

Título de la Tesis: "Evaluación crítica de correlaciones termodinámicas para la predicción de propiedades en una planta de etileno"

Magister en Ingeniería Química

Autor: Hernández, María Rosa

Director: Dr. Esteban Brígnole

Resumen

El presente estudio tiene por objeto evaluar el comportamiento de correlaciones de propiedades termodinámicas basadas en ecuaciones de estado, en el contexto de un proceso industrial: la obtención de etileno por pirólisis de etano y propano. Este proceso presenta condiciones extremas de temperatura, presión y severos requerimientos de pureza en sus productos, combinado con separaciones de gran dificultad. Estas circunstancias, imponen un cuidadoso análisis del desempeño de los métodos predictivos, y de la sensibilidad que tienen los parámetros operativos y de diseño, a la incertidumbre en los datos termodinámicos.

Para el presente estudio, se han seleccionado correlaciones termodinámicas basadas en ecuaciones de estado, que dado la característica poco polar de las mezclas en estudio, permite su aplicabilidad, tanto para la predicción de propiedades en fase vapor de componentes puros y sus mezclas, como también la predicción de las propiedades de la fase líquida. Es así que propiedades volumétricas, fugacidades y coeficientes de fugacidad, apartamientos isotérmicos para cálculos entálpicos y entrópicos, serán obtenidos a partir de las relaciones termodinámicas correspondientes en base a una dada ecuación de estado.

Las ecuaciones seleccionadas fueron:

- I) Soave-Redlich y Kwong (1972) - SRK
- II) Peng-Robinson (1976) - PR
- III) Benedict-Webb-Rubin (1951) - BWR

Las dos primeras son ecuaciones de estado de dos parámetros cuya

Título de la Tesis: "Evaluación crítica de correlaciones termodinámicas para la predicción de propiedades en una planta de etileno"

Magister en Ingeniería Química

Autor: Hernández, María Rosa

Director: Dr. Esteban Brígnole

utilización ha tenido extraordinaria difusión en los últimos años, generalmente asociada al diseño, modelamiento y optimización de procesos petroquímicos y de refinería, con ayuda de computadora.

La ecuación BWR es una ecuación clásica en la literatura de predicción de propiedades termodinámicas en base a ecuaciones de estado, y ha sido la primera usada en forma extensiva en el diseño de procesos industriales. Esta ecuación en su versión original es de ocho parámetros, lo que representa una dificultad en su uso. Sin embargo, la aparición de la computadora digital ha sido un factor decisivo en el desarrollo de su aplicación. Es dable señalar que la ecuación de estado original de Redlich y Kwong (1948), considerada como la más exitosa ecuación de estado de dos parámetros (Reid, Prausnitz y Sherwood (1977)), también coincide en su gran divulgación con la irrupción de la computación digital para el diseño y simulación de equipos y plantas químicas.

La aplicación de ecuaciones de estado para la predicción y correlación de propiedades de componentes puros y sus mezclas, es discutida ampliamente en varias publicaciones. Cabe señalar entre otros, los libros "Molecular Thermodynamics" de Prausnitz (1969), "Thermodynamic of Non-electrolyte solutions" de Van Ness y Abbot (1981) y el clásico "Properties of Gases and Liquids" de Reid, Prausnitz y Sherwood (1977)

y cabría agregar la monografía editada por Chao y Robinson (1979) sobre ecuaciones de estado en ingeniería e investigación y la reciente revisión de Martin (1979). En el presente estudio se detallarán solamente las ecuaciones de estado SRK, PR y BWR, dado que la bibliografía anterior cubre ampliamente el problema de métodos predictivos basados en ecuaciones de estado.

Título de la Tesis: "Evaluación crítica de correlaciones termodinámicas para la predicción de propiedades en una planta de etileno"

Magister en Ingeniería Química

Autor: Hernández, María Rosa

Director: Dr. Esteban Brígnole

La elección de métodos que en base a una única ecuación de estado predicen todas las propiedades requeridas, tanto para líquidos como para vapores, se basa en que se produce una obvia economía en programación, dado que una misma ecuación será válida para ambas fases; lo único que cambiará es el factor de compresibilidad a ser usado, del líquido o del vapor; serán necesarios un sólo conjunto de parámetros por componente y de ser indispensable, coeficientes de interacción binarios. Pero una ventaja adicional, dado el proceso industrial en estudio, es que los componentes no condensables, en nuestro caso el H_2 y el metano bajo ciertas condiciones, son tratados en forma análoga a los condensables y no se requiere una convención asimétrica para la definición de los estados de referencia, de los coeficientes de actividad, como ocurre en métodos mixtos tipo Chao-Seader (1961) o Prausnitz y Chueh (1962).

La utilización de las ecuaciones de estado, en el marco del modelamiento de un complejo proceso industrial que se ejecuta con ayuda de computadora, debe ser considerada en forma distinta respecto de su uso en forma aislada para el cálculo de las propiedades de un componente o una mezcla dada. El primer aspecto que se debe resaltar, es que el método termodinámico se va a usar con gran frecuencia, dado el elevado número de condiciones a computar y la existencia de numerosos cálculos iterativos, en uno o más niveles, que demandará conseguir la convergencia de la solución, ya sea de un equipo o de un sector del proceso. Esta circunstancia demanda que se trate de organizar en forma eficiente el cálculo, pues de otra forma el método predictivo incrementará en forma notable todo el cálculo en ejecución. Puede decirse que en cada paso del cálculo se requiere el uso de las subrutinas

Título de la Tesis: "Evaluación crítica de correlaciones termodinámicas para la predicción de propiedades en una planta de etileno"

Magister en Ingeniería Química

Autor: Hernández, María Rosa

Director: Dr. Esteban Brígnole

- 4 -

termodinámicas. Otro aspecto es el de la solidez del método predictivo empleado. En el proceso de iteración mencionado, es necesario hacer suposiciones sobre las composiciones de las corrientes, y estimaciones incorrectas de las mismas pueden hacer fracasar totalmente el cálculo. Existen asimismo en cálculos a presiones elevadas, problemas de convergencia para el cálculo de las propiedades de líquidos y vapores por darse condiciones cercanas a la región crítica. Otro aspecto a considerar, es la versatilidad del método usado, o sea su capacidad de predecir en forma satisfactoria el equilibrio líquido-vapor, las propiedades volumétricas y la entalpía y entropía de las mezclas bajo estudio.

Las circunstancias especiales de la planta de etileno, requerirán una cualidad adicional, una particular exactitud en la predicción de volatilidades relativas de mezclas de separación particularmente difícil, como son etano-etileno y propano-propileno.

Otra característica importante de los métodos, son sus rangos de aplicabilidad y la posibilidad de extrapolar su aplicación a condiciones no estudiadas previamente. El análisis del comportamiento de las ecuaciones se ha efectuado bajo las condiciones de diseño del proceso y también en base a datos reales operativos. La posibilidad de contar con datos de planta, ha sido posible por los estudios que se realizan para Petroquímica Bahía Blanca en el marco del Programa de Investigación y Desarrollo del Complejo Petroquímico de Bahía Blanca (PIDCOB), y una aplicación directa de la presente tesis ha sido el perfeccionamiento en la capacidad predictiva, de los herramientas termodinámicas y de simulación de procesos de que dispone, para el análisis de esa planta,

Título de la Tesis: "Evaluación crítica de correlaciones termodinámicas para la predicción de propiedades en una planta de etileno"

Magister en Ingeniería Química

Autor: Hernández, María Rosa

Director: Dr. Esteban Brígnole

La presencia de especificaciones muy rigurosas en cuanto a la calidad de productos industriales, es característica de la producción de etileno e propileno grado polímero. La aplicación bajo estas circunstancias, de distintos métodos predictivos, conducirá a distintos valores de los parámetros de diseño del proceso, lo que permite resaltar la gran dependencia que existe entre el cálculo del equipo y la estimación de propiedades. Por otra parte, la posibilidad de cotejar el comportamiento predicho frente al observado en una planta real, permitirá observar características no detectables "a priori" de los métodos utilizados. El estudio de los superfraccionadores de etileno y propileno, permite considerar el problema de la sensibilidad del diseño a los errores que se cometen en la predicción de propiedades. Es posible con esta información, plantear una estrategia de diseño que permita minimizar el costo asociado, con la incertidumbre en la predicción de propiedades termodinámicas, que ofrecen los distintos modelos.

Finalmente, la comparación de la simulación de los procesos reales y el comportamiento observado en la planta industrial, permite incorporar a los métodos predictivos, parámetros correctivos que aseguren una representación satisfactoria de las unidades del proceso sobre un amplio rango de condiciones operativas.