

## **PRÁCTICA 1: Cálculo de propiedades y equilibrio con Aspen Plus**

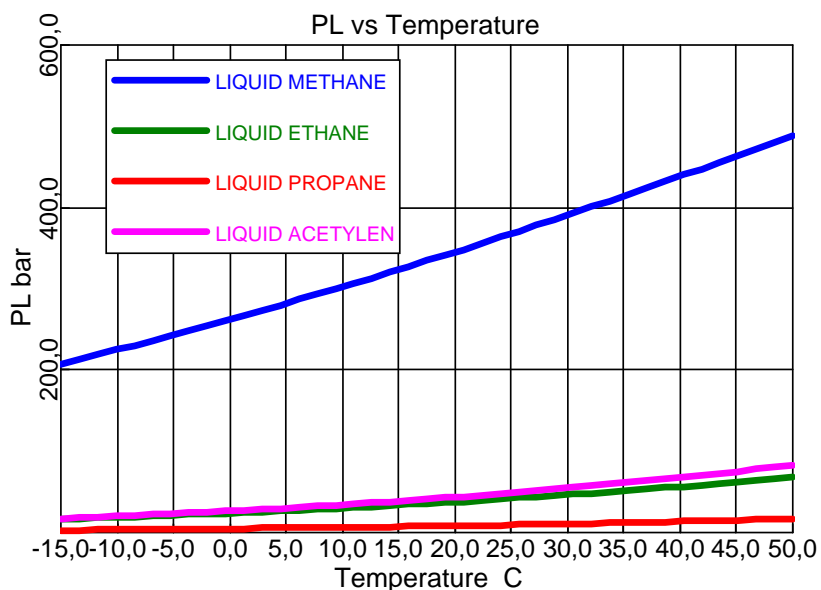
1. Represente conjuntamente la presión de vapor del metano, etano, propano y acetileno ( $C_2H_2$ ) para el rango de temperaturas de -15 a 50 °C.

- ¿Cuál de ellos es más volátil?

- Parte de los resultados que ha calculado con Aspen Plus no tienen sentido físico. ¿Cuál es la causa?

Ayuda: Piense en qué rango de temperatura existe el equilibrio líquido-vapor para una sustancia pura.

*Respuesta:*



Si dibujamos la presión de vapor frente a la temperatura para todos los compuestos se observa que el metano es el compuesto más volátil, es decir, con mayor vapor de presión a una temperatura dada. Sin embargo dicha gráfica es errónea pues para una *sustancia pura* el equilibrio líquido-vapor sólo es posible entre la temperatura del punto triple y la temperatura crítica.

La temperatura crítica del metano, etano, propano y acetileno puede consultarse en Aspen Plus (ver guía) y es -82, 32, 96 y 35 °C, respectivamente. Por encima de esas

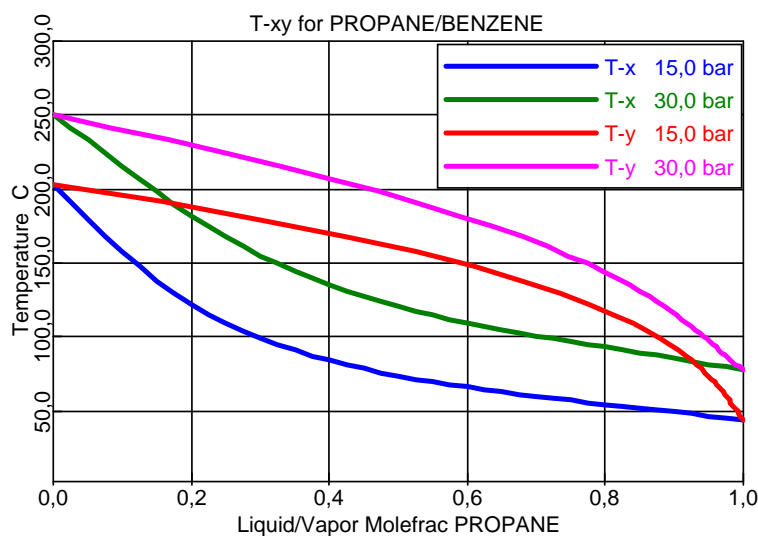
temperaturas no existe equilibrio líquido-vapor para cada compuesto y no se puede hablar de presión de vapor. Por tanto, parte o la totalidad de las curvas representadas no tienen significado físico pues se extienden más allá de la temperatura crítica de cada compuesto, excepto en el caso del propano. Sin embargo Aspen representa las presiones de vapor extrapolando la correlación de vapor para cada compuesto, que es función de la temperatura, más allá de la temperatura crítica. El metano es el compuesto más volátil, pero en el rango de temperatura representado está en estado supercrítico.

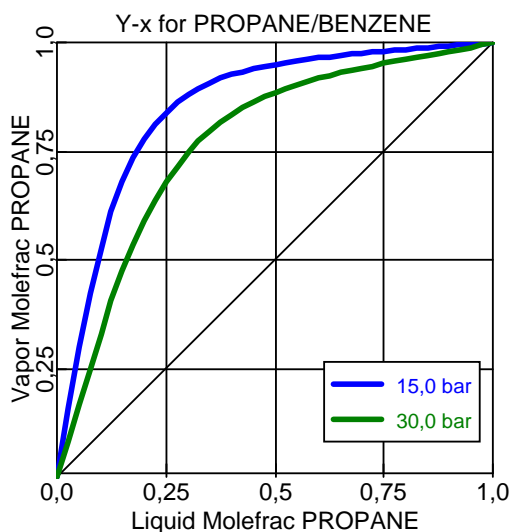
**2. Calcule el diagrama de equilibrio líquido-vapor a 15 y 30 bar de una mezcla de benceno y propano usando el método de Peng-Robinson (PENG-ROB).**

- **Represente el diagrama y-x para ambas presiones usando el asistente *Plot Wizard*. A raíz de la gráfica, comente cómo varía la volatilidad relativa con la presión.**
- **Dibuje los coeficientes de distribución del benceno y propano para ambas presiones usando el asistente *Plot Wizard*. A la vista de los resultados ¿qué componente es más volátil?**
- **Si calcula y representa el equilibrio líquido-vapor a 45 bar observará que no existe para todo el rango de composición ¿por qué?**

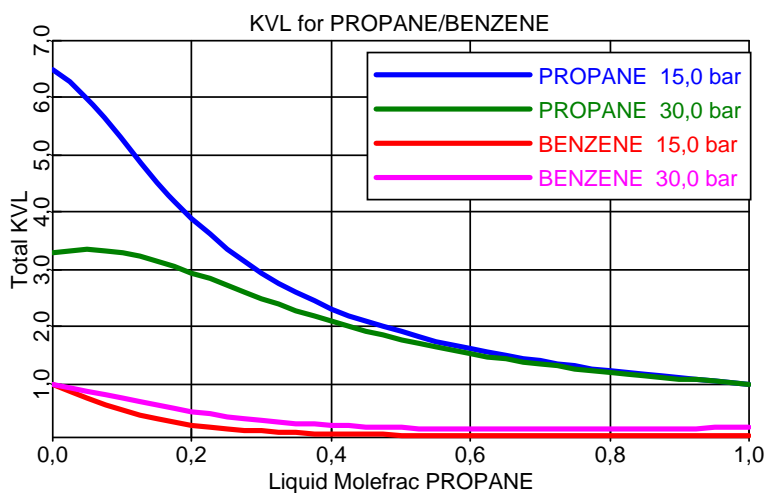
**Respuesta:**

En las Figuras se representa el diagrama “T-x-y” y “x-y” para el benceno y propano a 15 y 30 bar, respectivamente, en función de la fracción molar de propano, el componente más ligero de ambos. Se observa que al aumentar la presión la volatilidad relativa disminuye al acercarse la curva x-y a la diagonal y=x.

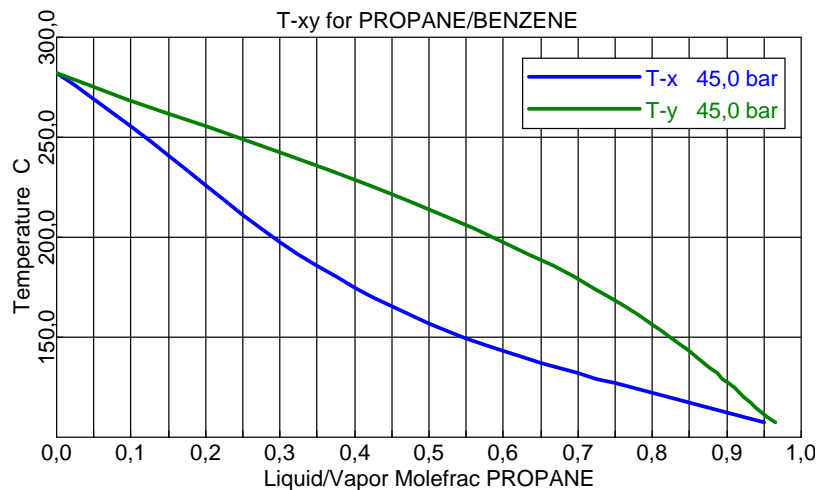




En la figura inferior se representan los coeficientes de distribución del propano y benceno en función de la composición de la mezcla y la presión. Se observa que el coeficiente de distribución es 1 para los compuestos puros, independientemente de la presión, pues para un compuesto puro  $y=x=1$  y por tanto  $K=1$ . El coeficiente de distribución del propano es *siempre mayor* que el del benceno ya que el propano es más volátil que el benceno y por ello tiende a estar en fase vapor ( $K_{\text{propano}} > 1$ ) mientras que el benceno tiende a estar en fase líquida ( $K_{\text{benceno}} < 1$ ).



El coeficiente de distribución del benceno varía poco con la presión pero disminuye apreciablemente a medida que la solución se vuelve más rica en propano. Por otra parte, el coeficiente de distribución del propano varía apreciablemente con la presión cuando la mezcla es rica en benceno y disminuye a medida que la mezcla se hace más rica en propano.



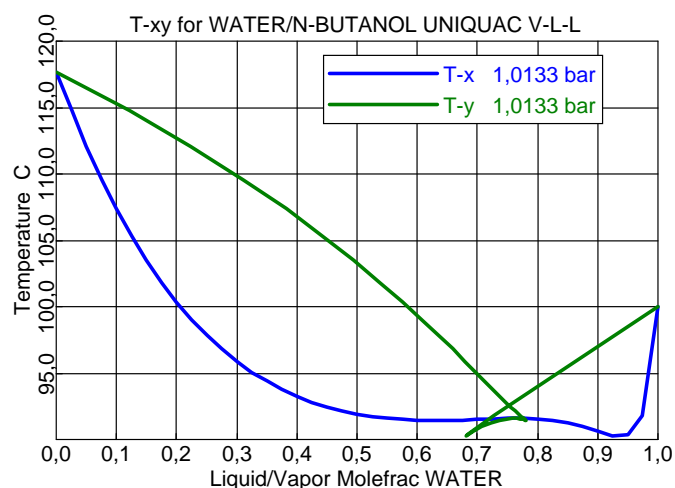
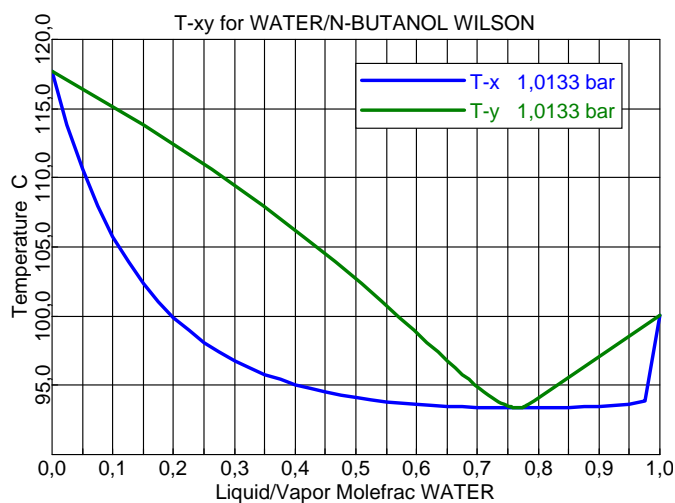
En la figura superior se muestra el diagrama T-x-y a 45 bar. Se observa que no existe equilibrio líquido-vapor cuando la composición del propano en la mezcla es superior al 95%, es decir, nos acercamos al propano puro. Debemos tener en cuenta que en todo el rango de temperatura en el que existe equilibrio líquido-vapor a 45 bar el propano está en estado supercrítico (gas), pues la temperatura de la mezcla es mayor que la temperatura crítica del propano (96°C). Por tanto, el propano está disuelto como gas en el benceno. Cuando la mezcla se enriquece en propano llega un momento en que el propano no es capaz de actuar como solvente para el benceno, pues está en estado supercrítico, y el equilibrio líquido-“vapor” de la mezcla ya no es posible.

**3. Represente el diagrama equilibrio líquido-vapor a 1 atm de una mezcla n-butanol y agua usando los métodos de coeficientes de actividad de Wilson y UNIQUAC.**

- ¿Ambos métodos proporcionan el mismo diagrama de equilibrio? ¿Qué método cree que proporciona resultados erróneos?

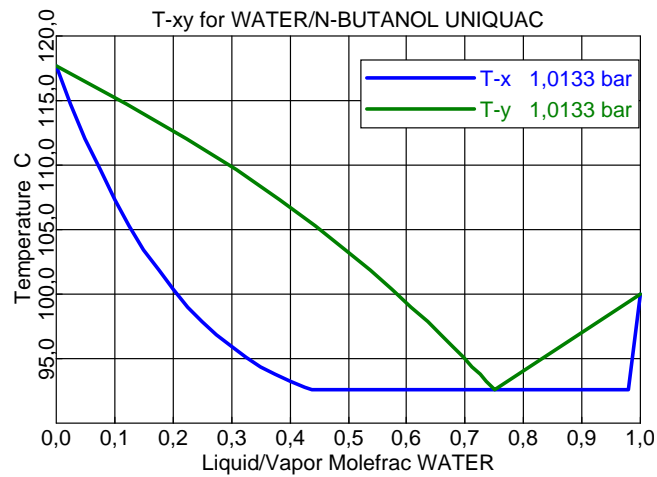
- Cambie *Valid Phases* a *Vapor-Liquid-Liquid* y calcule los diagramas de nuevo Ahora ¿qué método cree que proporciona resultados erróneos?

- Con el asistente *Plot Wizard* dibuje el diagrama y-x y los coeficientes de actividad obtenidos con el método UNIQUAC.

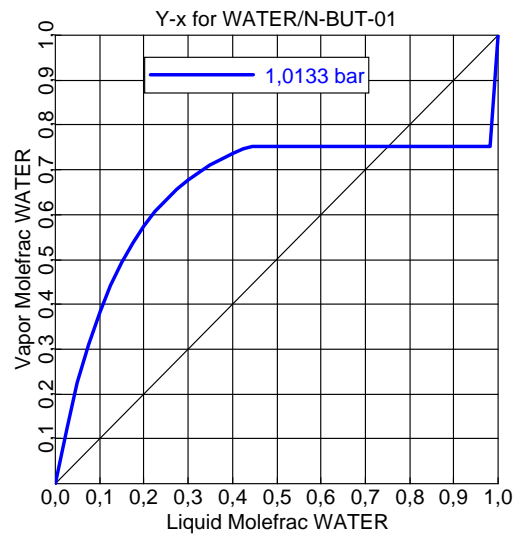


Se observa que el diagrama T-x-y del modelo UNIQUAC no es correcto y no es capaz de predecir el azeótropo que existe entre el butano y el agua. Por otra parte, mientras que no hay nada que nos haga pensar que el diagrama T-x-y con el modelo Wilson sea incorrecto. Sin embargo, el diagrama del modelo Wilson tampoco es correcto pues en el equilibrio líquido-vapor entre butano y el agua existen dos fases líquidas, es decir, tenemos realmente un equilibrio vapor-líquido-líquido.

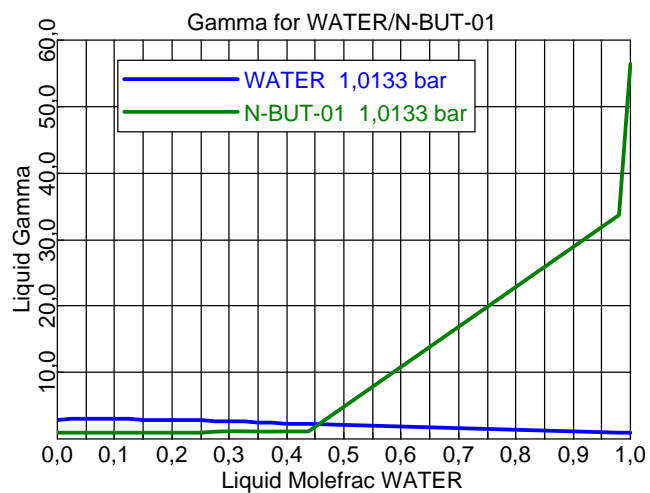
El método Wilson no es capaz de predecir separación de fases líquidas pero el modelo UNIQUAC sí. Por ello, cuando cambiamos la opción de *Valid Phases* de Vapor-Liquid a Vapor-Liquid-Liquid el diagrama T-x-y predicho por el modelo Wilson no varía pero el del modelo UNIQUAC ahora predice correctamente la separación de fases líquidas como muestra la figura siguiente:



La existencia de dos fases líquidas se aprecia en el diagrama T-x-y junto con el azeótropo en el que participan las dos fases líquidas.



Los coeficientes de actividad se muestran en la siguiente figura. Se observa que son bastante mayores que 1, lo que indica la alta no idealidad de la fase líquida como era de esperar debido a la separación de fases líquidas.



**4. En una planta existe una corriente de 20 kmol/h a 15 bar y 80 °C cuya composición molar es 30% n-butano y 70% n-pentano. Se pregunta:**

- **¿En qué estado se encuentra la corriente (líquido, vapor o bifásico)?**
- **Manteniendo la presión constante ¿a qué temperatura habría que llevar la mezcla para que la fracción de vapor fuese del 50 %? ¿Y para llevarla a condiciones de vapor saturado? ¿Qué calor habría que aportar/retirar en ambos casos (kW)?**

**Para los cálculos seleccione un método termodinámico adecuado y compruebe que dispone de parámetros de interacción binarios para los compuestos.**

Hay diferentes formas de ver en qué estado se encuentra la corriente usando Aspen Plus, por ejemplo:

- Podemos dibujar el diagrama T-x-y a 15 bar y ver cuál es el estado de una mezcla de 30% de n-butano y 70% de n-pentano a 80 °C.
- Otra opción es usar el modelo *Flash2* al cual se introduce la corriente y hacemos un cálculo flash en las mismas condiciones en las que se encuentra la corriente, es decir, a 15 bar y 80 °C.
- Mediante el análisis de propiedades de corriente usamos la opción *Bubble/Dew* a 15 bar para calcular la temperatura de punto de burbuja y rocío y compararlas con la temperatura de la corriente.

Por cualquiera de estos métodos determinaremos que la corriente es bifásica. Con la segunda opción de cálculo también veremos que la fracción de vapor es de 19,5 %. Un método termodinámico adecuado podría ser Peng-Robinson (o Soave-Redlich-Kwong) ya que tenemos una mezcla de hidrocarburos a alta presión y además dispone de parámetros de interacción binarios para dichos compuestos.

El cálculo de la temperatura a la que habría que llevar la mezcla para que la fracción de vapor fuese del 50 % a 15 bar es fácil usando un modelo *Flash2* donde se especifica que *Vapor Fraction*=0,5 (la fracción de vapor se especifica en tanto por uno) y *Pressure*=15 bar. La temperatura calculada es aproximadamente 83 °C y el calor a aportar en el flash sería de 27 kW. Lógicamente hay que portar calor para que la fracción de vapor de la corriente pase de 19,5% al 50%.

Si se quiere calcular la temperatura de rocío (vapor saturado) a 15 bar en el modelo *Flash2* especificamos *Vapor Fraction*=1 y *Pressure*=15 bar. La temperatura calculada es aproximadamente 86,5 °C y el calor a aportar en el flash sería de 71,15 kW.

**5. Una corriente a 30 bar y 40 °C compuesta por 15 kmol/h de metano, 30 kmol/h de propano y 8 kmol/h de n-butano se quiere separar en una columna de destilación de manera que por cabeza se obtenga metano y propano y por colas n-butano. Se pregunta:**

**- Si la columna operase a 30 bar ¿A qué temperatura operaría el condensador de la columna si fuese total? ¿Y si fuese un condensador parcial? A partir de la respuesta razone qué tipo de condensador cree que es más conveniente en este caso.**

**- Se quiere utilizar agua de refrigeración a 25 °C para retirar calor del condensador. Si se considera un condensador parcial determine a qué presión debe operar la columna de manera que haya un salto de 10 °C entre la temperatura del agua y la del condensador. Calcule después cuál será la temperatura del hervidor de la columna. ¿Habrá que modificar la presión de la alimentación antes de introducirla a la columna?**

Suponemos que la mezcla se separa perfectamente en la columna, es decir, como destilado obtenemos 15 kmol/h de metano y 30 kmol/h de propano mientras que por colas obtenemos 8 kmol/h de n-butano. Por tanto, como destilado tenemos una mezcla binaria mientras que por colas tenemos un compuesto puro. Utilizaremos el método de Soave-Redlich-Kwong (SRK en Aspen Plus), apropiado para mezclas de hidrocarburos.

Si el condensador es total *todo el vapor* que sale por cabeza de la columna *se condensa*, parte del condensado se refluja a la columna y el resto se retira como destilado. Lógicamente, la composición del vapor de cabeza y destilado es idéntica. Suponiendo que el vapor se condensa hasta *líquido saturado* (no se subenfía), la temperatura que existirá en el condensador total es la del punto de burbuja (a 30 bar) del destilado.

El cálculo de dicha temperatura puede hacerse de varias maneras en Aspen Plus, por ejemplo:

1) Podemos definir una corriente de 15 kmol/h de metano y 30 kmol/h de propano (o de la misma composición) y calcular su temperatura de punto de burbuja con un *Flash2* en el que se especifica *Vapor Fraction*=0 y *Pressure*=30 bar. Nótese que para el cálculo de la temperatura de burbuja imponemos las condiciones de equilibrio y dicha

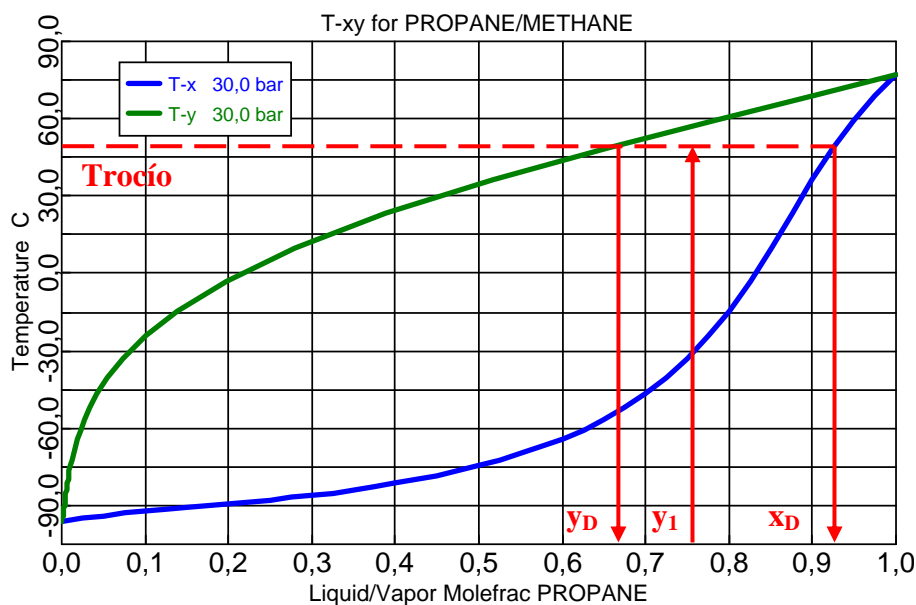


temperatura es independiente de las condiciones de temperatura y presión de la corriente alimentada al flash *pero no de su composición*.

2) Otra opción sin necesidad de usar un equipo *Flash2* es usar el análisis *Bubble/Dew* a una corriente de 15 kmol/h de metano y 30 kmol/h de propano (o de la misma composición) especificando en el análisis la presión de 30 bar.

Por ambos métodos, u otros alternativos, la temperatura de burbuja a 30 bar del destilado es **-53,57 °C**. Una temperatura tan baja implica usar un ciclo de refrigeración, lo que conlleva un alto consumo energético. Si no es necesario obtener el destilado en forma líquida, que obliga a operar a temperaturas tan bajas, es más conveniente utilizar un condensador parcial donde *sólo se condensa una parte del vapor* proveniente de cabeza de columna. En la condensación parcial condensan principalmente los compuestos más pesados, quedando el vapor remanente enriquecido en los compuestos más volátiles. El vapor remanente se retira como destilado mientras que el condensado se refluja a la columna. *En el condensador parcial existe equilibrio líquido-vapor y puede modelarse como un flash*.

La temperatura que existe en el condensador parcial es la temperatura de punto de rocío del destilado (a 30 bar), que en estos casos, se retira en forma de vapor. Para un destilado que es una mezcla binaria es fácil entender por qué hay que calcular la temperatura de rocío si se observa el diagrama binario T-x-y, aunque la misma conclusión puede llegarse para mezclas multicomponente. Para ello vamos a basarnos en la figura siguiente, que es el diagrama T-x-y del metano y propano a 30 bar.



Supongamos que la composición del vapor que proviene de cabeza de la columna es  $y_1$  (referente a propano). La temperatura a la cual debemos condensar dicho

vapor para obtener un destilado en forma de vapor con una composición  $y_D$  no es más que la temperatura de rocío de una mezcla de composición  $y_D$ . A dicha temperatura obtendremos un condensado de composición  $x_D$  que se refluja a la torre. Es claro ver que *la temperatura calculada para obtener un destilado de composición  $y_D$  es independiente de la composición del vapor proveniente de la torre ( $y_I$ )*. No obstante, la composición  $y_I$  sí determinará la cantidad relativa de vapor y condensado por la regla de la palanca.

En nuestro caso la composición del vapor retirado como destilado es del 66,65% en propano ( $y_D=0,6665$ ). Según el diagrama T-x-y a 30 bar la temperatura del punto de rocío para dicha composición está alrededor de los 48 °C. Con un cálculo riguroso con Aspen y no gráficamente, la temperatura de rocío es **49,75 °C**. Por tanto, operando con un condensador parcial la temperatura en el condensador es lo suficientemente alta como para usar agua de refrigeración, que suele venir a unos 25-30 °C de la torre de refrigeración. Los costes asociados al uso de agua de refrigeración son mucho menores que el de un ciclo de refrigeración y por tanto conviene operar con un condensador parcial a una presión lo suficientemente alta como para usar agua de refrigeración en el caso de tratar con gases ligeros. Si la presión necesaria para ello es excesivamente alta (digamos >35 bar) puede convenir usar un condensador parcial con ciclo de refrigeración operando a presiones más moderadas.

Si queremos usar agua de refrigeración a 25 °C habiendo 10 °C de salto entre el agua y el condensador parcial para que el área de transferencia no sea muy grande, la temperatura del condensador debe ser de 35 °C. La presión del condensador que proporciona dicha temperatura es la presión del punto de rocío del destilado a 35 °C. Para el cálculo de dicha presión una corriente cuya composición sea la del destilado en un equipo *Flash2*, donde especificamos *Vapor Fraction=1* y *Temperature=35 °C*. Obtenemos una presión de **20,4 bar**, que es lógicamente menor que cuando se opera el condensador parcial a 49,75 °C (30 bar).

Si consideramos que la toda la columna está a la misma presión la temperatura en el hervidor será la del punto de burbuja de la cola a la presión de la columna, ya que la cola se retira como líquido saturado. En este caso la cola está formada por un compuesto puro, n-butano. Por tanto, la temperatura en la cola será la temperatura correspondiente a una presión de vapor de 20,4 bar para el n-butano, es decir, **114,5 °C**.

Si la columna va a operar a 20,4 bar y la presión de la corriente a separar es de 30 bar, conviene reducir la presión de la corriente un poco por encima de la presión de operación de la columna mediante una válvula de expansión. Si se alimentase a 30 bar a

la columna ocurriría un flasheo excesivo de la alimentación en el plato de alimentación lo que conllevaría a problemas de operación.