

DESCRIPCIÓN DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES FLUIDAS DE SISTEMAS AGUA + N-ALCANO

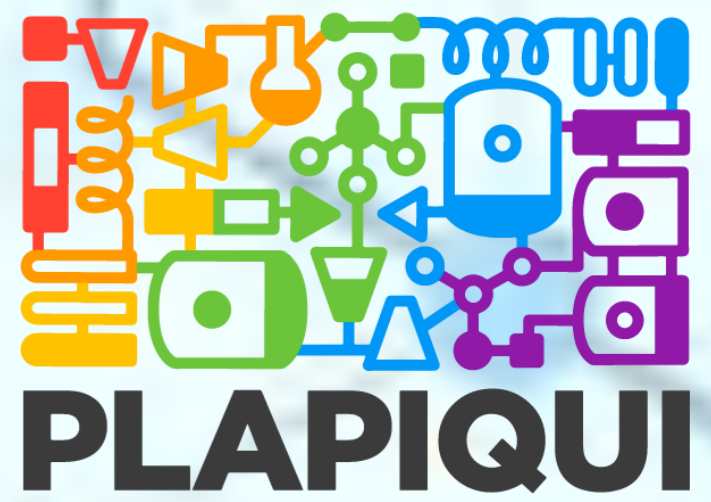
ESCOBAR GARCÍA, DAVID J.^(1,2); RODRIGUEZ-REARTES, S. BELÉN^(1,2); DÍAZ, M. SOLEDAD^(1,2); ZABALOY, MARCELO S.^(1,2)

(1) Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS)

(2) Planta Piloto de Ingeniería Química – PLAPIQUI (UNS – CONICET)

Bahía Blanca, Argentina

Email: mzabaloy@plapiqui.edu.ar



INTRODUCCIÓN

- Los sistemas formados por agua y alcanos son de interés en la industria de los hidrocarburos (por ej., debido a la posibilidad de formación de hidratos). Su comportamiento de fases es difícil de modelar debido a su alta asimetría.
- En cuanto al modelado: [a] En trabajos de la literatura^[3, 4] se han utilizado Ecuaciones de Estado (EoS) cúbicas acopladas a reglas de mezclado flexibles pero inconsistentes^[5]. [b] EoS no cúbicas (por ej., PC-SAFT) se descartan por otro tipo de inconsistencias^[1].
- En este trabajo se modeló el equilibrio entre fases fluidas para algunos sistemas binarios agua + n-alcano, con la EoS cúbica RKPR, acoplada a reglas de mezclado cúbicas con respecto a fracciones molares (CMRs)^[6]. Se utilizaron parámetros de interacción atractivos dependientes de la temperatura. Las CMRs son flexibles y consistentes^[5].

METODOLOGÍA

1. SELECCIÓN DE DATOS TERMODINÁMICOS (SUSTANCIAS PURAS)

{T, P^{sat}, ρ, T_c, P_c, Z_c}
Ref. [7]

2. AJUSTE DE PARÁMETROS DE RKPR (SUSTANCIAS PURAS)

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{(v + \delta_1 b) \left(v + \frac{1 - \delta_1}{1 + \delta_1} b \right)}$$

3. SELECCIÓN Y SUAVIZADO DE DATOS EXPERIM. DE EQUILIBRIO DE FASES FLUIDAS (SIST. BINARIOS)

{T, P, X̄, Ȳ}
Ref. [2 – 4; 8 – 12]

4. OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS DE INTERACCIÓN DE CMRS (SIST. BINARIOS)

$$F.O. = \sum_{i=1}^{N_{Data}} \sum_{j=1}^{N_C} \left[\ln \left(\frac{\hat{f}_j(P_i, T_i, \bar{X}_i)}{\hat{f}_j(P_i, T_i, \bar{Y}_i)} \right) \right]^2$$

$$a = \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_C} \sum_{k=1}^{N_C} x_i x_j x_k a_{ijk}^0 (1 - k_{ijk})$$

$$k_{ijk} = k_{ijk}^\infty + k'_{ijk} * \text{EXP}(-T/T_{ijk})$$

$$b = \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_C} \sum_{k=1}^{N_C} x_i x_j x_k b_{ijk}^0 (1 - l_{ijk})$$

RESULTADOS

Tabla 1. Parámetros de sustancias puras (RKPR)

Comp.	a _c [bar*(L/mol) ²]	b [L/mol]	δ ₁	k	T _c [K]	P _c [bar]	Z _c ^{exp}	Z _c ^{EOS}
H ₂ O	6.591528	0.016007	4.5004	2.0427	647.096	220.640	0.22944	0.27067
C ₂ H ₆	5.677247	0.044877	1.1000	1.8592	305.33	48.72	0.27934	0.33183
C ₃ H ₈	9.845405	0.059465	1.7518	1.9367	369.825	42.48	0.32023	0.27628

Sustancias puras: se obtuvo una muy buena descripción de P^{sat}(T) y ρ_{liq,sat}(T)

Tabla 2. Parámetros de interacción de sistemas binarios n-alcano (1) + agua (2)

Alcano	k [∞] ₁₁₂	k [∞] ₁₂₂	k' ₁₁₂	k' ₁₂₂	T ₁₁₂ [K]	T ₁₂₂ [K]	l ₁₁₂	l ₁₂₂
C ₂ H ₆	0.4969	0.04536	-0.03956	-1.1902	300	500	0.32914	-0.17966
C ₃ H ₈	0.4177	0.06102	0.57549	-1.0263	63.22	268.00	0.20882	0.02275

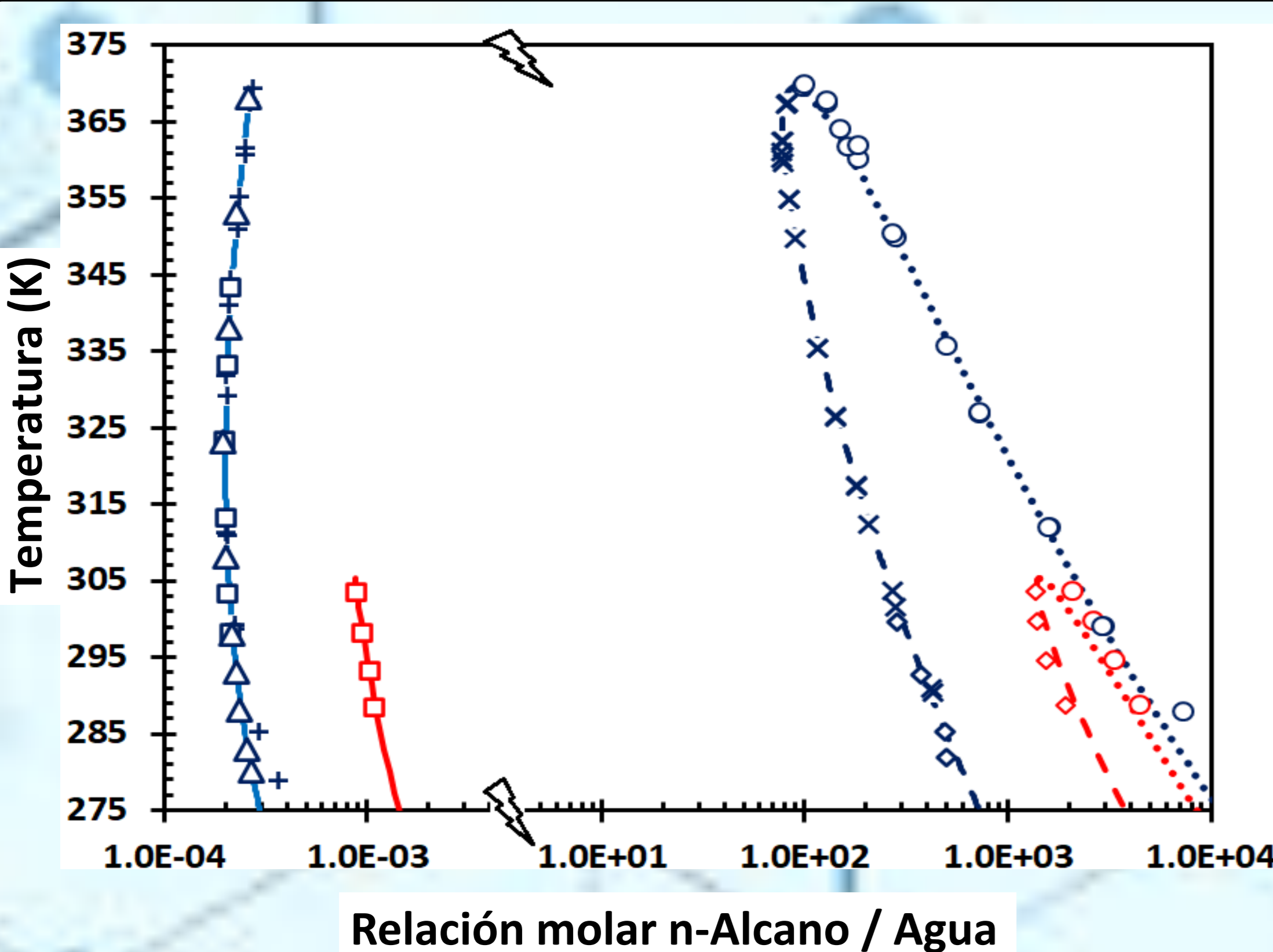


FIG. 1. Proyección Temperatura - Relación molar n-alcano/agua del equilibrio trifásico L_w-L_{hc}-V computado para los sistemas binarios C₃H₈ (1) + H₂O (2) y C₂H₆ (1) + H₂O (2).
Líneas calculadas (modelo: RKPR + CMRs): — fase acuosa líquida (L_w); ... fase líquida rica en hidrocarburo (L_{hc}); - - - fase vapor (V).
Datos experimentales: fase L_w {□ Ref. [8]; + Ref. [9]; Δ Ref. [3]}, fase L_{hc} {○ Ref. [9,10]}, fase V {X Ref. [9]; ◇ Ref. [10]}.

Quiebre de escala horizontal: ↗

RESULTADOS

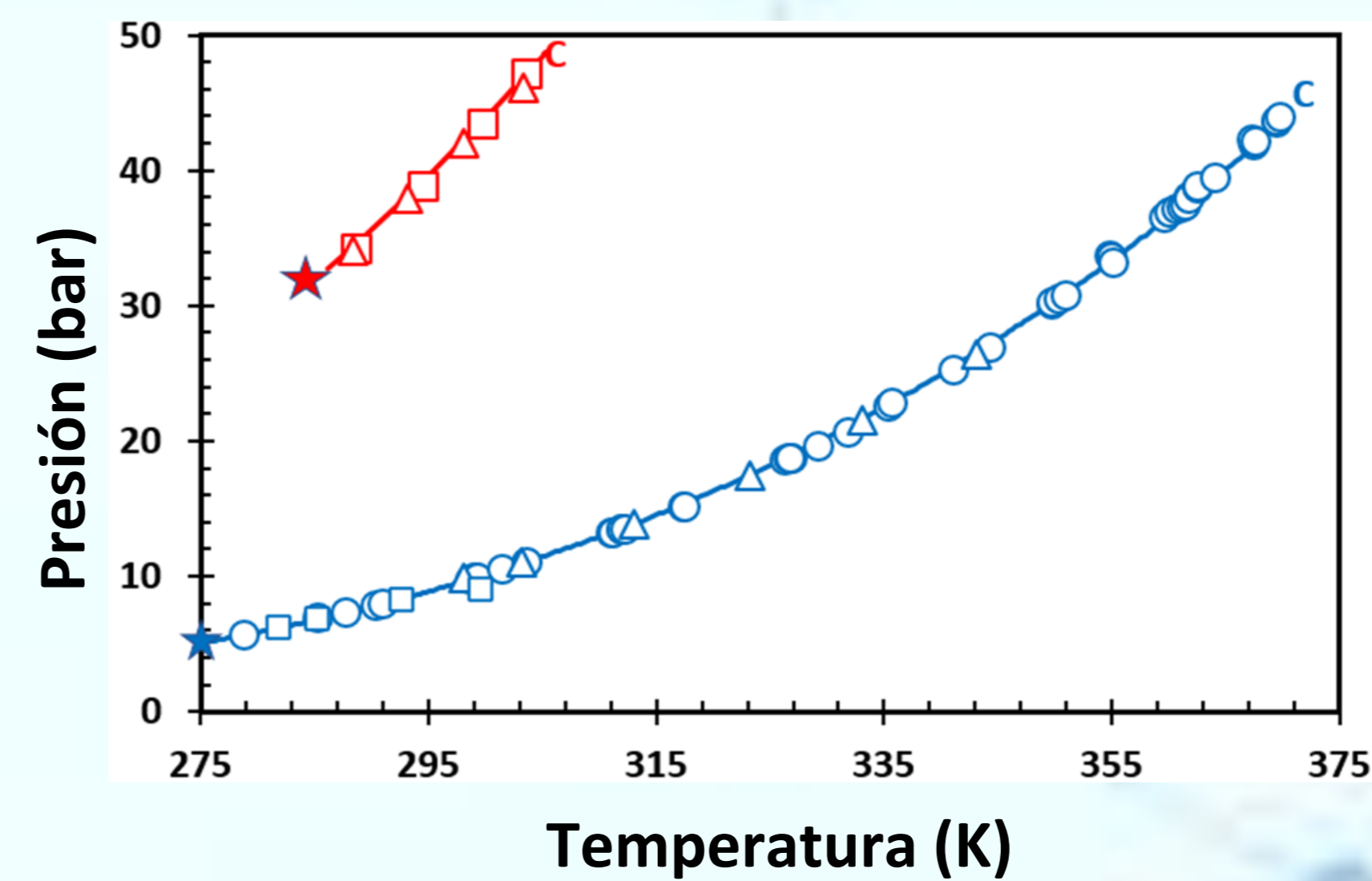


FIG. 2. Proyección Presión-Temperatura de los equilibrios trifásicos L_w-L_{hc}-V de los sistemas C₃H₈ (1) + H₂O (2) y C₂H₆ (1) + H₂O (2). Líneas sólidas: cálculos realizados con el modelo RKPR + CMRs. Datos experimentales: Δ Ref. [8]; ○ Ref. [9]; □ Ref. [10]. Estrella: punto cuádruple de equilibrio entre una fase hidrato y las fases fluidas (Q_{H-Lw-Lhc-V}). (C): punto crítico terminal (equilibrio entre fase L_w y fase crítica orgánica).

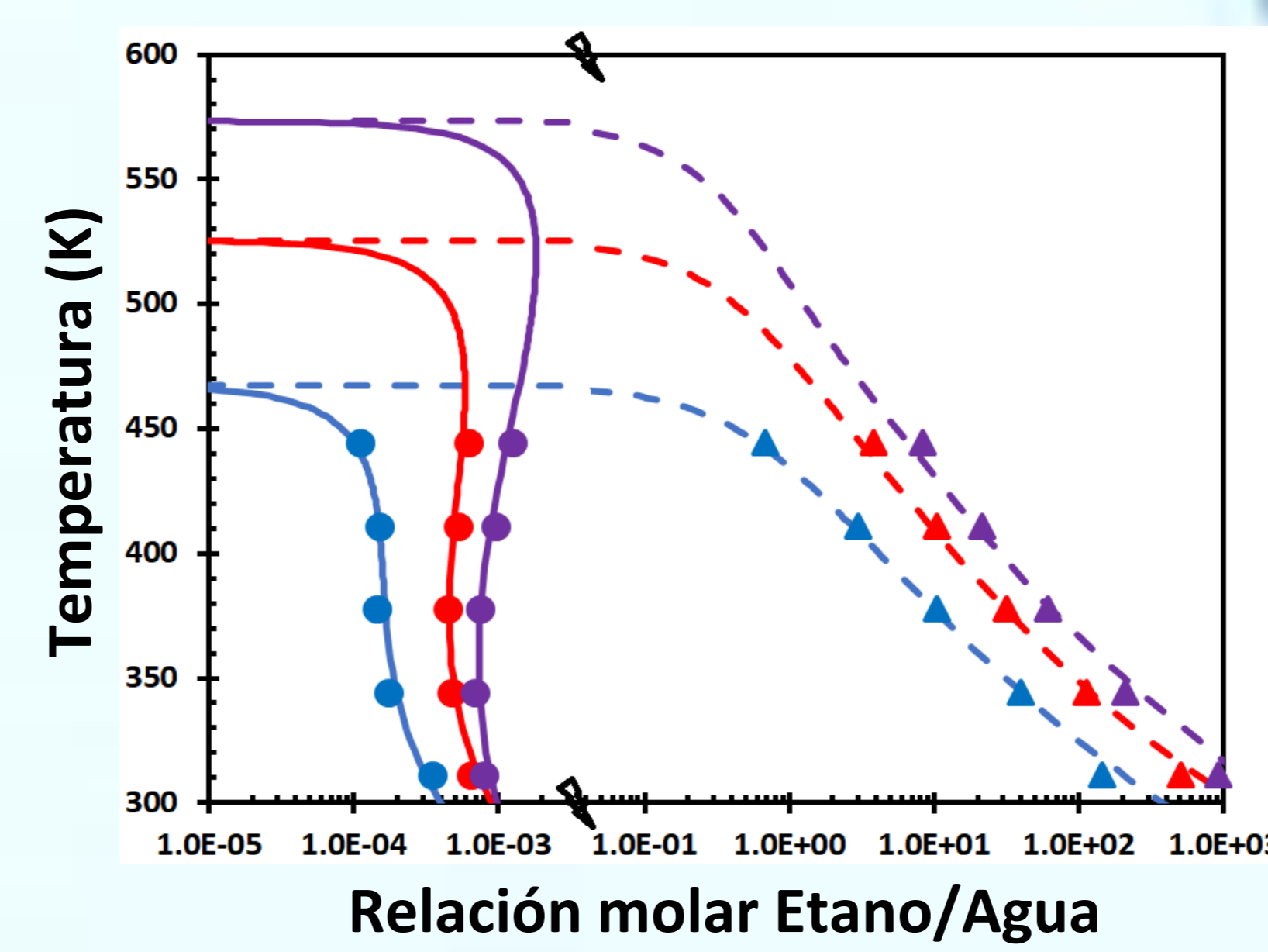


FIG. 3. Proyección T - relación molar etano/agua de isobaras {13.79 bar, 41.37 bar y 86.18 bar} de equilibrio de fases L_w-F_{HC} para el sistema binario etano + agua. Líneas calculadas (RKPR + CMRs): — fase acuosa líquida (L_w); - - - fase fluida rica en hidrocarburo (F_{HC}). Datos experimentales: ● fase L_w, Ref. [11]; Δ fase F_{HC}, Ref. [12]. Quiebre de escala horizontal: ↗

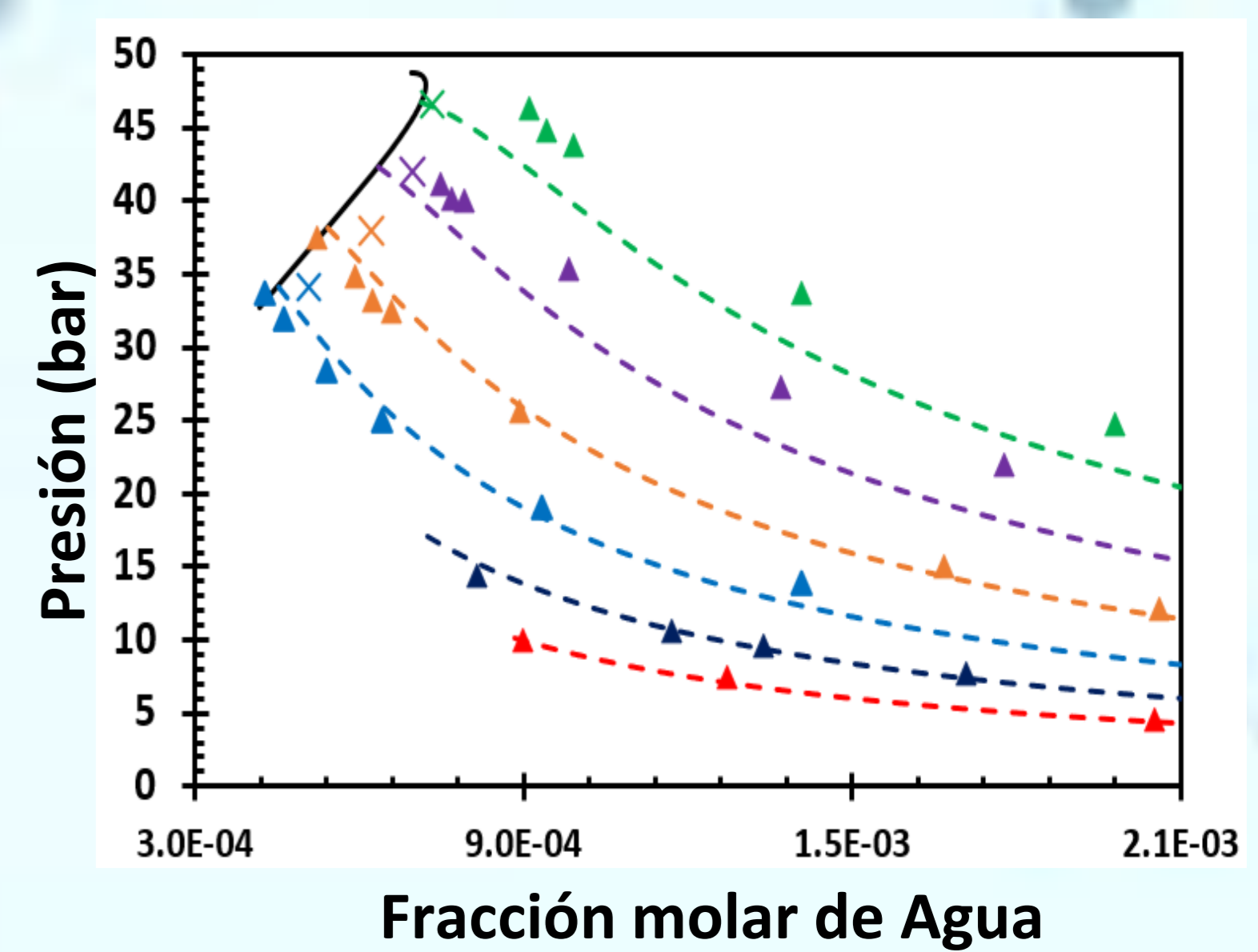


FIG. 4. Proyección P - fracción molar de agua en la fase vapor V de isotermas {278.1 K, 283.1 K, 288.1 K, 293.1 K, 298.1 K y 303.1 K} de equilibrio líquido-vapor, y en el equilibrio trifásico, para el sistema binario etano + agua. Líneas calculadas (modelo: RKPR+CMRs): — Eq. L_w-L_{hc}-V; - - - Eq. L_w-V. Datos experim: Δ Eq. L_w-V, Ref. [2]; X Eq. L_w-L_{hc}-V, Ref. [9]

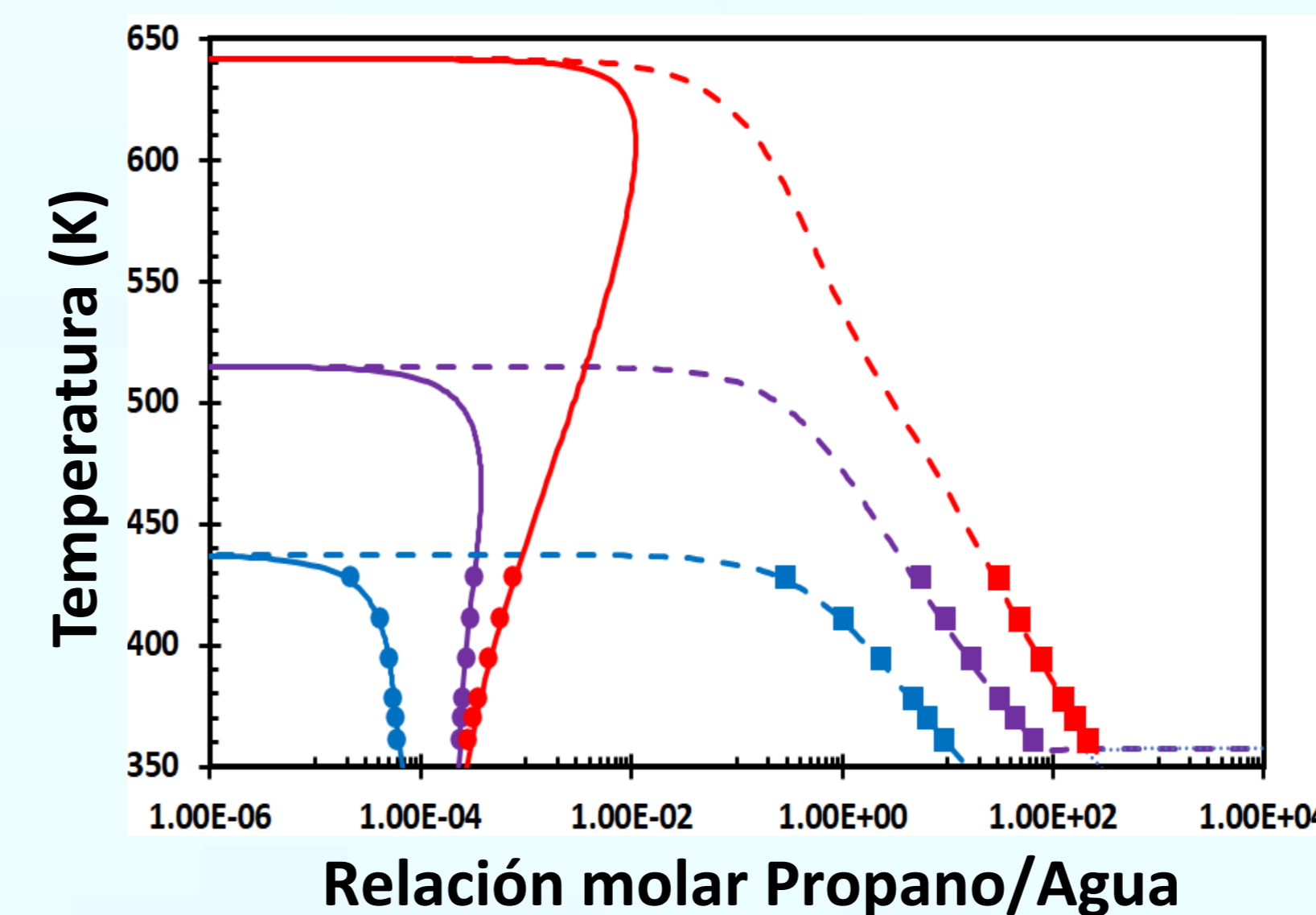


FIG. 5. Proyección T - relación molar propano/agua de isobaras {6.89 bar, 34.47 bar y 206.8 bar} de equilibrio de fases L_w-F_{HC} para el sistema binario propano + agua. Líneas calculadas (RKPR + CMRs): — fase acuosa líquida (L_w); - - - fase fluida rica en hidrocarburo (F_{HC}). Datos experimentales (Ref. [9]): ● fase L_w; □ fase F_{HC}.

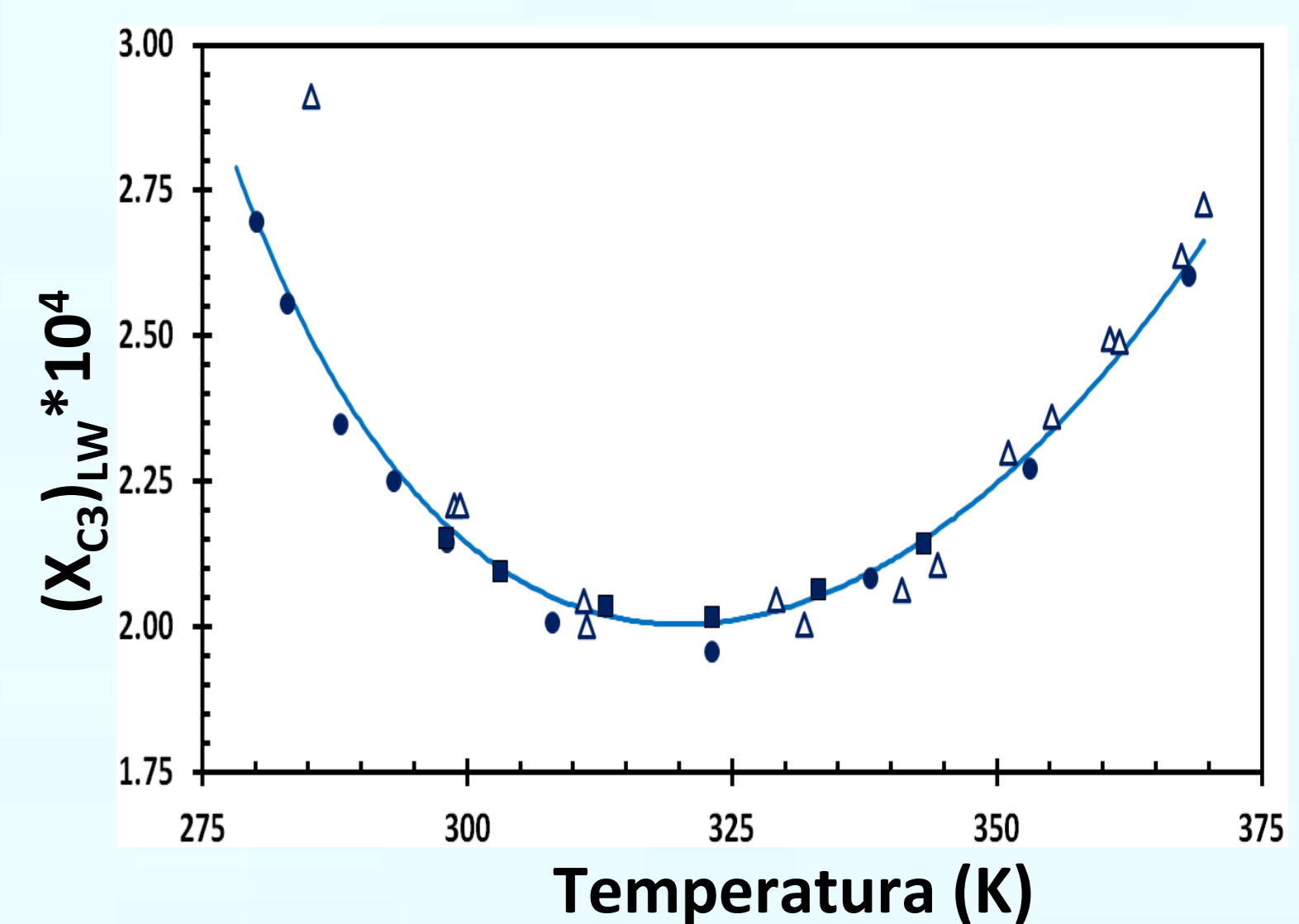


FIG. 6. Fracción molar del propano en fase L_w (equilibrio L_w-L_{hc}-V) en función de T, para el sistema binario propano + agua. Línea calculada (RKPR + CMRs): —. Datos experimentales: ● Ref. [3]; □ Ref. [8]; Δ Ref. [9].

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- El modelo RKPR, acoplado a CMRs con k_{ijk} dependientes de temperatura, describe apropiadamente los equilibrios entre fases fluidas para los sistemas etano + agua (278 K – 445 K; 5 bar – 86 bar) y propano + agua (278 K – 428 K; 5 bar – 206 bar).
- Se requiere conocer más información experimental del sistema etano + agua: no hay datos publicados de equilibrio bifásico L_{hc}-L_w, cuyo ajuste suele ser más difícil que el del equilibrio L_w-V.
- Se encuentran bajo estudio otros sistemas alcano + agua con potencial de formación de hidratos, para los cuales se emplean las mismas herramientas de modelado aquí presentadas.

REFERENCIAS

- R. Span, Multiparameter Equations of State. Springer, Berlín, 2000
- A. Chapoy et al., *J. Chem. Eng. Data*, vol. 48, no. 4, pp. 957–966, 2003
- A. Chapoy et al., *Fluid Phase Equilib.*, vol. 226, no. 1–2, pp. 213–220, 2004
- A. H. Mohammadi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 17, pp. 5418–5424, 2004
- M. S. Zabaloy & J. H. Vera, *Fluid Phase Equilib.*, vol. 119, no. 1–2, pp. 27–49, 1996
- M. Cismondi et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 17, pp. 6232–6250, 2012
- NIST. <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
- S. Mokraoui, et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 26, pp. 9257–9262, 2007
- R. Kobayashi & D. Katz, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 45, no. 2, pp. 440–446, 1953
- K. Y. Song & R. Kobayashi, *Fluid Phase Equilib.*, vol. 95, no. C, pp. 281–298, 1994
- O. L. Culbertson and J. J. McKetta, *Petroleum Transactions (AIME)*, vol. 189, pp. 319–323, 1950.
- H. H. Reamer et al., *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 35, pp. 790–793, 1943