



## Resumen

La predicción de las propiedades termodinámicas de los Gases de Efecto Invernadero (GEI) es el primer paso para proponer rutas de transformación de estos compuestos en productos de valor agregado. En el presente documento se analiza la influencia del modelo termodinámico en el cálculo del equilibrio de fases sobre los resultados en la predicción de la separación de GEI's. Las ecuaciones de estado empleadas para el cálculo del equilibrio de fases de 11 mezclas ( $\text{CO}_2$ - $\text{CO}$ - $\text{N}_2$ - $\text{O}$ - $\text{SO}_2$ ), todas correspondientes a los gases obtenidos en procesos de combustión, fueron la ecuación de Peng-Robinson, Predictive Soave-Redlich-Kwong y Perturbed Chain - Statistical Associating Fluid Theory. Con el fin de complementar el análisis se calculó el equilibrio de fases de las mezclas binarias y ternarias que resultan de la combinación de los cuatro componentes. Posteriormente, se utiliza el diseño conceptual y las herramientas de termodinámica topológica para predecir los resultados de la separación de las mezclas, por destilación, empleando los tres modelos termodinámicos nombrados anteriormente. Los resultados indicaron que la presencia y concentración de monóxido de carbono en las mezclas de GEI fueron factores determinantes a la hora de predecir el equilibrio de fases, los cuales afectaron los cálculos de la etapa de separación.

**Palabras claves:** Envolvente de fases, GEI, PC-SAFT, PR, PSRK, Separación por destilación.

## Abstract

The prediction of thermodynamic properties can be considered as the first stage of the mitigation processes proposals. In this paper, the influence of phase equilibrium calculations over separation performance was analyzed, using Greenhouse Gases (GHG) mixtures. Eleven GHG mixtures ( $\text{CO}_2$ - $\text{CO}$ - $\text{N}_2$ - $\text{O}$ - $\text{SO}_2$ ) were analyzed through the Peng-Robinson, Predictive Soave-Redlich-Kwong and Perturbed Chain - Statistical Associating Fluid Theory thermodynamic models. After, topologic thermodynamics tool and conceptual design were used to predict the results of distillation separation. The thermodynamic analysis was completed with the calculations of binary and ternary phase equilibrium. The results showed the carbon monoxide concentration as issue in simulation procedure and, therefore, it affected separation calculations.

**Keywords:** GHG, phase envelope, PR, PC-SAFT, PSRK, Separation by distillation.

Fecha de recepción: 27 de junio de 2012  
Fecha de aceptación: 24 de octubre de 2012

## 1. INTRODUCCIÓN

La crisis ambiental ocasionada, en parte, por la quema de combustibles de origen fósil ha generado preocupación, por la cantidad de Gases de Efecto Invernadero (GEI) descargados a la atmósfera, los cuales están relacionados con eventos extremos del clima, pérdida de productividad en cosechas, amenaza para la seguridad alimentaria, cambio en las relaciones ecosistémicas y reincidencia de enfermedades [1], [2]. Debido a las múltiples consecuencias de las emisiones de GEI, la comunidad científica ha investigado el desarrollo de procesos alternativos, que permitan mitigar los efectos de los GEI sobre distintos sectores [3], [4].

Parte de estos esquemas de mitigación es encontrar rutas tecnológicas y económicamente viables, ya sea de origen químico, biológico o bioquímico, para disponer de los GEI o transformarlos en productos de valor agregado, reduciendo al mínimo los perjuicios ambientales. Por ejemplo, se ha considerado la captura y almacenamiento de carbón, la absorción química usando etanolaminas y el uso del dióxido de carbono como reactivo para la producción de químicos intermedios de la industria de plásticos [5], [6].

Con el fin de desarrollar rutas de mitigación y encontrar esquemas de procesos en las cuales los GEI se transformen en productos con valor agregado, es necesario disponer de toda la información preliminar requerida, es decir, predecir y validar las propiedades termodinámicas y el equilibrio de fases de los GEI [7], [8]. Ya sea la separación para la captura física del CO<sub>2</sub> geológica, captura química con monoetanol amina o los nuevos procesos de transformación que se están investigando, en la mayoría de estos procedimientos es necesario conocer el equilibrio de fases físico o químico de las corrientes de GEI, como primer paso en el estudio de la viabilidad tecno-económica y los beneficios ambientales de los mismos.

De lo anterior se deduce la importancia de disponer de herramientas predictivas para el cálculo del equilibrio de fases de las mezclas de GEI, como punto de partida para la consideración de esquemas de mitigación al cambio climático. Las ecuaciones de estado (EOS) son las herramientas utilizadas en

el cálculo predictivo de las propiedades termodinámicas y el equilibrio de fases. Los resultados de los equilibrios de fases son requeridos para cualquier tipo de procedimiento de separación, que involucre cambio de fase.

En el presente documento se analiza el desempeño de tres Ecuaciones de Estado (EOS), Peng-Robinson (PR), Predictive Soave-Redlick-Kwong (PSRK) y Perturbed Chain – Statistical Associated Fluid Theory (PC-SAFT) para calcular el equilibrio de fases de mezclas de GEI ( $\text{CO}_2$ - $\text{CO}$ - $\text{N}_2$ - $\text{O}$ - $\text{SO}_2$ ) de corrientes de combustión.

Se analiza el efecto de cada uno de los modelos sobre los resultados en la predicción de la separación, por destilación. El objetivo de este trabajo fue la comparación de los resultados de los modelos termodinámicos citados (PR, PSRK y PC-SAFT) y su efecto sobre la operación unitaria (separación), con el fin de determinar aquel que mejor se ajuste para este tipo de mezcla particular y, así, disponer de un punto de partida para investigaciones sobre la transformación de GEI en productos de valor agregado.

## 2. EOS Y EQUILIBRIO DE FASES

### EOS

En este trabajo se emplearon las ecuaciones PR, PSRK y PC-SAFT para calcular el equilibrio de fases de las mezclas de GEI. La naturaleza físico-química y las aplicaciones de las ecuaciones se encuentran reportadas en la literatura por diversos autores [9], [10]. En la tabla 1 se resumen todas las variables presentes en las tres ecuaciones.

**TABLA 1.** PARÁMETROS Y VARIABLES REQUERIDAS PARA LAS ECUACIONES DE ESTADO

Símbolo	Descripción
$P$	Presión (bar)
$T$	Temperatura (K)
$v$	Volumen específico ( $m^3/kmol$ )
$R$	Constante universal de los gases (8,314 kJ/kmolK)
$a$	Parámetro de interacción molecular ( $m^6/kmol^2$ )
$b$	Covolumen ( $m^3/kmol$ )
$\alpha(T)$	Parámetro de interacción molecular por temperatura (adimensional)
$T_c$	Temperatura crítica (K)
$P_c$	Presión crítica (bar)
$w$	Factor acéntrico (adimensional)
$T_r$	Temperatura reducida (adimensional)
$\kappa$	Constante calculada con la ecuación (5)
$c1, c2, c3$	Constantes de la ecuación (9a) y (9b) que son propias de cada sustancia
$Z$	Factor acéntrico (adimensional)
$k$	Constante de Stefan-Boltzman (J/K)
$m$	Número de segmentos por cadena (adimensional)
$\sigma$	Densidad del segmento (adimensional)
$\rho$	Densidad de las moléculas ( $1/\text{Å}$ )
$x_p, g_{ij}, \zeta_1, \zeta_2, \zeta_3, d_p,$ $I_1, I_2, I_3, C_1, C_2, C_3,$ $A_p, B_p, \eta$	Constantes calculadas de las ecuaciones 10-32
Subíndices $i, j$	Los segmentos en los que se dividen las moléculas para la ecuación PC-SAFT

La ecuación PR, ecuaciones (1)-(5), es una ecuación cúbica semi-empírica perteneciente a la generación de modificaciones a la ecuación de Van Der Waals, cuyas aplicaciones incluyen sustancias no polares, sustancias poco polares y las mezclas entre este tipo de componentes. Se requiere el valor de las propiedades críticas de las sustancias ( $T_c, P_c$ ), el factor acéntrico ( $w$ ) y dos propiedades para conocer la otra (*pares*  $T, P; v, T$  y  $P, v$ ).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha(T)}{v+2bv-b^2} \quad (1)$$

$$a = 0,45723553 \frac{(RT_c)^2}{P} \quad (2)$$

$$b = 0,07779607 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3)$$

$$\alpha = \left(1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r})\right)^2 \quad (4)$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (5)$$

La ecuación PSRK, ecuaciones (6)-(9b), es una ecuación cúbica semi-empírica de la generación de la ecuación de Van Der Waals. Se considera una mejora a sus antecesoras debido a que incorpora métodos de contribución de grupos a su estructura, mejorando su exactitud en diversas zonas de predicción. A diferencia de la ecuación PR, esta consta de mayor cantidad de parámetros. Ya que el parámetro de interacción de las moléculas depende de la temperatura reducida ( $T_r$ ) esto mejora su capacidad de predecir propiedades y puede aplicarse a sustancias polares.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha(T)}{v(v+b)} \quad (6)$$

$$a = 0,42748 \frac{(RT_c)^2}{P} \quad (7)$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (8)$$

$$\alpha = [1 + c_1(1 - \sqrt{T_r})] + c_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + c_3(1 - \sqrt{T_r})^3 \quad T_r < 1 \quad (9a)$$

$$\alpha = [1 + c_1(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad T_r > 1 \quad (9b)$$

La ecuación PC-SAFT, ecuaciones (10)-(32), permite calcular propiedades termodinámicas tomando en cuenta las distintas fuerzas intramoleculares e intermoleculares de las sustancias puras y de las mezclas. El factor de compresibilidad ( $Z$ ) es la suma de cuatro contribuciones: la contribución por el gas ideal ( $Z^{id}$ ), la contribución por la formación de la cadena rígida ( $Z^{hc}$ ), la contribución por las fuerzas de dispersión ( $Z^{disp}$ ) y la contribución por la asociación ( $Z^{asso}$ ). A partir de éste se calcula la propiedad deseada. Esta ecuación corresponde a una nueva generación de ecuaciones, basadas en teorías moleculares y no en ajustes exhaustivos de datos (ecuaciones semiempíricas).

$$Z = Z^{id} + Z^{hc} + Z^{disp} + Z^{asso} \quad (10)$$

$$Z^{hc} = \bar{m}Z^{hs} - \sum_i x_i (m_i - 1) (g_{ij}^{hs})^{-1} \rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho} \quad (11)$$

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (12)$$

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{1-\zeta_3} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{3\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (13)$$

$$\rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho} = \frac{1}{(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \left( \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{6\zeta_2 \zeta_3}{(1-\zeta_3)^3} \right) + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \left( \frac{4\zeta_2}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{6\zeta_2^2 \zeta_3}{(1-\zeta_3)^4} \right) \quad (14)$$

$$d_i = \sigma_i \left[ 1 - 0,12 e^{\left( -3 \frac{\epsilon_i}{kT} \right)} \right] \quad (15)$$

$$Z^{hs} = \frac{\zeta_3}{(1-\zeta_3)} + \frac{3\zeta_2 \zeta_3}{\zeta_0 (1-\zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^3 - \zeta_3 \zeta_2^2}{\zeta_0 (1-\zeta_3)^3} \quad (16)$$

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_{i=1}^3 x_i m_i d_i^n \quad (17)$$

$$Z^{disp} = -2\pi\rho \frac{\partial(\eta l_2)}{\partial \eta} \overline{m^2 \epsilon \sigma^3} - \pi\rho\bar{m} \left[ C_1 \frac{\partial(\eta l_2)}{\partial \eta} + C_2 \eta l_2 \right] \overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3} \quad (18)$$

$$I_1(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 \alpha_i (\bar{m} \eta^i) \quad (19)$$

$$I_2(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 b_i (\bar{m} \eta^i) \quad (20)$$

$$\frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta} = \sum_{j=1}^6 a_j (\bar{m}) (j+1) \eta^j \quad (21)$$

$$\frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} = \sum_{j=1}^6 b_j (\bar{m}) (j+1) \eta^j \quad (22)$$

$$C_1 = 1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1 - \bar{m}u) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{(1-\eta)(2-\eta)^2} \quad (23)$$

$$C_2 = -C_1^2 \left( \bar{m} \frac{8+20\eta-4\eta^2}{(1-\eta)^5} + (1 - \bar{m}) \frac{40-48\eta+12\eta^2+2\eta^3}{[(1-\eta)(2-\eta)]^3} \right) \quad (24)$$

$$a_i(\bar{m}) = a_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} a_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} a_{2i} \quad (25)$$

$$b_i(\bar{m}) = b_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} b_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} b_{2i} \quad (26)$$

$$\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (27)$$

$$\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (28)$$

$$Z^{assoc} = \rho_i \sum_{A_i} \left[ \frac{1}{X^{A_i}} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^{A_i}}{\partial \rho} \quad (29)$$

$$X^{A_i} = \frac{1}{1 + N_{AV} \sum_i \sum_{B_j} X^{B_j} \Delta^{A_i B_j}} \quad (30)$$

$$\Delta^{A_i B_j} = d_{ij}^3 g_{ij}^{hs} k^{A_i B_j} \left[ e^{\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{kT}} - 1 \right] \quad (31)$$

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (32)$$

## Equilibrio de fases

El cálculo del equilibrio de fases implica encontrar las condiciones de temperatura y presión para una sustancia pura o una mezcla, tal que se cumpla la condición de equilibrio, es decir, la igualdad de las fugacidades en las dos fases. El cálculo de la fugacidad depende del tipo de equilibrio que se quiera calcular (líquido-vapor, líquido-líquido u otros), del enfoque (formulación  $\phi$ - $\phi$ , formulación  $\gamma$ - $\phi$  o formulación  $\gamma$ - $\gamma$ ) y de la ecuación de estado.

Al conjunto de estados termodinámicos de presión y temperatura de equilibrio se le conoce como envolvente de fases y permite determinar el estado termodinámico y la fase de una sustancia o mezcla en cualquier combinación de presión y temperatura

## Análisis por termodinámica topológica y separación por destilación

El equilibrio de fases en diagramas termodinámicos puede ser analizado a través de unos cuantos principios topológicos, con el fin de determinar la viabilidad de la separación por destilación. A este análisis se le conoce como análisis por termodinámica topológica. Por medio del mismo, se construyen las curvas de residuo de las mezclas y la dirección de estas curvas indica la composición de las corrientes de productos en la cima y en los fondos de la columna de destilación. Las curvas de residuo se construyen a partir del equilibrio de fases con las ecuaciones presentadas en [11].

## 3. METODOLOGÍA

### Análisis termodinámico

La elección de las ecuaciones presentadas en la sección 2 se debe a la naturaleza de cada ecuación: una ecuación empírica (PR), una ecuación empírica con base molecular (PSRK) y una ecuación molecular (PC-SAFT).

Las envolventes de fases de las mezclas cuaternarias de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) - monóxido de carbono (CO) - óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) - dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) fueron calculadas utilizando los modelos dados por las ecuaciones (1)-(32). Las mezclas escogidas fueron 11: siete de ellas están reportadas en la literatura como gases productos de combustión [12], [13], incluyendo

resultados de los esquemas tecnológicos empleados en Colombia para cogeneración con bagazo de caña. Las mezclas restantes (7-11) fueron escogidas para estudiar el comportamiento a variaciones de distintos componentes, como puede ser observado en la tabla 2. Adicionalmente, se determinó el comportamiento de las envolventes de fases ternarias y binarias para complementar los resultados de las mezclas escogidas.

TABLA 2. MEZCLAS DE ESTUDIO

Mezcla	CO <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub>
Mezcla 1	0,9922	0,0015	0,0007	0,0056
Mezcla 2	0,9918	0,0015	0,0008	0,0059
Mezcla 3	0,9693	0,0109	0,0008	0,0190
Mezcla 4	0,9970	0,0016	0,0007	0,0007
Mezcla 5	0,9934	0,0011	0,0007	0,0048
Mezcla 6	0,9895	0,0096	0,0009	0,0000
Mezcla 7	0,2500	0,2500	0,2500	0,2500
Mezcla 8	0,9900	0,0033	0,0033	0,0034
Mezcla 9	0,8500	0,0500	0,0500	0,0500
Mezcla 10	0,4000	0,4000	0,1000	0,1000
Mezcla 11	0,1000	0,1000	0,4000	0,4000

El cálculo de las envolventes fue llevado a cabo utilizando la formulación  $\varphi$ - $\varphi$ , de acuerdo a las expresiones para el coeficiente de fugacidad ( $\varphi$ ) dadas en la literatura: ecuación PR [14]; ecuación PSRK [15]; ecuación PC-SAFT [16]. Las propiedades de las sustancias puras se presentan en la tabla 3.

Para la ecuación PC-SAFT el diámetro, energía y número de segmento son parámetros requeridos que se tomaron de la literatura [17], [18]. Todas las composiciones del documento se refieren a composiciones másicas. Se determinó con cada uno de los modelos la existencia de azeótropos y se probó la consistencia de los mismos con la Ley de Vrevsky [19].

**TABLA 3. PROPIEDADES DE LAS SUSTANCIAS PURAS DE LAS MEZCLAS [20]-[21]**

Compuesto	MM	Tb (K)	$\Delta H_{vap}$ (J/kmol)	Pc(bar)	Tc (K)
Dióxido de carbono	44,01	195,00	ND	73,80	304,19
Monóxido de carbono	28,01	81,70	6028,99	35,00	132,92
Óxido nitroso	44,01	184,70	16537,86	72,40	309,70
Dióxido de azufre	64,06	263,20	24702,12	78,80	430,75

## Separación

Las curvas de residuo para las cuatro combinaciones posibles de mezclas ternarias fueron generadas a dos presiones para cada uno de los modelos termodinámicos trabajados: PR, 34,7 y 70 bar; PSRK, 10 y 50 bar; PC-SAFT, 52 y 59 bar. La elección de las presiones se debe a aquellas más representativas donde se presentaban los azeótropos, que son fundamentales a la hora de la separación. Las regiones obtenidas con los análisis de los diagramas ternarios permitieron determinar las mezclas y las regiones a las cuales se llevarían a cabo el cálculo de las columnas; esta información se resume en la tabla 4. Tanto las curvas de residuo como la separación se simularon utilizando el software Aspen Plus.

**TABLA 4. CONDICIONES DE SEPARACIÓN**

Mezcla	Ecuación	Observaciones
CO-CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O	PSRK	CO <sub>2</sub> puede obtenerse por fondos (cima CO), con concentraciones de CO <sub>2</sub> mayores a la azeotrópica. P: 20 bar; composición 0,2-0,6-,0,2. Relación de reflujo: 2.
CO <sub>2</sub> -CO-SO <sub>2</sub>	PC-SAFT	CO <sub>2</sub> puede obtenerse por cima (SO <sub>2</sub> fondos) para toda concentración de alimentación. Diferentes presiones y composiciones.
CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O-SO <sub>2</sub>	PR	Azeótropo por cima (SO <sub>2</sub> por fondos) con concentraciones de N <sub>2</sub> O mayores a la azeotrópica. Diferentes composiciones y presiones.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Envolventes

La composición de las mezclas 1 a 5 es similar, por lo que sus envolventes se sobrepone, como puede observarse en las figuras 1, 2 y 3. La figura 1 fue obtenida calculando la envolvente con la ecuación PR, la figura 2 con la ecuación PSRK y la Figura 3 con la ecuación PC-SAFT. La presencia de  $N_2O$  y  $SO_2$  es relativamente baja en las mezclas reportadas en la literatura; sin embargo, una pequeña variación en la composición de  $N_2O$ ,  $SO_2$  y  $CO$  cambia completamente el comportamiento termodinámico de la mezcla cuaternaria. Cuando las concentraciones de los componentes diferentes del  $CO_2$  llegan a ser apreciables, las condiciones que predicen los modelos para la existencia del equilibrio, supera los puntos críticos de todos los componentes puros.

### Ecuación PR

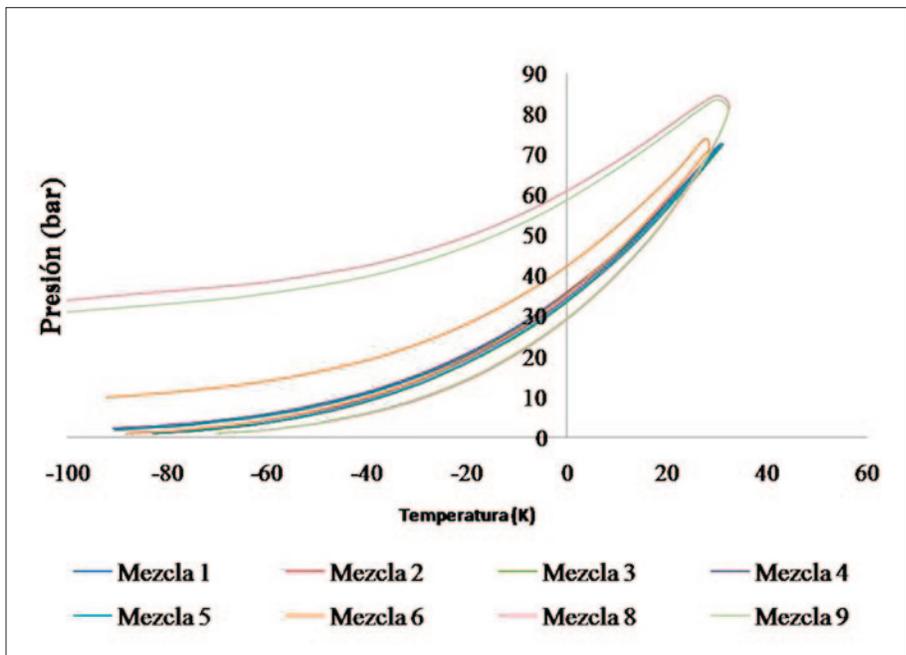


FIGURA 1. ENVOLVENTES CON PR PARA LAS MEZCLAS DE ESTUDIO

Los resultados obtenidos con la ecuación PR (ver figura 1) indicaron que cambios, tanto pequeños como grandes, en la concentración de  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{SO}_2$  conlleva a predicciones cuestionables del modelo: el análisis de las mezclas de estudio y adicionales (por ejemplo 0,4-0,4-0,1-0,1 de  $\text{CO}_2$ - $\text{CO}$ - $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{SO}_2$ ) mostró que, a concentraciones de  $\text{CO}_2$  por debajo de 0,85, la ecuación PR predijo condiciones hasta 8 veces por encima del punto crítico de los componentes, invalidando con esto cualquier tipo de resultado. El análisis del comportamiento de las mezclas ternarias  $\text{CO}_2$ - $\text{CO}$ - $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ - $\text{CO}$ - $\text{SO}_2$ , reveló que concentraciones elevadas de  $\text{CO}$  y  $\text{SO}_2$  hicieron que el modelo no converja. En el caso de las mezclas binarias el comportamiento de la envolvente de fases depende de los componentes implicados: para la mezcla  $\text{CO}_2$ - $\text{CO}$  el modelo es consistente a composiciones de  $\text{CO}_2$  mayores a 0,5; las envolventes  $\text{CO}_2$ - $\text{SO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$ - $\text{SO}_2$  pueden ser predichas con el modelo; las envolventes  $\text{CO}$ - $\text{SO}_2$  y  $\text{CO}$ - $\text{N}_2\text{O}$  no pueden ser obtenidas por la ecuación PR y la mezcla  $\text{CO}_2$ - $\text{N}_2\text{O}$  se comporta como un componente puro a distintas composiciones.

Los resultados obtenidos del análisis termodinámico de las mezclas cuaternarias, ternarias y binarias utilizando la ecuación PR revelaron que la concentración  $\text{CO}$  es crítica a la hora de utilizar este modelo y que el mismo no parece ser adecuado para predecir las propiedades termodinámicas de GEI con concentraciones no elevadas de  $\text{CO}_2$ .

### Ecuación PRSK

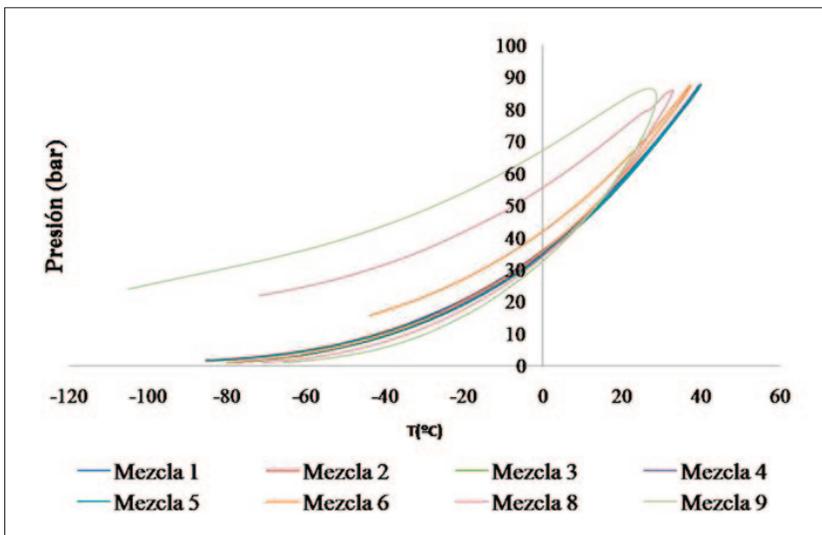


FIGURA 2. ENVOLVENTES CALCULADAS CON LA ECUACIÓN PRSK

El análisis de los resultados de la ecuación PSRK (ver figura 2) mostró que, a medida que aumenta la concentración de CO, el modelo comienza a presentar fallas, tanto de consistencia termodinámica, como de convergencia del modelo. En el estudio de las envolventes binarias se obtuvieron los siguientes resultados: las envolventes  $\text{CO}_2\text{-SO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O-SO}_2$  pueden ser calculadas en todo el rango; la envolvente de la mezcla  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{O}$  se comportó como la envolvente de un componente puro; las mezclas  $\text{CO}_2\text{-CO}$  y  $\text{CO-N}_2\text{O}$  pudieron ser predichas a concentraciones bajas de CO solamente y la envolvente binaria  $\text{CO-SO}_2$  no pudo ser calculada a ninguna concentración de CO.

Al estudiar el comportamiento de las mezclas binarias, ternarias y cuaternarias predichas con la ecuación PSRK, los resultados indican que las mezclas que incluyen el CO en concentraciones elevadas hacen que el modelo diverja.

*PC-SAFT*

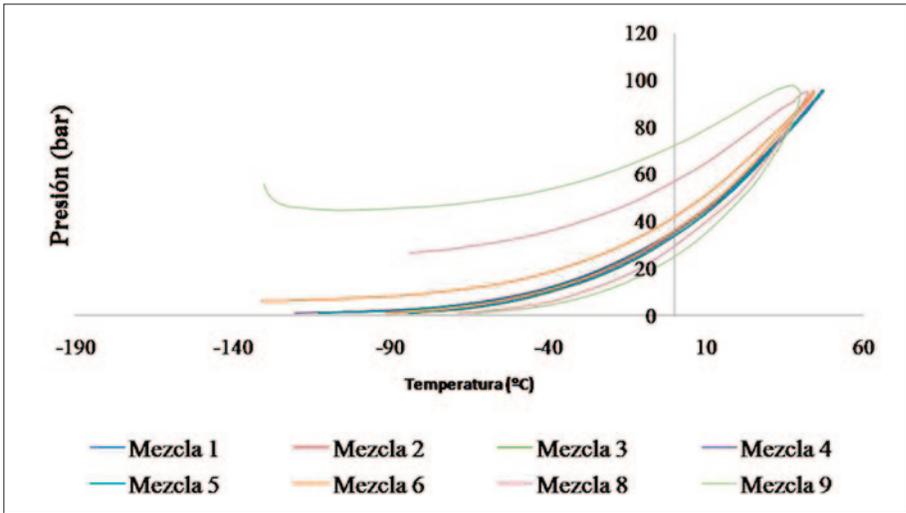


FIGURA 3. ENVOLVENTES CON PC-SAFT

Al igual que con la ecuación PR, la ecuación PC-SAFT falla cuando las concentraciones de  $\text{CO}_2$  son menores a 0,85. Las mezcla ternarias  $\text{CO}_2\text{-CO-N}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2\text{-CO-SO}_2$  divergieron a concentraciones elevadas de CO,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{SO}_2$ . No fue posible predecir con este modelo la envolvente  $\text{CO-N}_2\text{O-SO}_2$ . El análisis de las mezclas binarias indicó los siguientes resultados: las mezclas  $\text{CO-N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2\text{-SO}_2$  y  $\text{SO}_2\text{-N}_2\text{O}$  pueden calcularse con el modelo en todo el rango de

composiciones; la mezcla binaria  $\text{CO}_2$ -CO presenta una línea de rocío muy reducida a concentraciones elevadas de CO; la envolvente  $\text{CO}_2$ - $\text{N}_2\text{O}$ , mostró superposición de las líneas de burbuja y de rocío, y para la envolvente  $\text{CO}$ - $\text{SO}_2$  a bajas concentraciones de CO no existe línea de rocío.

### *Observaciones finales*

De acuerdo a los reportes consultados en la literatura [22], la información disponible experimental se centra en mezclas binarias de  $\text{CO}_2$  con  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  o  $\text{CH}_4$ . El mismo autor indica que no existen datos para mezclas binarias con  $\text{NO}_x$ , y que es bastante pobre la información de mezclas binarias de este componente con  $\text{SO}_x$  y CO.

Debido a la carencia de información, los resultados presentados en este trabajo no pueden ser comparados con datos experimentales. No obstante, la comparación de los tres modelos termodinámicos permite establecer algunas pautas de predicción. Por ejemplo, las mezclas de  $\text{CO}_2$ -CO- $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ -CO- $\text{SO}_2$  no pudieron predecirse con ninguna de las ecuaciones; la mayoría de las envolventes binarias pueden ser predichas con los modelos, teniendo como condición bajas concentraciones de CO. Ninguna ecuación permitió el cálculo de la envolvente de la mezcla  $\text{CO}$ - $\text{SO}_2$ .

### *Azeótropos*

El análisis de las ecuaciones individuales indicó que todas predicen el mismo azeótropo binario  $\text{CO}_2$ - $\text{N}_2\text{O}$ ; el cambio de la composición azeotrópica con respecto a la presión se presenta en la figura 4. Como puede observarse en la figura, el comportamiento del azeótropo cambia con el modelo termodinámico. La aplicación de la Ley de permite aclarar cuales azeótropos se consideran probables de existir.

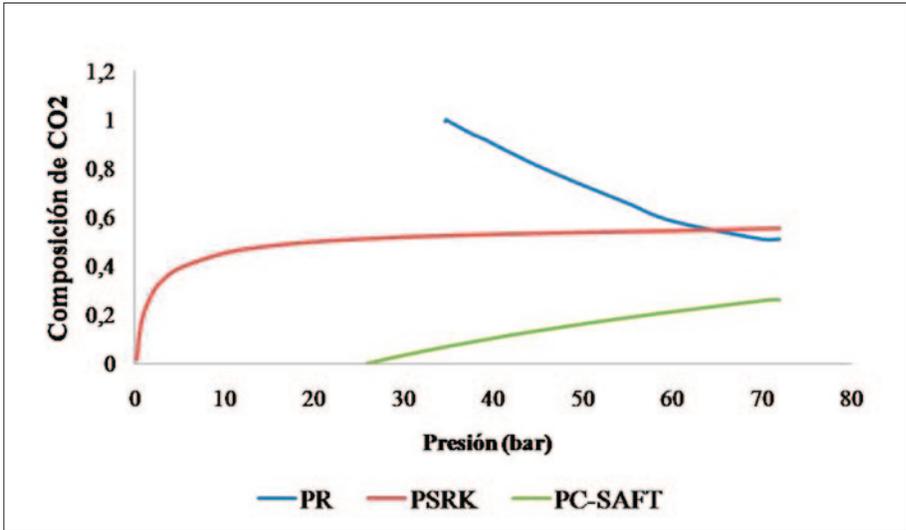


FIGURA 4. CAMBIO EN LA COMPOSICIÓN DEL AZEÓTROPO BINARIO CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O CON EL CAMBIO EN LA PRESIÓN PARA CADA UNA DE LAS ECUACIONES

Las envolventes de fases calculadas con la ecuación PR indican que se presentan 4 azeótropos, 2 binarios (CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>-CO) y 2 ternarios (CO<sub>2</sub>-CO-N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O-SO<sub>2</sub>). Aplicando la Ley de Vresky se puede descartar tres de cuatro azeótropos, ya que no se cumplen las condiciones dadas por esta ley para su existencia. Uno de los azeótropos binarios no puede ser comprobado por la Ley de Vresky, ya que a las condiciones que se presenta no se dispone del calor de vaporización de los componentes puros.

Las envolventes calculadas con la ecuación PSRK muestran la existencia de un solo azeótropo binario CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O, cuyo comportamiento es consistente con la Ley Vresky para la existencia de azeótropos.

El uso de la ecuación PC-SAFT para el cálculo de las envolventes indica que se presentan tres azeótropos: 1 binario (CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O), 1 terciario (CO<sub>2</sub>-CO-N<sub>2</sub>O) y 1 cuaternario (CO<sub>2</sub>-CO-N<sub>2</sub>O-SO<sub>2</sub>). Los resultados indican que ninguno de los azeótropos puede ser analizado por la Ley de Vresky, debido a que no se dispone de las propiedades de los componentes puros a las condiciones en las que se presentan.

Con el análisis de la Ley de Vrevesky se pudieron descartar algunos azeótropos, pero no todos debido a la naturaleza del método, que permite aceptar o descartar el mismo azeótropo, dependiendo del modelo termodinámico empleado (el azeótropo binario  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{O}$ , mostrado en la figura 4, donde se demuestra que el comportamiento del azeótropo depende del modelo termodinámico, es un buen ejemplo de la afirmación dada).

### *Diagramas ternarios y determinación de regiones de destilación*

Con la ecuación PR, partiendo de mezclas  $\text{CO}_2\text{-CO-SO}_2$  y  $\text{CO-N}_2\text{O-SO}_2$ , toda composición conlleva a obtener por cima CO y por fondos  $\text{SO}_2$ . Para la mezcla  $\text{CO-CO}_2\text{-N}_2\text{O}$ , cuando la concentración de  $\text{N}_2\text{O}$  es mayor a la concentración del azeótropo, se obtiene  $\text{N}_2\text{O}$  por fondos y el azeótropo por la cima (a  $P=34,7$ ). Para la mezcla  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{O-SO}_2$ , cuando la concentración de  $\text{NO}_2$  es mayor a la del azeótropo, se obtiene la composición azeotrópica por la cima y  $\text{SO}_2$  por fondos; cuando la concentración de  $\text{N}_2\text{O}$  es menor, se obtiene CO por cima y  $\text{SO}_2$  por fondos.

En el caso de la ecuación PSRK, los resultados indican que para la mezcla  $\text{CO}_2\text{-CO-N}_2\text{O}$ , con concentraciones mayores de  $\text{CO}_2$  a la azeotrópica, se obtiene por cima CO y por fondos  $\text{CO}_2$ ; si la concentración de  $\text{CO}_2$  es menor, se obtiene CO por cima y  $\text{N}_2\text{O}$  por fondos. Para las mezclas  $\text{CO}_2\text{-CO-SO}_2$  y  $\text{CO-N}_2\text{O-SO}_2$ , para toda concentración de alimentación por cima se obtiene el azeótropo y por fondos  $\text{SO}_2$ . En el caso de  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{O-SO}_2$  por cima se obtiene el azeótropo y por fondos  $\text{SO}_2$ .

Con la ecuación PC-SAFT, los resultados obtenidos indicaron que la mezcla  $\text{CO}_2\text{-CO-N}_2\text{O}$  no existiría, pues no se comporta como ninguno de los diagramas de Serafimov. La mezcla  $\text{CO}_2\text{-CO-SO}_2$  permite obtener por cima  $\text{CO}_2$  y por fondos  $\text{SO}_2$ . La mezcla  $\text{CO-N}_2\text{O-SO}_2$  permite obtener por cima CO y por fondos  $\text{SO}_2$ . La mezcla  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{O-SO}_2$ , con concentraciones de  $\text{N}_2\text{O}$  mayores a las del azeótropo, permite que por cima se obtenga  $\text{SO}_2$  y por fondos  $\text{N}_2\text{O}$  y cuando la concentración de  $\text{N}_2\text{O}$  es menor que la del azeótropo, se obtiene  $\text{CO}_2$  por cima y  $\text{SO}_2$  por fondos.

De acuerdo al análisis anterior, las condiciones a las cuales se analizará la separación (que favorezcan la obtención de  $\text{CO}_2$ ) se enlistan en la tabla 3. Se escogen condiciones que deberían ser funcionales para probar la convergencia y la ejecución de cada ecuación.

## Separación por destilación

### $CO-CO_2-N_2O$

Los resultados, los cuales se muestran en la tabla 5, muestran que a la misma relación de reflujo un cambio en 10 unidades de presión no afecta mayormente la distribución de los componentes y representa, en cambio, mayor cantidad de etapas, lo que aumentaría los costos de la torre.

TABLA 5. RESULTADOS PARA LA TORRE DE DESTILACIÓN A DISTINTAS PRESIONES

Presión (bar)	Composición másica - Cima	Composición másica - Fondos	Etapas teóricas	Plato de alimentación
20	0,0213-0,926-0,0472	0,757-0,00248-0,24	3,8	2,7
25	0,026-0,924-0,0497	0,756-0,00372-0,24	4,5	3,5
30	0,031-0,926-0,0435	0,0755-0,00248-0,243	5,7	4,4

### $CO-N_2O-SO_2$ y $CO_2-CO-SO_2$

Para estas mezclas (con las ecuaciones PR y PC-SAFT, respectivamente) no se obtienen resultados en el rango de presiones para el cual se podía estimar (subcríticas) y para ninguna concentración inicial ensayada.

## 5. CONCLUSIONES

La exactitud y precisión de diseños predictivos de operaciones unitarias dependen de los modelos empleados en el cálculo de las propiedades básicas de las sustancias implicadas. Para el caso de la destilación, el cálculo del equilibrio de fases y de las envolventes de fases debe ser confiable para poder diseñar correctamente la torre de destilación. En el presente trabajo se utilizaron tres modelos termodinámicos para el cálculo de las envolventes de fases de GEI y la predicción de la separación por destilación, de acuerdo al modelo termodinámico. Los resultados indican que las ecuaciones PR y PC-SAFT no fueron apropiadas para predecir el equilibrio de fases de GEI, ya que no se obtienen resultados consistentes tanto para los azeótropos (analizados con la Ley de Vresky) ni para las condiciones de equilibrio (temperaturas y presiones muy superiores a las temperaturas y presiones críticas de los componentes puros). Debido a lo anterior, no fue

posible analizar la separación por destilación con estas dos ecuaciones. En contraste, la ecuación PSRK predice el equilibrio y las envolventes en unos rangos de concentración, lo que permitió obtener un resultado de separación.

La concentración de CO se considera como uno de los factores determinantes en la predicción del equilibrio de fases, ya que a altas concentraciones de este componente todos los modelos comenzaron a divergir. Por lo tanto, otras ecuaciones deben ser exploradas para el cálculo del equilibrio de fases de estas mezclas. Es necesario encontrar el mejor modelo termodinámico para el cálculo de propiedades de GEI, ya que es la base para el diseño de procesos técnicos de mitigación y adaptabilidad, asociados a los fenómenos de calentamiento global y cambio climático.

## REFERENCIAS

- [1] E. Kuntsi-Reunanen, "A comparison of Latin American energy-related CO<sub>2</sub> emissions from 1970 to 2001," *Energy Policy*, vol. 35, pp. 586-596, 2007.
- [2] A. F. P. de Lucena, *et al.*, "The vulnerability of renewable energy to climate change in Brazil," *Energy Policy*, vol. 37, pp. 879-889, 2009.
- [3] P. Christopher Zegras, "As if Kyoto mattered: The clean development mechanism and transportation," *Energy Policy*, vol. 35, pp. 5136-5150, 2007.
- [4] R. E. H. Sims, *et al.*, "An overview of second generation biofuel technologies," *Bioresource Technology*, vol. 101, pp. 1570-1580, 2010.
- [5] J. A. Mathews, "Carbon-negative biofuels," *Energy Policy*, vol. 36, pp. 940-945, 2008.
- [6] S.-W. Park, *et al.*, "Chemical kinetics of the reaction between carbon dioxide and phenyl glycidyl ether using Aliquat 336 as a catalyst," *Catalysis Today*, vol. 98, pp. 493-498, 2004.
- [7] S. W. Park, *et al.*, "Reaction kinetic for poly(styrene-co-vinylbenzyl chloride)-supported catalyst containing pendant tetraethylammonium chloride in the reaction of glycidyl methacrylate with carbon dioxide," *Catalysis Today*, vol. 131, pp. 559-565, 2008.
- [8] D. C. Webster, "Cyclic carbonate functional polymers and their applications," *Progress in Organic Coatings*, vol. 47, pp. 77-86, 2003.
- [9] M. S. Zabaloy and J. H. Vera, "The Peng-Robinson Sequel. An Analysis of the Particulars of the Second and Third Generations," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 37, pp. 1591-1597, 1998.
- [10] A. Grenner, *et al.*, "Modeling phase equilibria of alkanols with the simplified PC-SAFT equation of state and generalized pure compound parameters," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 258, pp. 83-94, 2007.

- [11] C. A. Cardona and L. G. Matallana, "Estudio del equilibrio de fases y curvas de residuos para el análisis de la estática en el proceso de obtención de diisopropil eter por destilación reactiva," *NOOS*, vol. 17, pp. 56-73, 2003.
- [12] P. C. W. Kwong, *et al.*, "Co-combustion performance of coal with rice husks and bamboo," *Atmospheric Environment*, vol. 41, pp. 7462-7472, 2007.
- [13] J. A. Quintero, *et al.*, "Fuel ethanol production from sugarcane and corn: Comparative analysis for a Colombian case," *Energy*, vol. 33, pp. 385-399, 2008.
- [14] D.-Y. Peng and D. B. Robinson, "A New Two-Constant Equation of State," *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 15, pp. 59-64, 1976/02/01 1976.
- [15] S. Duque-Tobón and J. I. Carrero-Mantilla, "Una implementación abierta y generalizada del método predictivo de Soave-Redlich-Kwong para el cálculo de la constante de la ley de Henry," *Ingeniería y Competitividad*, vol. 10, pp. 9-28, 2008.
- [16] F. R. López, "Caracterización y validación dinámica de una Planta Piloto de Destilación," Maestría en ciencias, Departamento de Ingeniería Electrónica Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico, Cuernavaca, 2008.
- [17] J. Gross and G. Sadowski, "Modeling Polymer Systems Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 41, pp. 1084-1093, 2001.
- [18] P. Arce and M. Aznar, "Modeling of critical lines and regions for binary and ternary mixtures using non-cubic and cubic equations of state," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 42, pp. 1-26, 2007.
- [19] C. A. Cardona, *et al.*, "Medición del equilibrio líquido-vapor del sistema metanol-acetato de metilo a 580 mmHg," *Revista Colombiana de Química*, vol. 35, pp. 19-27, 2006.
- [20] R. Reid, *et al.*, *The properties of gases and liquids*, Fourth Edition ed.: McGraw Hill, 1987.
- [21] C. L. Yaws, *The Yaws handbook of physical properties for hydrocarbons and chemicals: Physical properties for more than 41,000 organic and inorganic chemical compounds : coverage for C1 to C100 organics and Ac to Zr inorganics*, Sixth edition ed. Houston: Gulf Pub Co., 2005.
- [22] N. Jacquemet, *et al.*, "CO<sub>2</sub> streams containing associated components--A review of the thermodynamic and geochemical properties and assessment of some reactive transport codes," *Energy Procedia*, vol. 1, pp. 3739-3746, 2009.