

CADI: TRABAJO COMPLETO DE D... x CADI - Confedi x +

← → ↻ confedi.org.ar/cadi/

Aplicaciones Biblioteca Bookmarks Buscadores de EXP... Importado de Inter... Facultad de Ingenie... CHAPTER VIII: Indus... Ejercicios y proble... Biofuels » Lista de lectura

(+54) 11 4952-4466 9 a 18 hs. Contacto

CHAPTER VIII: Industrial use of sorghum  
www.cd3wd.com/cd3wd\_40/INPHO/COMPEND/TEXT/EN/CH08.HTM

f t y

**confedi**  
Consejo Federal de Decanos de Ingeniería República Argentina

[Inicio](#) [Sobre CADI](#) [Áreas temáticas](#) [Edición 2021](#) [Ediciones anteriores](#) [Contacto](#)

# Edición 2021

5, 6 y 7 de octubre 2021 en la Ciudad Autónoma de Buenos Aires

[VER MÁS](#) [ACCESO AL EVENTO](#)

 **CADI/CLADI**

Windows taskbar: 19°C Soleado 09:01 27/1/2022

# ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE FASES DE SISTEMAS N-ALCANO+AGUA MEDIANTE ECUACIONES DE ESTADO

Escobar García, David J.<sup>a,b</sup>; Zabaloy Marcelo S.<sup>a,b</sup>; Rodríguez-Reartes, S. Belén<sup>a,b,\*</sup>

- a. Departamento de Ingeniería Química - Universidad Nacional del Sur (UNS) - Bahía Blanca, Argentina  
b. Planta Piloto de Ingeniería Química - PLAPIQUI (UNS-CONICET) - Bahía Blanca, Argentina

\*brodriguez@plapiqui.edu.ar

## Resumen

Los sistemas n-alcenos + agua son de interés práctico en la industria de los hidrocarburos, debido a potenciales problemas como la formación de hidratos de gas. La alta asimetría de estos sistemas, reflejada en sus muy bajas solubilidades mutuas, dificulta modelar sus equilibrios de fases fluidas. En la literatura se ha recurrido a ecuaciones de estado cúbicas en volumen molar, acopladas a reglas de mezclado flexibles pero inconsistentes. Utilizar ecuaciones de estado no cúbicas es indeseable debido a otras potenciales inconsistencias, como la multiplicidad de loops de Maxwell a una dada temperatura. El presente trabajo busca reproducir el comportamiento de fases fluidas experimental en los sistemas binarios n-alceno + agua, conservando la simplicidad relativa de las ecuaciones cúbicas. Se propone utilizar la ecuación de estado generalizada de Redlich-Kwong-Peng-Robinson acoplada a reglas de mezclado cúbicas con respecto a la fracción molar. Estas reglas de mezclado son consistentes y suficientemente flexibles para sistemas altamente asimétricos. Los parámetros de interacción del modelo se ajustaron para los sistemas binarios propano + agua, etano + agua y metano + agua. Para el ajuste de parámetros, se seleccionaron datos experimentales de equilibrios de fases fluidas disponibles en la literatura, implementándose una optimización no lineal basada en el criterio de isofugacidad. Los resultados obtenidos con el presente enfoque de modelado muestran una buena descripción, cualitativa y cuantitativa, del comportamiento de fases fluidas en los sistemas n-alceno + agua.

## Abstract

The n-alkanes + water systems have a practical interest in the oil & gas industry, due to potential issues such as the formation of gas hydrates. The high asymmetry of these systems, reflected in their very low mutual solubilities, makes it difficult to model their fluid phase equilibria. In the literature, equations of state cubic in molar volume have been used, coupled with flexible but inconsistent mixing rules. Using non-cubic equations of state is undesirable due to other potential inconsistencies, such as the multiplicity of Maxwell loops at a given temperature. The present work goal is to reproduce the experimental fluid phase behavior of the n-alkane + water binary systems, preserving the relative simplicity of the cubic equations. It is proposed to use the generalized Redlich-Kwong-Peng-Robinson equation of state coupled to mixing rules cubic with respect to the mole fraction. These mixing rules are consistent and flexible enough for highly asymmetric systems. The required interaction parameters were tuned for the binary systems propane + water, ethane + water and methane + water. For fitting the parameters, a selection of the fluid phase equilibrium experimental data available in the literature was made, and a non-linear optimization approach based on the isofugacity criterion was implemented. The results obtained with the present modeling approach show a good qualitative and quantitative description of the fluid phase behavior of n-alkane + water systems.

**Palabras clave:** agua + n-alceno; equilibrio entre fases; alta presión; reglas de mezclado cúbicas

## 1. INTRODUCCIÓN

El equilibrio entre fases fluidas de sistemas que contienen agua e hidrocarburos es de gran importancia práctica, por ejemplo, en el transporte y el procesamiento del gas natural. La formación de hielo o de hidratos de gas son ejemplos de potenciales problemas.

Los fluidos de interés son de carácter multi-componente. Los modelos para representar su comportamiento de fases poseen parámetros de interacción binarios (PIB), ajustables a partir de información experimental de los respectivos sub-sistemas binarios, tales como los sistemas n-alcano + agua. El modelado del equilibrio entre fases fluidas de las mezclas n-alcano + agua es difícil debido a la gran asimetría del sistema, manifestada en sus muy bajas solubilidades mutuas.

En la referencia [1] se informa que las ecuaciones de estado (EdE) cúbicas en volumen molar, combinadas con las tradicionales reglas de mezclado cuadráticas (QMRs) de van der Waals sin dependencia de la temperatura, subestiman la solubilidad de alcanos livianos (de metano a n-hexano) en agua. Para las ecuaciones de Soave-Redlich-Kwong (SRK) y Peng-Robinson (PR), típicamente usadas en la industria de los hidrocarburos, tales errores iban desde 4 órdenes de magnitud (metano + agua) hasta 14 órdenes de magnitud (n-hexano + agua). En la referencia [1] se evaluó el desempeño de dichos modelos con los PBI de la librería del simulador comercial Aspen Hysys®. Asimismo, en la ref. [1] se analizó el uso de correlaciones simples para modelar la solubilidad de alcanos en agua, y se observó que las mismas presentan grandes desviaciones y además sólo pueden aplicarse en un acotado rango de condiciones. Por último, en la ref. [1] se estudió el modelado de las solubilidades de los mencionados alcanos livianos en agua mediante redes neuronales (ANN), obteniéndose menores desviaciones que con los otros modelos estudiados.

Sin embargo, la aplicación práctica de este modelo se ve limitada, pues los parámetros de la ANN (ponderaciones y sesgos) carecen de interpretación física y las predicciones son potencialmente confiables sólo para sistemas y condiciones similares a los de la base de datos con que se ajustan los parámetros de la ANN. Otros investigadores han recurrido a EdEs cúbicas modificadas, acopladas a reglas de mezclado flexibles [2], [3], aunque inconsistentes [4]. En una línea alternativa, se han probado modelos

basados en teoría de contribución grupal (GC) y efectos asociativos [5], [6]. Estos trabajos no reprodujeron correctamente el comportamiento cualitativo de la fracción molar del hidrocarburo en la fase acuosa líquida ( $X_{HC}^{LW}$ ), ya que predecían un comportamiento lineal en función de la temperatura (T). En cambio, se conoce experimentalmente para dichos sistemas que el comportamiento isobárico de  $X_{HC}^{LW}$  vs. T presenta una curvatura cóncava hacia arriba, con una temperatura de mínima solubilidad (Fig. 7). Asimismo, no es deseable utilizar EdE no cúbicas en volumen molar, como las de las refs. [5], [6], debido a otras potenciales inconsistencias, como la multiplicidad de loops de Maxwell a una dada temperatura [7].

El propósito del presente trabajo es capturar el comportamiento experimental de las fases fluidas en los sistemas binarios n-alcano + agua, sin abandonar la simplicidad relativa de las ecuaciones de estado cúbicas en volumen molar. Para ello se propone recurrir a reglas de mezclado cúbicas (CMRs) [8] con respecto a la fracción molar, las cuales son consistentes y suficientemente flexibles como para capturar el comportamiento de fases de sistemas altamente asimétricos en conjunción con la EdE generalizada de Redlich-Kwong-Peng-Robinson (RKPR) [9], [10].

## 2. METODOLOGÍA

El estudio de los sistemas n-alcano + agua, se inició con el análisis del comportamiento termodinámico de las siguientes sustancias puras: metano, etano, propano y agua. Se consideraron datos de presión-volumen molar-temperatura (PVT) publicados por el NIST [11], abarcando tanto las regiones monofásicas fluidas como el equilibrio líquido-vapor (ELV) para dichas sustancias.

Los datos seleccionados se usaron para evaluar el desempeño de diferentes sets de parámetros  $\{a_c, b, \delta_1, k\}$  del modelo RKPR (ecuaciones (1) y (2)).

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

$$a = a_c \left( \frac{3}{2 + T/T_c} \right)^k \quad (2)$$

En las ecuaciones anteriores, P es la presión absoluta, T es la temperatura absoluta, v es el volumen molar, R es la constante universal de los gases, a denota al parámetro atractivo (cuyo



valor es  $a_c$  a la temperatura crítica  $T_c$ ) y  $b$  es el parámetro repulsivo.  $\delta_1$  y  $k$  son también parámetros del componente puro.

Los parámetros publicados por Cismondi et al. [10] mostraron un desempeño satisfactorio para el metano y el etano puros. En cuanto al agua y el propano, se realizó en este trabajo un ajuste de los parámetros de RKPR. Se obtuvo una buena descripción de la presión de equilibrio líquido-vapor y de la densidad del líquido saturado como funciones de la temperatura. Los valores de parámetros de compuesto puro utilizados en este trabajo se informan en la Tabla 1.

**Tabla 1: Parámetros de sustancias puras (RKPR)**

Sustancia	H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
$a_c$ [bar*(L/mol) <sup>2</sup> ]	6.591528	2.321193	5.677247	9.845405
$b$ [L/mol]	0.016007	0.030087	0.044877	0.059465
$\delta_1$	4.5004	0.8500	1.1000	1.7518
$k$	2.0427	1.50758	1.8592	1.9367
$T_c$ [K]	647.096	190.564	305.33	369.825
$P_c$ [bar]	220.640	45.992	48.72	42.48
$Z_c^{EXP}$	0.22944	0.28629	0.27934	0.27628
$Z_c^{RKPR}$	0.27067	0.33534	0.33183	0.32023

Posteriormente, se seleccionaron y suavizaron datos experimentales de equilibrios de fases fluidas para los sistemas binarios propano + agua, etano + agua y metano + agua. Se eligieron datos con información sobre presión, temperatura y composiciones de las fases correspondientes a puntos de equilibrio líquido-vapor (ELV), líquido-líquido (ELL) y líquido-líquido-vapor (ELLV). Cabe destacar que el sistema metano + agua no presenta ELLV, debido a que la temperatura crítica del metano es muy inferior a la temperatura de punto triple del agua; por tanto, no existe un rango de temperatura en el cual puedan coexistir dos fases líquidas formadas por ambos compuestos.

Los rangos de presión y temperatura estudiados para cada sistema se muestran en la Tabla 2, junto a la información sobre las referencias consultadas.

**Tabla 2. Rangos de condiciones de datos experimentales de equilibrio entre fases seleccionados.**

**Sistemas n-alcano + agua.**

Sistema	$P_{\min} - P_{\max}$ [bar]	$T_{\min} - T_{\max}$ [K]	Ref.
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + H <sub>2</sub> O	5 – 206	278 – 428	[2], [12]–[14]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + H <sub>2</sub> O	5 – 86	278 – 445	[13]–[17]
CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	10 – 206	278 – 445	[18]–[21]

Los datos binarios se utilizaron para ajustar los parámetros de interacción  $\{k_{ijk}^{\infty}, k'_{ijk}, T_{ijk}, l_{ijk}\}$  co-

respondientes a las reglas de mezclado cúbicas (CMRs) en fracción molar ( $x$ ) con dependencia de la temperatura. A continuación, se muestran las expresiones de las CMRs para sistemas de  $NC$  componentes:

$$a = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NC} x_i x_j x_k (a_i a_j a_k)^{1/3} (1 - k_{ijk}) \quad (3)$$

$$k_{ijk} = k_{ijk}^{\infty} + k'_{ijk} * \exp(-T/T_{ijk}) \quad (4)$$

$$b = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NC} x_i x_j x_k \left( \frac{b_i + b_j + b_k}{3} \right) (1 - l_{ijk}) \quad (5)$$

El ajuste de los parámetros de interacción para cada sistema se trató como un problema de optimización no lineal. Para esto se implementó un algoritmo de Levenberg–Mardquardt, modificándose los parámetros de interacción hasta minimizar cierta función objetivo ( $FO$ ) que midiera de alguna manera la desviación del modelo termodinámico respecto a los datos experimentales. Para un sistema de  $NC$  componentes, se utilizó la siguiente  $FO$  para  $ND$  puntos de equilibrio seleccionados:

$$FO = \sum_{i=1}^{ND} \sum_{j=1}^{NC} \left[ \ln \left( \frac{\hat{f}_j^X(P_i, T_i, \bar{X}_i)}{\hat{f}_j^Y(P_i, T_i, \bar{Y}_i)} \right) \right]^2 \quad (6)$$

En la ecuación (6),  $\hat{f}_j^X$  y  $\hat{f}_j^Y$  denotan a las fugacidades del componente  $j$  (calculadas mediante el modelo RKPR + CMRs) en las fases  $X$  e  $Y$  respectivamente, para un punto de equilibrio  $i$  de presión ( $P_i$ ), temperatura ( $T_i$ ) y composiciones de fases  $\bar{X}_i$  e  $\bar{Y}_i$  conocidas. De esta manera, la función implementada se basó en el criterio de isofugacidad para cada componente, condición necesaria para el equilibrio de fases. En el contexto de la ecuación (6), un dado dato experimental de ELLV con información completa incrementa en dos unidades el valor de  $ND$ , es decir, la información de un punto de ELLV se introduce en la  $FO$  como si se tratara de dos datos experimentales independientes de equilibrio fluido-fluido.

Notar que  $\bar{X}_i$  es un vector con  $NC$  valores de fracciones molares. Lo mismo sucede con  $\bar{Y}_i$ . Finalmente, se compararon las predicciones del modelo RKPR + CMRs (con los parámetros de sustancias puras y de interacción ajustados) con la información experimental seleccionada de los sistemas propano + agua, etano + agua y metano + agua. Este análisis se realizó de forma





gráfica, considerando diferentes proyecciones termodinámicas del equilibrio entre fases fluidas.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

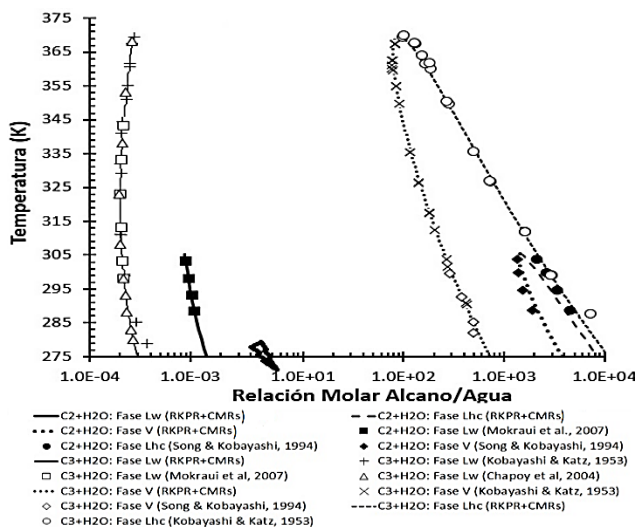
Los valores de los parámetros de interacción ajustados se informan en la tabla 3.

**Tabla 3: Parámetros de interacción de sistemas binarios n-alcano (1) + agua (2) obtenidos en este trabajo**

Sistema	CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + H <sub>2</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + H <sub>2</sub> O
k <sub>112</sub> <sup>∞</sup>	0.4983	0.4969	0.4177
k <sub>122</sub> <sup>∞</sup>	0.16417	0.04536	0.06102
k' <sub>112</sub>	-0.47004	-0.03956	0.57549
k' <sub>122</sub>	-1.1677	-1.1902	-1.0263
T <sub>112</sub> [K]	300	300	63.22
T <sub>122</sub> [K]	500	500	268.00
l <sub>112</sub>	-0.10561	0.32914	0.20882
l <sub>122</sub>	-0.04436	-0.17966	0.02275

Se implementó el modelo RKPR+CMRs para calcular distintos equilibrios de fases fluidas para los sistemas n-alcano + agua estudiados, utilizando los parámetros de las tablas (1) y (3).

Tanto el sistema propano + agua como etano + agua presentan líneas univariantes de ELLV, coexistiendo una fase líquida acuosa (L<sub>w</sub>), una fase líquida rica en hidrocarburo (L<sub>hc</sub>) y una fase vapor (V). En la fig. 1 se muestran los resultados comparativos para el modelado del ELLV en ambos sistemas, en proyección temperatura-composición. Las curvas corresponden a los cálculos realizados con el modelo y los marcadores (triángulos, cuadrados, rombos, etc.) representan datos experimentales de la literatura. Como puede observarse, el modelo reproduce adecuadamente los datos experimentales, a nivel cuantitativo y cualitativo.

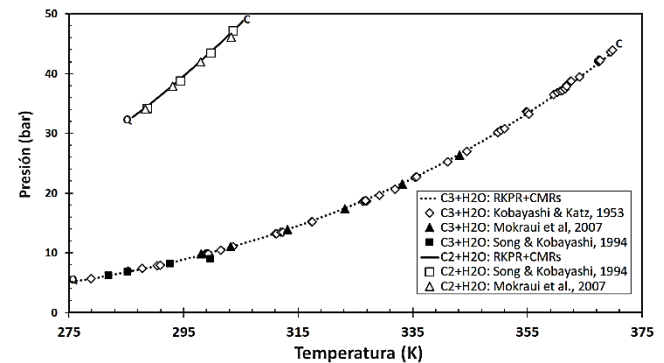


**Figura 1: Proyección T-composición del equilibrio L<sub>w</sub>-L<sub>hc</sub>-V en los sistemas propano + agua y etano + agua.**

En la fig. 1, debido a la alta asimetría en ambos sistemas, se utilizó la relación molar (en lugar de fracción molar) para posibilitar la visualización simultánea de las composiciones de las tres fases. En el sistema etano + agua, por ejemplo, la relación molar alcano/agua para T=275K va desde el orden de 10<sup>-3</sup> en la fase L<sub>w</sub> (rama izquierda) hasta 10<sup>+4</sup> en la fase L<sub>hc</sub> (rama derecha). Esta diferencia de 7 órdenes de magnitud confirma las bajas solubilidades mutuas entre alcanos y agua. En el sistema propano + agua, dicha diferencia se amplía hasta 8 órdenes de magnitud. Por tanto, se infiere que la asimetría en los sistemas alcano + agua se incrementa con el incremento en el tamaño de la cadena hidrocarbonada.

La composición del vapor tiene valores intermedios entre ambas fases líquidas, lo cual es característico en los sistemas con azeotropía heterogénea. La relación molar alcano/agua de la fase V es cercana en orden de magnitud a la de la fase L<sub>hc</sub>, convergiendo la composición de ambas fases en el punto crítico terminal (=critical end point=CEP) del sistema.

El equilibrio L<sub>w</sub>-L<sub>hc</sub>-V calculado para los sistemas propano + agua y etano + agua se presenta también mediante la proyección presión-temperatura (fig. 2). En ambos sistemas, la línea trifásica existe entre el CEP C y el punto cuádruple Q, cuya cuarta fase incipiente es un sólido cristalino del tipo hidrato (H). Los resultados se presentan en la fig. 2, la cual muestra un desempeño satisfactorio del modelo. Notar que la temperatura del CEP es cercana a la T<sub>c</sub> del n-alcano (Tabla 1).



**Figura 2: Proyección P-T del equilibrio L<sub>w</sub>-L<sub>hc</sub>-V en los sistemas propano + agua y etano + agua.**

Por otro lado, se modelaron equilibrios bifásicos para presiones moderadas y altas. Las figuras 3 y 4 ilustran algunos de los resultados obtenidos, junto a los correspondientes datos experimentales.



rimentales, para los sistemas propano + agua y etano + agua, respectivamente.

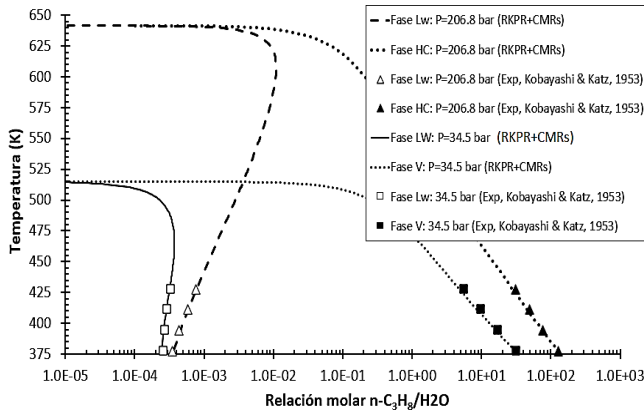


Figura 3: Isóbaras de equilibrio de fases fluidas para el sistema propano + agua.

En la fig. 3, las isobaras elegidas para el sistema propano + agua ilustran dos tipos de equilibrio bifásico, en el rango de T mostrado. Para 34.5 bar (500 psia), se pueden etiquetar las fases en equilibrio como  $L_w$  y  $V$ , ya que la primera tiene un alto contenido de agua y densidades acordes a un líquido, mientras que la segunda es rica en propano bajo condiciones de  $T > T_c$  y  $P < P_c$  (ver su punto C, fig. 2) (ver  $T_c$  y  $P_c$  del propano en Tabla 1). En cambio, para la isóbara de 206.8 bar (3000 psia) es más apropiado hablar de un equilibrio entre una fase  $L_w$  y una fase fluida rica en hidrocarburo ( $F_{hc}$ ), ya que ésta no puede etiquetarse como líquido o vapor, porque se encuentra a P y T supercríticas, con respecto a  $T_c$  y  $P_c$  del propano puro (Tabla 1).

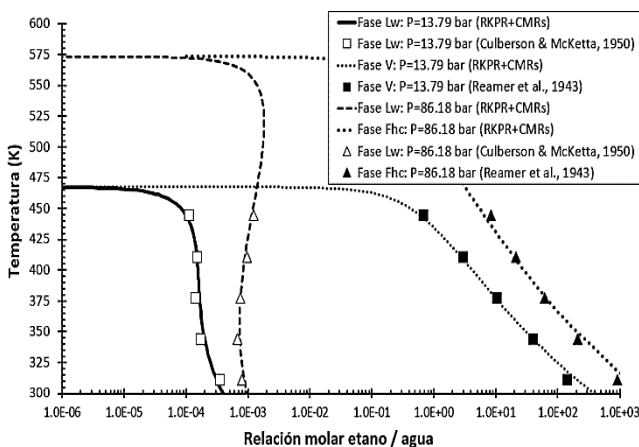


Figura 4: Isobaras de equilibrio de fases fluidas para el sistema etano + agua.

Las isobaras mostradas para el sistema etano + agua en la fig. 4 tienen un comportamiento de fases análogo a lo descrito en la fig. 3 para el

propano + agua. En ambos casos, el modelado mediante RKPR + CMRs fue satisfactorio.

La fig. 5 muestra algunos resultados para el sistema etano + agua a temperaturas más bajas (278.08 K - 303.11 K). Se presenta la fracción molar calculada de agua en la fase vapor, tanto para isotermas en la región de equilibrio  $L_w-V$  como para la línea de equilibrio  $L_w-L_{hc}-V$ . Como se observa en las isotermas de 278 K - 293 K, el modelado en la región bifásica es satisfactorio. Este rango de temperaturas es importante, dado que es próximo al punto cuádruple Q ( $L_w-L_{hc}-V-H$ ) de este sistema ( $T=285$  K, ver fig. 2). Asimismo, el modelo RKPR + CMRs representó de forma aceptable los datos publicados en la ref. [13] para el equilibrio trifásico (Fig. 5).

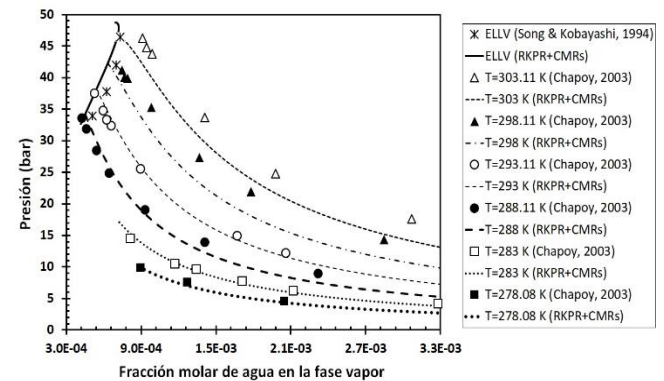
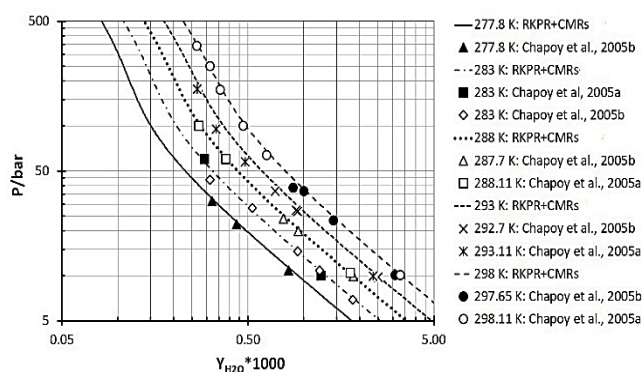


Figura 5: Contenido de agua en la fase vapor para el sistema etano + agua

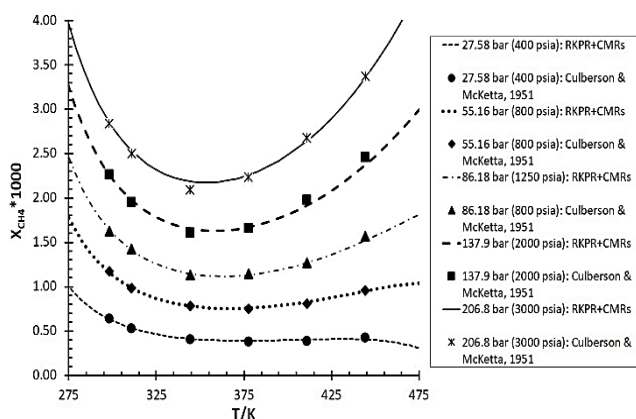
En cuanto a las isotermas de 298 K y 303 K del sistema etano + agua (Fig. 5), el comportamiento cualitativo del modelo es correcto, pero existe una desviación cuantitativa. La dificultad para modelar la isoterma de 303 K podría estar relacionada a una inconsistencia entre los datos experimentales: en la fig. 5 se puede observar que la sucesión de puntos bifásicos a 303 K de la ref. [15] (triángulos) no tiende hacia el punto trifásico de 303 K según [13], el cual sí es reproducido por el modelo. No se encontraron en la literatura más datos experimentales sobre este sistema en su línea trifásica ni a temperaturas próximas a 300 K.

Finalmente, se modeló el equilibrio  $L_w - V$  para el sistema metano + agua (figs. 6 y 7). En la fig. 6 se aprecia que el modelo RKPR + CMRs logró muy buen ajuste de la fracción molar de agua ( $Y_{H_2O}$ ) en el vapor saturado para el rango en temperaturas de 278 K - 298 K. Asimismo, se reprodujo correctamente la solubilidad del metano en la fase acuosa líquida (fig. 7), así como la temperatura de mínima solubilidad para cada

isobara. Estos resultados son un avance respecto a las dificultades encontradas por [1] a nivel cuantitativo y por [5], [6] a nivel cualitativo, manteniéndose la simplicidad de usar EdE cúbicas en volumen.



**Figura 6: Contenido de agua en la fase vapor (escala logarítmica, eq. Lw-V) para el sistema metano + agua**



**Figura 7: Isobaras de solubilidad (fracción molar) del metano en fase acuosa para el sistema metano + agua (equilibrio Lw-V)**

## 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 propano + agua (278 K – 428 K; 5 bar – 206 bar), etano + agua (278 K – 445 K; 5 bar – 86 bar) y metano + agua (278 – 445 K; 10 bar – 206 bar).

Se requiere conocer más información experimental del sistema etano + agua: por ejemplo, no hay datos publicados de equilibrio bifásico  $L_{HC}-L_W$ , cuyo modelado suele ser más difícil que el del equilibrio  $L_W-V$ . Para este sistema también se necesitarían más mediciones de las composiciones de las fases en su línea trifásica, así co-

mo en equilibrios bifásicos a temperaturas suficientemente cercanas a 300 K.

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.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el soporte financiero de las siguientes instituciones: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (PIP - 11220150100918CO), Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT-2017-1235 y PICT 2018-01984) y Universidad Nacional del Sur (PGI 24/M169).

## REFERENCIAS

- [1] M. Safamirzaei and H. Modarress, "Modeling and predicting solubility of n-alkanes in water," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 309, no. 1, pp. 53–61, 2011.
- [2] A. Chapoy, S. Mokraoui, A. Valtz, D. Richon, A. H. Mohammadi, and B. Tohidi, "Solubility measurement and modeling for the system propane-water from 277.62 to 368.16 K," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 226, no. 1–2, pp. 213–220, 2004.
- [3] A. H. Mohammadi, A. Chapoy, B. Tohidi, and D. Richon, "Measurements and thermodynamic modeling of vapor-liquid equilibria in ethane-water systems from 274.26 to 343.08 K," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 17, pp. 5418–5424, 2004.
- [4] M. S. Zabaloy and J. H. Vera, "Identification of variant and invariant properties in the thermodynamics of mixtures: Tests for models and computer codes," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 119, no. 1–2, pp. 27–49, 1996.
- [5] D. Nguyen-Huyh, J. C. De Hemptinne, R. Lugo, J. P. Passarello, and P. Tobaly, "Modeling liquid-liquid and liquid-vapor equilibria of binary systems containing water with an alkane, an aromatic hydrocarbon, an alcohol or a gas (methane, ethane, CO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>S), using group contribution polar perturbed-chain statistical associating fluid," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 12, pp. 7467–7483, 2011.
- [6] M. Hajiw, A. Chapoy, and C. Coquelet, "Hydrocarbons - water phase equilibria



- using the CPA equation of state with a group contribution method," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 93, no. 2, pp. 432–442, 2015.
- [7] R. Spand, *Multiparameter Equations of State*, 1st Ed. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000.
- [8] M. S. Zabaloy, "Cubic mixing rules," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 15, pp. 5063–5079, 2008.
- [9] M. Cismondi, S. B. Rodríguez-Reartes, J. M. Milanesio, and M. S. Zabaloy, "Phase equilibria of CO<sub>2</sub> + n-alkane binary systems in wide ranges of conditions: Development of predictive correlations based on cubic mixing rules," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 17, pp. 6232–6250, 2012.
- [10] M. Cismondi Duarte, M. V. Galdo, M. J. Gomez, N. G. Tassin, and M. Yanes, "High pressure phase behavior modeling of asymmetric alkane+alkane binary systems with the RKPR EOS," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 362, pp. 125–135, 2014.
- [11] National Institute of Standards and Technology, "The NIST Chemistry Webbook: Thermophysical Properties of Fluid Systems," 2018. [Online]. Available: <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
- [12] R. Kobayashi and D. Katz, "Vapor-Liquid Equilibria For Binary Hydrocarbon-Water Systems," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 45, no. 2, pp. 440–446, 1953.
- [13] K. Y. Song and R. Kobayashi, "The water content of ethane, propane and their mixtures in equilibrium with liquid water or hydrates," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 95, no. C, pp. 281–298, 1994.
- [14] S. Mokraoui, C. Coquelet, A. Valtz, P. E. Hegel, and D. Richon, "New solubility data of hydrocarbons in water and modeling concerning vapor-liquid-liquid binary systems," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 26, pp. 9257–9262, 2007.
- [15] A. Chapoy, C. Coquelet, and D. Richon, "Measurement of the water solubility in the gas phase of the ethane + water binary system near hydrate forming conditions," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 48, no. 4, pp. 957–966, 2003.
- [16] O. L. Culberson and J. J. McKetta, "Phase Equilibria in Hydrocarbon-Water Systems II - The Solubility of Ethane in Water at Pressures to 10,000 PSIA," *J. Pet. Technol.*, vol. 189, pp. 319–320, 1950.
- [17] H. H. Reamer, R. H. Olds, B. H. Sage, and W. N. Lacey, "Composition of dew-point gas in ethane-water system," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 35, pp. 790–793, 1943.
- [18] A. Chapoy, C. Coquelet, and D. Richon, "Erratum: Revised solubility data 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 Equilibria (2003) 214 (101-117))," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 230, no. 1–2, pp. 210–214, 2005.
- [19] A. Chapoy, A. H. Mohammadi, B. Tohidi, and D. Richon, "Estimation of water content for methane + water and methane + ethane + n-butane + water systems using a new sampling device," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 50, no. 4, pp. 1157–1161, 2005.
- [20] O. L. Culberson and J. J. McKetta, "Phase Equilibria in Hydrocarbon-Water Systems III - The Solubility of Methane in Water at Pressures to 10,000 PSIA," *J. Pet. Technol.*, vol. 3, no. 08, pp. 223–226, 1951.
- [21] R. H. Olds, B. H. Sage, and W. N. Lacey, "Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems: Composition of the Dew-Point Gas of the Methane-Water System," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 34, no. 10, pp. 1223–1227, 1942.



D.J. Escobar García <sup>(1,2)</sup>, M.S. Zabaloy <sup>(1,2)</sup> y S.B. Rodríguez Reartes <sup>(1,2)</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS) <sup>2</sup>Planta Piloto de Ingeniería Química – PLAPIQUI (UNS-CONICET)  
Bahía Blanca, Argentina. mzabaloy@plapiqui.edu.ar

## RESUMEN

Los sistemas agua + alcanos son de interés en la industria de los hidrocarburos (ej. de posible problema: formación de hidratos). Su comportamiento de fases es difícil de modelar por su alta asimetría. En la literatura [1,2] se han utilizado Ecuaciones de Estado (EoS) cúbicas acopladas a reglas de mezclado flexibles pero inconsistentes [3]. EoS no cúbicas (por ej., PC-SAFT) se descartan por otras inconsistencias [4].

En este trabajo se modeló el equilibrio entre fases fluidas para sistemas binarios agua + n-alcano, con la EoS cúbica RKPR, acoplada a reglas de mezclado cúbicas con respecto a fracciones molares (CMRs) [5]. Se utilizaron parámetros de interacción atractivos dependientes de la temperatura (T). Las CMRs son flexibles y consistentes [3].

## METODOLOGÍA

### 1. Selección de datos PVT (comp. puros) [6]

### 2. Ajuste de parámetros de RKPR (comp. puros)

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

### 3. Selección y suavizado de datos experimentales de equilibrio de fases fluidas (sistemas binarios)

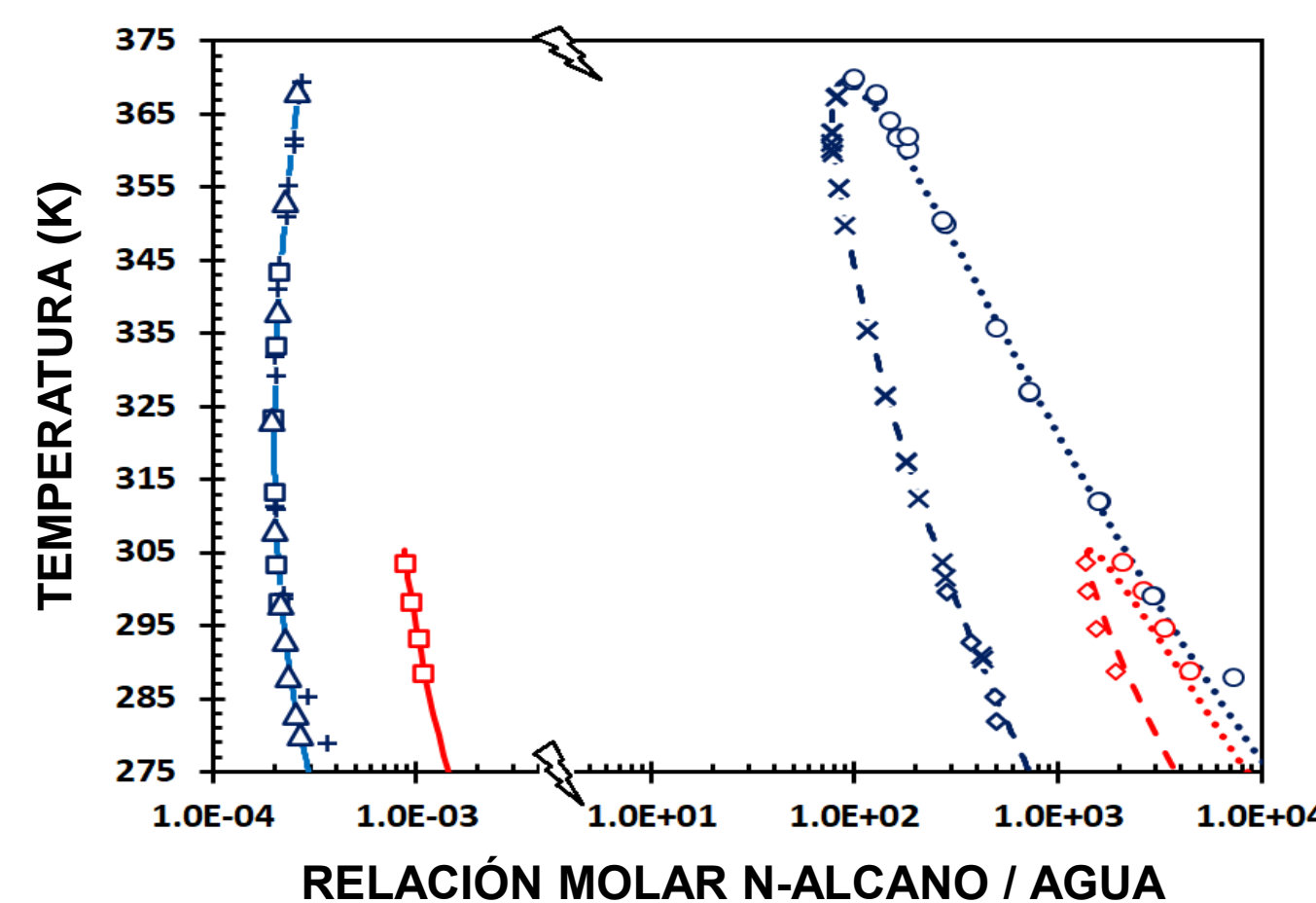
Sistema	P <sub>min</sub> - P <sub>max</sub> [bar]	T <sub>min</sub> - T <sub>max</sub> [K]	Ref.
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + H <sub>2</sub> O	5-206	278-428	[1][7-9]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + H <sub>2</sub> O	5-86	278-445	[7][9-12]
CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	10-206	278-445	[13-15]

### 4. Optimización de parámetros de CMRs (sist. binarios)

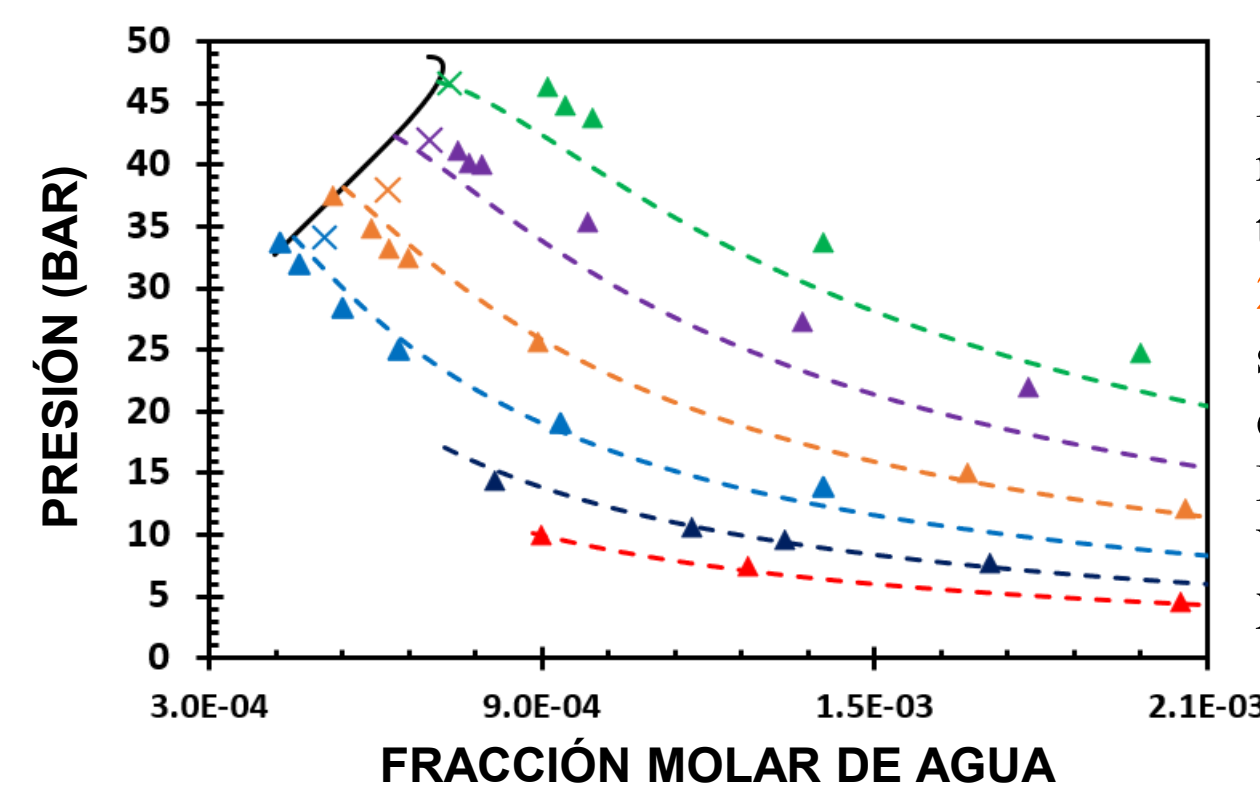
$$a = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NC} x_i x_j x_k a_{ijk}^0 (1 - k_{ijk}) \quad k_{ijk} = k_{ijk}^\infty + k'_{ijk} * \text{EXP}(-T/T_{ijk})$$

$$b = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NC} x_i x_j x_k b_{ijk}^0 (1 - l_{ijk}) \quad \text{F.O} = \sum_{i=1}^{N_{\text{Data}}} \sum_{j=1}^{NC} \left[ \ln \left( \frac{\hat{f}_j^x(P_i, T_i, \bar{X}_i)}{\hat{f}_j^y(P_i, T_i, \bar{Y}_i)} \right) \right]^2$$

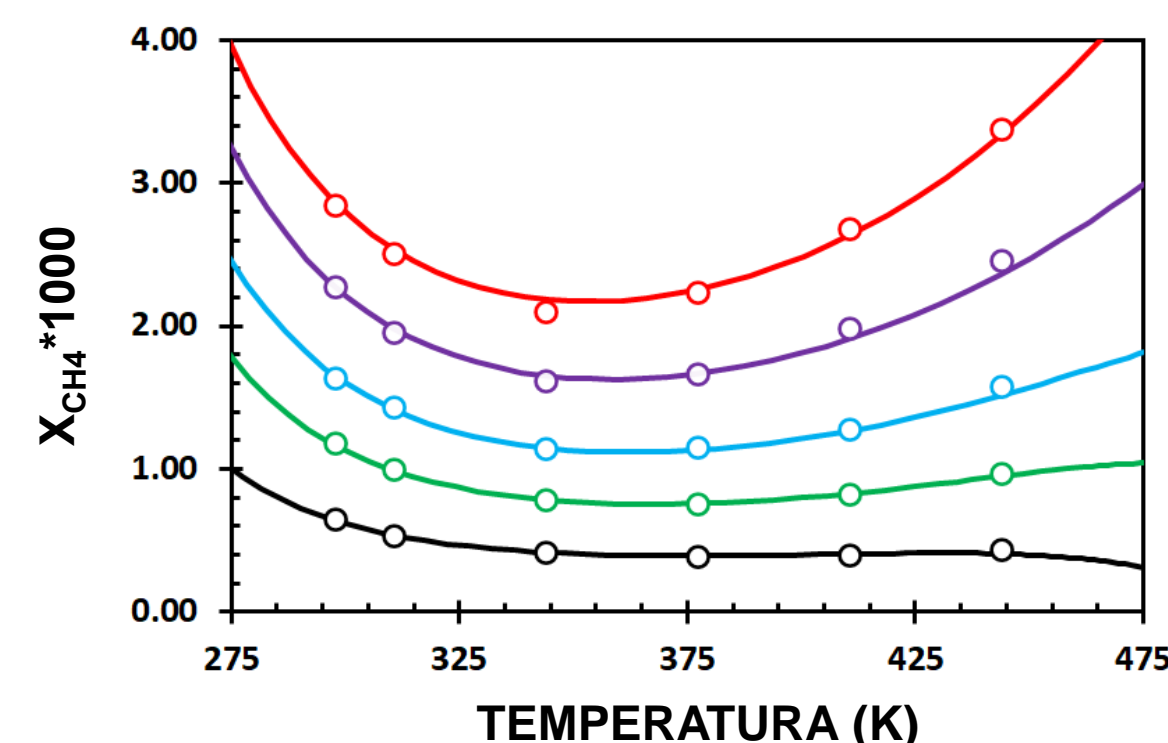
## RESULTADOS



**FIG. 1.** Proyección Temperatura – Relación molar n-alcano / agua del equilibrio trifásico L<sub>W</sub>-L<sub>HC</sub>-V computado para los sistemas C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (1) + H<sub>2</sub>O (2) y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (1) + H<sub>2</sub>O (2). Líneas calculadas (modelo: RKPR + CMRs): — fase acuosa líquida (L<sub>W</sub>); ···· fase líquida rica en hidrocarburos (L<sub>HC</sub>); - - - fase vapor (V). Datos experimentales: L<sub>W</sub> {□ [7]; + [8]; Δ [1]}, L<sub>HC</sub> {○ [9,10]}, V {X [8]; ◇ [9]}. Quiebre de escala: 4



**FIG. 2.** Contenido de agua (fracción molar) en la fase vapor (V) a diferentes temperaturas {278.1 K, 283.1 K, 288.1 K, 293.1 K, 298.1 K y 303.1 K} en el sistema binario etano + agua. Líneas calculadas de equilibrio (modelo: RKPR+CMRs): — L<sub>W</sub>-L<sub>HC</sub>-V; - - - L<sub>W</sub>-V. Datos experimentales de equilibrio: X L<sub>W</sub>-L<sub>HC</sub>-V [9]; Δ L<sub>W</sub>-V [10]



**FIG. 3.** Sistema metano + agua. Fracción molar del metano (X<sub>CH<sub>4</sub></sub>) en la fase acuosa líquida vs. temperatura en la región bifásica (L<sub>W</sub>-V) en las isóbaras de 27.58 bar, 55.16 bar, 86.18 bar, 137.9 bar y 206.8 bar. Líneas sólidas calculadas con el modelo RKPR + CMRs. Datos experimentales: ○ [15]

## CONCLUSIONES

- El modelo RKPR, acoplado a CMRs con k<sub>ijk</sub> dependientes de T, describe apropiadamente los equilibrios entre fases fluidas para los sistemas metano + agua (278 -445 K; 10 bar – 207 bar), 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 (por ej., datos de equilibrio bifásico L<sub>HC</sub>-L<sub>W</sub>).
- Se están estudiando, con las herramientas presentadas, otros sistemas alcano + agua con potencial de formación de hidratos.

## REFERENCIAS

1. A. Chapoy et al., *Fluid Phase Equilib.*, vol. 226, no. 1–2, pp. 213–220, 2004
2. A. H. Mohammadi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 17, pp. 5418–5424, 2004
3. M. S. Zabaloy & J. H. Vera, *Fluid Phase Equilib.*, vol. 119, no. 1–2, pp. 27–49, 1996
4. R. Span, *Multiparameter Equations of State*. Springer. Berlín, 2000
5. M. Cismonti et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 17, pp. 6232–6250, 2012
6. <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
7. S. Mokraoui, et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 26, pp. 9257–9262, 2007
8. R. Kobayashi & D. Katz, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 45, no. 2, pp. 440–446, 1953
9. K. Y. Song & R. Kobayashi, *Fluid Phase Equilib.*, vol. 95, no. C, pp. 281–298, 1994
10. A. Chapoy et al., *J. Chem. Eng. Data*, vol. 48, no. 4, pp. 957–966, 2003
11. O. L. Culberson and J. J. McKetta, *Petroleum Transactions (AIME)*, vol. 189, pp. 319–323, 1950.
12. H. H. Reamer et al., *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 35, pp. 790–793, 1943
13. A. Chapoy et al., *Fluid Phase Equilib.*, vol. 230, no. 1–2, pp. 210–214, 2005
14. A. Chapoy et al., *J. Chem. Eng. Data*, vol. 50, no. 4, pp. 1157–1161, 2005.
15. O. L. Culberson and J. J. McKetta, *J. Pet. Technol.*, vol. 3, no. 08, pp. 223–226, 1951.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el soporte financiero de las siguientes instituciones: CONICET (PIP - 11220150100918CO), ANPCyT (PICT-2017–1235 y PICT 2018-01984) y UNS (PGI 24/M169).



Se certifica que los autores  
**David J Escobar García, Marcelo S Zabaloy y S. Belén Rodríguez-Reartes**

han presentado el trabajo titulado  
**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE FASES DE SISTEMAS n-ALCANO+AGUA MEDIANTE  
ECUACIONES DE ESTADO**

en el **Encuentro Argentino y Latinoamericano de Ingeniería CADI / CLADI / CAEDI**, organizado por la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires y llevado a cabo los días 5, 6 y 7 de octubre de 2021, de manera virtual.

Dr. Ing. Oscar Pascal  
CONFEDI  
Presidente

Inga. Alejandra Acuña V.  
CONDEFI  
Presidenta

Ing. Alejandro M. Martínez  
Facultad de Ingeniería - UBA  
Decano

Dr. Ing. Luis Fernandez Luco  
Comité Académico  
Presidente

Dra. Cristina Vázquez  
Comité Organizador  
Presidenta