezclas de hidrocarburos ligeros (LPG y LNG). En todo el proceso se manejan fases líquidas, por lo que se requiere operar el proceso a presiones de aproximadamente 20 bar, dependiendo de la composición de la mezcla. Es recomendable utilizar soluciones acuosas cuyo punto de congelamiento sea al menos 15°C más bajo que la temperatura a la cual se enfriará la mezcla de hidrocarburos (ver Figura 7 donde se muestran la línea de equilibrio líquido-sólido del sistema agua-metanol tomada de la patente [4]). Este gráfico sirve como referencia para fijar la concentración de la solución agua-metanol que se empleará en el proceso. Dicha patente

también propone un aparato para la deshidratación de hidrocarburos ligeros, que consiste básicamente de los equipos mostrados en la Figura 8. Basados en este esquema se propuso la secuencia de operaciones unitarias para realizar la simulación en Aspen Plus®.

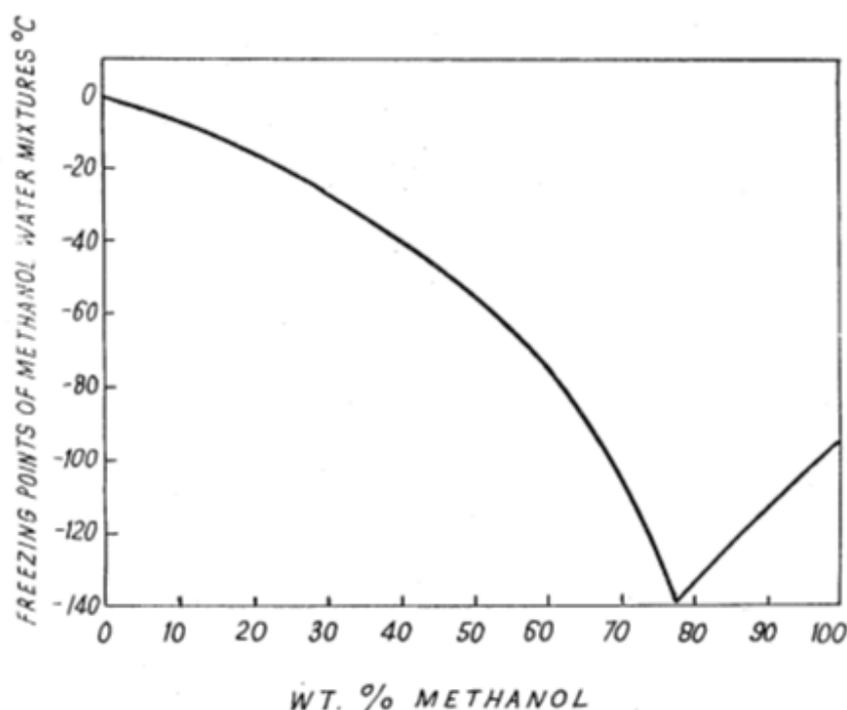


Figura 7. Diagrama de equilibrio líquido-sólido para el sistema agua-metanol en función de la temperatura y % en peso de metanol. Tomado de la patente US 4406774 [4].

3.2.1. Descripción del proceso de deshidratación de hidrocarburos

La descripción se basa en el diagrama de bloques de la Figura 8. La alimentación, corriente 1, está formada por una mezcla de hidrocarburos líquidos; por ejemplo, LPG, a temperatura ambiente y 20 bar de presión. La mezcla contiene agua disuelta y en emulsión. Se envía a un decantador S-1, donde una cantidad sustancial de agua suspendida será removida. El hidrocarburo líquido presurizado contiene básicamente agua disuelta que no puede removerse por medios mecánicos. Esta corriente es mezclada con una solución acuosa de metanol en el mezclador M-1. La proporción de metanol en dicha solución debe ser tal que su punto de congelamiento esté suficientemente por debajo de la temperatura final a la cual el hidrocarburo será enfriado. La corriente de salida del mezclador se envía al enfriador E-1 donde se alcanza la temperatura de almacenamiento de la mezcla de hidrocarburos. Esta

temperatura debe ser lo suficientemente baja para asegurar que el hidrocarburo líquido pueda almacenarse o transportarse a presión atmosférica.

Del enfriador E-1, la suspensión es enviada al decantador S-2, donde la fase acuosa formada es removida. El hidrocarburo deshidratado, a la temperatura establecida puede almacenarse y la fase acuosa es llevada hacia el dispositivo de purga DP-1 para retirar el exceso de caudal y se añade metanol para contrarrestar el efecto de dilución causado por la remoción de agua contenida en el hidrocarburo. En esta sección del invento, se requiere un dispositivo de control automático C-1 para suministrar el metanol requerido; por ejemplo, una válvula de control que actúe para mantener una determinada densidad de la solución o alguna otra variable. La solución de agua y metanol con trazas de hidrocarburos se recircula mediante la bomba B-1 hacia el mezclador de agua/metanol/hidrocarburo. El proceso descrito es adecuado para instalarse en tierra o en plataformas petroleras de costa fuera y es particularmente recomendado para instalarse en buques petroleros [4].

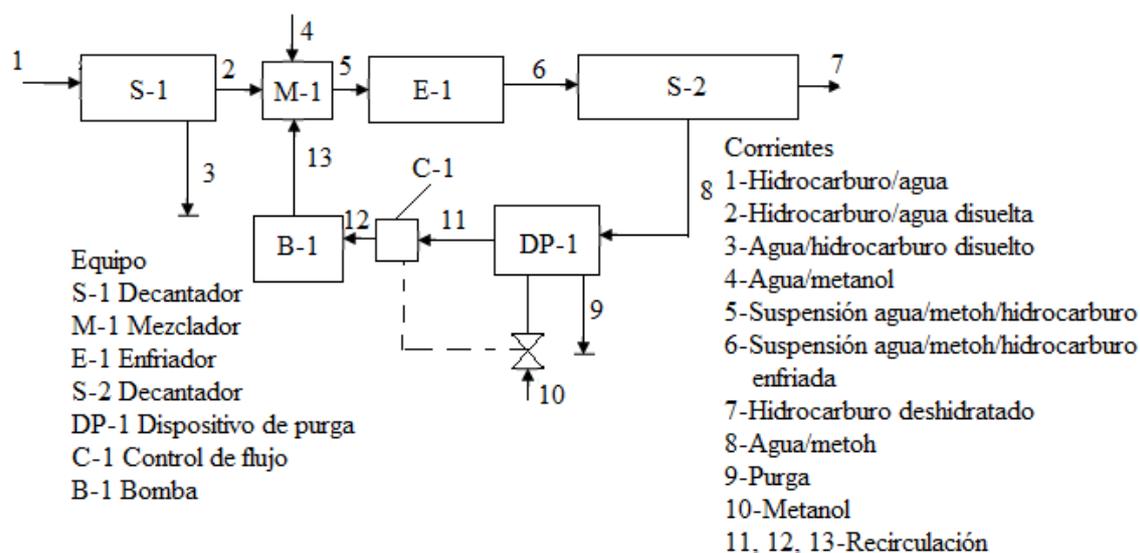


Figura 8. Esquema del proceso de deshidratación de hidrocarburos ligeros propuesto en la patente US 4406774 [4].

Las simulaciones de los procesos aquí descritos se harán con los modelos presentados en el Capítulo 2. Es importante mencionar que otros procesos similares pueden ser empleados para efectos de comparación.

4. Metodología

En ésta sección, se describe la metodología para correlacionar los datos experimentales de equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido a partir de parámetros de interacción binaria ajustados. También se resume la metodología para la escritura, compilación y enlace del código Fortran de las ecuaciones de estado CTS y CPA. Finalmente, se detallan las pruebas realizadas para asegurar el correcto funcionamiento de las ecuaciones enlazadas mediante la simulación de unidades “flash” en Aspen. Asimismo, se presentan las estrategias y consideraciones realizadas para simular en Aspen los procesos de arrastre por vapor y deshidratación de hidrocarburos.

4.1. Correlación de datos experimentales para mezclas binarias agua-hidrocarburo

Disponer de parámetros ajustados para realizar simulaciones, es una necesidad común para la gran mayoría de modelos termodinámicos. En la medida que se tienen bases de datos amplias para diversos compuestos, un modelo termodinámico resulta adecuado como herramienta de análisis de procesos. Para las ecuaciones de estado CTS y CPA, se cuenta con una buena colección de parámetros de interacción binaria y de componentes puros para las sustancias de interés de este proyecto, como son los alcanos, alcoholes, agua y sus mezclas [2, 3, 13-15].

Las fuentes principales de donde se tomaron parámetros para el modelo CTS fueron los trabajos de Medeiros et al. [2], de Reynoso-López et al. [13] y de Martínez-López [14]. Estos trabajos presentan parámetros de componente puro y de interacción binaria para alcoholes-alcanos, alcoholes-agua y agua-alcanos. En este proyecto, los parámetros de interacción binaria agua-pentano, agua-hexano y agua-heptano para el modelo CTS fueron ajustados con datos de solubilidad de hidrocarburo en agua. También se ajustaron los parámetros de los pares agua-metano, agua-etano, agua-propano y agua-butano utilizando datos de solubilidad de hidrocarburo en agua.

Por otro lado, la ecuación CPA sólo se empleará en este trabajo en las mezclas agua-alcanos (o agua con compuestos no polares). Esto se debe a que CPA emplea esquemas de asociación diferentes para cada sustancia capaz de formar enlaces de hidrógeno. Por ejemplo, para modelar una mezcla agua-alcohol es necesario el esquema 4C para el agua,

mientras para el alcohol se ocupa el esquema 3B o 2B [23]. Al presentarse el fenómeno de asociación cruzada (puentes de hidrógeno entre las moléculas agua-alcohol), el cálculo de la fracción de moléculas no enlazadas a determinado sitio no es directo, sino que es necesaria la solución de un sistema de ecuaciones, lo cual extiende los objetivos de este trabajo. Por esta razón, sólo se requieren parámetros de interacción binaria para mezclas agua-alcano. Del artículo de Oliveira et al. [15] se tomaron algunos parámetros ajustados a la fase acuosa de las mezclas binarias metano, etano, hasta heptano con agua y se ajustaron para este trabajo los parámetros de interacción binaria a los datos experimentales de solubilidades de agua en la fase rica en hidrocarburo.

4.1.1. Ajustes con datos de equilibrio líquido-vapor

Las mediciones experimentales de solubilidades de hidrocarburo en agua o de fracción molar de agua en hidrocarburo, están disponibles para los hidrocarburos ligeros (metano, etano, propano y butano). Estos datos (temperatura, presión, composición) se correlacionan con la condición de puntos de rocío o burbuja, según el caso. De acuerdo a la regla de las fases de Gibbs, ec. 13, para una mezcla binaria en equilibrio L-V deben especificarse dos variables. En este caso, dadas la temperatura y la presión se puede determinar las composiciones de las fases en equilibrio.

El ajuste de los parámetros de interacción binaria, se llevó a cabo a través de la minimización de la siguiente función objetivo

$$f_{obj}(k_{ij}) = \sum_{i=1}^{\#datos} \left(\frac{w_i^{exp} - w_i^{calc}(k_{ij})}{w_i^{exp}} \right)^2 \quad (130)$$

donde w_i corresponde a la fracción molar del componente i en la fase vapor o líquida, dependiendo de la disponibilidad de datos de puntos de burbuja o rocío. El superíndice *exp* se refiere al dato experimental y *calc* indica el valor calculado con la ecuación de estado.

4.1.2. Ajustes con datos de equilibrio líquido-líquido

Para los sistemas binarios agua-pentano, agua-hexano y agua-heptano, los datos experimentales de solubilidades mutuas agua-hidrocarburo están disponibles en la literatura

[35]. La descripción simultánea de ambas fases, en general, no es muy satisfactoria con un único conjunto de parámetros binarios, ya sea con ecuaciones de estado o con modelos de solución. Si se ajustan los parámetros a la fase rica en hidrocarburo, la solubilidad de hidrocarburo en agua generalmente no se describe adecuadamente. En caso contrario, si se ajustan los parámetros a la fase acuosa y con estos se describe la fase de hidrocarburo se observan menores desviaciones. Por tal razón, este trabajo se utilizan los parámetros ajustados de solubilidad del hidrocarburo en la fase acuosa para realizar las simulaciones. Los datos experimentales son T - x - x ; es decir, temperatura y composición de un componente en cada fase líquida. El problema del ELL se resuelve a través del enfoque del flash isotérmico-isobárico. Para el flash el cálculo del flash L-L de una mezcla binaria, dada la temperatura, la presión y la composición de la alimentación se determina la composición de cada fase líquida y la relación de distribución de la alimentación entre cada fase. La composición de cada fase es el resultado de la solución del sistema de ecuaciones compuesto por las ecuaciones de equilibrio y las ecuaciones de balance de materia (1 por cada componente).

En la determinación de los parámetros binarios a partir de datos de ELL, la función objetivo minimizada fue la siguiente

$$f_{obj}(k_{ij}) = \sum_{i=1}^{\#datos} \left(\frac{x_i^{exp} - x_i^{calc}(k_{ij})}{x_i^{exp}} \right)^2 \quad (131)$$

En la ec. 131, x_i se refiere a la fracción molar del componente i en una de las dos fases líquidas. Para la minimización se empleó el método gradiente conjugado no lineal.

4.2. Escritura del código Fortran y enlace de modelos de usuario a Aspen Plus®

El código requerido para enlazar modelos externos al simulador de procesos Aspen Plus® debe apegarse a las reglas establecidas en el manual *User Models* [1]. En este manual se describen a detalle las características de un código Fortran para extender las capacidades de Aspen; indica como localizarlo durante una simulación, establece las características del compilador y se dictan las declaraciones que debe llevar una subrutina de usuario para interactuar con el simulador.

4.2.1. Modelos de usuario

Un modelo de usuario Fortran, consiste de una o más subrutinas que un usuario escribe para extender las capacidades de Aspen. Hay seis tipos generales:

- Modelos de usuario de operaciones unitarias
- Modelos de usuario para propiedades físicas fundamentales, subordinadas e intermedias.
- Modelos para dimensionamiento y costos de equipos.
- Modelos para calcular propiedades especiales de las corrientes de proceso.
- Forma para generar los reportes de la simulación.
- Modelos para mejorar el funcionamiento de los modelos de usuario para operaciones unitarias.

Las subrutinas desarrolladas en este trabajo se encuentran dentro de los modelos de usuario para propiedades físicas. Algunos otros ejemplos de cálculos que pueden realizarse con los modelos de usuario son: rapidez de reacción, coeficientes de transferencia de calor y coeficientes de distribución líquido-líquido, entre otros.

4.2.2. Configuración del compilador Fortran

En este trabajo se empleó el compilador Intel Fortran versión 11.1 con Microsoft Visual Studio 2008 acoplado a la versión 8.4 de Aspen Plus. La configuración se hace a través de la selección del compilador desde la carpeta *“Todos los programas> AspenTech, Process Modeling (versión)> Aspen Plus> Select Compiler for Aspen Plus”*. En dicha ubicación se puede encontrar una serie de opciones de acuerdo a las necesidades del usuario, tanto para la compilación como el enlace de las subrutinas.

4.2.3. Escritura del código

Características generales:

- Los nombres de los modelos y las subrutinas que pueden enlazarse al simulador aparecen en el manual *User Models* [1], no contienen más de seis caracteres.
- Todas las variables reales declaradas en el código deben ser de doble precisión.
- Todas las variables de la subrutina están en unidades del SI.

Para codificar las ecuaciones de estado propuestas, están disponibles dos opciones: el modelo ESUSR que está diseñado para ecuaciones de estado para mezclas y ESUSR2 que también es un modelo para mezclas, pero que incluye también las derivadas analíticas de las propiedades termodinámicas con respecto a T , p y N_i . En este trabajo, se eligió el modelo ESUSR porque Aspen es capaz de realizar internamente las derivadas requeridas (numéricamente) durante los cálculos. El modelo ESUSR tiene como subrutina principal a ESU, la cual tiene como variables de entrada temperatura, presión, composición, número de componentes y fase, mientras que las variables de salida son el volumen molar, los coeficientes de fugacidad, la entalpía, la entropía y la energía Gibbs residuales.

En el modelo ESUSR, se permiten como entrada cinco parámetros de componente puro, los requeridos en las EoS estudiadas. Los parámetros se nombran ESUA, que es un vector de 5 elementos para cada componente declarado en la simulación. Se puede especificar también un parámetro de interacción binaria para los pares de sustancias (ESUB). Dentro de la simulación, ESUB es una matriz de n por n componentes. Como en cualquier otro tipo de subrutina Fortran, las variables de entrada y salida son declaradas según su tipo (entera o real). Además, el usuario puede declarar variables adicionales auxiliares dentro de la subrutina para complementar la escritura.

4.2.4. Declaración de parámetros de componente puro y de interacción binaria

Los parámetros de componente puro (ESUA) son declarados en la pestaña “*Properties*” del simulador Aspen Plus dentro de la carpeta “*Methods>Parameters>Pure Components>Miscellaneous>T dependant>ESUA*”. Debe tenerse precaución en las unidades que se declaran los parámetros. Estas deben ser consistentes con las empleadas en

el código de usuario. Como se mencionó previamente, se permiten un máximo de cinco parámetros de componente puro. Para declarar los parámetros de interacción binaria, en la misma carpeta “*Methods*”, se localiza “*Binary Parameters>ESUB*”. En esta ventana, se despliega un arreglo matricial para todas las parejas *i-j* que se declaran en la simulación, donde pueden anotarse los parámetros de interacción binaria que se dispongan.

4.2.5. Compilación y enlace del código

Todas las subrutinas deben compilarse antes de realizar una corrida en Aspen Plus. Para asegurar la consistencia en la compilación, se emplea el procedimiento **aspcomp**. Posteriormente, se puede crear el archivo de enlace a través de los siguientes pasos:

- El código se compila desde la ventana “*Customize Aspen Plus V8.4*”, que se encuentra en la ruta “*Inicio/Todos los programas/AspenTech/Process Modeling V8.4/Aspen Plus*”.
- Se abrirá una ventana MS-DOS, en la cual debe localizarse la carpeta que contiene el código Fortran y a continuación debe teclearse el nombre de la subrutina con la extensión “*.f”:

```
aspcomp nombresubrutina*.f
```

- Si el código no contiene errores, se generará un archivo “.obj”; la ventana se mantiene abierta para generar los archivos de enlace.
- Se procede entonces a crear un archivo “.dll” que es el que permitirá la interacción con la plataforma de Aspen. Para ello, se teclea `asplink nombresubrutina*.obj`. Esto crea un archivo “.dll” que será necesario al correr las simulaciones.
- La forma más directa de suministrar un modelo de usuario a Aspen, es poniendo los archivos “.obj” y “.dll” en el directorio de ejecución de la simulación. De la misma forma, se puede escribir un archivo DLOPT (Dynamic Linking Options) que especifique la ubicación de los archivos necesarios.
- La última opción es la que se aplica en este trabajo; en un archivo “.txt” se escribe la ruta del archivo “.obj” y se le da el siguiente nombre a este archivo:

Nombresubrutina_List_obj.opt

- De igual manera, para indicar al simulador dónde se encuentra el archivo “.dll”, se escribe en otro documento “.txt” la ruta de ubicación del archivo y se titula:

Nombresubrutina_Loc_dll.opt

- Los vínculos anteriores son requeridos para enlazar el código de usuario con el simulador. Al realizar una simulación, simplemente debe escribirse en el espacio “*Linker options*”, que se encuentra en la pestaña “*Home>Run>Run Settings>Engine Files*”, el nombre del archivo creado previamente; esto es, “nombresubrutina_Loc_dll.opt”.

4.2.6. Simulaciones de unidades de arrastre con vapor y deshidratación de hidrocarburos

Para verificar el correcto enlace de las ecuaciones de estado, se compararon los cálculos de ELL y ELV realizados en Aspen y Mathcad. Los datos experimentales de ELV de la mezcla agua-metanol fueron comparados con los calculados a partir de la ecuación CTS (Figuras A-8 y A-9 en el Apéndice A) utilizando el modulo “*Analysis-Binary*” de la sección “*Properties*” de Aspen. Los cálculos de ELL para las mezclas agua-hidrocarburo se realizaron simulando un flash L-L. Los resultados obtenidos por los modelos CTS, CPA y NRTL fueron comparados a partir del resultado de un flash agua-hexano.

4.2.6.1. Arrastre con vapor.

La Figura 9 presenta el diagrama propuesto para la separación de mezclas agua-hidrocarburo mediante arrastre por vapor. El proceso consiste en separar la mezcla en dos torres de destilación, una de hidrocarburo (T-01) y otra de agua contaminada (T-02). Como ejemplo para la simulación, se alimenta 1000 kmol/h de un mezcla agua-hidrocarburo de composición 50/50% mol. La mezcla es separada en dos fases líquidas en el decantador D-01. La fase rica en hidrocarburo que se obtiene es precalentada en el intercambiador C-01 con la corriente de salida de la torre T-01 y es alimentada por la parte superior de la misma. En el rehervidor R-01 se vaporiza una pequeña fracción de la corriente de fondos. El vapor de domo de la torre es condensado completamente en el condensador C-02 y es enviado al

decantador D-02, donde se obtiene nuevamente dos fases líquidas. La fase acuosa es enviada a la torre de purificación de agua residual T-02 y la fase rica en hidrocarburo es recirculada a la torre T-01. El mismo procedimiento es seguido en la torre T-02 para la depuración de agua residual. En la práctica, la fase rica en hidrocarburo obtenida en el decantador D-03 se incinera. Dependiendo de su composición, esta fase puede ser reutilizada. Para el esquema simulado, la fase rica en hidrocarburo es recirculada a la torre T-01 y la fase acuosa es recirculada a la torre T-02 evitando la formación de subproductos.

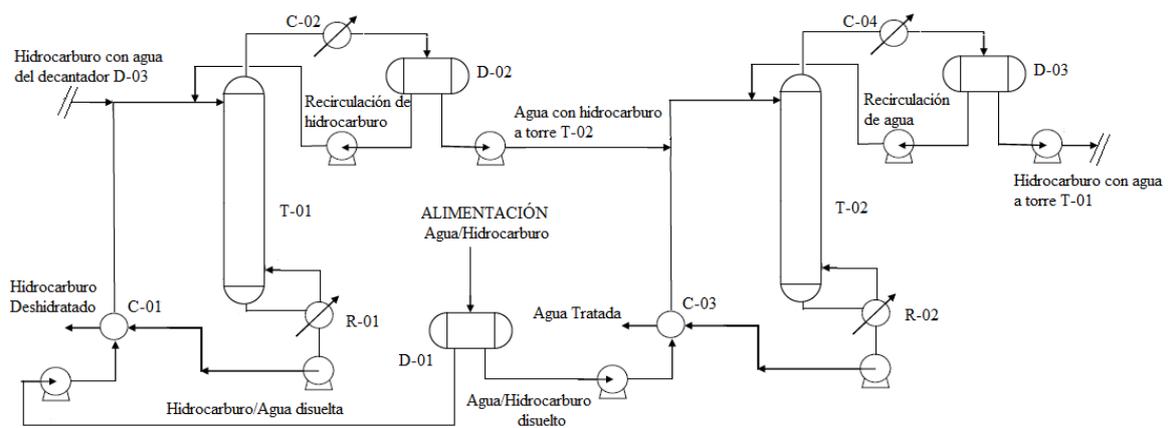


Figura 9. Esquema del proceso simulado en Aspen para la separación de mezclas agua-hidrocarburo mediante arrastre con vapor.

4.2.6.2. Deshidratación de hidrocarburos (patente US 4406774)

Para fines de comparación, se llevaron a cabo simulaciones del proceso de deshidratación de hidrocarburos descrito en la patente US 4406774. La Figura 10 ilustra el proceso, tal como fue simulado en Aspen. El proceso es el descrito en el Capítulo 3 correspondiente al diagrama de bloques de la Figura 8.

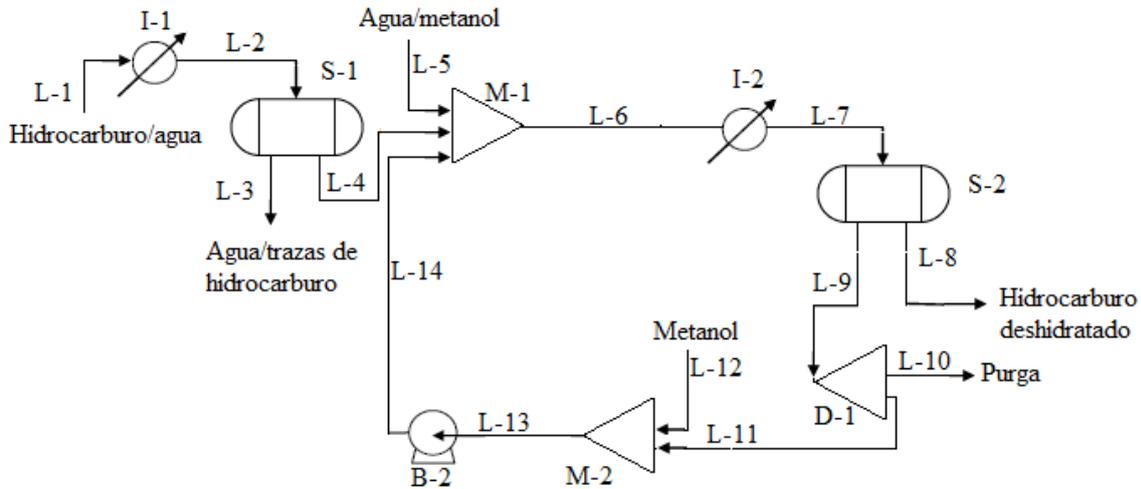


Figura 10. Proceso simulado en Aspen para deshidratación de hidrocarburos ligeros propuesto en la patente US 4706774 [4].

En la simulación del proceso de la Figura 10, se realizaron las siguientes consideraciones:

- La corriente de alimentación L-1 intercambia calor en I-1 para asegurar que L-2 sea líquido saturado. El proceso solo maneja fases líquidas.
- En la patente se establece que el flujo de la corriente L-5 sólo es útil durante el arranque del proceso. Sin embargo, para efectos de simulación, se mantuvo el flujo constante. En comparación con el flujo de alimentación, L-5 sólo representa el 1%.
- Para mantener el flujo de recirculación (corriente L-14) en un valor aproximadamente igual al reportado en el ejemplo, se fijó la relación de la purga en 10% el valor de flujo alimentado al divisor D-1. Así, se evita la acumulación excesiva de flujo recirculado.
- Con la finalidad de simular el sistema de control propuesto en la patente, se fijó la concentración de metanol en 0.7 (fracción masa) en la corriente L-13 variando el flujo de la corriente L-12.

En el siguiente capítulo se presentan los resultados de las regresiones y simulaciones descritas en este capítulo.

5. Resultados y discusión

En este capítulo, se muestran los resultados obtenidos de los ajustes de parámetros de interacción binaria de las ecuaciones de estado CTS y CPA mediante la correlación de datos experimentales de ELV y ELL. Se muestra también la comparación entre las ecuaciones de estado y los modelos de solución NRTL y UNIQUAC en la correlación de los mismos datos experimentales. Se reportan, además, las desviaciones correspondientes y las entalpías residuales con los cuatro modelos. Se analizan los resultados de simulaciones del cálculo “flash” LLV en Aspen, con la finalidad de asegurar el correcto enlace de las ecuaciones de estado al simulador.

Con respecto de las simulaciones de unidades arrastre por vapor, se reportan cargas térmicas de los rehervidores y condensadores, así como el porcentaje de recuperación de hidrocarburo y agua y otras variables de interés de estas unidades. Se emplearon los cuatro modelos termodinámicos mencionados anteriormente. Finalmente, se muestran los resultados de la simulación de la unidad de secado propuesta en la patente US 4406774; se discute las diferencias de los datos generados en la simulación con los datos de un ejemplo reportado en la patente.

5.1. Ajuste de parámetros de interacción binaria

Con respecto a la realización de las regresiones, es importante mencionar el origen de los parámetros característicos de las sustancias puras. Los parámetros de agua pura se tomaron de las referencias [2] y [3] para las ecuaciones CTS y CPA respectivamente. Los parámetros del metanol para CTS provienen de la referencia [13]. Mientras que para los alcanos, éstos son básicamente iguales para los modelos CTS y CPA, de acuerdo a las referencias [2] y [15], ya que son ajustes con la ecuación de estado SRK. Se toman los parámetros de la referencia [15]. Estas constantes son presentadas en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de componente puro para los compuestos empleados en este trabajo [5].

	a_0 Pa.m ⁶ /mol ²	$b_1 \times 10^6$ m ³ /mol	c_1	$v_{11} \times 10^6$ m ³ /mol	$-E_{11}/R$ K	Modelo
Agua	0.303	1.47	0.563	1.422	2062	CTS
Agua	0.12	1.45	0.670	0.069 ^(a)	2003	CPA
Metanol	0.51	3.18	0.514	0.696	2405	CTS
Metano	0.23	2.95	0.460	-	-	SRK
Etano	0.55	4.3	0.560	-	-	SRK
Propano	0.92	5.89	0.670	-	-	SRK
Butano	1.35	7.48	0.730	-	-	SRK
Pentano	1.82	9.13	0.800	-	-	SRK
Hexano	2.34	10.8	0.870	-	-	SRK
Heptano	2.89	12.5	0.930	-	-	SRK

(a) El volumen de asociación en el modelo CPA es adimensional.

Los parámetros de interacción binaria alcano-alcano, se tomaron de la base de datos de Aspen APV84 SRK-ASPEN. Los parámetros de interacción binaria agua-alcano, se determinaron a partir de los siguientes conjuntos de datos experimentales:

- Datos de equilibrio líquido-vapor: mezclas binarias de agua con metano, etano, propano y butano. Estas regresiones fueron realizadas con el modelo CTS. Además, se ajustó el parámetro de interacción binaria para el sistema agua-metanol, pues este será requerido en la simulación del proceso de deshidratación de hidrocarburos.
- Datos de equilibrio líquido-líquido: mezclas binarias de agua con pentano, hexano y heptano. Estos parámetros fueron ajustados tanto para la fase acuosa como para la fase rica en hidrocarburo. El ajuste se realizó para los modelos CTS y CPA.

Los resultados se presentan en las Tablas 2 y 3, para los casos de solubilidad del alcano en agua y del agua en el alcano. Las desviaciones en estas tablas fueran determinadas a partir de la desviación absoluta promedio (AAD, por sus siglas en ingles), definida por la ecuación

$$AAD\% = \frac{100}{\# \text{datos}} \sum_{i=1}^{\# \text{datos}} \left| \frac{x_i^{\text{exp}} - x_i^{\text{calc}}}{x_i^{\text{exp}}} \right| \quad (132)$$

En cuanto a los parámetros del modelo NRTL para las mezclas agua-pentano, agua-hexano y agua-heptano, se emplearon los que dispone Aspen en la base de datos APV84 LLE-ASPEN. Para el modelo UNIQUAC, los parámetros provienen de la base APV84 LLE-LIT. En ambos casos, los parámetros son determinados a partir de la correlación de datos experimentales de equilibrio líquido-líquido. Desafortunadamente, los parámetros de NRTL y UNIQUAC para las mezclas de agua e hidrocarburos ligeros (metano, etano, propano y butano) no están completos en la base de datos de Aspen.

Tabla 2. Parámetros de interacción binaria alcanos-agua obtenidos con los modelos CTS y CPA y desviaciones correspondientes, a partir de las solubilidades de alcano en agua.

	CTS		CPA		NRTL	UNIQUAC	T/°C
	k_{ij}	AAD%	k_{ij}	AAD%	AAD%	AAD%	
Pentano	-0.167	70.7	0.062	61.9	31.8	39.4	0-149.5
Hexano	-0.172	68.6	0.066	64.0	400	78.1	0-151.8
Heptano	-0.288	65.0	0.045	62.2	84.7	58.5	0-150.4

Tabla 3. Parámetros de interacción binaria alcanos-agua obtenidos con los modelos CTS y CPA y desviaciones correspondientes, a partir de las solubilidades de agua en alcano.

	CTS		CPA		NRTL	UNIQUAC	T/°C
	k_{ij}	AAD%	k_{ij}	AAD%	AAD%	AAD%	
Hexano	0.282	3.3	-0.084	2.87	99.5	99.6	0-195
Heptano	0.290	15.3	-0.079	15.6	24.0	49.4	0-40

Las Figuras 11 y 12 presentan las solubilidades mutuas hexano-agua en función de temperatura, calculadas con los diversos modelos.

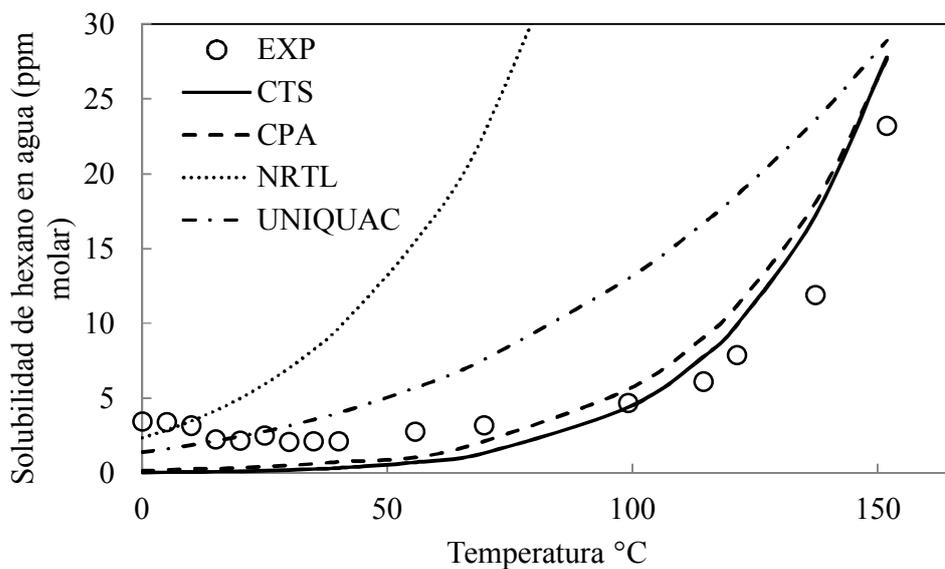


Figura 11. Solubilidad de hexano en agua en función de la temperatura. Los datos experimentales se tomaron de la referencia [35].

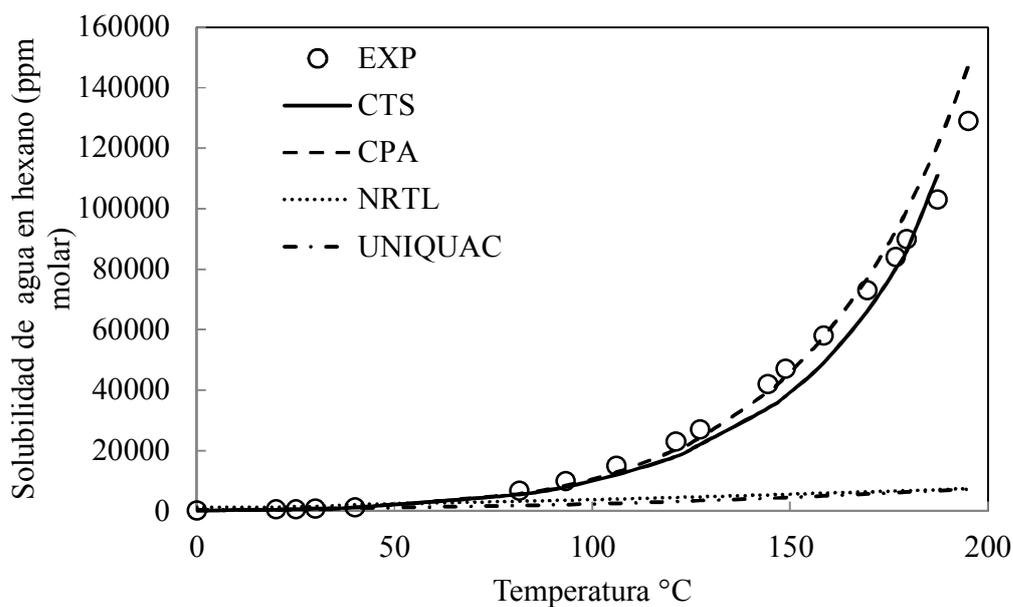


Figura 12. Solubilidad de agua en hexano en función de la temperatura. Los datos experimentales se tomaron de la referencia [35].

De acuerdo a los valores de las Tablas 2 y 3 para la fase acuosa, se observa que con los modelos CPA y CTS se obtienen menores desviaciones absolutas promedio, en comparación con los modelos de solución, excepto para el sistema pentano-agua, para el

cual los modelos NRTL y UNIQUAC son superiores. Para la fase rica en hidrocarburo, es notoria la mejor descripción a través de las ecuaciones de estado.

Con respecto a los valores de los parámetros de interacción binaria, en términos absolutos, son mayores los calculados con el modelo CTS, lo que indica una mayor corrección a la regla del promedio geométrico del parámetro atractivo a_{ij} . En la fase acuosa, los parámetros de interacción son negativos para la ecuación CTS y positivos para la ec. CPA. En la fase rica en hidrocarburo ocurre lo opuesto. Esto indica que el modelo CTS subestima el valor de dicho parámetro mientras la ecuación CPA lo sobreestima ligeramente para la fase acuosa. Además, parece haber una tendencia entre el peso molecular y el valor de k_{ij} : al aumentar el peso molecular el valor del parámetro de interacción binaria disminuye. Esto es congruente con los parámetros reportados por Oliveira et al. [15]. Con los cálculos anteriores, se tiene la certeza de que cuando se simulen las operaciones que operen, en el intervalo de temperatura de este análisis se tendrán resultados confiables respecto de las solubilidades mutuas agua-hidrocarburo. No obstante, es importante mencionar que con un sólo parámetro de interacción binaria, no fue posible representar simultáneamente las dos fases líquidas.

Los datos de ELV se correlacionaron para los pares agua-metano, agua-etano, agua-propano y agua-butano solo con el modelo CTS. Esta colección de parámetros es la de interés para la realización de las simulaciones planeadas. Como un caso representativo de los cálculos de ELV agua-hidrocarburo, la Figura 13 muestra las solubilidades de propano en agua en función de la presión, con la ecuación CTS. En el Apéndice A, se presentan comparaciones similares para los demás hidrocarburos ligeros (metano, etano y butano). En la Tabla 5 se presenta la comparación de las desviaciones obtenidas y los parámetros de interacción binaria. En estas tablas se observa que la predicción de solubilidad de hidrocarburos ligeros en agua es muy sensible al valor del parámetro de interacción binaria. Las isothermas mostradas en la Figura 13 para el sistema propano-agua fueron calculadas, con un parámetro de interacción binaria ajustado a cada serie de datos. Sin embargo, como puede verificarse en la Tabla 4, estos parámetros no difieren demasiado entre sí y pueden ajustarse a una ecuación como función de la temperatura. Para esta serie de datos, el parámetro de interacción disminuye conforme desciende la temperatura. En las

simulaciones de este trabajo, se empleó uno sólo parámetro de interacción. En este caso, se tomó el parámetro ajustado a la temperatura más baja, debido a que el proceso de secado de hidrocarburos ligeros se lleva a cabo a temperaturas por debajo de 0°C.

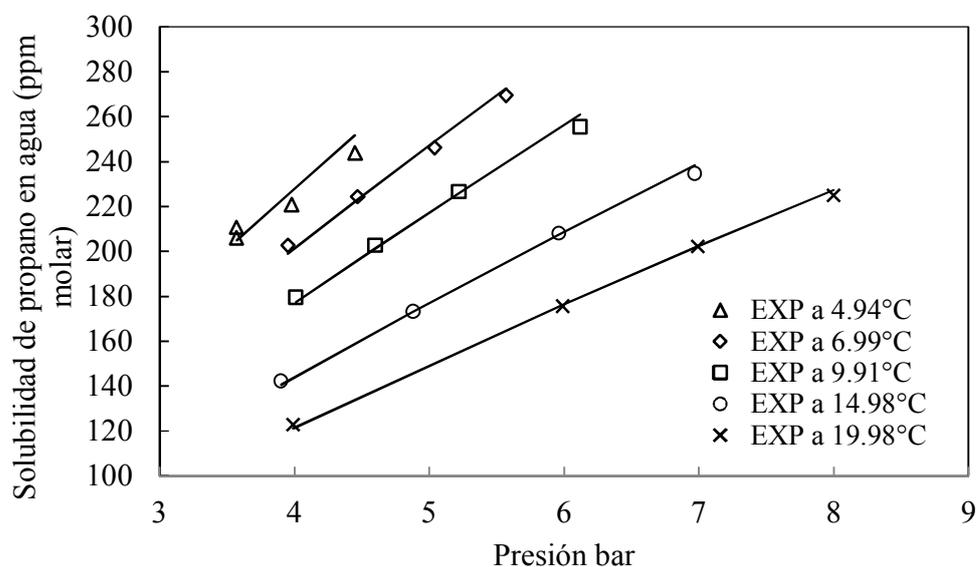


Figura 13 Solubilidad de propano en agua a diferentes temperaturas en función de la presión; los datos experimentales son de la referencia [36]. Las isoterma (líneas continuas) se calcularon con la ecuación CTS.

Tabla 4. Parámetros de interacción binaria y desviaciones absolutas promedio para la mezcla propano-agua calculados con el modelo CTS.

Temperatura (°C)	k_{ij}	AAD%
4.94	-0.225	2.32
6.99	-0.221	1.23
9.99	-0.216	1.08
14.98	-0.208	0.81
19.98	-0.201	0.736

Los parámetros de interacción binaria mostrados en la Tabla 4 pueden ajustarse a una función lineal de la temperatura del tipo $k_{ij}(T)=0.0016T/°C-0.232$. Otros parámetros de interacción binaria ajustados y sus correspondientes desviaciones, se encuentran en la Tabla 5.

Tabla 5. Parámetros de interacción binaria y desviaciones absolutas promedio para hidrocarburos ligeros–agua calculados con la ecuación CTS.

	T (°C)	k_{ij}	AAD%
Metano	44.97	0.431	4.47
Etano	15.18	-0.201	13.6
Butano	25.00	-0.179	22.7

También se realizaron cálculos de equilibrio líquido-vapor para la mezcla agua-metanol, cuyos parámetros son necesarios para la simulación de la unidad de deshidratación de hidrocarburos. Los resultados de estas correlaciones se muestran en el Apéndice A. El valor del parámetro de interacción binaria ajustado fue de -0.181 para este par.

Determinados los parámetros de los modelos, se realizaron las simulaciones descritas en el Capítulo 4.

5.2. Comparación de entalpías residuales calculadas con los modelos CTS, CPA y NRTL

Una de las propiedades termodinámicas importante en el diseño de unidades y equipos de intercambio de calor, es la entalpía. En este trabajo, se realizó la comparación entre las ecuaciones de estado CTS y CPA con los modelos de solución NRTL y UNIQUAC. Esta comparación dará una idea del comportamiento energético de los procesos a simular. Con la finalidad de tener valores de entalpía residual de corrientes de proceso en equilibrio termodinámico, se realizaron simulaciones de unidades flash L-L en Aspen para una mezcla agua-hexano a diversas temperaturas. En la Figura 14 se muestran entalpías residuales calculadas con los modelos CTS, CPA y NRTL para la fase rica en hidrocarburo. La Figura 15 muestra los resultados para la fase acuosa.

Para la fase orgánica, la entalpía residual calculada con los tres modelos es del mismo orden de magnitud, con una diferencia de 0.5 kJ/mol entre los tres modelos. La variación de la entalpía residual con la temperatura es una función lineal. Los modelos CTS y CPA tienen aproximadamente la misma pendiente. Este resultado es el esperado dado que en la fase rica en hidrocarburo la contribución energética de la asociación es muy baja y el valor

de las entalpías residuales son resultados de la ecuación SRK básicamente. Como se ha mencionado, las ecuaciones CTS y CPA son la suma de SRK con un término de asociación.

Para la fase acuosa, las entalpías residuales calculadas con los tres modelos termodinámicos difieren en 2 kJ/mol aproximadamente. La entalpía residual estimada con el modelo CTS es la mayor, seguida de la ecuación CPA y, finalmente, el modelo NRTL. Los resultados de esta sección hacen suponer que energéticamente todos los modelos presentarán resultados similares para las cargas térmicas durante las simulaciones. Se comparó también la entalpía de asociación calculada con la ec. CTS y con la ecuación CPA. En la Figura 16 se observa que el valor obtenido con el modelo CPA es menor que el calculado con la ecuación CTS. Es por esto que el valor de la entalpía residual resulta menor con la ec. CPA. Finalmente, se menciona que el cálculo de entalpías residuales es congruente con la entalpía de vaporización para agua reportada en la página del NIST (National Institute of Standards and Technology) [37]. El valor reportado a 1 bar es 40.67 kJ/mol, mientras el calculado con las ecuaciones CTS y CPA es 40.42 kJ/mol y 39.96 kJ/mol, respectivamente.

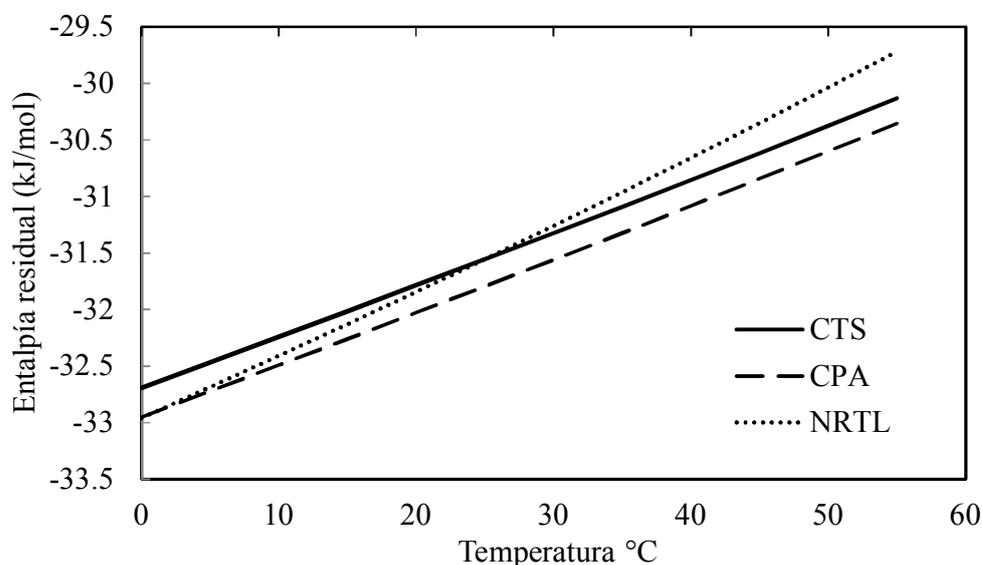


Figura 14. Entalpías residuales de la fase rica en hidrocarburo (ELL agua-hexano) en función de la temperatura.

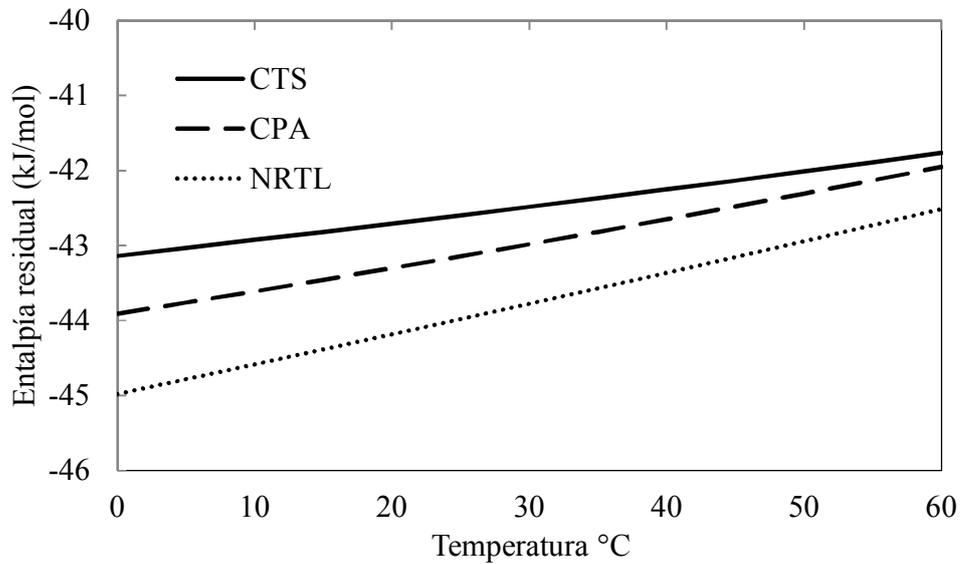


Figura 15. Entalpías residuales de la fase acuosa (ELL agua-hexano) en función de la temperatura.

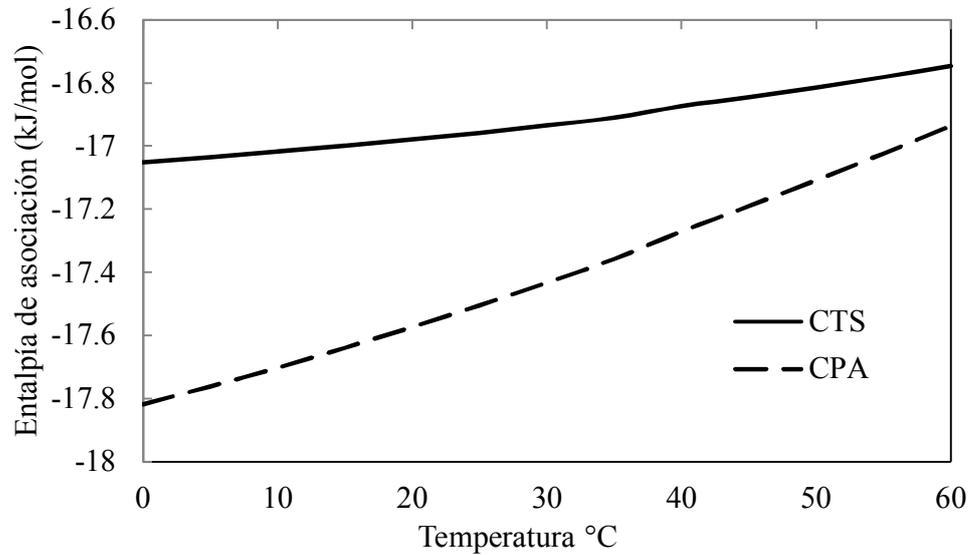


Figura 16. Entalpía de asociación de la fase acuosa (ELL agua-hexano) en función de la temperatura.

5.3. Simulación de los procesos: mezclas agua-hidrocarburo

5.3.1. Simulación para verificar el código

Para asegurar el correcto enlace de las ecuaciones de estado CTS y CPA al simulador de procesos Aspen Plus®, se reprodujeron algunos cálculos de ELL y ELV descritos en el Subcapítulo 4.1 mediante un flash LLV y con la herramienta “*Binary Analysis*” de Aspen. También se compararon los flujos de salida de un flash LLV con los modelos CTS, CPA y NRTL a diferentes temperaturas y a 1 bar de presión. La estrategia consistió en cambiar la temperatura del flash siguiendo el comportamiento de los flujos de las dos fases líquidas (la corriente rica en hidrocarburo C-1 y la corriente acuosa C-2) y se verificó la temperatura a la cual se genera la fase vapor (V-1) en equilibrio con una fase líquida (C-3). Además, se verificó la temperatura necesaria para vaporizar toda la alimentación (temperatura de rocío). En un diagrama similar al de la Figura 17, se alimenta 1000 kmol/h de una mezcla agua-hexano de composición 50/50% molar. Las Figuras 18 y 19 presentan los resultados de estos cálculos.

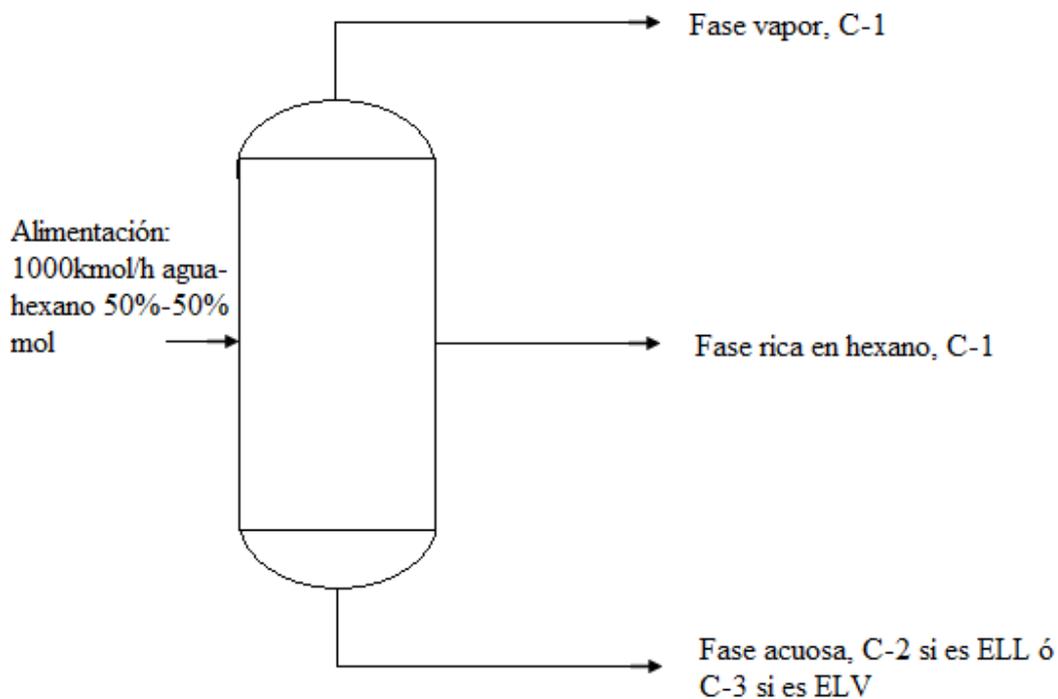


Figura 17. Flash LLV simulado en Aspen para verificar el correcto enlace de las ecuaciones de estado CTS y CPA.

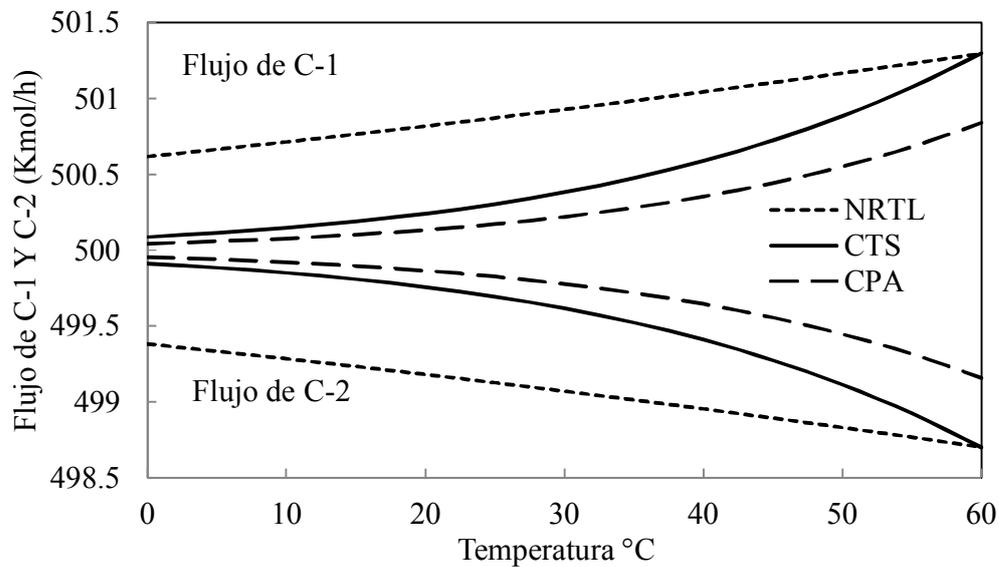


Figura 18. Flujo de C-1 y C-2: salida de un flash agua-hexano variando la temperatura, a 1 bar de presión. Cálculos con el modelo NRTL y las ecuaciones de estado CTS y CPA.

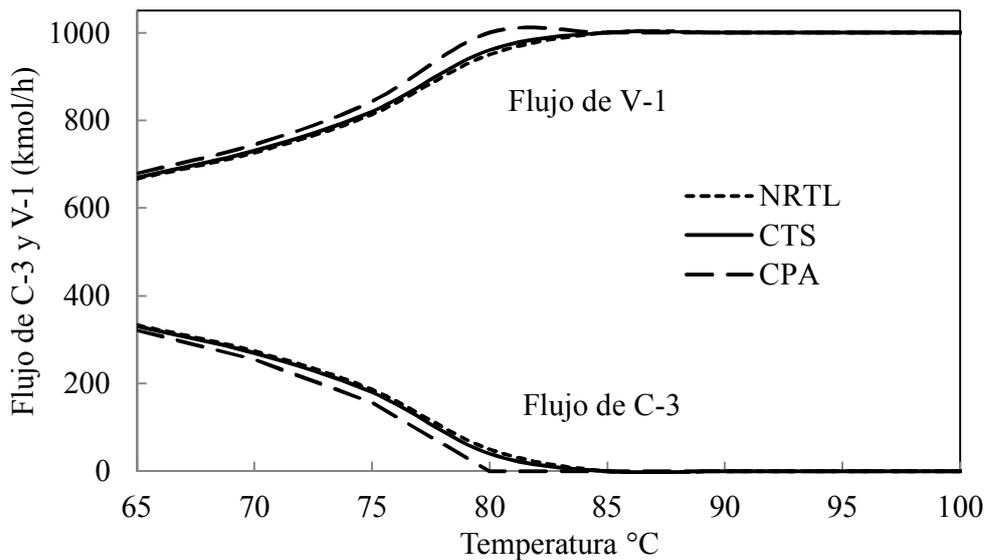


Figura 19. Flujo de V-1 y C-3: salida de un flash agua-hexano variando la temperatura, a 1 bar de presión. Cálculos con el modelo NRTL y las ecuaciones de estado CTS y CPA.

De acuerdo a la Figura 18, se observa que los tres modelos predicen la coexistencia de dos fases líquidas entre 0°C y 60°C, lo cual es congruente con la termodinámica del sistema. Las diferencias en los flujos oscilan entre 0.5-1; kmol/h y se debe a que cada modelo calcula valores distintos de las solubilidades mutuas agua-hexano. Por otro lado, se aprecia

que el flujo de la fase rica en hexano siempre es mayor y tiende a incrementarse con la temperatura. Esto se debe a que la solubilidad de agua en hexano es mayor que la solubilidad de hexano en agua. En la Figura 19 se puede constatar que los tres modelos predicen la generación de la fase vapor a 65°C con la consecuente reducción del flujo de la fase líquida. Si se sigue incrementando la temperatura, se observa que los modelos CTS y NRTL predicen que toda la alimentación se vaporiza a 85°C, mientras que con la ecuación CPA esto ocurre a 80°C. Esta es la diferencia más significativa encontrada en este análisis. Los datos anteriores permiten asegurar que las ecuaciones CTS y CPA se enlazaron correctamente al simulador Aspen Plus®. Un enlace incorrecto no daría resultados lógicos en relación a los balances de materia del problema flash simulado. Además, no generaría los datos de solubilidad correctos agua-hexano.

5.3.2. Arrastre por vapor de agua contaminada con hidrocarburos

Considerando las condiciones de operación más importantes de las unidades de arrastre por vapor descritas en el capítulo 3, se simuló la configuración del separador por arrastre mostrado en la Figura 6 con las variables de diseño presentadas en la Tabla 6.

Tabla 6. Variables de diseño de los separadores por arrastre con vapor agua-hidrocarburo

Variable de operación	Valor especificado
# de platos	10
Relación D/F	0.05
Plato de alimentación	1
Condensador	Total

La relación D/F indica que el 5% del flujo de alimentación se obtendrá como vapor en el destilado. Este valor de diseño es el más bajo recomendado en la literatura [10] y se elige debido a que los componentes a remover (alcanos) son volátiles y presentan hidrofobicidad. Fijadas las condiciones anteriores, las demás variables como las cargas térmicas de rehervidor y condensación, el porcentaje de recuperación, la relación vaporización (boilup), entre otras, se calcularon con los cuatro modelos termodinámicos. De esta manera, se pudo comparar el desempeño de cada modelo. Además, se comparó la efectividad del arrastre dada por la ec. 129 para los componentes a remover por arrastre.

El diagrama ilustrado en la Figura 9 se simuló con las ecuaciones CTS y CPA y con los modelos de solución NRTL y UNIQUAC. La primera mezcla está compuesta por agua y hexano, con alimentación de 1000 kmol/h y composición 50/50% mol. El objetivo de este proceso, es obtener el hidrocarburo con una fracción molar máxima de agua de 1 ppb (partes por mil millones) molar. De la misma forma, se espera obtener el agua tratada con una fracción molar de hidrocarburo máxima de 1 ppb. En la Tabla 7 se muestran los resultados más importantes obtenidos de las simulaciones del proceso.

Tabla 7. Resultados de la simulación del arrastre con vapor de la mezcla agua-hexano (columna T-01 en la Figura 9)

Modelo	Flujo HC seco	x_{agua} en HC (ppm molar)	Temperatura (°C)		Recuperación HC (%)	Efectividad de arrastre (agua)
			Rehervidor	Condensador		
CTS	506.93	14000	63.85	61.29	95.98	45.47
CTS-2*	499.99	Trazas	68.41	60.93	95.26	99.99
CPA	499.99	Trazas	68.57	60.86	95.16	99.99
NRTL	499.99	Trazas	68.31	61.06	95.25	99.99
UNIQUAC	499.99	Trazas	68.31	61.03	95.11	99.99

*CTS-2 corresponde a los cálculos realizados con el parámetro de interacción binaria ajustado a la fase rica en hidrocarburo.

Tabla 8. Resultados de la simulación del arrastre con vapor de la mezcla agua-hexano (columna T-02 en la Figura 9)

Modelo	Flujo agua tratada	x_{HC} en agua (ppm molar)	Temperatura (°C)		Recuperación agua (%)	Efectividad de arrastre (HC)
			Rehervidor	Condensador		
CTS	493.07	Trazas	99.52	61.29	93.8	99.99
CPA	500	Trazas	98.36	60.86	95.0	99.99
NRTL	499.99	Trazas	99.65	61.06	95.3	99.99
UNIQUAC	500	Trazas	99.65	61.03	95.0	99.99

De acuerdo con la Tabla 7 se observa que los modelos CPA, NRTL y UNIQUAC predicen valores muy similares en cuanto a recuperación y pureza de hexano seco (menor a 1ppb molar), mientras que con la ecuación CTS se obtiene una concentración de agua mucho mayor en la corriente de hexano seco y no cumple las especificaciones. Por esta razón, la efectividad de arrastre es mucho menor que con los otros modelos. Lo anterior se debe a que esos cálculos se realizaron con el parámetro de interacción binaria ajustado a la fase acuosa y no a la fase rica en hidrocarburo. Esto implica que la solubilidad de agua en

hidrocarburo será sobreestimada por varios órdenes con el modelo CTS, como puede apreciarse en la Figura A-3 del Apéndice A. En esta Figura, se observa también que la ecuación CPA, al contrario de la ec. CTS, subestima ligeramente la solubilidad de agua en hexano con el parámetro ajustado a la fase acuosa. Por ello, con el modelo CPA se obtienen resultados más realistas de esta sección del proceso con un sólo parámetro de interacción binaria. Este resultado indica, además, que el modelo CPA es más confiable que el modelo CTS para este sistema. Se incluyen también en la Tabla 7, los resultados de la simulación con el parámetro de interacción binaria ajustado a la fase rica en hidrocarburo con el modelo CTS (CTS-2, en la Tabla 7). Con el parámetro ajustado de esta forma, se obtienen resultados similares respecto de los otros modelos.

En la Tabla 8 se aprecia que los cuatro modelos producen valores muy similares de las condiciones de operación de la torre de purificación de agua contaminada, excepto la fracción de recuperación de agua, que es ligeramente menor con el modelo CTS debido a que una cantidad mayor de agua se va hacia la torre T-01 por las razones descritas en el párrafo anterior. Con los cuatro modelos termodinámicos, se predice una concentración mucho menor de hidrocarburo que la requerida para cumplir con la regulación ambiental de descarga de agua contaminada (en la Tabla 8 por “trazas”, se refiere a concentraciones menores a 1×10^{-6} ppm molar). No se reportan resultados en la Tabla 8 calculados con el modelo CTS usando el parámetro de interacción ajustado a la fase rica en hexano (CTS-2) puesto que la solubilidad de hidrocarburo en agua se subestima por varios órdenes y esta sección del proceso no tendría sentido, ya que el agua estaría en condiciones de agua tratada antes de entrar al separador.

Las figuras 20-23 muestran la comparación de las cargas térmicas de rehervidores y condensadores calculadas en las simulaciones con los cuatro modelos. Estos datos son de interés, pues con base a ellos se determinan los requerimientos de calentamiento y enfriamiento del sistema.

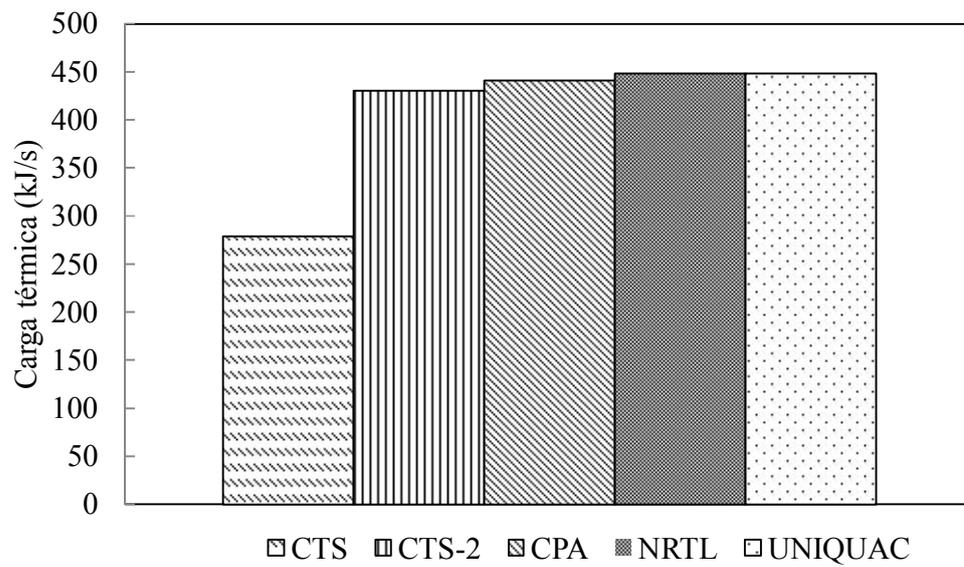


Figura 20. Carga térmica del rehervidor de la torre de secado de hidrocarburo T-01. Simulación de arrastre con vapor de la mezcla agua-hexano.

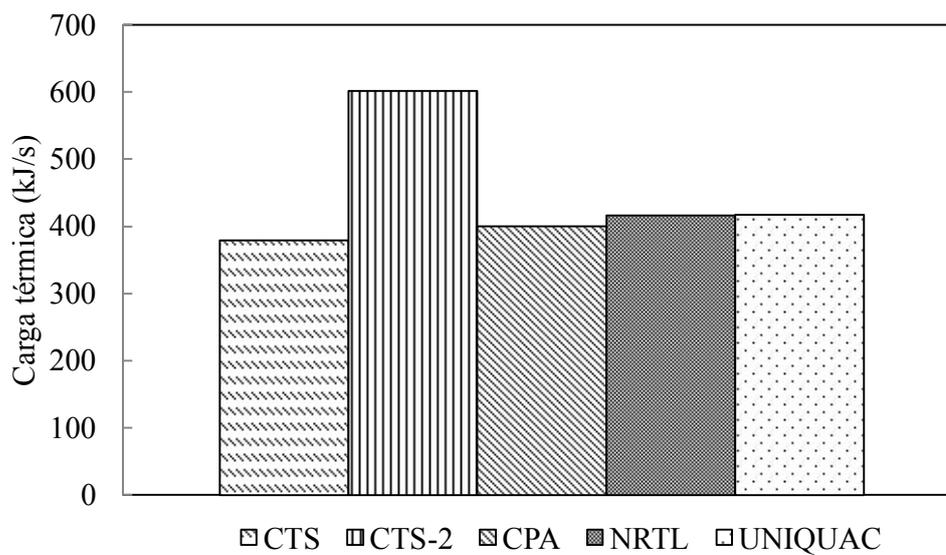


Figura 21. Carga térmica del rehervidor de la torre de depuración de agua residual T-02. Simulación de arrastre con vapor de la mezcla agua-hexano.

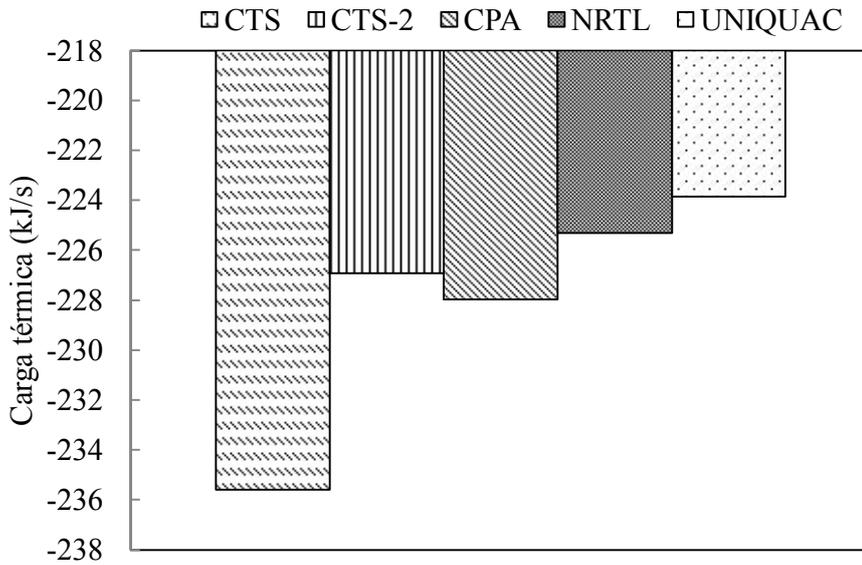


Figura 22. Carga térmica del condensador de la torre T-01. Simulación de arrastre por vapor de la mezcla agua-hexano.

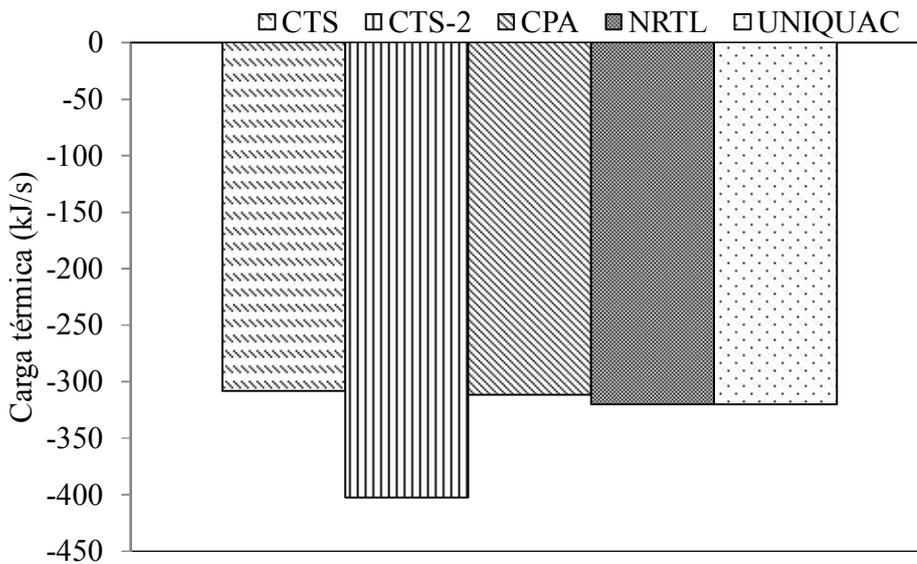


Figura 23. Carga térmica del condensador de la torre T-02. Simulación de arrastre con vapor de la mezcla agua-hexano.

Las cargas térmicas de los rehervidores son positivas y las de los condensadores son negativas por la convención que emplea Aspen respecto del ingreso (valor positivo) o salida (valor negativo) de energía del sistema.

La Figura 20, muestra que el modelo CTS predice menor carga térmica del rehervidor en las dos torres con el parámetro ajustado a la fase acuosa. Con el parámetro ajustado a la fase orgánica se obtiene un valor de carga térmica de la torre de depuración de agua 30% mayor con respecto de los otros modelos. Esto demuestra la importancia de los parámetros ajustados en las simulaciones. Con la ecuación CPA, se obtiene una carga térmica mayor a la obtenida con el modelo CTS y ligeramente menor a las calculadas con los modelos NRTL y UNIQUAC.

En cuanto a las cargas térmicas de condensación de las Figuras 22 y 23, se encontró similitud en los cálculos con los cuatro modelos termodinámicos, excepto cuando se simula con la ecuación CTS donde una sección del proceso no es bien descrita y se sobreestima el valor de la carga térmica de condensación.

De acuerdo con este análisis, se concluye que el modelo CTS calcula cargas térmicas menores en los rehervidores de las torres y que para simular todo el proceso, con la certeza de que se obtendrán valores adecuados de solubilidades mutuas agua-hidrocarburo, es necesario simular la planta por secciones. Esto implica un inconveniente menor respecto del modelo CPA, por ejemplo. Los modelos de solución NRTL y UNIQUAC mantienen en general la misma tendencia en todos los cálculos y predicen valores similares de las cargas térmicas de los rehervidores y condensadores

Posteriormente se analizaron las simulaciones realizadas alimentando una mezcla multicomponente de hidrocarburos/agua al mismo proceso descrito previamente.

Tabla 9. Resultados de la simulación del arrastre con vapor de la mezcla agua-pentano-hexano-heptano (separador por arrastre T-01)

Modelo	Flujo HC seco	x_{agua} en HC (ppm molar)	Temperatura (°C)		Recuperación HC (%)	Efectividad de arrastre (agua)
			Rehervidor	Condensador		
CTS	502.85	5660	64.2	45.43	95.56	53.36
CPA	500	Trazas	64.62	44.08	95.15	99.99
NRTL	499.99	Trazas	69.49	46.9	95.00	99.99
Uniquac	499.99	Trazas	70.59	47.7	95.06	99.99

Tabla 10. Resultados de la simulación del arrastre con vapor de la mezcla agua-pentano-hexano-heptano (separador por arrastre T-02)

Modelo	Flujo agua tratada	x HC en agua (ppm molar)	Temperatura (°C)		Recuperación agua (%)	Efectividad de arrastre (HC)
			Rehervidor	Condensador		
CTS	500	Trazas	99.52	43.11	95	99.99
CPA	493.07	Trazas	98.36	39.12	93.75	99.99
NRTL	499.99	Trazas	99.65	51.20	95.25	99.99
Uniquac	500	Trazas	99.65	46.19	95	99.99

En las Tablas 9 y 10 se resumen los cálculos de la simulación del proceso de separación de la mezcla de hidrocarburos con agua mediante arrastre por vapor. Para este caso, se alimenta la mezcla agua-pentano-hexano-heptano con una composición de 50% mol de agua, 10% mol de pentano, 20% mol de hexano y 20% mol de heptano. Nuevamente, se emplean los parámetros de interacción binaria ajustados a datos de solubilidad de hidrocarburo en agua con las ecuaciones CTS y CPA. Se encuentra similitud en los resultados con la ecuación CPA y los modelos NRTL y UNIQUAC. El modelo CTS sobreestima las solubilidades del agua en la mezcla de hidrocarburos, mostrando su bajo desempeño en la simulación de la sección de recuperación de hidrocarburo. La misma tendencia fue observada en la simulación del sistema binario agua-hexano. Por ello, es de esperar que si se emplean los parámetros ajustados a la fase rica en hidrocarburo en la simulación de esta sección del proceso, se obtendrán resultados similares entre el modelo CTS y los demás modelos. En la sección del proceso donde es depurada la corriente de agua contaminada, los cuatro modelos generan resultados muy similares de las condiciones de operación. Para comparar el desempeño de cada modelo, las Figuras 24-27 presentan las cargas térmicas de rehervidores y condensadores.

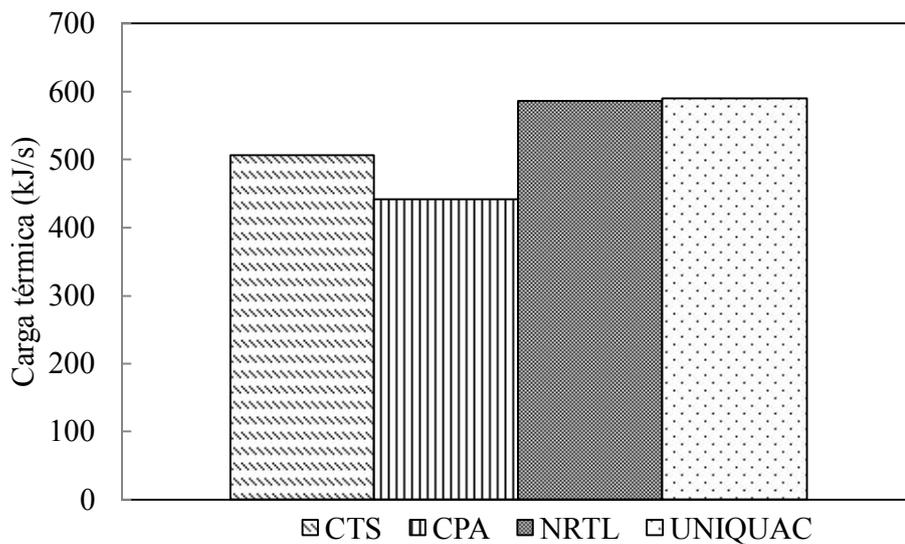


Figura 24. Carga térmica del rehervidor de la torre T-01. Simulación de arrastre con vapor de la mezcla agua-pentano-hexano-heptano.

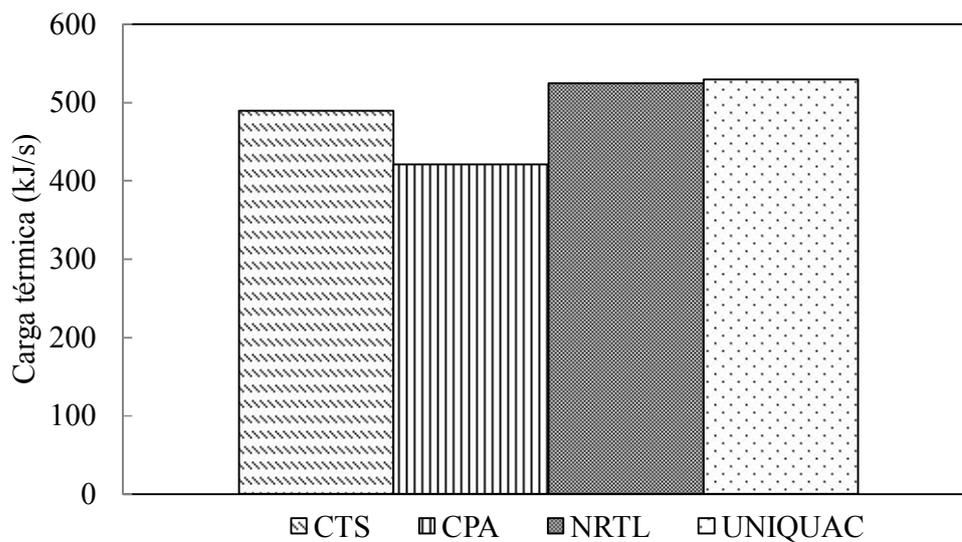


Figura 25. Carga térmica del rehervidor de la torre T-02. Simulación de arrastre con vapor de la mezcla agua-pentano-hexano-heptano.

Como se aprecia en la Figura 24, para la torre de secado de hidrocarburos los modelos de solución predicen cargas térmicas ligeramente mayores que las ecuaciones de estado. En el caso de la torre de purificación de agua contaminada, Figura 25, el modelo CPA produce un valor menor que los otros modelos. Estos resultados son similares cualitativamente al sistema binario agua-hexano. Cuantitativamente, las cargas térmicas de los rehervidores de

los separadores por arrastre de agua disuelta en hidrocarburo resultan mayores para la alimentación multicomponente, excepto para el modelo CPA, mismo mantiene cargas similares para ambas alimentaciones. En la torre de depuración de agua, las cargas térmicas son del mismo orden con los cuatro modelos, independientemente de la composición de la alimentación, dado que en la torre básicamente se evapora agua.

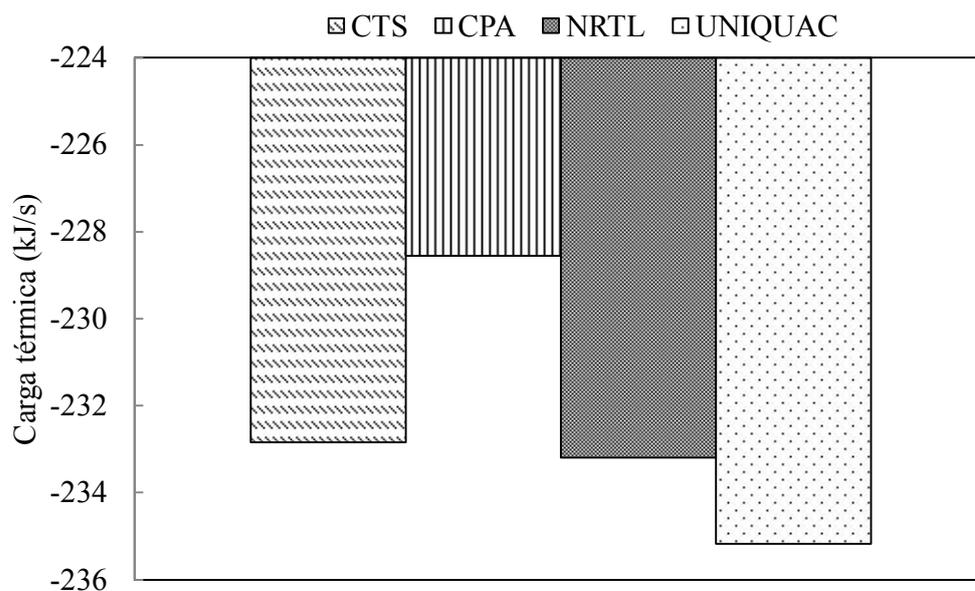


Figura 26. Carga térmica del condensador de la torre T-01. Simulación de arrastre con vapor de la mezcla agua-pentano-hexano-heptano.

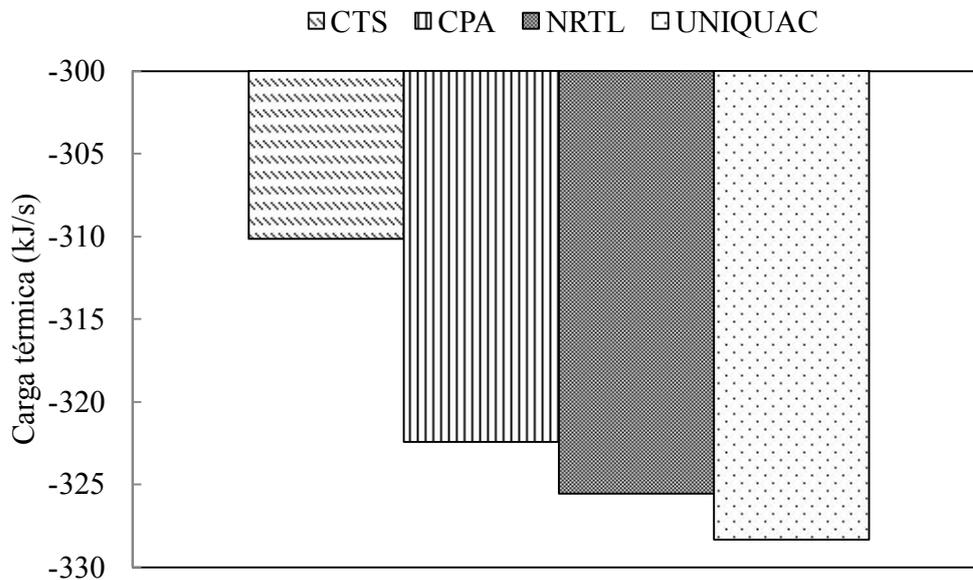


Figura 27. Carga térmica del condensador de la torre T-02. Simulación de arrastre con vapor de la mezcla agua-pentano-hexano-heptano.

Las cargas térmicas de condensación de la torre de secado de hidrocarburo son similares para todos los modelos. En la torre de depuración de agua residual, se observan cargas térmicas más elevadas en términos absolutos con los modelos de solución que con las ecuaciones de estado.

Hasta este punto, los resultados de las simulaciones son congruentes con los cálculos realizados con sistemas binarios y multicomponente agua-hidrocarburo; esto es, cargas térmicas mayores en términos absolutos con los modelos de solución y porcentajes de recuperación similares. Además, como parte del análisis, se realizó una última serie de simulaciones de separación de mezclas agua-hidrocarburo por arrastre por vapor incluyendo un alcano más volátil. Se simularon las mismas unidades ya descritas, esta vez alimentando una mezcla agua 50% mol, butano 10% mol, hexano 20% y heptano 20% mol. Los resultados ahora difieren cualitativa y cuantitativamente entre las ecuaciones de estado CTS y CPA y los modelos de solución NRTL y UNIQUAC, como se muestra en la Tabla 11.

Tabla 11. Resultados de la simulación del arrastre con vapor de la mezcla agua-butano-hexano-heptano (separador por arrastre T-01)

Modelo	Flujo HC seco	x_{agua} en HC (ppm molar)	Temperatura (°C)		Recuperación HC (%)	Efectividad de arrastre (agua)
			Rehervidor	Condensador		
CTS	507.31	14000	50.04	10.93	95.47	22.71
CPA	499.99	1.51E-5	42.84	4.78	95.09	99.99
NRTL	427.7	23000	58.57	52.9	89	59
UNIQUAC	507.3	14000	50.85	49	94	28.7

En la Tabla 11 se observa que ahora no sólo el modelo CTS sobreestima la solubilidad de agua en la mezcla de hidrocarburos, sino que también los modelos NRTL y UNIQUAC predicen que no se separará por completo el agua de la mezcla de hidrocarburos en la torre T-01. Esta simulación se llevó a cabo con los parámetros de interacción binaria para la ecuación CTS ajustados a la fase acuosa.

El modelo CPA es el único de los cuatro empleados en la simulación que calcula una fracción molar de agua en la corriente de fondos del separador por arrastre menor a las especificaciones de una mezcla de hidrocarburos deshidratada. Otra característica relevante encontrada en esta serie de simulaciones, es que al condensar el destilado, los modelos de solución no predicen la coexistencia de dos fases líquidas en equilibrio, característica central de estos procesos, mientras que los modelos CTS y CPA sí predicen separación de fases. Esto permite realizar la simulación completa del esquema utilizado, es complicado establecer qué modelo está simulando adecuadamente el proceso. Sin embargo, es probable que sí exista esta separación de fases y los modelos NRTL y UNIQUAC no la describen adecuadamente. Probablemente, los parámetros que utiliza Aspen para describir la mezcla agua-butano no son adecuados para el ELL. En la Tabla 12 se muestran los resultados de la sección de purificación de agua contaminada.

Tabla 12. Resultados de la simulación del arrastre con vapor de la mezcla agua-butano-hexano-heptano (separador por arrastre T-02)

Modelo	Flujo agua tratada	x HC en agua (ppm molar)	Temperatura (°C)		Recuperación agua (%)	Efectividad de arrastre (HC)
			Rehervidor	Condensador		
CTS	490.5	Trazas	99.52	51.7	96	99.99
CPA	500	Trazas	98.36	1.44	95	99.99
NRTL	526.4	10000	77.59	50	98	39.49
UNIQUAC	492.7	60000	86.21	67	97	80.6

En la simulación de la sección de purificación de agua contaminada se encontró que la efectividad del arrastre para el butano es pobre si se calcula con los modelos NRTL y UNIQUAC. Esto significa que el butano no se separa a lo largo de la columna. Por el contrario, los modelos CTS y CPA predicen la separación deseada en estas unidades. Al igual que en la torre T-01, al condensar el destilado obtenido en la torre T-02 no ocurre la separación de dos fases líquidas esperadas con los modelos de solución NRTL y UNIQUAC. De nuevo, esto se atribuye a los parámetros que dispone Aspen para la mezcla agua-butano. Por las razones ya descritas, se optó por comparar solamente las ecuaciones CTS y CPA en cuanto a cargas térmicas, ya que en esencia no es el mismo proceso el que se simuló con los modelos de solución y las ecuaciones de estado para estas condiciones en la alimentación.

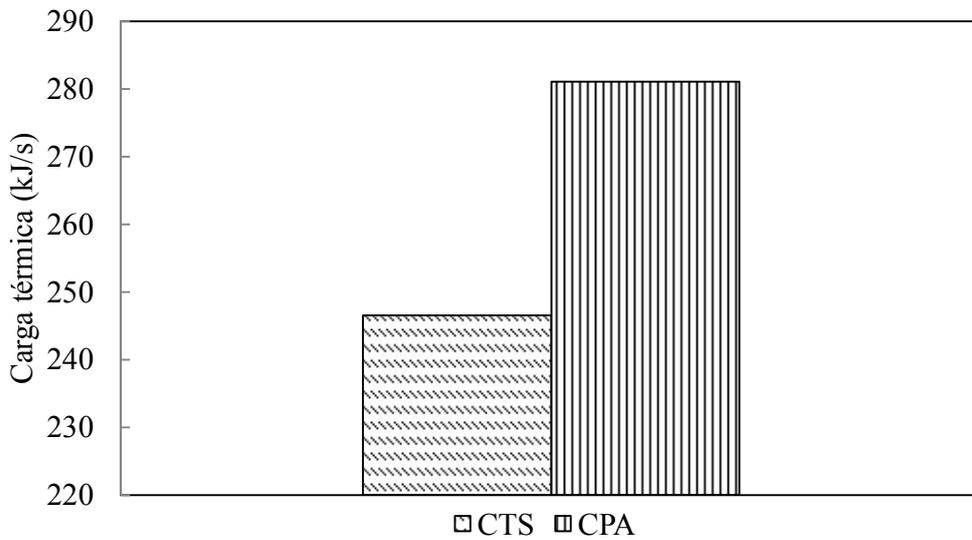


Figura 28. Carga térmica del rehervidor de la torre T-01. Simulación de arrastre con vapor de la mezcla agua-butano-hexano-heptano.

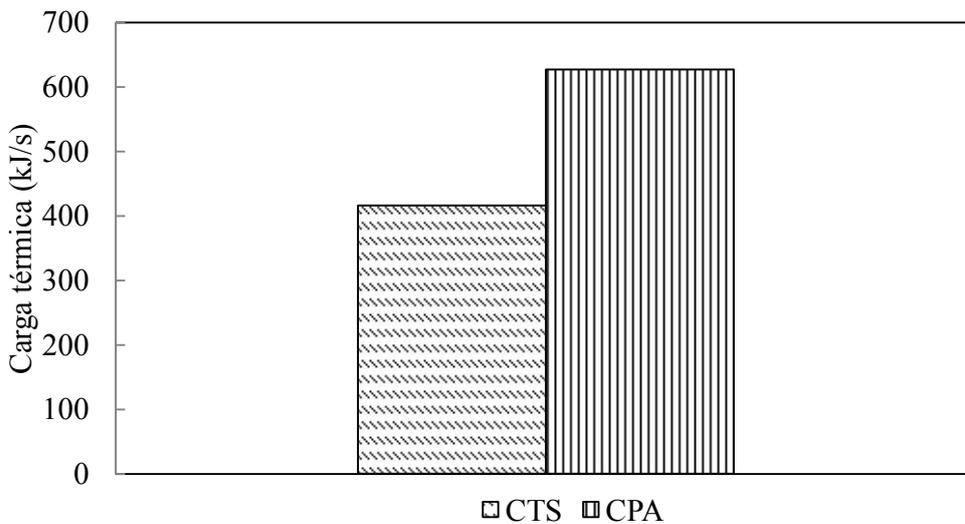


Figura 29. Carga térmica del rehervidor de la torre T-02. Simulación de arrastre con vapor de la mezcla agua-butano-hexano-heptano.

Los valores de cargas térmicas de rehervidores son mayores en 13% y 34% para la torre de secado de hidrocarburos y para la torre de depuración de agua con los modelos CTS y CPA respectivamente. Las diferencias se deben a que la temperatura del condensador total calculada con la ecuación CPA es menor. Esto significa que el flujo recirculado a la torre se

encuentre más frío, y por ello demanda mayor calor del rehervidor. Con respecto a las cargas térmicas de condensación se obtienen valores muy similares a los valores presentados en las Figuras 28 y 29.

Finalmente, esta corrida de simulaciones del proceso arrastre por vapor se analizó mediante la herramienta de Aspen “*Sensitivity*”. En este caso se manipuló la relación D/F (destilado/alimentación) de 0.0 a 0.5 en la columna T-01, verificando la concentración del agua en la corriente de fondos. Los resultados se muestran la Figura 30. También se determinó la carga térmica necesaria para alcanzar la depuración deseada del hidrocarburo con el modelo CTS utilizando el parámetro de interacción binaria ajustado a solubilidades de hidrocarburos en agua.

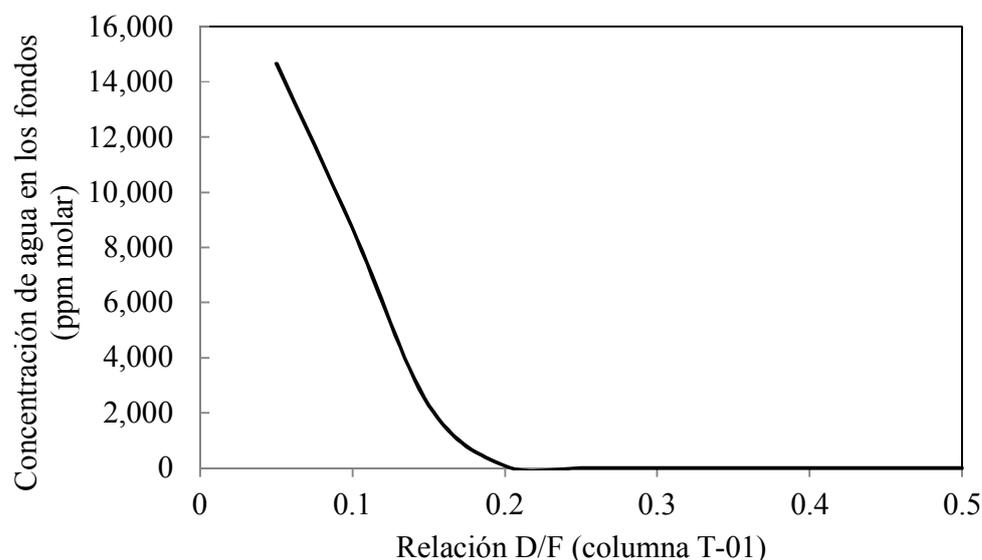


Figura 30. Relación destilado/alimentación (D/F) de la torre de secado de hidrocarburos T-01 en función de la concentración de agua en la corriente de fondos. Este análisis de sensibilidad corresponde al modelo CTS.

En la Figura 30 se aprecia que para valores de la relación D/F menores a 0.2, la fracción mol de agua en la corriente de fondos es mucho mayor al valor requerido para una mezcla de hidrocarburos deshidratada. Para lograr que la corriente de hidrocarburos se deshidrate hasta concentraciones de agua en ppm molar menores a 1×10^{-6} en la corriente de fondos de la columna T-01 es necesario vaporizar al menos 45% del flujo de alimentación. Esto repercute directamente en los requerimientos de calor en el rehervidor. Para una relación

D/F de 0.05 la carga térmica del rehervidor es de 272 kJ/s aproximadamente, y se obtiene una concentración de agua en la corriente de fondos de 14000 ppm molar. Una relación de 0.45 resulta en una carga térmica de rehervidor de 2428 kJ/s, alcanzando una concentración de agua en los fondos de 5.2×10^{-4} ppm molar.

5.3.3. Proceso de deshidratación de hidrocarburos

Se simuló la unidad de secado de hidrocarburos ligeros propuesta en la patente US 4406774 descrita en el Capítulo 3 y esquematizada en la Figura 10 con la ecuación de estado CTS. En la patente reportan un ejemplo en el cual ingresan al proceso 50803 kg/h de una corriente de LPG (gas licuado de petróleo, mezcla de propano y butano con otros hidrocarburos livianos) con un contenido de agua de 2.5 % en peso. La información de la patente es limitada. Por ejemplo, no se informa la composición exacta de los hidrocarburos que contiene la mezcla alimentada. Aunque de acuerdo a la patente, ejemplos de hidrocarburos ligeros son las mezclas LPG que consisten de propano o butano o mezclas de propano y butano en diferentes proporciones con contenidos típicamente menor al 10% de otros hidrocarburos e impurezas [4]. De acuerdo a la descripción previa, se propuso que la mezcla alimentada al sistema sea 55% en peso de propano, 35% butano, 7.5% etano y 2.5% agua. El ejemplo indica que la mezcla debe enfriarse a -50°C antes de enviar el hidrocarburo deshidratado a almacenamiento. Se fijó la concentración de metanol en la línea de recirculación (ver Figura 10), en 70% en peso, asegurando así que la mezcla esté al menos 15°C por encima de su punto de congelamiento, cómo lo muestra la Figura 7 del Capítulo 2. En la Tabla 13 se muestra la comparación de los datos reportados en la patente (Pat) con los datos generados en la simulación (Sim). Las corrientes L-1 a L-4 están a 30°C , L-8 a L-10 a -50°C y L-5 y L-12 a 20°C ; todas a 20 bar. Es importante mencionar que en la patente sólo se reportan los resultados de las corrientes principales del proceso.

Tabla 13. Comparación de los datos proporcionados (Pat) en la patente US 4406774 con los resultados de la simulación en Aspen (Sim) del proceso de deshidratación de una mezcla de LPG que se deshidrata y enfría a -50°C

Corriente	Flujo (kg/h)		% p/p HC		% p/p metanol		% p/p agua	
	Pat	Sim	Pat	Sim	Pat	Sim	Pat	Sim
L-1	50803	50803	97.5	97.5	0	0	2.5	2.5
L-3	1234	1104	Trazas	0.0962	0	0	100	99.9
L-4	49569	49699	99.927	99.67	0	0	0.073	0.337
L-5	485.3	485.3	0	0	62	62	38	38
L-8	50731	49952	100	99.95	Trazas	0.045	Trazas	0.0094
L-9	522	1371	Trazas	0.76	60	61.17	40	38.07
L-10	60	835	Trazas	0.76	60	61.17	40	38.07
L-12	24	203	0	0	100	100	0	0

Las características de la corriente L-1 son idénticas pues corresponden a la alimentación principal de proceso. Ahora, de acuerdo al ejemplo, esta corriente debe separarse en una corriente acuosa (L-3) que contiene trazas de hidrocarburos. Sin embargo, en la simulación se calcula un fracción peso de hidrocarburos de 0.09%; es decir, la simulación indica que la corriente L-3 representa un subproducto que debe tratarse antes de su descarga o reúso; por ejemplo, mediante una operación de arrastre por vapor. Por otro lado, se reporta que la corriente L-4 contiene una fracción de agua de 0.073% en peso, mientras que la simulación predice 0.34%. La desviación es atribuida a la diferencia en composición de alimentación del ejemplo. La corriente L-4 es mezclada en M-1 con una solución acuosa de metanol (corriente L-5) compuesta de 62% en peso de metanol y el resto de agua. De acuerdo a la patente, esta corriente no es permanente sino que sólo es útil al arrancar el proceso.

Después del mezclado con la solución de metanol, la mezcla es enviada al enfriador I-1 donde se enfría hasta -50°C y, posteriormente, es separada en dos fases en el decantador S-2. La corriente rica en hidrocarburo (L-8) debe estar prácticamente libre de agua, según el ejemplo. En la simulación, sin embargo, se obtiene 0.0094% en peso de agua (240 ppm molar). Esto indica, de acuerdo a la simulación, que no se obtiene una corriente de hidrocarburo completamente deshidratada, sobre todo si se compara esta mezcla tratada mediante arrastre por vapor, donde de acuerdo a resultados de la sección previa, se obtienen mejores rendimientos. En cuanto al flujo de la corriente L-8, los resultados de la simulación y los valores reportados no difieren demasiado. La otra fase obtenida en el decantador S-2,

corriente L-9, contiene metanol 60% en peso (61% en la simulación), agua 40% en peso (38% en la simulación) y trazas de hidrocarburo en el caso del ejemplo y 0.76% en peso en la simulación. Por su parte, los flujos presentan diferencias apreciables: en el ejemplo se obtienen 522 kg/h y en la simulación 1371 kg/h. Esto se explica por el hecho de que en la simulación no se elimina el flujo de la corriente L-5 como si se hace en el ejemplo. De ésta forma, el flujo de la corriente L-11 es prácticamente la suma del flujo de la corriente L-5 más el flujo acumulado en la recirculación.

Posteriormente, la corriente L-9 se envía al divisor de corrientes D-1 que funciona como el dispositivo de purga sugerida por la patente. En las simulaciones de este trabajo, se utilizó este divisor como medio para controlar el flujo que se recircula, evitando la acumulación en el proceso. Se fijó el flujo recirculado en 550 ± 50 kg/h, variando el flujo de la purga, esto es, el flujo de la corriente L-10. Es de esperarse que los flujos del ejemplo y el simulado para esta corriente sean muy distintos por este hecho. No obstante, este no es un flujo que afecte drásticamente los objetivos del proceso.

En seguida, la corriente L-11 es mezclada con la corriente L-12 en el mezclador M-2. La corriente L-12 es metanol puro y es usado para reestablecer la concentración de metanol en el proceso. Esto tiene dos funciones: prevenir el potencial de congelamiento de la solución acuosa manejada en el proceso y permitir la separación del agua disuelta en el hidrocarburo. Lo anterior se simula fijando la concentración de metanol de la corriente de salida L-17 del mezclador M-2 en 0.7 ± 0.05 en fracción masa, variando el flujo de la corriente L-12.

Debido a todas las suposiciones realizadas en la simulación de la deshidratación de hidrocarburos, es de esperarse que no se obtengan exactamente los mismos resultados del ejemplo reportado. Se puede decir, sin embargo, que el proceso se puede reproducir adecuadamente simulando con el modelo CTS. Este modelo predice la separación de dos fases líquidas a las condiciones reportadas, parte crucial del proceso. Por otro lado, es probable que las concentraciones tanto de agua como de metanol en la fase hidrocarburo y viceversa, no sean precisas. Los parámetros de interacción binaria ajustados con la ecuación de estado CTS para realizar la simulación, se obtuvieron a partir de datos experimentales a condiciones muy distintas de aquellas a las que se lleva a cabo el proceso. Sin embargo,

como se mencionó anteriormente, cualitativamente la simulación realizada es congruente y adecuada.

Uno de los objetivos de este trabajo consistió en comparar el desempeño de distintos modelos termodinámicos en la simulación de un mismo proceso. Con este fin, es importante mencionar que el proceso de deshidratación de hidrocarburos analizado en esta sección, se simuló con los modelos de solución NRTL y UNIQUAC y las ecuaciones de estado Peng-Robinson y SRK con distintas reglas de mezclado. Ninguno de los modelos anteriores predicen la formación de dos fases líquidas reportadas en la patente a las condiciones dadas. Entre los diversos modelos probados en la simulación de este proceso el que sí predice las dos fases líquidas es la ecuación de estado de Schwartzentruber-Renon [38] (nombrada SR-Polar en Aspen Plus). El inconveniente de esta ecuación es que necesita tres parámetros de interacción binaria dependientes de la temperatura. Para muchos pares de componentes, los parámetros aún no están disponibles en la base de datos de Aspen.

6. Conclusiones y Recomendaciones.

1) En cuanto a la correlación de los parámetros de interacción binaria de mezclas agua-alcanos con las EoS CTS y CPA:

- Los parámetros de interacción binaria correlacionados con datos experimentales de ELL para las mezclas agua-pentano, agua-hexano y agua-heptano, son mayores para el modelo CTS con respecto a los del modelo CPA en términos absolutos. Esto indica mayor corrección a la regla de combinación del promedio geométrico a_{ij} con el modelo CTS. Las desviaciones en las concentraciones son similares con ambos modelos. Se obtiene una AAD% de alrededor de 68% para la solubilidad de alcanos en agua con la ec. CTS y de 63% con el modelo CPA. En la fase orgánica los resultados son más satisfactorios, ya que se obtienen desviaciones del orden de 3 a 15% con ambas ecuaciones para el sistema agua-hexano y agua heptano, respectivamente.
- Comparando la correlación de solubilidades mutuas agua-alcanos entre las ecuaciones CTS y CPA y los modelos de solución NRTL y UNIQUAC, se observaron en general, menores desviaciones con las ecuaciones de estado. Los modelos de energía de Gibbs de exceso mostraron una mejor descripción sólo para el sistema agua-pentano en la fase acuosa. Las desviaciones en la concentración del alcano en el agua fueron de 32% con el modelo NRTL y 39% con el modelo UNIQUAC.
- Se constató que con un solo parámetro de interacción binaria no se obtienen representaciones precisas de las solubilidades mutuas agua-alcanos. Es por esto que se eligió el parámetro ajustado a la fase acuosa para describir ambas fases, ya que se observó un error global menor en la correlación de datos experimentales.
- Con el parámetro de interacción ajustado a la fase acuosa, la ecuación CPA subestima ligeramente la solubilidad de agua en alcanos mientras que el modelo CTS sobreestima demasiado la solubilidad. Por esto, la ecuación CPA muestra un mejor desempeño con un solo parámetro para describir ambas fases. Por ejemplo, para la mezcla agua-heptano, se obtiene una desviación de 34% en el cálculo de la

solubilidad de agua en heptano con el parámetro ajustado a la fase acuosa con el modelo CPA mientras que con la ec. CTS, la desviación es mayor en varios órdenes de magnitud. Este comportamiento es atribuido a que el modelo TSAM no capta de forma adecuada las interacciones moleculares responsables del efecto hidrofóbico.

- La correlación de datos experimentales de ELV se realizó para metano, etano, propano y butano en agua sólo con el modelo CTS. En este caso, se observó que la predicción de la solubilidad de los alcanos en el agua es muy sensible al valor del parámetro de interacción binaria. Por ello, es recomendable el ajuste del parámetro de interacción como función de la temperatura para describir el comportamiento de fases de estos sistemas.

2) En cuanto al cálculo de entalpías:

- De la comparación de la entalpía residual calculada con las ecuaciones CTS y CPA y los modelos de solución NRTL y UNIQUAC, se encontró que la magnitud de esta propiedad es similar con los cuatro modelos termodinámicos. Estos resultados indican que la contribución energética del término de asociación entre las ecuaciones CPA y CTS, modelos diseñados para describir la asociación por puentes de hidrógeno, es equivalente. Este hecho se constató también al comparar la entalpía de vaporización de agua pura con el dato reportado en el NIST, encontrando resultados muy similares.

3) En cuanto a la simulación del proceso de separación de mezclas agua-alcanos mediante arrastre con vapor:

- La ecuación CPA y los modelos NRTL y UNIQUAC son adecuados para simular el proceso de separación completo (en ausencia de hidrocarburos más ligeros que pentano). Con un sólo conjunto de parámetros, estos modelos reproducen los resultados esperados de separación de la mezcla agua-hidrocarburos. La ecuación CTS requiere de parámetros de interacción binaria ajustados a cada una de las fases. Con uno sólo no es posible simular ambas secciones de la planta. Lo anterior constituye una ligera desventaja de este modelo porque el proceso tendría que simularse por partes.

- El porcentaje de recuperación de hidrocarburo deshidratado fue de 95% aproximadamente y la efectividad de arrastre de agua de 99.9% para la ecuación CPA y los modelos NRTL y UNIQUAC. Con el modelo CTS se obtienen menor recuperación debido a lo descrito en el punto previo.
- En cuanto a la recuperación de agua purificada, los cuatro modelos predicen la recuperación del 95% de la alimentación. La efectividad de arrastre fue prácticamente 100% con todos los modelos; esto es, el agua tratada presentó trazas de alcanos.
- En esta serie de simulaciones, se observó que los modelos NRTL y UNIQUAC no predicen la formación de dos fases líquidas (equilibrio de fases más importante en este proceso) cuando se incluye en la alimentación un alcano como el butano, o un alcano más ligero. Este comportamiento se observa incluso cuando la mezcla contiene un alto porcentaje de pentano, hexano y heptano, compuestos con los cuales se tiene la certeza de la formación de las dos fases líquidas necesarias para la operación de los separadores por arrastre con vapor. Esto representa una ventaja de las ecuaciones de estado estudiadas sobre los modelos de solución tal como están disponibles en Aspen.
- En cuanto a las cargas térmicas de los rehervidores en la torre de deshidratación de hidrocarburo los modelos de solución NRTL y UNIQUAC proucen valores 5% mayores en comparación con las ecuaciones CTS y CPA. Esto implica que con los modelos de solución, las simulaciones indican un requerimiento de 95 kJ adicionales de calor en el rehervidor por cada kmol de mezcla alimentada al proceso. Las cargas térmicas de condensación oscilan entre -1160 kJ/kmol y -1190 kJ/kmol con los cuatro modelos. La ecuación CTS no mantiene una tendencia clara en cuanto a la magnitud de la carga térmica de este equipo, a diferencia de la ec. CPA que mantiene resultados más homogéneos cuando se modifica la composición de la alimentación.
- Respecto de las cargas térmicas de la torre de depuración de agua contaminada, se encontró que los modelos de solución predicen mayores requerimientos de

calentamiento y enfriamiento que las ecuaciones CTS y CPA. En el rehedidor se necesitan alrededor de 180 kJ extra de energía por cada kmol de mezcla alimentado cuando se simula el proceso con los modelos de solución. En el condensador se estimó que los requerimientos de enfriamiento se incrementan 36 kJ/kmol de mezcla. Los resultados de las cargas térmicas son comparables entre las ecuaciones CTS y CPA para la unidad de depuración de agua residual.

- De acuerdo a los resultados previos, se concluye que las ecuaciones CPA y CTS son modelos viables para simular unidades que procesan mezclas de agua e hidrocarburos. Se encontró que la ecuación CPA presenta mejor desempeño que la ecuación CTS y los modelos de solución en la descripción de estos sistemas, ya que funciona mejor con un sólo parámetro de interacción binaria al describir con mayor exactitud las solubilidades mutuas agua-alcanos y por tanto reproduce resultados más confiables de las condiciones de operación del proceso simulado.

4) La sección final de este trabajo consistió en reproducir mediante una simulación en Aspen con la ecuación CTS el proceso reportado en la patente 4406774. El proceso consiste en la deshidratación y enfriamiento simultáneo de una mezcla de gas licuado de petróleo (LPG) utilizando metanol como agente desecante. Las conclusiones correspondientes a este análisis son:

- La ecuación de estado CTS resultó adecuada en la descripción del comportamiento de fases descrito en la patente; esto es, predice el ELL de hidrocarburos ligeros con soluciones acuosas de metanol a temperaturas por debajo de 0°C y 20 bar de presión. Otros modelos disponibles en Aspen para mezclas fuertemente no ideales, tales como los modelos de solución o ecuaciones de estado como Peng-Robinson y SRK con distintas reglas de mezclado, fueron incapaces de reproducir el equilibrio de fases reportado.
- En cuanto a la exactitud de los valores generados en la simulación cuando se comparan con los reportados en la patente, no se observan diferencias mayores al 10% en los flujos principales del proceso. En relación a las composiciones, se obtienen mayores desviaciones; por ejemplo, reportan que la corriente de

hidrocarburo deshidratado contiene trazas de agua, mientras en la simulación se calcula 94 ppm masa de agua.

- Las diferencias observadas se atribuyen a dos principales razones: (i) en la patente no se reportan la composición exacta de la mezcla de hidrocarburos y (ii) los parámetros de interacción binaria ajustados con la ecuación CTS para el sistema agua-metanol y agua-hidrocarburos, se correlacionaron con datos experimentales reportados a condiciones de temperatura y presión muy distintas a las que se lleva a cabo este proceso.

Recomendaciones

- Investigar e incluir reglas de mezclado más sofisticadas para las ecuaciones de estado CTS y CPA en el simulador Aspen Plus®, con la finalidad de describir con mayor exactitud la solubilidad de las mezclas agua-alcanos.
- Realizar simulaciones de procesos de interés industrial que incluyan compuestos más complejos, como hidrocarburos aromáticos, aminas y glicoles, entre otros, con ambas ecuaciones de estado.
- Se sugiere codificar la ecuación CPA para modelar sistemas multicomponente donde se presente asociación cruzada, como, por ejemplo, mezclas agua-alcoholes.

Apéndice A. Resultados del cálculo de los equilibrios líquido-líquido y líquido-vapor

En este Apéndice se incluyen las figuras correspondientes a las regresiones de equilibrio líquido-líquido para las mezclas binarias agua-pentano y agua-heptano con las ecuaciones CTS y CPA y con los modelos de solución NRTL y UNIQUAC, así como las figuras generadas en los cálculos de equilibrio líquido-vapor para los pares agua-metano, agua-etano y agua-butano con la ecuación CTS.

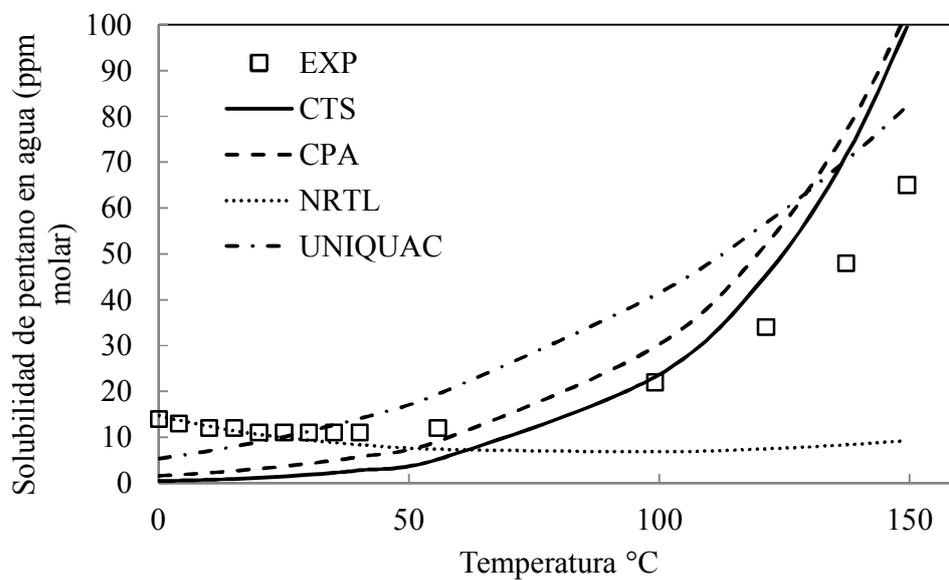


Figura A-1. Solubilidad de pentano en agua en función de la temperatura. Los datos experimentales se tomaron de la referencia [35].

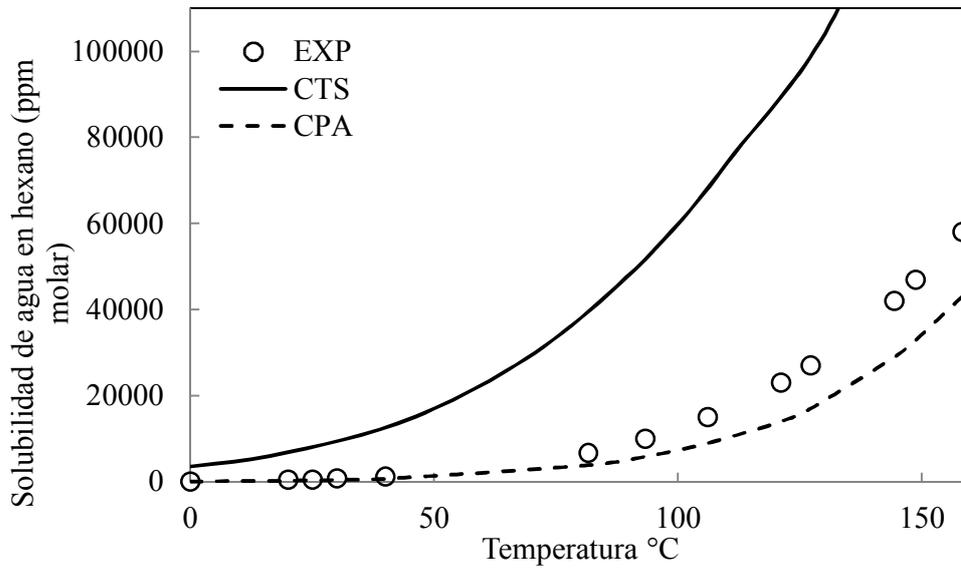


Figure A-2. Solubilidad de agua en hexano en función de la temperatura. Los cálculos se realizaron con el parámetro de interacción binaria ajustado a la fase acuosa. Los datos experimentales son de la referencia [35].

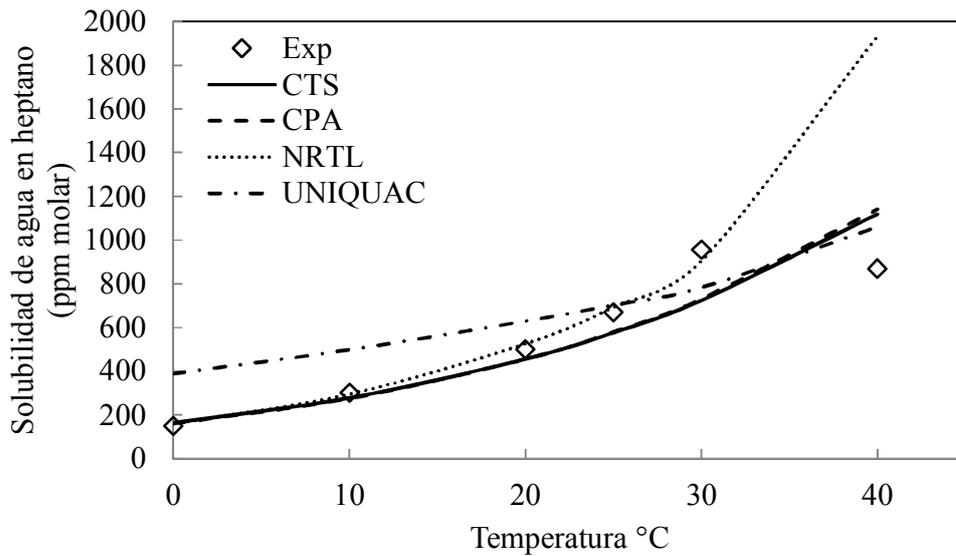


Figure A-3. Solubilidad de agua en heptano en función de la temperatura. Los datos experimentales son de la referencia [35].

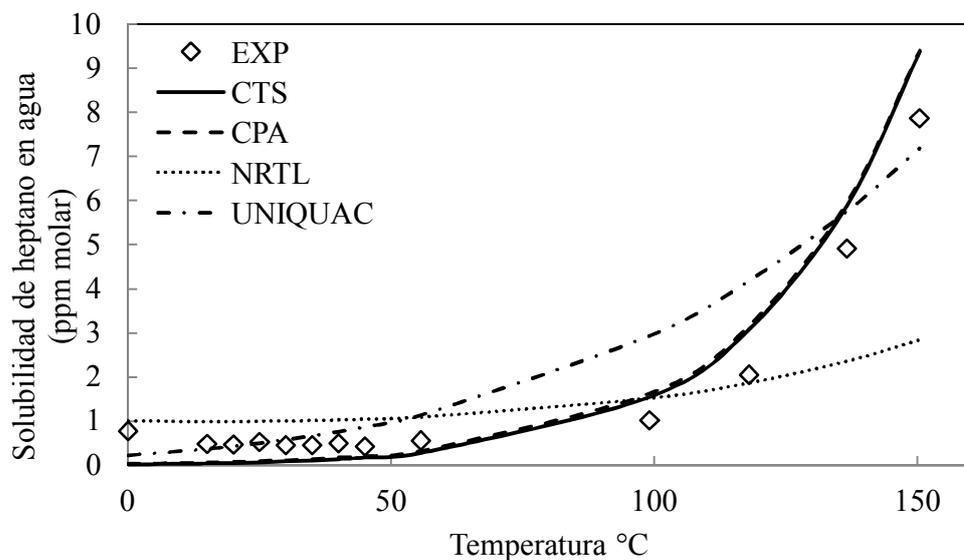


Figura A-4. Solubilidad de heptano en agua en función de la temperatura. Los datos experimentales se tomaron de la referencia [35].

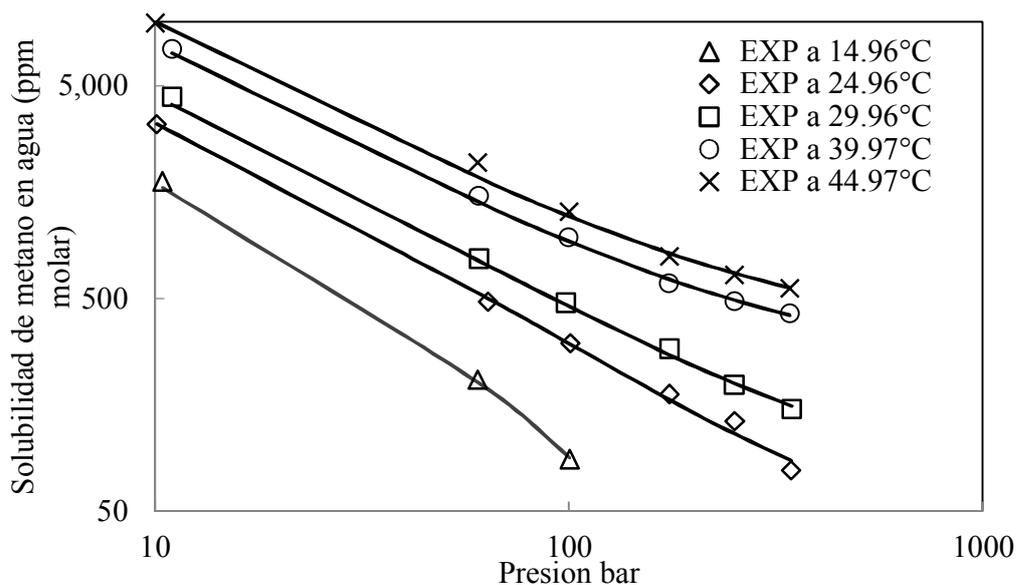


Figura A-5. Solubilidad de metano en agua calculada con la ecuación CTS en función de la temperatura. Los datos experimentales se tomaron de la referencia [39]. Parámetros de interacción binaria ajustados para cada curva. Escala logarítmica en el eje de las abscisas.

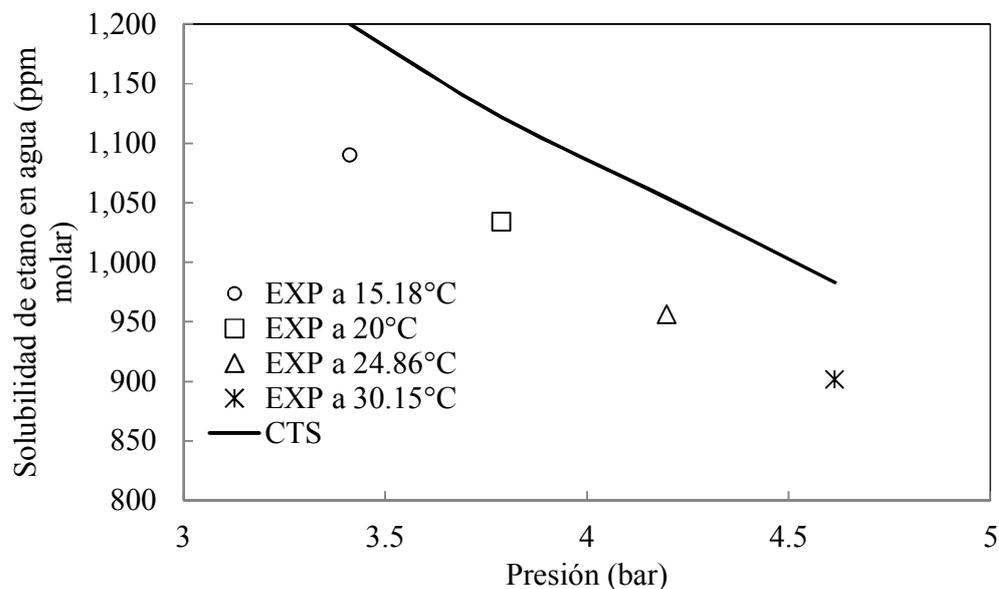


Figura A-6. Solubilidad de etano en agua a diferentes temperaturas y presiones con la ecuación CTS. Los datos experimentales se tomaron de la referencia [40].

$$k_{ij}(T) = 0.0016(T / ^\circ\text{C}) - 0.2388.$$

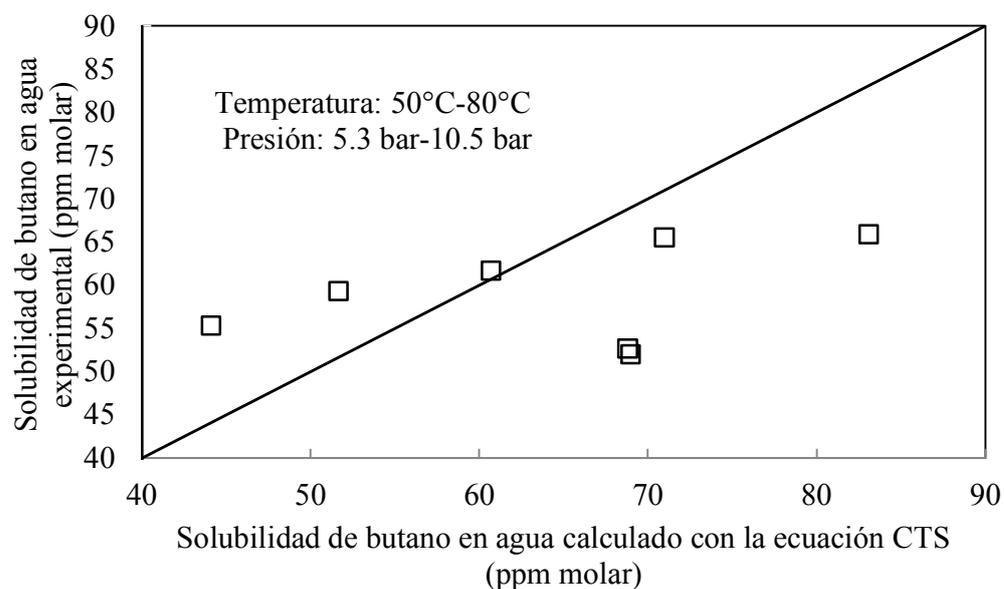


Figura A-7. Solubilidad de butano en agua a diferentes temperaturas y presiones con la ecuación CTS. Los datos experimentales se tomaron de la referencia [40].

$$k_{ij}(T) = 0.0005(T / ^\circ\text{C}) - 0.2082.$$

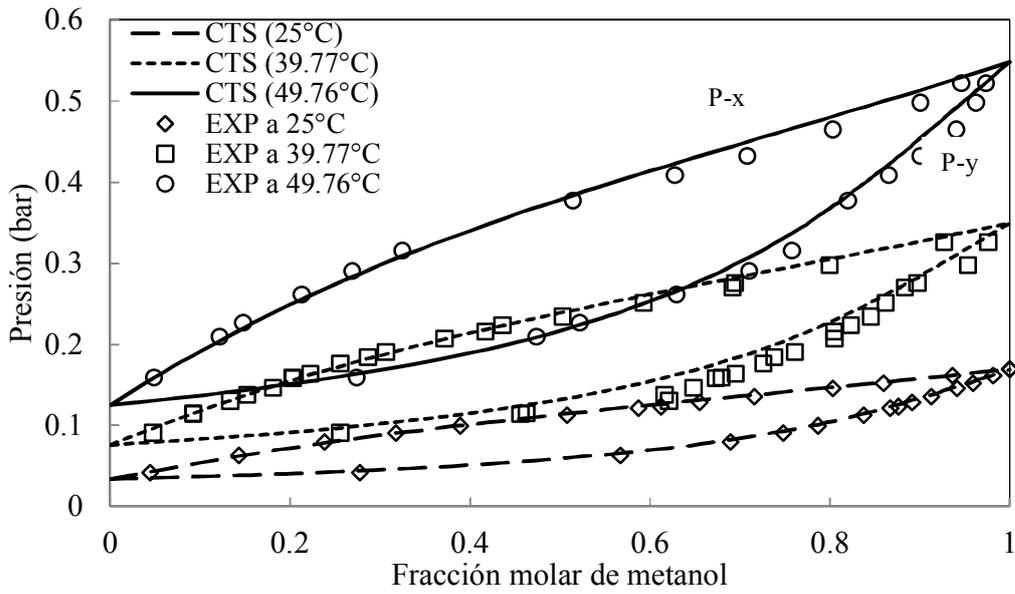


Figura A-8. Cálculos de presiones de burbuja y rocío con la EoS CTS para el sistema metanol-agua a diferentes temperaturas ($k_{ij} = -0.181$). Los datos experimentales provienen de la referencia [41].

Apéndice B. Código Fortran de las ecuaciones de estado CTS y CPA

- Código Fortran enlazado al simulador de procesos Aspen Plus® para la ecuación CTS.

C Subrutina Ecuación de estado - Ecuación CTS

C

```
      SUBROUTINE ESU ( T, P, Z, N, IDX, IRW, IIW, KVL, KPHI,
1             KH, KS, KG, KV, NDS, KDIAG, PHIMX,
2             DHMX, DSMX, DGMX, VMX, DPHIMX, DDHMX,
3             DDSMX, DDGMX, DVMX, KER, KOP)
```

Implicit None

C Declaración de Argumentos

```
      real*8    T, p, z(n)
      integer   n, idx(2), irw, iiw
      integer   kvl, kphi, kh, ks, kg, kv
      integer   nds, kdiag
      real*8    phimx(n), dhmx, dsmx, dgmx
      real*8    vmx, dphimx(n), ddhmx, ddsmx
      real*8    ddgmx, dvmx
      integer   ker, kop(10)
```

#include "ppexec_user.cmn"

C

#include "pputl_ppglob.cmn"

#include "dms_maxwrt.cmn"

C

C Variables de acceso a las constantes y parámetros del ASPEN

#include "dms_ppwork.cmn"

#include "dms_ipwork.cmn"

#include "dms_plex.cmn"

#include "dms_ncomp.cmn"

```
      real*8    B(1)
      equivalence (B(1), IB(1))
      integer   DMS_IFCMNC
      integer   LTC, Lpc, Lw, Lkij, Lij
      integer   LESUA, Li, NEL
```

C Propiedades dos componentes puros temperatura crítica Tc, presión crítica pc y factor acéntrico w

```
      real*8    Tc(n), pc(n), w(n)
```

C Parámetros de interacción binaria kij

```
      real*8    kij(n,n)
```

C Parámetros a de la ecuación SRK

```
      real*8    alfas(n), aij(n,n), bij(n,n), amx, bmx
```

C Derivadas de los parámetros amx y bmx con respecto a n

```
      real*8    damx(n), dbmx(n)
```

C Temperaturas reducidas

```
      real*8    Tr(n)
```

C Constante de los gases

```
      REAL*8, PARAMETER:: R=8314.
```

C Compresibilidades y volúmenes molares

```
      complex*8 zeta(3)
```

```
      real*8    z1, z2, z3, z1, zv, zmx, v1, vv
```

C Potenciales químicos residuales SRK y de asociación

```
      real*8    musrk(n), muas(n)
```

C Parámetros adimensionales y sus derivadas

```

real*8 AA, BB, CC(n,n), Fi(n), FF(n)
real*8 dAA(n), dBb(n)
real*8 TdAAT, dFiT(n), dFFT(n), Has
C Coeficientes de la cúbica
real*8 bcub, ccub, dcub
C Parámetros CTS
real*8 a0(n), b0(n), c1(n), va(n,n), Ea(n,n), fmayer(n,n)
C Variables locales
integer i, j, k
real*8 daiiT(n), dalfai(n), damxT, daijT(n,n)
real*8 dfmayerT(n,n)
real*8 SxjCij, SxjCkj
real*8 fz
C Acesando a la base de datos del ASPEN
LTc = DMS_IFCMNC('TC')
Lpc = DMS_IFCMNC('PC')
Lw = DMS_IFCMNC('OMEGA')
do i = 1, n
    Tc(i) = B(LTc + idx(i))
    pc(i) = B(Lpc + idx(i))
    w(i) = B(Lw + idx(i))
enddo
C Acesando la forma del ASPEN+ de parámetros CTS de las sustancias puras
LESUA = DMS_IFCMNC('ESUA')
NEL = 5
do i = 1, n
    Li = LESUA + NEL * (idx(i) - 1)
    a0(i) = B(Li+1)
    b0(i) = B(Li+2)
    c1(i) = B(Li+3)
    Ea(i,i) = B(Li+4)
    va(i,i) = B(Li+5)
enddo
write(MAXWRT_MAXBUF, 1002) a0(1), b0(1), c1(1), va(1,1),Ea(1,1)
1002 format('ks = ',5E14.4)
CALL DMS_WRTRM(1)
C Acesando la forma del ASPEN+ de parámetros binarios ESUB
Lkij = DMS_IFCMNC('ESUB')
do i = 1, n
    do j =1, n
        Lij = Lkij + NCOMP_NCC * (idx(j) - 1) + (idx(i) - 1) + 1
        kij(i,j) = B(Lij)
    enddo
enddo
C Cálculo da los parámetros de la Ecuación CTS
C Temperaturas reducidas, funciones alfa de Soave
do i = 1, n
    Tr(i) = T / Tc(i)
    alfas(i) = (1. + c1(i) * (1.- Tr(i)**0.5))**2
    kij(i,i) = 0.
enddo
C Cálculo de los parámetros a y b de las sustancias puras
do i = 1, n
    aij(i,i) = a0(i) * alfas(i)
    bij(i,i) = b0(i)
    fmayer(i,i) = dexp(Ea(i,i)/T) - 1.
    dfmayerT(i,i) = -Ea(i,i)*dexp(Ea(i,i)/T)/T**2

```

```

enddo

C Cálculo de las derivadas de alfa y a con respecto a T
  do i = 1, n
    dalfai(i) = -(1.+ c1(i)*(1.-Tr(i)**0.5))*c1(i)/Tr(i)**0.5/Tc(i)
    daiiT(i)   = a0(i) * dalfai(i)
    daijT(i,i) = daiiT(i)
  enddo

C Reglas de combinación para a, b, vas, Eas, fmayer, da(i,j)/dT,
dfmayer/dT
  do i = 1, n - 1
    do j = i + 1, n
      aij(i,j)   = (1.- kij(i,j)) * (aij(i,i) * aij(j,j))**0.5
      daijT(i,j) = 0.5 * (1.- kij(i,j)) / (aij(i,i)*aij(j,j))**0.5
1      * (aij(i,i) * daiiT(j) + aij(j,j) * daiiT(i))
      daijT(j,i) = daijT(i,j)
      aij(j,i)   = aij(i,j)
      bij(i,j)   = (bij(i,i) + bij(j,j)) / 2.
      bij(j,i)   = bij(i,j)
      va(i,j)    = dmin1(va(i,i),va(j,j))
      va(j,i)    = va(i,j)
      Ea(i,j)    = 0.5*(Ea(i,i)+Ea(j,j))
      Ea(j,i)    = Ea(i,j)
      fmayer(i,j) = dexp(Ea(i,j)/T) - 1.
      fmayer(j,i) = fmayer(i,j)
      dfmayerT(i,j) = -Ea(i,j)*dexp(Ea(i,j)/T)/T**2
      dfmayerT(j,i) = dfmayerT(i,j)
    enddo
  enddo

C Cálculo de Fi y dFi
  do i = 1, n
    Fi(i) = 0.
    dFiT(i) = 0.
    do j = 1, n
      Fi(i) = Fi(i) + z(j)*va(i,j)*fmayer(i,j)
      dFiT(i) = dFiT(i) + z(j) * va(i,j) * dfmayerT(i,j)
    enddo
  enddo

C Reglas de Mezclado
  amx = 0.
  damxT = 0.
  bmx = 0.
  do i = 1, n
    bmx = bmx + z(i) * bij(i,i)
    do j = 1, n
      amx = amx + z(i) * z(j) * aij(i,j)
      damxT = damxT + z(i) * z(j) * daijT(i,j)
    enddo
  enddo

C Cálculo de las derivadas de n2a y nb con respecto a ni para el cálculo
de coeficientes de fugacidad
  do i = 1, n
    damx(i) = 0.
    dbmx(i) = bij(i,i)
    do j = 1, n
      damx(i) = damx(i) + 2.* z(j) * aij(i,j)
    enddo
  enddo

```

```

enddo

C Cálculo de los parámetros adimensionales
AA = p * amx / (R * T)**2
BB = p * bmx / R / T
TdAAT = p * T * damxT / (R * T)**2
do i = 1, n
  dAAAn(i) = p * damx(i) / (R * T)**2
  dBBn(i) = p * dbmx(i) / R / T
  FF(i) = p * Fi(i) / R / T
  dFFT(i) = p * dFiT(i) / R / T
  do j = 1, n
    CC(i,j) = p * va(i,j) * fmayer(i,j) / R / T
  enddo
enddo

C Solución de la cúbica para la fase vapor usando como estimado inicial
el volumen no específico
if(KVL.eq.1) then
  bcub = -1.
  ccub = - BB * (BB + 1.) + AA
  dcub = - AA * BB
  Call cubic(bcub,ccub,dcub,zeta)
  z1 = real(zeta(1))
  z2 = real(zeta(2))
  z3 = real(zeta(3))
  zv = dmax1(z1,z2,z3)
  Call CTS(N,Z,AA,BB,CC,zv,fz)
  vmx = zv * R * T / p
  zmx = zv
endif

C Solución de la cúbica para la fase líquida con estimado inicial v =
1.01*b
if(KVL.eq.2) then
  z1 = 1.01 * p * bmx / R / T
  Call CTS(N,Z,AA,BB,CC,z1,fz)
  vmx = z1 * R * T / p
  zmx = z1
endif

C write(MAXWRT_MAXBUF, 1002) kv1, kphi, KH, KS, KG, KV
C1002 format('ks = ',6I3)
C CALL DMS_WRTTRM(1)
C Cálculo de fugacidades
C Cálculo de los potenciales químicos residuales SRK
do i = 1, n
  musrk(i) = dBBn(i) / (zmx - BB) + dlog(zmx / (zmx - BB)) +
1 AA / BB * (dAAAn(i) / AA - dBBn(i) / BB) *
2 log(zmx / (zmx + BB))
3 - AA * dBBn(i) / BB / (zmx + BB)
enddo

C Cálculo de los potenciales químicos asociación
do i = 1, n
  SxjCij = 0.
  do j = 1, n
    SxjCij = SxjCij + z(j) * CC(i,j)
  enddo
  muas(i) = dlog(zmx/(zmx+SxjCij))
do k = 1, n

```

```

        SxjCkj = 0.
        do j = 1, n
            SxjCkj = SxjCkj + z(j) * CC(k,j)
        enddo
        muas(i) = muas(i) - z(k) * CC(k,i) / (zmx + SxjCkj)
    enddo
enddo
C cálculo de las fugacidades
do i = 1, n
    phimx(i) = musrk(i) + muas(i) - log(zmx)
enddo
C     if(n.gt.1) then
C     write(MAXWRT_MAXBUF, 1003) kv1, z(1), T, p, muas(1), muas(2)
C1003 format('mus = ', i4, 5E13.5)
C     CALL DMS_WRTRM(1)
C     endif

C entalpías, energía de Gibbs y entropías residuales
DHMX = 0.
DSMX = 0.
DGMX = 0.
Has = 0.
do i = 1, n
    Has = Has + z(i) * T * dFFT(i) / (zmx + FF(i))
enddo
do i = 1, n
    DGMX = DGMX + z(i) * phimx(i)
enddo
DGMX = DGMX * R * T
DHMX = (AA - TdAAT) / BB * log(zmx / (zmx + BB)) + (zmx - 1.) + Has
DHMX = DHMX * R * T
DSMX = (DHMX - DGMX) / T
C     write(MAXWRT_MAXBUF, 1000) kv1, DGMX, DHMX, DSMX
C1000 format('ks = ', I3, 4E15.5)
C     CALL DMS_WRTRM(1)
Return
end subroutine ESU

Subroutine CTS(N,Z,AA,BB,CC,z1,fz)
Implicit None
integer N
real*8 Z(N), AA, BB, CC(N,N), z1
integer i, j
Real*8 sumai, sumaj, dsumai
Real*8 dz, fz, dfz
dz = 1.
do while (dabs(dz).gt.1.E-12)
    sumai = 0.
    dsumai = 0.
    do i = 1, n
        sumaj = 0.
        do j = 1, n
            sumaj = sumaj + z(j) * CC(i,j)
        enddo
        sumai = sumai + z(i) * sumaj / (z1 + sumaj)
        dsumai = dsumai + z(i) * sumaj / (z1 + sumaj)**2
    enddo

```

```

    fz = z1/(z1-BB) - AA/(z1+BB) - sumai - z1
    dfz = 1./(z1-BB) - z1/(z1-BB)**2 + AA/(z1+BB)**2 + dsumai - 1.
    dz = fz / dfz
    z1 = z1 - dz
enddo
Return
end Subroutine CTS

Subroutine cubic(b,c,d,x)
Implicit none
real*8 b, c, d
complex*8 x(3)
real*8 p, q
real*8 R
real*8 Ac, Bc
complex*8 AA, BB, delta
complex*8 f
f = cmplx(0,3.0**0.5/2.)
p = (3.* c - b**2) / 3.
q = (27.* d - 9.* b * c + 2.* b**3) / 27.
R = (p / 3.)**3 + (q / 2.)**2
delta = csqrt(cmplx(R))
if (R.le.0.) then
    AA = (-cmplx(q/2.) + delta) ** (1./3.)
    BB = (-cmplx(q/2.) - delta) ** (1./3.)
else
    Ac = - q / 2. + csqrt(cmplx(R))
    Bc = - q / 2. - csqrt(cmplx(R))
    AA = cmplx(abs(Ac)/Ac * abs(Ac)**(1./3.))
    BB = cmplx(abs(Bc)/Bc * abs(Bc)**(1./3.))
endif
x(1) = AA + BB - b / 3.
x(2) = -(AA + BB) / 2. + f * (AA - BB) - cmplx(b / 3.)
x(3) = -(AA + BB) / 2. - f * (AA - BB) - cmplx(b / 3.)
return
end subroutine cubic

```

o **Código Fortran enlazado al simulador de procesos Aspen Plus® para la ecuación CPA.**

C Subrutina de Ecuación de estado - Ecuación CPA
C

```

SUBROUTINE ESU ( T, P, Z, N, IDX, IRW, IIW, KVL, KPHI,
1 KH, KS, KG, KV, NDS, KDIAG, PHIMX,
2 DHMX, DSMX, DGMX, VMX, DPHIMX, DDHMX,
3 DDSMX, DDGMX, DVMX, KER, KOP)

```

Implicit None

C Declaración de Argumentos

```

real*8 T, p, z(n)
integer n, idx(2), irw, iiw
integer kvl, kphi, kh, ks, kg, kv
integer nds, kdiag
real*8 phimx(n), dhmx, dsmx, dgmx
real*8 vmx, dphimx(n), ddhmx, ddsmx

```

```

real*8    ddgmx, dvmx
integer   ker, kop(10)

#include "ppexec_user.cmn"
C
#include "pputl_ppglob.cmn"
#include "dms_maxwrt.cmn"
C

C Variables de acceso a las constantes y parámetros del ASPEN
#include "dms_ppwork.cmn"
#include "dms_ipwork.cmn"
#include "dms_plex.cmn"
#include "dms_ncomp.cmn"

real*8 B(1)
equivalence (B(1), IB(1))
integer DMS_IFCMNC
integer LTC, Lpc, Lw, Lkij, Lij
integer LESUA, Li, NEL

C Propiedades de los componentes puros temperatura crítica Tc, presión
crítica pc y factor acéntrico w
real*8 Tc(n), pc(n), w(n)

C Parámetros de interacción binaria kij
real*8 kij(n,n)

C Parámetros a de la ecuación SRK
real*8 alfas(n), aij(n,n), bij(n,n), amx, bmx

C Derivadas de los parámetros amx y bmx con respecto a n
real*8 damx(n), dbmx(n)

C Temperaturas reducidas
real*8 Tr(n)

C Constante de los gases
REAL*8, PARAMETER:: R=8314.

C Compresibilidades y volúmenes molares
complex*8 zeta(3)
real*8 z1, z2, z3, za, zb, zl, zv, zmx, vl, vv

C Potenciales químicos residuales SRK y de asociación
real*8 musrk(n), muas(n)

C Variables y sus derivadas para el cálculo de la Intensidad de
asociación

C Densidad reducida eta, d(eta)/dv, f dist radial g(v), dg(v)/dv
C Derivadas de eta con xi y dIass/dv, dIass/dT

real*8 eta, detav, detax(n), frad, Iass(n)
real*8 dfradx(n), dIasst(n)

C Variables para calcular el potencial químico de asociación

```

```

real*8 aas(N), aast(N), hh, hh1, XA(N)

C Variables necesarias para determinar Has, Aass(energía Helmholtz)
C y sus derivadas con v y T
real*8 Aass(n), dAasst(n), dXAt(n)

C Parámetros adimensionales y sus derivadas
real*8 AA, BB, BB1
real*8 dAAAn(n), dBbBn(n)
real*8 TdAAT, Has

C Coeficientes de la cúbica
real*8 bcub, ccub, dcub
C Parámetros CPA
real*8 a0(n), b0(n), c1(n), va(n), Ea(n), fmayer(n), fmayerb(N)

C Variables locales
integer i, j, k
real*8 daiiT(n), dalfai(n), damxT, daijT(n,n)
real*8 dfmayerT(n)

C Acesando a la base de datos del ASPEN
LTc = DMS_IFCMNC('TC')
Lpc = DMS_IFCMNC('PC')
Lw = DMS_IFCMNC('OMEGA')
do i = 1, n
  Tc(i) = B(LTc + idx(i))
  pc(i) = B(Lpc + idx(i))
  w(i) = B(Lw + idx(i))
enddo

C Acesando la forma del ASPEN+ de parámetros CPA de las sustancias puras
LESUA = DMS_IFCMNC('ESUA')
NEL = 5
do i = 1, n
  Li = LESUA + NEL * (idx(i) - 1)
  a0(i) = B(Li+1)
  b0(i) = B(Li+2)
  c1(i) = B(Li+3)
  Ea(i) = B(Li+4)
  va(i) = B(Li+5)
enddo

C Accesando la forma del ASPEN+ de parámetros binarios ESUB
Lkij = DMS_IFCMNC('ESUB')
do i = 1, n
  do j = 1, n
    Lij = Lkij + NCOMP_NCC * (idx(j) - 1) + (idx(i) - 1) + 1
    kij(i,j) = B(Lij)
  enddo
enddo

C Cálculo da los parámetros de la Ecuación CPA
C Temperaturas reducidas, funciones alfa de Soave
do i = 1, n
  Tr(i) = T / Tc(i)
  alfas(i) = (1. + c1(i) * (1.- Tr(i)**0.5))**2
  kij(i,i) = 0.

```

```

enddo

C Cálculo de los parámetros a y b de las sustancias puras
C Y variable para determinar la Intensidad de assoc: fmayerb
  do i = 1, n
    aij(i,i) = a0(i) * alfas(i)
    bij(i,i) = b0(i)
    fmayer(i) = dexp(Ea(i)/T) - 1.
    fmayerb(i) = fmayer(i) * b0(i) * va(i)
    dfmayerT(i) = -Ea(i)*dexp(Ea(i)/T)/T**2
  enddo

C Cálculo de las derivadas de alfa y a con respecto de T
  do i = 1, n
    dalfai(i) = -(1.+ c1(i)*(1.-Tr(i)**0.5))*c1(i)/Tr(i)**0.5/Tc(i)
    daiiT(i) = a0(i) * dalfai(i)
    daijT(i,i) = daiiT(i)
  enddo

C Reglas de combinación para a, b, vas, Eas, fmayer, da(i,j)/dT,
dfmayer/dT
  do i = 1, n - 1
    do j = i + 1, n
      aij(i,j) = (1.- kij(i,j)) * (aij(i,i) * aij(j,j))**0.5
      daijT(i,j) = 0.5 * (1.- kij(i,j)) / (aij(i,i)*aij(j,j))**0.5
1      * (aij(i,i) * daiiT(j) + aij(j,j) * daiiT(i))
      daijT(j,i) = daijT(i,j)
      aij(j,i) = aij(i,j)
      bij(i,j) = (bij(i,i) + bij(j,j)) / 2.
      bij(j,i) = bij(i,j)
    enddo
  enddo

C Reglas de Mezclado
  amx = 0.
  damxT = 0.
  bmx = 0.
  do i = 1, n
    bmx = bmx + z(i) * bij(i,i)
    do j = 1, n
      amx = amx + z(i) * z(j) * aij(i,j)
      damxT = damxT + z(i) * z(j) * daijT(i,j)
    enddo
  enddo

C Cálculo de las derivadas de amx y bmx con respecto a ni para el cálculo
de coeficientes de fugacidad
  do i = 1, n
    damx(i) = 0.
    dbmx(i) = bij(i,i)
    do j = 1, n
      damx(i) = damx(i) + 2.* z(j) * aij(i,j)
    enddo
  enddo

C Cálculo de los parámetros adimensionales
  AA = p * amx / (R * T)**2

```

```

BB      = p * bmx / R / T
BB1     = p / R / T
TdAAT  = p * T * damxT / (R * T)**2
do i = 1, n
    dAAAn(i) = p * damx(i) / (R * T)**2
    dBbBn(i) = p * dbmx(i) / R / T
enddo

C      write(MAXWRT_MAXBUF, 1002) AA, BB, BB1, amx, bmx
C1002  format('param = ',5E14.4)
C      CALL DMS_WRTRM(1)

C Solución de la cúbica para la fase vapor usando como estimado inicial
el volumen no específico
if(KVL.eq.1) then
    bcub = -1.
    ccub = - BB * (BB + 1.) + AA
    dcub = - AA * BB
    Call cubic(bcub,ccub,dcub,zeta)
    z1 = real(zeta(1))
    z2 = real(zeta(2))
    z3 = real(zeta(3))
    za = dmax1(z1,z2,z3)
    zb = 1.
    Call CPA(N,Z,fmayerb,AA,BB,BB1,za,zb,zv)
    vmx = zv * R * T / p
    zmx = zv
endif

C Solución de la cúbica para la fase líquida con estimado inicial v =
1.01*b y v = 1.3*b
if(KVL.eq.2) then
    za = 1.01 * p * bmx / R / T
    zb = 1.3 * p * bmx / R / T
    Call CPA(N,Z,fmayerb,AA,BB,BB1,za,zb,z1)
    vmx = z1 * R * T / p
    zmx = z1
endif

C Cálculo de las variables para calcular intensidad de asociación
eta = bmx / 4 / vmx
!detav = - bmx / 4 / vmx**2
fracd = 1. / (1. - 1.9 * eta)
!dfracdv = 1.9 * detav / (1. - 1.9 * eta)**2

C Cálculo de la intensidad de asociación y dIass / dv
C y variables para calcular el potencial químico
C Cálculo de la fracción de sitios no asociados (esquema 4C, agua)
hh = 0.
do i = 1, n
    detax(i) = dbmx(i) / 4. / vmx
    dfracd(i) = 1.9 * detax(i) / (1. - 1.9 * eta)**2
    if (dabs(fmayer(i)).gt.0.) then
        Iass(i) = fracd * fmayer(i) * b0(i) * va (i)
        !dIassv(i) = dfracdv * fmayer(i) * b0(i) * va(i)
        dIasst(i) = dfmayerT(i) * b0(i) * va(i) * fracd
        aas(i) = z(i) * Iass(i) / vmx
    endif
enddo

```

```

aast(i) = z(i) * dIasst(i) / vmx
!aasv(i) = -z(i) * Iasst(i) / vmx**2 + z(i) * dIassv(i) / vmx
XA(i) = (-1. + (1. + 8. * aas(i))**0.5) / 4. / aas(i)
hhl = z(i) * 4. * (1 - XA(i))
else if (dabs(fmayer(i)).eq.0.) then
XA(i) = 1.
hhl = 0.
end if
hh = hh + hhl
end do

C      write(MAXWRT_MAXBUF, 1006) hh, T, p, dfradv, frad
C1006  format('ccp = ',5E13.4)
C      CALL DMS_WRTRM(1)

C Cálculo de los potenciales químicos de asociación
do i = 1, n
muas(i) = 4. * dlog(XA(i)) - hh / 2. * dfradx(i) / frad
end do

C Cálculo de fugacidades
C Cálculo de los potenciales químicos residuales SRK
do i = 1, n
musrk(i) = dBBn(i) / (zmx - BB) + dlog(zmx / (zmx - BB)) +
1      AA / BB * (dAAAn(i) / AA - dBBn(i) / BB) *
2      log(zmx / (zmx + BB))
3      - AA * dBBn(i) / BB / (zmx + BB)
enddo

C cálculo de las fugacidades
do i = 1, n
phimx(i) = musrk(i) + muas(i) - log(zmx)
enddo

C Energía Helmholtz, entalpías, energía de Gibbs y entropías residuales
C Cálculo de las derivadas de energía helmholtz con T y v

do i = 1, n
if (dabs(fmayer(i)).gt.0.) then
Aass(i) = z(i) * (4. * dlog(XA(i)) - 2. * XA(i) + 2.)
dXAt(i) = (1 - (1 + 8 * aas(i))**0.5) * aast(i) / 4 / aas(i)**2+
1      aast(i) / (1 + 8 * aas(i))**0.5 / aas(i)
!dXAv(i) = (1 - (1 + 8 * aas(i))**0.5) * aasv(i) / 4 / aas(i)**2+
!1      aasv(i) / (1 + 8 * aas(i))**0.5 / aas(i)
dAasst(i) = 4. * z(i) * (dXAt(i) / XA(i) - 0.5 * dXAt(i))
!dAassv(i) = 4. * z(i) * (dXAv(i) / XA(i) - 0.5 * dXAv(i))
else if (dabs(fmayer(i)).eq.0.) then
Aass(i) = 0.
dXAt(i) = 0.
!dXAv(i) = 0.
dAasst(i) = 0.
!dAassv(i) = 0.
end if
enddo

C      if(n.eq.1) then
C      write(MAXWRT_MAXBUF, 1005) kv1, Aass(1), T, dXAt(1), dAasst(1)

```

```

C1005   format('mus1 = ',i4,4E13.5)
C       CALL DMS_WRTRM(1)
C       endif

      Has = 0.
      do i =1, n
         Has = Has - T * dAasst(i)
      end do

      DHMX = 0.
      DSMX = 0.
      DGMX = 0.

      do i = 1, n
         DGMX = DGMX + z(i) * phimx(i)
      enddo
      DGMX = DGMX * R * T
      DHMX = (AA-TdAAT)/BB*log(zmx/(zmx+BB))+(zmx-1.) + Has
      DHMX = DHMX * R * T
      DSMX = (DHMX-DGMX)/T

C       write(MAXWRT_MAXBUF, 1006) kv1, T, p, R*T*Has
C1006   format('ccp = ',i4, 3E13.4)
C       CALL DMS_WRTRM(1)

C       if(n.eq.1) then
C       write(MAXWRT_MAXBUF, 1003)kv1, z(1), T, dAasst(1), dAassv(1), Has
C1003   format('Aas = ',i4,5E13.5)
C       CALL DMS_WRTRM(1)
C       endif

C       write(MAXWRT_MAXBUF, 1000) kv1, kphi, kh, kg, ks, kv
C1000   format('ks = ',6I3)
C       CALL DMS_WRTRM(1)
Return
end subroutine ESU

Subroutine CPA(N,Z,fmayerb,AA,BB,BB1,za,zb,z1)
Implicit None
integer N
real*8 Z(N), fmayerb(N), XAa(N), XAb(N)
real*8 AA, BB, BB1, za, zb, zc, z1
integer i
Real*8 fza, fzb, etaza, fradza, etazb, fradzb
Real*8 Iaasa(N), Iaasb(N), aasa(N), aasb(N)
fzb = 1.
do while (dabs(fzb).gt.1.E-6)
   fza =za/(za-BB)-AA/(za+BB)-za
   fzb =zb/(zb-BB)-AA/(zb+BB)-zb
   do i = 1, n
      if (dabs(fmayerb(i)).gt.0.) then
         etaza = BB / 4 / za
         fradza = 1 / (1 - 1.9 * etaza)
         Iaasa(i) = fradza * fmayerb(i)
         aasa(i) = z(i) * Iaasa(i) * BB1 / za
         XAa(i) = (-1 + (1 + 8 * aasa(i))*0.5) / 4 / aasa(i)
         etazb = BB / 4 / zb

```

```

    fradzb = 1 / (1 - 1.9 * etazb)
    Iaasb(i) = fradzb * fmayerb(i)
    aasb(i) = z(i) * Iaasb(i) * BB1 / zb
    XAb(i) = (-1 + (1 + 8 * aasb(i))**0.5) / 4 / aasb(i)
    fza = fza + ((-0.5 - 0.2375*BB/za/(1-1.9*etaza))*
1      z(i) * 4 * (1 - XAa(i)))
    fzb = fzb + ((-0.5 - 0.2375*BB/zb/(1-1.9*etazb))*
1      z(i) * 4 * (1 - XAb(i)))
    end if
  enddo
  zc = zb - (zb - za)* fzb / (fzb - fza)
  za = zb
  zb = zc
enddo
z1 = zb
Return
end Subroutine CPA

```

```

Subroutine cubic(b,c,d,x)
Implicit none
real*8 b, c, d
complex*8 x(3)
real*8 p, q
real*8 R
real*8 Ac, Bc
complex*8 AA, BB, delta
complex*8 f
f = cmplx(0,3.0**0.5/2.)
p = (3.* c - b**2) / 3.
q = (27.* d - 9.* b * c + 2.* b**3) / 27.
R = (p / 3.)**3 + (q / 2.)**2
delta = csqrt(cmplx(R))
if (R.le.0.) then
  AA = (-cmplx(q/2.) + delta) ** (1./3.)
  BB = (-cmplx(q/2.) - delta) ** (1./3.)
else
  Ac = - q / 2. + csqrt(cmplx(R))
  Bc = - q / 2. - csqrt(cmplx(R))
  AA = cmplx(abs(Ac)/Ac * abs(Ac)**(1./3.))
  BB = cmplx(abs(Bc)/Bc * abs(Bc)**(1./3.))
endif
x(1) = AA + BB - b / 3.
x(2) = -(AA + BB) / 2. + f * (AA - BB) - cmplx(b / 3.)
x(3) = -(AA + BB) / 2. - f * (AA - BB) - cmplx(b / 3.)
return
end subroutine cubic

```

Referencias.

- [1] Aspen Plus. User Models. Versión V8.6. Burlington MA., *Aspen Technology Inc.*, 2014, 360 p.
- [2] Medeiros, M.; Téllez-Arredondo, P. Cubic Two-State Equation of State for Associating Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 5723-5733.
- [3] Kontogeorgis, G. M.; Voutsas, E. C.; Yakoumis, I. V.; Tassios, D. P. An Equation of State for Associating Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 4310-4318.
- [4] Cummings, D. R.; Braathen, C. W. Dehydration of Hydrocarbons. U.S., 4,406,774. (CL. 208/130; 208/188), 27 Sep. 1983. Appl. 225,517, 16 Jan. 1981. 10p.
- [5] Pereda, S.; Awan, J.A.; Mohammadi, A.H.; Valtz, A.; Coquelet, C.; Brignole, E.A.; Richon, D. Solubility of hydrocarbons in water: Experimental Measurements and Modeling using a group contribution with association equation of state (GCA-EoS). *Fluid Phase Equilib.* **2009**, 275, 52-59.
- [6] Hemptinne, de J.C.; Dhima, A.; Zhou, H. The importance of Water-Hydrocarbon Phase Equilibria during reservoir production and drilling operations. *Rev. Inst. Franc. Pet.* **1998**, 53, 283-302.
- [7] Hemptinne, de J.C.; Delepine, H., Jose, C.; Jose, J. Aqueous Solubility of Hydrocarbon Mixtures. *Rev. Inst. Franc. Pet.* **1998**, 53, 409-419.
- [8] Safamirzaei, M.; Modarres, H. Modeling and predicting solubility of n-alkanes in water. *Fluid Phase Equilib.* **2011**, 309, 53-61.
- [9] Hwang, Y.-L.; Keller, G. E. II.; Olson, J. D. Steam Stripping for Removal of Organic Pollutants from Water. 1. Stripping Effectiveness and Stripper design. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 31, 1753-1759.
- [10] Hwang, Y.-L.; Olson, J. D.; Keller, G. E. II. Steam Stripping for Removal of Organic Pollutants from Water. 2. Vapor-Liquid Equilibrium Data. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 31, 1759-1768

- [11] Economou, I. G.; Donohue, M. D. Equations of State for Hydrogen Bonding Systems. *Fluid Phase Equilibria*. **1996**, 116, 518-529.
- [12] Cerdeiriña, C.A.; Gonzáles-Salgado, D.; Romani, L.; Delgado, M. C.; Torres, L. A.; Costas, M. Towards an Understanding of the Heat Capacity of Liquids. A simple Two-State Model for Molecular Association. *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 6648-6659.
- [13] Reynoso-Lopez, R.; Téllez-Arredondo, P.; Medeiros, M. The Cubic-Two-State Equation of State: Cross-associating mixtures and Monte Carlo of self-associating prototypes. *Fluid Phase Equilibria*. **2010**, 297, 98-106.
- [14] Martínez-López, W.N. Cálculo de solubilidades mutuas agua-alcano empleando la ecuación de Estado CTS. Tesis Lic., Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química., 2013, 74p.
- [15] Oliveira, M.B.; Coutinho, J.A.P.; Queimada, A.J. Mutual solubilities of hydrocarbons and water with the CPA EoS. *Fluid Phase Equilibria*. **2007**, 258, 58-66.
- [16] Medeiros, M.; Armas-Alemán, C.O.; Costas, M.; Cerdeiriña, C.A. Temperature Dependence of the heat capacity and Vapor Pressure of Pure Self-Associated Liquids. A New Correlation Based on a Two-State Association model. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 2150-2155.
- [17] Prausnitz, J.M.; Lichtenthaler, R.N.; Azevedo, E.G. *Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fases*. Prentice Hall: Madrid, 2000.
- [18] Pozo, M.E.; Street, W.B. Fluid Phase Equilibria for the System Dimethyl Ether/Water from 50 to 200 °C and Pressures to 50.9 MPa. *J. Chem. Eng. Data*. **1984**, 29, 324-329.
- [19] Rowlinson, J.S.; Swinton, F.L. *Liquids and Liquid Mixtures*. 3rd ed. Butterworths: London, 1982.
- [20] Poling, B. E.; Prausnitz, J.M.; O'Connell, J.P. *The Properties of Gases and Liquids*. 5th Edition. Mc-Graw-Hill: New York, 2001.

- [21] Orbey, H.; Sandler, S.I. *Modeling Vapor-Liquid Equilibria: Cubic Equation of State and Their Mixing Rules*. Cambridge University Press.: Cambridge, MA., 1998.
- [22] Soave, G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chem. Eng. Sci.* **1972**, 27, 1197-1203.
- [23] Huang, S.H.; Radosz M. Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29, 2284-2294.
- [24] Folas, G.K.; Derawi, S.O.; Michelsen, M. L.; Stenby, E.H.; Kontogeorgis, G.M. Recent applications of the cubic-plus-association (CPA) equation of state to industrially important systems. *Fluid Phase Equilib.* **2005**, 228, 121-126.
- [25] Medeiros, M. Mutual solubilities of water and hydrocarbons from the Cubic plus Association equation of state: A new mixing rule for the correlation of observed minimum hydrocarbon solubilities. *Fluid Phase Equilib.* **2014**, 368, 5-13.
- [26] Voutsas, E.; Perakis, C.; Pappa, G.; Tassios D. An evaluation of the performance of the Cubic-Plus-Association equation of state in mixtures of non-polar, polar and associating compounds: Towards a single model for non-polymeric systems. *Fluid Phase Equilib.* **2007**, 261, 343-350.
- [27] Abolala, M.; Varaminian, F. Modeling the solubility of light reservoir components, HCFC's and HFC's in water using CPA and sPC-SAFT equations of state. *J. Mol. Phys.* **2013**, 187, 359-367.
- [28] Michelsen, M.L. y Hendriks, E.M. Physical properties from association models. *Fluid Phase Equilibria.* **2001**, 180, 165-174.
- [29] Renon, H.; Prausnitz, J.M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE J.* **1968**, 1, 135-144.
- [30] Abrams, D.S.; Prausnitz, J.M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AIChE J.* **1975**, 21, 116-128.

- [31] Anderson, T. F.; Prausnitz J. M. Application of the UNIQUAC Equation to Calculation of Multicomponent Phase Equilibria. Vapour-Liquid Equilibria. *Ind. Eng. Chem. Proc.* **1978**, 17, 552-560.
- [32] Rackett H.G. Saturated Liquid Molar Volumes. *J. Chem. Eng. Data.* **1970**, 15, 514.
- [33] Solomon, R. L.; Peterson, D. J. An Innovative Solution for Steam Stripping of Volatile Organic Compounds and High Boiling Points Pollutants from Groundwater with the AquaDetox Stripping System. Proceedings-International Water Conference; Engineers Society of Western Pennsylvania: Pittsburg, PA. 48, (1987) 296-306.
- [34] Walker, G. J. Design Sour Water Strippers Quickly. *Hydrocarbon Processing.* **1969** 48, 121.
- [35] Maczynski, A., Wisniewska-Gocłowska y Góral M. Recommended Liquid-Liquid Equilibrium Data. Part 1. Binary Alkane-Water Systems. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **2004**, 33, 549-577.
- [36] Chapoy, A.; Mokraoui, S.; Valtz, A.; Richon, D.; Mohammadi, A.H.; Tohidi, B. Solubility measurement and modeling for the system propane-water from 277.62 to 368.16 K. *Fluid Phase Equilibria.* **2004**, 224, 213-220.
- [37] Saturation Properties for Water. <http://webbook.nist.gov/cgi/fluid.cgi?Action=Load&I>
- [38] Schwartzenuber J.; Renon, H. Extension of UNIFAC to High Pressures and Temperatures by the Use of a Cubic Equation-of-State. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, **1989** 1049 – 1955.
- [39] Chapoy, A.; Coquelet, C.; Richon, D. Solubility measurement and modeling of water in the gas phase of the methane/water binary system at temperatures from 283.08 to 318.12 K and pressures up to 34.5 MPa. *Fluid Phase Equilib.* **2003**, 214, 101-107.

[40] Pereda, S.; Awan, J. A.; Mohammadi, A. H.; Valtz, A.; Coquelet, C.; Brignole, E. A.; Richon, D. Solubility of hydrocarbon in water: Experimental measurements and modeling using contribution with association equation of state (GCA-EoS). *Fluid Phase Equilib.* **2009**, *275*, 52-59.

[41] Bennett G.W. A Laboratory Experiment on the Boiling-Point Curves of Non-Azeotropic Binary Mixtures. *J. Chem. Educ.* **1989**, *6*, 1544-1560.