

00579

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

3

25



FACULTAD DE QUÍMICA

DESARROLLO DE UN SISTEMA DE CÁLCULO
PARA EL EQUILIBRIO ENTRE FASES DE
MEZCLAS DE ELECTROLITOS CON APLICACIÓN
A PROCESOS DE ENDULZAMIENTO DE GAS
NATURAL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA

(PROCESOS DE REFINACIÓN Y PETROQUÍMICA)

P R E S E N T A:

EDUARDO BUENROSTRO GONZÁLEZ



MÉXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



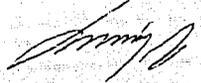
UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DIRECTOR DE TESIS, U. N. A. M.



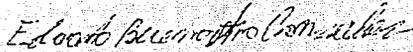
Dr. ENRIQUE BAZÚA RUEDA

DIRECTOR DE TESIS EXTERNO, I. M. P.



Dr. FERNANDO GARCÍA SÁNCHEZ

SUSTENTANTE



Ing. EDUARDO BUENROSTRO GONZÁLEZ

Este trabajo fue desarrollado con el financiamiento del Instituto Mexicano del Petróleo, dentro del convenio PEMEX-UNAM-IMP para la maestría en ingeniería química en el área de procesos de refinación y petroquímica, y en el equipo de computo de la Subdirección General de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Transformación Industrial del mismo instituto.

JURADO:

Presidente:	Dr. Javier Garfias Ayala.
Vocal:	Dr. Miguel Costas Basín.
Secretario:	Dr. Sergio Trejo Martínez.
Primer Suplente:	Dr. Reynaldo Sandoval González.
Segundo Suplente:	M. en C. Florentino Murrieta.

AGRADECIMIENTOS

Gracias a Dios por la vida.

Gracias a Antenor y a Ofelia.

Gracias a Regina.

Gracias al I. M. P. por darme la oportunidad y el apoyo para estudiar esta maestría.

Gracias a la U. N. A. M.

Gracias a los Doctores Fernando García Sánchez y Enrique Bazúa Rueda por su amistad, consejo y dedicación en el trabajo de dirigir esta tesis.

Gracias a los integrantes del jurado por el tiempo dedicado a la revisión de esta tesis y sus valiosos comentarios.

Gracias a todos mis profesores de la maestría por su esfuerzo, dedicación y paciencia.

Gracias al M. en I. Q. Fernando Barragán por los programas de la ecuación de estado PRSV.

Gracias al M. en C. Florentino Murrieta por su apoyo y sus valiosos comentarios.

Gracias a mis compañeros de trabajo del I. M. P.

FALLA DE ORIGEN

RESUMEN

Se desarrolló un sistema de cálculo basado en un modelo físico-químico para representar el equilibrio líquido-vapor de los sistemas $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2$ -alcanolamina-agua. Las alcanolaminas de interés en este trabajo son la monoetanolamina, MEA, la dietanolamina, DEA, la diglicolamina, DGA, y la metildietanolamina, MDEA. El modelo físico-químico toma en cuenta el equilibrio químico para determinar la distribución de las especies en la fase líquida y el equilibrio entre fases para determinar la distribución de las especies moleculares entre las fases líquida y vapor.

Los coeficientes de actividad de la especie en la fase líquida son representados con el modelo NRTL-Electrolitos, el cual toma en cuenta los efectos debidos a las interacciones o fuerzas de largo alcance entre iones y las interacciones locales o de corto alcance entre todas las especies. El sistema se considera como una solución de solutos moleculares supercríticos y solutos iónicos en una mezcla de dos disolventes, el agua y la alcanolamina. Los coeficientes de fugacidad de la fase vapor son representados con la ecuación de estado de Peng-Robinson-Styjek-Vera.

Los parámetros ajustables del modelo, *i.e.*, los parámetros de interacción binaria de la ecuación NRTL-Electrolitos y los coeficientes de la ecuación de la constante de equilibrio de la reacción de formación del carbamato, se estimaron a partir de datos experimentales del equilibrio líquido-vapor reportados en la literatura para los sistemas binarios agua-alcanolamina y para los sistemas ternarios H_2S -alcanolamina- H_2O y CO_2 -alcanolamina- H_2O . Los intervalos de temperatura, concentración de alcanolamina, concentración de gas ácido y presión parcial de las mediciones experimentales del ELV varían, respectivamente, de 25 a 120°C, de 1.0 a 5.0 N, de 0.0 a 3.0 moles de gas ácido/mol de amina en la fase líquida y de 0.001 a 5000 kPa.

Los parámetros del modelo NRTL-Electrolitos se estimaron mediante la minimización de la diferencia entre los valores experimental y calculado de la presión parcial de los gases ácidos o de la presión total, en el caso de los sistemas alcanolamina-agua, utilizando el algoritmo de minimización de funciones no lineales de búsqueda directa denominado Simplex (Nelder y Mead, 1965). La desviación promedio entre el valor calculado de la presión parcial de los gases ácidos y el valor experimental para los ocho sistemas acuosos de alcanolamina y gas ácido estudiados fue de 19 %.

Se desarrolló un procedimiento para el cálculo de la presión de burbuja, el cual se utilizó para la representación del ELV de las mezclas acuosas de aminas y los gases ácido así como para la estimación del valor de los parámetros del modelo NRTL-Electrolitos. La distribución de las especies de la fase líquida en el equilibrio se determinó mediante la minimización de la energía de Gibbs sujeta a las restricciones del balance elemental utilizando el método de los multiplicadores de Lagrange, este método demostró ser confiable y eficiente.

INDICE

Agradecimientos	i	
Resumen	ii	
Índice	iii	
Índice de Tablas	v	
Índice de Figuras	vi	
Simbología	ix	
Capítulo Uno	Introducción al Tratamiento de Gases Amargos	1
Capítulo Dos	Generalidades del sistema H ₂ O-Alcanolaminas-H ₂ S-CO ₂	4
Capítulo Tres	Modelación Termodinámica: Antecedentes	7
Capítulo Cuatro	Bases Termodinámicas para el Modelamiento del ELV	12
4.1	Condiciones de Equilibrio	12
4.1.1	Aplicación del Equilibrio de Fases a los Sistemas con Electrolitos	12
4.1.2	Expresión Alternativa para el Equilibrio entre Fases	13
4.2	Expresiones para el Potencial Químico	14
4.2.1	Soluciones Ideales, Soluciones No Ideales y Coeficiente de Actividad	14
4.3	Convención para el Estado de Referencia	15
4.4	Equilibrio Químico	17
4.4.1	Aproximación al Problema del Equilibrio Químico	17
4.4.2	Constantes de Equilibrio y Potenciales Químicos de Referencia	18
4.5	Equilibrio de Fases Fluidas	20
4.5.1	Fugacidad de la Fase Vapor	20
4.5.2	Fugacidad de la Fase Líquida	21
4.5.3	Dependencia de la Fugacidad de la Fase Líquida Respecto de la Presión	22
4.6	Energía de Gibbs de Exceso	24
4.6.1	Energía de Gibbs de Exceso en Soluciones Electrolíticas	24
4.6.2	Energía de Gibbs de Exceso Asimétrica	26
Capítulo Cinco	Modelamiento Termodinámico del ELV de las Soluciones Acuosas de Alcanolaminas y Gases Ácidos	27
5.1	Modelo Molecular	27
5.2	Equilibrio entre Fases	28
5.3	Propiedades de la Fase Líquida	28
5.3.1	Constante de Equilibrio Químico, Constante de la ley de Henry y Presión de Vapor, Unidades y Dependencia de la Temperatura	28
5.3.2	Volumen Molar Parcial de los Solutos	30

5.3.3	Volumen Molar de la Mezcla de Disolventes	31
5.4	Composición de la Fase Líquida en el Equilibrio	33
5.4.1	Formulación No Estequiométrica	33
5.4.2	Algoritmo de Smith y Missen	34
5.4.3	Algoritmo No Estequiométrico para Soluciones No Ideales	36
5.5	Coefficiente de Actividad de la Fase Líquida	37
5.5.1	Ecuación NRTL-Electrolitos	37
5.5.2	Constante Dieléctrica de las Mezcla de Disolventes	43
5.5.3	Parámetros del Modelo NRTL-Electrolitos	44
5.6	Propiedades de la Fase Vapor	45
5.6.1	Coefficiente de Fugacidad de la Fase Vapor: Ecuación de Estado PRSV	45
5.7	Algoritmo para el Cálculo del ELV	46
5.8	Sistema de Regresión de Datos Experimentales	50
5.8.1	Parámetros Ajustables: Parámetros de Interacción Binaria	50
5.8.2	Parámetros Ajustables: Constante de Equilibrio del Carbamato	50
5.8.3	Estimación de los Parámetros con un Algoritmo Tipo Simplex	51
5.8.4	Descripción del Método Simplex	51
5.8.5	Aplicación del Método Simplex	53
Capítulo Seis	Estimación de los Parámetros del Modelo de ELV de los Sistemas Acuosa de Alcanolaminas - H₂S - CO₂	54
6.1	Representación del ELV de Sistemas Binarios	54
6.1.1	Resultados de la Estimación de Parámetros de los Sistemas Binarios	55
6.1.2	Representación de los Datos del ELV los Sistemas Binarios Ajustados	56
6.2	Representación del ELV de los Sistemas Ternarios	58
6.2.1	Fuentes de Datos Experimentales	58
6.2.2	Resultados de la Estimación de los Parámetros de los Sistemas Ternarios	59
6.2.3	Resultados de la Estimación de los Parámetros de los Sistemas Ternarios: Constantes de Disociación del Carbamato	61
6.2.4	Representación de los Datos del ELV de los Sistemas Ternarios	62
Capítulo Siete	Predicción del ELV a partir del Modelo NRTL-Electrolitos	67
7.1	Sistemas Ternarios Gas Acido-Alcanolamina-Agua	67
7.2	Análisis de la Composición de la Fase Líquida con el Modelo NRTL-Electrolitos	72
7.3	Análisis Comparativo de las Curvas de Presión Parcial de Gas Acido de las Soluciones Acuosa de MEA, DEA, MDEA y DGA	77
Conclusiones y Recomendaciones		79
Bibliografía		81
Apéndice	Sistemas Cuaternarios H₂S-CO₂-Alcanolamina-Agua	88

INDICE DE TABLAS

Tabla 3.1	Referencias bibliográficas de datos experimentales del ELV de mezclas acuosas de alcanolaminas y gases ácidos	10
Tabla 5.1	Coeficientes de la ecuación (5.1) para constantes de equilibrio de las reacciones (2a) a (2f) y (2g)	29
Tabla 5.2	Coeficientes de la ecuación (5.1) para las constantes de Henry, $H_i^{L''}$	30
Tabla 5.3	Coeficientes de la ecuación (5.2) para la presión de vapor, P_i^0	30
Tabla 5.4	Valor de las propiedades de componente puro	32
Tabla 5.5	Constantes Dieléctricas de MEA, DEA, MDEA, DGA	44
Tabla 5.6	Variables termodinámicas evaluadas durante la ejecución del modelo de ELV	47
Tabla 6.1	Valores de los parámetros de interacción molécula-molécula	55
Tabla 6.2	Valores de los parámetros de interacción molécula-par iónico de los sistemas CO ₂ -Alcanolamina-H ₂ O y H ₂ S-Alcanolamina-Agua	60
Tabla 6.3	Valores de los coeficientes de la ecuación (5.1) para la constante de disociación del carbamato	61

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Diagrama de flujo simplificado del sistema absorbedor/regenerador para el endulzamiento de gas amargo	2
Figura 2.1	Equilibrio físico y químico de una solución acuosa de electrolitos débiles en un sistema cerrado	4
Figura 5.1	Diagrama del algoritmo para el cálculo del equilibrio químico	48
Figura 5.2	Diagrama del algoritmo para la estimación de los parámetros del modelo	49
Figura 6.1	Comparación del valor calculado con el valor experimental de la presión total del sistema acuoso de MEA	57
Figura 6.2	Comparación del valor calculado con el valor experimental de la presión total del sistema acuoso de MDEA	57
Figura 6.3	Comparación del valor calculado con el valor experimental de la presión parcial de H ₂ S en la solución acuosa de MEA	63
Figura 6.4	Comparación del valor calculado con el valor experimental de la presión parcial de CO ₂ en la solución acuosa de MEA	63
Figura 6.5	Comparación del valor calculado con el valor experimental de la presión parcial de H ₂ S en la solución acuosa de DEA	64
Figura 6.6	Comparación del valor calculado con el valor experimental de la presión parcial de CO ₂ en la solución acuosa de DEA	64
Figura 6.7	Comparación del valor calculado con el valor experimental de la presión parcial de H ₂ S en la solución acuosa de MDEA	65
Figura 6.8	Comparación del valor calculado con el valor experimental de la presión parcial de CO ₂ en la solución acuosa de MDEA	65
Figura 6.9	Comparación del valor calculado con el valor experimental de la presión parcial de H ₂ S en la solución acuosa de DGA	66
Figura 6.10	Comparación del valor calculado con el valor experimental de la presión parcial de CO ₂ en la solución acuosa de DGA	66
Figura 7.1	Predicción de la presión parcial del H ₂ S en soluciones acuosas 2.0 N y 5.0 N de DEA a 323.15 K y 373.15 K	70

Figura 7.2	Predicción de la presión parcial del CO ₂ en soluciones acuosas 2.0 N y 5.0 N de DEA a 323.15 K y 373.15 K	70
Figura 7.3	Predicción de la presión parcial del H ₂ S en soluciones acuosas 2.0 N y 5.0 N de MDEA a 323.15 K y 373.15 K	71
Figura 7.4	Predicción de la presión parcial del CO ₂ en soluciones acuosas 2.0 N y 5.0 N de DEA a 323.15 K y 373.15 K	71
Figura 7.5	Composición de la fase líquida en el equilibrio de la solución acuosa 2.0 N de DEA con H ₂ S a 323.15 K	74
Figura 7.6	Composición de la fase líquida en el equilibrio de la solución acuosa 2.0 N de DEA con CO ₂ a 323.15 K	75
Figura 7.7	Composición de la fase líquida en el equilibrio de la solución acuosa 2.0 N de DEA con H ₂ S a 373.15 K	75
Figura 7.8	Composición de la fase líquida en el equilibrio de la solución acuosa 5.0 N de DEA con CO ₂ a 323.15 K	76
Figura 7.9	Composición de la fase líquida en el equilibrio de la solución acuosa 5.0 N de MDEA con CO ₂ a 323.15 K	76
Figura 7.10	Presión parcial de CO ₂ en las soluciones acuosas 2.0 N de MEA, DEA, MDEA y DGA a 323.15 K	78
Figura 7.11	Presión parcial de H ₂ S en las soluciones acuosas 2.0 N de MEA, DEA, MDEA y DGA a 323.15 K	78
Figura A.1	Solubilidad mutua de CO ₂ y H ₂ S en solución acuosa 2.0 N de MEA a 323.15 K	89
Figura A.2	Solubilidad mutua de H ₂ S y CO ₂ en solución acuosa 2.0 N de MEA a 323.15 K	89
Figura A.3	Solubilidad mutua de CO ₂ y H ₂ S en solución acuosa 2.0 N de MEA a 373.15 K	90
Figura A.4	Solubilidad mutua de H ₂ S y CO ₂ en solución acuosa 2.0 N de MEA a 373.15 K	90
Figura A.5	Solubilidad mutua de CO ₂ y H ₂ S en solución acuosa 2.0 N de DEA a 323.15 K	91

Figura A.6	Solubilidad mutua de H ₂ S y CO ₂ en solución acuosa 2.0 N de DEA a 323.15 K	91
Figura A.7	Solubilidad mutua de CO ₂ y H ₂ S en solución acuosa 2.0 N de DEA a 373.15 K	92
Figura A.8	Solubilidad mutua de H ₂ S y CO ₂ en solución acuosa 2.0 N de DEA a 373.15 K	92
Figura A.9	Solubilidad mutua de CO ₂ y H ₂ S en solución acuosa 2.0 N de MDEA a 323.15 K	93
Figura A.10	Solubilidad mutua de H ₂ S y CO ₂ en solución acuosa 2.0 N de MDEA a 323.15 K	93
Figura A.11	Solubilidad mutua de CO ₂ y H ₂ S en solución acuosa 2.0 N de MDEA a 373.15 K	94
Figura A.12	Solubilidad mutua de H ₂ S y CO ₂ en solución acuosa 2.0 N de MDEA a 373.15 K	94
Figura A.13	Solubilidad mutua de CO ₂ y H ₂ S en solución acuosa 2.0 N de DGA a 323.15 K	95
Figura A.14	Solubilidad mutua de H ₂ S y CO ₂ en solución acuosa 2.0 N de DGA a 323.15 K	95
Figura A.15	Solubilidad mutua de CO ₂ y H ₂ S en solución acuosa 2.0 N de DGA a 373.15 K	96
Figura A.16	Solubilidad mutua de H ₂ S y CO ₂ en solución acuosa 2.0 N de DGA a 373.15 K	96

SIMBOLOGÍA

A	matriz elemental
A_{ϕ}	constante de Debye-Hückel para el coeficiente osmótico
a	actividad
	parámetro de la ecuación de estado PRSV
a_{ij}	componente de la matriz elemental, moles del elemento i en la especie j
b	parámetro de la ecuación de estado PRSV
b_i	moles totales del elemento i
D	constante dieléctrica
d	densidad en g/cm ³
e	carga del electrón
f	fugacidad
\hat{f}_i	fugacidad de la especie i en la mezcla
G	parámetro de la ecuación NRTL-Electrolitos
	energía de Gibbs total
g	energía de Gibbs molar
\bar{g}	energía de Gibbs molar parcial
$H_{i,s}$	constante de Henry para el soluto i en el disolvente s
H_i^{**}	constante de Henry para el soluto i en agua a la presión de vapor del agua
I_X	fuerza iónica en escala de fracción molar
k	constante de Boltzman
K_{III}	constante de equilibrio químico en escala molal, moles/kg
K_X o K	constante de equilibrio químico en escala de fracción molar
M	número de datos experimentales
	número de reacciones químicas independientes
	número de elementos
M_s	peso molecular del disolvente
m	metros
m_i	molalidad de la especie i
N	número de especies en la mezcla
N	matriz de coeficientes estequiométricos
No	número de Avogadro
n_i	número de moles de la especie i
n	vector de número de moles de todas las especies
P	presión en Pa o kPa
p^{ref}	presión de referencia
p^o	presión de vapor
r	radio iónico
R	constante universal de los gases
T	temperatura, K

v	volumen molar
\bar{v}	volumen molar parcial
\bar{v}_i^∞	volumen molar parcial de un soluto en agua a dilución infinita
x_i	fracción molar verdadera en la fase líquida de la especie i
x_{i1}	fracción molar aparente en la fase líquida
\mathbf{x}	vector de fracciones molares en la fase líquida
X	fracción molar efectiva en la fase líquida ($X_j = x_j \cdot Z_j$)
y_i	fracción molar en la fase vapor de la especie i
\mathbf{y}	vector de fracciones molares en la fase vapor
Z	valor absoluto de la carga iónica
	factor de compresibilidad
Z_{RA}	parámetro de la ecuación de Rackett
z	carga iónica
Z_0	vector de moles aparentes iniciales en la fase líquida de los componentes de la mezcla

Letras griegas

α	factor no aleatorio de la ecuación NRTL-Electrolitos parámetro de la ecuación de estado PRSV carga de gas ácido, moles de gas/mol de alcanolamina en la fase líquida
ϵ	parámetro del criterio de convergencia
δ_{ij}	delta de Kronecker
$\hat{\phi}$	coeficiente de fugacidad de la fase vapor
ϕ^0	coeficiente de fugacidad del disolvente puro a su presión de saturación
γ	coeficiente de actividad
κ	función de la temperatura reducida y el factor acéntrico
κ_0	función del factor acéntrico
κ_1	parámetro de componente puro de la ecuación de estado PRSV
λ	multiplicador de Lagrange
λ	vector de multiplicadores de Lagrange
μ	potencial químico
ν	coeficiente estequiométrico
ρ	parámetro de máxima aproximación de la ecuación de Pitzer-Debye-Hückel densidad en mol/cm ³
τ	parámetro de interacción binaria de la ecuación NRTL-Electrolitos
ω	factor acéntrico parámetro de tamaño de paso
ξ	avance de reacción
Ψ	λ/RT

Superíndices

o	estado estándar o de referencia
*	convención de normalización asimétrica
∞	dilución infinita
c	valor calculado
ca	corto alcance
e	valor experimental
ex	propiedad de exceso
L	propiedad de la fase líquida
la	largo alcance
ls	libre de soluto
m	número de iteración
pdh	contribución de la ecn. de Pitzer-Debye-Hückel a la ecuación NRTL-Electrolitos
T	transpuesta
V	propiedad de la fase vapor

Subíndices

Am	amina
a, a', a''	anión
BORN	contribución de la ecuación de Born
c, c', c''	catión
c	propiedad crítica
ca	par iónico
cm	propiedad crítica de la mezcla
i, j, k	cualquier especie
local	contribución local a la energía libre de Gibbs de exceso
m	especies moleculares
	propiedad de mezcla
noacuoso	fracción en solución libre de agua
NRTL	contribución de la teoría de dos líquidos a la ecuación NRTL-Electrolitos
PDH	lo mismo que pdh como superíndice
r	propiedad reducida por un valor crítico
s	propiedad de la mezcla disolvente
T	a temperatura específica
t	cantidad total
w	agua

Capítulo Uno

Introducción al Tratamiento de Gases Amargos

Los gases ácidos, principalmente CO_2 y H_2S , son componentes de varias mezclas de gas llamado amargo como son el gas natural, el gas de refinería y el gas de síntesis. En muchos casos estas sustancias tienen que ser removidas antes de que el gas sea transportado o vendido. Normalmente, el H_2S debe removerse casi en su totalidad debido a su toxicidad y corrosividad para evitar el envenenamiento del catalizador en procesos de refinación y, además, porque los productos de la combustión del H_2S , dióxido y trióxido de azufre, son contaminantes de la atmósfera, por lo que, la máxima concentración de H_2S permitida por la especificación americana para el gas natural entubado es de 4 ppm en volumen (Maddox, 1985). Por otra parte, el CO_2 es removido del gas natural principalmente porque actúa como diluyente, incrementando los costos de transporte y reduciendo el valor energético del gas por lo que su concentración en el gas natural dulce no debe pasar de 1% sin embargo, en la producción de amoniaco, donde el CO_2 es un veneno para el catalizador del convertidor, se exige una concentración máxima de 10 ppm.

Existe una amplia variedad de procesos para la separación de los gases ácidos de las corrientes de gas amargo (conocidos como endulzamiento de gas). Los más ampliamente utilizados en la industria del gas son los procesos de absorción/agotamiento basados en mezclas acuosas de alcanolaminas que mediante una serie de reacciones químicas con los gases ácidos incrementan la absorción de éstos en la mezcla acuosa. Esta clase de procesos se aplica principalmente para remover la mayor parte de los gases ácidos presentes en concentraciones notables (1.0-40% mol) reduciéndolas a niveles de hasta 0.01-2.0% mol.

En la figura 1.1 se muestra un diagrama de flujo típico de la operación de absorción/agotamiento para endulzamiento de gas amargo mediante soluciones acuosas de alcanolaminas. Una corriente de gas amargo que contiene H_2S y/o CO_2 , entre otros posibles gases ácidos, se introduce en el fondo de un absorbedor a través del cual asciende y se mezcla en contracorriente con una solución acuosa de alcanolamina que entra por el domo del absorbedor a aproximadamente 50°C . La presión en el absorbedor varía dependiendo de la composición de la corriente de gas que se está tratando. La solución acuosa absorbe selectivamente los componentes ácidos del gas amargo para producir una corriente de gas endulzado que sale por el domo del absorbedor. La solución de alcanolamina rica en gas ácido se bombea desde el fondo del absorbedor a través de intercambiadores de calor que elevan su temperatura para entrar al agotador por el domo donde se mezcla en contracorriente con vapor de agua a una temperatura de entre 100 y 120°C . El vapor generado en un rehervidor proporciona la energía necesaria para revertir las reacciones entre las alcanolaminas y los gases ácidos con el fin de elevar la presión parcial de estos últimos y agotarlos de la solución. La solución regenerada se bombea a un intercambiador donde se enfría y entra al absorbedor por el domo. En esta clase de procesos son comunes tanto las torres empacadas como las de platos.

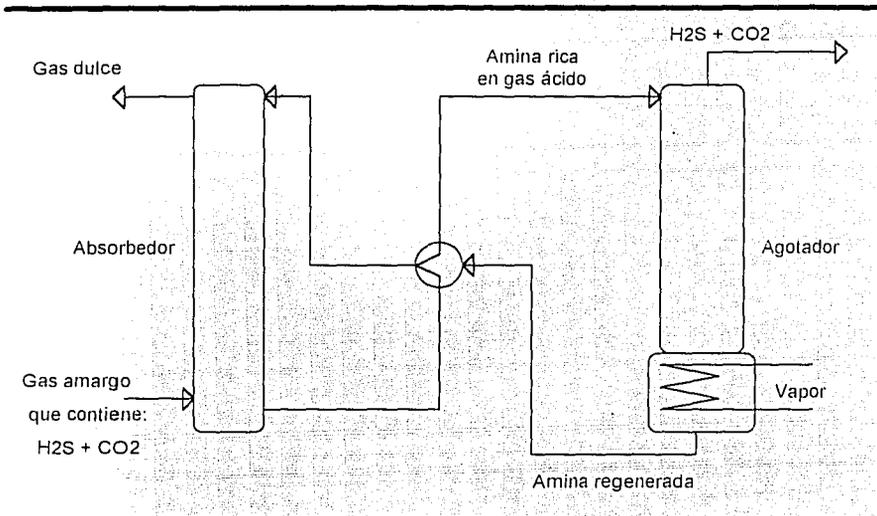


Figura 1.1 Diagrama de flujo simplificado del sistema absorbedor/regenerador para el endulzamiento de gas amargo

Las alcanolaminas se caracterizan porque en su estructura molecular están presentes los grupos hidroxilo (-OH) y amino (-R₂N). Los hidroxilos sirven para reducir la presión de vapor e incrementar la solubilidad en el agua mientras que los grupos amino proporcionan la alcalinidad necesaria para que los gases ácidos reaccionen con la mezcla acuosa (Kohl y Riesenfeld, 1985).

Entre las alcanolaminas comerciales están la monoetanolamina (MEA), la diglicolamina (DGA), la dietanolamina (DEA), la metildietanolamina (MDEA), la diisopropanolamina (DIPA), y la glicol amina (MEA o DEA mezclada con glicol para endulzar y secar el gas simultáneamente).

MEA, DEA y DGA reaccionan rápidamente con el H₂S y con el CO₂. Estas alcanolaminas, al igual que otras alcanolaminas primarias y secundarias, reaccionan directamente con el CO₂ para formar el carbamato de la alcanolamina correspondiente. Estos disolventes son utilizados en aplicaciones donde se necesita eliminar la mayor parte de H₂S y CO₂ de la corriente de gas amargo para obtener bajas concentraciones de gases ácidos (menor de 4 ppm en volumen de H₂S). La MDEA reacciona rápidamente con el H₂S pero, debido a que es una alcanolamina terciaria y no puede reaccionar directamente con el CO₂, su capacidad para absorber este compuesto es muy limitada por lo que se emplea en la separación selectiva del H₂S (Kohl y Riesenfeld, 1985). Recientes investigaciones

(Chakravarty *et al.*, 1985; Katti y Wolcott, 1987) sugieren que una pequeña cantidad de alguna alcanolamina primaria o secundaria como la MEA o la DEA mezclada con la MDEA puede aumentar substancialmente la capacidad de la mezcla para absorber el CO₂ sin incrementar demasiado los requerimientos de energía en el agotador.

El diseño y análisis de sistemas de absorción/agotamiento para el tratamiento de gas amargo, mediante el método tradicional de etapas en equilibrio, requiere el conocimiento del comportamiento del equilibrio líquido-vapor (ELV) del sistema agua-alcanolamina-gas ácido. Conociendo la solubilidad al equilibrio del gas ácido en la solución acuosa de alcanolaminas (*i.e.*, la capacidad máxima de absorción de la solución acuosa con respecto del gas ácido), se puede estimar la cantidad de solución necesaria para tratar un gas amargo dado.

Se encuentra reportada en la literatura una gran cantidad de mediciones experimentales del ELV de las mezclas acuosas de gas ácido y alcanolaminas. Sin embargo, la mayoría de estas mediciones corresponden a altas presiones parciales del gas ácido y son pocas las que consideran la región de baja presión parcial, que es, probablemente, la región de mayor interés ya que en este dominio se encuentran los límites de pureza requeridos para el gas dulce. Esto hace indispensable para el ingeniero de procesos contar con un modelo termodinámico riguroso y confiable que le permita la interpolación y la extrapolación de los datos de equilibrio disponibles. Además, la disponibilidad de un modelo de este tipo permite reducir el esfuerzo experimental requerido para caracterizar el ELV de sistemas para lo cuales no se tienen datos experimentales. Esto es particularmente importante en los casos donde se mezclan dos alcanolaminas o se utilizan otros tipos de disolventes.

El objetivo de este trabajo es desarrollar un sistema de cálculo robusto, riguroso y confiable para la predicción del comportamiento del ELV de las mezclas acuosas de gas ácido-alcanolaminas para contribuir a mejorar el diseño de unidades de endulzamiento de gas natural, apoyar la optimización y análisis de la operación de las unidades existentes y auxiliar en la investigación y desarrollo de nuevas mezclas disolventes que mejoren de alguna forma los métodos de endulzamiento actualmente utilizados. Otro de sus objetivos es contar con un sistema que permita calcular la distribución en el equilibrio de especies moleculares y iónicas en fases líquidas altamente no ideales donde además tengan lugar reacciones químicas al equilibrio.

A partir de los datos de ELV reportados en la literatura se estimaron los parámetros ajustables de la ecuación NRTL-Electrolitos para las soluciones acuosas de gas ácido con las alcanolaminas MEA, DEA, MDEA, DGA y MDEA-MEA.

Capítulo Dos

Generalidades del sistema H₂O-Alcanolaminas-H₂S-CO₂

Tanto las alcanolaminas como los gases ácidos son electrolitos débiles, de manera que ambas sustancias se disocian parcialmente en la fase acuosa formando una mezcla compleja de disolventes parcial o moderadamente volátiles (alcanolaminas y agua), de solutos moleculares muy volátiles (H₂S y CO₂) y de especies iónicas no volátiles. Una representación de este sistema se puede observar en la figura 2.1 (Edwards *et al.* 1978). En un sistema cerrado, a temperatura y presión constantes, el equilibrio físico gobierna la distribución de las especies moleculares y electrolíticas entre las fases líquida y vapor (flechas verticales). En la fase líquida se llevan a cabo las reacciones al equilibrio entre los gases ácidos y las alcanolaminas que dan origen a las especies iónicas (flechas horizontales). De la misma figura se puede deducir que en este sistema el equilibrio físico y el equilibrio químico están acoplados entre sí. Esto significa que el grado de disociación de los electrolitos en la fase líquida influye en la presión parcial de los gases ácidos en la fase vapor y viceversa. En consecuencia, la predicción del equilibrio en el sistema agua-alcanolaminas-gas ácido requiere que los equilibrios físico y químico sean tratados rigurosamente desde el punto de vista termodinámico.

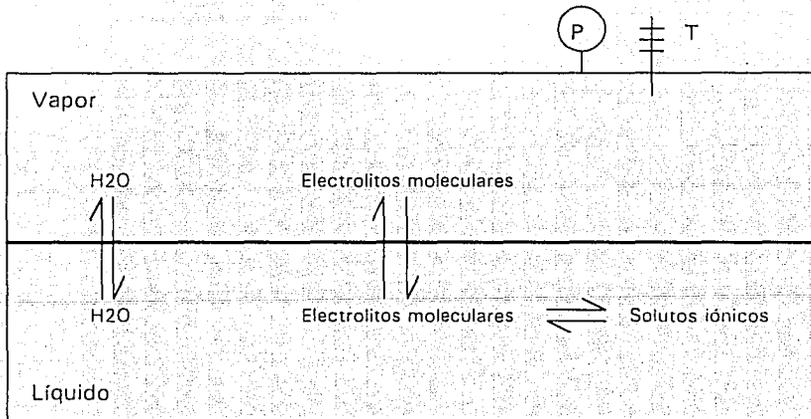
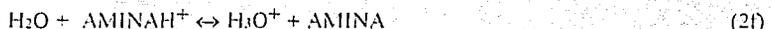


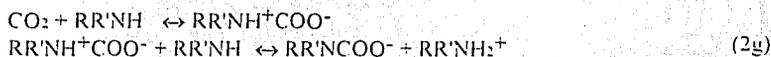
Figura 2.1 Equilibrio físico y químico de una solución acuosa de electrolitos débiles en un sistema cerrado.

El H₂S, el CO₂ y las alcanolaminas son electrolitos débiles que se ionizan o disocian parcialmente en la solución acuosa mediante un mecanismo amortiguado (buffer) ácido-base que puede describirse de la siguiente manera:

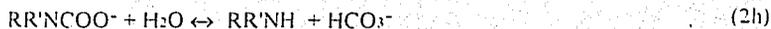


Las reacciones (2a), (2b), (2c), (2e) y (2f) son reacciones de transferencia de protón. Estas reacciones son muy rápidas y comúnmente se suponen instantáneas con respecto a la transferencia de masa. Por otra parte, la reacción (2d) que representa la disociación del CO₂ sigue uno de dos mecanismos alternativos (Astarita *et al.*, 1983). El primero es un mecanismo de dos pasos; el CO₂ reacciona con el agua formando ácido carbonico (H₂CO₃), ésta es una reacción lenta, a su vez, el ácido carbonico se disocia en bicarbonato donando un protón al agua, ésta es una reacción rápida. El segundo mecanismo consiste en la reacción directa del ion hidroxilo OH⁻ con el CO₂ para formar el ion bicarbonato; este mecanismo se cree predomina cuando el pH es mayor de 8 (Astarita *et al.*, 1983). Debido a que ambos mecanismos son lentos, la reacción (2d) no es tan rápida como las reacciones de donación de protón.

Además de las reacciones ácido-base, el CO₂ puede reaccionar directamente con las alcanolaminas primarias y secundarias para formar el carbamato estable de la alcanolamina correspondiente. Caplow (1968) propuso un mecanismo de dos pasos para esta reacción (AMINA = RR'NH):



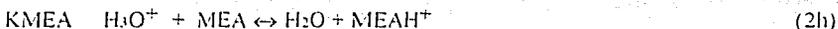
En este trabajo se incluye como reacción independiente la conversión reversible del carbamato a bicarbonato, en lugar de la formación directa del carbamato. Esta reacción resulta de la adecuada combinación de las reacciones (2e), (2f) y (2g):



En las alcanolaminas terciarias el grupo amino no tiene átomo de hidrógeno por lo cual no pueden reaccionar directamente con el CO₂ para formar el carbamato sin embargo, estas alcanolaminas reaccionan con el CO₂ a través de alguno de los mecanismos descritos para la reacción (2d) lo cual provoca que la absorción del CO₂ en soluciones de alcanolaminas terciarias sea particularmente lenta respecto a la absorción del H₂S.

El agua es tanto una base débil como un ácido débil. Cuando un ácido débil como el H₂S está presente en el agua, ésta actúa como una base débil aceptando un protón donado por el ácido y formando el ión hidronio; sin embargo, la constante de equilibrio para esta reacción es muy pequeña por lo que el avance de la disociación del ácido se aprecia únicamente cuando el soluto está presente en grandes concentraciones. En este caso, la mayor parte del soluto se encuentra diluido en forma molecular y solo una pequeña fracción en forma ionizada. Cuando se trata de disolver una base débil en agua el ion hidronio actúa ahora como un ácido débil donando su protón a la base. Como en el caso anterior, la constante de equilibrio de esta reacción es muy pequeña y la disociación de la base sólo es apreciable a grandes concentraciones de la base débil.

Cuando se tiene una mezcla acuosa de ácidos y bases débiles, por ejemplo H₂S y una alcanolamina, la extensión de las respectivas reacciones de disociación aumenta considerablemente con respecto a lo que sucede en el caso donde el agua es el único disolvente. Esto puede explicarse a partir del principio de acción de masas. Considérese, por ejemplo, la solución acuosa de MEA y H₂S. Las principales reacciones de disociación/protonación incluyen:



La reacción (2a) representa una restricción sobre la cantidad de ion hidronio presente en la solución en equilibrio debido a que la K_w es mucho menor que la unidad. Sin embargo, cuando el ácido débil H₂S y la base débil MEA están presentes simultáneamente en la solución, el ion hidronio producido por la disociación del H₂S, reacción (2b), se consume en la protonación de la MEA, reacción (2h). De esta manera el avance de la reacción de disociación del ácido débil en agua aumenta considerablemente en presencia de la base débil, lo mismo que la concentración de electrolitos débiles en su forma iónica.

El aumento en la concentración de las formas iónicas reduce la concentración en la fase líquida de los electrolitos débiles disueltos en forma molecular y dado que éstos están implicados en el equilibrio líquido-vapor, la reducción de su concentración en la fase líquida provoca una notable disminución de sus presiones parciales en la fase vapor y, por lo tanto, un aumento en la solubilidad del gas ácido en la solución líquida.

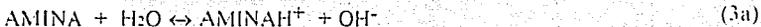
Capítulo Tres

Modelización Termodinámica: Antecedentes

Se dispone de dos aproximaciones para la modelación de los sistemas acuosos gas ácido-aminas, los modelos de equilibrio y los modelos de transferencia de masa. Esta última clase de modelos esta fuera del alcance de este trabajo pero, algunas referencias al respecto son los trabajos de Danckwerts (1970) y Glasscock (1990).

El uso de modelos de equilibrio ha sido hasta el momento la técnica más utilizada para correlacionar y predecir la presión parcial de los gases ácidos en soluciones acuosas de alcanolaminas. Básicamente, la técnica requiere postular un conjunto de reacciones que satisfagan la estequiometría y combinar las constantes de pseudo equilibrio o de equilibrio de dichas reacciones con las restricciones termodinámicas necesarias para conformar un modelo que permita correlacionar los datos experimentales del ELV. Atwood *et al.* (1957) desarrollaron un método usando el coeficiente iónico medio. Estos autores consideraron que los coeficientes de actividad de todas las especies iónicas eran iguales y aplicaron esta idea al H₂S en soluciones acuosas de alcanolaminas. Desafortunadamente, la suposición de igualdad de los coeficientes de actividad de los iones sólo se aplica a soluciones con bajas fuerzas iónicas, lo cual no es el caso en la mayoría de los sistemas acuosos gas ácido-amina que se encuentran en los procesos industriales.

Klyamer *et al.* (1973) generalizaron el modelo de Atwood *et al.* para aplicarlo a soluciones H₂S-CO₂-alcanolamina-agua. En forma similar, estos autores utilizaron las reacciones (2a)-(2e) mientras que para la protonación de la amina, reportaron la siguiente reacción:



y para la formación del carbamato utilizaron la siguiente reacción



Las constantes de equilibrio para las siete reacciones en combinación con el balance de cargas (electroneutralidad), el balance de moles y la ley de Henry para relacionar las moles de H₂S y CO₂ en las fases líquida y vapor forman el conjunto de ecuaciones que describen el sistema. Para resolver este sistema de ecuaciones se necesita conocer el valor de las constantes de equilibrio, de las constantes de Henry así como del coeficiente de actividad iónico promedio (el cual depende de la concentración de los iones) y el cociente del coeficiente de actividad de la amina no disociada entre la actividad del agua. Klymer *et al.* estudiaron soluciones acuosas de MEA tomando las constantes de equilibrio de la literatura

y usando el coeficiente de actividad iónico promedio así como el cociente del coeficiente de actividad de la amina no disociada entre la actividad del agua reportados por Atwood *et al.* Posteriormente, Lee *et al.* (1976a,b) compararon este modelo con sus resultados experimentales y concluyeron que el modelo de Klyamer *et al.* no es capaz de representarlos dentro de la precisión de sus datos en el intervalo completo de condiciones de temperatura y concentración del gas ácido.

Dankwerts y McNeil (1967) desarrollaron un modelo para el sistema de CO₂ en soluciones acuosas de alcanolaminas. Su conjunto de reacciones está formado por las reacciones (2a), (2d), (2e), (2h) y la siguiente reacción



Estos autores utilizaron constantes de pseudo equilibrio corregidas tomando en cuenta el efecto de la fuerza iónica, la ley de Henry, un balance de cargas y un balance de moles. Sin embargo, al aplicar este modelo en la predicción de presiones parciales en el equilibrio se observaron desviaciones importantes respecto a los datos experimentales (Kent y Eisenberg, 1976).

Kent y Eisenberg (1976), modificaron el trabajo de Dankwerts y McNeil y propusieron un conjunto de reacciones formado por (2a) a (2f) y (2h) y la ley de Henry para el H₂S y el CO₂ en la siguiente forma:

$$\begin{aligned} P_{\text{H}_2\text{S}} &= H_{\text{H}_2\text{S}} [\text{H}_2\text{S}] \\ P_{\text{CO}_2} &= H_{\text{CO}_2} [\text{CO}_2] \end{aligned}$$

Kent y Eisenberg toman de la literatura los valores de las constantes de equilibrio para las reacciones (2a) a (2e) mientras que las constantes de pseudo equilibrio de las reacciones (2f) y (2h) fueron obtenidas correlacionando los datos de ELV de los sistemas CO₂-amina-agua y H₂S-amina-agua. Estos autores extendieron el modelo para predecir sistemas H₂S-CO₂-aminas-agua. Comparaciones con datos experimentales de estos sistemas indican que las predicciones de su modelo son razonablemente buenas (7 % de desviación promedio entre la presión calculada y la presión experimental del H₂S y 20 % en la presión parcial del CO₂ según Kent y Eisenberg (1976)). Lee *et al.* (1976a, H₂S a,b) encontraron desviaciones respecto a sus resultados experimentales sobre todo en la región de altas presiones parciales de gas ácido (en algunos casos de hasta el 100 %), lo que sugiere la necesidad de aplicar la ley de Henry utilizando fugacidades. Comparaciones entre los modelos de Klyamer *et al.* y de Kent y Eisenberg (Nasir y Mather, 1977) muestran que ambos métodos subestiman la presión parcial del H₂S, mientras que las mejores predicciones se logran para el CO₂ en solución acuosa de MEA. En la región de baja presión parcial el modelo de Kent y Eisenberg reproduce aceptablemente los resultados experimentales (Isaacs *et al.*, 1980).

Deshmukh y Mather (1981) propusieron un modelo basado en las reacciones (2a)-(2e) y (3a)-(3b). Para el ELV de los gases ácidos emplearon el coeficiente de fugacidad calculándolo con la ecuación de estado de Peng-Robinson y la ley de Henry. Para el agua en la fase vapor también calcularon el coeficiente de fugacidad y fijaron en uno el valor de su coeficiente de actividad para la fase líquida. Para la representación de los coeficientes de actividad de las demás especies utilizaron la ecuación de Debye-Hückel extendida por Guggenheim y reportada por Edwards *et al.* (1975). Los parámetros de interacción binaria del modelo fueron ajustados a partir de datos de ELV de los sistemas ternarios CO₂-MEA-agua y H₂S-MEA-agua. También ajustaron las constantes de equilibrio de las reacciones (3a) y (3b). Se conoce que la ecuación de Guggenheim representa con exactitud el coeficiente de actividad sólo hasta valores de fuerza iónica de 0.1 mol/kg, sin embargo, Deshmukh y Mather representaron adecuadamente los datos experimentales del ELV de sistemas MEA-gas ácido-agua con fuerzas iónicas de 5.0 mol/kg o mayores en el intervalo de temperatura de 25-120°C. Es probable que el ajuste de las constantes de equilibrio de la formación del carbamato (3b) y la protonación de la amina (3a) compensen las limitaciones de la ecuación del coeficiente de actividad.

Dingman *et al.* (1983) desarrolló un modelo de ELV para el sistema H₂S-CO₂-DGA-H₂O. La estructura de este modelo es equivalente a la del modelo presentado por Edwards *et al.* (1975) para electrolitos débiles. Los coeficientes de actividad fueron desarrollados a partir de una combinación de la teoría NRTL (Renon y Prausnitz, 1968), la correlación de Bromley (1972), el método de Meissner *et al.* y la teoría de Born. El problema de este modelo es que los coeficientes de actividad resultantes son termodinámicamente inconsistentes de acuerdo a la ecuación de Gibbs-Duhem.

El modelo más reciente es el presentado por Austgen (1988) el cual es un modelo físico-químico riguroso donde la composición de la fase líquida en el equilibrio se calcula mediante la minimización de la energía de Gibbs, los coeficientes de actividad para la fase líquida se estiman con la ecuación NRTL-Electrolitos de Chen (1982) que toma en cuenta la interacciones binarias de corto alcance entre todas las especies así como las interacciones de largo alcance entre las especies iónicas y para el cálculo del coeficiente de fugacidad utiliza la ecuación de Redlich-Kwong-Soave. Este modelo, según sus autores, presenta desviaciones promedio de 15 % y permite analizar cualitativamente el comportamiento de la composición de la fase líquida y de la fase vapor ante variaciones de la temperatura y la concentración. Todos los modelos propuestos para representar el ELV de cualquier tipo de mezcla están apoyados en un conjunto de mediciones experimentales del equilibrio entre fases del sistema que se desea modelar, entre más grande y consistente sea este conjunto de datos mayor será la calidad de los parámetros del modelo estimados a partir de la correlación los resultados experimentales y más fácil será detectar los puntos débiles o inconsistentes del propio modelo. En la tabla 3.1 se presenta la revisión de las fuentes de datos experimentales del ELV de mezclas acuosas de alcanolaminas y gases ácidos. Estas referencias constituyen el conjunto de mediciones experimentales del ELV que se utilizó en la estimación de los parámetros del modelo NRTL-Electrolitos presentado en este trabajo.

Tabla 3.1 Referencias bibliográficas de datos experimentales del ELV de mezclas acuosas de alcanolaminas y gases ácidos.

Fuente	Gas	Conc. de amina kmol/m ³	Temp. °C	Presión kPa
MEA				
Bhairi (1984)	CO ₂	2.5	25-80	5.60-6790.0
	H ₂ S		25	6.61-1392.0
Isaacs <i>et al.</i> (1980)	CO ₂	2.5	80, 100	0.009-1.750
	CO ₂ +H ₂ S		100	
Lawson y Garst (1976)	H ₂ S	15.2 %, 30.0 %masa	40-140	0.002-3826.0
	CO ₂			9.86-2786.4
	CO ₂ +H ₂ S		25-120	
Lee <i>et al.</i> (1974)	H ₂ S	2.5, 5.0	40, 100	2.07-4478.5
	CO ₂		40, 100	0.70-6890.0
Lee <i>et al.</i> (1975)	H ₂ S	5.0	40, 100	0.70-5514.0
	CO ₂	5.0		0.70-5581.0
	H ₂ S+CO ₂			
Lee <i>et al.</i> (1976a)	CO ₂	1.0, 2.5, 3.75, 5.0	25-120	0.20-6616.0
Lee <i>et al.</i> (1976b)	H ₂ S	2.5, 5.0	25-120	0.15-2317.0
Li y Shen (1992)	CO ₂	30 % masa	40-100	1.0- 2000.00
Mühlbauer y Monaghan (1957)	CO ₂	2.5	25, 100	0.133-144.0
	H ₂ S			0.133-120.0
	CO ₂ +H ₂ S			
Nath y Bender (1983)	MEA	0.0-100.0 % mol	60, 78	1.30-43,740
Touhara <i>et al.</i> (1982)	MEA	0.0-100.0 % mol	25, 35	0.065-5.623
DEA				
Atwood <i>et al.</i> (1957)	H ₂ S	10, 25, 50 %masa	27-60	0.005-100.0
Bhairi (1984)	CO ₂	0.5, 2.0	25	0.598-2012.0
Ho y Eguren (1988)	CO ₂	20, 50 % masa	25-120	0.003-2145.0
	H ₂ S+CO ₂	35, 50 % masa	40-75	0.005-1169.0
Kennard y Meisen (1984)	CO ₂	1.0, 2.0, 3.0	100-205	70.0-4000.00
Lal <i>et al.</i> (1985)	CO ₂	2.0	40, 100	0.003-6.50
	H ₂ S			0.003-6.50
	H ₂ S+CO ₂			
Lawson y Garst (1976)	CO ₂	2.5, 50 %masa	38-120	0.320-4266.0
	H ₂ S		38-150	0.004-3800.0
Lee <i>et al.</i> (1972)	CO ₂	0.5, 2.0, 3.5, 5.0	25-120	0.030-5700.0
Lee <i>et al.</i> (1973a)	H ₂ S	2.5, 3.5	25-120	0.070-2110.0
Lee <i>et al.</i> (1973b)	H ₂ S	0.5, 5.0	25-120	0.070-1800.0
Lee <i>et al.</i> (1974a)	H ₂ S+CO ₂	2.0, 3.5	50, 100	0.070-5800.0

Tabla 3.1 (Continuación)

Fuente	Gas	Conc. de amina kmol/m ³	Temp. °C	Presión kPa
MDEA				
Bhairi (1984)	CO ₂	1.0, 2.0	25-116	13.78-6201.0
	H ₂ S	1.0, 1.75	25-116	13.78-6201.0
Ho y Eguren (1988)	CO ₂	23 %, 49 % masa	40, 100	0.021-6523.66
	H ₂ S+CO ₂			
Jou <i>et al.</i> (1982)	H ₂ S	1.0, 2.0, 4.28	40-120	0.001-6600.0
	CO ₂			0.001-6600.0
Jou <i>et al.</i> (1993a)	H ₂ S	3.04, 4.38	40, 100	0.001-313.00
	CO ₂			0.004-236.00
Jou <i>et al.</i> (1993b)	H ₂ S	3.04	40, 100	0.006-101.00
	CO ₂			0.006-101.00
Li y Shen (1993)	H ₂ S	0.51, 1.54, 2.57	40-100	1.000-450.00
Xu <i>et al.</i> (1991)	MDEA	10-70 % masa	55-108	13.00-101.30
DGA				
Bhairi (1984)	CO ₂	20 %-60 % masa	25-60	7.0-6521.00
	H ₂ S		40-80	11.0-1762.0
Dingman <i>et al.</i> (1983)	CO ₂	60 % masa	50, 100	0.002-186.0
	H ₂ S			0.001-214.0
Martin <i>et al.</i> (1978)	H ₂ S+CO ₂			
	CO ₂	60 % masa	50, 100	5.600-5980.0
	H ₂ S			2.500-1890.0

Capítulo Cuatro

Bases Termodinámicas para el Modelamiento del ELV

En este capítulo se introducen los conceptos termodinámicos aplicados en este trabajo para el modelamiento del equilibrio líquido-vapor de los sistemas H₂S-CO₂-alcanolaminas-H₂O. Se presenta una breve revisión de las relaciones entre potencial químico, fugacidad, coeficientes de actividad, funciones de energía de Gibbs de exceso y el concepto de estado de referencia.

4.1 Condiciones del Equilibrio

Considérese un sistema cerrado formado de dos o más fases. Cada fase es tratada como un sistema abierto dentro de un gran sistema cerrado donde existen intercambios de masa y calor entre las diferentes fases. En el equilibrio, la temperatura y la presión son uniformes mientras que el potencial químico de cada especie tiene el mismo valor en todas las fases donde dicha especie esté presente. Estas condiciones del equilibrio de fases para un sistema heterogéneo cerrado pueden expresarse de la siguiente forma

$$\begin{aligned} T^1 &= T^2 = \dots = T^n \\ P^1 &= P^2 = \dots = P^n \\ \mu_i^1 &= \mu_i^2 = \dots = \mu_i^n, \quad i = 1, 2, \dots, m \end{aligned} \quad (4.1)$$

donde n es el número de fases y m es el número de especies presentes en el sistema cerrado. El potencial químico, μ_i , está definido por la relación

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (4.2)$$

donde G es la energía total de Gibbs del sistema abierto (fase) y n_i es el número de moles del componente i.

4.1.1 Aplicación del Equilibrio de Fases a los Sistemas con Electrolitos

En un sistema cerrado líquido-vapor que contiene electrolitos y no electrolitos, las especies electrolíticas en la fase líquida se disocian parcial o totalmente para formar especies iónicas. Sin embargo, a menos que la temperatura del sistema sea muy alta, se puede despreciar la disociación de los electrolitos en la fase vapor. Por lo tanto, para determinar la distribución de los componentes entre las fases líquida y vapor, sólo se considera a las especies neutras ya que los iones están presentes únicamente en la fase líquida. El equilibrio químico gobierna la distribución de los electrolitos en la fase líquida entre sus formas iónica

y molecular, siendo la forma molecular de los electrolitos la que participa en el ELV. Además, la presencia de los iones en la fase líquida resulta en un comportamiento termodinámico altamente no ideal que se manifiesta en los coeficientes de actividad que se alejan significativamente de la unidad.

4.1.2 Expresión Alternativa para el Equilibrio entre Fases

El potencial químico es una variable termodinámica difícil de aplicar prácticamente debido, en parte, a que sólo se pueden calcular sus valores relativos. Además, cuando la fracción molar tiende a cero, el potencial químico tiende a menos infinito. Para evitar estas dificultades Lewis (Lewis y Randall, 1961) definió una nueva variable termodinámica llamada fugacidad f_i , la cual está relacionada al potencial químico en la siguiente forma

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \quad (4.3)$$

donde μ_i^o y f_i^o son valores arbitrarios pero no independientes del potencial químico y la fugacidad del componente i para algún estado de referencia elegido; \hat{f}_i es el valor de la fugacidad del componente i en la mezcla. La diferencia entre los potenciales químicos, $\mu_i - \mu_i^o$, representa el cambio isotérmico entre un estado de referencia arbitrario y el estado actual para cualquier componente del sistema. El cociente, \hat{f}_i / f_i^o se define como la actividad de la especie i , a_i . Lewis demostró que a partir de las ecuaciones (4.1) y (4.3) se puede obtener una forma más conveniente de expresar el equilibrio entre fases a temperatura y presión constantes

$$\hat{f}_1^l = \hat{f}_1^g = \dots = \hat{f}_1^n \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (4.4)$$

para todas las especies del sistema. Aunque la ecuación (4.4) ha sido ampliamente aplicada a los cálculos del equilibrio entre fases, el concepto de potencial químico continúa siendo utilizado, especialmente en lo relacionado con sistemas químicamente reactivos, incluyendo los sistemas electrolíticos. Debido a su relación con la energía de Gibbs, el potencial químico es la variable termodinámica aplicada en la determinación de la distribución de las especies en el equilibrio de sistemas reactivos a temperatura y presión constantes (Gautam y Seider, 1979a,b; Smith y Missen, 1982).

4.2 Expresiones para el Potencial Químico

4.2.1 Soluciones Ideales, Soluciones No Ideales y Coeficiente de Actividad

Una solución ideal es aquella en la que el potencial químico de cada especie es función lineal del logaritmo de su fracción molar, es decir, que una solución es ideal si para cada uno de sus componentes se mantiene la siguiente relación

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad (4.5)$$

donde μ_i^0 depende sólo de la temperatura y la presión. Las leyes de Raoult y de Henry se pueden derivar de las ecuaciones (4.3) y (4.5) suponiendo que la fase vapor se comporta como un gas ideal. En las soluciones reales, el potencial químico no es una función lineal del logaritmo de la fracción molar por lo que es necesario introducir una nueva variable termodinámica, el coeficiente de actividad γ_i , que se define en la siguiente expresión

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \gamma_i \quad (4.6)$$

donde γ_i es función de la temperatura, la presión y la composición de la solución. Comparando las ecuaciones (4.3) y (4.6) se observa que

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} = \frac{a_i}{x_i} \quad (4.7)$$

La definición del coeficiente de actividad a partir de la ecuación (4.7) es incompleta si no se especifica el estado de referencia y a partir de éste, el valor de μ_i^0 . Además, deben definirse las condiciones de temperatura, presión y composición a las cuales γ_i es igual a la unidad. Entonces μ_i^0 es el potencial químico del componente i a las condiciones en que γ_i es, por convención, igual a la unidad.

Para especificar las condiciones a las cuales el coeficiente de actividad del componente i es igual a la unidad se acostumbra adoptar alguna convención. En este trabajo la convención adoptada se basada en que en una solución real el componente i se comporta idealmente cuando su fracción molar tiende a uno (ley de Raoult), si el componente es un solvente, o cuando ésta se aproxima a cero (ley de Henry), si se trata de un soluto. El proceso de identificar los estados de referencia en los cuales el coeficiente de actividad de todas las especies en una solución es la unidad se conoce como normalización.

4.3 Convención para el Estado de Referencia

La convención aplicada a los solutos conduce a la ley de Henry y comúnmente se utiliza cuando algunos de los componentes de la solución son sólidos o gases a la temperatura y presión del sistema. Para soluciones de gases esta convención se adopta cuando la temperatura del sistema se aproxima o excede la temperatura crítica de uno o más de los componentes gaseosos de la solución pero está por debajo de la temperatura crítica del disolvente.

El estado de referencia para el disolvente es diferente del estado de referencia para los solutos. Para el disolvente el estado de referencia es el estado de disolvente puro a la temperatura del sistema y una presión arbitraria, comúnmente la presión del sistema o la presión de vapor del disolvente puro. El estado de referencia para los solutos es el estado hipotético del soluto puro estimado a partir la extrapolación del valor de su potencial químico desde la región de dilución infinita hasta la región de soluto puro a la temperatura de la solución y la presión de referencia. Esta convención conduce a las siguientes expresiones para el potencial químico y el coeficiente de actividad en una mezcla binaria

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln x_s \gamma_s \quad \gamma_s \rightarrow 1 \text{ cuando } x_s \rightarrow 1 \quad (4.8)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \gamma_i^* \quad \gamma_i^* \rightarrow 1 \text{ cuando } x_i \rightarrow 0 \quad (4.9)$$

donde los subíndices s e i se refieren al disolvente y al soluto, respectivamente. El superíndice, $*$, se utiliza para indicar que el coeficiente de actividad del soluto i se aproxima a cero cuando su fracción molar tiende a uno.

Los coeficientes de actividad del disolvente y los solutos no están normalizados de la misma forma. Por una parte μ_s^0 es el potencial químico del disolvente puro a la temperatura del sistema y la presión de referencia; mientras que μ_i^0 es el potencial químico del soluto puro en una solución hipotética ideal correspondiente a la extrapolación del potencial químico desde la dilución infinita hasta el soluto puro. A esta convención se le llama convención de normalización asimétrica. Los coeficientes de actividad normalizados asimétricamente se relacionan con sus correspondientes coeficientes de actividad normalizados simétricamente de la forma siguiente (Prausnitz *et al.*, 1986)

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^{\text{puro}}} \quad (4.10)$$

y

$$\gamma_i^* = \frac{\hat{f}_i}{x_i H_{i,s}} \quad (4.11)$$

donde $H_{i,s}$ es la constante de Henry del soluto i en el disolvente s la cual se define como

$$H_{i,s} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i} \quad (4.12)$$

Comparando las ecuaciones (4.7) y (4.12) se observa que $H_{i,s}$ es la fugacidad en el estado de referencia del soluto. Dividiendo la ecuación (4.10) entre la ecuación (4.11) da

$$\frac{\gamma_i}{\gamma_i^*} = \frac{H_{i,s}}{f_i^{\text{puro}}} \quad (4.13)$$

Recordando que $\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i^* = 1$ cuando $x_i \rightarrow 0$ entonces en el límite cuando x_i se aproxima a cero

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = \frac{H_{i,s}}{f_i^{\text{puro}}} \quad (4.14)$$

sustituyendo la ecuación (4.14) en la ecuación (4.13) se obtiene

$$\frac{\gamma_i}{\gamma_i^*} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = \gamma_i^{\infty} \quad (4.15)$$

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i - \ln \gamma_i^{\infty} \quad (4.16)$$

donde γ_i^{∞} es el coeficiente de actividad a dilución infinita simétricamente normalizado del soluto i en el disolvente s . Para una solución multicomponente, formada por un disolvente y múltiples solutos, las ecuaciones (4.8) y (4.9) se pueden escribir de la siguiente manera

$$\mu_s = \mu_s^{\circ} + RT \ln x_s \gamma_s \quad \gamma_s \rightarrow 1 \text{ cuando } x_s \rightarrow 1 \quad (4.17)$$

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln x_i \gamma_i^* \quad \gamma_i^* \rightarrow 1 \text{ cuando } x_i \rightarrow 0 \quad (4.18)$$

4.4 Equilibrio Químico

4.4.1 Aproximación al Problema del Equilibrio Químico

El problema de encontrar las composiciones en un sistema con reacción química el cual alcanza el equilibrio a una T y P dadas, consiste en minimizar la energía de Gibbs

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \rightarrow \text{mínimo} \quad (4.19)$$

sujeta a las restricciones del balance de masa.

La forma tradicional de calcular las composiciones en el equilibrio químico consiste en resolver un conjunto de ecuaciones no lineales

$$\sum_{i=1}^N v_{i,j} \mu_i = 0 \quad j = 1, 2, \dots, R \quad (4.20)$$

La ecuación (4.20) se escribe para cada una de las R reacciones independientes y se obtiene por diferenciación de la ecuación (4.19)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_j} \right)_{T,P,\xi_{k \neq j}} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, R \quad (4.21)$$

donde ξ_j es el avance de la reacción j y

$$n_i = n_i^0 + \sum_j^R v_{i,j} \xi_j \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (4.22)$$

donde n_i^0 son las moles iniciales de la especie i y $v_{i,j}$ es el coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción j. Las ecuaciones (4.20) son la forma clásica de las condiciones de equilibrio químico (Smith y Missen, 1982). Cuando se introducen las expresiones adecuadas para el potencial químico en términos del número de moles, las ecuaciones no lineales (4.20) pueden resolverse, junto con N - R ecuaciones lineales independientes correspondientes a los balances de masa. Por otra parte, si se introducen las expresiones para el potencial químico pero en función de los avances de reacción, las ecuaciones (4.20) pueden resolverse únicamente para los R avances de reacción y las composiciones en el equilibrio se calculan con la ecuación (4.22). A esta última aproximación al problema del equilibrio químico se le conoce comúnmente como formulación estequiométrica.

En este trabajo no se utilizará la aproximación clásica para resolver el problema del equilibrio químico; sin embargo, la aproximación aplicada aquí es totalmente equivalente al uso de las ecuaciones (4.20) y consiste básicamente en la minimización directa de la ecuación (4.19) a temperatura y presión constantes, en términos de N números de moles y sujeta a M restricciones del balance elemental. Esto significa que la solución del siguiente problema de optimización corresponde a la composición en el estado de equilibrio químico

$$\min G(n) = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad (4.23)$$

sujeito a

$$\sum_{i=1}^N a_{k,i} n_i = b_k \quad k = 1, 2, \dots, M \quad (4.24)$$

donde N es el número de componentes del sistema (excepto especies inertes), M es el número de elementos en el sistema, $a_{k,i}$ es el subíndice del elemento k en la fórmula molecular de la especie i y b_k es alguna cantidad fija del elemento k en el sistema. A esta aproximación se le conoce como no estequiométrica (Smith y Missen, 1982).

4.4.2 Constantes de Equilibrio y Potenciales Químicos de Referencia

En un sistema donde se presenta una sola reacción, sustituyendo las ecuaciones (4.8) y (4.9) de μ_i en la ecuación (4.20), se tiene que para cualquier reacción j

$$\sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i'' + RT \sum_{i=1}^N \nu_i \ln x_i \gamma_i = 0 \quad (4.25)$$

donde las sumatorias comprenden a los N componentes del sistema. Reacomodando la ecuación (4.25) se tiene

$$\ln \prod_i (x_i \gamma_i)^{\nu_i} = - \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i'' \quad (4.26)$$

El lado derecho es función sólo de la temperatura para todos los componentes en el estado de referencia. Una constante termodinámica de equilibrio químico basada en las fracciones molares, puede definirse de la siguiente manera

$$RT \ln K_{\nu} = - \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i'' = \Delta G_T^{\circ} \quad (4.27)$$

La ecuación (4.27) relaciona a K con los N valores del potencial químico en el estado de referencia, μ_i^0 . ΔG_T^0 es el cambio de la energía de Gibbs de referencia a la temperatura T . La ecuación (4.27) indica que para cualquier reacción K_x es una función de la temperatura sólo para los estados de referencia o estándar de los componentes que participan en la reacción. Combinando las ecuaciones (4.26) y (4.27) se tiene

$$K_x = \prod (x_i \gamma_i)^{\nu_i} \quad (4.28)$$

La ecuación (4.27) proporciona una conexión entre los potenciales químicos en el estado de referencia de los componentes que participan en una reacción y la constante de equilibrio de tal reacción. Por otro lado, la ecuación (4.28) sugiere que cualquier vector μ^0 que a partir de la ecuación (4.27) proporcione el valor correcto de K_x , puede ser utilizado para encontrar el valor de las composiciones en el equilibrio que satisfagan la ecuación (4.28). Por lo tanto, cualquier vector μ^0 que satisfaga la ecuación (4.27) puede usarse para determinar la composición en el equilibrio de un sistema mediante un algoritmo no estequiométrico.

Para un sistema que consiste de N especies y R reacciones independientes, el problema es encontrar μ^0 que satisfaga

$$RT \ln K_{x_j} = - \sum_{i=1}^N \nu_{i,j} \mu_i^0 \quad j = 1, 2, \dots, R \quad (4.29)$$

La expresión (4.29) representa un sistema de R ecuaciones y N incógnitas. En general, N es mayor que R lo que significa que existe un número infinito de soluciones para este sistema de ecuaciones. La forma adoptada en este trabajo para evitar esta dificultad es igualar a cero los $N - R$ valores de μ_i^0 y utilizar las ecuaciones (4.29) para encontrar los R valores restantes.

4.5 Equilibrio de Fases Fluidas

La ecuación (4.4) es la condición de isofugacidad para el equilibrio entre fases de un sistema multifásico a temperatura y presión constantes. Para un sistema multicomponente en dos fases (líquido-vapor), la ecuación (4.4) se reduce a la siguiente expresión

$$\hat{f}_i^v(T, P, \mathbf{y}) = \hat{f}_i^l(T, P, \mathbf{x}) \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (4.30)$$

donde \hat{f}_i^v y \hat{f}_i^l son las fugacidades del componente i en las mezclas vapor y líquida respectivamente; mientras que \mathbf{y} y \mathbf{x} representan los vectores de fracciones molares de todos los componentes en las fases vapor y líquida, respectivamente.

La ecuación (4.30) tiene poco valor práctico a menos que las fugacidades puedan relacionarse en alguna forma con variables de estado medibles experimentalmente como T , P , \mathbf{x} , y \mathbf{y} . Para la fugacidad de la fase vapor, ésta relación la proporciona el coeficiente de fugacidad, ϕ . De manera análoga en el caso de la fugacidad de la fase líquida, la relación está dada a través del coeficiente de actividad, γ .

4.5.1 Fugacidad de la Fase Vapor

En la fase vapor, la fugacidad de cada una de las especies en una mezcla está relacionada con su concentración, y_i , y con la presión del sistema, P , a través del coeficiente de fugacidad $\phi_i(T, P, \mathbf{y})$

$$\hat{f}_i^v(T, P, \mathbf{y}) = \phi_i(T, P, \mathbf{y}) y_i P \quad i = \text{moléculas} \quad (4.31)$$

donde

$$\phi_i = \frac{\hat{f}_i^v}{y_i P} \quad (4.32)$$

A temperatura y composición constantes, el coeficiente de fugacidad del componente i se calcula de manera exacta con la relación

$$\ln \phi_i = \frac{-1}{RT} \int_0^P \left(\frac{RT}{P} - \bar{v}_i \right) dP \quad (4.33)$$

donde \bar{v}_i es el volumen molar parcial de la especie i en la mezcla gaseosa y R es la constante de los gases. En el contexto de un modelo para el equilibrio líquido-vapor, es más conveniente calcular la fugacidad de la fase vapor usando las ecuaciones (4.31) y (4.33) junto con una ecuación de estado que describa adecuadamente el comportamiento

volumétrico de la fase vapor en el intervalo de interés de la composición. La ecuación de estado se utiliza para describir la dependencia del \bar{v}_i respecto a la presión en la ecuación (4.33).

4.5.2 Fugacidad de la Fase Líquida

La fugacidad de la fase líquida también puede calcularse usando una ecuación de estado. Sin embargo, para algunos sistemas las ecuaciones estado no describen satisfactoriamente las propiedades volumétricas de las fases condensadas. Por lo tanto, un método alternativo para describir las desviaciones de la idealidad es el uso de las funciones de exceso (Prausnitz *et al.*, 1986). El coeficiente de actividad, $\gamma_i(T, P, x)$, cuya relación con la fugacidad aparece en la ecuación (4.7), es la derivada de la energía de exceso de Gibbs respecto al número de moles

$$RT \ln \gamma_i = \bar{g}_i^{ex} = \left(\frac{\partial G^{ex}}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (4.34)$$

donde \bar{g}_i^{ex} es la energía molar parcial de exceso de Gibbs del componente i y G^{ex} se define como

$$G^{ex} = G - G^{id} \quad (4.35)$$

usando el coeficiente de actividad, la fugacidad de un componente en una mezcla líquida se puede escribir así

$$\hat{f}_i^l(T, P, \mathbf{x}) = \gamma_i(T, P, \mathbf{x}) x_i f_i^{*l}(T) \quad i = \text{molécula} \quad (4.36)$$

donde $f_i^{*l}(T)$ es una fugacidad de referencia para el disolvente, $f_s^{*l}(T)$ comúnmente, igual a la fugacidad de líquido puro a la temperatura de la solución y una presión de referencia, que puede ser su presión de vapor a la temperatura de la solución de tal manera que

$$f_s^{*l}(T) = \lim_{x_s \rightarrow 1} \frac{\hat{f}_s(T, \mathbf{x})}{x_s} = f_s^s(T) \quad s = \text{disolvente} \quad (4.37)$$

donde $f_s^s(T)$ es la fugacidad de componente puro. Si se toma la presión de saturación del disolvente como la presión de referencia, entonces $f_s^{*l}(T)$ puede expresarse en términos del coeficiente de fugacidad

$$f_s^{*l}(T) = P_s^s(T) \phi_s^s(T) \quad (4.38)$$

donde $P_s^o(T)$ es la presión de saturación a la temperatura del sistema y $\phi_s^o(T)$ es el coeficiente de fugacidad del vapor puro de s a la temperatura del sistema y presión $P_s^o(T)$. Sustituyendo la ecuación (4.38) en la ecuación (4.36), la fugacidad de un disolvente en la mezcla líquida está se expresa con la relación

$$\hat{f}_s^l(T, P, \mathbf{x}) = \gamma_s(T, P, \mathbf{x}) x_s P_s^o(T) \phi_s^o(T) \quad (4.39)$$

donde $\gamma_s(T, P, \mathbf{x})$ está normalizado simétricamente de tal forma que $\gamma_s \rightarrow 1$ cuando $x_s \rightarrow 1$, a la temperatura del sistema y la presión de referencia.

En el caso de los solutos gaseosos se aplica la convención de normalización asimétrica discutida anteriormente de manera que para estos componentes de la mezcla se adopta el siguiente estado de referencia

$$f_i^{ol}(T) = \lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{\hat{f}_i(T, \mathbf{x})}{x_i} = H_{i,s}^{l,ref}(T) \quad (4.40)$$

La ecuación (4.40) equivale a la ecuación (4.12). En este caso, la fugacidad de referencia es la constante de la ley de Henry para el componente i en el disolvente s evaluada a la presión de referencia (que muchas veces se escoge como la presión de vapor del solvente $P_s^o(T)$ a la temperatura del sistema). La ventaja de este estado de referencia es que $H_{i,s}^{l,ref}(T)$ puede determinarse sin ambigüedad a partir de datos de solubilidad. Sustituyendo la ecuación (4.40) en la ecuación (4.36), la fugacidad de un componente gaseoso en la mezcla líquida resulta

$$\hat{f}_i^l(T, P, \mathbf{x}) = \gamma_i^*(T, P, \mathbf{x}) x_i H_{i,s}^{l,ref}(T) \quad \begin{array}{l} i = \text{soluto} \\ s = \text{disolvente} \end{array} \quad (4.41)$$

donde $\gamma_i^*(T, P, \mathbf{x})$ está asimétricamente normalizado tal que $\gamma_i^* \rightarrow 1$ cuando $x_i \rightarrow 0$.

4.5.3 Dependencia de la Fugacidad de la Fase Líquida Respecto de la Presión

El coeficiente de actividad es depende fuertemente de la temperatura y la composición de la fase líquida pero es una función débil de la presión. A bajas presiones, generalmente se puede despreciar el efecto de la presión sobre el coeficiente de actividad. Sin embargo, a presiones altas, características en algunos sistemas de gas amargo, debe tomarse en cuenta el efecto de la presión en el cálculo del coeficiente de actividad. Este efecto está dado por una relación termodinámica exacta

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p}\right)_{\mathbf{x}, T} = \frac{\bar{v}_i(T, P, \mathbf{x})}{RT} \quad (4.42)$$

donde $\bar{v}_i(T, P, \mathbf{x})$ es el volumen molar parcial del componente i a la temperatura del sistema y la composición de la fase líquida \mathbf{x} . Integrando esta ecuación desde un estado de referencia hasta la presión del sistema resulta

$$\ln \gamma_i(T, P, \mathbf{x}) = \ln \gamma_i(T, P^{\text{ref}}, \mathbf{x}) + \int_{P^{\text{ref}}}^P \frac{\bar{v}_i(T, P, \mathbf{x})}{RT} dP \quad (4.43)$$

La integral de la ecuación anterior es conocida como la corrección de Poynting (Prausnitz *et al.*, 1986) y toma en cuenta el efecto de la presión sobre el coeficiente de actividad. Por simplicidad, de aquí en adelante $\ln \gamma_i(T, P^{\text{ref}}, \mathbf{x})$ se escribirá $\ln \gamma_i(T, \mathbf{x})$. Combinando las ecuaciones (4.36) y (4.43) resulta la siguiente ecuación para la fugacidad de la fase líquida

$$\hat{f}_i^l(T, P, \mathbf{x}) = \gamma_i(T, \mathbf{x}) x_i f_i^{\text{ref}, l}(T) \exp \int_{P^{\text{ref}}}^P \frac{\bar{v}_i(T, P, \mathbf{x})}{RT} dP \quad (4.44)$$

Si se escoge que la presión de referencia sea la presión de vapor del disolvente (en un sistema con un sólo disolvente) a la temperatura del sistema, entonces $f_i^{\text{ref}, l}(T)$ es $P_s^{\text{ref}}(T) \varphi_s^{\text{ref}}(T)$ para el disolvente y $H_{i, g}^{\text{ref}}(T)$ para cada uno de los solutos gaseosos i .

Comúnmente \bar{v}_i es una función desconocida y compleja de la composición, la temperatura y la presión. Cuando las condiciones de la mezcla están lejos del punto crítico, es adecuado igualar el volumen molar parcial del disolvente a su volumen molar, v_s (Prausnitz *et al.*, 1980). Además, debido a que la concentración de los solutos gaseosos en el líquido es muy baja, es práctica común igualar el volumen molar parcial de un componente gaseoso a su volumen molar parcial a dilución infinita, v_i^{∞} , a la temperatura del sistema y la presión de referencia. Esto tiene la ventaja de que v_i^{∞} puede estimarse a partir de datos experimentales de solubilidad o mediante métodos semiempíricos. Si v_s y v_i^{∞} se toman independientes de la presión y la composición en el intervalo de interés de presión y composición, y se considera además que $P = P_{\text{sistema}}$ y $P^{\text{ref}} = P_s^{\text{ref}}(T)$ entonces la ecuación (4.464) se transforma para el caso del disolvente en

$$\hat{f}_i^l(T, P, \mathbf{x}) = \gamma_i(T, \mathbf{x}) x_i P_s^{\text{ref}}(T) \varphi_s^{\text{ref}} \exp \frac{v_s(P - P_s^{\text{ref}})}{RT} \quad (4.45)$$

y para el soluto

$$\hat{f}_i^l(T, P, \mathbf{x}) = \gamma_i^l(T, \mathbf{x}) x_i H_{i,s}^{l,m}(T) \exp \frac{\bar{V}_i^l(P - P^0)}{RT} \quad (4.46)$$

4.6 Energía de Gibbs de Exceso

La energía de Gibbs de exceso se define como la diferencia entre la energía de Gibbs de una solución real y la energía de Gibbs de una solución ideal a las mismas condiciones de temperatura, presión y composición (Prausnitz *et al.*, 1986):

$$G^{ex} = G - G^{id} \quad (4.35)$$

Para representar el comportamiento no ideal de la fase líquida mediante los coeficientes de actividad, es conveniente calcular éstos a partir de una expresión para la energía de Gibbs molar de exceso utilizando la ecuación (4.34). Esta aproximación asegura que los coeficientes de actividad de todas las especies obedecerán la ecuación de Gibbs-Duhem y por lo tanto serán termodinámicamente consistentes.

4.6.1 Energía de Gibbs de Exceso en Soluciones Electrolíticas

Es frecuente suponer que el potencial químico de una molécula o ión en una solución electrolítica puede expresarse como la suma de dos diferentes contribuciones; por ejemplo, el potencial químico de cualquier componente de la solución podría expresarse como

$$\mu_i = \mu_i^{ideal} + \mu_i^{exceso} \quad (4.47)$$

donde μ_i^{ideal} incluye al potencial químico en el estado de referencia, μ_i^0 , más una contribución entrópica debida al mezclado ideal de los componentes de la solución, $RT \ln x_i$. La contribución no ideal del potencial químico, μ_i^{exceso} , incluye las contribuciones de los efectos del mezclado no ideal: una contribución entrópica y una contribución entálpica, resultado de las interacciones entre los componentes de la solución. Rescribiendo la ecuación (4.47) en función de la contribución no ideal del potencial químico se tiene

$$\mu_i^{exceso} = \mu_i - \mu_i^{ideal} \quad (4.48)$$

Si se compara la ecuación (4.48) con la ecuación (4.35) y se aplica la definición de la energía de Gibbs molar de exceso, ecuación (4.34), se tiene que

$$\mu_i^{exceso} = \bar{g}_i^{ex} = \mu_i - \mu_i^{ideal} = -RT \ln \gamma_i \quad (4.49)$$

Si se extiende la idea de la separación del potencial químico en sus distintas contribuciones a su parte no ideal, podría suponerse que las contribuciones a la no idealidad se deben principalmente a dos tipos de fuerzas de interacción presentes entre los componentes de la solución: fuerzas electrostáticas de largo alcance entre iones y fuerzas de corto alcance entre los iones y las especies neutras polares y no polares. Lo que en términos de las contribuciones que componen al potencial químico puede escribirse de la siguiente forma

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ideal}} + \mu_i^{\text{la}} + \mu_i^{\text{ca}} \quad (4.50)$$

donde los superíndices la y ca se refieren a los términos de largo alcance y corto alcance respectivamente. Comparando las ecuaciones (4.49) y (4.50) se observa que a partir de la división arbitraria del potencial químico en dos contribuciones, la energía molar parcial de exceso de Gibbs se puede escribir también como la suma de dos contribuciones

$$\bar{g}_i^{\text{ex}} = \mu_i^{\text{la}} + \mu_i^{\text{ca}} \quad (4.51)$$

o escrito de otra manera:

$$\bar{g}_i^{\text{ex}} = \bar{g}_i^{\text{ex la}} + \bar{g}_i^{\text{ex ca}} \quad (4.52)$$

donde $\bar{g}_i^{\text{ex la}}$ y $\bar{g}_i^{\text{ex ca}}$ se definen como las contribuciones de largo alcance y corto alcance a la energía parcial molar de exceso de Gibbs de la especie i respectivamente.

La energía parcial molar de exceso de Gibbs es proporcional al logaritmo natural del coeficiente de actividad, ecuación (4.34), por lo que éste último también puede expresarse como la suma de dos contribuciones separadas

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{la}} + \ln \gamma_i^{\text{ca}} \quad (4.53)$$

donde $\ln \gamma_i^{\text{la}}$ y $\ln \gamma_i^{\text{ca}}$ se definen, respectivamente, como las contribuciones de largo y corto alcance al logaritmo natural del coeficiente de actividad.

4.6.2 Energía de Gibbs de Exceso Asimétrica

La energía de Gibbs molar de exceso asimétrica, g^{ex} (Prausnitz y Chueh, 1968), se define en la siguiente forma

$$\frac{g^{ex}}{RT} = \sum_{\text{disolventes}} x_i \ln \gamma_i + \sum_{\text{solutos}} x_i \ln \gamma_i' \quad (4.54)$$

Si los coeficientes de actividad normalizados asimétricamente se escriben en términos de sus correspondientes coeficientes de actividad normalizados simétricamente (ecuación 4.16), entonces g^{ex} se puede reescribir así:

$$\frac{g^{ex}}{RT} = \sum_{\text{disolventes}} x_i \ln \gamma_i + \sum_{\text{solutos}} x_i (\ln \gamma_i - \ln \gamma_i'') \quad (4.55)$$

Usando la ecuación (4.35), la energía de Gibbs molar de exceso asimétrica puede relacionarse a su contraparte simétricamente normalizada:

$$\frac{g^{ex}}{RT} = \frac{g^{ex}}{RT} - \sum_{\text{solutos}} x_i \ln \gamma_i'' \quad (4.56)$$

Nota que cuando los coeficientes de actividad están normalizados asimétricamente

$$g^{ex} \rightarrow 0 \quad \text{cuando} \quad x_s \rightarrow 1 \quad (4.59)$$

donde s se refiere a los disolventes. La ecuación (4.59) no se mantiene para los solutos.

Capítulo V

Modelamiento Termodinámico del ELV de las Soluciones Acuosas de Alcanolaminas y Gases Ácidos

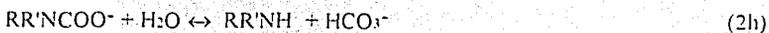
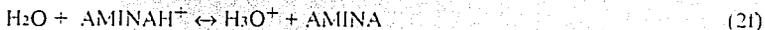
En este capítulo se presentan las ecuaciones y los algoritmos matemáticos que se emplean para determinar la distribución de los componentes en la fase líquida y vapor de acuerdo a las bases termodinámicas descritas en el capítulo anterior. Se revisan las funciones que son utilizadas para representar las propiedades termodinámicas y se discuten sus parámetros ajustables. Se describe el método utilizado para determinar los valores de los parámetros ajustables.

5.1 Modelo Molecular

De acuerdo con lo mencionado en el capítulo II, el modelo molecular utilizado en este trabajo para describir las mezclas acuosas de alcanolaminas y gases ácidos se basa en las siguientes suposiciones:

a) Tanto las alcanolaminas como los gases ácidos son electrolitos débiles que se disocian parcialmente en la fase acuosa, formando una mezcla compleja de disolventes parcial o moderadamente volátiles (alcanolaminas y agua), de solutos moleculares muy volátiles (H_2S y CO_2) y de especies iónicas no volátiles.

b) En la fase líquida se llevan a cabo las reacciones al equilibrio entre los gases ácidos y las alcanolaminas que dan origen a las especies iónicas, siendo las reacciones consideradas las siguientes



Las reacciones (2a) a (2f) tienen lugar en mezclas de alcanolaminas primarias, secundarias y terciarias, y la reacción (2h) tiene lugar únicamente en mezclas de alcanolaminas primarias y secundarias.

c) El fenómeno de disociación se desprecia en la fase vapor por lo que ésta se considera formada únicamente por la mezcla de los gases ácidos (H_2S y/o CO_2), el agua y la alcanolamina.

d) En estos sistemas el equilibrio físico y el equilibrio químico están acoplados uno con el otro; sin embargo, el equilibrio físico es el que gobierna la distribución de las especies moleculares entre las fases líquida y vapor.

5.2 Equilibrio entre Fases

Las suposiciones mencionadas en la sección anterior acerca del comportamiento de los sistemas acuosos de electrolitos conducen a la aplicación de las siguientes ecuaciones al cálculo del equilibrio entre fases que gobierna la distribución de las especies moleculares o neutras entre las fases líquida y vapor:

$$\hat{f}_i^v(T, P, y) = \hat{f}_i^l(T, P, x) \quad i = 1, 2, \dots, N_{\text{moleculas}} \quad (4.30)$$

$$\hat{f}_i^v(T, P, y) = \hat{\phi}_i(T, P, y) y_i P \quad i = \text{moléculas} \quad (4.31)$$

$$\hat{f}_s^l(T, P, x) = \gamma_s(T, x) x_s P_s^0(T) \phi_s^0(T) \exp \frac{v_s(P - P^0)}{RT} \quad s = \text{disolvente} \quad (4.45)$$

$$\hat{f}_i^l(T, P, x) = \gamma_i^*(T, x) x_i H_{i,s}^{l*}(T) \exp \frac{\bar{v}_i^*(P - P^0)}{RT} \quad i = \text{solutos} \quad (4.46)$$

5.3 Propiedades de la Fase Líquida

5.3.1 Constante de Equilibrio Químico, Constante de la Ley de Henry y Presión de Vapor. Unidades y Dependencia de la Temperatura.

En este trabajo la constante de equilibrio químico se expresa en la escala de fracción molar. Las constantes para las reacciones (2a)-(2f) y (2h) aparecen en la literatura expresadas en la escala de molalidad. Así, para pasar de la escala de molalidad a la escala de fracción molar se aplicó la siguiente relación entre la fracción molar y la molalidad:

cuando el número de moles totales de soluto \ll moles de disolvente, $\frac{n_i}{m_i} \approx \frac{M_s}{1000}$. En

consecuencia, $K_s \approx K_m \frac{M_s}{1000}$ y $\ln K_s \approx \ln K_m + \ln \frac{M_s}{1000}$

donde M_s es el peso molecular del disolvente. La dependencia de la constante de equilibrio químico respecto de la temperatura (en grados kelvin) se representa con la ecuación:

$$\ln K = C1 + C2/T + C3\ln T + C4T \quad (5.1)$$

Los coeficientes C1 a C4 para las reacciones (2a)-(2f) y (2h) se presentan en la tabla 5.1. En los estudios de la disociación de las alcanolaminas, éstas se tratan como solutos y los coeficientes C1 a C4 son estimados aplicando la normalización asimétrica del coeficiente de actividad. Sin embargo, en este trabajo el coeficiente de actividad de las alcanolaminas se normaliza aplicando la convención simétrica por lo cual se hace necesario aplicar una corrección al valor de la constante de equilibrio en el cálculo del coeficiente de actividad de la alcanolamina a dilución infinita.

Tabla 5.1 Coeficientes de la ecuación (5.1) para las constantes de equilibrio de las reacciones (2a)-(2f) y (2h).

Reac.	Comp.	C1	C2	C3	C4	Intervalo de Temp. (K)	Ref.
2a	H ₂ O	132.899	-13445.9	-22.4773	0.0	273 - 498	a
2b	H ₂ S	214.582	-12995.4	-33.5471	0.0	273 - 423	a
2c	HS-	-32.0	-3338.0	0.0	0.0	287- 343	b
2d	CO ₂	231.465	-12092.1	-36.7816	0.0	273 - 498	a
2e	HCO ₃ ⁻	216.049	-12431.7	-35.4819	0.0	273 - 498	a
2f	MEA	2.1211	-8189.38	0.0	-0.007484	273 - 498	b
2f	DEA	-6.7936	-5927.65	0.0	0.0	273 - 323	b
2f	MDEA	-9.4165	-4234.98	0.0	0.0	298 - 333	b
2f	DGA	1.6957	-8431.65	0.0	-0.005037		c
2h	MEA	3.29243	-3805.34	0.0	0.0	298 - 393	d
2h	DEA	3.28074	-2948.87	0.0	0.0	298 - 393	d
2h	DGA	8.84892	-5198.30	0.0	0.0	298 - 373	d

a.- Edwards *et al.* (1978); b.- Austgen (1988); c.- Dingman *et al.* (1983); d.- Ajustadas en este trabajo.

La constante de la ley de Henry, H_{i,H_2O}^m [Pa], se considera dependiente de la temperatura (medida en grados kelvin) y se calcula con una ecuación de forma similar a la ecuación (5.1). Los parámetros C1 a C4 de la ecuación (5.1) para las constantes de Henry del H₂S y el CO₂ se presentan en la tabla 5.2.

Tabla 5.2 Coeficientes de la ecuación (5.1) para las constante de Henry, $H_{i,H_2O}^{[m]}$ [Pa].

Comp.	C1	C2	C3	C4	Intervalo de Temp. (K)	Ref.
H ₂ S	358.138	-13236.8	-55.0551	0.059565	273 - 423	a
CO ₂	170.713	-8477.71	-21.9574	0.005781	273 - 373	b

a.- Edwards *et al.* (1978); b.- Chen (1979).

La presión de vapor de los componentes moleculares puros se calcula con la siguiente ecuación (T en grados kelvin)

$$\ln P_i^s [\text{Pa}] = D_1 + \frac{D_2}{D_3 + T} + D_4 T + D_5 \ln T + D_6 T^{D_7} \quad (5.2)$$

Los parámetros D1 a D7 para el H₂O, MEA, DEA, MDEA y DGA se presentan en la tabla 5.3.

Tabla 5.3 Coeficientes de la ecuación (5.2) para la presión de vapor, P_i^s [Pa].

Comp.	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	Intervalo de Temp.(K)	Ref.
H ₂ O	72.55	-7206.7	0.0	0.0	-7.1385	4.0460e-6	2	273 - 647	a
MEA	172.78	-13492.0	0.0	0.0	-21.914	1.3779e-5	2	283 - 638	a
DEA	286.01	-20360.0	0.0	0.0	-40.422	3.2378e-2	1	301 - 542	a
MDEA	26.137	-7588.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0	393 - 513	a
DGA	20.86	-3314.6	-140.0	0.0	0.0	0.0	0		a

a.- Austgen (1988).

5.3.2 Volumen Molar Parcial de los Solutos

El volumen molar parcial del H₂S y el CO₂ a dilución infinita en agua se estima con el método de Brelvi y O'Connell (1972), el cual consiste en una correlación semi-empírica basada en la teoría de estados correspondientes para la compresibilidad de un líquido puro y el volumen molar parcial de un gas a dilución infinita. El coeficiente de compresibilidad de un líquido está relacionado, a través de su densidad y un volumen reducido característico, con el volumen molar parcial de un gas a dilución infinita en un líquido mediante funciones universales, las cuales se representan mediante polinomios simples cuyos coeficientes fueron determinados mediante la regresión de datos experimentales de compresibilidad y volumen

molar parcial a dilución infinita. Brelvi y O'Connell mostraron que el volumen molar parcial calculado con sus expresiones concuerda con las mediciones experimentales con un error menor de 5 % para una gran cantidad de parejas disolvente-soluto y con un error menor de 15% para todas las parejas examinadas por estos autores.

El volumen característico de la correlación de Brelvi-O'Connell para el agua se tomó del valor reportado por estos autores, el volumen característico del CO₂ se fijó en el valor de su volumen crítico y de acuerdo al trabajo de Edwards *et al.* (1978) el volumen característico del H₂S se fijó en un 90% de su volumen crítico.

5.3.3 Volumen Molar de la Mezcla de Disolventes

Para estimar el volumen molar de las alcanolaminas se utiliza la ecuación de Rackett modificada. El volumen molar del agua se calcula a partir de un polinomio ajustado con datos de tablas de vapor por Smith y Keyes (1950).

La ecuación de Rackett modificada por Spencer y Danner (1972) es una expresión empírica para calcular el volumen molar de líquidos saturados puros o la densidad en el punto de burbuja de mezclas en función de la temperatura. Para una mezcla esta ecuación tiene la siguiente forma

$$\frac{1}{\rho_m} = \left(\frac{RT_{c_m}}{P_{c_m}} \right) Z_{RA_m}^{[1-(1-Tr_m)^{1.7}]} \quad (5.3)$$

donde ρ_m es la densidad de la mezcla de disolventes no acuosos, T_{c_m} y P_{c_m} se refieren respectivamente, a la temperatura y la presión pseudocríticas de la mezcla. Tr_m es la temperatura reducida de la mezcla de disolventes y Z_{RA_m} es un parámetro empírico para la mezcla que puede estimarse a partir de datos experimentales de densidad o a partir de las compresibilidades críticas de los disolventes. Para aplicar la ecuación (5.3), se utilizaron las siguientes reglas de mezclado adoptadas por Spencer y Danner para las constantes pseudocríticas de la mezcla

$$\frac{T_{c_m}}{P_{c_m}} = \sum_i x_i \frac{T_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (5.4a)$$

$$v_{cm} = \sum_i x_i v_{ci} \quad (5.4b)$$

$$T_{c_m} = \frac{1}{v_{cm}^2} \sum_i \sum_j x_i x_j v_{ci} v_{cj} (T_{c_i} T_{c_j})^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (5.4c)$$

$$Z_{RA_m} = \sum_i x_i Z_{RA_i} \quad (5.4d)$$

$$\text{donde } T_{r_m} = T / T_{c_m} \quad (5.4e)$$

$$k_{ij} = 1.0 - \left[\frac{(v_{ci}^{1/3} v_{cj}^{1/3})^{1/2}}{(v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3}) / 2} \right]^3 \quad (5.4f)$$

Las constantes críticas de todas las especies moleculares relevantes se reportan en la tabla 5.4. El parámetro Z_{RAi} de la MEA y la MDEA se estimó a partir de datos experimentales de densidad de componente puro reportados por Li y Shen (1992).

Tabla 5.4 Valor de las propiedades de componente puro.

Comp.	PM	Tc (K)	Pc (kPa)	Vc (m ³ kmol ⁻¹)	Zc	*Z _{RAi}	m	+κ1	Ref.
H ₂ S	34.08	373.2	8936.9	0.0986	0.284	0.0	0.100	0.07149	a
CO ₂	44.01	304.2	7376.5	0.0939	0.274	0.0	0.225	0.04285	a
H ₂ O	18.02	647.3	22090.0	0.0568	0.344	0.2338	0.344	-0.06635	a
MEA	61.08	638.0	6870.0	0.2250	0.291	0.2488	0.797	-0.28351	b
DEA	105.14	715.0	3270.0	0.3490	0.192	0.2527	1.046	-0.28351	b
MDEA	119.16	677.8	3876.1	0.3932	0.192	0.2522	1.242	-1.0994	b
DGA	105.14	674.6	4354.9	0.3270	0.254	0.2540	1.046	-0.51278	b

*Z_{RAi} del H₂O y DEA tomados de (a), de la MEA y MDEA ajustados en este trabajo.

+κ1 de la MDEA se tomó de Carroll *et al.* (1992), de CO₂ y H₂O se tomó de Stryjek y Vera (1986), el resto se ajustaron en este trabajo, se fijó κ1 de la DEA igual a κ1 de la MEA.

a.- Reid *et al.* (1986); b.- Austgen (1988).

El volumen molar del agua como líquido saturado se calcula con la fórmula de Smith y Keyes (*cf.* Keenan y Keyes, 1950):

$$v_{\text{agua}} = \frac{vc + a(Tc - T)^{1/3} + b(Tc - T) + c(Tc - T)^4}{1 + d(Tc - T)^{1/3} + e(Tc - T)} \quad (5.3b)$$

donde

- vc = 57.619 cm³/mol
- Tc = temperatura crítica en °C
- T = temperatura en °C
- a = -5.67909
- b = -0.02168
- c = 1.34953 x 10⁻¹¹
- d = 0.1342489
- e = -3.946263

5.4 Composición de la Fase Líquida en el Equilibrio

Los electrolitos moleculares se disocian para formar la especies iónicas. El avance de las reacciones de disociación es controlado por el equilibrio químico. La aproximación adoptada en este trabajo para estimar la composición de la fase líquida en el equilibrio fue propuesta por Smith y Missen (1988). Esta formulación se clasifica como no estequiométrica y se basa en la minimización restringida de la energía de Gibbs de la fase líquida.

5.4.1 Formulación No Estequiométrica

A temperatura y presión constantes, el estado más estable de un sistema es aquel en el cual la energía de Gibbs total del sistema, G , es mínima. Esto significa que la condición de equilibrio químico se encuentra minimizando G , a temperatura y presión constantes, en términos de N números de moles y sujeto a M balances elementales

$$\min G(n) = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad (4.23)$$

sujeto a

$$\sum_{i=1}^N a_{k,i} n_i = b_k \quad k = 1, 2, \dots, M \quad (4.24)$$

En el algoritmo reportado por Smith y Missen (1988), el cual es una variación del algoritmo RAND (White *et al.* 1958), la minimización restringida de G se transforma en una minimización no restringida mediante el uso de los multiplicadores de Lagrange. Esto se hace formulando el Lagrangiano de las ecuaciones (4.23) y (4.24)

$$L(\mathbf{n}, \boldsymbol{\lambda}) = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i + \sum_{k=1}^M \lambda_k (b_k - \sum_{i=1}^N a_{k,i} n_i) \quad (5.5)$$

donde $\boldsymbol{\lambda}$ es un vector de M multiplicadores de Lagrange $\boldsymbol{\lambda} = (\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_M)^T$ y $\mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots, n_N)^T$ es un vector de N variables correspondientes a las moles de cada componente. Las condiciones necesarias para el mínimo en $L(\mathbf{n}, \boldsymbol{\lambda})$ son

$$\left(\frac{\partial L}{\partial n_i} \right)_{\mathbf{n}, \boldsymbol{\lambda}} = \mu_i - \sum_{k=1}^M a_{k,i} \lambda_k = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (5.6)$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \lambda_k} \right)_{\mathbf{n}, \boldsymbol{\lambda}} = b_k - \sum_{i=1}^N a_{k,i} n_i = 0 \quad k = 1, 2, \dots, M \quad (5.7)$$

Las ecuaciones (5.6) y (5.7) representan un sistema de (N+M) ecuaciones algebraicas no lineales con (N+M) incógnitas ($n_1, n_2, \dots, n_N, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_M$). En teoría, una vez que se introduce en (5.6) y (5.7) una expresión para el potencial químico en términos del número de moles, el sistema de ecuaciones se resuelve para encontrar la composición en el equilibrio de la fase líquida. Sin embargo, aplicando el método de Smith y Missen este sistema de ecuaciones se reduce a un sistema de M ecuaciones algebraicas lineales que se resuelve únicamente para los multiplicadores de Lagrange los cuales, se utilizan en un proceso iterativo para encontrar el número de moles de todos los componentes en el equilibrio.

5.4.2 Algoritmo de Smith y Missen

En esta sección se describe este algoritmo en términos de las propiedades de una solución ideal multicomponente. Su aplicación a soluciones no ideales se tratará posteriormente.

El sistema de ecuaciones algebraicas representado por las expresiones (5.6) y (5.7) es difícil de resolver debido a la relación no lineal entre el potencial químico y el número de moles. Para evitar esta dificultad, White *et al.* (1958) y Smith y Missen (1988) adoptaron un procedimiento iterativo en el que la ecuación (5.6) se lineariza con respecto al número de moles mediante una expansión en series de Taylor truncada después del primer término y junto con la ecuación (5.7) se utiliza para encontrar el número de moles. Si el potencial químico se expresa en forma adimensional, la ecuación (5.6) puede escribirse como

$$\frac{\mu_i}{RT} - \sum_{k=1}^M a_{ki} \Lambda_k = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (5.8)$$

donde $\Lambda_k = \frac{\lambda_k}{RT}$

Linearizando y reorganizando la ecuación (5.8) con respecto a un estimado de la solución ($\mathbf{n}^{(m)}, \Lambda^{(m)}$) se tiene

$$\frac{\mu_i^{(m)}}{RT} - \sum_{k=1}^M a_{ki} \Lambda_k^{(m)} + \frac{1}{RT} \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)^{(m)} \delta n_j - \sum_{k=1}^M a_{ki} \delta \Lambda_k^{(m)} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (5.9)$$

con $\delta n_j^{(m)} = n_j - n_j^{(m)}$ y $\delta \Lambda_k^{(m)} = \Lambda_k - \Lambda_k^{(m)}$

donde el superíndice (m) indica la evaluación en el punto ($\mathbf{n}^{(m)}, \Lambda^{(m)}$). La relación entre el cambio en el número de moles del componente j de una iteración a otra, δn_j , y la restricción del balance elemental se expresa en la siguiente forma

$$\sum_{j=1}^N a_{k,j} \delta n_j^{(m)} = b_k - b_k^{(m)} \equiv \delta b_k^{(m)} \quad k = 1, 2, \dots, M \quad (5.10)$$

$$\text{donde } b_k^{(m)} = \sum_{j=1}^N a_{k,j} n_j^{(m)} \quad k = 1, 2, \dots, M \quad (5.11)$$

En el capítulo anterior se definió el potencial químico de una solución ideal como

$$\frac{\mu_i}{RT} = \frac{\mu_i^0}{RT} + \ln x_i = \frac{\mu_i^0}{RT} + \ln n_i - \ln n_i \quad (5.12)$$

en donde n_i representa el número total de moles en la fase, incluyendo inertes. Derivando (5.12) respecto a n_j resulta

$$\frac{1}{RT} \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} = \frac{\delta_{ij}}{n_j} - \frac{1}{n_i} \quad (5.13)$$

donde $\delta_{ij} = 0$ para $i \neq j$ y $\delta_{ij} = 1$ para $i = j$

Combinando las ecuaciones (5.9) y (5.13)

$$\frac{\mu_j^{(m)}}{RT} = -\frac{\delta n_j^{(m)}}{n_j^{(m)}} + \sum_{j=1}^N \frac{\delta n_j^{(m)}}{n_i^{(m)}} + \sum_{k=1}^M a_{kj} \Lambda_k^{(m)} \quad (5.14)$$

Rearreglando

$$\delta n_j^{(m)} = n_j^{(m)} \left[-\frac{\mu_j^{(m)}}{RT} + u + \sum_{k=1}^M a_{kj} \Lambda_k^{(m)} \right] \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (5.15)$$

$$\text{donde } u = \sum_{j=1}^N \frac{\delta n_j^{(m)}}{n_i^{(m)}} = \frac{\delta n_i^{(m)}}{n_i^{(m)}}$$

Introduciendo la ecuación (5.15) en la ecuación (5.11) se obtiene

$$\sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N (a_{kj} a_{ij} n_j^{(m)}) \Lambda_i^{(m)} + b_k^{(m)} u = \frac{1}{RT} \sum_{j=1}^N a_{kj} n_j^{(m)} \mu_j^{(m)} + (b_k - b_k^{(m)}) \quad k = 1, 2, \dots, M \quad (5.16)$$

Utilizando la definición de u , las ecuaciones (5.15) pueden sumarse en j para dar

$$\sum_{i=1}^M b_i^{(m)} \Lambda_i^{(m)} - n_2 u = \sum_{k=1}^N n_k^{(m)} \frac{\mu_k^{(m)}}{RT} \quad (5.15b)$$

donde n_2 es el número de moles de componentes inertes. La ecuación (5.16) junto con la ecuación (5.15b) forman un sistema de $(M+1)$ incógnitas, los M multiplicadores de Lagrange, Λ_i , y u . En cada iteración el algoritmo RAND (White *et al.* 1958) se aplica para resolver las ecuaciones (5.16) y (5.15b) con el fin de encontrar los valores de Λ_i y u . Entonces, δn se calcula con la ecuación (5.15) y se obtiene un nuevo estimado del vector de número de moles con la relación

$$n^{(m+1)} = n^{(m)} + \omega^{(m)} \delta n^{(m)} \quad (5.17)$$

Un valor conveniente del parámetro de tamaño de paso, $\omega^{(m)}$, se puede determinar con la búsqueda lineal de un mínimo en $G(\mathbf{n})$. En este trabajo $\omega^{(m)}$ se fijó en uno como sugieren Smith y Missen (1988). Cuando el número de moles de alguno de los componentes es menor que el número de moles $\times 10^{-5}$ de la especie menos abundante, el número de moles de tal componente se calcula con la siguiente ecuación

$$n_i^{(m+1)} = n_i^{(m)} \exp\left(\frac{-\mu_i^0}{RT} + \sum_{k=1}^M a_{k,i} \Lambda_k\right) \quad (5.17b)$$

La variación propuesta por Smith y Missen (1988) al algoritmo RAND resulta de despreciar el valor de u fijándolo en cero, de manera que el sistema se reduce a un sistema de M ecuaciones (ecuaciones 5.16) con M incógnitas, Λ_i . Estos autores demostraron que este procedimiento lleva a un algoritmo descendente. El proceso iterativo continua hasta que las composiciones no cambian significativamente de una iteración a otra de acuerdo al siguiente criterio de convergencia

$$\max \left| \frac{\partial n_i^{(m)}}{n_i^{(m)}} \right| \leq \varepsilon \quad (\varepsilon = 1 \times 10^{-5}) \quad i = 1, 2, \dots, N$$

5.4.3 Algoritmo No Estequiométrico para Soluciones No Ideales

En el capítulo cuatro, sección 4.2.1, el potencial químico para soluciones no ideales se definió con la siguiente expresión

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (5.18)$$

El coeficiente de actividad, γ_i , corrige el valor del potencial químico de la solución ideal tomando en cuenta los efectos del comportamiento no ideal de la solución real. En general, γ_i es una función compleja de la composición. En consecuencia, para una solución real, μ_i es también una función compleja de la composición y, por lo regular, no es posible obtener una expresión analítica simple para $\partial\mu_i / \partial n_i$.

Con el fin de utilizar algoritmos que fueron desarrollados para soluciones ideales en soluciones reales, Smith y Missen (1982) sugieren una aproximación indirecta que consiste en reescribir la ecuación (5.18) combinando el potencial químico estandar con el término del coeficiente de actividad tal que

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P, n) + RT \ln x_i \quad (5.19)$$

donde

$$\mu_i^0(T, P, n) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln \gamma_i(T, P, n) \quad (5.20)$$

La ecuación (5.20) se utiliza en el algoritmo para calcular el potencial químico del componente i en lugar de la ecuación (5.12). El procedimiento de cálculo es iterativo,

$$\mu_i^{(m+1)}(T, P, n) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln \gamma_i(T, P, n^{(m)}) \quad (5.21)$$

en las primeras iteraciones, la composición de equilibrio se calcula suponiendo que todos los γ_i son iguales a uno, $\mu_i^0(T, P, n) = \mu_i^0(T, P)$, hasta que $\delta b / b < \epsilon$. Con la última composición se calculan los coeficientes de actividad de todas las especies, los cuales permanecen constantes en la siguientes iteraciones hasta que de nuevo $\delta b / b < \epsilon$ y en este punto se vuelven a calcular los coeficientes de actividad. Este ciclo se repite hasta que la composición no cambia significativamente de una iteración a otra.

5.5 Coeficiente de Actividad de la Fase Líquida

5.5.1 Ecuación NRTL-Electrolitos

El modelo de solución NRTL-Electrolitos (Chen, 1980; Chen y Evans, 1986 y Mock, *et al.*, 1986) es un modelo generalizado de la energía de Gibbs de exceso que toma en cuenta las interacciones iónicas y moleculares entre todas las especies presentes en la fase líquida y fue diseñado para aplicarse a sistemas multi-disolventes, multi-electrolitos sobre un amplio intervalo de concentraciones sin la necesidad de utilizar parámetros ternarios o de orden superior. Por estas características este modelo fue escogido para representar los coeficientes de actividad de la fase líquida de sistemas acuosos de alcanolaminas y gases ácidos. El postulado básico del modelo es que la energía de Gibbs de exceso es la suma de

dos contribuciones, una debida a las fuerzas electrostáticas de largo alcance entre iones y otra relativa a las fuerzas de corto alcance (tipo van der Waals) entre todas las especies:

$$g^{ex*} = g^{ex*ln} + g^{ex*ca} \quad (5.22)$$

Para cuantificar la contribución de las interacciones ion-ion de largo alcance, Chen y Evans adoptaron la reformulación de Pitzer a la ecuación de Debye-Hückel (Pitzer, 1980):

$$g_{PDH}^{ex*} = -RT \left(\sum_k x_k \right) \left(\frac{1000}{M_s} \right)^{1/2} \left(\frac{4A_\phi I_x}{\rho} \right) \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) \quad (5.23)$$

donde M_s es el peso molecular promedio de la mezcla de disolventes, ρ representa la distancia mínima de aproximación, I_x es la fuerza iónica en escala de fracción molar

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 x_i \quad (5.24)$$

y A_ϕ es una función de la densidad del disolvente, d_s , y de su constante dieléctrica, D_s ,

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_0 d_s}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{D_s kT} \right)^{3/2} \quad (5.25)$$

No es el número de Avogadro, e es la carga de un electrón, y k es la constante de Boltzman. Para calcular la densidad de la mezcla de disolventes, se supone que la mezcla está formada por dos componentes, uno de los cuales es el agua y el otro la mezcla de disolventes no acuosos, utilizandose la siguiente aproximación:

$$\frac{1}{d_s} = (x_{H_2O}^k v_{H_2O} + x_{noacuoso}^k v_{noacuoso}) / M_s \quad (5.26)$$

v_{H_2O} corresponde al volumen molar del agua saturada, $v_{noacuoso}$ es el volumen molar de liquido saturado de la mezcla de disolventes no acuosos, $x_{H_2O}^k$ y $x_{noacuoso}^k$ son las fracciones molares libres de soluto del agua y del total de disolventes no acuosos respectivamente.

Debido a que A_ϕ es función de las propiedades de la mezcla de disolventes, el estado de referencia implicito en la ecuación (5.25) es el estado ideal a dilución infinita del soluto en la mezcla disolvente. Sin embargo, ya que la mayor parte de los datos termodinámicos

reportados corresponden a electrolitos diluidos en agua, se adoptó como estado de referencia para las especies iónicas el estado ideal a dilución infinita en agua por lo cual, para hacer consistente la contribución de Pitzer-Debye-Hückel con el estado de referencia adoptado para los iones, se incluyó un término adicional en la contribución de las interacciones de largo alcance a la energía de Gibbs de exceso. Se introdujo la ecuación de Born (Harned y Owen, 1958) que toma en cuenta la energía de Gibbs de exceso que implica transferir un ion diluido infinitamente en una mezcla de disolventes a una dilución infinita en agua,

$$\ln \gamma_{i\text{BORN}}^{\infty} = -\left(\frac{e^2}{2kT}\right)\left(\frac{z_i^2}{r_i}\right)\left(\frac{1}{D_s} - \frac{1}{D_w}\right) \quad (5.27)$$

donde D_w es la constante dieléctrica del agua pura, z_i es la carga y r_i es el radio de la especie iónica i . La ecuación de Born se deriva de la consideración del trabajo requerido para transferir un ion de un disolvente de constante dieléctrica D_s a otro de constante dieléctrica D_w a dilución infinita (Harned y Owen, 1958). La ecuación (5.27) sólo se aplica a solutos iónicos ya que la transferencia de un soluto molecular (especie neutra) a dilución infinita de un disolvente a otro no genera contribución alguna a la energía de exceso.

Aplicando la ecuación (4.56), la contribución de las interacciones de largo alcance a la energía de Gibbs de exceso se expresa como

$$g^{\text{ex}*la} = g_{\text{PDH}}^{\text{ex}*} - RT \sum_i x_i \ln \gamma_{i\text{BORN}}^{\infty} \quad (5.28)$$

Entonces, la contribución de Born a la energía de Gibbs de Exceso es la siguiente

$$g_{\text{BORN}}^{\text{ex}} = RT \left(\frac{e^2}{2kT}\right) \left(\sum_i \frac{x_i z_i^2}{r_i}\right) \left(\frac{1}{D_s} - \frac{1}{D_w}\right) \quad (5.29)$$

La contribución de las fuerzas de interacción de corto alcance a la energía de Gibbs de exceso se calcula a partir de la hipótesis de composición local (Renon y Prausnitz, 1968; Chen, 1980). Esta hipótesis aplicada a sistemas electrolíticos, supone que todas las especies de la solución se acomodan en tres tipos de celdas o arreglos. Uno de éstos es el que tiene como especie central una molécula neutra rodeada por otras moléculas, cationes y aniones. En este tipo de celda se aplica la suposición de *electroneutralidad local*, lo cual significa que la suma de las cargas de los iones alrededor de la molécula central es igual a cero. Los otros dos tipos de celdas, están formados por un catión o anión central rodeado por iones de carga opuesta y moléculas. En estas celdas se supone la existencia de una repulsión entre iones semejantes lo cual implica que la concentración de cationes (aniones) alrededor de cationes (aniones) es cero. La contribución de las fuerzas de corto alcance a la energía de Gibbs de exceso en los términos de la hipótesis de composición local se expresa con la relación

$$\frac{g_{\text{NRTL}}^{\text{ex}}}{RT} = \sum_m X_m \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}} + \sum_c X_c \frac{\sum_{a'} X_{a'} G_{je,a'e} \tau_{je,a'e}}{\sum_{a''} X_{a''} \sum_k X_k G_{ka,e'a}} \quad (5.30)$$

$$+ \sum_a X_a \frac{\sum_{c'} X_{c'} \sum_j G_{ja,c'a} \tau_{ja,c'a}}{\sum_{c''} X_{c''} \sum_k X_k G_{ka,c'a}}$$

con

$$G_{cm} = \frac{\sum_a X_a G_{ca,m}}{\sum_{a'} X_{a'}} \quad G_{am} = \frac{\sum_c X_c G_{ca,m}}{\sum_{c'} X_{c'}}$$

$$\alpha_{cm} = \frac{\sum_a X_a \alpha_{ca,m}}{\sum_{a'} X_{a'}} \quad \alpha_{am} = \frac{\sum_c X_c \alpha_{ca,m}}{\sum_{c'} X_{c'}}$$

$$X_j = x_j C_j \quad (C_j = |z_j| \text{ para los iones y } C_j = 1 \text{ para las moléculas})$$

donde

α = parámetro no aleatorio

τ = parámetro de interacción binaria

y

$$G_{je,a'e} = \exp(-\alpha_{je,a'e} \tau_{je,a'e}) \quad G_{ja,c'a} = \exp(-\alpha_{ja,c'a} \tau_{ja,c'a})$$

$$G_{im} = \exp(-\alpha_{im} \tau_{im}) \quad G_{ca,m} = \exp(-\alpha_{ca,m} \tau_{ca,m})$$

$$\tau_{ma,ca} = \tau_{am} - \tau_{ca,m} + \tau_{m,ca} \quad \tau_{me,ac} = \tau_{cm} - \tau_{ca,m} + \tau_{m,ca}$$

La ecuación (5.30) se reduce a la ecuación del modelo NRTL (Renon y Prausnitz, 1968) cuando no hay especies iónicas en la solución. Por lo tanto, los parámetros binarios de las parejas moleculares pueden estimarse del análisis de las mezclas no electrolíticas. La $g_{\text{NRTL}}^{\text{ex}}$ debe normalizarse con respecto al estado de referencia seleccionado, [ecuaciones (4.17) y (4.18)], utilizando la ecuación (4.56) y los coeficientes de actividad a dilución infinita de los solutos moleculares, cationes y aniones. Los coeficientes de actividad a dilución infinita de los solutos moleculares, cationes y aniones se obtienen a partir de la ecuación (5.41) mediante la aplicación de la ecuación (4.34) y el consiguiente cálculo de los coeficientes de actividad en los límites de concentración correspondientes. De esta forma los coeficientes de actividad a dilución infinita están dados por

$$\ln \gamma_m^\infty = \tau_{wm} + G_{mw} \tau_{mw} \quad (5.31)$$

$$\ln \gamma_c^\infty = Zc \left\{ G_{cw} \tau_{cw} + \frac{\sum_a x_a \tau_{wca} c}{\sum_a x_a} \right\} \quad (5.32)$$

$$\ln \gamma_a^\infty = Zc \left\{ G_{aw} \tau_{aw} + \frac{\sum_{c'} x_{c'} \tau_{wac'} a}{\sum_{c'} x_{c'}} \right\} \quad (5.33)$$

En las ecuaciones (5.30)-(5.33), los subíndices m, c, a y w se refieren al soluto molecular, catión, anión y agua respectivamente. El coeficiente de actividad de las alcanolaminas a dilución infinita en agua, calculado con la ecuación (5.31), se utilizó para corregir el valor de las constantes de equilibrio de la disociación de las aminas protonadas que aparece en la literatura dado que el estado de referencia aplicado a las aminas fue el de líquido puro a la temperatura del sistema. La contribución del modelo de composición local a la energía asimétrica de Gibbs de exceso se obtiene a partir de la expresión

$$g_{NRTL}^{ex*} = g_{NRTL}^{ex} - RT \sum_{m \neq w} x_m \ln \gamma_m^\infty - RT \sum_c x_c \ln \gamma_c^\infty - RT \sum_a x_a \ln \gamma_a^\infty \quad (5.34)$$

La suma de las ecuaciones (5.23), (5.29) y (5.34) constituye la ecuación del modelo NRTL-Electrolitos para sistemas de uno o más disolventes:

$$g^{ex*} = (g_{PDH}^{ex*} + g_{HORN}^{ex*}) + g_{NRTL}^{ex*} \quad (5.35)$$

El coeficiente de actividad de cualquier especie, ion o molécula, se obtiene a partir de la derivada parcial de la energía de Gibbs de exceso con respecto al número de moles

$$RT \ln \gamma_i = \bar{g}_i^{ex} = \left(\frac{\partial G^{ex}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (4.34)$$

Los coeficientes de actividad derivados a partir de la ecuación (4.34) se presentan a continuación

Contribución de la ecuación de Pitzer-Debye-Hückel

Disolvente

$$\ln \gamma_s^{mh*} = 2 \left(\frac{1000}{M_s} \right)^{1/2} A_\phi \frac{I_s^{3/2}}{(1 + \rho I_s^{1/2})} \quad (5.36)$$

Especies iónicas

$$\ln \gamma_i^{\text{poh}^*} = - \left(\frac{1000}{M_s} \right)^{1/2} A_\phi \left\{ \left(\frac{2z_i^2}{\rho} \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + \frac{(z_i^2 I_x^{1/2} - 2 I_x^{1/2})}{(1 + \rho I_x^{1/2})} \right) \right\} \quad (5.37)$$

Contribución de la ecuación de Born

Especies iónicas

$$\ln \gamma_i^{\infty \text{BORN}} = - \left(\frac{e^2}{2kT} \right) \left(\frac{z_i^2}{r_i} \right) \left(\frac{1}{D_s} - \frac{1}{D_w} \right) \quad (5.38)$$

Contribución de la ecuación NRTL-Electrolitos

Especies moleculares

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{m \text{NRTL}} &= \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}} + \sum_{m'} \frac{X_{m'} G_{mm'}}{\sum_k X_k G_{km'}} \left(\tau_{mm'} - \frac{\sum_k X_k G_{km'} \tau_{km'}}{\sum_k X_k G_{km'}} \right) \\ &+ \sum_{e'} \sum_{a'} \frac{X_{a'} X_e G_{me,a'e}}{\sum_{a''} X_{a''} \sum_k X_k G_{ka,a'e}} \left(\tau_{me,a'e} - \frac{\sum_k X_k G_{ka,a'e} \tau_{ka,a'e}}{\sum_k X_k G_{ka,a'e}} \right) \\ &+ \sum_{a'} \sum_{e'} \frac{X_{e'} X_a G_{ma,e'a}}{\sum_{e''} X_{e''} \sum_k X_k G_{ka,e'a}} \left(\tau_{ma,e'a} - \frac{\sum_k X_k G_{ka,e'a} \tau_{ka,e'a}}{\sum_k X_k G_{ka,e'a}} \right) \end{aligned} \quad (5.39)$$

Cationes

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{Z_c} \ln \gamma_c^{\text{NRTL}} = & \frac{\sum_{a'} X_{a'} \frac{\sum_k X_k G_{ka,a'} \tau_{ka,a'}}{\sum_k X_k G_{ka,a'}}}{\sum_{a'} \frac{X_{a'}}{\sum_k X_k G_{ka,a'}}} \\
 & + \sum_m \frac{X_m G_{cm}}{\sum_k X_k G_{km}} \left(\tau_{cm} - \frac{\sum_k X_k G_{km} \tau_{km}}{\sum_k X_k G_{km}} \right) \\
 & + \sum_a \sum_{c'} \frac{X_{c'} X_a G_{ca,c'}}{\sum_{c''} X_{c''} \sum_k X_k G_{ka,c'}} \left(\tau_{ca,c'} - \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'} \tau_{ka,c'}}{\sum_k X_k G_{ka,c'}} \right)
 \end{aligned}
 \tag{5.40}$$

Aniones

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{Z_a} \ln \gamma_a^{\text{NRTL}} = & \frac{\sum_{c'} X_{c'} \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'} \tau_{ka,c'}}{\sum_k X_k G_{ka,c'}}}{\sum_{c''} \frac{X_{c''}}{\sum_k X_k G_{ka,c'}}} \\
 & + \sum_m \frac{X_m G_{am}}{\sum_k X_k G_{km}} \left(\tau_{am} - \frac{\sum_k X_k G_{km} \tau_{km}}{\sum_k X_k G_{km}} \right) \\
 & + \sum_c \sum_{a'} \frac{X_{a'} X_c G_{ac,a'}}{\sum_{c''} X_{c''} \sum_k X_k G_{ka,c'}} \left(\tau_{ac,a'} - \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'} \tau_{ka,c'}}{\sum_k X_k G_{ka,c'}} \right)
 \end{aligned}
 \tag{5.41}$$

5.5.2 Constante Dieléctrica de la Mezcla de Disolventes

Para calcular la constante dieléctrica de la mezcla de disolventes se utilizó una regla de mezclado lineal basada en la fracción masa libre de solutos de cada uno de los disolventes

$$D_s = \sum_i x_i^b D_i \tag{5.42}$$

En esta ecuación, x_i^b es la fracción masa libre de solutos del disolvente i , y D_i es su constante dieléctrica. La constante dieléctrica del agua saturada se calcula con la correlación

FALLA DE ORIGEN

empírica de Helgeson y Kirkham (1974). Para las constantes dieléctricas de las alcanolaminas contempladas en este trabajo, se aplicó la siguiente función de la temperatura

$$D_i = A + B \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{273.15} \right] \quad (5.43)$$

Los valores de las constantes A y B para las alcanolaminas se tomaron de Austgen *et al.* (1989) y se presentan en la tabla 5.5.

Tabla 5.5 Constantes Dieléctricas de MEA, DEA, MDEA, DGA.

Amina	Constante Dieléctrica
MEA	$D = 36.76 + 14836 [1/T - 1/273.15]$
DEA	$D = 28.01 + 9277.0 [1/T - 1/273.15]$
MDEA	$D = 24.74 + 8989.3 [1/T - 1/273.15]$
*DGA	$D = 28.01 + 9277.0 [1/T - 1/273.15]$

* D_{DGA} se fija con el valor de D_{DEA} por falta de información.

5.5.3 Parámetros del Modelo NRTL - Electrolitos

Los parámetros requeridos por este modelo para los sistemas electrolíticos incluyen la distancia mínima de aproximación, ρ , en la ecuación de Pitzer-Debye-Hückel, la constante dieléctrica de componente puro, D , y el radio iónico, r , en la ecuación de Born. Los parámetros de la ecuación NRTL son los parámetros no aleatorios, α_{ij} , y los parámetros de energía de interacción binaria, τ_{ij} . De acuerdo con Pitzer (1980), la distancia mínima de aproximación se fijó en 14.9. El radio iónico se fijó en 3 amstrongs. Siguiendo el trabajo de Chen y Evans (1986) el parámetro no aleatorio se fijó en 0.2 para las interacciones molécula-molécula y agua-par iónico y en 0.1 para las interacciones alcanolamina-par iónico y gas ácido-par iónico, como lo sugieren los resultados de Mock *et al.* (1986) para soluciones no acuosas de electrolitos.

Así, los únicos parámetros ajustables de este modelo son los parámetros binarios de interacción ($\tau_{m,m}$, $\tau_{m,m}$, $\tau_{m,ca}$, $\tau_{ca,m}$, $\tau_{ca,ca}$, $\tau_{ca,ca}$, $\tau_{ca,ca}$, $\tau_{ca,ca}$) que representan las energías de interacción entre las especies que forman la fase líquida. Estas energías son características de cada pareja de componentes de la solución y son independientes de la composición. Los parámetros son empíricos con poco significado físico pero sus valores relativos son importantes. Por ejemplo, Chen (1980) notó que $\tau_{m,ca}$ siempre es positivo mientras que $\tau_{ca,m}$ siempre es negativo. Además, Chen y Evans (1986) encontraron que los parámetros par iónico-par iónico pueden fijarse en cero sin afectar significativamente la representación del ELV. Por otra parte, Chen (1980) mostró que la suposición de electroneutralidad local lleva a

tratar los parámetros molécula-par iónico como parámetros ajustables del modelo en lugar de los parámetros molécula-ion. Sin embargo, ambas clases de parámetros están relacionados funcionalmente como se muestra en la ecuación (5.30).

5.6 Propiedades de la Fase Vapor

5.6.1 Coeficiente de Fugacidad de la Fase Vapor: Ecuación de Estado PRSV

Peng y Robinson (1976) propusieron una ecuación de estado cúbica de la forma

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (5.44)$$

con

$$a = (0.457235 R^2 T_c^2 / P_c) \alpha, \quad (5.45)$$

$$b = 0.077796 RT_c / P_c \quad (5.46)$$

y

$$\alpha = [1 + \kappa(1 - Tr^{0.5})]^2 \quad (5.47)$$

donde

$$\kappa = \kappa_0 = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3 \quad (5.48)$$

Stryjek y Vera (1986) modificaron la funcionalidad de κ haciéndola depender de la temperatura reducida y agregando un parámetro ajustable característico de cada compuesto puro, κ_1

$$\kappa = \kappa_0 + \kappa_1 (1 + Tr^{0.5})(0.7 - Tr) \quad (5.49)$$

Stryjek y Vera (1986) proporcionan los valores de κ_1 para el H₂O y el CO₂, para el H₂S κ_1 se estimó a partir de datos experimentales de presión de vapor tomados de Gómez y Papadopoulos (1976). En el caso de las alcanolaminas, κ_1 se estimó con valores de la presión de vapor calculados a partir de la ecuación (5.2). Los valores de κ_1 utilizados aparecen en la tabla 5.3.

La ecuación (5.22) puede reescribirse en función del factor de compresibilidad

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 - (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (5.50)$$

donde

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2}, \quad B = \frac{bP}{RT}, \quad Z = \frac{Pv}{RT} \quad (5.51)$$

Para el cálculo de a y b de la mezcla (a_m y b_m) se adoptaron las reglas de mezclado de van der Waals

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (5.52)$$

$$a_m = \sum_i x_i x_j a_{ij} \quad (5.53)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (5.54)$$

Los parámetros de interacción binaria, k_{ij} , se fijaron a cero excepto en el caso de la pareja $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{S}$, donde $k_{ij} = 0.1$ (Weiland *et al.*, 1993).

El coeficiente de fugacidad de cualquier componente en una mezcla se puede calcular con la ecuación (4.33) si se dispone de una ecuación de estado y un conjunto de reglas de mezclado

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{-1}{RT} \int_0^P \left(\frac{RT}{P} - \bar{v}_i \right) dP \quad (4.33)$$

A partir de las ecuaciones (4.33) y (5.50)-(5.53), el coeficiente de fugacidad basado en la ecuación de estado PRSV es

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b_m} (Z - 1) - \ln(Z - B_m) - \frac{A_m}{2\sqrt{2}B_m} X \left(\frac{2 \sum_k x_k a_{ik}}{a_m} - \frac{b_i}{b_m} \right) \ln \frac{Z + (1 + \sqrt{2})B_m}{Z + (1 - \sqrt{2})B_m} \quad (5.55)$$

donde A_m y B_m son las mismas que en la ecuación (5.51) sustituyendo a y b por a_m y b_m . Para calcular $\hat{\phi}_i$ primero es necesario calcular Z de la mezcla encontrando la raíz de la ecuación (5.50) correspondiente a la fase vapor.

5.7 Algoritmo para el Cálculo del ELV

El algoritmo que se describe en este trabajo calcula el punto de burbuja y el ajuste de los parámetros propios del modelo. El algoritmo fue codificado en ANSI Fortran 77 de manera que puede ser compilado en cualquier sistema operativo que soporte este estandar. Las variables termodinámicas que se evalúan durante la ejecución se resumen en la tabla 5.6 junto con su dependencia funcional y los parámetros requeridos por cada una.

El algoritmo para el cálculo del punto de burbuja estima la presión total y las presiones parciales de todos los componentes moleculares a una temperatura T y una composición aparente de solutos (H_2S y/o CO_2) y disolventes (agua y alcanolamina) dadas. Las moles aparentes de cualquier componente corresponden a las moles existentes suponiendo que no a tenido lugar reacción química alguna en la fase líquida.

El algoritmo para el cálculo del punto de burbuja consiste de dos sub-algoritmos. El primer algoritmo es responsable de la determinación de la composición real de las especies en la fase líquida, la cual se obtiene a partir de la composición aparente mediante la minimización de la energía de Gibbs de la fase líquida.

Una vez que se conoce la distribución de las especies en la fase líquida, el segundo algoritmo se utiliza para calcular la presión total y la composición de la fase vapor en equilibrio. Este algoritmo es iterativo. En la figura 5.1 se ilustra el algoritmo para el cálculo del equilibrio químico y en la figura 5.2 se ilustra el algoritmo utilizado para la estimación de los parámetros del modelo.

Tabla 5.6 Variables termodinámicas evaluadas durante la ejecución del modelo de ELV

Variable Termodinámica	Dependencia Funcional	Parámetros requeridos para su evaluación
$K(\mu_i^0)$	T	Coefficientes de la ec. (5.1)
P_i^0 (solventes)	T	Coefficientes de la ec. (5.2)
H_i^0 (gases ácidos)	T	Coefficientes de la ec. (5.1)
d_s	T, x	$T_{ci}, P_{ci}, V_{ci}, Z_{RAi}$ de las ecs. (5.3), (5.4).
D_s	T, x, p^*	A, B de la ec. (5.43)
γ_i	T, x	ρ, PM_{lm} de la ec. (5.23) r_i de la ec. (5.29) z_i de las ecs. (5.29), (5.30); $\tau_{mm'}$, $\tau_{m'm}$, para todos los pares mm' , τ_{cam} , τ_{mca} , para todos los pares ca, m , $\tau_{ca,ca}$, $\tau_{ac,ac}$ de la ec. (5.30)
\bar{V}_i^∞ (gases ácidos)	T	volumen característico de Brelvi -Connell de los gases ácidos y agua.
v_i (solventes)	T	$T_{ci}, P_{ci}, V_{ci}, Z_{RAi}$ de las ecs. (5.3), (5.4)
ρ_s^0	T, P	P_i^0, T_{ci}, P_{ci} de las ecs. (5.45), (5.46) ω_i de la ec. (5.48)
$\hat{\phi}_i^0$	T, P, y	T_{ci}, P_{ci} de las ecs. (5.45), (5.46) ω_i de la ec. (5.48)

* x_p es el vector de fracciones masa en la mezcla de disolventes

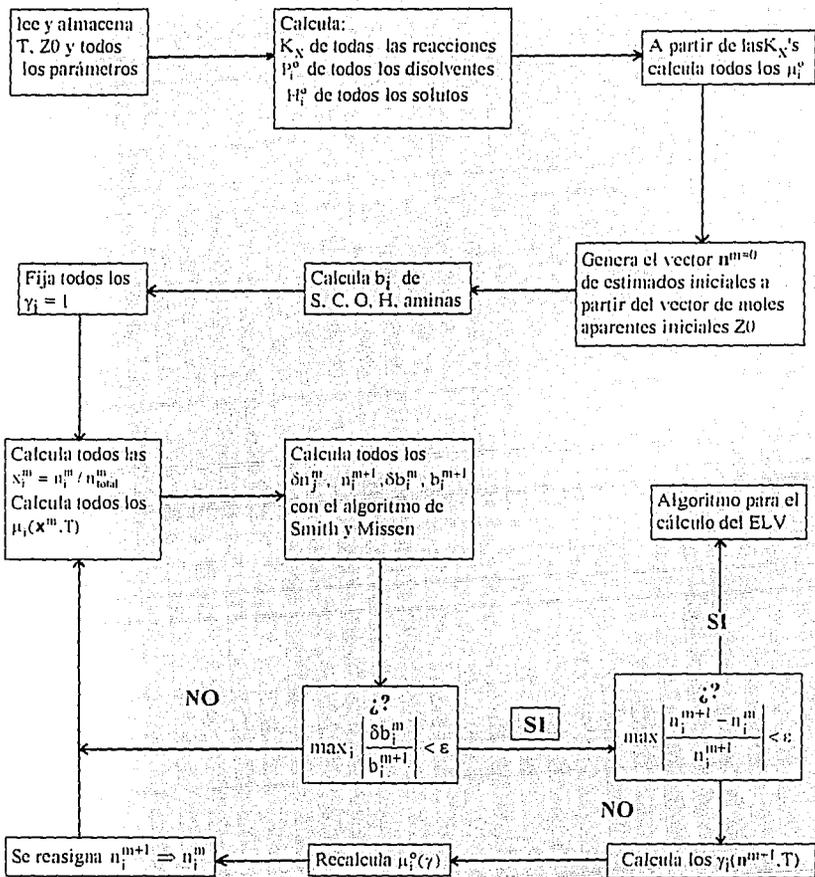


Figura 5.1 Diagrama del algoritmo para el cálculo del equilibrio químico.

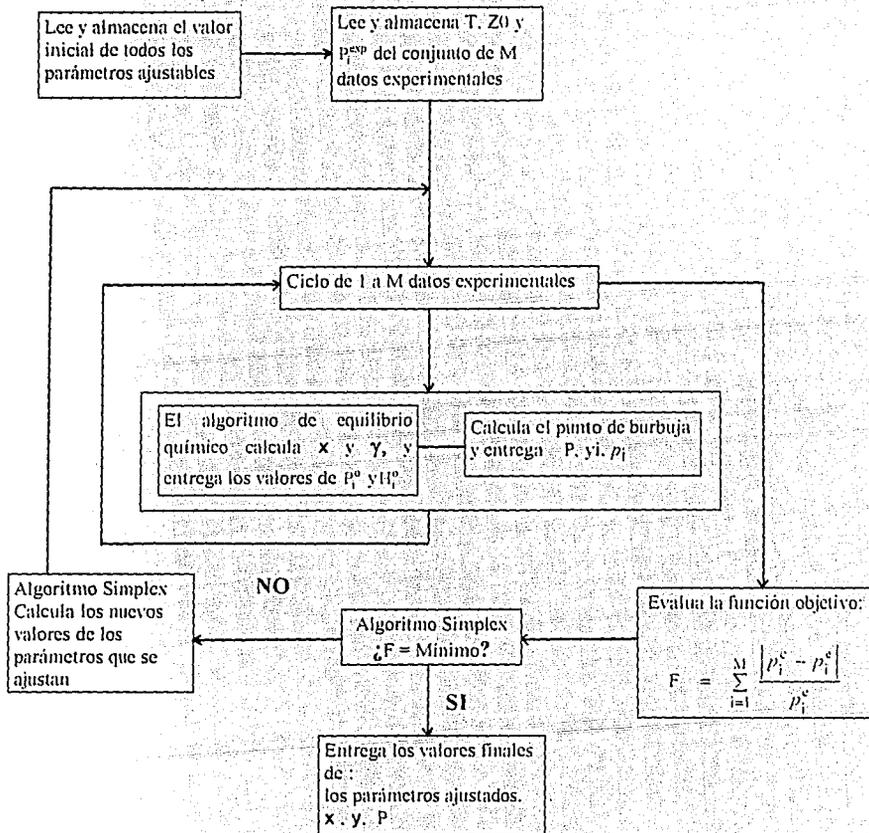


Figura 5.2 Diagrama del algoritmo para la estimación de los parámetros del modelo.

5.8 Sistema de Regresión de Datos Experimentales

5.8.1 Parámetros Ajustables: Parámetros de Interacción Binaria

Hay tres tipos de parámetros de interacción binaria en el modelo NRTL-Electrolitos: molécula-molécula ($\tau_{m,m}$ y $\tau_{m',m}$), molécula par iónico ($\tau_{m,ca}$ y $\tau_{ca,m}$) y par iónico-par iónico ($\tau_{ca,ca'}$ y $\tau_{ca',ca}$ o $\tau_{ca,ca}$ y $\tau_{ca,ca}$). Dentro del conjunto de los parámetros molécula-molécula, los parámetros de interacción del sistema gas ácido-agua no se estimaron, utilizándose los parámetros ajustados por Chen y Evans (1986). Respecto a los parámetros de los sistemas agua-alcanolamina, sólo se encontraron datos de ELV de las mezclas acuosas de MEA y MDEA por lo que únicamente se estimaron los parámetros binarios de estos sistemas, mientras que para el resto de las mezclas acuosas de alcanolaminas se utilizaron los parámetros reportados por Chang *et al* (1993).

El sistema alcanolamina-H₂S-CO₂-agua, donde la alcanolamina puede ser MEA, DEA, MDEA o DGA, presenta 8 especies iónicas y 4 moleculares en la fase líquida (H₂O, Amina, H₂S, CO₂, AminaH⁺, H₃O⁺, AminaCOO⁻, HCO₃⁻, HS⁻, OH⁻, CO₃²⁻, S²⁻). La MDEA no forma carbamato estable por lo que en el sistema MDEA-H₂S-CO₂-agua hay un componente menos. El número de parámetros binarios (molécula-molécula, par iónico-molécula y par iónico-par iónico) que en principio podría plantearse para estos sistemas es muy grande. Sin embargo, muchas de estas especies están presentes en la fase líquida en concentraciones muy bajas de tal manera que el valor de los parámetros asociados a ellas no afecta de manera importante la representación del ELV. Todos los parámetros agua-par iónico y par iónico-agua que no se ajustaron se fijaron en 8.0 y -4.0, respectivamente. Los parámetros alcanolamina-par iónico y par iónico-alcanolamina no ajustados se fijaron en 15.0 y -8.0 respectivamente. Estos valores representan, aproximadamente, los valores promedio de un gran número de parámetros agua-par iónico y disolvente orgánico-par iónico reportados por Chen y Evans (1986) y Mock *et al.* (1986). Los parámetros molécula-molécula no ajustados se fijaron en valor cero. De acuerdo al trabajo de Chen y Evans (1986) todos los parámetros par-iónico-par iónico no se ajustaron fijándose en valor cero.

Los parámetros binarios ajustables que caracterizan las interacciones entre parejas de componentes de la solución son independientes de la composición, por lo que los valores ajustados de los parámetros son válidos fuera del intervalo de composición sobre el cual fueron estimados y se consideran dependientes de la temperatura de acuerdo con la siguiente función

$$\tau = a + b/T \quad (5.55)$$

5.8.2 Parámetros ajustables: Constante de Equilibrio del Carbamato

La constante de equilibrio químico de la reacción de formación del Carbamato se trató como un parámetro ajustable adicional del modelo de ELV. Los coeficientes de la ecuación

(5.1) de la constante de equilibrio químico de la reacción (2.h) se ajustaron simultáneamente con los parámetros de interacción correspondientes a partir de datos de ELV del sistema ternario CO₂-alcanolamina-agua.

5.8.3 Estimación de los Parámetros con un Algoritmo Tipo Simplex

Los mejores valores de las constantes a y b en la ecuación (5.55) y de los coeficientes de la ecuación (5.1) para la reacción (2.h) se determinaron utilizando un procedimiento tipo simplex de búsqueda directa propuesto por Nelder y Mead (1965). Este es un método para la minimización de una función de n variables basado en la comparación de los valores de la función en los $(n + 1)$ vértices de un simplex general, seguido de la sustitución del punto que tiene el valor más alto de la función objetivo por otro punto. Este procedimiento se adapta a la forma local de la función mediante expansiones y contracciones hasta que finalmente se contrae en un mínimo local. Este método utiliza un mínimo de información y no guarda memoria de las posiciones pasadas. Además no hace suposiciones acerca de la forma de la superficie excepto que es continua y que tiene un mínimo único en el área de búsqueda; sería de esperarse que cuando la curvatura esta cambiando rápidamente este método funcione mejor que otros que dependen de argumentos aplicables a la formas cuadráticas. Por el contrario, cerca del mínimo donde la matriz Hesiana es estable, este método puede funcionar peor. Sin embargo, en la determinación del mínimo no siempre se requiere una gran exactitud, de manera que una convergencia final rápida no es esencial. Esto es especialmente real en problemas estadísticos como es el caso de la estimación de los parámetros de un modelo termodinámico. En la práctica este método ha demostrado ser computacionalmente efectivo y compacto.

5.8.4 Descripción del Método Simplex

Para la explicación de este método, considérese inicialmente la minimización de una función de n variables sin restricciones. P_0, P_1, \dots, P_n son los $(n+1)$ puntos en el espacio de n dimensiones que definen el actual "simplex" o "poliedro de $(n+1)$ vértices". El valor de la función objetivo en el punto P_i se escribe como y_i . Se definen dos subíndices h y l ,

$$\begin{aligned} h & \text{ es tal que } y_h = \max(y_i) \\ l & \text{ es tal que } y_l = \min(y_i) \quad i = 0, 1, \dots, n \end{aligned}$$

Además se define \bar{P} como el centroide de todos puntos con $i \neq h$, y se escribe $[P_i P_j]$ como la distancia entre P_i y P_j . En cada etapa del proceso P_h es reemplazada por un nuevo punto; se utilizan tres operaciones: reflexión, contracción y expansión, las cuales se definen como sigue: la reflexión de P_h se denota por P^* y sus coordenadas se determinan con la relación

$$P^* = (1 + \alpha) \bar{P} - \alpha P_h \quad (5.56)$$

donde α es una constante positiva llamada coeficiente de reflexión. De esta manera P^* queda sobre el extremo opuesto de la línea que une a P_h y a \bar{P} con $[P^*\bar{P}] = \alpha[P_h\bar{P}]$. Si al evaluar la función objetivo en P^* , y^* cae entre y_h y y_i , entonces P_h se reemplaza con P^* y se comienza otra vez un nuevo simplex.

Si $y^* < y_i$, por ejemplo si la reflexión ha generado un nuevo mínimo, entonces se expande P^* a P^{**} mediante la relación

$$P^{**} = \gamma P^* + (1 - \gamma) \bar{P} \quad (5.57)$$

El coeficiente de expansión γ , que es mayor de uno, es el cociente de dividir la distancia $[P^{**}\bar{P}]$ entre $[P^*\bar{P}]$. Si $y^{**} < y_i$ se reemplaza P_h por P^{**} y se reinicia el proceso pero, si $y^{**} > y_i$ entonces la expansión ha fallado y se tiene que reemplazar P_h por P^* antes de reiniciar.

Si en la reflexión de P a P^* resulta que $y^* > y_i$ para todos los $i \neq h$, tal que al reemplazar P con P^* queda y^* como máximo, entonces se define un nuevo P_h sustituyendo el valor de P_h viejo o el valor de P^* , el que genere el menor valor de la función objetivo, y se calcula P^{**} con la siguiente ecuación

$$P^{**} = \beta P^* + (1 - \beta) \bar{P} \quad (5.58)$$

El coeficiente de contracción β se define como el cociente de la distancia $[P^{**}\bar{P}]$ entre $[P_h\bar{P}]$. Entonces se toma el valor de P^{**} en lugar de P_h y se reinicia a menos que $y^{**} > \min(y_h, y^*)$ lo cual significaría que el nuevo punto, resultado de la contracción, es peor que el mejor de P_h y P^* . En tal caso se reemplazan todos puntos P_i por $(P_i + P_h)/2$ y se reinicia el proceso.

Los coeficientes α , β y γ determinan el factor por el cual va cambiando el volumen del simplex a través de las operaciones de reflexión, contracción y expansión respectivamente. Los valores utilizados para estos coeficientes son: $\alpha = 1$, $\beta = 1/2$ y $\gamma = 2$.

El proceso de reflexión, expansión y contracción va dirigiendo el simplex hacia el punto más bajo y eventualmente llevará todos los puntos al interior del valle. El criterio para detener el proceso consiste en calcular la discrepancia de los n valores de la función objetivo, y_i , con respecto al valor de la función objetivo en el centroide, \bar{Y} , en cada interacción comparándola con una tolerancia dada, ϵ . Si la discrepancia resulta menor que este valor el proceso se detiene.

$$\text{si } \varepsilon > \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n}} \quad \text{entonces, fin} \quad (5.59)$$

El éxito de este criterio depende de que el simplex no se vuelva demasiado pequeño en relación a la curvatura de la superficie hasta que se alcance el valor final.

En problemas estadísticos (superficies de máxima verosimilitud, suma de cuadrados, etc.), la curvatura cerca del mínimo da información de los parámetros desconocidos. Si la curvatura de la superficie es ligera, la variancia de los estimados será grande así que no tiene sentido buscar las coordenadas del mínimo con mucha exactitud, mientras que si la curvatura es marcada, hay razón en buscar el mínimo con mayor exactitud.

5.8.5 Aplicación del Método Simplex

La función objetivo a minimizar en el modelo del equilibrio líquido-vapor es

$$F = \sum_{i=1}^M \frac{|P_i^e - P_i^c|}{P_i^e} \quad (5.60)$$

donde la sumatoria comprende todas las M mediciones experimentales, P_i^e y P_i^c corresponden a los valores experimental y calculado, respectivamente, de la presión parcial del gas ácido en el punto de burbuja de la mezcla. La función objetivo se minimiza mediante el ajuste de los parámetros del modelo sujeta a las restricciones del equilibrio entre fases, ecuaciones (4.45) y (4.46).

Es posible que la minimización de F lleve a encontrar mínimos locales dependiendo del valor inicial de los parámetros del modelo. Para disminuir esta posibilidad cada estimación de parámetros se hizo tres veces con tres valores iniciales distintos de a y b . Sin embargo, el valor final de F fue prácticamente el mismo en los tres cálculos y aunque los valores de a y b si cambiaron de un cálculo a otro, los valores de τ obtenidos con la ecuación (5.55) no variaron significativamente. Finalmente, se concervaron los valores de a y b que generaron la menor desviación.

Capítulo Seis

Estimación de los Parámetros del Modelo de ELV de los Sistemas Acuoso de Alcanolaminas - H₂S - CO₂

Para obtener una adecuada representación de la solubilidad de los gases ácidos en soluciones acuosas de alcanolaminas, se estimaron los parámetros del modelo de ELV descrito en el capítulo V a partir de datos experimentales del ELV reportados en la literatura, los cuales corresponden, por una parte, a las constantes de disociación del carbamato para la MEA, DEA y DGA y, por otra parte, a los parámetros de interacción binaria de la ecuación NRTL-Electrolitos.

En general, el propósito de este capítulo es presentar los resultados concernientes a la representación de la solubilidad de los gases ácidos en soluciones acuosas de una alcanolamina con el modelo propuesto en el capítulo V.

6.1 Representación del ELV de Sistemas Binarios

En principio, se pueden formar tres tipos de mezclas binarias a partir del sistema gases ácidos-alcanolamina-agua: Alcanolamina-agua, gas ácido-agua y gas ácido-alcanolamina. Las primeras dos mezclas son sistemas acuosos de un electrolito débil.

Las mezclas gas ácido-alcanolamina no fueron consideradas en la correlación de parámetros binarios ya que no existen datos del ELV reportados en la literatura y además, debido a las reacciones químicas de disociación, estas especies no se encuentran presentes simultáneamente en concentraciones apreciables en la fase líquida, por lo que el valor de los parámetros de estas mezclas no afecta de manera importante la representación del ELV. En el caso de los parámetros de interacción molécula-molécula de las mezclas gas ácido-agua se utilizaron los valores reportados por Chen y Evans (1986).

Para las mezclas acuosas de DEA y DGA, se utilizaron los valores de los parámetros de interacción agua-alcanolamina reportados por Chang *et al.* (1993) y se estimaron los parámetros de interacción agua-alcanolamina de las mezclas acuosas de MEA y MDEA.

En la estimación de los parámetros molécula-molécula de los sistemas H₂O-MEA y H₂O-MDEA, se incluyó el cálculo del equilibrio químico de las reacciones de disociación del agua y de la alcanolamina (reacciones 2.a y 2.f) para darle continuidad al modelo cuando $x_{\text{gas ácido}} \rightarrow 0$. Esto implicó considerar el cálculo de los coeficientes de actividad de los iones AlcanolaminaH⁺, H₃O⁺ y OH⁻ cuyos parámetros de interacción $\tau_{ca,m}$ y $\tau_{m,ca}$ se

fijaron, respectivamente, en -4.0 y 8.0 cuando $m = \text{agua}$, y en 15.0 y -8.0 cuando $m = \text{alcanolamina}$. El parámetro no aleatorio, α_{mm} , se fijó en un valor arbitrario de 0.2.

6.1.1 Resultados de la Estimación de Parámetros de los Sistemas Binarios

El resultado del ajuste de los parámetros de interacción alcanolamina-agua de los sistemas acuosos de MEA y MDEA, así como los valores reportados por Chang *et al.* (1993) para las mezclas acuosas de DEA y DGA, y los valores de los parámetros gas ácido-agua reportados por Chen y Evans (1986) aparecen en la tabla 6.1.

Tabla 6.1 Valores de los parámetros de interacción molécula-molécula

Pareja de moléculas	$\tau_{m,m} = a + b/T$		$\% \bar{\Delta}$
	a	b	
H ₂ O-MEA MEA-H ₂ O	1.0352 0.3237	93.329 -694.92	2.9
H ₂ O-MDEA MDEA-H ₂ O	13.198 -2.7123	-3554.4 182.86	1.8
H ₂ O-DEA DEA-H ₂ O	-3.074 0.509	1527.0 829.0	*
H ₂ O-DGA DGA-H ₂ O	0.584 0.613	418.0 -930.0	*
H ₂ O-CO ₂ CO ₂ -H ₂ O	10.064 10.064	-3268.14 -3268.14	+
H ₂ O-CO ₂ CO ₂ -H ₂ O	-3.674 -3.674	1155.9 1155.9	+

* Parámetros de Chang, *et al.*, (1993), no se reporta $\% \bar{\Delta}$

+ Parámetros de Chen y Evans (1986), no se reporta $\% \bar{\Delta}$

$$\% \bar{\Delta} = \frac{1}{\text{no. datos}} \sum_{i=1}^{\text{no. datos}} \left| \frac{p_{i, \text{calculada}} - p_{i, \text{experimental}}}{p_{i, \text{experimental}}} \right| * 100$$

T en [K]

6.1.2 Representación de los Datos del ELV de los Sistemas Binarios

En la figura 6.1 se grafica el cociente de la presión total calculada entre la presión total experimental en función de la fracción molar de MEA y en la figura 6.2 se grafica el mismo cociente contra la presión total del sistema H₂O-MDEA. Cada punto de las gráficas representa un estado único de temperatura, presión y composición. En ambas gráficas se representan datos a diferentes temperaturas.

El porcentaje de error promedio de los cálculos que se presentan en la figura 6.1 para el sistema acuoso de MEA es de 2.9 % y de 1.8 % en el caso del sistema acuoso de MDEA, figura 6.2. En ambas gráficas se puede ver que la mayoría de los datos experimentales están distribuidos aleatoriamente alrededor de la unidad (± 0.1).

En un intento por mejorar la representación de los datos del ELV, el parámetro α_{mm} se trató como un parámetro ajustable. Sin embargo, el resultado de esta experiencia fue una pobre disminución de la desviación promedio, $\% \bar{\Delta}$, de $\pm 0.3\%$. Por lo que se decidió mantener fijo el valor de α_{mm} en 0.2.

En la práctica, la fracción molar de la alcanolamina en la mezcla acuosa es menor de 0.2, valor de composición abajo del cual el cociente de la presión calculada entre la presión experimental tiene valores muy cercanos a la unidad.

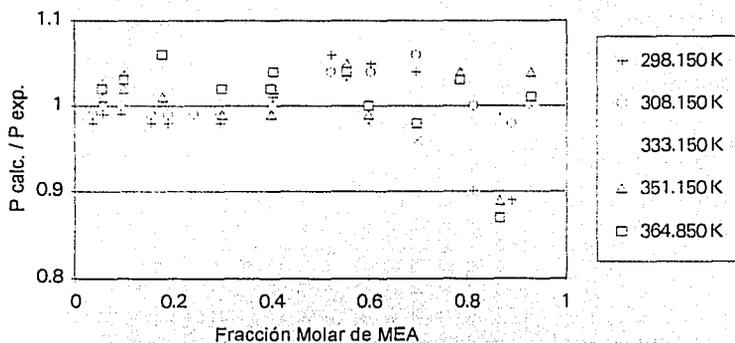


Figura 6.1 Comparación del valor calculado con el valor experimental de la presión total del sistema acuoso de MEA. Nath y Bender, 1983 y Touhara *et al.*, 1982.

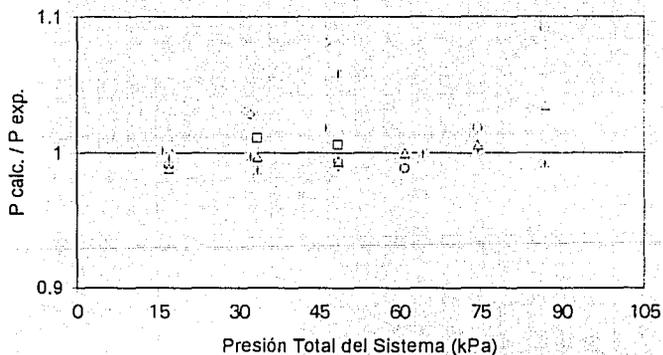


Figura 6.2 Comparación del valor calculado con el valor experimental de la presión total del sistema acuoso de MDEA. Xu S. *et al.*, 1991.

6.2 Representación del ELV de los Sistemas Ternarios

6.2.1 Fuentes de Datos Experimentales

Para determinar los valores de los parámetros de interacción molécula-par iónico y par iónico-molécula, se utilizaron los parámetros molécula-molécula que aparecen en la tabla 6.1, excepto en el caso de los sistemas acuosos de MDEA y gases ácidos.

Debido a que existe una gran cantidad de datos experimentales de la solubilidad de los gases ácidos en mezclas acuosas de alcanolaminas reportados en la literatura, especialmente para las mezclas de MEA y DEA, el número de datos utilizados se limitó únicamente a referencias posteriores de 1956.

Debido a la dispersión de los datos experimentales que existe tanto en una misma referencia como entre las diferentes referencias utilizadas en la estimación de los parámetros, se mezclaron los datos tomados de las fuentes seleccionadas en un solo conjunto. Por otra parte, debido a la falta de información acerca de la calidad de los datos reportados no hay forma de determinar, *a priori*, que mediciones de un conjunto dado son erróneas y cuales son confiables. Cálculos preliminares mostraron que, fijando el valor de todos los parámetros en -4.0 y 8.0 para las interacciones par iónico-agua y agua-par iónico, en 15.0 para las interacciones alcanolamina-par iónico, gas ácido-par iónico y en -8.0 para las interacciones par iónico-alcanolamina y par iónico-gas ácido, más de la mitad de los datos experimentales de cualquiera de las alcanolaminas no difieren de las presiones parciales calculadas en más de 50%. Por consiguiente, el procedimiento adoptado para discriminar entre datos "confiables" y "no confiables" fue descartar inmediatamente cualquier dato en el cual el cociente de la presión parcial calculada entre la presión parcial experimental fuese mayor o igual a 2.5 o menor o igual de 0.4. Sin embargo, hubiese sido más adecuado descartar los datos "no confiables" después de una comparación entre diferentes mediciones experimentales sin la intervención del modelo pero debido al gran número de parámetros que varían de medición en medición, no fue posible hacerlo.

Generalmente, las diferentes fuentes de datos experimentales (T,p,x) utilizados para los sistemas ternarios, gas ácido-alcanolamina-agua, reportan la presión parcial en el equilibrio del gas ácido y el cociente de moles de gas ácido entre moles de alcanolamina en una solución acuosa con determinada concentración de alcanolamina pero desafortunadamente, no se reportan las concentraciones de los disolventes, el agua y la alcanolamina, en la fase vapor. Por lo cual en el ajuste de los parámetros de interacción molécula-par iónico y par iónico-molécula sólo se consideró el ELV de los gases ácidos.

6.2.2 Resultados de la Estimación de los Parámetros de los Sistemas Ternarios

Los valores ajustados de los coeficientes de la ecuación (5.44) para los parámetros de interacción molécula-par iónico y par iónico-molécula aparecen en la tabla 6.2 incluyendo los porcentajes de desviación promedio, $\% \bar{\Delta}$, entre las presiones parciales calculadas y las experimentales. De estos parámetros, sólo se ajustaron los correspondientes al agua y a las especies iónicas: alcanolamina protonada (AmH^+), bisulfito (HS^-), bicarbonato (HCO_3^-) y carbamato (AmCOO^-).

Con el propósito de disminuir los porcentajes de desviación, se hicieron varios cálculos incluyendo como parámetros ajustables los parámetros molécula-par iónico y par iónico-molécula correspondientes a las alcanolaminas y al ion carbonato (CO_3^{2-}). Sin embargo, el resultado final mostró que la disminución de la desviación promedio fue de décimas de punto porcentual y el tiempo de cómputo requerido en cada estimación se incrementó hasta en un 40% por lo cual se decidió mantener fijos estos parámetros en los valores dados en la sección 5.8.1 para los parámetros no ajustados. Por otra parte, también se intentó mejorar el ajuste del modelo estimando los parámetros par iónico-par iónico, ($\text{AmH}^+, \text{AmHCO}_3^-$, $\text{AmH}^+, \text{AmCOO}^-$) y ($\text{AmH}^+, \text{AmCOO}^-$, $\text{AmH}^+, \text{AmHCO}_3^-$) pero la disminución del error fue mínima y finalmente se consideró adecuado mantener fijos en cero los valores de estos parámetros.

A partir de los resultados obtenidos se hacen evidentes varias tendencias en los parámetros agua-par iónico y par iónico-agua reportados en la tabla 6.2. En general, los valores de estos parámetros, evaluados a 25°C, corresponden aproximadamente con los valores de 8.0 y -4.0 utilizados en los parámetros agua-par iónico y par iónico-agua que no fueron ajustados. Es importante señalar que estos valores representan aproximadamente el valor promedio de un gran número de parámetros agua-par iónico y par iónico-agua reportados por Chen *et al.* (1982) para sistemas acuosos de electrolitos fuertes.

La dependencia de los parámetros $\text{H}_2\text{O}-(\text{AmH}^+, \text{HCO}_3^-)$ y $\text{H}_2\text{O}-(\text{AmH}^+, \text{HS}^-)$ con respecto a la temperatura, es relativamente más fuerte que la que presentan los parámetros $\text{H}_2\text{O}-(\text{AmH}^+, \text{AmCOO}^-)$, los cuales, en algunos casos, son completamente independientes de ella. Los parámetros $\text{H}_2\text{O}-(\text{AmH}^+, \text{AmCOO}^-)$ tienen los valores absolutos más altos entre todos los parámetros agua-par iónico de los sistemas de MEA, DEA y DGA, al igual que los parámetros $(\text{AmH}^+, \text{AmCOO}^-)-\text{H}_2\text{O}$ con respecto a los parámetros par iónico-agua. Se observa también, que el valor de los parámetros de interacción agua-par iónico es aproximadamente el doble del valor de los parámetros par iónico-agua.

La estimación de los parámetros agua-par iónico y par iónico-agua de los sistemas CO_2 -MDEA- H_2O y H_2S -MDEA- H_2O utilizando los valores de los parámetros moleculares MDEA- H_2O y H_2O -MDEA que aparecen en la tabla 6.1, generó desviaciones promedio de la presión parcial del gas ácido calculada respecto a la presión parcial experimental mayores del 40%; ésto hizo necesario seguir una estrategia particular para el cálculo de los

Tabla 6.2 Valores de los parámetros de interacción molécula-par iónico de los sistemas CO₂-Alcanolamina-H₂O y H₂S-Alcanolamina-H₂O.

$$\tau = a + b / T$$

Parámetros	a	b	τ (25°C)	% $\bar{\Delta}$	no. de puntos
H₂S-MEA-H₂O				13.45	184
H ₂ O-(MEAH ⁺ .HS ⁻)	6.9023	-401.2452	8.25		
(MEAH ⁺ .HS ⁻)-H ₂ O	-3.4406	-215.8498	-4.16		
CO₂-MEA-H₂O				14.77	193
H ₂ O-(MEAH ⁺ .HCO ₃ ⁻)	4.0563	581.6536	6.01		
(MEAH ⁺ .HCO ₃ ⁻)-H ₂ O	-2.8773	0.0	-2.88		
H ₂ O-(MEAH ⁺ .MEACOO ⁻)	9.2732	0.0	9.27		
(MEAH ⁺ .MEACOO ⁻)-H ₂ O	-4.8766	0.0	-4.88		
H₂S-DEA-H₂O				22.343	186
H ₂ O-(DEAH ⁺ .HS ⁻)	5.0738	1337.3237	9.56		
(DEAH ⁺ .HS ⁻)-H ₂ O	-2.3518	-755.5518	-4.89		
CO₂-DEA-H₂O				18.5	174
H ₂ O-(DEAH ⁺ .HCO ₃ ⁻)	2.0153	1568.4069	7.28		
(DEAH ⁺ .HCO ₃ ⁻)-H ₂ O	-2.4157	-423.7948	-3.84		
H ₂ O-(DEAH ⁺ .DEACOO ⁻)	7.9962	165.4913	8.55		
(DEAH ⁺ .DEACOO ⁻)-H ₂ O	-3.8412	-186.2000	-4.47		
H₂S-MDEA-H₂O				24.0	182
H ₂ O-(MDEAH ⁺ .HS ⁻)	8.9443	-850.8641	6.09		
(MDEAH ⁺ .HS ⁻)-H ₂ O	-5.7352	931.1876	-2.61		
CO₂-MDEA-H₂O				19.0	187
H ₂ O-(MDEAH ⁺ .HCO ₃ ⁻)	15.7133	-2543.5735	7.18		
(MDEAH ⁺ .HCO ₃ ⁻)-H ₂ O	-9.1233	1783.1876	-3.14		
H₂S-DGA-H₂O				22.5	100
H ₂ O-(DGAH ⁺ .HS ⁻)	7.0321	425.5867	8.46		
(DGAH ⁺ .HS ⁻)-H ₂ O	-3.7153	-148.2418	-4.21		
CO₂-DGA-H₂O				16.1	80
H ₂ O-(DGAH ⁺ .HCO ₃ ⁻)	1.5759	1972.4360	8.19		
(DGAH ⁺ .HCO ₃ ⁻)-H ₂ O	-2.8742	-290.4954	-3.85		
H ₂ O-(DGAH ⁺ .DGACOO ⁻)	9.7715	581.7264	11.72		
(DGAH ⁺ .DGACOO ⁻)-H ₂ O	-4.54837	-291.5644	-5.52		

$$\% \bar{\Delta} = \frac{1}{\text{no. datos}} \sum_{i=1}^{\text{no. datos}} \left| \frac{p_i^{\text{calculada}} - p_i^{\text{experimental}}}{p_i^{\text{experimental}}} \right| * 100$$

parámetros agua-par iónico y par iónico-agua de dichos sistemas. Para obtener los mejores valores de estos parámetros, se estimaron los parámetros MDEA-H₂O y H₂O-MDEA junto con los parámetros agua-par iónico y par iónico-agua para cada uno de los sistemas CO₂-MDEA-H₂O y H₂S-MDEA-H₂O, los valores de los parámetros molécula-molécula obtenidos para cada sistema ternario se promediaron entre sí resultando los valores de 1.2372 para el parámetro MDEA-H₂O y -1.2346 para el parámetro H₂O-MDEA. Finalmente, estos valores se utilizaron en una segunda estimación de los parámetros agua-par iónico y par iónico-agua de cada una de las mezclas acuosas de MDEA y un gas ácido. Los valores obtenidos en este último cálculo son los que aparecen en la tabla 6.2.

6.2.3 Resultados de la Estimación de los Parámetros de los Sistemas Ternarios: Constantes de Disociación del Carbamato.

Debido a la falta de mediciones de la constante de disociación del carbamato, las constantes de la ecuación 5.1 correspondiente a la reacción (2h) fueron incluidas dentro del conjunto de parámetros ajustables del modelo. Éstas se ajustaron simultáneamente con los parámetros de interacción binaria de los sistemas ternarios CO₂-Alcanolamina-H₂O a partir de los datos del ELV. Las constantes estimadas de esta forma se reportan en la tabla 6.3.

Tabla 6.3 Valores de los coeficientes de la ecuación (5.1) para la constante de disociación del carbamato.

Amina	$\ln K = C1 + C2/T + C3\ln T + C4T$				K (313 K)
	C1	C2	C3	C4	
MEA	3.76726	-4059.07	0.0	0.0	0.0001
DEA	3.28074	-2948.87	0.0	0.0	0.0022
DGA	8.84892	-5198.30	0.0	0.0	0.0004

K es adimensional y está basada en la escala de fracción molar. El estado de referencia de las aminas es el de líquido puro a la temperatura del sistema.

6.2.4 Representación de los Datos de *ELV* de los Sistemas Ternarios

Las figuras 6.3, 6.4, 6.5, 6.6, 6.7, 6.8, 6.9 y 6.10 muestran el cociente del valor calculado entre el valor experimental de la presión parcial del gas ácido en función de las moles de gas ácido por mol de alcanolamina en la fase líquida para los siguientes ocho sistemas ternarios estudiados en este trabajo: MEA-H₂S-H₂O, MEA-CO₂-H₂O, DEA-H₂S-H₂O, DEA-CO₂-H₂O, MDEA-H₂S-H₂O, MDEA-CO₂-H₂O, DGA-H₂S-H₂O y DGA-CO₂-H₂O. Cada punto de estas figuras representa un estado único de temperatura y composición.

En general, las gráficas muestran una distribución aleatoria del valor del cociente de la presión calculada entre la presión experimental en el intervalo de composición reportado, es decir, no se aprecia un error sistemático o alguna tendencia definida que pueda atribuirse a los datos experimentales. Sin embargo, en la figura 6.6 del sistema acuoso de DEA y CO₂ se observan dos tendencias, una por arriba y otra por debajo de la unidad, en los puntos de temperatura igual a 298.15 K, las cuales corresponden a diferentes conjuntos de datos experimentales. En todas las gráficas se observa que en el extremo donde la relación moles de gas ácido/moles de alcanolamina tiende a cero, una gran cantidad de puntos quedan fuera de la banda del error promedio, esto se debe principalmente a la dificultad experimental que existe para medir con exactitud presiones parciales bajas como las que se presentan en los límites de concentración de los gases ácidos en el gas dulce.

Si se promedian las desviaciones promedio, % $\bar{\Delta}$, que aparecen en la tabla 6.3 para los ocho sistemas acuosos de alcanolamina y gas ácido estudiados se obtiene un valor de 19%. Si se consideran únicamente los sistemas acuosos de alcanolamina y CO₂, la desviación promedio esperada baja a 17.3%, y en el caso de las mezclas acuosas de alcanolamina y H₂S, en cuyas gráficas se observa una marcada dispersión de puntos, la desviación promedio esperada, de acuerdo a la tabla 6.3, es de 21%. Excepto en el caso de las mezclas agua-MEA-gas ácido, el sistema de cálculo reportado en este trabajo, presenta mayor dificultad para estimar adecuadamente la presión parcial del H₂S que la del CO₂.

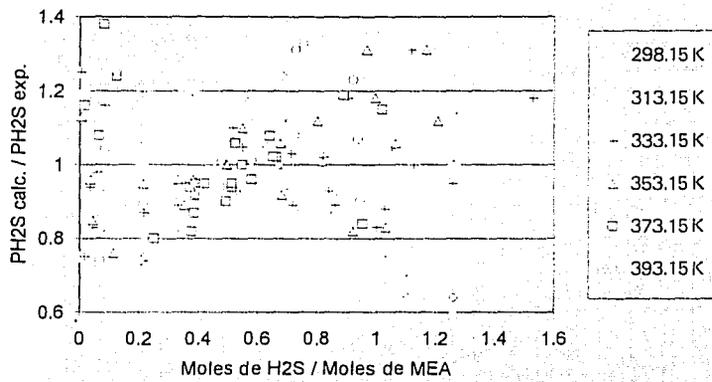


Figura 6.3 Comparación del valor calculado con el valor experimental de la presión parcial de H₂S en la solución acuosa de MEA.

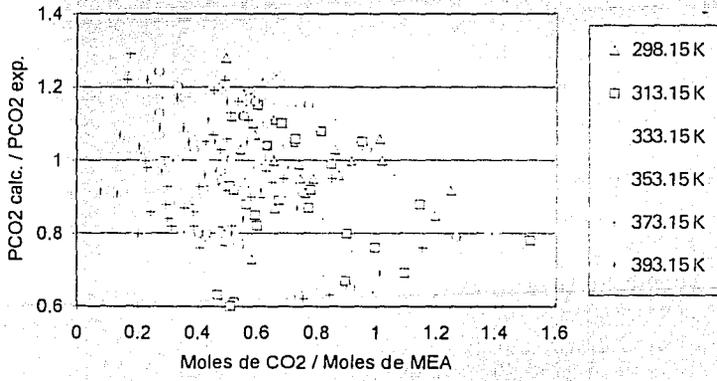


Figura 6.4 Comparación del valor calculado con el valor experimental de la presión parcial de CO₂ en la solución acuosa de MEA.

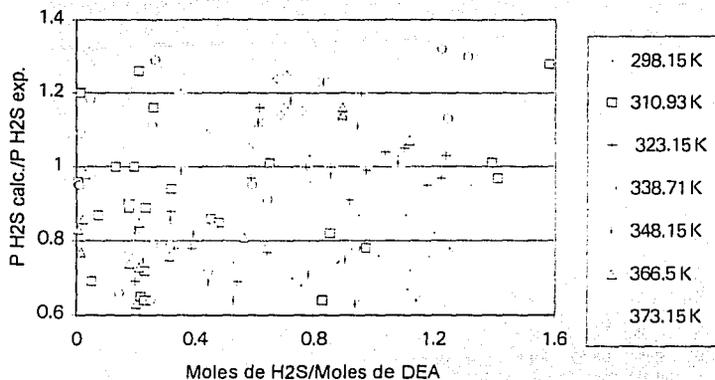


Figura 6.5 Comparación del valor calculado con el valor experimental de la presión parcial de H₂S en la solución acuosa de DEA.

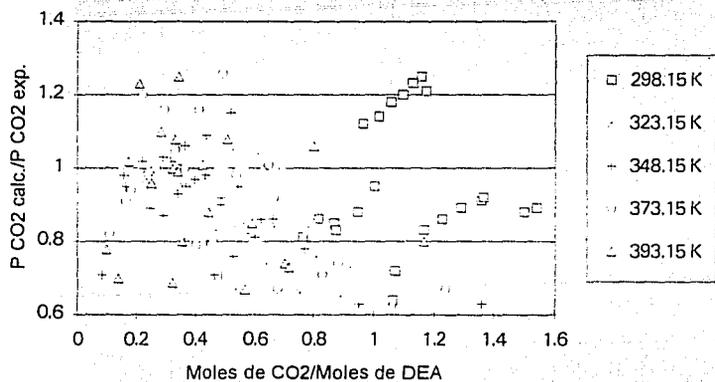


Figura 6.6 Comparación del valor calculado con el valor experimental de la presión parcial de CO₂ en la solución acuosa de DEA.

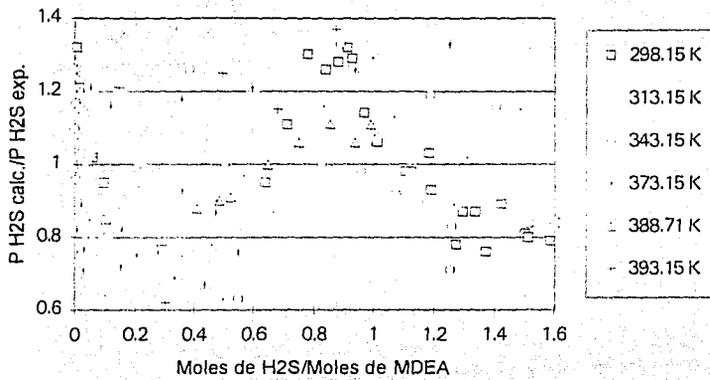


Figura 6.7 Comparación del valor calculado con el valor experimental de la presión parcial de H₂S en la solución acuosa de MDEA.

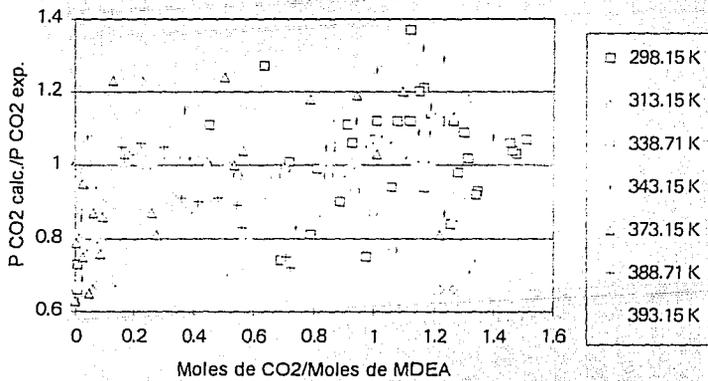


Figura 6.8 Comparación del valor calculado con el valor experimental de la presión parcial de CO₂ en la solución acuosa de MDEA.

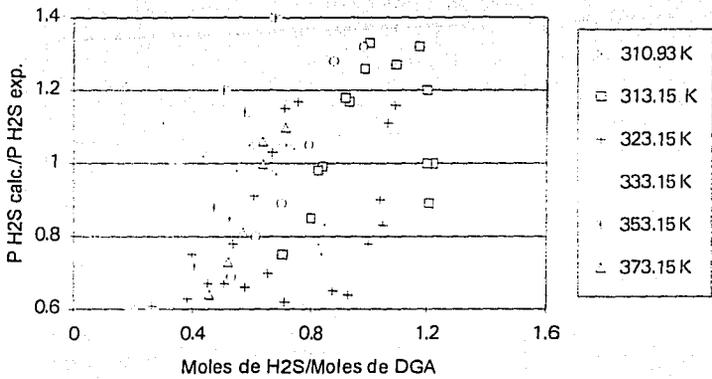


Figura 6.9 Comparación del valor calculado con el valor experimental de la presión parcial de H₂S en la solución acuosa de DGA.

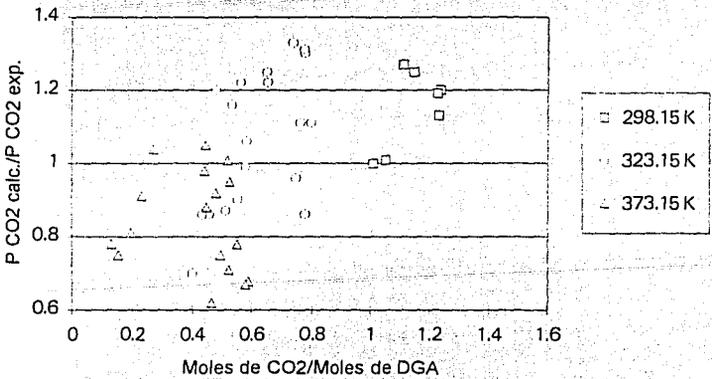


Figura 6.10 Comparación del valor calculado con el valor experimental de la presión parcial de CO₂ en la solución acuosa de DGA.

Capítulo Siete

Predicción del ELV a partir del Modelo NRTL-Electrolitos

El interés principal que surge de la representación de un conjunto limitado de datos experimentales es el de proporcionar un medio para predecir el ELV en regiones fuera del dominio de la información experimental. En particular, en la región de bajas presiones parciales de gas ácido que corresponde a los límites de pureza exigidos para el gas endulzado.

7.1 Sistemas Ternarios Gas Ácido-Alcanolamina-Agua

Las figuras (7.1)-(7.4) muestran las presiones parciales del H₂S y CO₂ en mezclas acuosas de DEA o MDEA como función de la carga de gas ácido en la fase líquida. Estas gráficas fueron generadas aplicando el modelo NRTL-Electrolitos a los sistemas ternarios H₂S-DEA-H₂O, CO₂-DEA-H₂O, H₂S-MDEA-H₂O y CO₂-MDEA-H₂O.

Para examinar el comportamiento de fases de los sistemas gas ácido- alcanolamina-agua, es conveniente efectuar un análisis termodinámico simplificado del equilibrio fisico-químico, que permita entender cualitativamente el comportamiento de las curvas de equilibrio. Así, para el sistema H₂S-alcanolamina-agua, si se fija en la unidad el valor de los coeficientes de actividad de la fase líquida y de fugacidad de la fase vapor y si se desprecia la segunda disociación del H₂S a S⁼ (reacción 2c), se puede escribir la siguiente expresión para calcular la presión parcial del H₂S en soluciones del tipo H₂S-alcanolamina-agua

$$P_{H_2S} = \frac{H_{H_2S} K_A [amina]_{total} \alpha_{H_2S}^2}{K_{H_2S} (1 - \alpha_{H_2S})} \quad (7.1)$$

donde H_{H_2S} representa la constante de Henry del H₂S, K_A y K_{H_2S} son, respectivamente, las constantes de equilibrio de las reacciones (2f) y (2b), $[amina]_{total}$ es la concentración total de alcanolamina (que incluye sus formas iónica y molecular) y α_{H_2S} es la carga de H₂S en moles de H₂S/mol de alcanolamina. La forma funcional de la ecuación (7.1) sugiere que para un valor constante de la carga de H₂S, la presión parcial de este gas en el equilibrio aumenta a medida que se incrementa la concentración de la amina (cf. figura (7.1)). En esta figura se muestra que la presión parcial del H₂S es mayor para una solución de DEA de concentración 5.0 N que para una solución de concentración 2.0 N en todo el intervalo de temperatura. Sin embargo, el efecto de la concentración de alcanolamina sobre la presión parcial del H₂S es mínimo en el caso de la solución acuosa de MDEA. En la figura (7.3) se observa que a 323.15 K, las curvas de presión parcial de H₂S son prácticamente iguales para una solución de concentración 5.0 N que para un solución 2.0 N y sólo cuando se eleva la

temperatura, por ejemplo a 373.15 K, y conforme aumenta la carga de gas ácido el efecto de la concentración de alcanolamina sobre la presión parcial del H₂S comienza a ser evidente.

Un análisis similar es más complicado para los sistemas de CO₂-alcanolamina-agua ya que, además de la disociación del CO₂, se debe tomar en cuenta la formación del carbamato en los sistemas de aminas primarias o secundarias como la DEA. En la reacción (2h) la formación del carbamato domina el equilibrio químico en cargas menores de 0.5 moles de CO₂/mol de alcanolamina, mientras que la reacción contraria (reversión del carbamato a bicarbonato) domina en cargas mayores de 0.5 moles de CO₂/mol de alcanolamina (ver la curva de fracción molar del carbamato en función de la carga de CO₂ en la figura 7.6). Nuevamente, fijando el valor de los coeficientes de actividad y fugacidad de todas las especies en uno, y despreciando la segunda disociación del CO₂ al ion CO₃⁼, se derivan las siguientes relaciones para la presión parcial de dióxido de carbono, p_{CO₂}, en soluciones acuosas de alcanolaminas primarias y secundarias

Para α_{CO₂} menores de 0.5

$$p_{CO_2} = \frac{H_{CO_2} K_A K_C}{K_{CO_2}} \frac{\alpha_{CO_2}^2}{(1 - 2\alpha_{CO_2})^2} \quad (7.2)$$

Para α_{CO₂} mayores de 0.5

$$p_{CO_2} = \frac{H_{CO_2} K_A [amina]_{total}^2}{K_{CO_2} K_C} \frac{\alpha_{CO_2} (2\alpha_{CO_2} - 1)^2}{(1 - \alpha_{CO_2})} \quad (7.3)$$

donde H_{CO₂} es la constante de la ley de Henry para el CO₂, K_{CO₂} y K_C son las constantes de equilibrio de la disociación del CO₂ (reacción 2d) y de la disociación del carbamato (reacción 2h) respectivamente.

Según la ecuación (7.2), la presión parcial del CO₂ en el equilibrio no es función de la concentración total de alcanolamina para cargas menores de 0.5 y la ecuación (7.3) indica que para cargas mayores de 0.5 moles de CO₂/mol de alcanolamina, la presión parcial del CO₂ es una función cuadrática de la concentración total de alcanolamina. En la figura 7.2 se observa que la presión parcial de CO₂, contrariamente a lo esperado según la ecuación (7.2), sí es función de la concentración de alcanolamina sobre todo a cargas de CO₂ mayores de 0.2 donde las curvas de equilibrio de alta y baja concentración de alcanolamina se separan repentinamente.

Debido a que la MDEA no puede formar carbamato, el comportamiento del ELV de las soluciones de CO₂-MDEA-agua es significativamente diferente al comportamiento de las soluciones CO₂-DEA-agua. No obstante, cualitativamente, es muy parecido al comportamiento del ELV de las soluciones de H₂S-alcanolamina-agua. Esto se observa comparando las figuras (7.1), (7.3) y (7.4). Sin embargo, a diferencia de los sistemas H₂S-alcanolamina-agua, en las mezclas CO₂-MDEA-agua la segunda disociación del ácido débil no puede despreciarse. La concentración del ion CO₃⁼ en la fase líquida es significativa en relación a la concentración del ion bicarbonato (HCO₃⁻). Por consiguiente, no es posible aplicar el análisis termodinámico simplificado utilizado en los sistemas H₂S-DEA-agua a los sistemas CO₂-MDEA-agua.

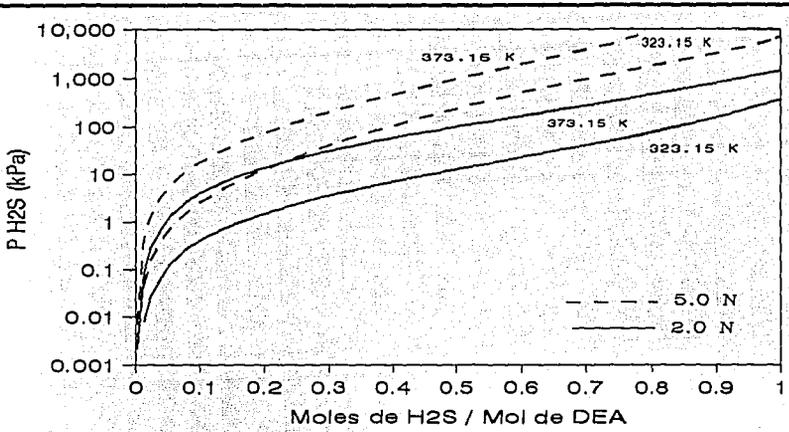


Figura 7.1 Predicción de la presión parcial del H₂S en soluciones acuosas 2.0 N y 5.0 N de DEA a 323.15 K y 373.15 K

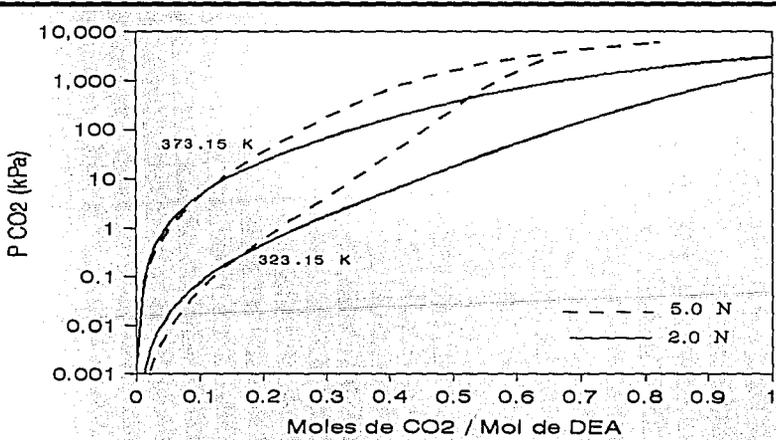


Figura 7.2 Predicción de la presión parcial del CO₂ en soluciones acuosas 2.0 N y 5.0 N de DEA a 323.15 K y 373.15 K

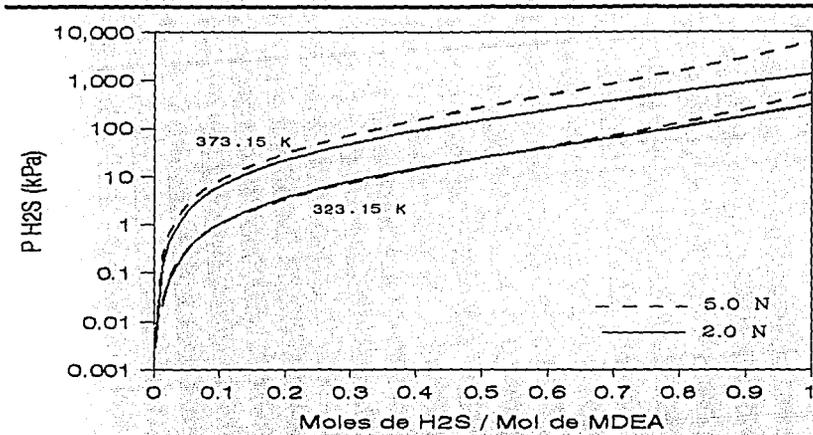


Figura 7.3 Predicción de la presión parcial del H₂S en soluciones acuosas 2.0 N y 5.0 N de MDEA a 323.15 K y 373.15 K

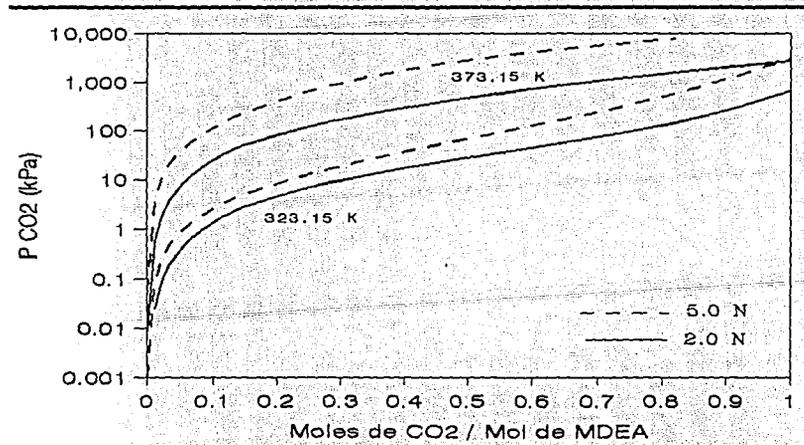


Figura 7.4 Predicción de la presión parcial del CO₂ en soluciones acuosas 2.0 N y 5.0 N de MDEA a 323.15 K y 373.15 K

7.2 Análisis de la Composición de la Fase Líquida con el Modelo NRTL-Electrolitos

La aplicación de la ecuación NRTL-Electrolitos para estimar los coeficientes de actividad en los sistemas alcanolamina-H₂S-CO₂-H₂O permite emplear con confianza el modelo de equilibrio al análisis de la composición de la fase líquida a través de las ecuaciones de equilibrio químico.

Las figuras 7.5 a 7.9 muestran la composición de la fase líquida de los sistemas ternarios H₂S-DEA-H₂O, CO₂-DEA-H₂O y CO₂-MDEA-H₂O a 323.15 K y 373.15 K. En estas figuras, las fracciones molares de equilibrio de todas las especies, excepto el agua, se grafican en función de la carga del gas ácido y su objetivo es ilustrar las tendencias de la concentración de varias especies iónicas y moleculares presentes en el equilibrio como función de la temperatura y la carga de gas.

La figura 7.5 corresponde al sistema DEA-H₂S-H₂O a 323.15 K. La concentración de la DEA es 2.0 N. Se observa en la figura que las únicas especies iónicas presentes en esta solución a niveles de concentraciones apreciables son la alcanolamina protonada, DEAH⁺ y el bisulfito, HS⁻. El valor de la constante de equilibrio correspondiente a la disociación del HS⁻ a S⁼ es despreciable con respecto a la constante de disociación del H₂S a HS⁻ de tal manera que prácticamente no se forma el ion S⁼. Sólo para cargas de H₂S muy próximas a cero, la concentración del ion hidroxilo, OH⁻, será significativa en relación a la concentración de HS⁻. Debido a que el H₂S es un ácido débil, la concentración del ion hidronio, H₃O⁺, será despreciable para cualquier valor de la carga de gas ácido. De esta figura también se deduce que la conservación de masa requiere que las concentraciones de DEAH⁺ y HS⁻ se mantengan prácticamente iguales para diferentes valores de carga del gas ácido.

La figura 7.5 muestra que a 323.15 K la concentración de la forma molecular del H₂S en la fase líquida es apreciable cuando los valores de la carga de gas son cercanos a la unidad. Sin embargo, la misma concentración de H₂S se presenta en cargas mucho menores a 373.15 K. La diferencia en la forma de las curvas de concentración de H₂S a 323.15 K y 373.15 K es el fenómeno que permite utilizar las soluciones acuosas de alcanolaminas en procesos de absorción/agotamiento para endulzar gas amargo. A bajas temperaturas, el equilibrio químico favorece la conversión del H₂S a bisulfito. En consecuencia, para cargas bajas y moderadas, la concentración de H₂S de la fase líquida en el equilibrio es baja y la dirección de la transferencia de masa resultante lleva a la absorción del H₂S del gas amargo. A altas temperaturas, el equilibrio químico favorece la forma molecular del H₂S en lugar del bisulfito. Por lo que, la concentración del H₂S molecular de la fase líquida en el equilibrio se incrementa con la temperatura, revirtiendo la dirección de la transferencia de masa lo que resulta en la desorción del H₂S de la alcanolamina rica en H₂S.

En las figuras 7.6 y 7.7 se gráfica la composición de la fase líquida en el equilibrio de la solución de CO₂ en la mezcla acuosa 2.0 N de DEA a 323.15 K y 373.15 K,

respectivamente. Cuando la carga y la temperatura son bajas, el CO_2 se convierte principalmente a carbamato, DEACOO^- , y muy poco a bicarbonato, HCO_3^- . A medida que la carga se incrementa, el bicarbonato comienza a formarse por hidrólisis y disociación del CO_2 absorbido o por la reversión del carbamato a bicarbonato; sin embargo, es poco el $\text{CO}_3^{=}$ que se forma en la solución. Para la DEA, la máxima concentración de carbamato se alcanza aproximadamente en cargas de CO_2 de 0.5 moles/mol de alcanolamina. Para valores de carga superiores a 0.5, la concentración del carbamato disminuye a medida que éste se descompone y forma más bicarbonato. El comportamiento de las curvas de concentración de la fase líquida de las soluciones de CO_2 -DEA-agua a 373.15 K es diferente. A esta temperatura y en la región de cargas bajas a moderadas, el análisis de la composición de la fase líquida con este modelo indica que una gran cantidad del CO_2 presente en la solución acuosa de DEA, existe en forma de bicarbonato. Esto sugiere que el carbamato de la DEA no es estable a altas temperaturas.

En la figura 7.8 aparece la composición de la fase líquida de la mezcla CO_2 -DEA-agua a 323.15 K y una concentración de DEA 5.0 N; el propósito de esta figura es hacer una comparación con la figura 7.6 y mostrar porque cuando se incrementa la concentración de alcanolamina la presión parcial del gas ácido aumenta notablemente como se mostró en la figura 7.2. Al aumentar la concentración de amina, de 2.0 N a 5.0 N, la formación de carbamato, de acuerdo a la reacción (2h) se ve doblemente favorecida cuando la carga de CO_2 es menor a 0.5, esto provoca un mayor consumo de HCO_3^- lo que inhibe la formación de $\text{CO}_3^{=}$ al punto de que su perfil de concentración ya no es apreciable pero, cuando la carga es mayor de 0.5 la disociación del carbamato domina a su formación y todo el carbamato formado empuja la reacción (2 h) hacia la derecha y se comienza a formar una cantidad importante de HCO_3^- que a su vez contrarresta la disociación del CO_2 , de acuerdo a la reacción (2d) provocando un aumento en la fracción molar de la forma molecular del CO_2 en la fase líquida incrementándose así la presión parcial del CO_2 en la fase vapor lo que a su vez conduce a un disminución en la velocidad de la absorción del CO_2 . Por otra parte, si se comparan las escalas de fracción molar de las figuras 7.6 y 7.8 se puede observar que un incremento en la normalidad de la alcanolamina por ejemplo, de 2.0 N a 5.0 N, provoca un cambio de mayores proporciones en el número de moles de las especies en la mezcla, en este caso la fracción molar de la DEA cuando la carga es de cero aumenta de 0.049 a 0.245, la del agua disminuye de 0.951 a 0.755 de esta forma las propiedades que dependen de la fracción molar como los coeficientes de actividad y fugacidad, y el potencial químico se modifican lo que lleva a cambios importantes en el avance de todas las reacciones al equilibrio y en las moles finales de los productos así en este caso por ejemplo, la fracción molar máxima de DEACOO^- aumenta de 0.011 a 0.950 (aprox. 9 veces) y la fracción molar máxima de CO_2 va de 0.006 hasta 0.065 (aprox. 11 veces). De lo anterior, se concluye que un aumento en la concentración de alcanolamina con el objeto de aumentar la capacidad de absorción de un sistema puede no dar los resultados esperados debido a la compleja relación entre los fenómenos que intervienen en los equilibrios químico y físico, por tanto es necesario contar con un modelo que explique y cuantifique estos fenómenos y sus relaciones

para poder evaluar el efecto real que tiene cualquier modificación en las variables del proceso de absorción de gases ácidos en mezclas acuosas de alcanolamias.

Finalmente, la figura 7.9 muestra la composición de la fase líquida de la solución acuosa carbonatada 5.0 N de MDEA a 323.15 K. Debido a que la MDEA no forma carbamato estable, el CO_2 reacciona para formar solamente bicarbonato o carbonato. Así, como se menciono anteriormente, podría esperarse que el comportamiento de esta mezcla fuera muy parecido al del sistema H_2S -MDEA- H_2O . Sin embargo, a diferencia de lo que sucede con el H_2S , la constante de la segunda disociación del CO_2 (reacción 2e) no es despreciable si se compara a la primera constante de disociación (reacción 2d). En consecuencia, la concentración de bicarbonato no es igual a la concentración de MDEA protonada.

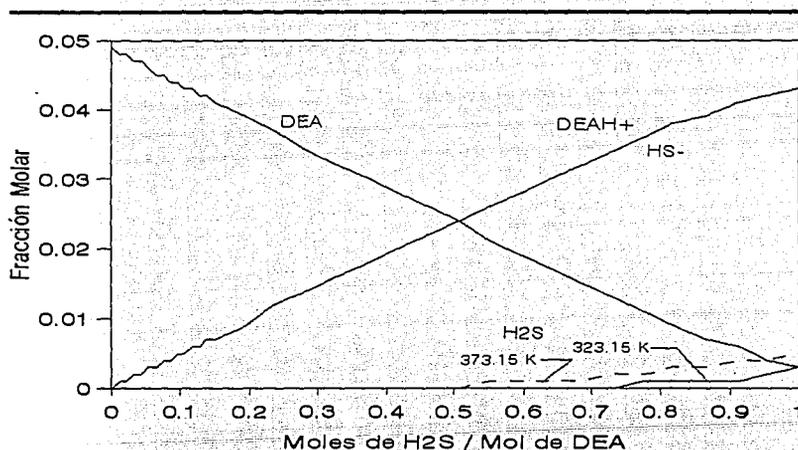


Figura 7.5 Composición de la fase líquida en el equilibrio de la solución acuosa 2.0 N de DEA con H_2S a 323.15 K

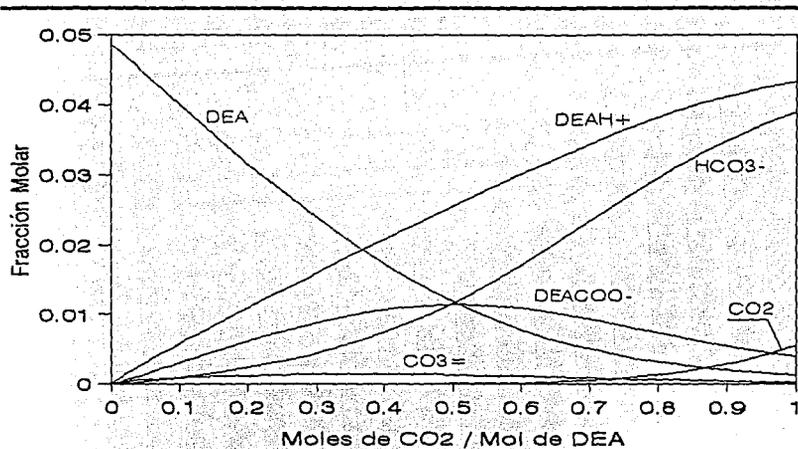


Figura 7.6 Composición de la fase líquida en el equilibrio de la solución acuosa 2.0 N de DEA con CO₂ a 323.15 K

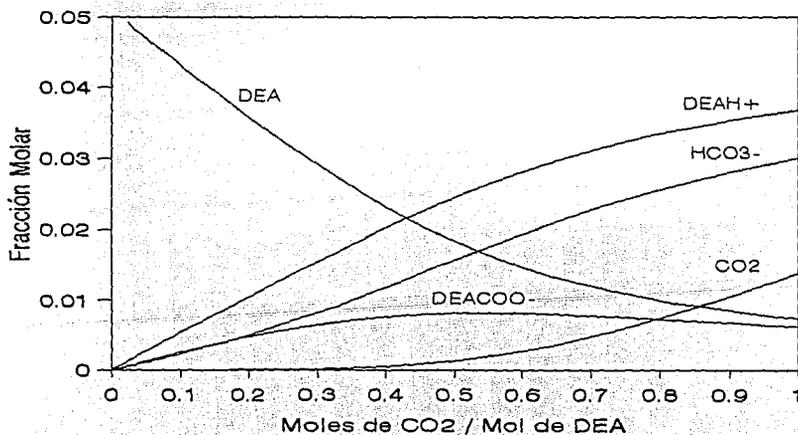


Figura 7.7 Composición de la fase líquida en el equilibrio de la solución acuosa 2.0 N de DEA con CO₂ a 373.15 K

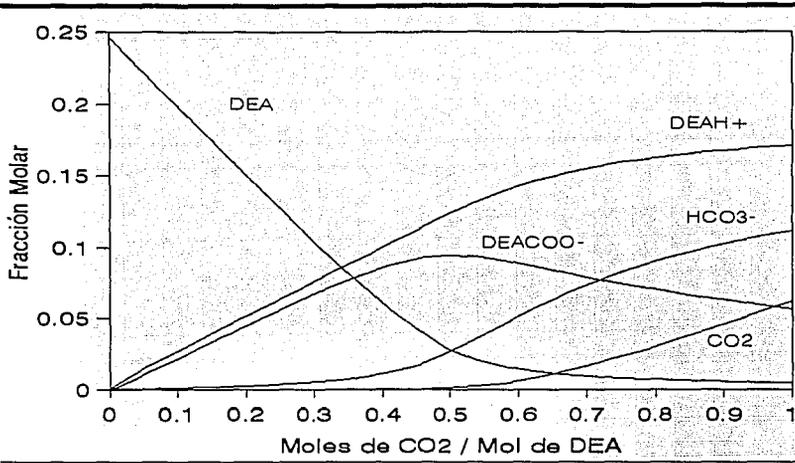


Figura 7.8 Composición de la fase líquida en el equilibrio de la solución acuosa 5.0 N de DEA con CO2 a 323.15 K

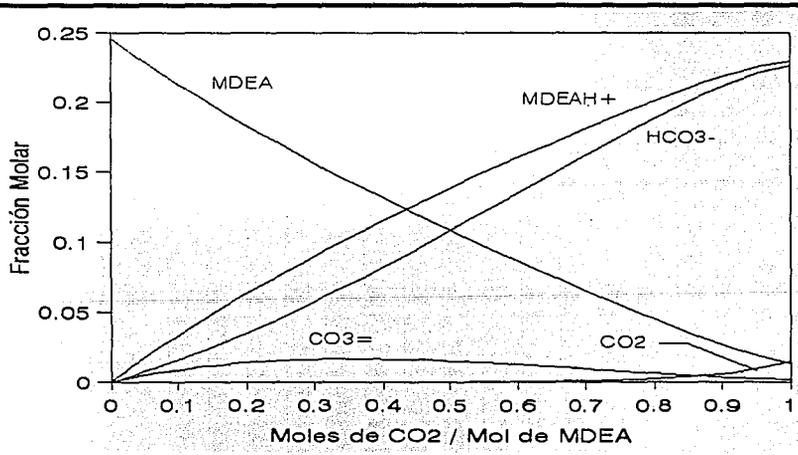


Figura 7.9 Composición de la fase líquida en el equilibrio de la solución acuosa 5.0 N de MDEA con CO2 a 323.15 K

7.3 Análisis Comparativo de las Curvas de Presión Parcial de Gas Ácido de las Soluciones Acuosas de MEA, DEA, MDEA y DGA

Las figuras 7.10 y 7.11 muestran las curvas de presión parcial de CO_2 y H_2S , respectivamente, para las mezclas ternarias gas ácido-alcanolamina-agua a 323.15 K y concentración de alcanolamina 2.0 N. En la figura 7.10 se puede ver que para estas condiciones de temperatura y concentración, la conveniencia de utilizar una alcanolamina en vez de otra a fin de lograr la menor presión parcial de CO_2 cambia según la carga del gas ácido. En el intervalo de 0 a 0.4 moles de CO_2 /mol de alcanolamina, la mezcla con menor presión parcial de gas ácido en el equilibrio y por lo tanto la de mayor capacidad de absorción es la de MEA, seguida de cerca por la DGA y con menor capacidad las mezclas de DEA y MDEA. En el intervalo de 0.4 a 0.75, la mezcla de DGA tiene la menor presión parcial de CO_2 . Por otra parte, es de esperar que debido a que la MDEA no reacciona directamente con el CO_2 para formar el carbamato, su capacidad para absorber este gas sea menor que la de las otras tres alcanolaminas. Sin embargo, cuando la carga es mayor de 0.6, la mezcla de MDEA presenta menor presión parcial de CO_2 que las mezclas de MEA y DEA cuyos valores de presión parcial de gas ácido se aproximan a partir de este valor de carga. Para cargas mayores a 0.75 la mezcla de MDEA resulta con una presión parcial menor, aún que la de la mezcla de DGA. Si se considera un valor típico de carga de 0.4 moles de CO_2 /mol de alcanolamina en la corriente que sale del fondo del absorbedor se puede ver que las mezclas acuosas de alcanolamina con mayor capacidad para absorber el CO_2 , a estas condiciones de temperatura y concentración de alcanolamina, son las de DGA y la MEA seguidas por la mezcla de DEA y la de MDEA que presenta la mayor presión parcial de gas ácido.

En las mezclas acuosas de alcanolaminas y H_2S , en las que no existe reacción directa entre el gas ácido y la alcanolamina, el comportamiento de las curvas de presión parcial es menos complejo que en el caso de las curvas de presión parcial de las mezclas acuosas de alcanolaminas con CO_2 . En la figura 7.11 se aprecia que a lo largo de todo el intervalo de carga estudiado, de 0 hasta 1 moles de H_2S /mol de alcanolamina, las mezclas de MEA y DGA tienen prácticamente la misma presión parcial de H_2S en el equilibrio siendo a su vez la de menor valor, por arriba de estas curvas están la curva de presión parcial de gas ácido de la mezcla de DEA y por encima de ésta, la curva de MDEA. Se puede decir que en términos de la capacidad de absorción de gas ácido medida en función de la menor presión parcial del gas en el equilibrio, la mejor opción es la mezcla de DGA o la mezcla de MEA, en segundo lugar, la mezcla de DEA y en tercero la mezcla de MDEA.

En el apéndice A se puede encontrar la representación gráfica del equilibrio de los sistemas cuaternarios alcanolamina- CO_2 - H_2S -agua para las cuatro alcanolaminas de interés en este trabajo, MEA, DEA, MDEA y DGA, a dos temperaturas diferentes, 323.15 K y 373.15 K.

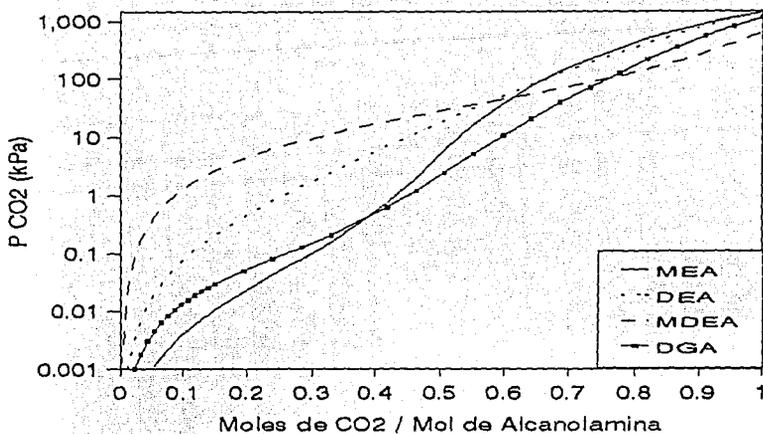


Figura 7.10 Presion parcial de CO2 en las soluciones acuosas 2.0 N de MEA, DEA, MDEA y DGA a 323.15 K

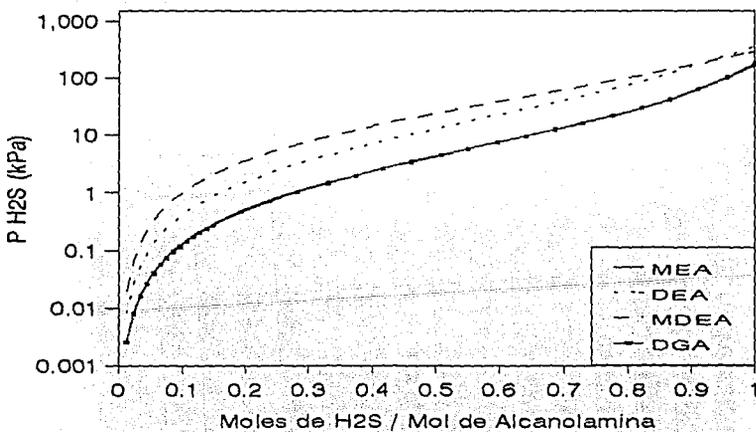


Figura 7.11 Presion parcial de H2S en las soluciones acuosas 2.0 N de MEA, DEA, MDEA y DGA a 323.15 K

Conclusiones y Recomendaciones

El modelo termodinámico desarrollado en este trabajo representa razonablemente los datos experimentales de solubilidad de los gases ácidos en las mezclas acuosas de MEA, DEA, MDEA y DGA. Por consiguiente, en forma independiente de los modelos basados en las velocidades finitas de reacción química y de transferencia de masa y calor, el modelo desarrollado puede utilizarse en los cálculos de diseño y simulación de sistemas de absorción/agotamiento de etapas de equilibrio.

La capacidad predictiva del modelo termodinámico permite comparar el comportamiento del ELV de las diferentes soluciones acuosas de alcanolaminas y gases ácidos, además de que facilita la comprensión de dicho comportamiento; *i.e.*, la capacidad de una alcanolamina para reaccionar directamente con el CO_2 y formar un carbamato estable, determina su habilidad para absorber este gas. El hecho de que la mezcla de MEA, según el modelo, presente la menor presión parcial de CO_2 en el equilibrio en el intervalo de carga de CO_2 de 0 a 0.4, seguida, en orden ascendente, por la mezcla de DGA y por la mezcla de DEA, indica que la MEA forma el carbamato más estable. La DGA forma un carbamato moderadamente estable y la DEA forma el carbamato menos estable, lo cual es congruente con los valores de la constante de equilibrio de la reacción de disociación del carbamato presentados en la tabla 6.3, en donde a menor valor de la constante de equilibrio, mayor estabilidad del carbamato. Lo anterior también explica el hecho de que para cargas mayores a 0.4, cuando la reacción dominante es la descomposición del carbamato a bicarbonato, la presión parcial de CO_2 en la mezcla de MEA aumente por encima del valor que presenta en la mezcla de DGA y en la mezcla de DEA ya que en la mezcla de MEA se formó una cantidad mayor de carbamato que en las otras dos. Por otra parte, en lo que respecta a las mezclas acuosas de alcanolaminas y H_2S el modelo predice un comportamiento menos complejo de la presión parcial respecto a la concentración del gas ácido. Según el modelo, las diferencias de presión parcial de H_2S entre las diferentes soluciones acuosas de alcanolaminas son pequeñas y aproximadamente constantes en casi todo el intervalo de carga estudiado, debido a que ninguna de las cuatro alcanolaminas consideradas reacciona directamente con este gas. Aunque estas diferencias son pequeñas, las soluciones acuosas de MEA y DGA presentan mayor capacidad de absorción de gas ácido al equilibrio que las soluciones de DEA y MDEA.

Aunque ésta no es la primera vez que la ecuación NRTL-Electrolitos es utilizada junto con un algoritmo de minimización de la energía de Gibbs para modelar la fase líquida de las mezclas acuosas de alcanolaminas y gases ácidos, antes de la realización de este trabajo, no se contaba en el Instituto Mexicano del Petróleo con un sistema riguroso para la estimación del ELV de esta clase de mezclas. Así, la principal ventaja de disponer de un sistema de cálculo como éste, es la de contar con una herramienta para evaluar el comportamiento de la solubilidad de los gases ácidos en mezclas acuosas de nuevas alcanolaminas o en mezclas acuosas con más de una alcanolamina. En los últimos años se han propuesto nuevos disolventes (o mezclas de disolventes) para el tratamiento de gases amargos como son, por

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

ejemplo, las aminas con estructuras moleculares especiales que permiten la absorción selectiva del H_2S y las mezclas de alcanolaminas, MDEA+DEA y MDEA+MEA, las cuales favorecen en gran medida la absorción del H_2S . El esfuerzo requerido para caracterizar estas nuevas mezclas es muy grande; sin embargo, un modelo riguroso y termodinámicamente consistente junto con un adecuado diseño de experimentos, puede reducir de manera importante el esfuerzo necesario para caracterizar el comportamiento del ELV de las soluciones de gases ácidos. Así, con un número mínimo de mediciones experimentales del ELV a temperaturas y presiones estratégicamente seleccionadas, es posible estimar los parámetros requeridos por este modelo permitiendo la extrapolación e interpolación confiable (dentro la capacidad del modelo termodinámico utilizado) del ELV.

El estudio del comportamiento del ELV de las mezclas acuosas del alcanolaminas y gases ácidos mediante un modelo como el presentado en este trabajo, permite establecer criterios para comparar las ventajas que ofrecen diferentes mezclas de alcanolaminas y poder inferir, en base a la capacidad de absorción, la energía necesaria para la regeneración, el costo, la volatilidad, la corrosividad y los intervalos de carga de gas ácido, cuál es la mezcla más adecuada para una situación determinada.

Dada la compleja relación entre los equilibrios químico y físico del proceso de absorción de gases ácidos en mezclas acuosas de alcanolaminas, se hace necesario contar con un modelo que explique y cuantifique estos fenómenos y sus relaciones para poder evaluar el efecto real que pueda tener cualquier modificación en las variables del proceso.

Aunque este modelo representa adecuadamente las desviaciones del comportamiento ideal de la fase líquida gracias a que la ecuación NRTL-Electrolitos es válida en los valores de la fuerza iónica que se presentan en la práctica industrial, sería recomendable comparar la eficiencia computacional y el cálculo de la composición en el equilibrio de la fase líquida de este modelo contra otros modelos rigurosos tales como UNIQUAC y otros que emplean aproximaciones termodinámicas menos rigurosas.

En los modelos basados en las velocidades finitas de reacción y transferencia de masa y calor, el equilibrio físico-químico juega un papel importante, ya que comúnmente se supone la existencia de equilibrio físico en la interfase gas-líquido y el resto de la fase líquida se supone en equilibrio químico. Estas suposiciones definen las condiciones de frontera necesarias para resolver las ecuaciones diferenciales que describen la transferencia de masa con reacción química. Por consiguiente, se recomienda la aplicación del modelo termodinámico descrito en este trabajo al modelamiento del equilibrio físico-químico dentro de algún modelo basado en las velocidades de transferencia de masa y calor.

BIBLIOGRAFÍA

- Astarita, G.; Savage, D. W.; Bisio, A., (1983). *Gas Treating with Chemical Solvents*, John Wiley and Sons, New York.
- Atwood, K.; Arnold, M. R.; Kindrick, R. C., (1957). "Equilibria For The System, Ethanolamines - Hydrogen Sulfide - Water," *Ind. Eng. Chem.*, 49, 9, 1439.
- Austgen, D. M., (1989). "A model of vapor-liquid equilibria for acid gas-alkanolamina-water systems". *Ph.D. Dissertation*, Texas University. Austin TX.
- Austgen, D. M.; Rochelle, G. T.; Peng X.; Chen. C. C., (1989). "Model of Vapor-Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas-Alkanolamine Systems Using th Electrolyte-NRTL Equation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 1060.
- Bazua E., (1990). *Notas de Termodinamica -Equilibrio de Fases*, Fac. de Química, UNAM, México.
- Bhairi, A. M., (1984). "Experimental Equilibrium Between Acid Gases and Ethanolamine Solutions". *PhD Dissertation*, Oklahoma State University, OK.
- Boyd, G.; Brown, L. P.; Farmer, C. H.; Buthod P.; Manning, F. S. (1976). "Computation of Multicomponent, Multiphase Equilibrium," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 15, 372.
- Brelvi, S. W.; O'Connell, J. P., (1972). "Corresponding States Correlations for Liquid Compressibility and Partial Molal Volumens of Gases at Infinite Dilution in Liquids," *AIChE J.*, 18, 1239.
- Britt, H. I.; Lueke, R. H., (1973). "The Estimation of Parameters in Nonlinear, Implicit Models," *Technometrics*, 15, 2, 233.
- Bromley, L. A., (1973). "Approximate Individual Ion Values of β in Extended Debye-Huckel Theory for Uni-Univalent Aqueous Solutions at 298.15 K," *J. Chem. Thermo.*, 4, 669.
- Caplow, M., (1968). "Kinetics of Carbamate Formation and Breakdown," *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 6795.
- Chakravarty, T.; Phukan, U. K.; Weiland, R. H. (1985). "Reaction of Acid Gases with Mixtures of Amines," *Chem. Eng. Prog.*, 81, 32.

- Chang, H.; Posey, M.; Rochelle, G.T., (1993). "Thermodynamics of Alkanolamine-Water Solutions from Freezing Point Measurements". *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 2324.
- Cheluget, E. L.; Missen R. W.; Smith, W. R. (1987). "Computer Calculation of Ionic Equilibria Using Species- or Reaction-Related Thermodynamic Data," *J. Phys. Chem.* 91, 2428.
- Chen, C.C.; Britt, H.I.; Boston, J.F.; Evans, L. B. (1979). "Extension and Application of the Pitzer Equation for Vapor-Liquid Equilibrium of Aqueous Electrolyte Systems with Molecular Solutes", *AIChE J.*, 25, 5, 820.
- Chen, C. C. (1980). "Computer Simulation of Chemical Processes with Electrolytes". *Ph.D. Dissertation*, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA.
- Chen, C.C.; Britt, H.I.; Boston, J.F.; Evans, L. B. (1982). "Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolytes Systems, Part I: Single Solvent, Single Completely Dissociated Electrolyte Systems". *AIChE J.*, 28, 4, 588.
- Chen, C.C.; Evans, L. B., (1986). "Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems," *AIChE J.*, 32, 4, 444.
- Danckwerts, P. V.; McNeil, K. M., (1967). "The Absorption of Carbon Dioxide Into Aqueous Amine Solutions and The Effects of Catalysis," *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 45, T32.
- Danckwerts, P. V., (1970). *Gas - Liquid Reactions*, McGraw Hill, N. Y.
- Deshmukh, R. D.; Mather, A. E., (1981). "A Mathematical Model For Equilibrium Solubility of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in Aqueous Alkanolamine Solutions," *Chem. Eng. Sci.*, 36, 355.
- Dingman, J. C.; Jackson, J. L.; Moore, T. F.; Branson, J. A., (1983). "Equilibrium Data For The H₂S- CO₂ - Diglycolamine Agent - Water System," Presentado en la 62 *Convención Anual de la Gas Processors Association*, San Francisco, CA (Marzo 14-16).
- Edwards, T. J.; Newman, J.; Prausnitz, J. M., (1975). "Thermodynamics of Aqueous Solutions Containing Volatile Weak Electrolytes," *AIChE J.*, 21, 2, 248.
- Edwards, T. J.; Maurer, G.; Newman J.; Prausnitz, J. M., (1978). "Vapor-Liquid Equilibria in Multicomponent Aqueous Solutions of Volatile Weak Electrolytes," *AIChE J.*, 24, 6, 966.

- Elizondo, E. M., (1989). "Experimental Equilibrium and Modeling for the Absorption of Acid Gases in Diethanolamines Solutions at Low and High Partial Pressures," *Ph.D. Dissertation*, Oklahoma State University.
- Gautam R.; Seider, W. D., (1979a). "Computation of Phase and Chemical Equilibrium: Part I. Local and Constrained Minima in Gibbs Free Energy," *AIChE J.*, 25, 6, 991.
- Gautam R.; Seider, W. D., (1979a). "Computation of Phase and Chemical Equilibrium: Part III. Electrolytic Solutions," *AIChE J.*, 25, 6, 991.
- Glasscock, D. A., (1990) "Modelling and Experimental Study of Carbon Dioxide Absorption into Aqueous Alkanolamines". *Ph. D. dissertation*, The University of Texas at Austin, TX.
- Gomes M. A.; Papadopoulos, C. G., (1976). "The Vapor Pressure Behavior of Polar and Nonpolar Substances," *reporte, Chemical Engineering Dept.*, Northwestern University.
- Helgeson, H. C.; Kirkham, D. H. (1974). "Theoretical Prediction of the Thermodynamic Behavior of Aqueous Electrolytes at High Pressures and Temperatures: I. Summary of the Thermodynamic / Electrostatic Properties of the Solvent." *Am. J. Science*, 274, 1089.
- Ho, B.S.; Eguren, R.R., (1988). "Solubility of Acid Gases in Aqueous DEA and MDEA Solutions." Presentado en *AIChE Spring National Meeting*, New Orleans, LA, Marzo 6-10.
- Isaacs, E.E.; Otto, F.D.; Mather, A.E., (1980). "Solubility of Mixtures of H₂S and CO₂ in a Monoethanolamine Solution at Low Partial Pressures," *J. Chem. Eng. Data*, 25, 118.
- Jou, F. Y.; Otto, F.D.; Mather, A.E., (1982). "Solubility of Mixtures of H₂S and CO₂ in Aqueous Methyl-diethanolamine Solutions," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 21, 539.
- Jou, F-Y; Carroll, J. J.; Mather A. E.; Otto, F. D., (1993). "The Solubility of Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in a 35 wt% Aqueous Solution of Methyl-diethanolamine," *Can. J. Chem. Eng.*, 71, 264.
- Jou, F. Y.; Otto, F.D.; Mather, A.E., (1993). "Solubility of Mixtures of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in Aqueous *N*-Methyl-diethanolamine Solutions," *J. Chem. Eng. Data*, 38, 75.

- Katti, S. S.; Langfitt, B. D., (1986). "Development of a Simulator for Commercial Absorbers used for Selective Chemical Absorption Based on Mass Transfer Rate Approach," *Paper, presented at 65th Annual Convention, Gas Processors Association*, San Antonio, TX (March 10-12).
- Katti, S. S.; Wolcott, R. A., (1987). "Fundamental Aspects of Gas Treating with Formulated Amine Mixtures," *Presented at the AIChE National Meeting*, Minneapolis, MN.
- Keenan J.; Keyes F. G., (1950). *Thermodynamics Properties of Steam*, John Wiley & Sons.
- Kennard, M.L.; Meisen, A., (1984). "Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Diethanolamine Solutions at Elevated Temperatures and Pressures," *J. Chem. Eng. Data*, 29, 309.
- Kent, R.L.; Eisenberg, B., (1976). "Better Data for Amine Treating", *Hydrocarbon Process.*, 55, 2, 87.
- Klyamer, S. D.; Kolesnikova, T. L., (1972). "General Mathematical Description of Experimental Data for the Thermodynamic Equilibrium in Carbon Dioxide-Monoethanolamine (Diethanolamine)-Water Systems," *Russian J. Phys. Chem.*, 46, 4, 620.
- Kohl A. L.; Riesenfeld, F. C., (1985). *Gas Purification, 4th ed.* Gulf Publishing Co., Houston, TX.
- Lal, D.; Otto, F.D.; Mather, A.E., (1985). "The Solubility of H₂S and CO₂ in a Diethanolamine Solution at Low Partial Pressures," *Can J. Chem. Eng.*, 63, 681.
- Lawson J.D.; Garst, A.W., (1976). "Gas Sweetening Data: Equilibrium Solubility of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in Aqueous Monoethanolamine and Aqueous Diethanolamine Solutions," *J. Chem. Eng. Data*, 21, 1, 20.
- Lee, J.I.; Otto, F.D.; Mather, A.E., (1972). "Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Diethanolamine Solutions at High Pressures," *J. Chem. Eng. Data*, 17, 4, 465.
- Lee, J.I.; Otto, F.D.; Mather, A.E., (1973a). "Solubility of Hydrogen Sulfide in Aqueous Diethanolamine Solutions at High Pressures," *J. Chem. Eng. Data*, 18, 1, 71.
- Lee, J.I.; Otto, F.D.; Mather, A.E., (1973b). "Partial Pressures of Hydrogen Sulfide over Aqueous Diethanolamine Solutions," *J. Chem. Eng. Data*, 18, 4, 420.

- Lee, J.I.; Otto, F.D.; Mather, A.E., (1974a). "The Solubility of Mixtures of Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in Aqueous Diethanolamine Solutions," *Can. J. Chem. Eng.*, 52, 125.
- Lee, J.I.; Otto, F.D.; Mather, A.E., (1974b). "The Solubility of H₂S and CO₂ in Aqueous Monoethanolamine Solutions," *Can. J. Chem. Eng.*, 52, 803.
- Lee, J.I.; Otto, F.D.; Mather, A.E., (1976a). "Equilibrium Between Carbon Dioxide and Aqueous Monoethanolamine Solutions," *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 26, 541.
- Lee, J.I.; Otto, F.D.; Mather, A.E., (1976b). "Equilibrium in Hydrogen Sulfide - Monoethanolamine - Water System," *J. Chem. Eng. Data*, 21, 2, 207.
- Lewis, G. N.; Randall, M., (1961). *Thermodynamics*, (revised by K. S. Pitzer y L. Brewer), McGraw-Hill, N. Y.
- Li, M.-H.; Shen, K-P. (1992). "Densities and Solubilities of Solutions of Carbon Dioxide in Water + Monoethanolamine + N-Methyldiethanolamine," *J. Chem. Eng. Data*, 37, 288.
- Mather, A. E., (1986). "Phase Equilibria and Chemical Reaction," *Fluid Phase Equilibria*, 30, 83.
- Maddox, R.N., (1985). *Gas Conditioning and Processing Volume 4. Gas and Liquid Sweetening*. Campbell Petroleum Series.
- Martin, J.L.; Otto, F.D.; Mather, A.E. (1978). "Solubility of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in a Diglycolamine Solution," *J. Chem. Eng. Data*, 23, 163.
- Mock, B.; Evans L. B.; Chen, C.C., (1986). "Thermodynamic Representation of Phase Equilibria of Mixed Solvent Electrolyte Systems", *AIChE J.*, 32, 10, 1655.
- Muhlbauer, H.G.; Monaghan, P.R., (1957). "Sweetening Natural Gas With Ethanolamine Solutions," *Oil Gas J.*, 55, 17, 139.
- Myers A. K.; Myres, A. L., (1986). "Numerical Solution of Chemical Equilibria with Simultaneous Reactions," *J. Chem. Phys.* 84, 5787.
- Nasir, P.; Mather, A. E., (1977). "The Measurement and Prediction of the Solubility of Gases in Monoethanolamine Solutions at Low Partial Pressures," *Can. J. Chem. Eng.* 55, 715.

- Nath, A.; Bender. (1983). "Isothermal Vapor-Liquid Equilibria of Binary and Ternary Mixtures Containing Alcohol, Alkanolamine, and Water with a New Static Device," *J. Chem. Eng. Data*, 28, 370.
- Nelder, J.A.; Mead, R., (1965). "A Simplex Method for Function Minimization", *The Computer Journal*, 7, 308.
- Prusnitz, J. M.; Anderson, T. F.; Grens, E. A.; Eckert, C. A.; Hsieh, R.; O'Connell, J. P. (1980). *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria and Liquid-Liquid Equilibria*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N. J.
- Prusnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; de Azevedo, E. G., (1986). *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N. J.
- Rackett, H.G., (1970). "Equation of State for Saturate Liquids," *J. Chem. Eng. Data*, 15, 4, 514.
- Reid, R.C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B.E., (1987). *The Properties of Gases & Liquids*. McGraw Hill, N. Y.
- Renon, H.; Prausnitz, J.M., (1968). "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures," *AIChE J.*, 14, 1, 135.
- Robinson, R. A.; Stokes, R. H., (1970). *Electrolyte Solutions, 2nd ed.*, Butterworth and Co. London.
- Sanderson, R. V.; Chien, H. Y., (1973). "Simultaneous Chemical and Phase Equilibrium Calculation," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 12, 81.
- Shen, K.-P; Li, M.-H., (1992). "Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Monoethanolamine with Methyl-diethanolamine," *J. Chem. Eng. Data*, 37, 96.
- Sivasubramanian, M. S.; Sardar, H.; Weiland, R. H., (1985). "Simulation of Fully-Integrated Amine Units For Acid Gas Removal," Presentado en el *AIChE National Meeting*, documento No. 87e, Houston, TX (March 24-28).
- Spencer, C.F.; Danner, R.P., (1976). "Improved Equation for Prediction of Saturated Liquid Density", *J.Chem. Eng. Data*, 17, 2, 236.
- Smith, W. R., (1980). "The Computation of Chemical Equilibria in Complex Systems," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 19, 1.

- Smith, W. R.; Missen, R. W., (1982). *Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms*, John Wiley & Sons, N. Y.
- Smith, W.R.; Missen, R.W., (1988). "Strategies for Solving The Chemical Equilibrium Problem and an Efficient Microcomputer-Based Algorithm", *Can. J. Chem. Eng.* 66, 591.
- Stryjec, R; Vera, J.H., (1986). "PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures", *Can. J. Chem. Eng.* 64, 323.
- Touhara, H.; Okazaki, S.; Okino, F.; Tanaka, H.; Ikari, K.; Nakazishi, K., (1982). "Thermodynamic Properties of Aqueous Mixtures of Hydrophilic Compounds 2. Aminoethanol and its Methyl Derivatives," *J. Chem. Thermodyn.*, 14, 145.
- Walas, S. M., (1985). *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth and Co., London .
- Weiland, R.H.; Chakravarty, T.; Mather, A.E., (1993). "Solubility of Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in Aqueous Alkanolamines," *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 1419.
- White, W.B.; Johnson, S.M.; Dantzging, G.B., (1958). "Chemical Equilibrium in Complex Mixtures," *J. Chem. Phys.*, 28, 751.
- Xu, S.; Qing S.; Zhen, Z.; Zhang, C.; Carroll, J.J., (1991). "Vapor Pressure Measurements of Aqueous *N*-Methyldiethanolamine Solutions," *Fluid Phase Equilibria*, 67, 197.

Apéndice

Sistemas Cuaternarios H₂S-CO₂-Alcanolamina-Agua.

Las figuras A.1 a A.16 representan las presiones parciales del H₂S y del CO₂ en las mezclas acuosas de MEA, DEA, MDEA y DGA a las temperaturas de 323.15 K y 373.15 K en función del cociente de moles de gas ácido entre las moles de amina en la fase líquida. Estas gráficas fueron generadas a partir del modelo NRTL-Electrolitos para los cuatro sistemas cuaternarios. La concentración de la amina se fijó en 2.0 N (aproximadamente 20% peso) por ser una concentración representativa de la empleada en los procesos industriales. Las temperaturas corresponden, en promedio, a las temperaturas en el fondo de la torre de absorción y en el fondo del regenerador.

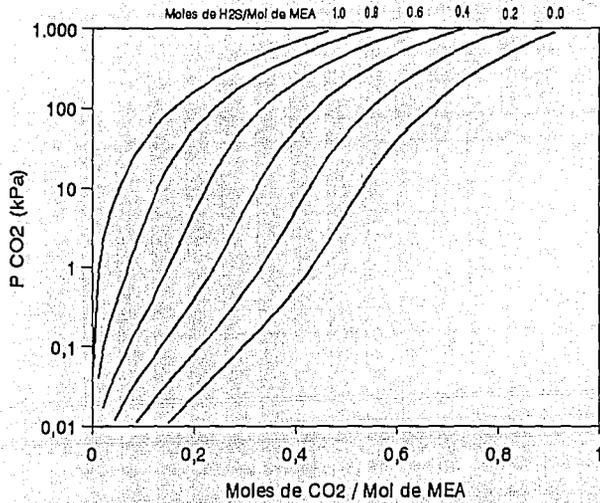


Figura A.1 Solubilidad mutua de CO₂ y H₂S en solución acuosa 2.0N de MEA a 323.15 K.

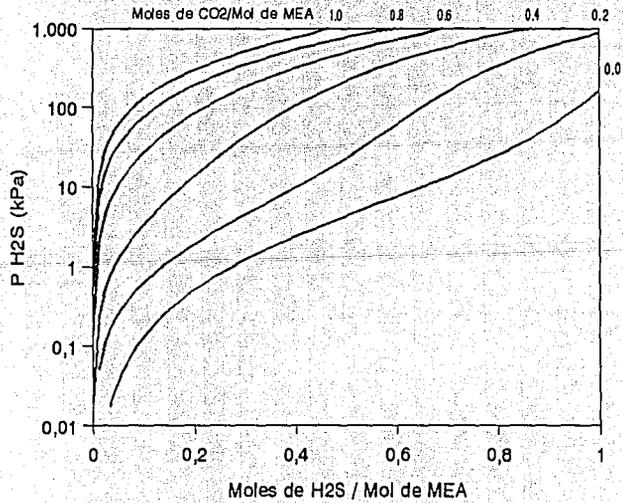


Figura A.2 Solubilidad mutua de H₂S y CO₂ en solución acuosa 2.0N de MEA a 323.15 K.

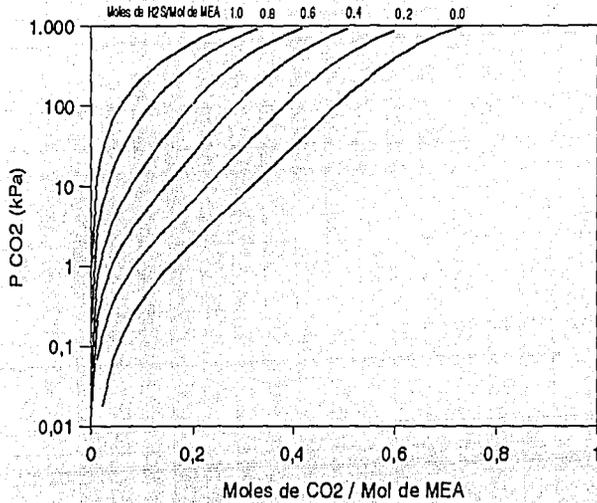


Figura A.3 Solubilidad mutua de CO₂ y H₂S en solución acuosa 2.0 N de MEA a 373.15 K.

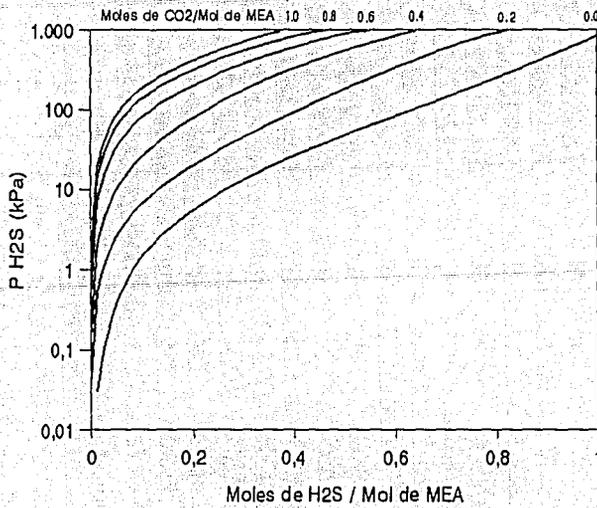


Figura A.4 Solubilidad mutua de H₂S y CO₂ en solución acuosa 2.0 N de MEA a 373.15 K.

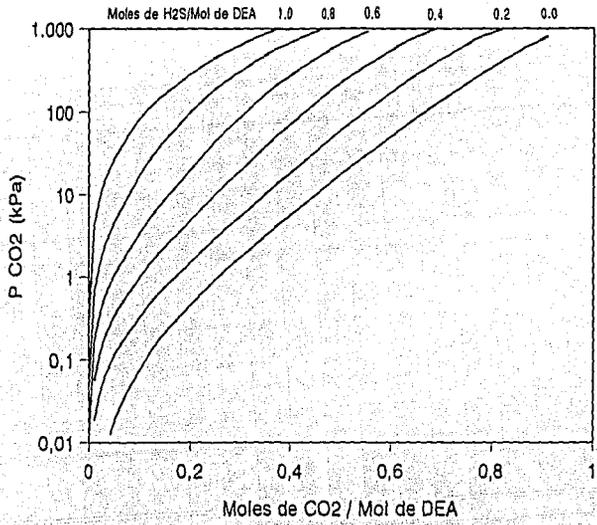


Figura A.5 Solubilidad mutua de CO₂ y H₂S en solución acuosa 2.0 N de DEA a 323.15 K.

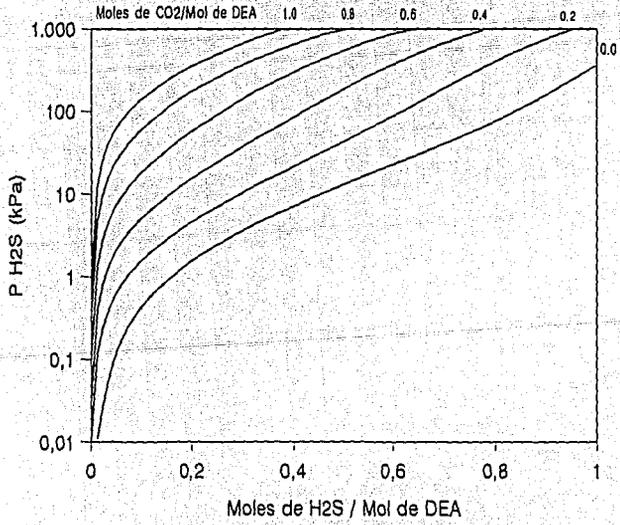


Figura A.6 Solubilidad mutua de H₂S y CO₂ en solución acuosa 2.0 N de DEA a 323.15 K.

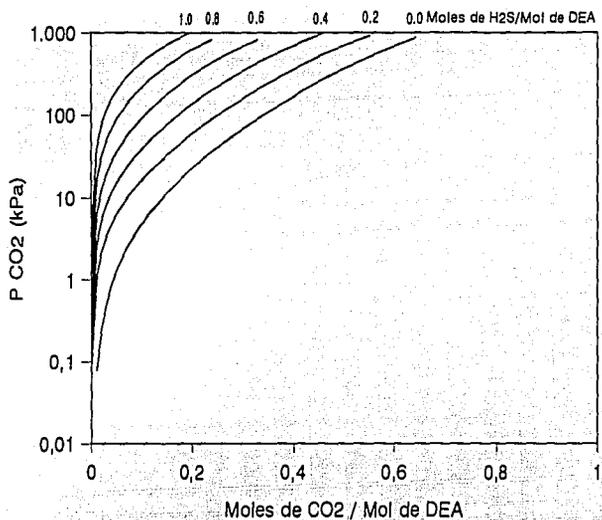


Figura A.7 Solubilidad mutua de CO₂ y H₂S en solución acuosa 2.0 N de DEA a 373.15 K.

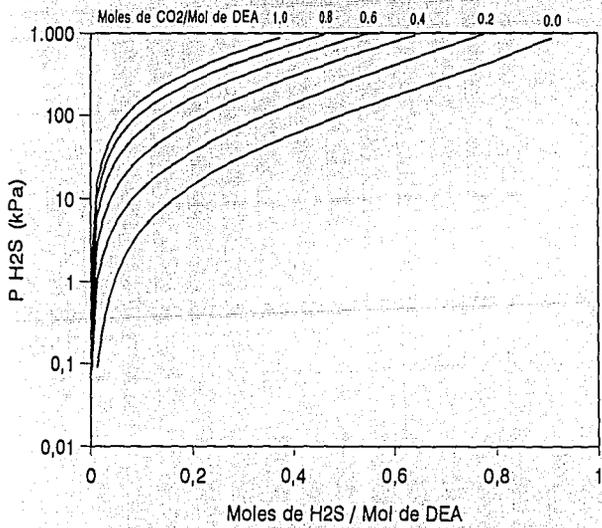


Figura A.8 Solubilidad mutua de H₂S y CO₂ en solución acuosa 2.0 N de DEA a 373.15 K.

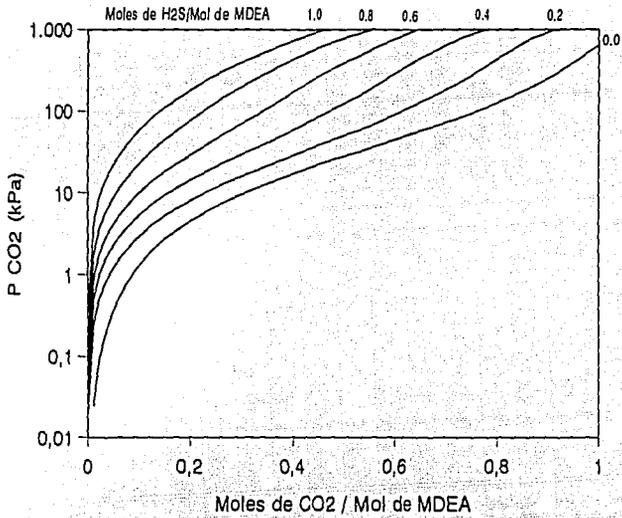


Figura A.9 Solubilidad mutua de CO₂ y H₂S en solución acuosa 2.0 N de MDEA a 323.15 K.

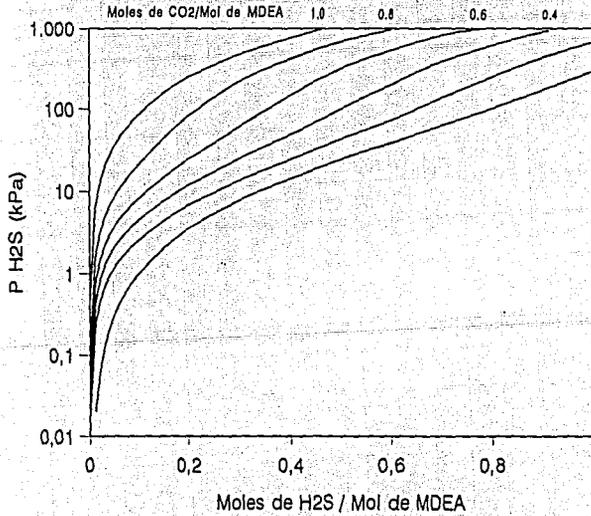


Figura A.10 Solubilidad mutua de H₂S y CO₂ en solución acuosa 2.0 N de MDEA a 323.15 K.

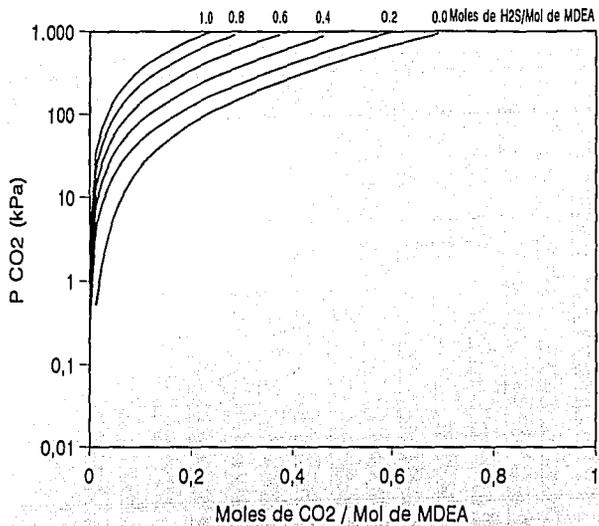


Figura A.11 Solubilidad mutua de CO₂ y H₂S en solución acuosa 2.0 N de MDEA a 373.15 K.

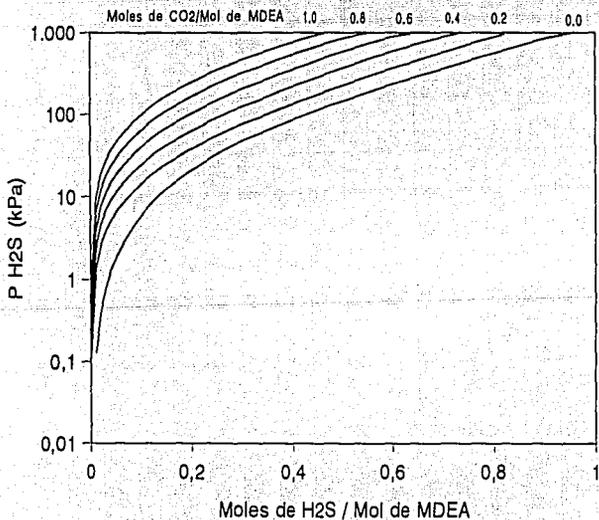


Figura A.12 Solubilidad mutua de H₂S y CO₂ en solución acuosa 2.0 N de MDEA a 373.15 K.

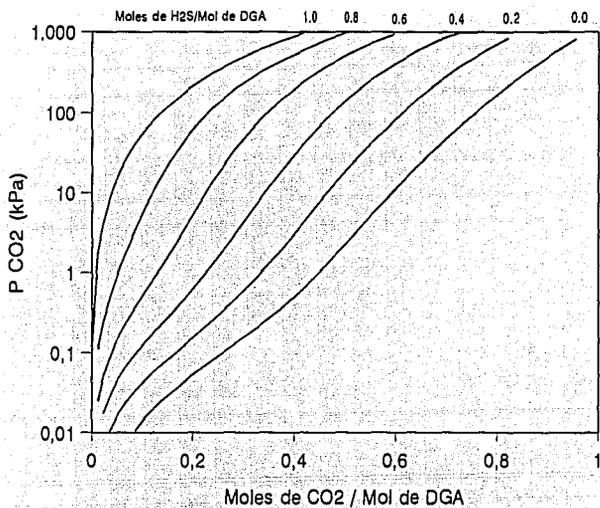


Figura A.13 Solubilidad mutua de CO₂ y H₂S en solución acuosa 2.0 N de DGA a 323.15 K.

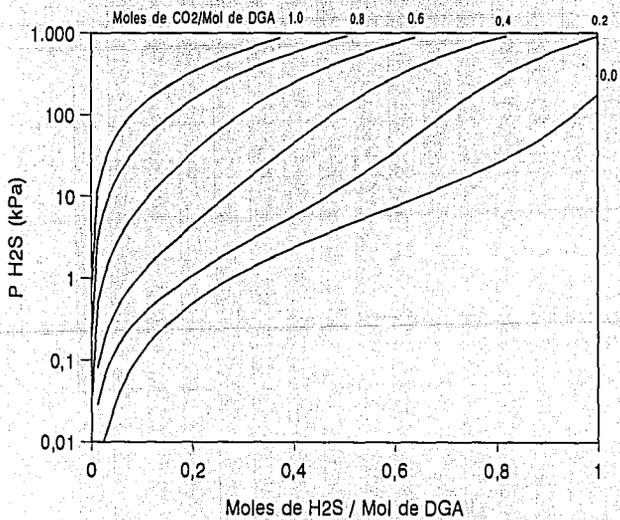


Figura A.14 Solubilidad mutua de H₂S y CO₂ en solución acuosa 2.0 N de DGA a 323.15 K.

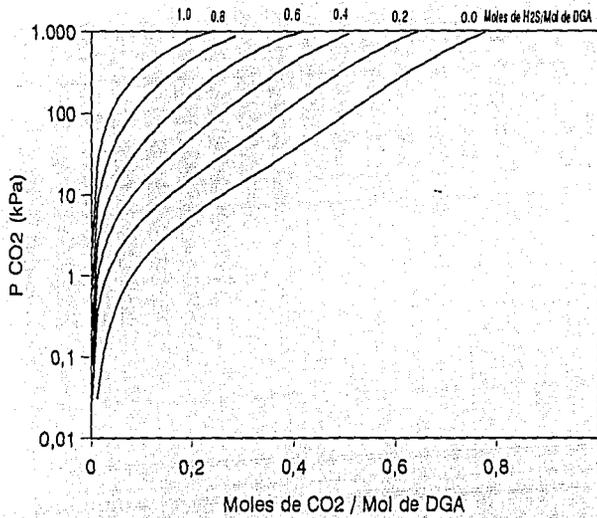


Figura A.15 Solubilidad mutua de CO₂ y H₂S en solución acuosa 2.0 N de DGA a 373.15 K.

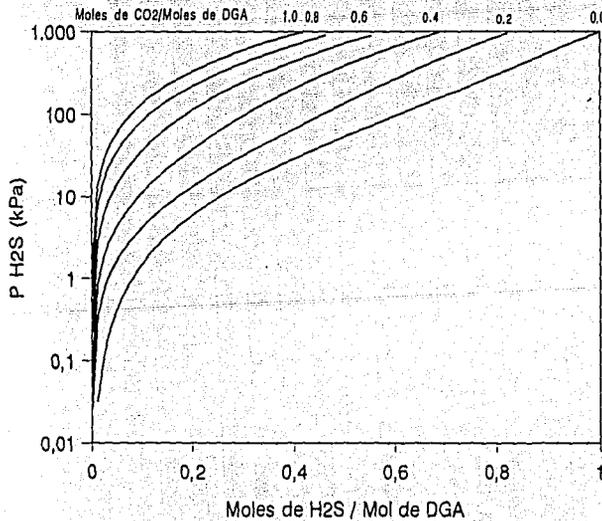


Figura A.16 Solubilidad mutua de H₂S y CO₂ en solución acuosa 2.0 N de DGA a 373.15 K.