

FACULTAD DE QUÍMICA

“Modelos en No Equilibrio Aplicados al Endulzamiento de Gas”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

Maestra en Ingeniería Química (Procesos)

P R E S E N T A

DEL RÍO SALDAÑA GUADALUPE ANGÉLICA



MÉXICO, D. F.

2005



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 esta 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.

Jurado asignado:

Presidente: Dr. Martín Guillermo Hernández Luna

Vocal: Dr. Mario Bravo Medina

Secretario: M. C. Manuel Vázquez Islas

1er. Suplente: Dr. Pedro Roquero Tejeda

2do. Suplente: Dr. Daniel Salazar Sotelo

Sitio donde se desarrolló la tesis:

Laboratorio de Simulación y Optimización de Procesos. Conjunto E, Facultad de Química.

Asesor del Tema: Celestino Montiel Maldonado

Sustentante:


Gpe. Angélica del Río Saldaña

DEDICATORIA

...a Alan, gracias por esperar.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO 1. Transferencia de Masa	2
Teorías de Transferencia de Masa.....	3
Ecuaciones Diferenciales de Difusión-Reacción.....	9
CAPITULO 2. Química y Descripción del Proceso.....	13
Sección de Absorción.....	14
Sección de Regeneración.....	15
Química del Proceso.....	16
Equilibrio Químico y Líquido-Vapor.....	18
Consideraciones Generales para la Selección de Aminas.....	22
Mezclas de Aminas.....	24
Arreglo de las Instalaciones.....	25
Disminución de la Temperatura del Contactor.....	27
CAPITULO 3. Modelos en Equilibrio y No Equilibrio.....	29
Etapa en Equilibrio.....	31
Etapa No Equilibrio.....	33
Modelo de Segunda Generación.....	35
CAPITULO 4. Ecuaciones del Modelado.....	44
NRTL.....	44
ELECNRTL.....	45
SYSOP15M.....	51
Kent-Eisenberg.....	52
Selección de los Modelos.....	53
CAPITULO 5. Análisis de Resultados.....	54
Dietanolamina.....	56
Metildietanolamina.....	73
Dietanolamina/Metildietanolamina.....	91
Comparación de Resultados.....	94
Análisis de Sensibilidad.....	96
CAPITULO 6. Conclusiones.....	106
NOMENCLATURA.....	108
BIBLIOGRAFÍA.....	111
APÉNDICE A.....	113
APÉNDICE B.....	117
APÉNDICE C.....	119
APÉNDICE D.....	127

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1	Condiciones de Operación Típicas para las Aminas.....	23
Tabla 4.1	Propiedad de componentes puros para especies moleculares	34
Tabla 4.2	Coeficientes de la dependencia de la temperatura del modelo polinomial de la capacidad calorífica del gas ideal.....	35
Tabla 4.3	Coeficientes para la dependencia de la temperatura del modelo DIPPR para la capacidad calorífica del gas ideal.....	35
Tabla 4.4	Coeficientes para el modelo de Watson para el calor de vaporización.....	36
Tabla 4.5	Coeficientes para el modelo DIPPR para el calor de vaporización.....	36
Tabla 4.6	Constantes dieléctricas de la DEA y MDEA como función de la temperatura.....	37
Tabla 5.1	Resultados al aplicar la ecuación de SYSOP15M utilizando DEA como solvente en la torre absorbadora, modelado en equilibrio y no equilibrio.....	56
Tabla 5.2	Resultados al aplicar el método de SYSOP15M a la torre regeneradora utilizando DEA en equilibrio y no equilibrio.....	61
Tabla 5.3	Resultados al aplicar la ecuación ELECNRTL utilizando DEA como solvente en equilibrio y no equilibrio.....	64
Tabla 5.4	Resultados al aplicar la ecuación de EDEA a la torre regeneradora utilizando DEA en equilibrio y no equilibrio.....	66
Tabla 5.5	Comparación de resultados al utilizar la ecuación DEA y EDEA en no equilibrio en la Absorbadora.....	68
Tabla 5.6	Comparación de resultados al utilizar la ecuación DEA y EDEA en no equilibrio en la Regeneradora.....	71
Tabla 5.7	Resultados obtenidos al aplicar la ecuación de SYSOP15M a la torre absorbadora utilizando MDEA como solvente en equilibrio y no equilibrio.....	73
Tabla 5.8	Resultados al aplicar el método de SYSOP15M a la torre regeneradora utilizando MDEA en equilibrio y no equilibrio.....	79
Tabla 5.9	Resultados obtenidos al aplicar la ecuación de ELECNRTL a la torre absorbadora utilizando MDEA como solvente en equilibrio y no equilibrio.....	82

Tabla 5.10	Resultados obtenidos al aplicar el método de ELECNRTL a la torre regeneradora utilizando MDEA en equilibrio y no equilibrio.....	84
Tabla 5.11	Comparación de resultados aplicando la ecuación MDEA y EMDEA a la torre absorbadora.....	86
Tabla 5.12	Comparación de resultados al aplicar la ecuación MDEA y EMDEA a la torre regeneradora.....	89
Tabla 5.13	Comparación de Resultados Operativos y Simulados.....	94
Tabla 5.14	Condiciones de operación de la torre.....	104

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Esquema de una planta endulzadora de gas.....	15
Figura 2.1	Proceso de equilibrio involucrado en la absorción y desorción de gas ácido en soluciones acuosas de alcanolaminas.....	19
Figura 2.3	Arreglo con múltiples alimentaciones.....	26
Figura 2.4	Arreglo de Flujo Dividido.....	27
Figura 2.5	Arreglos de múltiples Absorbedores en serie.....	28
Figura 3.1	Esquema de absorción acompañado por difusión con reacción.....	30
Figura 3.2	Representación de una Etapa en Equilibrio.....	31
Figura 3.3	Representación de una etapa de No Equilibrio.....	33
Figura 3.4	Representación de una etapa de No Equilibrio de segunda generación.....	39
Figura 5.1	Planta endulzadora de gas amargo, utilizando DEA/MDEA como solvente.....	55
Figura 5.2a	Fracción mol de los gases ácidos en la fase líquida.....	57
Figura 5.2b	Fracción mol de los gases ácidos en la fase vapor.....	57
Figura 5.3a	Fracción mol del bisulfito en la fase líquida.....	58
Figura 5.3b	Fracción mol del sulfito en la fase líquida.....	58
Figura 5.4	Fracción mol de la DEA y la DEA protonada (DEA+) en la fase líquida.....	59
Figura 5.5	Fracción mol del ión carbonato (CO_3^{2-}) en la fase líquida.....	59
Figura 5.6	Fracción mol del bicarbonato (HCO_3^-) y del carbamato ($DEACOO^-$) en la fase líquida.....	60
Figura 5.7a	Fracción en el líquido de los gases ácidos usando la ecuación DEA.....	62
Figura 5.7b	Fracción mol de los gases ácidos aplicando la ecuación DEA en la fase vapor.....	62
Figura 5.8	Fracción mol de la DEA y de sus productos de reacción empleando la ecuación DEA en la fase líquida.....	63
Figura 5.9a	Fracción mol de los gases ácidos en la fase líquida.....	65
Figura 5.9b	Rapidez de transferencia de masa de los gases ácidos.....	65

Figura 5.10a	Fracción mol de los gases ácidos en la fase líquida al utilizar la ecuación EDEA.....	67
Figura 5.10b	Fracción mol de los gases ácidos al utilizar la ecuación EDEA en la fase vapor.....	67
Figura 5.11	Comparación de los perfiles de temperatura del líquido y el vapor.....	69
Figura 5.12	Fracción mol de los gases ácidos en la fase vapor.....	69
Figura 5.13a	Rapidez de transferencia de masa en la fase líquida.....	70
Figura 5.13b	Rapidez de transferencia de calor total.....	70
Figura 5.14	Flujo molar del líquido y el vapor usando las ecuaciones DEA y EDEA.....	72
Figura 5.15	Perfil de Temperatura del líquido y vapor.....	72
Figura 5.16	Fracción mol de los gases ácidos.....	72
Figura 5.17	Fracción mol de los gases ácidos en la fase líquida.....	74
Figura 5.18	Fracción mol del ácido sulfhídrico en la fase vapor.....	74
Figura 5.19	Fracción mol del bióxido de carbono en la fase vapor.....	75
Figura 5.20	Fracción mol de la MDEA y la MDEA protonada (MDEA+) en el líquido.....	75
Figura 5.21a	Fracción mol del ión bicarbonato en la fase líquida.....	76
Figura 5.21b	Fracción mol del ión carbonato en la fase líquida.....	76
Figura 5.22a	Fracción mol del ión bisulfito en la fase líquida.....	77
Figura 5.22b	Fracción mol del sulfito en la fase líquida.....	77
Figura 5.23	Perfil de temperaturas en equilibrio y No-Equilibrio.....	78
Figura 5.24a	Fracción mol de los gases ácidos en la fase líquida.....	80
Figura 5.24b	Fracción mol de los gases ácidos en la fase vapor.....	80
Figura 5.25	Fracción mol del bisulfito en la fase líquida.....	81
Figura 5.26	Fracción mol de la MDEA y la MDEA protonada en la fase líquida.....	81
Figura 5.27	Fracción mol de los gases ácidos en la fase líquida.....	83
Figura 5.28a	Fracción mol de los gases ácidos en la fase líquida en la regeneradora.....	85

Figura 5.28b	Fracción mol de los gases ácidos en la fase vapor utilizando la ecuación MDEA.....	85
Figura 5.29	Perfiles de temperatura del líquido y vapor en ambos modelos.....	87
Figura 5.30	Fracción mol de MDEA en el vapor en Equilibrio y No Equilibrio.....	87
Figura 5.31	Rapidez de Transferencia de Masa en ambos modelos.....	88
Figura 5.32	Rapidez de Transferencia de Calor en ambos modelos.....	88
Figura 5.33	Comparación del flujo molar por etapa en el líquido y el vapor usando la ecuación MDEA y EMDEA.....	90
Figura 5.34	Comparación del perfil de Temperaturas utilizando la ecuación MDEA y EMDEA.....	90
Figura 5.35	Comparación de la fracción mol en el vapor de los gases ácidos.....	90
Figura 5.36	Perfil de Temperaturas del líquido y vapor al utilizar DEA y MDEA como solvente.....	91
Figura 5.37	Fracción mol de los gases ácidos en el líquido usando DEA y MDEA.....	91
Figura 5.38	Fracción mol de la MDEA y la MDEA protonada en la fase líquida.....	92
Figura 4.39	Fracción mol del bicarbonato y carbonato en la fase líquida.....	92
Figura 5.40	Perfil de Temperaturas del líquido y vapor al utilizar DEA y MDEA como solvente.....	93
Figura 5.41	Fracción mol de los gases ácidos en el líquido usando DEA y MDEA.....	93
Figura 5.42a	Efecto de la variación del flujo de MDEA en el contenido de H ₂ S y CO ₂ en el gas dulce.....	97
Figura 5.42b	Rapidez de transferencia de masa del H ₂ S al variar el flujo de MDEA.....	97
Figura 5.42c	Rapidez de transferencia de masa del CO ₂ al variar el flujo de MDEA.....	97
Figura 5.43a	Efecto de la variación del flujo de DEA en el contenido de H ₂ S y CO ₂ en el gas dulce.....	98
Figura 5.43b	Rapidez de transferencia de masa del H ₂ S al variar el flujo de DEA.....	98

Figura 5.43c Rapidez de transferencia de masa del CO ₂ al variar el flujo de DEA.....	98
Figura 5.44a Efecto del número de etapas en los gases ácidos.....	99
Figura 5.44b Efecto del número de etapas en la rapidez de transferencia de masa para el H ₂ S.....	99
Figura 5.45 Efecto de la presión en el contenido de gas ácido en el gas dulce.....	100
Figura 5.46a Efecto de la temperatura de la amina en el contenido de gas ácido en el gas dulce.....	100
Figura 5.46b Efecto de la temperatura en la rapidez de reacción del ácido sulfhídrico.....	101
Figura 5.46c Efecto de la temperatura en la rapidez de reacción del dióxido de carbono.....	101
Figura 5.47 Efecto de alimentaciones múltiples en los gases ácidos de la fase vapor.....	102
Figura 5.48a Efecto de la concentración de la MDEA en los gases ácidos....	103
Figura 5.48b Rapidez de transferencia de masa con la concentración del solvente.....	103
Figura 5.49 Rapidez de Reacción de los gases ácidos y del solvente.....	105
Figura 5.50 Perfil de Temperatura de la Torre Regeneradora utilizando una alimentación de Amina Rica a 146 °.....	105

INTRODUCCIÓN

El objetivo del presente trabajo es analizar el comportamiento de la dietanolamina (DEA) y la metildietanolamina (MDEA) en una torre absorbadora aplicando modelos en No Equilibrio. Asimismo, manipular variables como concentración del solvente, tipo (s) de solvente (s), presión, temperatura y arreglo de la planta.

Los modelos en No Equilibrio describen las ecuaciones de conservación para cada fase y se resuelven simultáneamente con las ecuaciones de transporte que describe la transferencia de masa y energía.

Aspen Plus® cuenta con un modulo (RATEFRAC) el cual realiza los calculos en No Equilibrio para simular todos los tipos de operaciones multietapas. RATEFRAC toma en cuenta explícitamente el proceso de transferencia de calor y masa en la interfase para determinar el grado de separación. Este modelo no usa factores empíricos como Eficiencias y Altura Equivalente a Platos Teóricos (HETP).

Ha habido en años recientes tres grandes avances en el endulzamiento de gas. Se han desarrollado solventes mas fácilmente regenerables, mayor selectividad y las propiedades deseables de solventes individuales han sido explotadas para crear solventes con dos o tres aminas. Esto ha permitido significantes reducciones en los requerimientos energéticos, principalmente por incremento del rechazo de CO₂.

Existen diferentes configuraciones para las instalaciones de endulzamiento, aunque el proceso fundamental es el mismo en casi todos los casos.

Para una remoción total de gas-ácido, la calidad del gas tratado es determinada completamente por equilibrio de fases, suponiendo que la columna tiene suficientes platos o altura del empaque. Este no es el caso en el tratamiento selectivo. Aquí, la extensión a la cual el gas ácido es removido esta directamente relacionado con su rapidez de transferencia de masa, así como la rapidez de transferencia de masa de cada una de las especies absorbiendo gases ácidos.

CAPITULO 1

TRANSFERENCIA DE MASA CON REACCIÓN QUÍMICA

Cuando el gas es absorbido en un líquido o una solución donde ésta es capaz de sufrir una reacción química, la fuerza impulsora de absorción es compleja, ya que el soluto no solamente difunde a través de la película de líquido a una rapidez determinada por el gradiente de concentración, sino al mismo tiempo reacciona con el líquido a una rapidez determinada por las concentraciones del gas y del solvente. El fenómeno de transferencia de masa con reacción química toma lugar cuando dos fases las cuales no están en equilibrio químico una con otra son puestas en contacto. El fenómeno se lleva a cabo en una serie de etapas elementales, las cuales se pueden resumir como sigue.

- i. Difusión de uno o mas reactantes desde el seno de la fase 1 a la interfase. El equilibrio físico se puede considerar que prevalece en la interfase.
- ii. Difusión de los reactantes desde la interfase a través del seno de la fase 2.
- iii. Reacción química dentro de la fase 2.
- iv. Difusión de los reactantes inicialmente presentes dentro de la fase 2, y/o de productos de reacción, dentro de la misma fase 2, debido a los gradientes de concentración los cuales están establecidos por la reacción química.

Las etapas (ii), (iii) y (iv) pueden llevarse a cabo simultáneamente, y por tanto interfieren mutuamente; el fenómeno global resultante de la etapa (ii), (iii) y (iv) se lleva a cabo *en serie* con la etapa (i). Si la etapa (i) es controlada por la rapidez, la rapidez global no es influenciada por la reacción química, y el proceso puede ser visto como un simple fenómeno de transferencia de masa el cual no es influenciado por la rapidez de reacción. Por supuesto, la reacción química puede ser por si misma la causa de una alta transferencia de masa global dentro de la fase 2, y por tanto para la etapa (i) controlada por la rapidez. El análisis de transferencia de masa con reacción química es de interés cuando el fenómeno global resulta de las etapas (ii), (iii) y (iv) es controlada por la rapidez.

1.1 TEORÍAS DE TRANSFERENCIA DE MASA

1.1.1 Teoría de Película

Este modelo esencialmente atribuye todas las resistencias a la transferencia de calor y masa a una delgada película que colinda con ésta.

Se considera que, cerca de cualquier interfase de fluido, existe una película estancada de espesor δ a través de la cual el proceso de transporte tiene lugar por simple conducción molecular. Las condiciones en el seno de la fase son consideradas constantes, con la única excepción de la película estancada por sí misma, así que la fuerza impulsora global es enteramente utilizada por el fenómeno de transporte molecular en la película.

Cuando se aplica a procesos de absorción controlados en el lado del líquido, el modelo de teoría de película permite la evaluación de la velocidad de absorción por unidad de superficie, \bar{V} ,

$$\bar{V}^0 = -D_1 \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} + (u_x c)_{x=0} \quad (1.1)$$

donde c es la concentración del componente absorbente en la fase líquida, x es la distancia desde la interfase (tomado como positivo dentro del líquido), D_1 es la difusividad molecular del componente absorbente en el líquido, y u_x es el componente normal a la velocidad en la interfase gas-líquido. Si éste último se considera plano,

$$u_x = 0 \quad (1.2)$$

El gradiente de concentración es constante dentro de la película estancada, si no existe generación (no hay reacción química), entonces

$$-\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{c'_0 - c_0}{\delta} \quad (1.3)$$

Donde c'_0 y c_0 son los valores de c en la interfase y en el seno de la fase líquida, el coeficiente de absorción para la absorción física, k_l^0 , es definido como,

$$k_l^0 = \frac{\bar{V}^0}{c'_0 - c_0} \quad (1.4)$$

Se expresa por,

$$k_L^0 = \frac{D_1}{\delta} \quad (1.5)$$

El espesor de la película, δ , es desconocido al igual que el coeficiente de absorción. Se puede pensar que el valor de δ depende de las condiciones hidrodinámicas de la fase líquida, y sobre esta base, la ecuación (1.5) predice que a iguales condiciones hidrodinámicas, el coeficiente de absorción debería ser proporcional a la difusividad molecular. En forma de correlaciones entre los grupos de Stanton, Reynolds y Schmidt para los coeficientes de absorción controlados en el lado del líquido,

$$\frac{k_L^0}{u_L} = a_1 (Lu_L / \nu_L)^{a_2} (\nu_L / D_1)^{a_3} \quad (1.6)$$

Donde u_L es la velocidad característica del líquido, L es una dimensión lineal característica, ν_L es la viscosidad cinemática del líquido, y a_1 , a_2 , a_3 son constantes numéricas. Existe algunas incertidumbres concernientes al valor de a_3 , pero el mejor estimado es que $a_3 = -0.5$, por lo tanto de la ecuación (1.6), a iguales condiciones hidrodinámicas,

$$k_L^0 \propto \sqrt{D_1} \quad (1.7)$$

Lo cual está en contraste con la ecuación (1.5).

En el caso de la fase líquida en contacto con un sólido o una fase líquida mucho más viscosa, k_L^0 es conocida por ser proporcional a la difusividad elevado a 2/3, otra vez en contraste con la ecuación (1.5).

1.1.2 Teoría de penetración: modelo de Higbie

La interfase gas-líquida está constituida de una variedad de pequeños elementos líquidos, los cuales son continuamente llevados a la superficie desde el seno del líquido y *vice versa* por el mismo movimiento de la fase líquida.

Cada elemento de líquido, tanto como este permanezca en la superficie, puede considerarse estar estancado y la concentración del gas disuelto en el elemento puede considerarse ser donde sea igual a la concentración en el seno del líquido cuando el elemento es llevado a la superficie. En estas condiciones, la absorción toma lugar por difusión molecular inestable en varios elementos de la superficie del líquido. Por consideración del problema de transferencia de masa desde una

burbuja de gas cilíndrica, Higbie consideró que todos los elementos superficiales permanecen en la superficie por la misma cantidad de tiempo,

$$t^* = d / u_b \quad (1.8)$$

donde d es la longitud vertical de la burbuja y u_b su velocidad.

El proceso de difusión molecular inestable dentro de cada elemento de fluido es regulado por la ecuación diferencial usual,

$$D_t \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (1.9)$$

donde t es el tiempo transcurrido desde el momento en que el elemento superficial considerado ha sido llevado hasta la superficie. Las condiciones frontera asociadas con la ecuación (1.9) son,

$$t = 0 \quad c = c_0 \quad (1.10)$$

$$x = 0 \quad c = c'_0 \quad (1.11)$$

$$x \rightarrow \infty \quad c \quad \text{es limitado} \quad (1.12)$$

donde Ec. (1.10) representa la hipótesis de la concentración inicial uniforme, la Ec. (1.11) es la definición de la concentración en la interfase c'_0 y la Ec. (1.12) puede ser usada como la tercera condición frontera si, hasta el final de la vida del elemento t^* , la concentración dentro del elemento difiere apreciablemente desde su valor inicial c_0 solamente en la superficie de la capa del elemento. Esta última hipótesis puede ser considerada como la condición de "profundidad de penetración", es después de que un tiempo t^* ha transcurrido, mucho menos que la misma profundidad del elemento superficial.

La integración de la ecuación (1.9) es fácilmente acompañada por la definición de la Transformada de Laplace,

$$g(p) = L(c) = \int_0^{\infty} \exp(-pt) c dt \quad (1.13)$$

por lo que la ecuación (1.9) llega a ser,

$$D_1 \frac{d^2 g}{dx^2} = pg - pc_0 \quad (1.14)$$

Donde la condición frontera (1.10) ha sido satisfecha. La integral de la ecuación (1.14) satisface las condiciones de las transformadas de Laplace (1.11) y (1.12) ,

$$c = (c_0' - c_0) \operatorname{erfc}\left[x/2\sqrt{D_1 t}\right] + c_0 \quad (1.15)$$

donde la función $\operatorname{erfc}(z)$ se define como,

$$\operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} \exp(-z^2) dz \quad (1.16)$$

el gradiente de concentración en la interfase se obtiene de la ecuación (1.16)

$$-\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{c_0' - c_0}{\sqrt{D_1 \pi t}} \quad (1.17)$$

y la velocidad de absorción instantánea en un elemento esta dada por,

$$V^0 = -D_1 \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = (c_0' - c_0) \sqrt{\frac{D_1}{\pi t}} \quad (1.18)$$

La velocidad de absorción dada por la ecuación (1.18) es la velocidad de absorción en un elemento cuya "edad" (el tiempo transcurrido desde su aparición en la superficie) es t ; la velocidad de absorción promedio sobre la totalidad de "vida" t^* de un elemento esta dado por,

$$\bar{V}^0 = \frac{1}{t^*} \int_0^{t^*} V^0 dt = (c_0' - c_0) \sqrt{\frac{D_1}{\pi t^*}} \quad (1.19)$$

De la definición de coeficiente de absorción dado en la ecuación (1.4),

$$k_L^0 = 2 \sqrt{\frac{D_1}{\pi t^*}} \quad (1.20)$$

La ecuación (1.20) muestra que k_L^0 es proporcional a la raíz cuadrada de la difusividad. Por supuesto, la ecuación (1.20) puede ser usada para evaluar k_L^0 solamente en los casos en los cuales t^* es conocido, como en el movimiento de burbujas de gas. Sustituyendo la ecuación (1.8) en (1.21) se obtiene para este caso,

$$St = 1.13 \operatorname{Re}^{0.5} Sc^{-0.5} \quad (1.21)$$

donde $St = k_L^0 / u_b$ es el número de Stanton basado en la velocidad de la burbuja; $Re = du_b / \nu_L$ es el número de Reynolds basado en el diámetro de la burbuja y la viscosidad del líquido; y Sc es el número de Schmidt. La ecuación (1.21) está satisfactoriamente confirmada por datos experimentales en el tamaño medio de burbujas; también es razonablemente exacto para el caso de gotas de líquido cuando la viscosidad de la fase dispersa es suficientemente baja.

En todos los casos donde t^* no es conocida, la ecuación (1.20) puede ser tomada como una definición de la vida equivalente del elemento superficial.

1.1.3 Teoría de Penetración: modelo de Danckwerts

Si la hipótesis de igual vida para todos los elementos superficiales es rechazado, la velocidad de absorción promedio está dada por,

$$\bar{V}^0 = \int_0^{\infty} \sqrt{\frac{D_1}{\pi t}} (c_0^* - c_0) \psi(t) dt \quad (1.22)$$

donde $\psi(t)dt$ es la fracción de la superficie total la cual está constituida de elementos superficiales cuya edad es más grande que t y más pequeña que $(t + dt)$. La función $\psi(t)$ es llamada función de distribución de edad, y satisface la condición obvia,

$$\int_0^{\infty} \psi(t) dt = 1 \quad (1.23)$$

La ecuación (1.22) no puede ser integrada sin considerar una forma específica para la función de distribución de edad. Sin embargo puede observarse que cualquier forma de la función de distribución de edad, la ecuación (1.22) siempre produce la proporcionalidad requerida de k_L^0 y de $(D_1)^{1/2}$. Danckwerts propuso una forma analítica para $\psi(t)$, la cual está basada en la siguiente hipótesis: considera que la probabilidad para que un elemento superficial desaparezca desde la superficie en un intervalo de tiempo dado es independiente de su "edad". En este caso, la velocidad de desaparición de los elementos de superficie de cualquier edad dada es simplemente proporcional al número de elementos de la "edad" los cuales están presentes, por lo tanto,

$$-\frac{d\psi}{dt} = s\psi \quad (1.24)$$

s es una constante de proporcionalidad. Integrando la ecuación (1.24),

$$\psi = \text{const.} \exp(-st) \quad (1.25)$$

Sustituyendo la ecuación (1.25) en (1.23) muestra que la constante requerida es s , por lo tanto,

$$\psi = s \exp(-st) \quad (1.26)$$

Sustituyendo en (1.22),

$$\bar{V}^0 = \sqrt{D_1 s} (c'_0 - c_0) \quad (1.27)$$

La cantidad s tiene el significado físico de una velocidad de superficie renovada, y $1/s$ puede ser visto como la vida “promedio” de los elementos superficiales.

La comparación de las ecuaciones (1.20) y (1.27) muestra que en cualquier caso, el coeficiente de absorción es proporcional a la raíz cuadrada del radio de difusividad respecto a la vida de los elementos superficiales, la constante de proporcionalidad es un número cuyo valor se acerca a 1.

Aparte de aquellos casos en los cuales el modelo de Higbie es considerado, y el valor de t^* puede ser calculado independientemente, las ecuaciones (1.20) y (1.27) son en realidad usadas como una definición de t^* y de s . La diferencia entre el modelo de Higbie y el de Danckwerts es un “tiempo de difusión equivalente”, t_D , a través de la ecuación,

$$k_L^{0.2} = \frac{D_1}{t_D} \quad (1.28)$$

1.1.4 Difusión, reacción y tiempo de residencia

El significado físico del tiempo de difusión es el intervalo de tiempo entre los procesos de mezclado sucesivo lo cual hace que la concentración dentro del elemento líquido sea uniforme. Los valores de t_D en absorbedores industriales pueden ser estimados por inspección de las condiciones hidrodinámicas del líquido o a través de la ecuación (1.28) acoplada con correlaciones empíricas para los coeficientes de absorción.

Un concepto muy útil en el análisis de reacciones químicas es el “tiempo de reacción”. Éste puede ser definido como,

$$t_r = (c - c')/r \quad (1.29)$$

donde r es la velocidad de reacción, c es la concentración actual del reactante considerado y c' es la concentración de la constante de equilibrio. Para una reacción de primer orden con una constante cinética k ,

$$t_r = 1/k \quad (1.30)$$

El significado físico del tiempo de reacción es la cantidad de tiempo el cual es requerido para que la reacción pueda llevarse a cabo con una extensión apreciable.

A excepción de las reacciones de primer orden, el tiempo de reacción depende de la concentración considerada, esto es debido a la dependencia no lineal de los procesos de reacción química sobre su fuerza impulsora. Esto debe ser tenido en mente, mientras el tiempo de difusión depende de las condiciones hidrodinámicas, ya que es el tiempo actualmente disponible para el proceso de difusión inestable dentro del elemento superficial, el tiempo de reacción depende solamente de la cinética de la reacción considerada, y no del tiempo disponible para la reacción, sino del tiempo requerido por éste.

El tiempo de difusión tiene en la práctica, valores los cuales no cubren un gran rango, en contraste con esto, el tiempo de reacción encontrados en sistemas prácticos pueden tener valores extremadamente diferentes.

Otra característica del tiempo que debe ser considerada, el tiempo el cual es actualmente disponible para la reacción. Este último es obviamente el tiempo de residencia total, t_p , de la fase líquida en el absorbedor considerado, ya que la reacción química toma lugar en la fase líquida. Esto es evidente ya que si el proceso de absorción química tiene que ser considerado del todo, el valor de t_p , tiene que ser al menos del mismo orden de magnitud de t_r . De hecho, t_r debe ser mucho más grande que t_p , ninguna reacción tomaría lugar del todo en el líquido, y el proceso considerado sería, de hecho, un proceso de absorción física.

1.2 ECUACIONES DIFERENCIALES DE DIFUSIÓN-REACCIÓN

Las ecuaciones diferenciales las cuales representan el fenómeno de la reacción química y la difusión simultáneamente en la fase líquida pueden ser escritas, para cada especie reaccionante, en la forma:

$$D_i \Delta_2 c_i = u \cdot \nabla c_i + \frac{\partial c_i}{\partial t} + r \quad (1.31)$$

es decir,

Transporte molecular + Acumulación + Velocidad de reacción

Donde el vector notación es el usado por Bird, Steward and Lightfoot.

La ecuación anterior simplifica considerablemente las condiciones hidrodinámicas como aquellas que se consideran en los modelos de la teoría de película y la teoría de penetración. De hecho en ambos modelos $u = 0$, y en el caso de la teoría de película también $\partial c_i / \partial t = 0$.

Es importante realizar el significado físico de u y t . La ecuación (1.1) esta escrita con referencia aun sistemas de coordenadas las cuales se mueven junto con la superficie del elemento considerado: por lo tanto, $u = 0$ simplemente significa que, durante su vida, la superficie del elemento se comporta como un cuerpo rígido, pero no implica que su posición en el espacio no cambie. Con la misma filosofía, t es el tiempo transcurrido desde el momento que la superficie del elemento considerado ha sido traído a la superficie: en este sentido la ecuación (1.1), la cual gobierna un fenómeno en estado inestable, puede ser aplicado a procesos los cuales están en estado estable sobre una escala microscópica.

La ecuación (1.22) muestra claramente como un fenómeno, como el descrito por las ecuaciones (1.9) a (1.12), el cual es claramente inestable tan lejos como cada superficie del elemento considerado, resulta en un proceso estable microscópicamente, a condición de que la función distribución de edad no cambie con el tiempo. La teoría de película considera que en escala macroscópica el fenómeno considerado esta en una condición de estado estable, así que el término $\partial c_i / \partial t$ se omite de la ecuación (1.31). Además, si la interfase se considera plana, es decir, su curvatura puede ser despreciada para los elementos de superficie del líquido. En el caso de la teoría de película, esto significa que radio de curvatura mínimo de la superficie, R_c , es mucho mas grande que el espesor de la película,

$$R_c \gg \delta \quad (1.32)$$

En el caso de la teoría de penetración,

$$R_c \gg \sqrt{Dt_D} \quad (1.33)$$

Donde $(Dt_D)^{1/2}$ es la "profundidad de penetración" del componente absorbente cuando $r = 0$.

$$R_c \gg 10^{-3} \text{ cm} \quad (1.34)$$

En el caso del modelo de teoría de penetración,

$$D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} = \frac{\partial c_i}{\partial t} + r \quad (1.35)$$

En el caso del modelo de teoría de película,

$$D_i \frac{d^2 c_i}{dx^2} = r \quad (1.36)$$

Note que la ecuación (1.35) se transforma en la ecuación (1.9) cuando $r = 0$.

Incluso la forma de la ecuación (1.5) involucra un número de problemas analíticos cada vez que tenga r pero es la relación más simple para la concentración de los reactantes. En general r es función de las concentraciones más que de un reactante, y por tanto el problema matemático consiste en la integración de un conjunto de ecuaciones diferenciales como la Ecuación (1.5). Este problema general no puede ser resuelto aun cuando un conjunto de ecuaciones diferenciales como la ecuación (1.6) requiere un número de aproximaciones para su solución. Sin embargo, un número de soluciones asintóticas pueden ser encontradas cuando expresiones muy simples para r son consideradas.

1.2.1 Condiciones Frontera

Si se considera un sistema con dos reactantes, el primero nombrado como el componente absorbente y el segundo un reactante en la fase líquida no volátil, " b " y " c " es la concentración del primero y segundo respectivamente, a una distancia " x " desde la interfase gas-líquido. " D_2 " es la difusividad del reactante no volátil.

En la interfase gas-líquido, la concentración del componente absorbente es igual a su solubilidad debajo de la presión parcial interfacial fijada:

$$x = 0 \quad c = c_0' \quad (1.37)$$

Mientras la no volatilidad del otro reactante impone la condición de transporte cero en la interfase

$$x = 0 \quad \frac{\partial b}{\partial x} = 0 \quad (1.38)$$

En el caso de especies iónicas, la fuerza impulsora para la transferencia de masa no es simplemente el gradiente de concentración; una situación de cero transporte puede resultar en un gradiente de concentración finito en la interfase.

Para el modelo de teoría de penetración, la distribución de concentración en el tiempo cero,

$$t = 0 \quad b = b_0 \quad c = c_0 \quad (1.39)$$

donde b_0 y c_0 son las concentraciones en el seno del líquido de los dos reactantes.

La última condición requerida para definir la solución del problema es una segunda condición sobre el espacio coordinado. Para el modelo de Teoría de Película, esta condición es,

$$x = \delta \quad c = c_0 \quad b = b_0 \quad (1.40)$$

Para el modelo de Teoría de Penetración, la misma condición aplicaría a $x = \infty$,

$$x = \infty \quad x \neq \pm\infty \quad b \neq \pm\infty \quad (1.41)$$

$$\left. \begin{array}{l} c = c_0 \\ b = b_0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \partial c / \partial x = 0 \\ \partial b / \partial x = 0 \end{array} \quad (1.42)$$

Se debe tener cuidado al manejar las condiciones frontera (1.41) y (1.42) cuando la concentración en el seno del líquido, c_0 es igual a la concentración de equilibrio c' , es decir, cuando $r = 0$ en el seno del líquido.

CAPÍTULO 2**PROCESO DE ENDULZAMIENTO**

El ácido sulfhídrico y los mercaptanos que pueden contener ciertos gases naturales y la totalidad de los gases manufacturados, son compuestos de azufre corrosivo, que es necesario extraer a fin de evitar el daño de los equipos. Esa extracción se efectúa mediante procesos especiales, siendo el más difundido el proceso GIRBOTOL.

El anhídrido carbónico que contienen algunos gases naturales también es eliminado en el proceso antes mencionado. Ese anhídrido carbónico puede estar en proporciones muy variables. Al igual que el nitrógeno que también pueda existir ofrece el inconveniente de la reducción del poder calorífico ya que se trata de gases inertes y de la disminución del rendimiento en los procesos de extracción de gasolina. La presión parcial del H_2S debe ser reducida a niveles bajos porque es tóxico y es corrosivo en las tuberías y compresores.

Las soluciones acuosas de alcanolaminas son grandemente utilizadas en operaciones de absorción/agotamiento para remover gases ácidos como ácido sulfhídrico (H_2S), y dióxido de carbono (CO_2) de una gran variedad de gases. El H_2S y el CO_2 están presentes en el gas natural, síntesis de gas, gas combustible y varias corrientes de refinería. El proceso es caracterizado como una transferencia de masa incrementada por la reacción química; los gases ácidos reaccionan directamente o a través de un mecanismo ácido-base con las alcanolaminas para formar especies iónicas no volátiles. La presencia de una alcanolamina, por tanto, incrementa la solubilidad de un gas ácido en la fase acuosa a un valor constante de la presión parcial en equilibrio.

Existen tres grandes categorías de alcanolaminas: primarias (MEA), secundarias (DEA) y terciarias (MDEA).

Las aminas primarias y secundarias reaccionan rápidamente con el CO_2 para formar iones carbamatos. Existe un alto calor de absorción asociado con la formación de iones carbamatos, el costo de regeneración de las aminas primarias y secundarias es alto. Estas aminas tienen la desventaja de que requieren dos moles de amina para reaccionar con una mol de CO_2 y así su carga está limitada a un máximo de 0.5.

Las aminas terciarias carecen de un vínculo para formar iones carbamatos (no tiene un hidrógeno unido a un nitrógeno) y por esto no reaccionan directamente con el CO_2 , la reacción del CO_2 puede ocurrir solamente después de que éste se

disuelve en el agua para formar un ión bicarbonato. El ión bicarbonato entonces sufre una reacción ácido-base con la amina.

El calor de reacción de las aminas terciarias asociado con la formación de iones bicarbonatos es mucho mas bajo que el asociado con la formación de carbamatos, así los costos de regeneración son más bajos. Otra ventaja es que la estequiometria es 1:1, lo cual permite altas cargas de equilibrio de CO_2 .

La reacción del CO_2 con aminas es relativamente lenta, ya que la velocidad de reacción del CO_2 disminuye con la sustitución del grupo nitrógeno así que las aminas primarias reaccionan más rápido que las aminas secundarias y terciarias.

La reacción del H_2S es rápida (la rapidez de reacción del H_2S es rápida en el equilibrio y es efectivamente alcanzada por todas las amina). La absorción del H_2S generalmente se considera estar limitada por la fase gas mientras que la absorción del CO_2 es limitada por la fase liquida.

Las aminas selectivas absorben preferentemente H_2S con respecto al CO_2 . Muchos autores han concluido que esta preferencia resulta de una diferencia en solubilidad, velocidad de reacción o una combinación de ambas.

2.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE ENDULZAMIENTO

Para propósitos de descripción, la planta endulzadora se divide en dos secciones: sección de absorción y sección de regeneración. En la primera sección se remueven los gases ácidos, es decir, el H_2S y el CO_2 por medio de un solvente. Y en la segunda se revierte la reacción para recuperar la amina y se separan los gases ácidos que había atrapado el solvente.

2.1.1 Sección de Absorción

El gas amargo que contiene gases ácidos (ácido sulfhídrico y bióxido de carbono) es alimentado en el fondo de una torre absorbedora con un empaque aleatorio o estructurado, en la cual el gas amargo asciende a través de las etapas para estar en contacto con una solución de amina que simultáneamente desciende, con el fin de absorber los gases ácidos contenidos en la corriente de gas amargo. El gas que sale de la torre se encuentra libre de gases ácidos.

2.1.2 Sección de Regeneración

La sección de regeneración es un circuito cerrado. La amina pobre (libre de gases ácidos) proveniente de las bombas de alta presión, la cual descarga con un flujo controlado en la torre absorbidora, donde absorbe los gases ácidos. La amina rica (amina con gases ácidos) que sale de la torre absorbidora hacia un tanque separador para ser flasheados los hidrocarburos que fueron arrastrados en la corriente de amina rica. Esta amina pasa a un intercambiador previo paso por un filtro, posteriormente es dirigido hacia una torre regeneradora. En esta torre la amina rica desciende en la torre, el vapor de agua asciende para estar a contracorriente, esto con el objeto de que los gases ácidos contenidos en la amina rica sean desorbidos.

Por el domo de la torre sale el vapor de agua que absorbió los gases ácidos que son llevados a una unidad recuperadora de azufre o a un incinerador.

La amina regenerada sale por el fondo de la columna, esta es enviada a control de nivel hacia el intercambiador de amina rica/amina pobre para finalmente pasar a través del enfriador de amina.

La energía requerida para agotar la amina es la suma del calor sensible requerido para incrementar la temperatura de solución, la absorción de energía y los calores latentes. La columna de agotamiento debe ser operada a presiones tan altas como sea posible para incrementar la temperatura del rehedidor para un agotamiento óptimo, sin embargo, no debe ser excedida la temperatura de degradación de la amina.

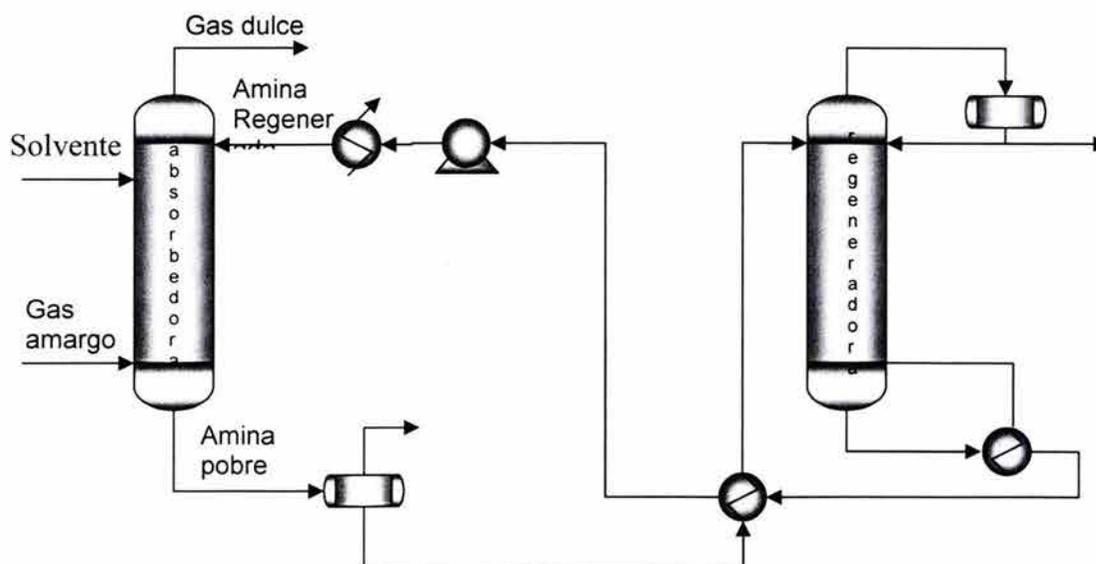


Figura 2.1 Esquema de una planta endulzadora de gas.

2.2 QUIMICA DEL PROCESO

La reacción del CO_2 con la MDEA (amina terciaria) se lleva a cabo después de haberse disuelto el CO_2 en agua y formarse el ión bicarbonato, a continuación éste sufre una reacción ácido-base con la amina. Por otro lado, el CO_2 reacciona con aminas primarias y secundarias para formar carbamatos, ya que éstas tienen un hidrógeno unido a un nitrógeno. Aspen Plus® tiene incluido las reacciones que se llevan a cabo entre el gas amargo y el solvente (DEA y MDEA) en el seno del líquido, estas se presentan en el anexo A.

Para el sistema $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{O-Amina}$, las siguientes reacciones en equilibrio ocurren en el seno del líquido.

Hidrólisis del agua,



Formación del bicarbonato,



Formación del carbonato,



Formación del carbamato,



Formación del bisulfito,



Formación del sulfito,



Protonación de la DEA,



Protonación de la MDEA,



2.2.1 Selectividad

Todos los solventes alcalinos son termodinámicamente selectivos a través del CO_2 pero cinéticamente selectivos a través del H_2S . Si se usa este conocimiento para ver como se incrementa la separación del CO_2 (por ejemplo, mejorar la selectividad) se debe reconocer dos hechos importantes acerca de los sistemas amina-gas ácido:

- El CO_2 y el H_2S reaccionan diferente en soluciones alcalinas.
- Sus velocidades de absorción física están controladas por resistencias en fases enteramente diferentes.

Cuando el CO_2 se disuelve en el solvente, este se enlaza químicamente con las aminas, formando productos de reacción. A bajas temperaturas, esos productos de reacción son estables y requieren calor y vapor de agotamiento para descomponerlos y revertir la reacción. Por otro lado, cuando el H_2S se disuelve en una amina, éste se convierte inmediatamente a sulfuro o iones bisulfuros vía reacción de protonación instantánea con los iones hidrogeno, sin directamente involucrar en la amina a todos. Esas reacciones de protonación son inmediatamente reversibles y la extensión de la reversibilidad depende de la alcalinidad del solvente, no de la cinética de la reacción. Mientras el CO_2 reacciona relativamente lento y el H_2S rápidamente, el CO_2 forma productos de reacción estable, por otro lado, el H_2S forma rápidamente productos descompuestos en una reacción que depende solamente de la alcalinidad.

Esto significa que si la mezcla de gases y el solvente son expuestas uno con el otro solo por un corto tiempo, el H_2S se absorbe mas rápidamente que el CO_2 porque la reacción instantánea del H_2S mantiene la concentración del H_2S en forma no reactiva en el líquido y este mantiene una fuerza impulsora. La reacción del CO_2 no es suficientemente rápida para prevenir la concentración del CO_2 de la acumulación y disminución de su velocidad de absorción. La cinética de la reacción ha hecho el proceso selectivo a través del H_2S . Si por otro lado, si se permite a las fases permanecer en contacto por largo tiempo, ambos gases continúan absorbiendo, pero como el CO_2 absorbe éste, consume la amina y disminuye la alcalinidad del solvente, al mismo tiempo, esta reducción de alcalinidad llega a ser excesivamente baja para mantener todo el H_2S en forma protonado. Consecuentemente el HS^- y el S^{2-} protonado y el H_2S comienza a desorberse.

2.3 EQUILIBRIO QUÍMICO Y LIQUIDO-VAPOR

2.3.1 Equilibrio Químico

La remoción de gases ácidos por absorción en soluciones de alcanolaminas es el método preferido para la remoción del gas ácido debido a la alta capacidad de esas soluciones. Esta capacidad es resultado de la débil basicidad de las aminas las cuales reaccionan con los gases ácidos para convertirlos en iones atrapándolos en la fase líquida. Esas reacciones reversibles ácido-base dan una gran capacidad de incremento por encima de la simple absorción física.

Las constantes de equilibrio son requeridas para cada reacción que ocurre en la solución. Las constantes de equilibrio químico están relacionada con las actividades de cada una de las especies (Ecs. 2.9, 2.10, 2.11)

$$K = \prod a_i^{v_i} \quad (2.9)$$

$$bB + cC = dD + eE \quad (2.10)$$

$$K = \frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c} \quad (2.11)$$

donde las letras minúsculas son los coeficientes estequiométricos, v_i , y las letras mayúsculas están representadas por las especies químicas. Las constantes de equilibrio son función de la temperatura, y la forma típica la representa la siguiente ecuación

$$\ln K = A + \frac{B}{T} + C * \ln T + D * T \quad (2.12)$$

Las constantes de equilibrio están relacionadas al cambio de la energía libre de Gibbs debido a la reacción como se muestra en la ecuación (2.13). De la definición de G se obtiene una expresión directamente que relaciona la dependencia de la temperatura de las constantes de equilibrio con el calor de reacción (Ec. 2.14).

$$\ln K = \frac{\Delta G_{rxn}}{RT} \quad (2.13)$$

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H_{rxn}}{R} \quad (2.14)$$

2.3.2 Equilibrio Líquido-Vapor

La absorción de gases ácidos se lleva a cabo en dos etapas, absorción y desorción. En la primera etapa, las especies en la fase gas es disuelta en la fase acuosa. Este equilibrio será escrito en una forma parecida a una reacción química,



Donde el subíndice *g* se refiere a una molécula en la fase gas y el subíndice *aq* indica una molécula de gas disuelta en la solución acuosa.

La segunda etapa esta representada por las reacciones químicas. Éstas sirven para convertir las especies gaseosas en la fase acuosa a iones y obtener la reacción hacia la derecha (Ec. 2.15). Estas son las reacciones ácido-base las cuales da a las soluciones de alcanolaminas su alta capacidad a los gases ácidos.

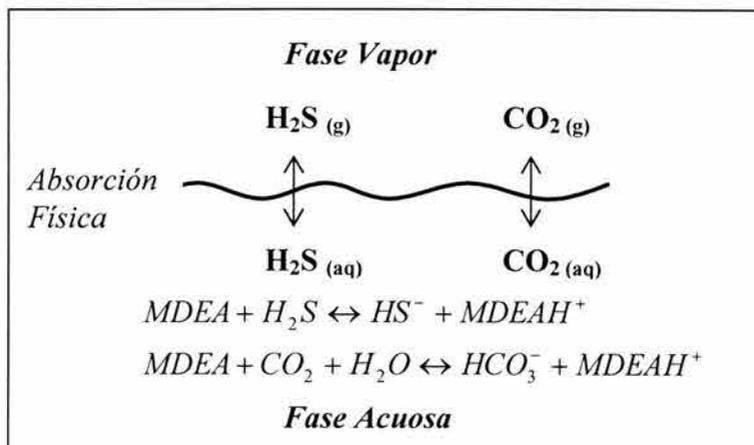


Figura 2.2 Proceso de equilibrio involucrado en la absorción y desorción de gas ácido en soluciones acuosas de alcanolaminas.

Fugacidad y Potencial Químico

El equilibrio entre dos fases, representado por α y β , fue descrito usando los potenciales químicos de Gibbs. El cual establece que en el equilibrio, el potencial químico de una especie debe ser el mismo en ambas fases.

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (2.16)$$

G.N. Lewis utilizó la ecuación de Gibbs-Duhem para una sustancia pura y la sustituyó en la ley del gas ideal para el término de volumen, con el objeto de

relacionar la ecuación anterior con cantidades medibles,

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln P/P^o \quad (2.17)$$

Posteriormente Lewis reemplazó las presiones con las fugacidades que permite la predicción de múltiples fases no ideales,

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln f/f^o \quad (2.18)$$

y definió el radio de las fugacidades como la actividad,

$$f_i/f_i^o \equiv \text{actividad} = a_i \quad (2.19)$$

El coeficiente de fugacidad es definido como la relación de la fugacidad del componente i en la fase vapor con su presión parcial del gas ideal. Los coeficientes de fugacidad en el límite de la presión cero, la presión parcial del gas ideal a la fugacidad, y por lo tanto ϕ_i llega a tener el valor de 1,

$$f_i^V = \phi_i y_i P \quad (2.20)$$

El coeficiente de fugacidad puede ser relacionado con variables medibles en una ecuación de estado, por ejemplo la ecuación de RKS,

$$RT \ln \phi_i = \int_0^P (v_i - RT/P) dP \quad (2.21)$$

El coeficiente de actividad se define como

$$\gamma_i \equiv a_i/x_i = f_i^L/f_i^o x_i \quad (2.22)$$

Donde f_i^o es la fugacidad en el estado estándar para un componente líquido puro i . Para componente líquidos a condiciones estándar, el coeficiente de fugacidad en el estado estándar se define como la presión de vapor del componente puro, P_i^o , a la temperatura del sistema,

$$f_i^L = \gamma_i x_i P_i^o \exp(v_i(P - P_i^o)/RT) \quad (2.23)$$

El último término de la ecuación (2.23) es la corrección de Poynting. A presiones relativamente bajas en el equilibrio líquido-vapor en gases ácidos la corrección de Poynting generalmente es 1 y puede ser despreciado.

La relación del equilibrio liquido-vapor para componentes regulares es la combinación de las ecuaciones (2.22) y (2.20)

$$\varphi_i y_i P = \gamma_i x_i P_i^o \exp(v_i(P - P_i^o)/RT) \quad (2.24)$$

Si no ocurrieran reacciones químicas, los coeficientes de actividad serían cercanos a 1, y la ecuación (2.23) se reduciría a la Ley de Raoult y los cálculos se harían sin tener que adecuar los datos experimentales, sin embargo, en el tratamiento de gas las soluciones son altamente no ideales.

Los componentes supercríticos como CO₂ y H₂S no existirán como especies puras en los sistemas de tratamiento de gas con alcanolaminas y por tanto requiere diferentes estados de referencia. El estado de referencia a dilución infinita es usado para componentes supercríticos. Conforme la fracción mol se aproxima a cero, γ_i^* se aproxima a 1 y f_i^o se aproxima a H_i^o (constante de Henry) y se define como f_i/x_i ,

$$\varphi_i y_i P = \gamma_i^* x_i H_i^o \exp(v_i^\infty(P - P_i^o)/RT) \quad (2.25)$$

2.4 CONSIDERACIONES GENERALES PARA LA SELECCIÓN DE AMINAS.

La concentración de la solución y la relación de aminas dependen de la presión del absorbedor, de la concentración del gas ácido en la alimentación, de la temperatura de operación del contactor y los requerimientos del gas dulce (cuanto CO_2 libre es permitido). A continuación se describen las características generales para los distintos tipos de aminas y en la Tabla 3.1 se resumen algunas de las condiciones de operación típicas para unidades de endulzamiento.

2.5.1 Monoetanolamina (MEA)

Las soluciones acuosas de *MEA* son aplicables en tratamientos de corrientes de gas y líquido conteniendo H_2S y CO_2 . Sin embargo, ya que la *MEA* es de 6 a 8 veces tan soluble en hidrocarburos como es la *DEA*, el uso de la *MEA* en tratamientos líquido debe ser limitado en aquellas plantas donde el gas y líquido son tratados, la *MEA* es preferida para aplicaciones en el tratamiento de gas.

La *MEA* no debe ser usada cuando el gas de alimentación contiene COS , CS_2 y/o SO_2 en cantidades las cuales podrían causar excesiva degradación de la amina. Aunque la *MEA* por si sola no se considera ser corrosiva, sus productos de degradación lo son extremadamente. La *MEA* reacciona con agentes oxidantes como COS , CS_2 , SO_2 , SO_3 y oxígeno para formar productos solubles los cuales deben ser removidos para evitar problemas de corrosión.

El calor de reacción de la *MEA* con el H_2S es de 550 BTU/lb. El calor de reacción para todas las aminas es función de la carga y otras condiciones. Las aminas primarias tienden a formar espuma a altas concentraciones, tienen una velocidad de reacción lenta con el CO_2 y tienen un costo mas alto.

2.4.2 Dietanolamina (DEA)

Es usada en tratamiento de corrientes de gas y líquido las cuales contienen H_2S y CO_2 , y cantidades de COS , CS_2 y SO_2 si el gas dulce puede tolerar mas de 2 gramos $\text{H}_2\text{S}/100$ SCF. Altas presiones de operación del contactor (mas de 600 psia) puede producir un gas dulce conteniendo menos de 0.25 gramos $\text{H}_2\text{S}/100$ SCF.

Los productos de degradación de la *DEA* son mucho menos corrosivos que los de la *MEA*. La *DEA* es una alcanolamina secundaria y tiene una afinidad reducida por el H_2S y el CO_2 , en general como la presión del gas es reducida, el vapor de agotamiento debe ser incrementado o debe ser usado un diseño de flujo dividido. El calor de reacción es de 653 BTU/lb- CO_2 y 511 BTU/lb- H_2S .

2.4.3 Diglicolamina (DGA)

Esta tiene una tendencia preferencial a reaccionar con el CO_2 sobre el H_2S . Tiene un pH mas alto que la *MEA* y así puede obtenerse una especificación de un cuarto de gramo de H_2S excepto en algunos casos donde grandes cantidades de CO_2 están presentes con relación al H_2S . La *DGA* tiene algunas ventajas sobre otras aminas, como concentraciones más altas en la solución, absorbe COS tan bien como metil y etilmercaptanos. Una desventaja es que tiene un alto calor de reacción (850 BTU/lb- CO_2 y 674 BTU/lb- H_2S).

2.4.4 Metildietanolamina (MDEA)

La *MDEA* tiene varias ventajas sobre las aminas primarias y secundarias la cual incluye baja presión de vapor, bajo calor de reacción (600 BTU/lb CO_2 y 552 BTU/lb H_2S), una mayor resistencia a la degradación, menos problemas de corrosión y la selectividad a través del H_2S en presencia del CO_2 .

La desventaja de una velocidad de reacción lenta puede usualmente ser controlada por la propia temperatura de operación y el diseño de los platos en el absorbedor para dar un tiempo de residencia del líquido adecuado. La velocidad de reacción lenta también puede ser controlada en un grado significativo por adición de una o dos aminas reactivas primarias o secundarias para formar una mezcla de aminas en agua. Las aminas primarias o secundarias son adicionadas en una cantidad de 5 -10% del total de la amina presente.

Tabla 2.1 Condiciones de operación típicas para las aminas.

Amina	MEA	DEA	DGA	MDEA
% en peso de solución	15-20	25-35	50-70	20-50
Carga de gas ácido, mol/mol	0.3-0.35	0.3-0.35	0.3-0.35	Ilimitada
Capacidad selectiva para absorber H_2S	no	Bajo condiciones limitadas	no	En la mayoría de las condiciones

2.5 MEZCLAS DE AMINAS.

El concepto de usar mezclas de amina esta basado en la utilización y combinación de las ventajas de las aminas en la mezcla.

Las mezclas de aminas son generalmente mezclas de *MDEA* y *DEA* o *MEA* y son usadas para incrementar la remoción del CO_2 por medio de la *MDEA*. En las mezclas de *MDEA* con aminas secundarias (*DEA*, *MEA*), estas comprenden menos del 20% del total de la amina en base molar. A bajas concentraciones de *MEA* y *DEA*, la concentración global de amina puede ser tan alta como 55% en peso sin la implementación de un equipo de metal exótico.

Estas mezclas son normalmente usadas para incrementar la absorción de CO_2 en los casos donde la *MDEA* permite excesivamente mucha separación de CO_2 en el domo del absorbedor. Las mezclas de aminas son particularmente útiles para aplicaciones a bajas presiones ya que la *MDEA* es menos capaz de absorber suficiente CO_2 para obtener las especificaciones a bajas presiones. A altas presiones, las mezclas de aminas parecen tener poca o ninguna ventaja sobre la *MDEA*. Las mezclas de aminas son también útiles para los casos donde el contenido de CO_2 en el gas de alimentación se esta incrementando a lo largo del tiempo debido al envejecimiento del campo.

Hay dos opciones para convertir de *DEA* a mezclas de *DEA/MDEA*. La conversión puede ser realizada por adición de la *MDEA* durante la operación sin un paro de planta, o la unidad puede ser parada, limpiada y recargada.

2.5.1 Reemplazo de la amina *DEA* por una amina formulada.

Las características de los diferentes tipos de aminas se describen en la sección 2.4 Las aminas terciarias reaccionan a muy baja velocidad con el CO_2 respecto a las aminas monosustituidas y sin formar carbamatos, esto permite que se formen pocos productos de degradación por reacción directa con el CO_2 y, en consecuencia, disminuye la tendencia a la corrosión del sistema, ya que pueden formar una capa pasivante de $FeCO_3$, protectora del contenido de sales térmicamente estables, que se encuentra por debajo de 0.5 % en peso.

En aquellos casos donde se usan sistemas de endulzamiento con *MDEA*, la corrosión puede verse incrementada por la presencia de sales termoestables (sulfatos, formiatos, acetatos, tiosulfatos), que son los productos de las reacción de ácidos débiles con la amina. Los ácidos pueden estar en el gas de alimentación y/o el condensado empleado para la preparación de la solución de amina, igualmente, pueden ser formados por la oxidación parcial de la solución.

La facilidad de desorción de la *MDEA*, hace que el CO_2 se libere fácilmente y forme ácido carbónico (en presencia de agua) en zonas donde cambian las condiciones de flujo. Esto puede producir un efecto de corrosión-erosión severo.

Asimismo, la corrosión puede ocurrir con *MDEA* a velocidades muy altas, si ésta ha reaccionado con contaminantes como el oxígeno. Para minimizar los dos factores anteriormente mencionados, los proveedores de *MDEA* suministran formulaciones comerciales exclusivas conocidas como aminas formuladas, que son mezclas de *MDEA* y promotores o activadores (con contenidos balanceados de inhibidores y estabilizantes), que aumentan su afinidad por el CO_2 .

Los beneficios por el cambio de amina son:

- Reducir la corrosión y minimizar los problemas asociados.
- Disminuir costos de mantenimiento.
- Aumentar la flexibilidad operacional de la planta ante limitaciones de capacidad de algunos equipos.
- Mantener la capacidad de diseño de la planta.

2.6 ARREGLO DE LAS INSTALACIONES.

Aunque hay muchos tipos diferentes y configuraciones diferentes para las instalaciones de endulzamiento el proceso fundamental es el mismo en casi todos los casos. Algunas instalaciones complejas pueden incluir configuraciones en serie y en paralelo.

2.6.1 Múltiples entradas.

Esta modificación en particular, Figura 2.3, es usada cuando la alimentación del gas es alta en gases ácidos. Bajo esas condiciones, si un arreglo convencional es usado, el absorbedor es muy grande, debido a la necesidad de manejar grandes cantidades de solución de amina a través de la columna. La absorción de gases ácidos es bastante rápido, tomando lugar dentro de los platos 3 o 4 del fondo del absorbedor, y el resto de los platos es usado solamente para remover hasta 0.01% de H_2S .

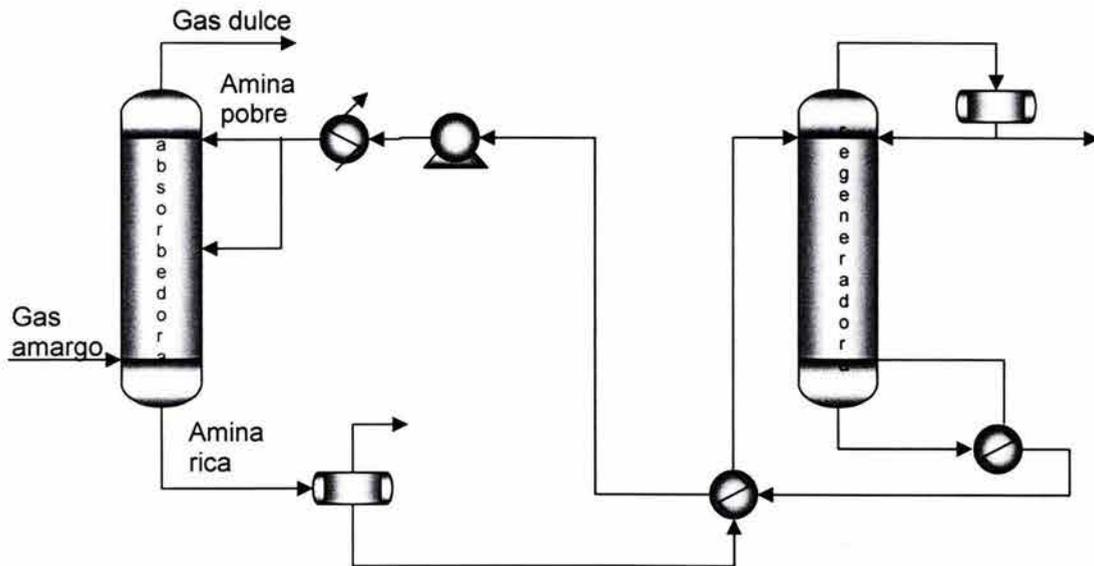


Figura 2.3 Arreglo con múltiples alimentaciones.

El uso de entradas múltiples es aplicable cuando una separación máxima de CO_2 es deseada. Múltiples puntos (localizaciones) de alimentación de amina pobre son particularmente útiles si la velocidad de flujo de alimentación de gas amargo varía y tiene un alto contenido de CO_2 por alimentar amina pobre al absorbedor en diferentes puntos, el número de etapas ideales puede ser variado. Menos etapas ideales permite mas rechazo de CO_2 , y posiblemente el incremento de la absorción del H_2S .

Ajustando el número de etapas, el rechazo de CO_2 puede ser maximizado mientras todavía permanece la especificación del H_2S . Si el CO_2 en la alimentación decrece, menos etapas ideales pueden ser usada, lo cual permite mas separación de CO_2 en el absorbedor.

2.6.2 Flujo Dividido.

El proceso de flujo dividido (Figura 2.4) es usado cuando la especificación de H_2S es rigurosa. La configuración tradicional de flujo dividido es generalmente usada solo con aminas primarias y secundarias. En la unidad de flujo dividido, una porción de la amina semi-pobre es retirada del regenerador, enfriada, y alimentada al contactor en algún punto medio. De este modo la amina en el lado que se retira no esta completamente agotada y tiene una carga de gas ácido residual mas alta. Sin embargo, ya que esta en contacto con el gas amargo entrante, este puede todavía atrapar la mayoría de los gases ácidos en la sección mas baja del absorbedor.

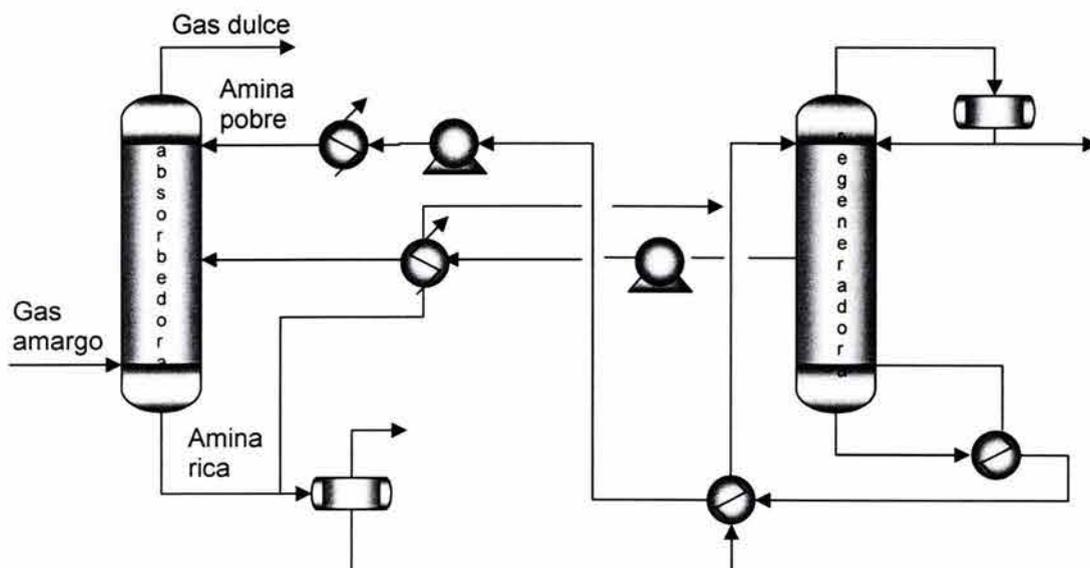


Figura 2.4 Arreglo de Flujo Dividido.

2.6.3 Múltiples absorbedores en serie.

No hay razón para que las dos secciones del absorbedor estén contenidas en el mismo recipiente. Si el diseñador no desea adicionar la amina desde la sección superior para cargar la amina pobre hacia el fondo, las secciones pueden ser separadas en dos columnas, como se muestra en la Figura 2.5. La configuración también da una flexibilidad adicional para el diseño debido a la accesibilidad de la corriente de gas semidulce. Esta corriente puede ser enfriada y / o comprimida para incrementar la recuperación de gas ácido en la sección superior del absorbedor.

En muchos casos, la corriente de alimentación no puede ser comprimida debido a las restricciones de corrosión en el compresor aunque la corriente semidulce sea suficientemente limpia para evitar esta dificultad.

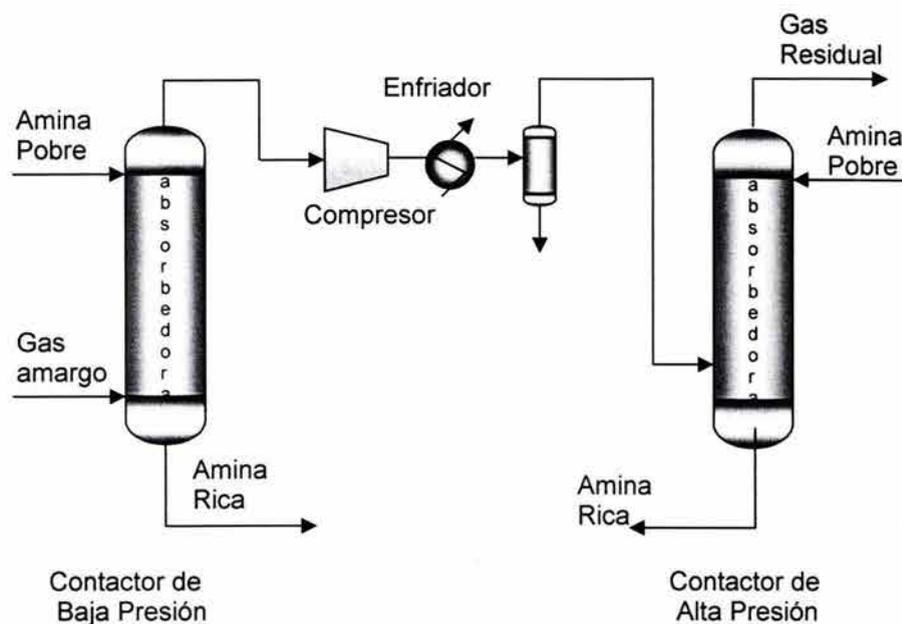


Figura 2.5 Arreglos de múltiples Absorbedores en serie.

2.7 DISMINUCIÓN EN LA TEMPERATURA DEL ABSORBEDOR

La alternativa de operar el contactor a una temperatura mas fría es para promover la absorción de los contaminantes en el solvente. Para solventes físicos y solventes químicos que se aproximan al equilibrio, operando el absorbedor a temperaturas mas bajas tiende a promover la captación de contaminantes ligeros. Sin embargo, para solventes químicos cuyas reacciones pueden tener cinéticamente etapas limitantes, las temperaturas mas frías pueden causar menos de un contaminante en particular a ser absorbido. El procesamiento básico de gas intenta separar los componentes de una mezcla tan eficiente y económicamente como sea posible. La relación de separación puede ser impuesta por los mandatos físicos, como formación de hidratos, cuestiones ambientales como la remoción de H_2S o la calidad de un producto como la concentración del CO_2 . Para el tratamiento de gas, el proceso es frecuentemente definido relativo a la capacidad de un solvente para absorber un componente en mayor grado que a otro. Esto es frecuentemente referido como "selectividad". Una temperatura mas baja puede o no incrementar la selectividad, para los solventes químicos, la selectividad puede ocurrir debido a las reacciones cinéticas. En estos casos, la selectividad puede ser dramáticamente mejorada por la temperatura de operación de una columna.

CAPÍTULO 3**MODELOS EN EQUILIBRIO Y NO EQUILIBRIO**

Los modelos de etapa en equilibrio operan bajo la consideración de que las fases vapor y líquido están en equilibrio termodinámico y entonces recurre a factores de corrección como el HETP (Height Equivalent to a Theoretical Plate) para tomar en cuenta cualquier desviación de el equilibrio. Esos factores de corrección todavía consideran la existencia del equilibrio térmico entre las fases vapor y líquido. Adicionalmente, los modelos de equilibrio fallan para tomar propiamente en consideración el papel jugado por las reacciones químicas (el efecto de las reacciones sobre los procesos de transferencia de masa y calor que toman lugar en los sistemas de aminas). Mas aún, los modelos en equilibrio nunca pueden ser predictivos, y ciertamente son incapaces de predecir las características para un nuevo solvente para el que no existen datos de planta en una forma específica de un tipo particular de columna empacada siendo construida.

El inconveniente de la aproximación de equilibrio puede ser dirigido por consideración el grado de separación que depende de la rapidez de transferencia de calor y masa desde una fase a otra. Adicionalmente, el modelo debe también ser capaz de describir la reacción compleja y la fase en equilibrio y su papel en el grado de separación. La aproximación de la rapidez de transferencia de calor y masa resulta en un modelo basado en el proceso físico y químico de la amina, ya que puede ser aplicado a columnas empacadas bajo todas las condiciones de operación posibles.

Al nivel más simple, la rapidez de transferencia de masa y calor dependen de la fuerza impulsora, coeficientes de transferencia y del área de contacto interfacial:

$$\text{Velocidad} = (\text{Coeficientes}) * (\text{Área}) * (\text{Fuerza Impulsora})$$

En transferencia de calor, la rapidez de transferencia de calor a través del área del tubo esta dada por la diferencia (logarítmica) de temperatura entre los fluidos del lado de la coraza y del lado del tubo. El coeficiente de transferencia global es derivado de los coeficientes de película individuales del lado de la coraza y el lado de los tubos de la superficie de transferencia de calor, posiblemente incluyendo la resistencia del metal del tubo. Los coeficientes de película dependen de los detalles de construcción del intercambiador, de las propiedades de transporte de los fluidos y las velocidades de flujo. El fenómeno de transferencia de masa es completamente análogo.

En la Figura 3.1 se muestra las fases vapor y líquido en contacto en el plato o en una pequeña sección de empaque. La interfase gas-líquido separa las fases. El gas absorbiéndose se disuelve en el líquido en la interfase, entonces difunde a través de una película delgada de líquido (llamada línea de difusión). Así como éste difunde, el gas reacciona con la amina y genera calor y productos de reacción como carbamatos y carbonatos. Los productos de reacción difunden en el seno de líquido mientras el calor liberado del calor de reacción del líquido y también transfiere en el vapor.

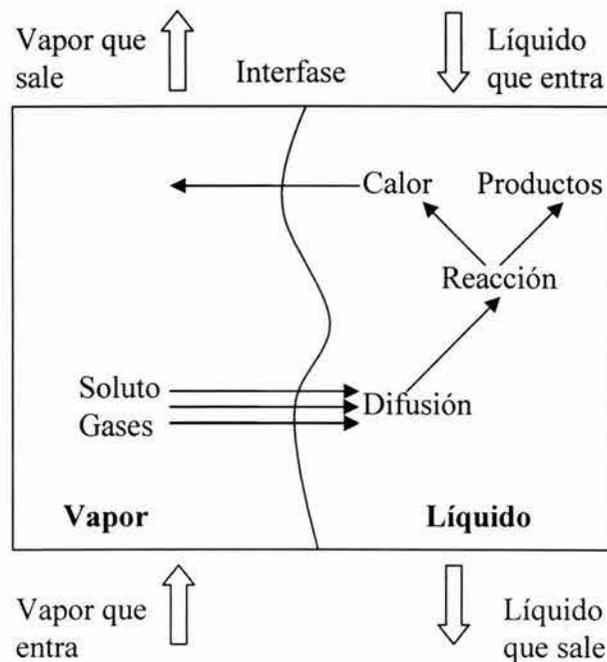


Figura 3.1 Esquema de absorción acompañado por difusión con reacción.

3.1 ETAPA EN EQUILIBRIO.

Considere en general, un separador continuo, en estado estable, vapor-liquido o liquido-liquido, consistiendo de un número de etapas arregladas en cascada a contracorriente. Considere que la fase en equilibrio es obtenida en cada etapa y que no ocurre reacción química.

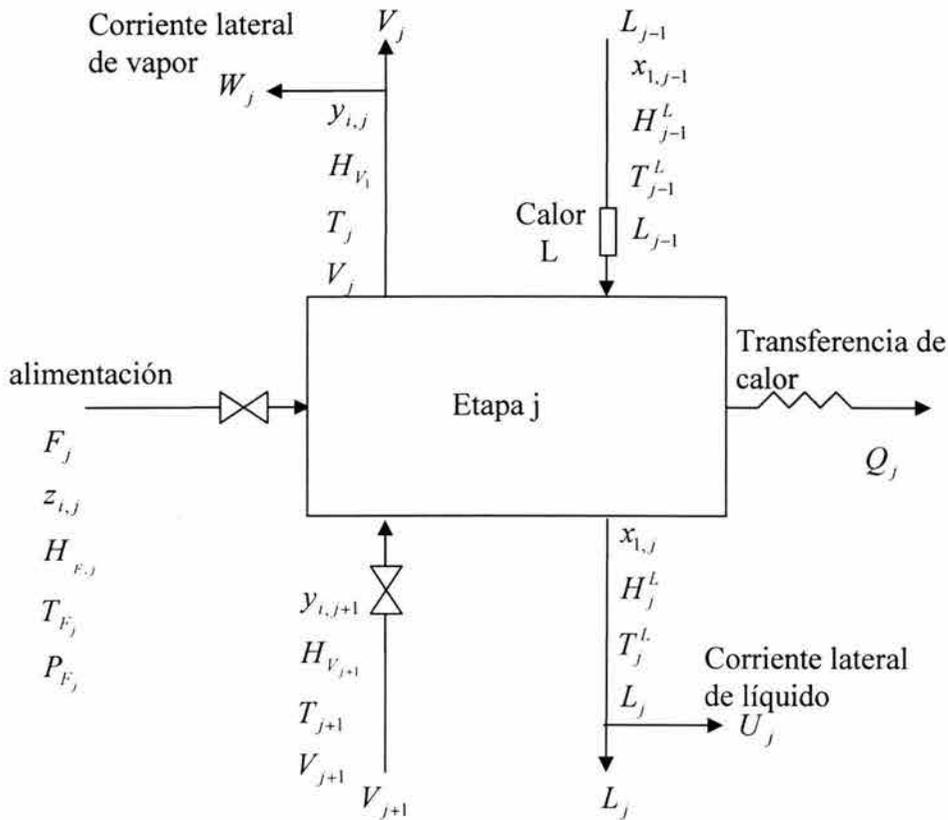


Figura 3.2 Representación de una Etapa en Equilibrio.

3.1.1 Ecuaciones de Conservación

Balance de Materia.

$$M_{ij} \equiv L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_j z_{i,j} - (L_j + U_j)x_{i,j} - (V_j + U_x)y_{i,j} = 0 \quad (3.1)$$

Relación de equilibrio.

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0 \quad (3.2)$$

donde $K_{i,j}$ es la relación del equilibrio de fase.

Suma de las fracciones mol, una para cada etapa.

$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^c y_{i,j} - 1.0 = 0 \quad (3.3)$$

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^c x_{i,j} - 1.0 = 0 \quad (3.4)$$

Balance de energía.

$$H_j = L_{j-1}H_{L_{j-1}} + V_{j+1}H_{V_{j+1}} + F_j H_{F_j} - (L_j + U_j)H_{L_j} - (V_j + W_j)H_{V_j} - Q_j = 0 \quad (3.5)$$

donde los cambios en energía cinética y potencial son ignorados.

El balance total de masa puede ser usado en lugar de las ecuaciones (3.3) o (3.4). Esto es derivado por combinación de esas dos ecuaciones y $\sum_i z_{i,j} = 1.0$ con la ecuación (3.1) sumada sobre los c componentes y sobre las etapas 1 a través de j para dar,

$$L_j = V_{j+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - U_m - W_m) - V_1 \quad (3.6)$$

En general $K_{i,j} = K_{i,j} \{T_j, P_j, x_j, y_j\}$, $H_{V_j} = H_{V_j} \{T_j, P_j, y_j\}$, y $H_{L_j} = H_{L_j} \{T_j, P_j, x_j\}$.

Si esas relaciones no son tomadas como ecuaciones y las tres propiedades no son tomadas como variables, cada etapa de equilibrio es definida solamente por las $2C+3$ ecuaciones MESH.

3.2 ETAPA EN NO EQUILIBRIO

La característica clave del modelo en no equilibrio es que las ecuaciones de conservación están escritas para cada fase independientemente y son resueltas junto con las ecuaciones de transporte que describen la transferencia de masa y energía en mezclas multicomponentes. Se considera que el equilibrio existe solo en la interfase. Un diagrama esquemático de una etapa en no equilibrio se muestra en la Figura 3.3. Esta etapa puede representar uno (o mas) platos en una columna con platos o una sección del empaque de una columna empacada. La línea vertical ondeada en medio del diagrama representa la interfase entre las dos fases las cuales pueden ser vapor y liquido (destilación), gas y liquido (absorción) o dos liquido (extracción).

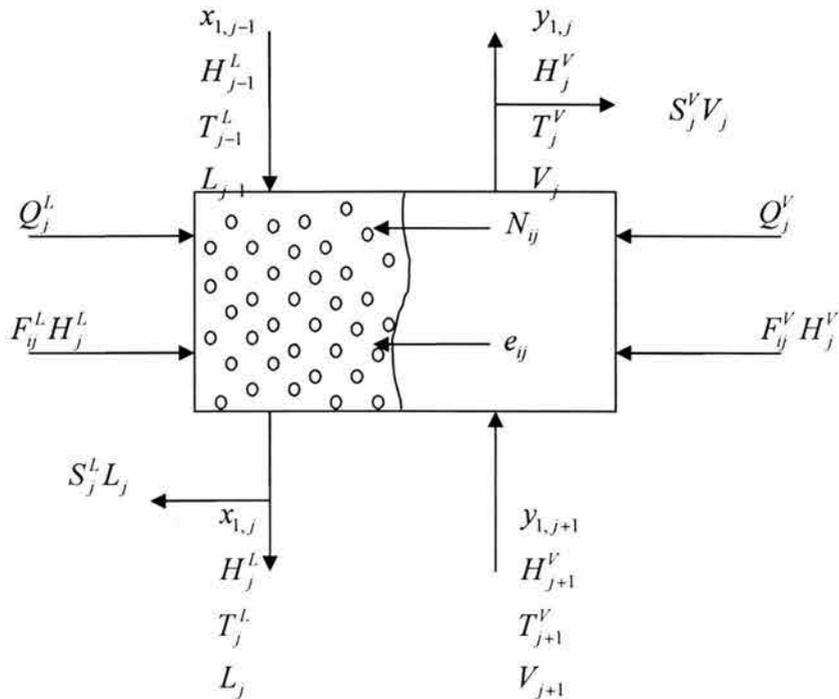


Figura 3.3 Representación de una etapa de no equilibrio.

3.2.1 Ecuaciones de Conservación

Balance de Materia

Fase vapor

$$M_{ij}^V \equiv (1 + r_j^V) V_j y_{ij} - V_{j+1} y_{i,j+1} - f_{ij}^V + N_{ij}^V = 0 \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3.7)$$

Fase líquida

$$M_{ij}^L \equiv (1 + r_j^L)L_j x_{ij} - L_{j-1} x_{i,j+1} - f_{ij}^L - N_{ij}^L = 0 \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3.8)$$

El último término en las dos ecuaciones anteriores representa la pérdida o ganancia neta del componente i en la etapa j debido al transporte en la interfase. Sin perder generalidad se puede definir N_{ij}^V y N_{ij}^L como

$$N_{ij}^V \equiv \int N_{ij}^V da_j \quad (3.9a)$$

y

$$N_{ij}^L \equiv \int N_{ij}^L da_j \quad (3.9b)$$

De las ecuaciones anteriores

$$M_{ij}^L \equiv N_{ij}^V - N_{ij}^L = 0 \quad (3.10)$$

Esta última ecuación puede ser derivada por construcción de un balance de materia alrededor de la interfase.

El balance de materia total para las dos fases es obtenido sumando las ecuaciones (3.7) y (3.8) para el componente i .

$$M_{ij}^V \equiv (1 + r_j^V)V_j - V_{j+1} - F_j^V + N_{ij}^V = 0 \quad (3.11a)$$

$$M_{ij}^L \equiv (1 + r_j^L)L_j - L_{j-1} - F_j^L - N_{ij}^L = 0 \quad (3.11b)$$

Balance de energía

Fase vapor

$$E_j^V \equiv (1 + r_j^V)V_j H_j^V - V_{j+1} H_{j+1}^V - F_j^V H_j^{VF} + Q_j^V + \xi_j^V = 0 \quad (3.12a)$$

Fase líquida

$$E_j^L \equiv (1 + r_j^L)L_j H_j^L - L_{j-1} H_{j-1}^L - F_j^L H_j^{LF} + Q_j^L + \xi_j^L = 0 \quad (3.12b)$$

Los términos ξ_j^V y ξ_j^L se pueden definir por las siguientes ecuaciones

$$\xi_j^V \equiv \int E_j^V da_j \quad (3.13a)$$

y

$$\xi_j^L \equiv \int E_j^L da_j \quad (3.13b)$$

Y el balance de energía alrededor de la interfase

$$E_j^I \equiv \xi_j^V - \xi_j^L = 0 \quad (3.14)$$

2.2.2 Ecuaciones de Rapidez

Ecuaciones de transferencia de masa

Fase vapor

$$N_i^V = J_i^V + N_i^V y_i^V \quad (3.15a)$$

Fase líquida

$$N_i^L = J_i^L + N_i^L x_i^L \quad (3.15b)$$

Los fluxes difusivos están dados por

$$(J^V) = c_i^V [k^V] (y^V - y^I) \quad (3.216a)$$

$$(J^L) = c_i^L [k^L] (x^I - x^L) \quad (3.16b)$$

En el modelo de etapa de no equilibrio de Krishnamurthy y Taylor (1985) la rapidez de transferencia total es obtenidas por combinación de las ecuaciones 3.15a y 3.16b y multiplicando por el área interfacial disponible para la transferencia de masa,

Fase vapor

$$(N_j^V) = c_i^V [k_j^V] a_j (y_j - y_j^I) + N_j^V (y_j) \quad (3.17a)$$

Fase líquida

$$(N_j^L) = c_{i,j}^L [k_j^L] a_j (x_j^l - x_j) + N_{i,j}^L (x_j) \quad (3.17b)$$

Ecuaciones de transferencia de energía

$$E_j^V \equiv h_j^V (T_j^V - T_j^l) + \sum_{k=1}^C N_{i,j} \overline{H}_{k,j}^V \quad (3.18a)$$

$$E_j^L \equiv h_j^L (T_j^l - T_j^V) + \sum_{k=1}^C N_{i,j} \overline{H}_{i,j}^L \quad (3.18b)$$

Las rapidez de transferencia de energía en la fase vapor y líquido son obtenidos después de multiplicar los fluxes de energía por el área interfacial a_j

Fase vapor

$$\xi_j^V \equiv h_j^V a_j (T_j^V - T_j^l) + \sum_{k=1}^C N_{i,j} \overline{H}_{k,j}^V \quad (3.19a)$$

Fase líquida

$$\xi_j^L \equiv h_j^L a_j (T_j^l - T_j^V) + \sum_{k=1}^C N_{i,j} \overline{H}_{i,j}^L \quad (3.19b)$$

Modelo interfacial

$$Q_{ij}^l \equiv K_{i,j} x_{i,j}^l - y_{i,j}^l = 0 \quad (3.20)$$

K_{ij} debe ser evaluado a la temperatura, presión y fracciones mol en la interfase. La fracción mol en la interfase debe sumar la unidad

$$S_j^{Vl} \equiv \sum_{i=1}^C y_{ij}^l - 1 = 0 \quad (3.21)$$

$$S_j^{Ll} \equiv \sum_{i=1}^C x_{ij}^l - 1 = 0 \quad (3.22)$$

Variables y ecuaciones para una etapa en no equilibrio

Hay $6c + 8$ variables desconocidas para cada etapa en no equilibrio

Velocidad de flujo del vapor y del liquido ($V_j, L_j; 2$)

Composición de la fase liquido y vapor ($y_{ij}, x_{ij}; 2c$)

Temperatura del liquido y vapor ($T_j^V, T_j^L; 2c$)

Composición en la interfase liquido y vapor ($y_{ij}^I, x_{ij}^I; 2c$)

Temperatura en la interfase ($T_j^I; 1$)

Velocidades de transferencia de masa ($N_{ij}^V, N_{ij}^L; 2c$)

Rapidez de transferencia de energía ($\xi_j^V, \xi_j^L; 2$)

Presión en la etapa ($P_j; 1$)

Las $6c + 8$ ecuaciones para la etapa j , es referido como ecuaciones *MERSHQ*

- M: Balances de Materia para el Vapor
- M: Balances de Materia para el Liquido
- M: Balances de Materia para la Interfase
- E: Ecuaciones de Balance de Energía
- R: Ecuaciones de Rapidez de Transferencia
- R: Ecuaciones de Rapidez de Transferencia de Energía
- S: Suma de Ecuaciones
- H: Ecuaciones Hidráulicas
- Q: Ecuaciones de Equilibrio en la Interfase

Una reducción modesta en el gran numero de variables y ecuaciones puede ser obtenido por reconocimiento de que hay solamente un conjunto de ecuaciones de rapidez independientes de transferencia de masa ($N_{ij}, N_{ij}^V, N_{ij}^L$), y por tanto se puede eliminar cualquiera de lo siguiente, la rapidez de transferencia de masa en la fase liquida o en la fase vapor de las ecuaciones (3.7) y (3.8) y combinando las ecuaciones de rapidez de transferencia de masa (3.17a) y (3.17b) y el balance de materia en la interfase (3.10),

$$R_{ij}^V \equiv N_{ij} - N_{ij}^V = 0 \quad i = 1, 2, 3 \dots n-1 \quad (3.23a)$$

Y

$$R_{ij}^L \equiv N_{ij} - N_{ij}^L = 0 \quad i = 1, 2, 3 \dots n-1 \quad (3.23b)$$

donde

$$N_{ij}^V = N_{ij}^V(k_{ik,j}^V, a_j, y_{k,j}^l, N_{kj}^V) \quad k = 1, 2, 3, \dots, n \quad (3.24a)$$

$$N_{ij}^L = N_{ij}^L(k_{ik,j}^L, a_j, y_{k,j}^l, N_{kj}^L) \quad k = 1, 2, 3, \dots, n \quad (3.24a)$$

son la rapidez de transferencia de masa escrito como una función de las fracciones mol, de los coeficientes de transferencia de masa y de la rapidez de transferencia de masa.

E_j^l es obtenido sustituyendo las ecuaciones (3.19a) y (3.19b) para la rapidez de transferencia de energía en la ecuación (3.14),

$$E_j^l \equiv h_j^V a_j (T_j^V - T_j^l) - h_j^L a_j (T_j^l - T_j^L) + \sum_{i=1}^c N_{ij} (\bar{H}_{ij}^V - \bar{H}_{ij}^L) = 0 \quad (3.25)$$

La rapidez de transferencia de energía, ξ_j^V y ξ_j^L fueron eliminados al hacer la sustitución.

Solamente restan $5c + 6$ variables independientes y se ordenan en un vector (x_j), como sigue,

$$(x_j)^T \equiv (V_j, y_{1j}, y_{2j}, \dots, y_{cj}, T_j^V, y_{1j}^l, y_{2j}^l, \dots, y_{cj}^l, x_{1j}^l, x_{2j}^l, \dots, x_{cj}^l, T_j^l, L_j, x_{1j}, x_{2j}, \dots, x_{cj}, T_j^L, N_{1j}, N_{2j}, \dots, N_{cj}, P_j) \quad (3.26)$$

Las correspondientes $5c + 6$ ecuaciones por etapa son ordenadas en un vector (F_j) como sigue,

$$(F_j)^T \equiv (M_{ij}^V, M_{1j}^V, M_{2j}^V, \dots, M_{cj}^V, E_j^V, R_{1j}^V, R_{2j}^V, \dots, R_{c-1,j}^V, S_j^V, Q_{1j}^l, Q_{2j}^l, \dots, Q_{cj}^l, E_j^l, M_{ij}^L, M_{1j}^L, M_{2j}^L, \dots, M_{cj}^L, E_j^L, R_{1j}^L, R_{2j}^L, \dots, R_{c-1,j}^L, S_j^L, P_j) \quad (3.27)$$

3.3 MODELO DE SEGUNDA GENERACIÓN.

Un diagrama esquemático de una etapa en no equilibrio se muestra en la Figura 3.4. Esta etapa puede representar un (o mas) platos en una columna con platos o una sección del empaque de una columna empacada. La línea vertical ondulada en medio del diagrama representa la interfase entre las dos fases las cuales pueden ser vapor y liquido (destilación), gas y liquido (absorción) o dos liquido (extracción).

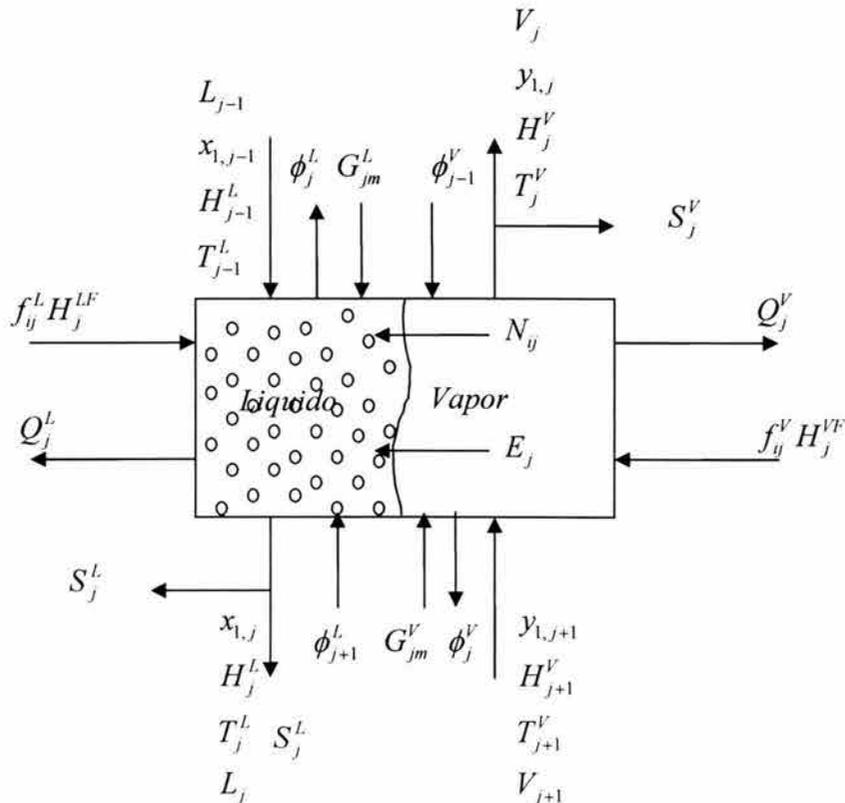


Figura 3.4 Representación de una etapa de no equilibrio de segunda generación.

Balance de Materia.

El termino ϕ_j^L es la entrada de liquido fraccional definido como la relación de moles de liquido entrantes en la fase vapor en la etapa j y las moles de liquido saliendo de la etapa j, ocurre lo análogo para la fase vapor. Para columnas empacadas este término representa dispersión axial.

Fase vapor

$$M_{ij}^V \equiv (1 + r_j^V + \phi_j^V) V_j y_{ij} - V_{j+1} y_{i,j+1} - \phi_{j-1}^V V_{j-1} y_{i,j-1} - f_{ij}^V - \sum_{v=1}^n G_{iv}^V + N_{ij}^V = 0$$

$$i = 1, 2, \dots, c, \quad (3.28a)$$

Fase líquida

$$M_{ij}^L \equiv (1 + r_j^L + \phi_j^L) L_j x_{ij} - L_{j-1} x_{i,j-1} - \phi_{j+1}^L L_{j+1} x_{i,j+1} - f_{ij}^L - \sum_{v=1}^n G_{jv}^L - N_{ij}^L = 0$$

$$i = 1, 2, \dots, c, \quad (3.29b)$$

El último término en las dos ecuaciones anteriores es la rapidez de transferencia de masa

$$N_{ij}^V \equiv \int N_{ij}^V da_j \quad (3.30a)$$

y

$$N_{ij}^L \equiv \int N_{ij}^L da_j \quad (3.30b)$$

Donde N_{ij}^V y N_{ij}^L son los fluxes molares en las fase vapor y liquido y da_j es el área interfacial elemental a través del cual pasa el flux.

El balance de materia total para las dos fases son obtenidas sumando las ecuaciones (3.28a) y (3.28b) para el componente i.

$$M_{ij}^V \equiv (1 + r_j^V + \phi_j^V) V_j - V_{j+1} - \phi_{j-1}^V - F_j^V - \sum_{i=1}^c \sum_{v=1}^n G_{jv}^V + N_{ij}^V = 0 \quad (3.31a)$$

$$M_{ij}^L \equiv (1 + r_j^L + \phi_j^L) L_j - L_{j-1} - \phi_{j+1}^L L_{j+1} - F_j^L - \sum_{i=1}^c \sum_{v=1}^n G_{jv}^L - N_{ij}^L = 0 \quad (3.31b)$$

Balance de energía.

Fase vapor

$$E_j^V \equiv (1 + r_j^V + \phi_j^V) V_j H_j^V - V_{j+1} H_{j+1}^V - \phi_{j-1}^V H_{j-1}^V - F_j^V H_j^{VF} - \sum_{v=1}^n G_{jv}^V H_{jv}^V + Q_j^V + E_j^V = 0 \quad (3.32a)$$

Fase líquida

$$E_j^L \equiv (1 + r_j^L + \phi_j^L) L_j H_j^L - L_{j-1} H_{j-1}^L - \phi_{j+1}^L H_{j+1}^L - F_j^L H_j^{LF} - \sum_{v=1}^n G_{jv}^L H_{jv}^L + Q_j^L - E_j^L = 0 \quad (3.32b)$$

Los términos E_j^V y E_j^L se pueden definir por las siguientes ecuaciones,

$$E_j^V \equiv \int e_j^V da_j \quad (3.33a)$$

y

$$E_j^L \equiv \int e_j^L da_j \quad (3.33b)$$

Ecuaciones hidráulicas.

La presión del plato superior (o empaque superior) es especificada con la presión de condensador. La presión de los platos (o secciones del empaque) abajo del plato superior es calculada desde la presión de la etapa de arriba y la caída de presión en el plato. Si la columna tiene un condensador, las ecuaciones hidráulicas son expresadas como sigue:

$$P_1 \equiv p_c - p_1 = 0 \quad (3.34)$$

$$P_2 \equiv p_{spec} - p_2 = 0 \quad (3.35)$$

$$P_j \equiv p_j - p_{j-1} - (\Delta p_{j-1}) = 0 \quad j = 3, 4, \dots, n, \quad (3.36)$$

Si en la etapa superior no hay condensador las ecuaciones hidráulicas son expresadas como:

$$P_1 \equiv p_{spec} - p_1 = 0 \quad (3.7)$$

$$P_j \equiv p_j - p_{j-1} - (\Delta p_{j-1}) = 0 \quad j = 2, 3, \dots, n, \quad (3.38)$$

En general se puede considerar que la caída de presión es una función de los flujos internos, de las densidades de los fluidos y de los parámetros de diseño del equipo:

$$\Delta p_j = f(V_{j-1}, L_{j-1}, \rho_{j-1}^V, \rho_{j-1}^L, \text{diseño}) = 0 \quad (3.39)$$

Modelo interfacial

Como en el modelo de primera generación, el equilibrio de fases se considera que existe solamente en la interfase con la fracción mol en ambas fases relacionado por

$$Q_{ij}^I \equiv K_{i,j} x_{i,j}^I - y_{i,j}^I = 0 \quad i = 1, 2, \dots, c, \quad (3.40)$$

K_{ij} debe ser evaluado a la temperatura, presión y fracciones mol en la interfase.

Relaciones de equilibrio

La fracción mol debe sumar la unidad en cada fase

$$S_j^V \equiv \sum_{i=1}^c y_{ij} - 1 = 0, \quad (3.41a)$$

$$S_j^L \equiv \sum_{i=1}^c x_{ij} - 1 = 0, \quad (3.41b)$$

en la interfase

$$S_j^{V/I} \equiv \sum_{i=1}^c y_{ij}^I - 1 = 0, \quad (3.42)$$

$$S_j^{L/I} \equiv \sum_{i=1}^c x_{ij}^I - 1 = 0 \quad (3.43)$$

Variables y funciones para una etapa

Son $5c + 6$ variables independientes para una etapa en no equilibrio

- Velocidad de flujo vapor y líquido (V_j, L_j ; 2)
- Composiciones en la fase vapor y líquido (y_{ij}, x_{ij} ; $2c$)
- Temperatura del líquido y vapor (T_j^V, T_j^L ; 2)
- Composición en la interfase vapor y líquido (y_{ij}^I, x_{ij}^I ; $2c$)
- Temperatura en la interfase (T_j^I ; 1)
- Rapidez de transferencia de masa (N_{ij} ; c)
- Presión en la etapa (p_j ; 1)

Hay $c + 2$ ecuaciones de balance de masa y la suma de relaciones para cada fase, c balance de materia por componente (BMC), 1 balance de materia total (BMT) y 1 suma de relaciones (SUM). Sin embargo, solamente $c + 1$ de ellas son independientes. Tres posibles combinaciones pueden ser usadas en la solución por computadora de las ecuaciones del modelo:

- BMT (1) y BMC (c)
- BMT (1), BMC (c-1) y SUM (1)
- BMC (c), SUM (1)

Las $5c+6$ ecuaciones independientes (ecuaciones MERSHQ) en el modelo de segunda generación,

- M : Ecuaciones de balance de **M**asa ($M_{ij}^V, M_{ij}^L, M_{ij}^I, M_{ij}^O$; $2c+2$)
- E : Ecuaciones de balance de **E**nergía (E_j^V, E_j^L, E_j^I ; 3)
- R : Ecuaciones de **R**apidez de transferencia (R_{ij}^V, R_{ij}^L ; $2c-2$)
- S : Ecuaciones de **E**quilibrio (S_j^{VI}, S_j^{LI} ; 2)
- H : Ecuaciones **H**idráulicas (P_j ; 1)
- Q : Ecuaciones de **E**quilibrio en la interfase (Q_{ij}^I ; c)

Los condensadores parciales y los rehervidores son modelados como etapas de equilibrio. Las variables independientes para cada etapa son la fracción mol (y_{ij}, x_{ij} ; $2c$), la temperatura (T_j ; 1), las velocidades de flujo (V_j, L_j ; 2), y la presión en la etapa (p_j ; 1). Las correspondientes $2c+4$ ecuaciones independientes son conocidas como ecuaciones MESH.

Especificaciones para las simulaciones en equilibrio y no equilibrio

Los modelos en equilibrio y no equilibrio requieren especificaciones similares. Los flujos y su condición térmica deben ser especificadas en ambos modelos, así como la configuración de la columna (número de etapas, alimentación, especificación de corrientes laterales, etc.). Especificaciones adicionales que son las mismas para ambos tipos del modelo de simulación incluye la especificación de, por ejemplo, radios de reflujo o productos de fondo si la columna es equipada con condensador y/o rehervidor. La especificación de la presión en cada etapa es necesario si la caída de presión no es calculada; si pasa esto, solamente la presión en la etapa superior necesita ser especificada (la presión de las otras etapas será determinada por las ecuaciones de caída de presión que son parte del modelo arriba descrito). Adicionalmente, la simulación en no equilibrio no puede llevarse a cabo sin algún conocimiento del tipo de columna y de internos, por ejemplo, el tipo de plato y datos de diseño mecánico son necesarios ya que calcula los coeficientes de transferencia de masa para cada plato. Para columnas empacadas debe ser conocido el tipo de empaque, tamaño y material.

CAPÍTULO 4

ECUACIONES DEL MODELADO

Los modelos termodinámicos que se presentan a continuación son ELECRTL, SYSOP15M y AMINES, ya que son aplicables al tratamiento con aminas. Sin embargo, antes de aplicarlos se analizarán con la finalidad de conocer cuáles son adecuados de acuerdo con las condiciones específicas del caso de estudio a simular.

Primeramente se presenta el modelo NRTL que es la base del modelo electrolito-NRTL que utilizan los dos primeros modelos en la fase líquida. A continuación se describen las propiedades físicas del modelo electrolito-NRTL y sus correspondientes modelos que utilizan en la fase vapor. Asimismo, se describen las características de la opción AMINES. Finalmente se realiza la selección de los modelos.

4.1 MODELO NRTL (Non-Random Two-Liquid)

El modelo NRTL calcula los coeficientes de actividad para las siguientes opciones: NRTL, NRTL-2, NRTL-HOC, NRTL-NTH y NRTL-RK. Es recomendado para sistemas químicos altamente no ideales, y puede ser usado para aplicaciones de equilibrio líquido-vapor y equilibrio líquido-líquido.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \left[\frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{ki}} \left(S_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{ki}} \right) \right] \quad (4.1)$$

donde:

$$\begin{aligned} G_{ij} &= \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \\ \tau_{ij} &= a_{ij} + b_{ij}/T + e_{ij} \ln T + f_{ij} T \\ \alpha_{ij} &= c_{ij} + d_{ij}(T - 273.15K) \\ \tau_{ii} &= 0 \\ G_{ii} &= 1 \\ a_{ij} &\neq a_{ji} \\ b_{ij} &\neq b_{ji} \\ c_{ij} &\neq c_{ji} \\ d_{ij} &\neq d_{ji} \end{aligned}$$

4.2 MODELO ELECNRTL

Las soluciones de electrolitos son extremadamente no ideales debido a la presencia de especies con carga. Este modelo es el más versátil del conjunto de opciones para manejar electrolitos, puede manejar desde muy bajas concentraciones hasta concentraciones muy altas. También, puede manejar sistemas con solventes acuosos y mezclas de solventes.

El modelo ELECNRTL es completamente consistente con la opción NRTL-RK, ya que las interacciones se calculan de la misma forma, por tanto, ELECNRTL puede usar el banco de datos para los parámetros de interacción molecular binarios de la opción NRTL-RK.

La solubilidad de los gases supercríticos puede ser modelado usando la ley de Henry.

El calor de mezclado es calculado con el modelo electrolito NRTL.

Para las propiedades de la fase vapor usa la ecuación de estado Redlich-Kwong

Los parámetros de interacción deben ser adecuados en el rango de operación.

4.2.1 Propiedades físicas

Propiedades constantes

Aspen Plus® utiliza los valores de las propiedades básicas de Austgen (1989). Las constantes críticas (Tabla 4.1) son utilizadas en la ecuación de estado en la fase vapor. Los volúmenes críticos son usados para obtener el volumen molar, o densidad de la solución.

Tabla 4.1. Propiedad de componentes puros para especies moleculares.

comp.	P.M.	Tc (°K)	Pc (kPa)	Vc (m ³ kmol ⁻¹)	Zc	ω	Fuente
H ₂ S	34.08	373.2	8936.9	0.0986	0.284	0.100	a
CO ₂	44.01	304.2	7376.5	0.0939	0.274	0.225	a
H ₂ O	18.02	647.3	22090.0	0.0568	0.233	.0344	b
DEA	105.14	715.0	3270.0	0.3490	0.192	1.046	b
MDEA	119.16	677.8	3876.1	0.3932	.0192	1.242	c

a. Reid et al., (1977); b. Daubert and Danner, Tabla de Datos DIPPR (1985); c. Peng (1987)

Capacidad Calorífica

Las capacidades caloríficas son muy importantes en la simulación completa de una planta a escala ya que se necesitan para calcular las temperaturas de la solución y el intercambio de calor. Los cálculos de Aspen Plus® para la capacidad calorífica del líquido se hacen sobre la capacidad calorífica del gas ideal y del calor de vaporización.

La Tabla 4.2 provee los coeficientes de la capacidad calorífica del gas ideal, el polinomio utilizado para calcular es el siguiente

$$C_p^{*ig} = A + (B * T) + (C * T^2) + (D * T^3) + (E * T^4) + (F * T^5) \quad (4.2)$$

Los valores listados en la Tabla 4.2 fueron tomados de Austgen.

Tabla 4.2. Coeficientes de la dependencia de la temperatura del modelo polinomial de la capacidad calorífica del gas ideal.

Comp.	A	B	C	D	E	F
MDEA	4.917E4	5.595E4	-3.134E-1	1.102E-4	0.0	0.0
MDEAH+	.0208E5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
DEAH+	.0208E5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
DEACOO-	.0208E5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

El banco de datos de Aspen Plus® contiene los coeficientes para la ecuación DIPPR utilizados para calcular la capacidad calorífica del gas ideal. Los coeficientes se muestran en la Tabla 4.3, la mayoría de los componentes usan la ecuación DIPPR, ésta se presenta a continuación,

$$C_p^{*ig} = A + B * \left[\frac{C/T}{\sinh(C/T)} \right]^2 + D * \left[\frac{E/T}{\cosh(E/T)} \right]^2 \quad (4.3)$$

Tabla 4.3 Coeficientes para la dependencia de la temperatura del modelo DIPPR para la capacidad calorífica del gas ideal.

Comp.	A	B	C	D	E
DEA	6.89E4	4.568E4	1.85E2	8.092-1	0.0

Calor de Vaporización

El calor de vaporización para cada especie química es requerido para calcular las capacidades de caloríficas del líquido usando las capacidades caloríficas del gas ideal. Aspen Plus® tiene varios modelos para seleccionar.

Austgen usa tanto la forma de la ecuación de Watson, Ec. (4.4) y la forma de la ecuación DIPPR, Ecuación 4.5. Si los parámetros de ambos modelos están dados para un componente, Aspen Plus® por defecto toma la ecuación de Watson.

$$\Delta H_{vap,i}(T) = \Delta H_{vap,i}(T_1) \left[\frac{1 - T/T_{ci}}{1 - T_1/T_{ci}} \right]^{a_i + b_i(1 - T/T_{ci})} \quad (4.4)$$

$$\Delta H_{vap,i} = A * (1 - T_{ri})^{B + C * T_{ri} + D * T_{ri}^2 + E * T_{ri}^3} \quad (4.5)$$

donde

$$T_{ri} = T / T_{ci}$$

Tabla 4.4 Coeficientes para el modelo de Watson para el calor de vaporización.

Comp.	$\Delta H_{vap}(T_1)$	T_1	a_i	b_i
MDEA	6.18132e7	293.15	0.38	0

Tabla 4.5 Coeficientes para el modelo DIPPR para el calor de vaporización.

Comp.	A	B	C	D	E
DEA	1.034E8	3.33E-1	0.0	0.0	0.0

Constante Dieléctrica

La constante dieléctrica esta relacionada con la capacidad de un componente para estabilizar iones. La constante dieléctrica más alta, es la mas probable que formará iones y permanezca como especies iónicas.

Si se tiene una mezcla de solventes, la constante dieléctrica debe ser determinada. Sin embargo, estudios de sensibilidad han mostrado que las variaciones de D no afectan significativamente las predicciones de la presión parcial.

La ecuación 4.6 muestra como calcular la constante dieléctrica en una mezcla de solventes,

$$D_m = \sum_i x_{m_i}^{sf} D_i \quad (4.6)$$

donde

$x_{m_i}^{sf}$ es el soluto libre, fracción masa del solvente.

Tabla 4.6 Constantes dieléctricas de la DEA y MDEA como función de la temperatura.

DEA	$D = 28.01 + 9277.0 (1/T - 1/273.15)$
MDEA	$D = 24.76 + 8989.31 (1/T - 1/273.15)$

Densidad y Volumen molar

Aspen Plus® no usa las relaciones de densidad directamente, sino que calcula el volumen molar e invierte el número cuando la densidad es requerida.

El volumen molar es calculado por el modelo de Brevli y O'Connel (1975) utiliza las propiedades críticas del solvente y el volumen critico de los componentes de Henry. El volumen molar de los componentes supercríticos es también requerido para calcular la corrección a la presión de la constante de Henry.

Constantes de Henry

Las constantes de la Ley de Henry son una parte importante de cualquier modelo de equilibrio. Sin constantes exactas, el equilibrio liquido-vapor puede ser predicho, sin embargo, se introducirá error en los coeficientes de actividad y la especificación del modelo. Aspen Plus® utiliza reglas de mezclado para el cálculo de la solubilidad de Henry en una mezcla de solventes.

Este modelo es usado cuando la Ley de Henry es aplicado para calcular valores K para componentes de un gas disuelto en una mezcla.

$$\ln(H_i/\gamma_i^\infty) = \sum_A w_A \ln(H_{iA}/\gamma_A^\infty) \quad (4.7)$$

donde:

$$w_A = \frac{x_A (V_{cA})^{2/3}}{\sum_B x_B (V_{cB})^{2/3}} \quad (4.8)$$

$$\ln H_{iA}(T, p_A^{*j}) = a_{iA} + b_{iA}/T + c_{iA} \ln T \quad (4.9)$$

$$\text{para } T_L \leq T \leq T_H \quad G_m^v$$

$$H_{iA}(T, P) = H_{iA}(T, p_A^{*j}) \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{p_A^{*j}}^P V_{iA}^\infty dp\right) \quad (4.10)$$

Constantes de Henry en Mezclas de Solventes

Ya que los datos para la solubilidad del CO_2 y el H_2S en alcanolaminas puras no existen, los coeficientes para esta ley de Henry se han considerado ser cero. Por tanto, se ha considerado que las constantes de Henry en la mezcla de solventes son equivalentes a su valor en agua pura. Las mediciones de solubilidad física en soluciones acuosas de alcanolaminas son imposibles debido a la reacción inmediata de las especies moleculares del gas. Sin embargo, para el CO_2 se utiliza la "analogía con el N_2O ", el cual esta basado en el hecho de que el CO_2 y el N_2O tienen tamaños similares y pesos moleculares, la solubilidad física del CO_2 puede ser deducida. Para el H_2S no hay molécula análoga que permita una medición de su solubilidad física en soluciones de alcanolaminas.

Parámetros de Electrolitos

Los parámetros Electrolito NRTL están disponibles en Aspen Plus®. Este banco de datos contiene factores no aleatorios (GMELCN), y parámetros de energía (GMELCC, GMELCD, GMELCE) para muchos pares molécula-electrolito y electrolito-electrolito, también contiene parámetros binarios (NRTL) para las interacciones molécula-molécula. Este banco de datos es parte del sistema experto Electrolito y es buscado automáticamente cuando la opción ELECRTL es utilizada.

3.2.2 Redlich-Kwong

La ecuación de estado Redlich-Kwong se emplea para calcular las propiedades termodinámicas en la fase vapor. Se aplica a sistemas con presiones moderadamente bajas (hasta 10 atmósferas de presión), en la fase vapor no ideal. No se recomienda para el cálculo de propiedades en la fase líquida.

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b)T^{0.5}} \quad (4.11)$$

donde,

$$\sqrt{a} = \sum_i x_i \sqrt{a_i}$$

$$b = \sum_i x_i b_i$$

$$a_i = 0.42748023 R^2 T_{c_i}^{2.5} / P_{c_i}$$

$$b_i = 0.08664035 R T_{c_i} / P_{c_i}$$

$$T_{c_i} \quad \text{rango de 5-2000}$$

$$P_{c_i} \quad \text{rango } 10^5\text{-}10^8 \text{ atm.}$$

3.3 SYSOP15M

Es recomendado para mezclas de solventes de sistemas de electrolitos con o sin solutos moleculares. Este modelo utiliza, el modelo electrolito-NTRL para calcular las propiedades de la fase líquida, la ecuación Redlich Kwon Soave para calcular las propiedades en la fase vapor y las tablas de correlación de vapor ASME para calcular las propiedades del agua.

3.3.1 Redlich-Kwong-Soave

La ecuación de estado Redlich-Kwong-Soave-Boston-Matias es la base de la opción RK-Soave. Esta es recomendada para aplicaciones de procesamiento de hidrocarburos, como procesamiento de gas, refinaria y procesos petroquímicos. Sus resultados son comparables con la ecuación de estado de Peng-Robinson.

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b)} \quad (4.12)$$

donde,

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij})$$

$$b = \sum_i x_i b_i$$

$$a_i = fcn(T, T_{ci}, p_{ci}, \omega_i)$$

$$b_i = fcn(T_{ci}, p_{ci})$$

$$k_{ij} = k_{ij}$$

3.3.2 Tablas de Vapor ASME

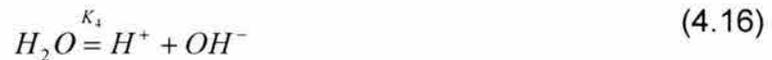
Las tablas de vapor ASME (1967) son implementadas como cualquier otra ecuación de estado en Aspen Plus®. Las tablas de vapor pueden calcular cualquier propiedad termodinámica del agua o vapor y forma la base de la ecuación Steam-Ta. No hay requerimientos de parámetros. Las tablas de vapor ASME son menos exactas que las tablas de vapor NBS/NRC.

3.4 KENT-EISENBERG

Este modelo calcula los coeficientes de fugacidad de los componentes en una mezcla líquida y la entalpía líquida para la opción AMINES proporcionado en el conjunto de ecuaciones termodinámicas de Aspen Plus®. Esta ecuación está diseñada para sistemas que contienen agua, una de las cuatro etanolaminas, sulfuro de hidrógeno, dióxido de carbono, y otros componentes típicamente presentes en el proceso de endulzamiento de gas. Este modelo puede ser usado para las siguientes aminas:

- Monoetanolamina (MEA)
- Dietanolamina (DEA)
- Diisopropanolamina (DIPA)
- Diglicolamina (DGA)

El equilibrio químico en los sistemas $H_2S + CO_2 + \text{Amina}$ están descritos usando las siguientes reacciones químicas:



donde,

R y R' son sustituidos por grupos alquil.

Las constantes de equilibrio están dadas por:

$$\ln K_i = A_{1i} + A_{2i}/T + A_{3i}/T^2 + A_{4i}/T^3 + A_{5i}/T^4 \quad (4.20)$$

Las ecuaciones de equilibrio químico son resueltas simultáneamente con el balance de ecuaciones. Esto obtiene las fracciones mol libre de H_2S y CO_2 en solución. Las presiones parciales de equilibrio del H_2S y el CO_2 están relacionadas a sus respectivas concentraciones libres por las constantes de Henry:

$$\ln H_i = B_{1i} + B_{2i}/T \quad (4.21)$$

Las fugacidades aparentes y las entalpías molares parciales, energías de Gibbs y entropías del H_2S y CO_2 son calculadas por relaciones termodinámicas estándar. Las reacciones químicas siempre son consideradas.

Los valores de los coeficientes para las siete constantes de equilibrio (A_{1i}, \dots, A_{5i}) y para las dos constantes de Henry (B_{1i} y B_{2i}) son construidas en Aspen Plus®. Los coeficientes para las constantes de equilibrio fueron determinados por regresión.

3.5 SELECCIÓN DE LOS MODELOS

Kent-Eisenberg creó el primer modelo de Equilibrio de uso general. Esta basado en las constantes de pseudo-equilibrio y la ley de Henry. Este modelo es razonablemente exacto a cargas mas grandes de 0.1 de gases ácidos, pero inexacto a cargas mas bajas, asimismo, no puede ser usado para encontrar concentraciones de especies iónicas. La opción AMINES que proporciona Aspen Plus® en el cual esta incluido el modelo de Kent-Eisenberg, no esta diseñada para el solvente MDEA, por lo cual no se puede comparar con los modelos ELECNRTL y SYSOP15M que si están diseñados para el solvente MDEA.

Los modelos ELECNRTL y SYSOP15M pueden hacer cálculos en sistemas simples como amina-agua, sistemas complejos como mezclas de aminas y mezclas aminas con gases ácidos. La diferencia que existe entre ambos modelos es la ecuación que utiliza para obtener las propiedades en la fase vapor. Por lo anterior, los modelos seleccionados para realizar la comparación en No Equilibrio son ELECNRTL y SYSOP15M.

CAPÍTULO 5**ANÁLISIS DE RESULTADOS**

En este capítulo se presenta el comportamiento de la DEA y la MDEA en el proceso de endulzamiento de gas amargo en sistemas en No Equilibrio al aplicar los modelos termodinámicos SYSOP15M y ELECNRTL. Sin embargo, se inicia por mostrar la diferencia que existe entre el sistema en Equilibrio y en No-Equilibrio, con la finalidad de advertir cuan alejados se encuentra uno del otro al utilizar un mismo solvente. A continuación se comparan los resultados de los modelos termodinámicos en No-Equilibrio para cada solvente. Posteriormente se contrastan los resultados de ambos solventes con ambas ecuaciones. A fin de validar el modelo se presenta una tabla comparativa con los datos de operación reportados y los resultados obtenidos por simulación, para observar cual modelo se adecua a lo reportado. Al final del capítulo se analizan los parámetros que modifican el comportamiento de la torre absorbedora y la regeneradora, es decir, estudios de sensibilidad.

Los modelos termodinámicos utilizados en la torre absorbedora fueron SYSOP15M y ELECNRTL. El primero utiliza la ecuación ELECNRTL en la fase líquida y Redlich-Kwong para la fase vapor, el segundo modelo emplea para la fase vapor la ecuación Redlich Kwong Soave y las tablas de correlación de vapor ASME para las propiedades del agua, como se explicó en el capítulo 4. Los solventes estudiados son la DEA y la MDEA, es decir, una amina secundaria y terciaria respectivamente.

Cabe hacer mención que por simplificación se nombrará a la ecuación SYSOP15M como DEA y a la ecuación ELECNRTL como EDEA cuando se utilice DEA como solvente, de manera análoga cuando se utilice MDEA como solvente se designará MDEA y EMDEA respectivamente.

La concentración utilizada es 35% en peso para la DEA y 52% en peso para la MDEA, el flujo de amina pobre en ambos casos es de 640 lt/min. La torre es empacada y de 14 etapas. La concentración de la DEA (35% wt) se seleccionó por ser la máxima concentración recomendada para este tipo de amina y con esto minimizar la recirculación. No se utilizó una amina primaria ya que tiene desventajas con respecto a una secundaria, como lo son sus productos de degradación, una velocidad de reacción lenta con el CO₂ y su costo.

El programa utilizado en la simulación de la torre absorbedora y regeneradora es RATEFRAC el cual está incluido en el simulador Aspen Plus® v. 9.3. RATEFRAC está diseñado para modelar columnas de destilación reactivas en No-Equilibrio.

Las reacciones pueden estar basadas en el equilibrio o en la cinética, incluyendo reacciones con electrolitos. Para reacciones controladas cinéticamente, expresiones del tipo ley de potencias son seleccionadas o subrutinas en Fortran suministradas por el usuario. Para las reacciones basadas en el equilibrio, el usuario suministra las constantes de equilibrio dependientes de la temperatura, o bien RATEFRAC calcula las constantes de equilibrio de reacción de los valores de energía libre almacenados en el banco de datos. El usuario especifica la fase en la cual la reacción se lleva a cabo. Las velocidades de flujo de las corrientes laterales y los perfiles de presión de la columna también deben ser proporcionados, así como la carga de calor del condensador y rehedidor.

Las corrientes de alimentación de la torre absorbidora (Amina Pobre, Gas Amargo, Amina Rica, Gas Dulce) y de la torre regeneradora, se ejemplifican en la Figura 5.1.

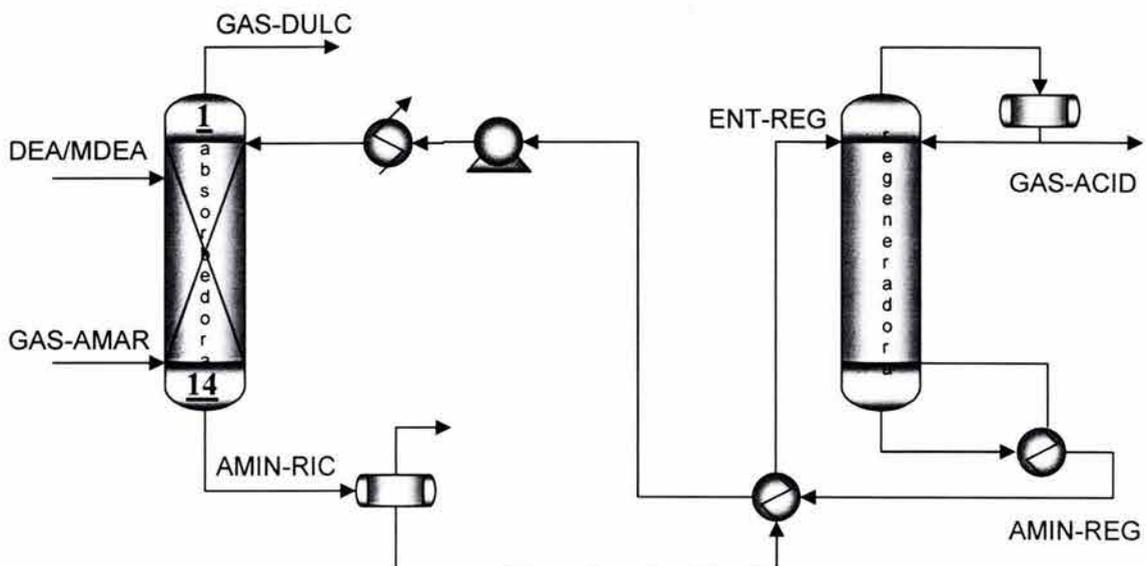


Figura 5.1 Planta endulzadora de gas amargo, utilizando DEA/MDEA como solvente.

4.1 DIETANOLAMINA (DEA)

4.1.1 Ecuación DEA (SYSOP15M)

Torre Absorbedora

En la Tabla 5.1 se exponen los resultados al aplicar la ecuación SYSOP15M utilizando DEA como solvente, modelado en equilibrio y no equilibrio. En la corriente de Amina Rica la diferencia con ambas ecuaciones en el flujo molar es prácticamente nula, sin embargo, difiere en 2°F menos al modelarse en No-Equilibrio. Por otro lado, en la corriente de Gas Dulce la diferencia radica en la presencia de CO₂ y tener 3°F mas al modelarse en No-Equilibrio.

Cabe hacer mención que esta ecuación proporciona los productos de reacción de la DEA con el Gas Amargo que se llevan a cabo en la fase líquida.

Tabla 5.1. Resultados al aplicar la ecuación de SYSOP15M utilizando DEA como solvente en la torre absorbadora, modelado en Equilibrio y No-Equilibrio.

	ALIMENTACION		ABS - NE		ABS - EQ	
	GAS-AMAR	AMIN-POB	AMIN-RIC	GAS-DULC	AMIN-RIC	GAS-DULC
	VAPOR	LIQUID	LIQUID	VAPOR	LIQUID	VAPOR
Temperatura, F	98.600	113.000	160.900	116.800	163.100	113.600
Presión, psi	992.790	967.190	970.170	967.190	970.170	967.190
Frac. Vapor	1.000	0.000	0.000	1.000	0.000	1.000
Flujo molar, Lbmol/hr	4677.478	3433.543	3541.078	4476.945	3541.948	4476.001
Flujo másico, lb/hr	94084.438	87124.734	97052.938	84157.430	97070.297	84140.063
Flujo Vol, cuft/hr	28226.400	1364.813	1589.928	28633.742	1591.607	28471.242
Entalpía, MMBTU/hr	-166.578	-443.831	-464.028	-146.381	-463.990	-146.418
Flujo molar, Lbmol/hr						
H2O	9.355	3142.941	3101.679	12.789	3102.052	11.863
DEA	0.000	289.478	85.074	0.001	85.546	0.000
H2S	56.130	2.123	0.708	0.008	0.730	0.007
CO2	93.550	0.000	0.542	0.011	0.479	0.000
HCO3-	0.000	0.000	36.453	0.000	37.052	0.000
DEACOO-	0.000	0.000	54.609	0.000	54.129	0.000
DEA+	0.000	0.562	150.357	0.000	150.364	0.000
CO3-2	0.000	0.000	1.935	0.000	1.890	0.000
HS-	0.000	0.000	55.420	0.000	55.398	0.000
S-2	0.000	0.000	0.002	0.000	0.002	0.000
H3O+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
OH-	0.000	0.562	0.002	0.000	0.002	0.000
METHANE	3882.306	0.000	2.587	3879.720	2.591	3879.715
ETHANE	322.746	0.000	0.183	322.563	0.184	322.562
PROPANE	140.324	0.000	0.050	140.274	0.050	140.274
I-BUTANO	56.130	0.000	0.005	56.125	0.005	56.125
N-BUTANO	23.387	0.000	0.005	23.383	0.005	23.383
I-PENTAN	18.710	0.000	18.709	0.001	18.710	0.000
N-PENTAN	18.710	0.000	18.709	0.000	18.710	0.000
N-HEXANO	14.032	0.000	14.032	0.000	14.032	0.000
NITROGEN	42.097	0.000	0.018	42.079	0.018	42.079

A continuación se grafica el comportamiento que tiene el gas amargo y el solvente, así como sus productos de reacción en fase líquida y vapor en cada etapa de la torre absorbidora.

La fracción mol de los gases ácidos en el líquido y vapor (Figura 5.2a y 5.2b) se tienen en su mayoría en las etapas inferiores, ya que es aquí donde se encuentra la alimentación del gas amargo. La fracción mol de los gases en la fase líquida es pequeña (como se aprecia en la escala), debido a que los gases ácidos reaccionaron con el agua que trae consigo el solvente ($CO_2 + 2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$, $H_2O + H_2S \leftrightarrow HS^- + H_3O^+$). Asimismo, al modelarse en Equilibrio reporta una cantidad ligeramente menor de gases ácidos que en No-Equilibrio.

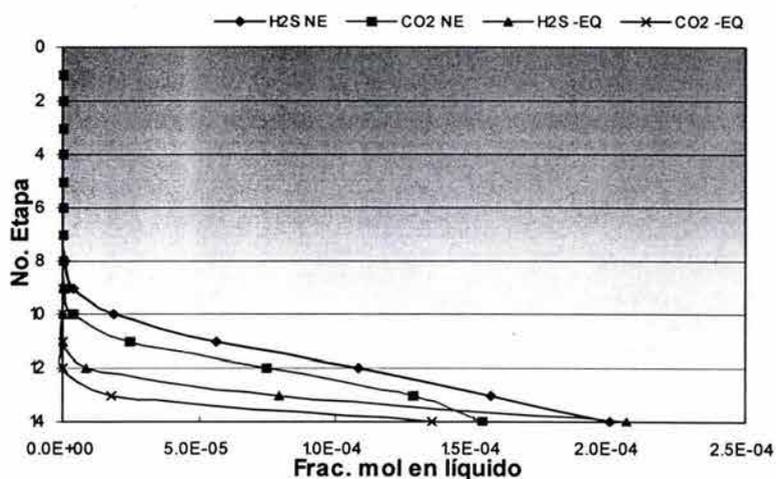


Figura 5.2a Fracción mol de los gases ácidos en la fase líquida.

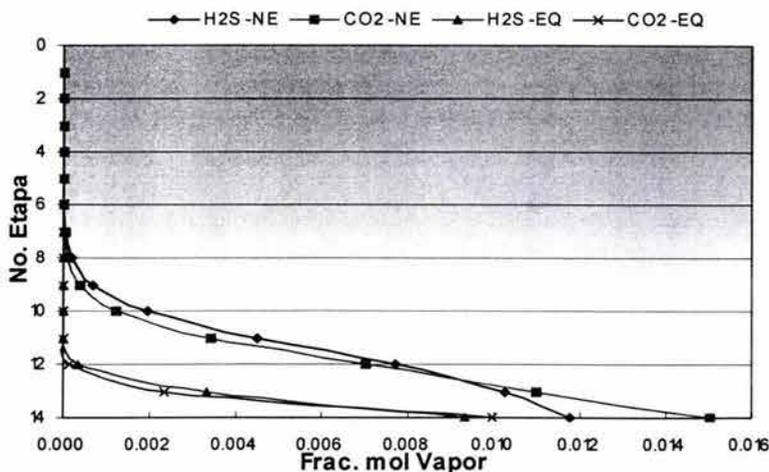


Figura 5.2b Fracción mol de los gases ácidos en la fase vapor.

Las siguientes figuras presentan el comportamiento de los productos de reacción del ácido sulfhídrico. En la Figura 5.3a se tiene la fracción mol del bisulfito que se obtiene debido a la reacción $H_2O + H_2S \leftrightarrow HS^- + H_3O^+$. El bisulfito formado reacciona con otra molécula de agua ($H_2O + HS^- \leftrightarrow S^{2-} + H_3O^+$) para dar origen al sulfito (Figura 5.3b).

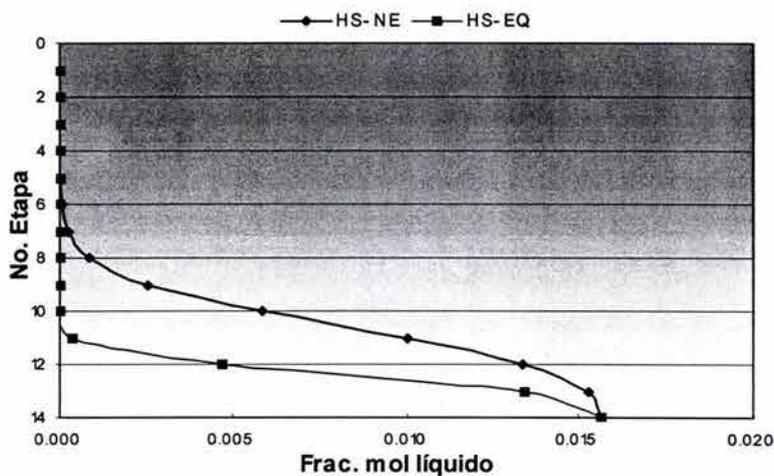


Figura 5.3a Fracción mol del bisulfito en la fase líquida.

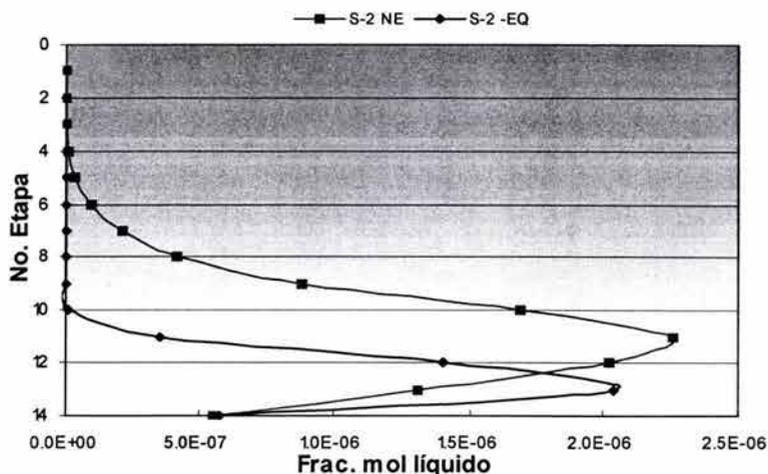


Figura 5.3b Fracción mol del sulfito en la fase líquida.

Es de esperarse que la tendencia de la *DEA* sea inversa al de la *DEA*⁺, ya que una molécula de *DEA* reacciona con el ión hidronio y de esta forma la amina se protona, es decir, se manifiesta la reacción $DEA + H_3O^+ \leftrightarrow DEA^+ + H_2O$ (Figura 5.4). Los resultados obtenidos son exactamente los mismos en Equilibrio y en No Equilibrio.

En la Figura 5.5 se tiene el CO_3^{-2} , éste se obtiene cuando una molécula de CO_2 reacciona con el ión hidroxilo para obtener el ión bicarbonato ($CO_2 + OH^- \leftrightarrow HCO_3^-$) y a su vez este producto de reacción reacciona con una molécula de agua para obtener el carbonato.

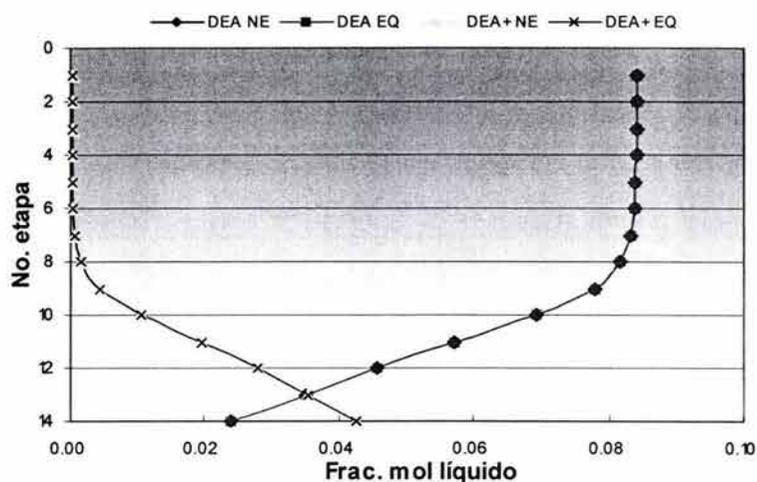


Figura 5.4 Fracción mol de la DEA y la DEA protonada (DEA+) en la fase líquida.

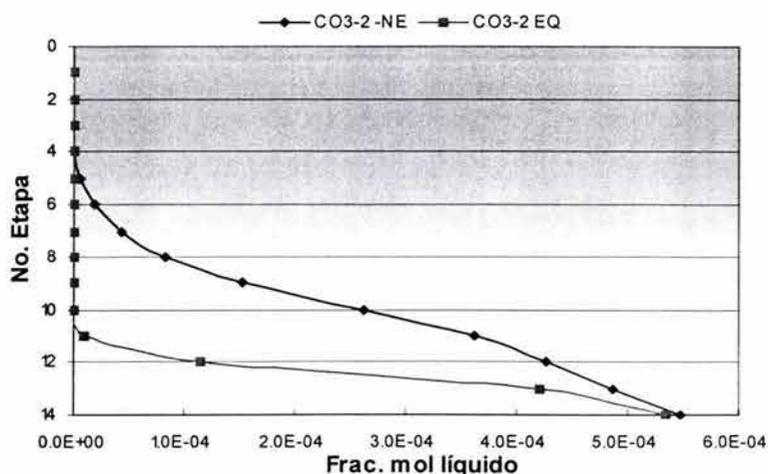


Figura 5.5 Fracción mol del ión carbonato (CO_3^{-2}) en la fase líquida.

La Figura 5.6 muestra los productos de reacción de la *DEA* con el CO_2 , es decir el HCO_3^- y el DEACOO^- (carbamato). En esta gráfica se tiene la formación del carbamato a partir del HCO_3^- , es decir, $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{HCO}_3^-$ y $\text{DEA} + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{DEACOO}^- + \text{H}_2\text{O}$. En la etapa 9 (No-Equilibrio) se observa claramente una cantidad menor de HCO_3^- respecto al carbamato, esto es debido a que el HCO_3^- reaccionó para formar el carbamato.

Debe observarse que en la etapa inferior la cantidad reportada de los productos de reacción es la misma al ser modelado en Equilibrio y No-Equilibrio, es decir, este último alcanza el equilibrio.

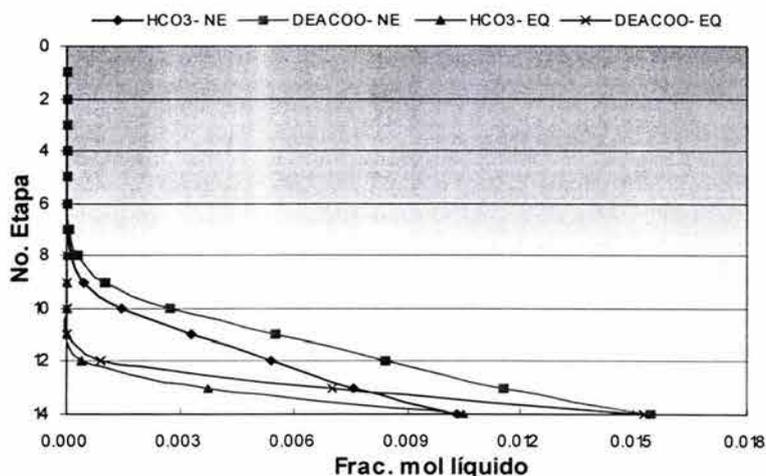


Figura 5.6 Fracción mol del bicarbonato (HCO_3^-) y del carbamato (DEACOO^-) en la fase líquida.

Torre Regeneradora

La cantidad de ácido sulfhídrico se tiene casi en su totalidad en la corriente de gas ácido (Tabla 5.2), lo cual no ocurre con el dióxido de carbono, ya que de 93.45 lbmol/hr que se tienen en la alimentación solo se tiene 68.49 lbmol/hr en el gas ácido. Asimismo, se muestra que la carga suministrada al rehervidor no es suficiente para revertir totalmente las reacciones y tener la DEA pura.

Tabla 5.2 Resultados al aplicar el método de SYSOP15M a la torre regeneradora utilizando DEA en equilibrio y no equilibrio.

	ALIMENTACIÓN	REG - NE		REG -EQ	
	ENT-REG	GAS-ACID	AMIN-REG	GAS-ACID	AMIN-REG
	MIXED	VAPOR	LIQUID	VAPOR	LIQUID
Temperature F	177.800	113.800	181.400	111.900	194.100
Pressure PSI	56.890	5.970	7.680	7.680	9.810
Vapor Frac	0.000	1.000	0.000	1.000	0.000
Flujo molar, Lbmol/hr	3538.975	190.283	3415.960	190.283	3429.935
Flujo masico, lb/hr	96996.711	7338.483	89657.242	7564.675	89448.133
Flujo vol., ft3/hr	1648.503	196028.094	1454.225	151972.984	1470.758
Entalpia, MMBTU/HR	-462.767	-18.047	-440.461	-18.907	-438.577
Flujo molar, Lbmol/hr					
H2O	3098.179	43.930	3086.596	32.244	3103.581
DEA	90.748	0.000	247.120	0.000	270.440
H2S	0.942	55.049	0.003	55.928	0.000
CO2	1.248	68.497	0.018	81.554	0.008
HCO3-	40.186	0.000	7.929	0.000	4.315
DEACOO-	50.405	0.000	15.503	0.000	6.853
DEA+	148.887	0.000	27.417	0.000	12.746
CO3-2	1.618	0.000	1.510	0.000	0.738
HS-	55.053	0.000	0.945	0.000	0.069
S-2	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000
H3O+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
OH-	0.002	0.000	0.021	0.000	0.034
METHANE	0.246	0.246	0.000	0.246	0.000
ETHANE	0.019	0.019	0.000	0.019	0.000
PROPANE	0.004	0.004	0.000	0.004	0.000
I-BUTANE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
N-BUTANO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
I-PENTAN	18.702	11.615	7.087	10.848	7.855
N-PENTAN	18.703	9.101	9.602	8.013	10.691
N-HEXANE	14.030	1.821	12.209	1.427	12.604
NITROGEN	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000

En la Figuras 5.7a y 5.7b se tiene el comportamiento de los gases ácidos en la regeneradora en la fase líquido y vapor respectivamente, ambas nos indican como se van formando los gases ácidos, es decir como se revierten las reacciones $2H_2O + CO_2 \leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$ y $H_2O + H_2S \leftrightarrow H_3O^+ + HS^-$ al aplicar calor. La cantidad en la etapa 1 de gases ácidos en el líquido es menor en No-Equilibrio. En la fase vapor el CO_2 reportado en No-Equilibrio es menor que en Equilibrio.

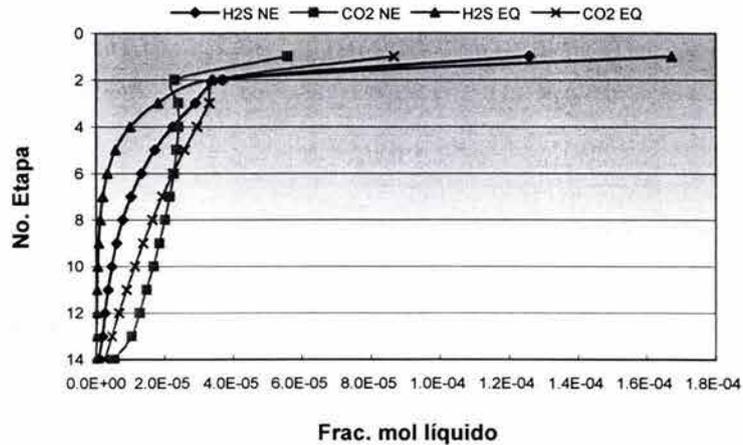


Figura 5.7a Fracción en el líquido de los gases ácidos usando la ecuación DEA.

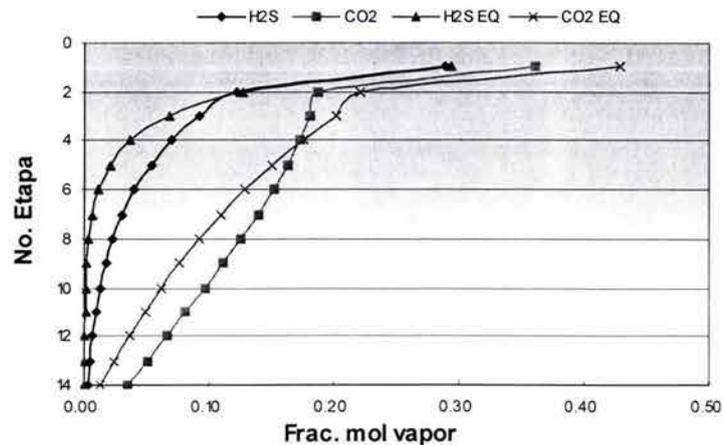


Figura 5.7b Fracción mol de los gases ácidos aplicando la ecuación DEA en la fase vapor.

La disminución que se observa en los productos de reacción de la DEA (Figura 5.8) es debido a que comienzan a revertirse y simultáneamente se va formando la DEA, es decir, el ión carbamato y la DEA protonada reaccionan con el vapor que se suministra a la torre regeneradora ($DEACOO^- + H_2O \leftrightarrow DEA + HCO_3^-$, $DEA^+ + H_2O \leftrightarrow DEA + H_3O^+$). Al modelar en No-Equilibrio indica que se tiene una mayor cantidad de productos de reacción en la fase líquida (por lo tanto, menor cantidad de DEA formada) que en Equilibrio.

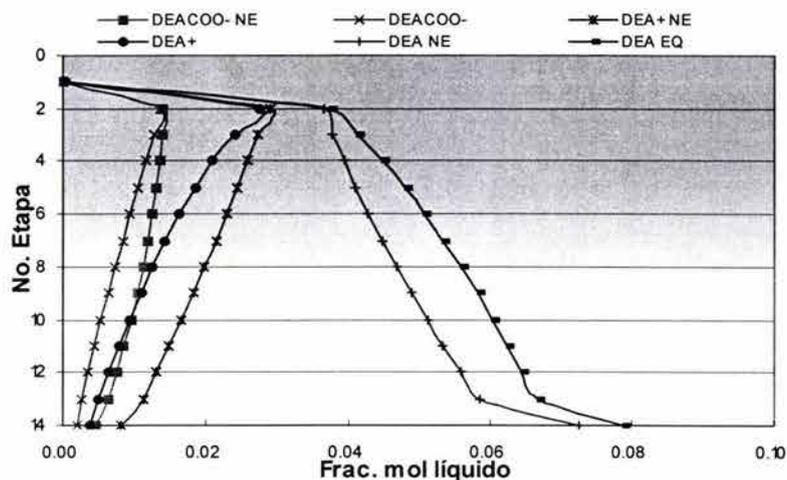


Figura 5.8 Fracción mol de la DEA y de sus productos de reacción empleando la ecuación DEA en la fase líquida.

4.1.2 Ecuación EDEA (ELECRTL)

Torre absorbedora

La ecuación ELECRTL esta estructurada de tal forma que no presente los componentes verdaderos, es decir, tiene especificado que no presente los productos de reacción. Sin embargo, al modelarse en Equilibrio, aunque no converge fácilmente se puede cambiar la opción para que presente los productos de reacción. Por el contrario, al modelar en No-Equilibrio este no converge al tratar de que presentar los productos de reacción, y solo presenta los componentes en forma global. Esto se presenta en la Figura 5.9, en el caso de los gases ácidos.

Tabla 5.3 Resultados al aplicar la ecuación ELECRTL utilizando DEA como solvente en Equilibrio y No Equilibrio.

	ALIMENTACION		ABS - NE		ABS - EQ	
	GAS-AMAR	AMIN-POB	AMIN-RIC	GAS-DULC	AMIN-RIC	GAS-DULC
	MIXED	LIQUID	LIQUID	VAPOR	LIQUID	VAPOR
Temperatura, F	98.600	113.000	153.285	117.716	155.670	114.838
Presión, psi	992.789	967.187	970.174	967.187	970.174	967.187
Frac. Vapor	0.999	0.000	0.000	1.000	0.000	1.000
Flujo molar, Lbmol/hr	4677.478	3433.544	3633.637	4477.385	3541.345	4476.638
Flujo másico, lb/hr	94084.440	87124.770	97050.970	84158.250	97065.690	84144.720
Flujo Vol, cuft/hr	23712.140	1351.576	1583.726	25184.550	1585.600	24988.140
Entalpía, MMBTU/hr	-170.470	-444.080	-465.030	-149.510	-464.960	-149.590
Flujo molar, Lbmol/hr						
H2O	9.355	3143.504	3140.440	12.419	3103.350	11.667
DEA	0.000	290.040	290.040	0.000	84.618	0.000
H2S	56.130	0.000	56.130	0.000	0.775	0.000
CO2	93.550	0.000	93.550	0.000	0.511	0.000
HCO3-	0.000	0.000	0.000	0.000	36.013	0.000
DEACOO-	0.000	0.000	0.000	0.000	55.198	0.000
DEA+	0.000	0.000	0.000	0.000	150.224	0.000
CO3-2	0.000	0.000	0.000	0.000	1.828	0.000
HS-	0.000	2.123	0.000	0.000	55.353	0.000
S-2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000
H3O+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
OH-	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
METHANE	3882.306	0.000	1.271	3881.035	1.265	3881.042
ETHANE	322.746	0.000	0.090	322.656	0.089	322.657
PROPANE	140.324	0.000	0.024	140.300	0.024	140.300
I-BUTANO	56.130	0.000	0.003	56.127	0.003	56.127
N-BUTANO	23.387	0.000	0.002	23.385	0.002	23.385
I-PENTAN	18.710	0.000	18.709	0.001	18.710	0.000
N-PENTAN	18.710	0.000	18.710	0.000	18.710	0.000
N-HEXANO	14.032	0.000	14.032	0.000	14.032	0.000
NITROGEN	42.097	0.000	0.636	41.461	0.637	41.460

Como se explicó anteriormente, el modelo en No-Equilibrio no presenta los productos de reacción. Por lo cual no puede haber una comparación de éstos en Equilibrio y No-Equilibrio. En la Figura 5.9a se tiene la fracción mol de los gases ácidos y la Figura 5.9b muestra la razón de este comportamiento mediante la rapidez de transferencia de masa.

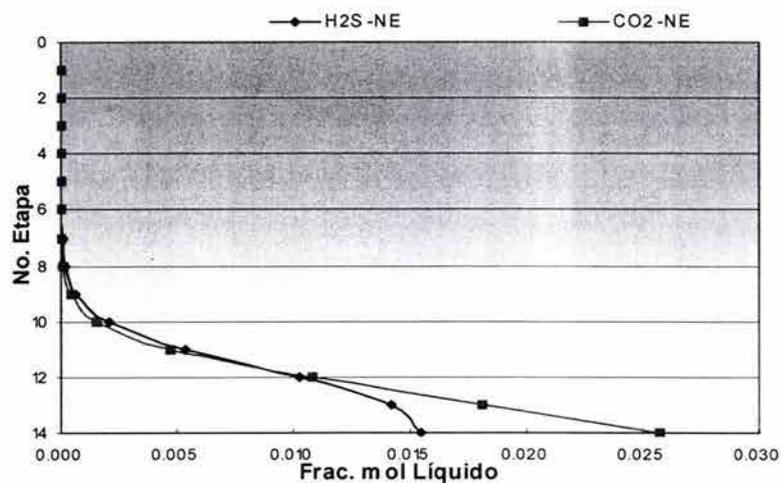


Figura 5.9a Fracción mol de los gases ácidos en la fase líquida.

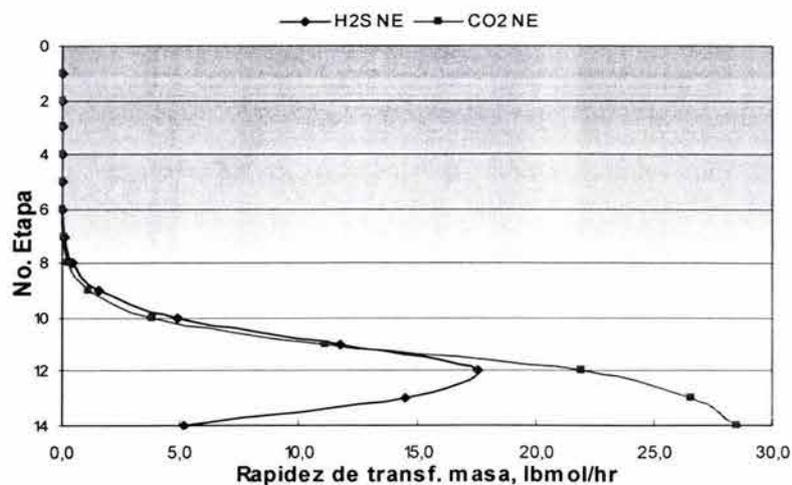


Figura 5.9b Rapidez de transferencia de masa de los gases ácidos.

Torre Regeneradora

Al utilizar la ecuación EDEA en No-Equilibrio se tienen resultados similares que con la ecuación DEA, excepto que en ésta se recupera un poco mas de dióxido de carbono en la corriente de gases ácidos. La diferencia entre el Equilibrio y No-Equilibrio es evidente. En No-Equilibrio se recupera un 77.7% del dióxido de carbono que se alimenta y en Equilibrio se recupera el 91.95%.

Tabla 5.4 Resultados al aplicar la ecuación de EDEA (ELECRTL) a la torre regeneradora utilizando DEA en Equilibrio y No Equilibrio.

	ALIMENTACIÓN	REG - NE		REG -EQ	
	ENT-REG	GAS-ACID	AMIN-REG	GAS-ACID	AMIN-REG
	MIXED	VAPOR	LIQUID	VAPOR	LIQUID
Temperature F	177.800	102.548	182.313	94.569	195.070
Pressure PSI	56.893	5.974	7.681	7.681	9.814
Vapor Frac	0.000	1.000	0.000	1.000	0.000
Flujo molar, Lbmol/hr	3540.055	190.283	3420.929	190.283	3434.241
Flujo masico, lb/hr	97019.990	7931.405	89087.570	8180.215	88838.630
Flujo vol., ft3/hr	1643.862	191482.000	1438.834	146692.000	1453.838
Entalpia, MMBTU/HR	-463.320	-17.964	-440.900	-18.834	-438.870
Flujo molar, Lbmol/hr					
H2O	3098.011	30.768	3101.552	18.3953	3118.648
DEA	290.040	0.000	277.233	0.0000	277.601
H2S	56.055	55.029	1.025	55.9638	0.000
CO2	93.495	72.619	20.876	85.9423	0.004
HCO3-	0.000	0.000	0.000	0.0000	2.793
DEACOO-	0.000	0.000	0.000	0.0000	4.240
DEA+	0.000	0.000	0.000	0.0000	8.199
CO3-2	0.000	0.000	0.000	0.0000	0.516
HS-	0.000	0.000	0.000	0.0000	0.091
S-2	0.000	0.000	0.000	0.0000	0.000
H3O+	0.000	0.000	0.000	0.0000	0.000
OH-	0.000	0.000	0.000	0.0000	0.043
METHANE	0.110	0.110	0.000	0.1103	0.000
ETHANE	0.009	0.009	0.000	0.0085	0.000
PROPANE	0.002	0.002	0.000	0.0018	0.000
I-BUTANE	0.000	0.000	0.000	0.0001	0.000
N-BUTANO	0.000	0.000	0.000	0.0001	0.000
I-PENTAN	18.701	15.617	3.084	15.6274	3.074
N-PENTAN	18.703	12.994	5.709	11.8446	6.859
N-HEXANE	14.031	2.603	11.427	1.8571	12.174
NITROGEN	0.532	0.532	0.000	0.5318	0.000

En la Figuras 5.10a y 5.120 se tiene el comportamiento de los gases ácidos en la regeneradora en la fase líquido y vapor respectivamente, ambas nos indican como se van formando los gases ácidos, es decir como se revierten las reacciones $2H_2O + CO_2 \leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$ y $H_2O + H_2S \leftrightarrow H_3O^+ + HS^-$ al aplicar calor. La cantidad en la etapa 1 de gases ácidos en el líquido es menor en No-Equilibrio. En la fase vapor el CO_2 reportado en No-Equilibrio es menor que en Equilibrio, es decir, en Equilibrio existe una mayor transferencia de masa.

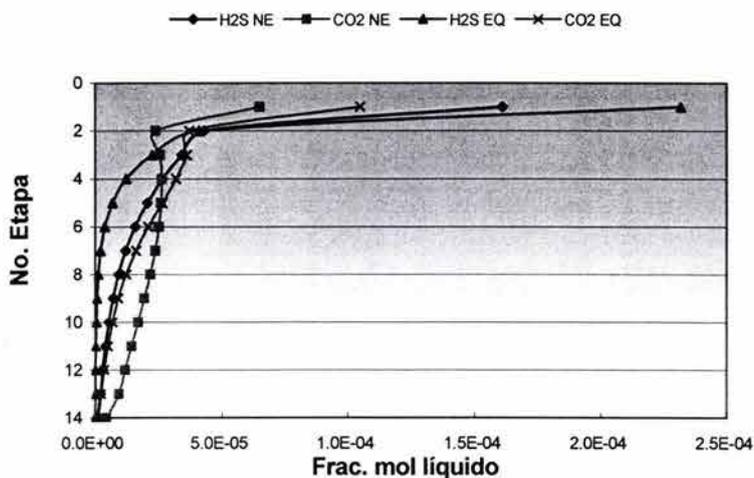


Figura 5.10a Fracción mol de los gases ácidos en la fase líquida al utilizar la ecuación EDEA.

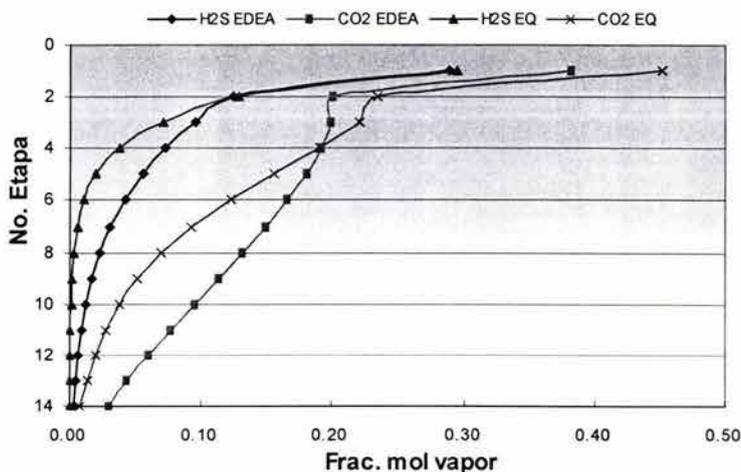


Figura 5.10b Fracción mol de los gases ácidos al utilizar la ecuación EDEA en la fase vapor.

4.1.3 Comparación DEA/EDEA

Torre Absorbedora

A continuación se comparan los resultados obtenidos de la temperatura del líquido y del vapor, así como de los gases ácidos y el comportamiento de la DEA al aplicar ambas ecuaciones en No Equilibrio.

En la corriente de amina rica los resultados son los mismos, solo que la ecuación EDEA presenta los resultados en forma global y la DEA los muestra por cada producto de reacción. En la corriente de gas dulce la ecuación DEA muestra pequeñas cantidades de gas dulce a diferencia de la ecuación EDEA que es nula.

Tabla 5.5 Comparación de resultados al utilizar la ecuación DEA y EDEA en No-Equilibrio en la Absorbedora.

	ALIMENTACION		DEA		EDEA	
	GAS-AMAR	AMIN-POB	AMIN-RIC	GAS-DULC	AMIN-RIC	GAS-DULC
	VAPOR	LIQUID	LIQUID	VAPOR	LIQUID	VAPOR
Temperatura, F	98.600	113.000	160.9	116.800	153.285	117.716
Presión, psi	992.790	967.190	970.17	967.190	970.174	967.187
Frac. Vapor	1.000	0.000	0	1.000	0.000	1.000
Flujo molar, Lbmol/hr	4677.478	3433.543	3541.078	4476.945	3633.637	4477.385
Flujo másico, lb/hr	94084.438	87124.734	97052.938	84157.430	97050.970	84158.250
Flujo Vol, cuft/hr	28226.400	1364.813	1589.928	28633.742	1583.726	25184.550
Entalpía, MMBTU/hr	-166.578	-443.831	-464.028	-146.381	-465.030	-149.510
Flujo molar, Lbmol/hr						
H2O	9.355	3142.941	3101.679	12.789	3140.440	12.419
DEA	0.000	289.478	85.074	0.001	290.040	0.000
H2S	56.130	2.123	0.708	0.008	56.130	0.000
CO2	93.550	0.000	0.542	0.011	93.550	0.000
HCO3-	0.000	0.000	36.453	0.000	0.000	0.000
DEACOO-	0.000	0.000	54.609	0.000	0.000	0.000
DEA+	0.000	0.562	150.357	0.000	0.000	0.000
CO3-2	0.000	0.000	1.935	0.000	0.000	0.000
HS-	0.000	0.000	55.42	0.000	0.000	0.000
S-2	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000
H3O+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
OH-	0.000	0.562	0.002	0.000	0.000	0.000
METHANE	3882.306	0.000	2.587	3879.720	1.271	3881.035
ETHANE	322.746	0.000	0.183	322.563	0.090	322.656
PROPANE	140.324	0.000	0.05	140.274	0.024	140.300
I-BUTANO	56.130	0.000	0.005	56.125	0.003	56.127
N-BUTANO	23.387	0.000	0.005	23.383	0.002	23.385
I-PENTAN	18.710	0.000	18.709	0.001	18.709	0.001
N-PENTAN	18.710	0.000	18.709	0.000	18.710	0.000
N-HEXANO	14.032	0.000	14.032	0.000	14.032	0.000
NITROGEN	42.097	0.000	0.018	42.079	0.636	41.461

La Figura 5.11 compara los resultados de la temperatura del líquido y el vapor obtenidos al aplicar la ecuación DEA y EDEA. La máxima temperatura se tiene en las etapas 11 y 12 para el vapor y el líquido respectivamente. Esto indica que en las últimas etapas es donde se llevan a cabo las reacciones. Los perfiles de temperatura muestra el mismo comportamiento utilizando ambas ecuaciones. Lo mismo sucede con el comportamiento de los gases ácidos (Figura 5.12). En ambas figuras la ecuación DEA calcula una temperatura mayor así como la cantidad de gases ácidos en la etapa inferior, es decir, calcula una transferencia de calor y masa mas alta.

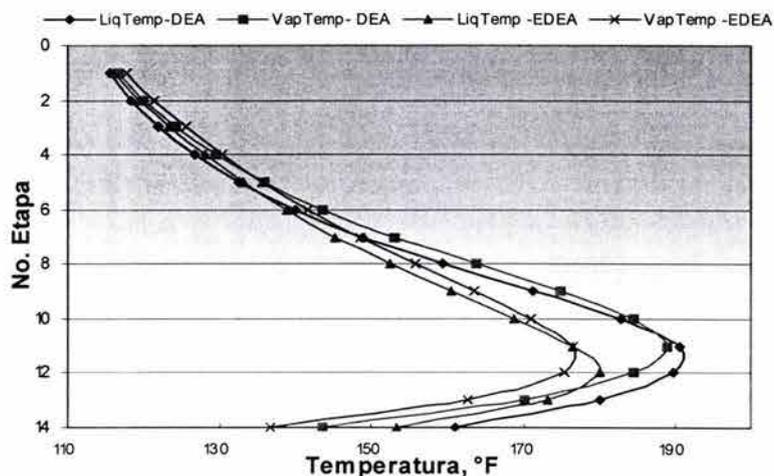


Figura 5.11 Comparación de los perfiles de temperatura del líquido y el vapor.

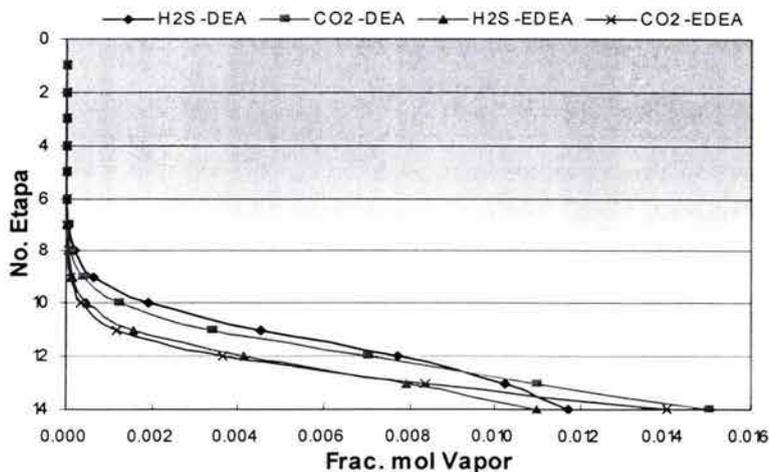


Figura 5.12 Fracción mol de los gases ácidos en la fase vapor.

En las siguientes gráficas se tienen la rapidez de transferencia masa de los gases ácidos (Gráfica 5.13a) y la rapidez de transferencia de calor total, es decir, la suma de la rapidez de transferencia de calor conductiva y convectiva (Gráfica 5.13b). La caída que se observa en la etapa 11 es debido a la rapidez de transferencia de calor por conducción (cantidad de transferencia de calor que ocurre debido a un gradiente térmico a través de la región de la película) en la fase vapor.

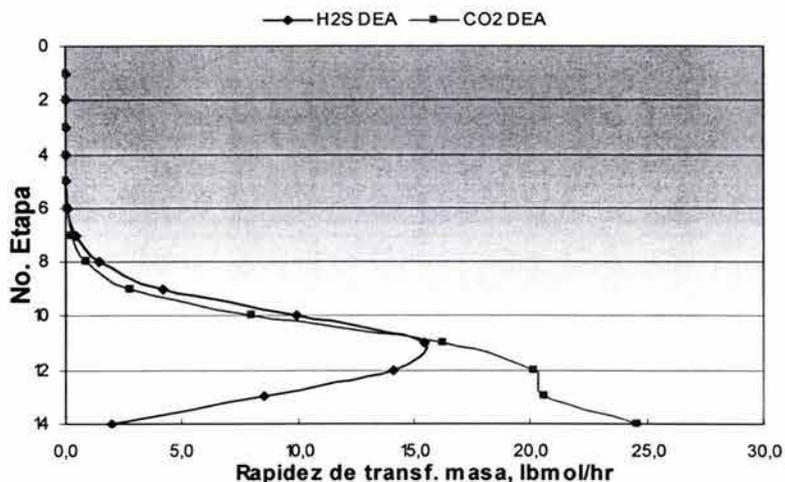


Figura 5.13a Rapidez de transferencia de masa en la fase líquida.

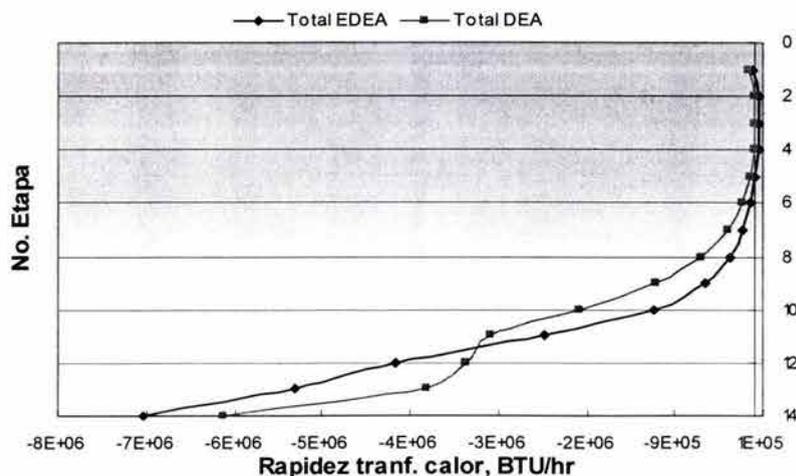


Figura 5.13b Rapidez de transferencia de calor total.

Torre Regeneradora

La diferencia principal se refleja en la cantidad de dióxido de carbono en la corriente de gases ácidos, ya que la ecuación EDEA indica que se tiene una cantidad mayor que con la ecuación DEA (Figura 5.15).

Tabla 5.6 Comparación de resultados al utilizar la ecuación DEA y EDEA en No Equilibrio en la Regeneradora.

	ALIMENTACIÓN	DEA		EDEA	
	ENT-REG	GAS-ACID	AMIN-REG	GAS-ACID	AMIN-REG
	MIXED	VAPOR	LIQUID	VAPOR	LIQUID
Temperature F	177.800	113.800	181.400	102.548	182.313
Pressure PSI	56.890	5.970	7.680	5.974	7.681
Vapor Frac	0.000	1.000	0.000	1.000	0.000
Flujo molar, Lbmol/hr	3538.975	190.283	3415.960	190.283	3420.929
Flujo masico, lb/hr	96996.711	7338.483	89657.242	7931.405	89087.570
Flujo vol., ft3/hr	1648.503	196028.094	1454.225	191482.000	1438.834
Entalpia, MMBTU/HR	-462.767	-18.047	-440.461	-17.964	-440.900
Flujo molar, Lbmol/hr					
H2O	3098.011	43.930	3086.596	30.768	3101.552
DEA	290.040	0.000	247.120	0.000	277.233
H2S	56.055	55.049	0.003	55.029	1.025
CO2	93.495	68.497	0.018	72.619	20.876
HCO3-	0.000	0.000	7.929	0.000	0.000
DEACOO-	0.000	0.000	15.503	0.000	0.000
DEA+	0.000	0.000	27.417	0.000	0.000
CO3-2	0.000	0.000	1.510	0.000	0.000
HS-	0.000	0.000	0.945	0.000	0.000
S-2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H3O+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
OH-	0.000	0.000	0.021	0.000	0.000
METHANE	0.110	0.246	0.000	0.110	0.000
ETHANE	0.009	0.019	0.000	0.009	0.000
PROPANE	0.002	0.004	0.000	0.002	0.000
I-BUTANE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
N-BUTANO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
I-PENTAN	18.701	11.615	7.087	15.617	3.084
N-PENTAN	18.703	9.101	9.602	12.994	5.709
N-HEXANE	14.031	1.821	12.209	2.603	11.427
NITROGEN	0.532	0.001	0.000	0.532	0.000

El flujo de liquido y vapor en cada etapa, así como el perfil de temperatura, es exactamente el mismo con ambas ecuaciones (Gráficas 5.14 y 5.15, respectivamente). Los saltos que se observan de la etapa 1 a la 2 y de la 13 a la 14 en la Gráfica 5.16 los ocasiona el condensador y el rehervidor, respectivamente.

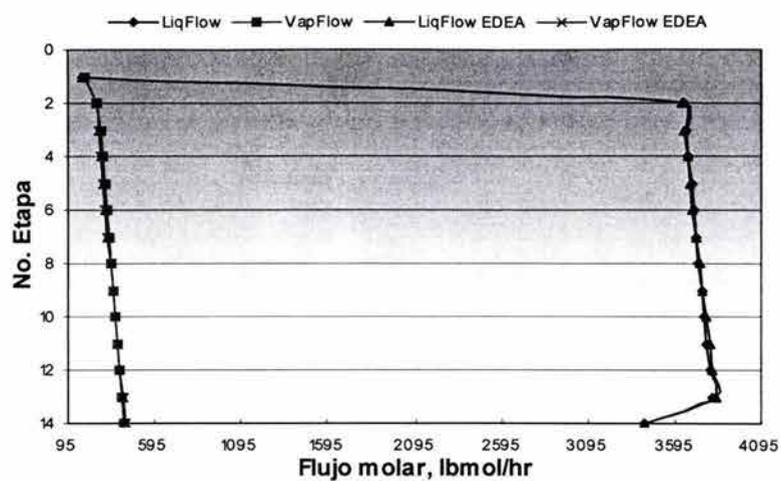


Figura 5.14 Flujo molar del líquido y el vapor usando las ecuaciones DEA y EDEA.

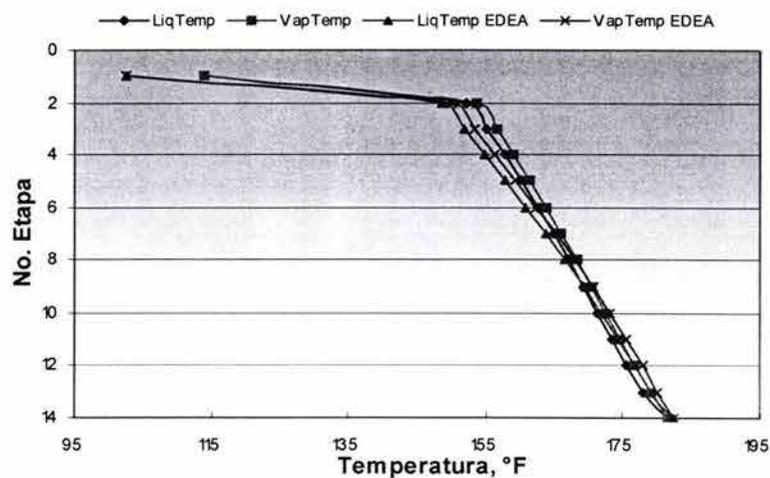


Figura 5.15 Perfil de Temperatura del líquido y vapor.

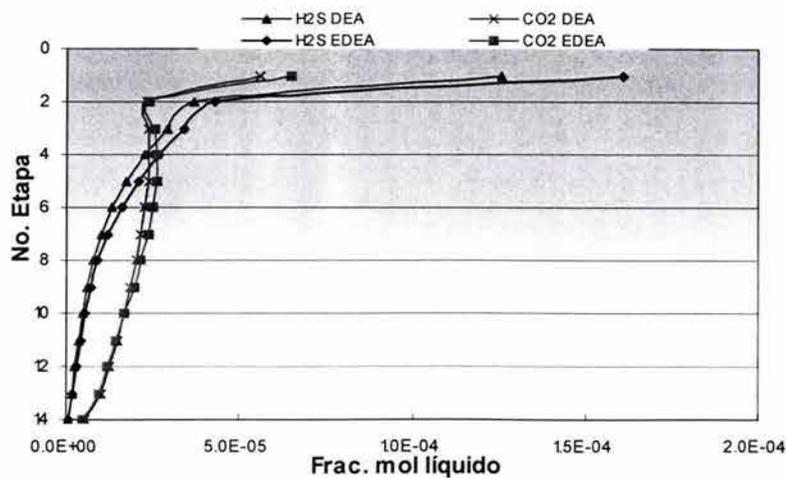


Figura 5.16 Fracción mol de los gases ácidos en el líquido.

METILDIETANOLAMINA (MDEA)

4.2.1 Ecuación MDEA (SYSOP15M)

Torre Absorbedora

La diferencia en los resultados obtenidos al aplicar la ecuación SYSOP15M (Tabla 5.7) radica en la cantidad de gases ácidos que se tienen en la corriente de gas dulce, esta es considerablemente mayor al modelarse en no equilibrio. En la corriente de amina rica aunque existe diferencia en los productos de reacción, así como de los gases ácidos, ésta diferencia es mínima

Tabla 5.7 Resultados al aplicar la ecuación de SYSOP15M a la torre absorbadora utilizando MDEA como solvente en Equilibrio y No Equilibrio.

	ALIMENTACION		MDEA - NE		MDEA	
	GAS-AMAR	AMIN-POB	AMIN-RIC	GAS-DULC	AMIN-RIC	GAS-DULC
	MIXED	LIQUID	LIQUID	VAPOR	LIQUID	VAPOR
Temperatura, F	98.600	113.000	147.200	133.400	148.2	133.8
Presión, psi	992.790	967.190	970.170	967.190	970.17	967.19
Frac. Vapor	0.999	0.000	0.000	1.000	0.000	1
Flujo molar, Lbmol/hr	4677.478	2667.515	2769.707	4487.203	2769.708	4484.339
Flujo másico, lb/hr	94084.438	86027.258	95651.266	84460.563	95780.398	84331.43
Flujo Vol, cuft/hr	28212.732	1371.561	1537.805	29527.145	1537.957	29528.799
Entalpia, MMBTU/hr	-166.621	-356.493	-376.141	-146.974	-376.648	-146.466
Flujo molar, Lbmol/hr						
H2O	9.355	2291.931	2195.499	17.887	2192.521	18.001
MDEA	0.000	375.217	225.345	0.002	222.505	0.001
H2S	56.130	0.000	0.386	0.003	0.401	0.000
CO2	93.550	0.000	0.907	4.560	1.014	1.589
HCO3-	0.000	0.000	81.854	0.000	84.729	0.000
MDEA+	0.000	0.184	150.054	0.000	152.895	0.000
CO3-2	0.000	0.000	6.228	0.000	6.217	0.000
HS-	0.000	0.000	55.740	0.000	55.728	0.000
S-2	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000
H3O+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
OH-	0.000	0.184	0.002	0.000	0.001	0.000
METHANE	3882.306	0.000	2.038	3880.269	2.038	3880.269
ETHANE	322.746	0.000	0.144	322.602	0.144	322.602
PROPANE	140.324	0.000	0.039	140.285	0.039	140.285
I-BUTANO	56.130	0.000	0.004	56.125	0.005	56.125
N-BUTANO	23.387	0.000	0.004	23.384	0.004	23.384
I-PENTAN	18.710	0.000	18.707	0.003	18.71	0.000
N-PENTAN	18.710	0.000	18.708	0.001	18.71	0.000
N-HEXANO	14.032	0.000	14.032	0.000	14.032	0.000
NITROGEN	42.097	0.000	0.014	42.083	0.014	42.083

En la Figura 5.17 se tiene el comportamiento de los gases ácidos, modelados en Equilibrio y en No Equilibrio. La absorción de los gases ácidos esta confinado en el fondo del absorbedor, es decir, próximo a la alimentación del gas amargo. La concentración del gas tratado es directamente controlada por la carga de la solución de la amina pobre entrando al absorbedor.

La mayor cantidad de H_2S se tiene en las etapas inferiores (Figura 5.18), debido a la proximidad de la alimentación del gas amargo, de la etapa 8 a la 1 funcionan como destiladores. La cantidad reportada de H_2S es mayor al modelarse en equilibrio.

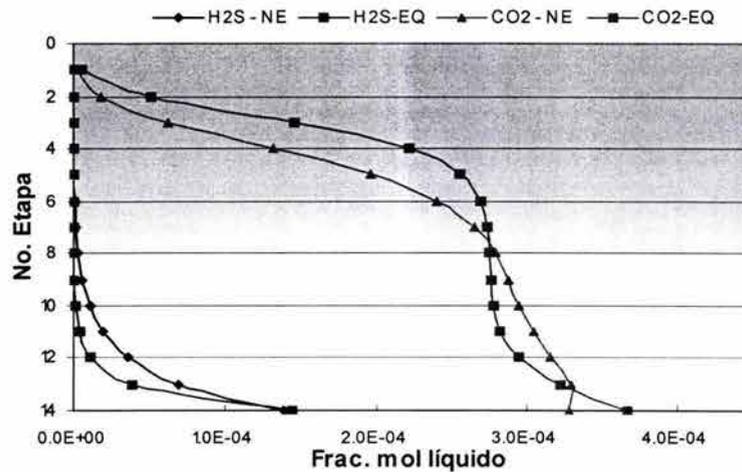


Figura 5.17 Fracción mol de los gases ácidos en la fase líquida.

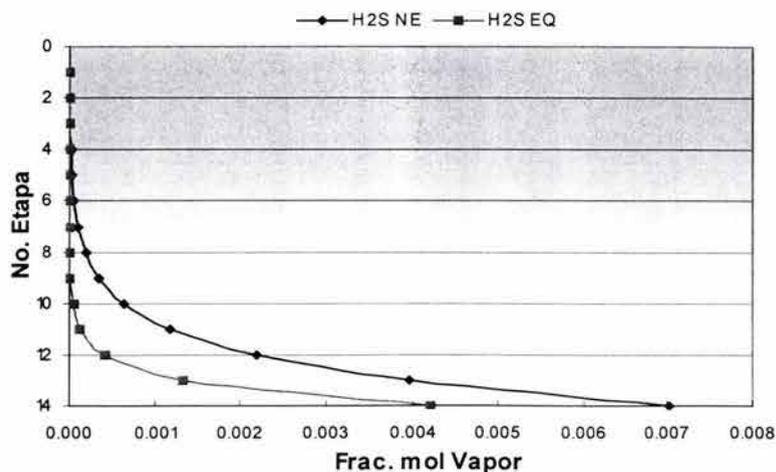


Figura 5.18 Fracción mol del ácido sulfhídrico en la fase vapor.

La mayor cantidad de CO_2 se tiene en las etapas inferiores (Figura 5.19), al igual que el H_2S , porque en esta parte se tiene el suministro de gas amargo, en la parte media de la columna la cantidad permanece casi constante, ya que no se encuentran ninguna alimentación próxima, y en las etapas superiores la cantidad de H_2S disminuye debido a que se tiene contacto con la corriente de alimentación del solvente.

En la gráfica 5.20 se tiene el comportamiento de la *MDEA* y de ésta una vez que se ha protonado (*MDEA+*). Como es de esperarse la tendencia de la *MDEA* es inversa al de la *MDEA+*. En esta gráfica se ve claramente como al formarse la *MDEA+*, disminuye la *MDEA*, es decir, se manifiesta la reacción $\text{MDEA} + \text{H}_3\text{O} \leftrightarrow \text{MDEA}^+ + \text{H}_2\text{O}$. Los resultados obtenidos en la etapa 14 son los mismos en Equilibrio y en No-Equilibrio, tanto para la *MDEA* como para la *MDEA+*. Es decir, ambos alcanzaron el equilibrio.

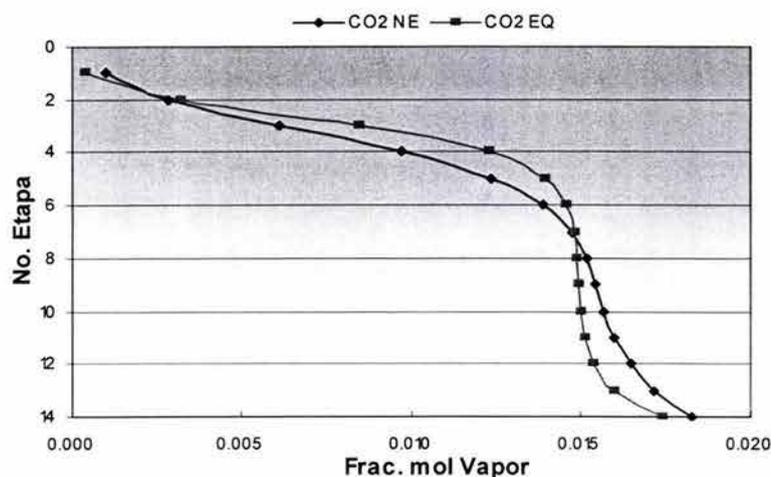


Figura 5.19 Fracción mol del bióxido de carbono en la fase vapor.

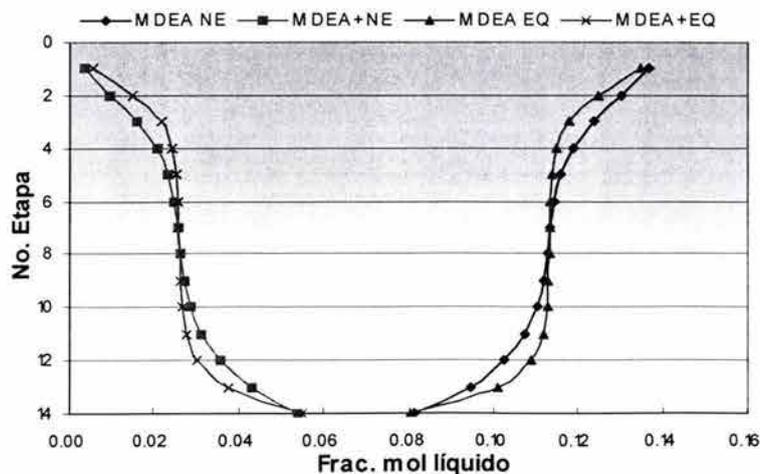


Figura 5.20 Fracción mol de la *MDEA* y la *MDEA* protonada (*MDEA+*) en el líquido.

En las Figuras 5.21a y 5.21b se tienen el HCO_3^- y el CO_3^{2-} , éstos tienen el mismo comportamiento ya que son los productos de reacción de $CO_2 + OH^- \leftrightarrow HCO_3^-$ y a su vez este producto de reacción reacciona con una molécula de agua para obtener $HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + CO_3^{2-}$, se tienen en gráficas separadas debido a la diferencia en escala. Ambas gráficas muestran un comportamiento similar, en las etapas medias de la columna prácticamente no se incrementa ningún producto de reacción al modelarse en Equilibrio, ya que éste último considera que los flujos de entradas y salidas son constantes.

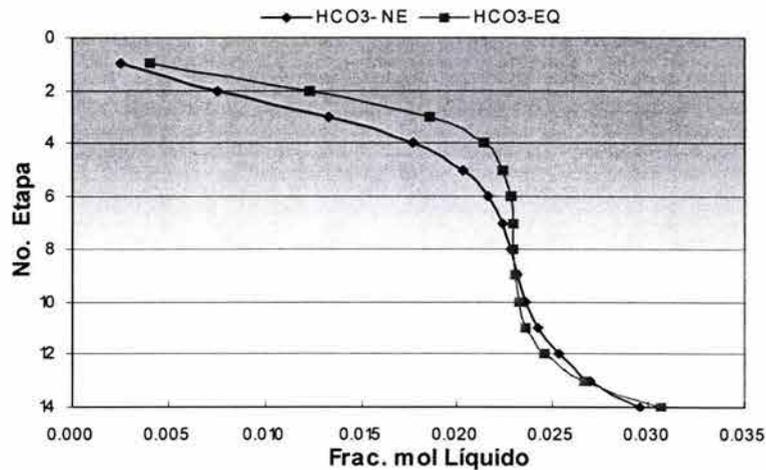


Figura 5.21a Fracción mol del ión bicarbonato en la fase líquida.

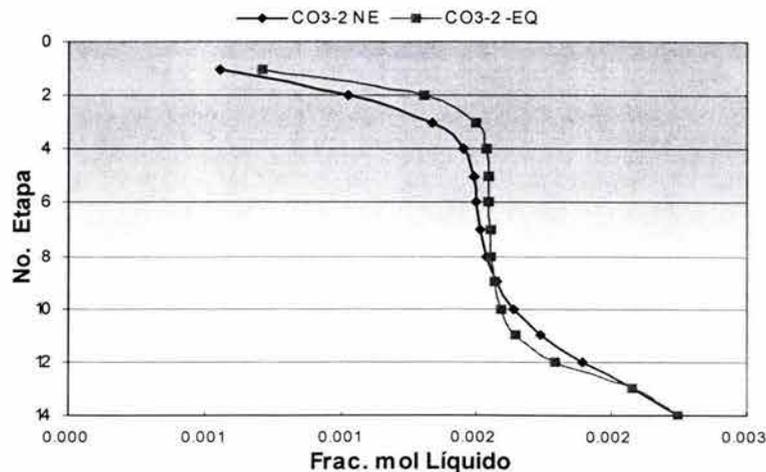


Figura 5.21b Fracción mol del ión carbonato en la fase líquida.

Los productos de reacción, HS^- y S^{2-} , se exponen en las Figuras 5.22a y 5.22b, respectivamente tienen el mismo comportamiento, esto es, una molécula de agua reacciona con una molécula de gas amargo (H_2S), $H_2O + H_2S \leftrightarrow HS^- + H_3O^+$. El HS^- se forma en las etapas inferiores, es decir, próximo a la alimentación del gas amargo. La Figura 5.22b pone de manifiesto cuando una molécula de agua reacciona con el producto de reacción, HS^- , para dar $H_2O + HS^- \leftrightarrow S^{2-} + H_3O^+$. Obsérvese que en general se tiene un comportamiento casi invariable en las etapas intermedias ya que el modelo en Equilibrio considera flujos constantes. No obstante, que las cantidades difieren en las etapas intermedias, se obtienen los mismos resultados en Equilibrio y No-Equilibrio al salir de la torre porque ambos alcanzan el equilibrio.

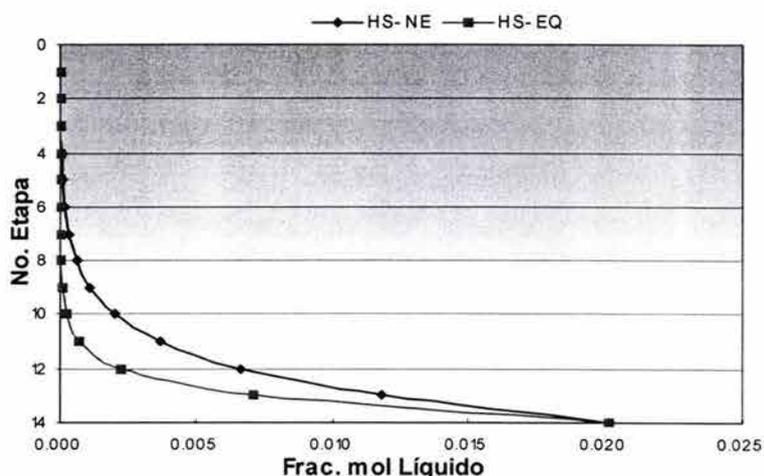


Figura 5.22a Fracción mol del ión bisulfito en la fase líquida

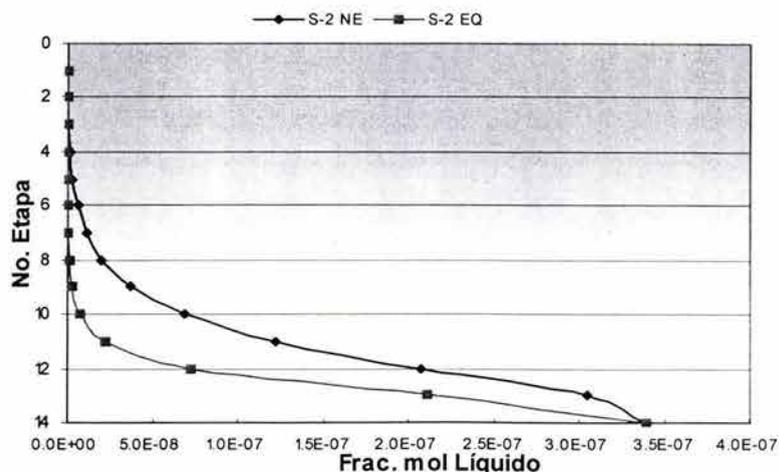


Figura 5.22b Fracción mol del sulfito en la fase líquida.

La Figura 5.23 demuestra que el balance de energía se realiza en forma global. En la etapa inferior la temperatura del modelo en Equilibrio coincide con la temperatura del líquido y en la etapa superior concuerda con la temperatura del vapor del modelo en No-Equilibrio. Es decir, en el modelo en Equilibrio existe equilibrio térmico en las fases líquido y vapor a diferencia del modelo en No-Equilibrio.

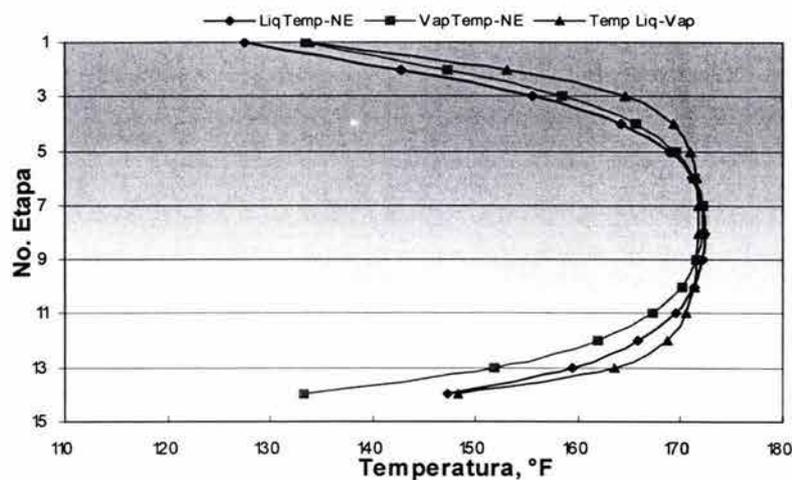


Figura 5.23 Perfil de temperaturas en equilibrio y No-Equilibrio.

Torre Regeneradora

En la Tabla 5.8 y la Tabla 5.10 se presentan los resultados en equilibrio y no equilibrio al aplicar las ecuaciones SYSOP15M (MDEA) y ELECNRTL (EMDEA) respectivamente, a la torre regeneradora. En la Tabla 5.12 se comparan las ecuaciones antes mencionadas en No-Equilibrio.

Los resultados obtenidos (Tabla 5.8) en Equilibrio y No-Equilibrio son similares, la diferencia es de aproximadamente 2 lbmol/hr, tanto para la MDEA, MDEA protonada y el ión bisulfito. También se aprecia que aun se tienen pequeñas cantidades de los gases mas pesados en la amina regenerada.

Tabla 5.8 Resultados al aplicar el método de SYSOP15M a la torre regeneradora utilizando MDEA en Equilibrio y No Equilibrio.

	ALIMENTACIÓN	REG - NE		REG -EQ	
	ENT-REG	GAS-ACID	AMIN-REG	GAS-ACID	AMIN-REG
	MIXED	VAPOR	LIQUID	VAPOR	LIQUID
Temperature F	177.800	99.400	194.900	93.900	198.200
Pressure PSI	56.890	7.680	9.250	7.680	9.810
Vapor Frac	0.000	1.000	0.000	1.000	0.000
Flujo molar, Lbmol/hr	2769.917	190.283	2665.040	190.283	2665.103
Flujo másico, lb/hr	95601.141	8196.316	87404.703	8315.743	87285.273
Flujo vol., ft3/hr	1641.141	148635.563	1465.863	147169.969	1463.777
Entalpía, MMBTU/HR	-373.943	-19.599	-349.236	-19.382	-349.255
Flujo molar, Lbmol/hr					
H2O	2198.047	21.383	2262.044	17.856	2265.627
MDEA	230.786	0.000	368.972	0.000	370.769
H2S	0.642	49.733	0.007	51.471	0.004
CO2	3.303	88.709	0.000	88.773	0.000
HCO3-	81.758	0.000	0.058	0.000	0.000
MDEA+	144.613	0.000	6.427	0.000	4.630
CO3-2	3.712	0.000	0.006	0.000	0.000
HS-	55.426	0.000	6.329	0.000	4.593
S-2	0.002	0.000	0.001	0.000	0.001
H3O+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
OH-	0.002	0.000	0.027	0.000	0.035
METHANE	0.178	0.178	0.000	0.178	0.000
ETHANE	0.014	0.014	0.000	0.014	0.000
PROPANE	0.003	0.003	0.000	0.003	0.000
I-BUTANO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
N-BUTANO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
I-PENTAN	18.699	15.704	2.995	17.169	1.530
N-PENTAN	18.702	12.762	5.940	13.277	5.425
N-HEXANO	14.030	1.796	12.235	1.541	12.489
NITROGEN	0.001	0.001	0.000	0.001	0.000

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

En la Figuras 5.24 a y b se tiene el comportamiento de los gases ácidos en la regeneradora, ambas nos indican como se va formando los gases ácidos, es decir como se revierten las reacciones $2H_2O + CO_2 \leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$ y $H_2O + H_2S \leftrightarrow H_3O^+ + HS^-$ al aplicar calor. La cantidad en la etapa 1 de gases ácidos en el vapor es la misma en Equilibrio y No-Equilibrio, sin embargo, en el líquido el H_2S difiere.

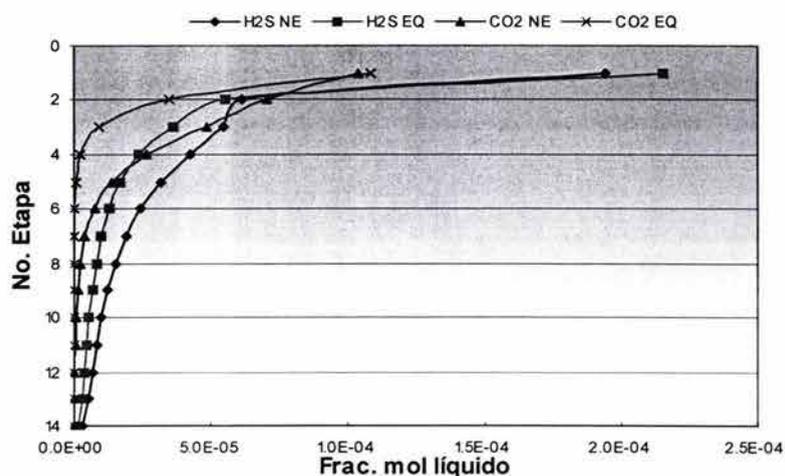


Figura 5.24a Fracción mol de los gases ácidos en la fase líquida.

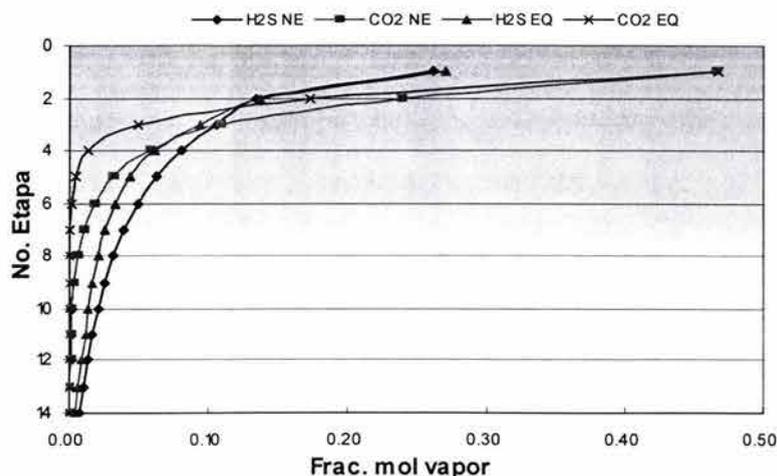


Figura 5.24b Fracción mol de los gases ácidos en la fase vapor.

La Figura 5.25 representa como los productos de reacción de la DEA comienzan a revertirse al ir descendiendo por la torre, pero no se revierten por completo. Al modelarse en Equilibrio y en No-Equilibrio reporta el mismo resultado en la última etapa. En la Figura 5.26 se muestra como se forma la MDEA a través de la torre, es decir, como la MDEA+ se revierte para finalmente obtener el solvente puro. El salto que presenta la grafica en la etapa 2 se debe a que la alimentación se realiza en esta etapa.

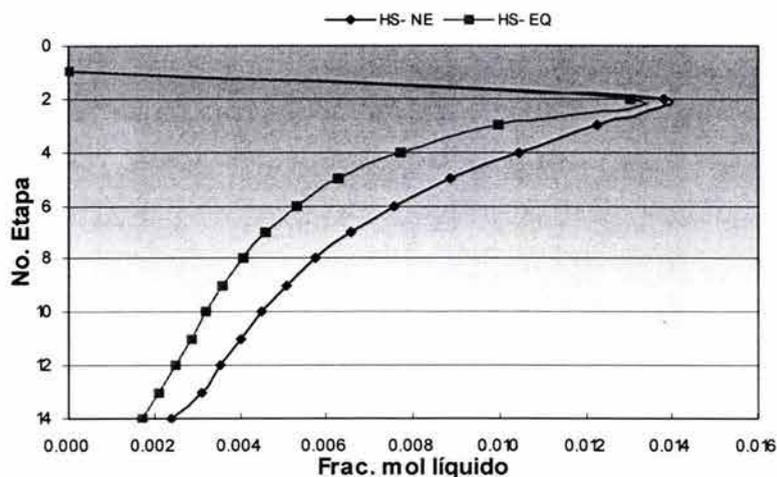


Figura 5.25 Fracción mol del bisulfito en la fase líquida.

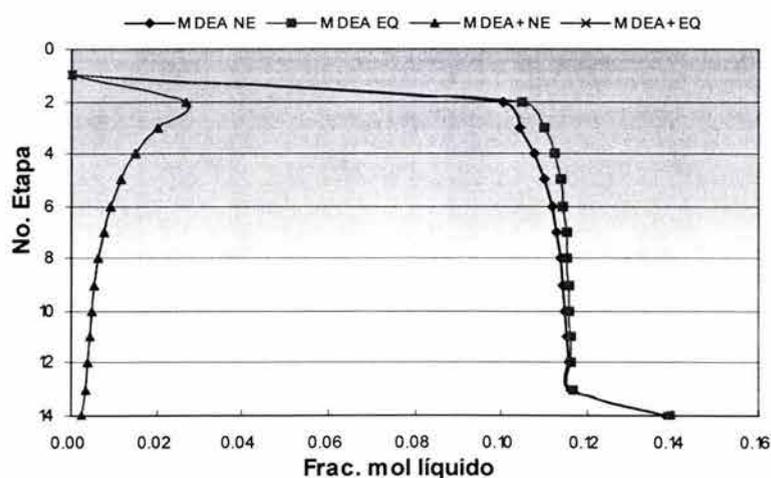


Figura 5.26 Fracción mol de la MDEA y la MDEA protonada en la fase líquida.

4.2.2 Ecuación EMDEA (ELECNRTL)

Torre Absorbedora

Esta ecuación reporta que no tiene cantidad alguna de gases ácidos en el gas dulce ya sea en equilibrio o no equilibrio, así también reporta la misma cantidad de gases ácidos. La diferencia radica en las temperaturas de las corrientes de salida.

Tabla 5.9 Resultados al aplicar la ecuación de ELECNRTL a la torre absorbadora utilizando MDEA como solvente en Equilibrio y No Equilibrio.

	ALIMENTACION		MDEA - NE		MDEA	
	GAS-AMAR	AMIN-POB	AMIN-RIC	GAS-DULC	AMIN-RIC	GAS-DULC
	MIXED	LIQUID	LIQUID	VAPOR	LIQUID	VAPOR
Temperatura, F	98.600	113.000	137.193	116.475	111.767	113.390
Presión, psi	992.789	967.187	970.174	967.187	970.174	967.187
Frac. Vapor	0.999	0.000	0.000	1.000	0.000	1.000
Flujo molar, Lbmol/hr	4677.478	2667.516	2869.113	4475.881	2777.166	4474.604
Flujo másico, lb/hr	94084.440	86027.290	95982.350	84129.380	96008.230	84103.630
Flujo Vol, cuft/hr	23712.140	1350.954	1528.082	25095.560	1510.641	24881.590
Entalpía, MMBTU/hr	-170.470	-356.670	-377.690	-149.460	-379.860	-149.530
Flujo molar, Lbmol/hr						
H2O	9.355	2292.115	2290.148	11.322	2197.697	10.548
MDEA	0.000	375.401	375.401	0.000	215.136	0.000
H2S	56.130	0.000	56.130	0.000	0.449	0.000
CO2	93.550	0.000	93.550	0.000	0.326	0.000
HCO3-	0.000	0.000	0.000	0.000	81.864	0.000
MDEA+	0.000	0.000	0.000	0.000	160.265	0.000
CO3-2	0.000	0.000	0.000	0.000	11.359	0.000
HS-	0.000	0.000	0.000	0.000	55.680	0.000
S-2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
H3O+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
OH-	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
METHANE	3882.306	0.000	1.472	3880.834	1.683	3880.623
ETHANE	322.746	0.000	0.105	322.641	0.122	322.624
PROPANE	140.324	0.000	0.028	140.296	0.032	140.292
I-BUTANO	56.130	0.000	0.004	56.126	0.005	56.125
N-BUTANO	23.387	0.000	0.003	23.385	0.003	23.384
I-PENTAN	18.710	0.000	18.709	0.001	18.710	0.000
N-PENTAN	18.710	0.000	18.709	0.000	18.710	0.000
N-HEXANO	14.032	0.000	14.032	0.000	14.032	0.000
NITROGEN	42.097	0.000	0.823	41.275	1.090	41.008

En este caso solo se muestran la fracción mol en la fase líquido y vapor de los gases ácidos en Equilibrio y No-Equilibrio, como lo indica la Tabla 5.5 este modelo no presenta los productos de reacción.

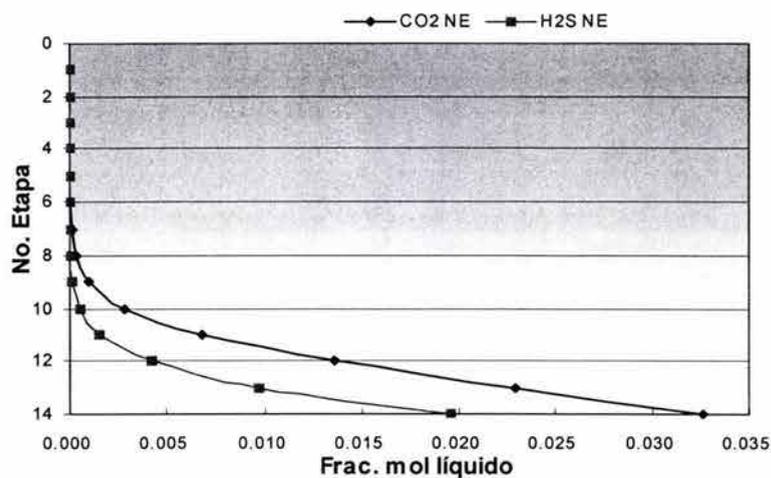


Figura 5.27 Fracción mol de los gases ácidos en la fase líquida.

Torre Regeneradora

La cantidad de ácido sulfhídrico que se tiene en la amina regenerada es mayor en no equilibrio. Esta ecuación indica que todo el dióxido de carbono se recupera en la corriente de gases ácidos.

Tabla 5.10 Resultados obtenidos al aplicar el método de ELECNRTL a la torre regeneradora utilizando MDEA en Equilibrio y No Equilibrio.

	ALIMENTACIÓN	REG - NE		REG -EQ	
	ENT-REG	GAS-ACID	AMIN-REG	GAS-ACID	AMIN-REG
	MIXED	VAPOR	LIQUID	VAPOR	LIQUID
Temperature F	177.800	93.873	197.563	89.729	197.830
Pressure PSI	56.893	7.681	9.814	7.681	9.814
Vapor Frac	0.000	1.000	0.000	1.000	0.000
Flujo molar, Lbmol/hr	2867.222	190.283	2676.939	190.283	2676.939
Flujo masico, lb/hr	95941.870	8211.581	87730.290	8273.054	87668.810
Flujo vol., ft3/hr	1591.446	146524.000	1467.189	145414.000	1464.328
Entalpia, MMBTU/HR	-374.660	-19.924	-350.560	-19.761	-350.720
Flujo molar, Lbmol/hr					
H2O	2290.096	18.053	2272.043	15.752	2274.345
MDEA	375.401	0.000	375.401	0.000	375.401
H2S	56.084	49.930	6.155	51.489	4.595
CO2	93.401	93.353	0.048	93.400	0.001
HCO3-	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
MDEA+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CO3-2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
HS-	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
S-2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
H3O+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
OH-	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
METHANE	0.118	0.118	0.000	0.118	0.000
ETHANE	0.009	0.009	0.000	0.009	0.000
PROPANE	0.002	0.002	0.000	0.002	0.000
I-BUTANO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
N-BUTANO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
I-PENTAN	18.700	14.761	3.939	15.756	2.944
N-PENTAN	18.703	11.624	7.079	11.497	7.205
N-HEXANO	14.030	1.756	12.275	1.582	12.448
NITROGEN	0.678	0.678	0.000	0.678	0.000

En la Figuras 45.28a y 5.28b se tiene el comportamiento de los gases ácidos en la regeneradora, ambas nos indican como se va formando los gases ácidos, es decir como se revierten las reacciones $2H_2O + CO_2 \leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$ y $H_2O + H_2S \leftrightarrow H_3O^+ + HS^-$ al aplicar calor.

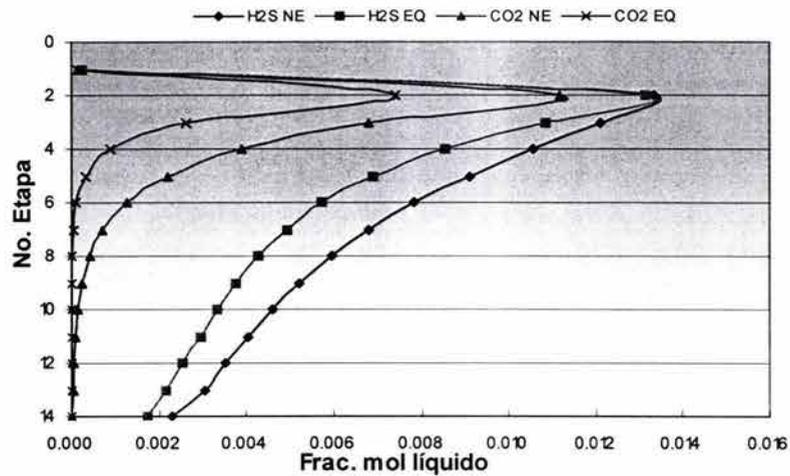


Figura 5.28a Fracción mol de los gases ácidos en la fase líquida en la regeneradora.

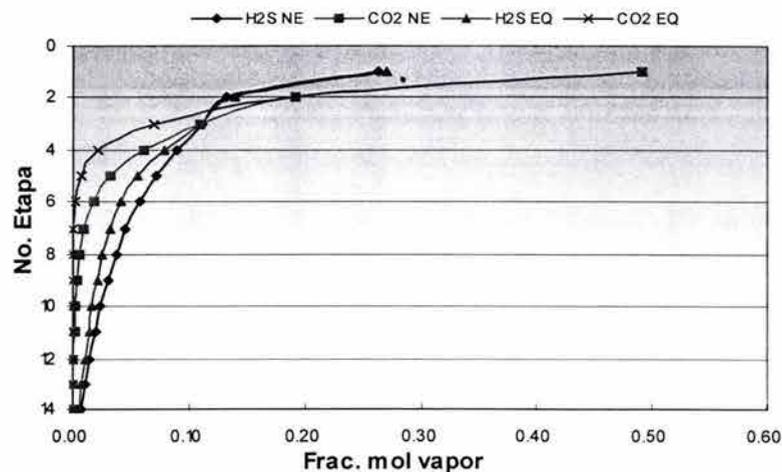


Figura 5.28b Fracción mol de los gases ácidos en la fase vapor utilizando la ecuación MDEA.

4.2.3 Comparación MDEA/EMDEA

Torre Absorbedora

A continuación las grafican muestran la comparación de ambos modelos en No-Equilibrio. Una de las diferencias más importantes es que la ecuación EMDEA no predice ninguna cantidad de gases ácidos en el gas dulce. Otra diferencia es en las temperaturas, en este caso la ecuación EMDEA predijo con exactitud la temperatura de salida del gas dulce.

Tabla 5.11 Comparación de resultados aplicando la ecuación MDEA y EMDEA a la torre absorbedora.

	ALIMENTACION		MDEA		EMDEA	
	GAS-AMAR	AMIN-POB	AMIN-RIC	GAS-DULC	AMIN-RIC	GAS-DULC
	MIXED	LIQUID	LIQUID	VAPOR	LIQUID	VAPOR
Temperatura, F	98.600	113	147.2	133.400	137.193	116.475
Presión, psi	992.790	967.19	970.17	967.190	970.174	967.187
Frac. Vapor	0.999	0	0	1.000	0.000	1.000
Flujo molar, Lbmol/hr	4677.478	2667.515	2769.707	4487.203	2869.113	4475.881
Flujo másico, lb/hr	94084.438	86027.258	95651.266	84460.563	95982.350	84129.380
Flujo Vol, cuft/hr	28212.732	1371.561	1537.805	29527.145	1528.082	25095.560
Entalpia, MMBTU/hr	-166.621	-356.493	-376.141	-146.974	-377.690	-149.460
Flujo molar, Lbmol/hr						
H2O	9.355	2291.931	2195.499	17.887	2290.148	11.322
MDEA	0.000	375.217	225.345	0.002	375.401	0.000
H2S	56.130	2.123	0.386	0.003	56.130	0.000
CO2	93.550	0	0.907	4.560	93.550	0.000
HCO3-	0.000	0	81.854	0.000	0.000	0.000
MDEA+	0.000	0.184	150.054	0.000	0.000	0.000
CO3-2	0.000	0	6.228	0.000	0.000	0.000
HS-	0.000	0	55.74	0.000	0.000	0.000
S-2	0.000	0	0.001	0.000	0.000	0.000
H3O+	0.000	0	0	0.000	0.000	0.000
OH-	0.000	0.184	0.002	0.000	0.000	0.000
METHANE	3882.306	0	2.038	3880.269	1.472	3880.834
ETHANE	322.746	0	0.144	322.602	0.105	322.641
PROPANE	140.324	0	0.039	140.285	0.028	140.296
I-BUTANO	56.130	0	0.004	56.125	0.004	56.126
N-BUTANO	23.387	0	0.004	23.384	0.003	23.385
I-PENTAN	18.710	0	18.707	0.003	18.709	0.001
N-PENTAN	18.710	0	18.708	0.001	18.709	0.000
N-HEXANO	14.032	0	14.032	0.000	14.032	0.000
NITROGEN	42.097	0	0.014	42.083	0.823	41.275

Las mediciones de temperatura dentro del absorbedor proporciona una valoración mas rigurosa de la exactitud de una simulación. En este caso no se tienen puntos de medición de temperatura en la torre absorbidora. En la Figura 5.29 se tienen los resultados de los perfiles de temperatura del líquido y vapor en No Equilibrio con los métodos SYSOP15M (MDEA) y ELECNRTL (EMDEA). La ecuación MDEA calcula valores superiores respecto a la ecuación MEDEA. La máxima temperatura calculada con el método MDEA ocurre en la etapa número 8. Utilizando la ecuación EMDEA, la máxima temperatura del líquido ocurre en la etapa 12.

La Figura 4.30 tiene la fracción mol en el vapor de la MDEA, y como lo indica la escala, son cantidades despreciables, ya que la MDEA se encuentra casi en su totalidad en el líquido. No obstante, muestra la diferencia al ser calculado con la ecuación Redlich-Kwong en el caso de la EMDEA y la Redlich-Kwong-Soave para la MDEA.

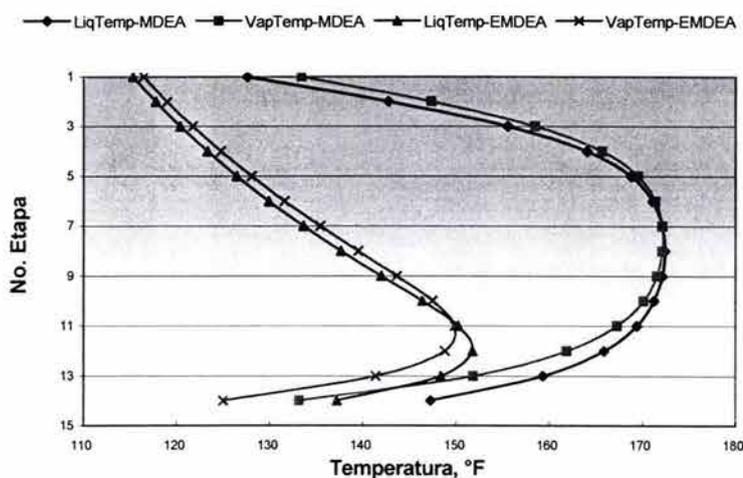


Figura 5.29 Perfiles de temperatura del líquido y vapor en ambos modelos.

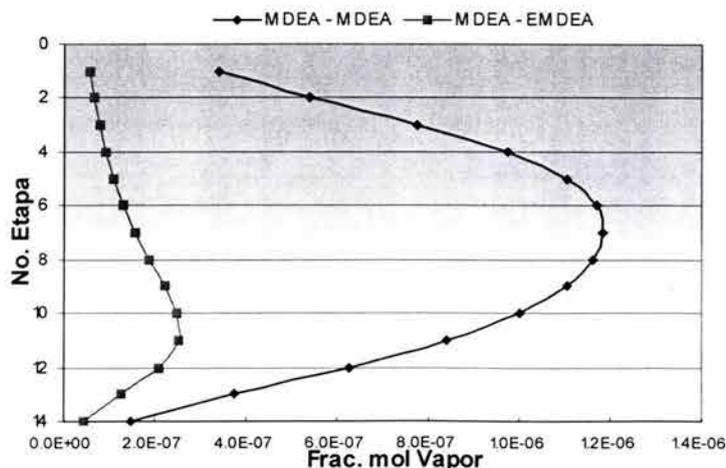


Figura 5.30 Fracción mol de MDEA en el vapor en Equilibrio y No-Equilibrio.

El comportamiento de los gases ácidos, así como de sus productos de reacción que se presentaron en las gráficas anteriores se explica si se tiene en cuenta la rapidez de transferencia de masa de los gases ácidos así como la rapidez de transferencia de calor total (Gráficas 5.31 y 5.32).

El tener valores positivos en la Figura 5.31 indica que la rapidez de transferencia de masa se lleva a cabo de la fase vapor a la fase líquida.

El signo negativo (Figura 5.32) muestra que la forma de transferencia de calor que predomina es la conductiva, e indica que el flujo de calor esta en la dirección opuesta de la escala de temperatura.

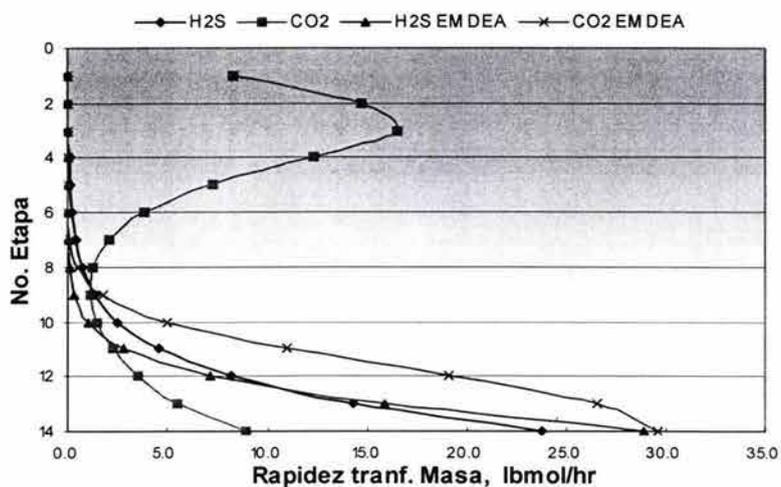


Figura 5.31 Rapidez de Transferencia de Masa en ambos modelos.

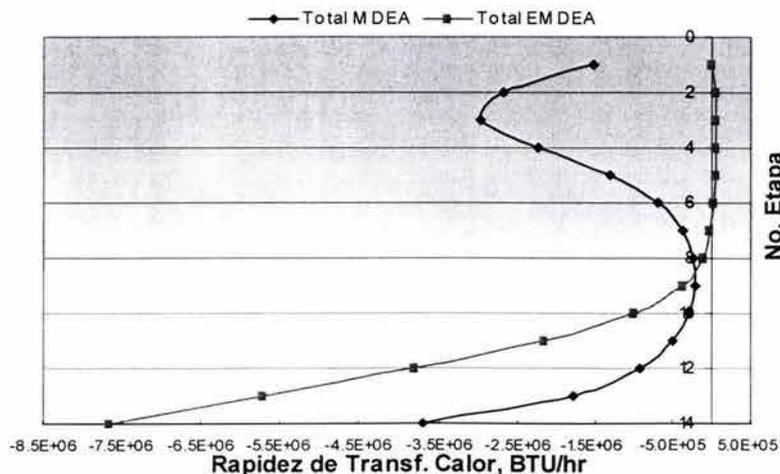


Figura 5.32 Rapidez de Transferencia de Calor en ambos modelos.

Torre Regeneradora

En la corriente de gas ácido la ecuación MDEA predice un flujo menor de CO₂ que la ecuación EMDEA. En la corriente de amina regenerada el flujo de ácido sulfhídrico es el mismo con ambas ecuaciones. Asimismo, solo se tienen 6 lbmol/hr de MDEA protonada que faltan por revertirse.

Tabla 5.12 Comparación de resultados al aplicar la ecuación MDEA y EMDEA a la torre regeneradora.

	ALIMENTACIÓN	MDEA		EMDEA	
	ENT-REG	GAS-ACID	AMIN-REG	GAS-ACID	AMIN-REG
	MIXED	VAPOR	LIQUID	VAPOR	LIQUID
Temperature, F	177.800	99.400	194.900	93.873	197.563
Pressure, psi	56.890	7.680	9.250	7.681	9.814
Vapor Frac	0.000	1.000	0.000	1.000	0.000
Flujo molar, Lbmol/hr	2769.917	190.283	2665.040	190.283	2676.939
Flujo masico, lb/hr	95601.141	8196.316	87404.703	8211.581	87730.290
Flujo vol., ft3/hr	1641.141	148635.563	1465.863	146524.000	1467.189
Entalpia, MMBTU/HR	-373.943	-19.599	-349.236	-19.924	-350.560
Flujo molar, Lbmol/hr					
H2O	2198.047	21.383	2262.044	18.053	2272.043
MDEA	230.786	0.000	368.972	0.000	375.401
H2S	0.642	49.733	0.007	49.930	6.155
CO2	3.303	88.709	0.000	93.353	0.048
HCO3-	81.758	0.000	0.058	0.000	0.000
MDEA+	144.613	0.000	6.427	0.000	0.000
CO3-2	3.712	0.000	0.006	0.000	0.000
HS-	55.426	0.000	6.329	0.000	0.000
S-2	0.002	0.000	0.001	0.000	0.000
H3O+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
OH-	0.002	0.000	0.027	0.000	0.000
METHANE	0.178	0.178	0.000	0.118	0.000
ETHANE	0.014	0.014	0.000	0.009	0.000
PROPANE	0.003	0.003	0.000	0.002	0.000
I-BUTANO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
N-BUTANO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
I-PENTAN	18.699	15.704	2.995	14.761	3.939
N-PENTAN	18.702	12.762	5.940	11.624	7.079
N-HEXANO	14.030	1.796	12.235	1.756	12.275
NITROGEN	0.001	0.001	0.000	0.678	0.000

En las siguientes Figuras (5.33, 5.34, 5.35) se comparan ambas ecuaciones para los flujos de líquido y vapor en la torre, el perfil de temperatura, así como de la fracción mol de los gases ácidos. Se encuentra que los resultados son muy similares.

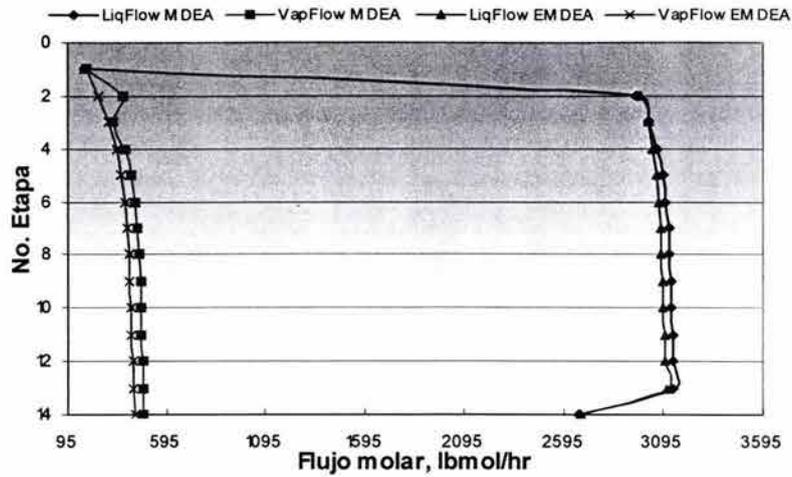


Figura 5.33 Flujo molar del líquido y el vapor usando la ecuación MDEA y EMDEA.

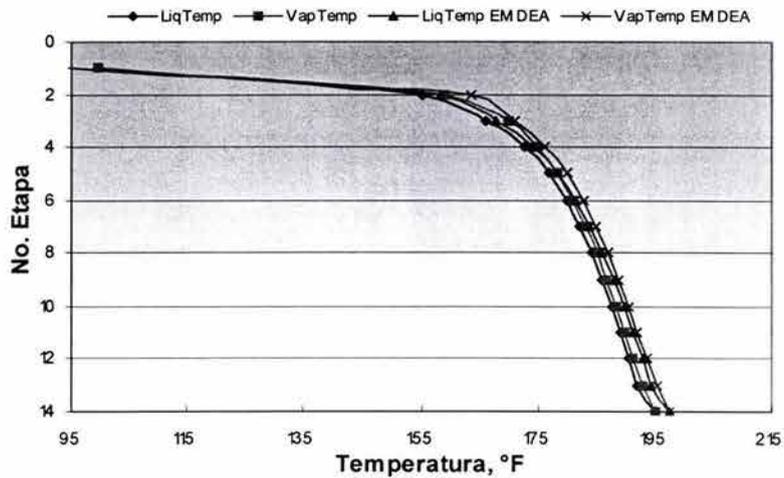


Figura 5.34 Perfil de Temperaturas utilizando la ecuación MDEA y EMDEA.

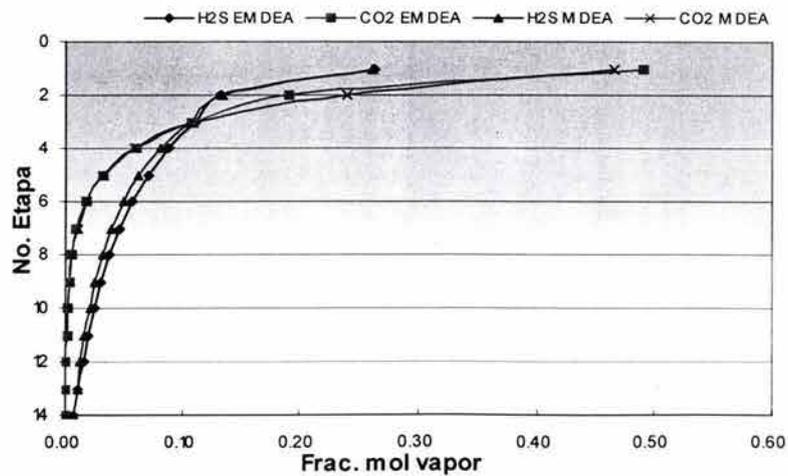


Figura 5.35 Comparación de la fracción mol en el vapor de los gases ácidos.

4.5 DIETANOLAMINA / METILDIETANOLAMINA

Torre Absorbedora

El comportamiento de los perfiles de temperatura al utilizar como solvente la DEA y MDEA son muy diferentes, como se aprecia en la Figura 5.36. La mayor temperatura se tiene en los platos intermedios al usar MDEA como solvente.. Los resultados que se comparan en esta sección son en No-Equilibrio.

La Figura 5.37 demuestra que la MDEA es preferencial por el H_2S respecto al CO_2 . En cambio, el solvente DEA absorbe el CO_2 y el H_2S casi en forma proporcional.

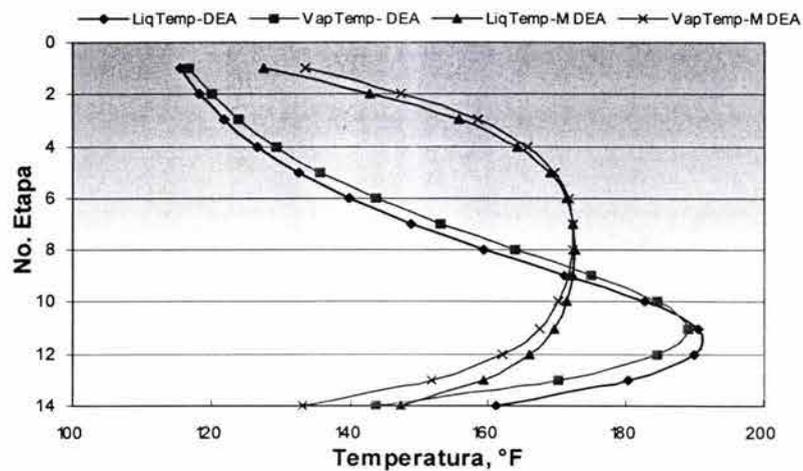


Figura 5.36 Perfil de Temperaturas del líquido y vapor al utilizar DEA y MDEA como solvente.

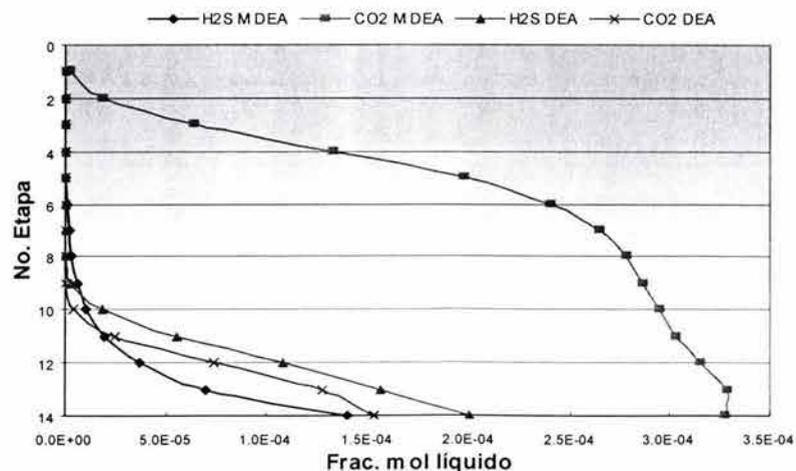


Figura 5.37 Fracción mol de los gases ácidos en el líquido usando DEA y MDEA.

En la Figura 5.38 existe una mayor cantidad de MDEA que de DEA, esto debido a la diferencia en concentración (35% peso DEA y 52% peso MDEA). La línea de DEA y DEA⁺ cruzan ya que la DEA se consume en mayor cantidad al formar la DEA⁺ y al reaccionar con el ión bicarbonato para formar carbamatos, (es por esto que en la Figura 5.39 prácticamente se ha consumido todo el ión bicarbonato), aunado a esto, se tiene menor cantidad de solvente.

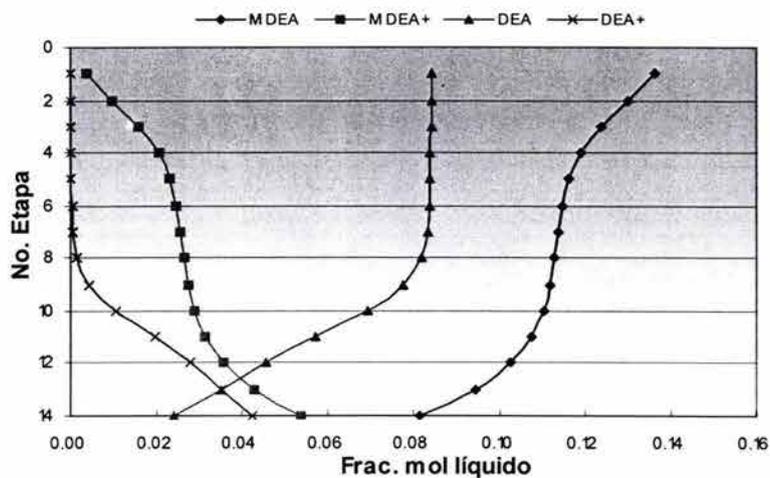


Figura 5.38 Fracción mol de la MDEA y la MDEA protonada en la fase líquida.

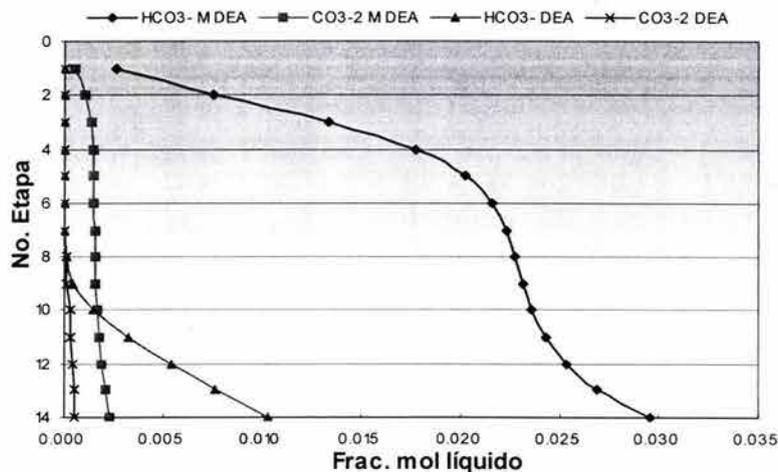


Figura 4.39 Fracción mol del bicarbonato y carbonato en la fase líquida.

Torre Regeneradora

El perfil de temperatura dentro de la torre es menor al utilizar el solvente DEA (Figura 5.40), ambos perfiles se encuentran próximos al equilibrio el líquido y el vapor. Asimismo, indica que el solvente MDEA atrapa una cantidad mayor de gases ácidos que la DEA (Figura 5.41).

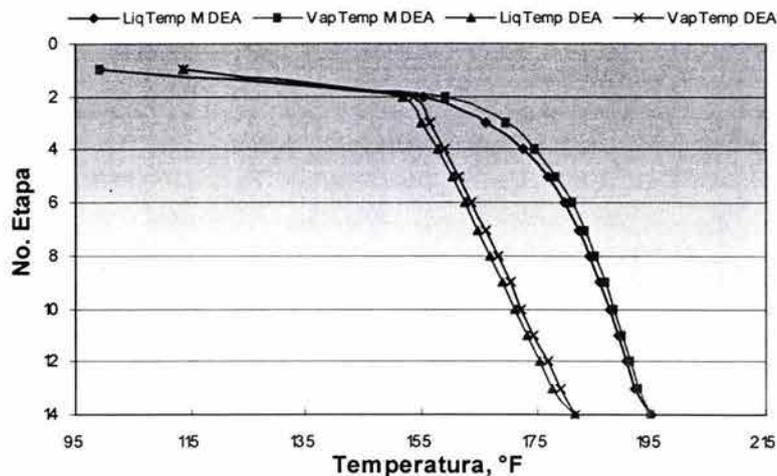


Figura 5.40 Perfil de Temperaturas del líquido y vapor al utilizar DEA y MDEA como solvente.

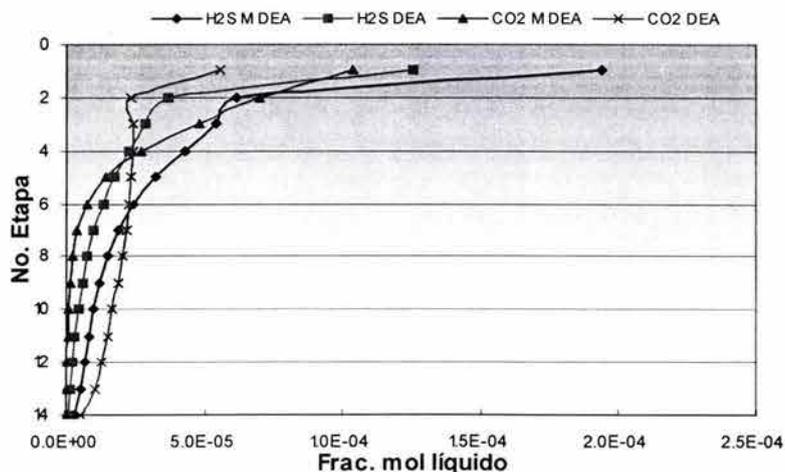


Figura 5.41 Fracción mol de los gases ácidos en el líquido usando DEA y MDEA.

4.4 COMPARACIÓN DE RESULTADOS

Tabla 5.13 Comparación de Resultados Operativos y Simulados.

CORRIENTE	OPERACIÓN	SYSOP15M	ELECRTL	% ERROR	
				SYSOP15M	ELECRTL
Gas amargo					
Flujo, MMSCFD	42.600	42.600	42.600	0.000	0.000
Temperatura, °C	37.000	37.000	37.000	0.000	0.000
Presión, kg/cm2	69.800	69.800	69.800	0.000	0.000
H ₂ S, % mol	1.200	1.200	1.200	0.000	0.000
CO ₂ , % mol	2.020	2.020	2.020	0.000	0.000
Amina Pobre					
Flujo, lt/min	640.000	640.000	640.000	0.000	0.000
Concentración, % wt	52.000	52.000	52.000	0.000	0.000
Temperatura, °C	45.000	45.000	45.000	0.000	0.000
Presión, kg/cm2	68.000	68.000	68.000	0.000	0.000
lbmol/hr H ₂ S	2.127	6.335	6.155	197.837	189.370
Gas dulce					
Flujo, MMSCFD	41.330	40.867	40.764	1.120	1.369
Temperatura, °C	46.000	56.300	46.930	22.391	2.022
Presión, kg/cm2	68.000	68.000	68.000	0.000	0.000
lb mol/hr CO ₂	20.420	4.550	0.000	77.718	100.000
lb mol/hr H ₂ S	0.032	0.003	0.000	90.600	100.000
Amina Rica					
Temperatura, °C	S/D	64.000	58.440		
lbmol/hr H ₂ S	48.924	56.126	56.130	14.721	14.729
lbmol/hr CO ₂	S/D	93.550	93.550		
Gas Ácido					
Flujo, MMSCFD	1.270	1.900	1.900	49.606	49.606
Sep.Hidrocarburos					
Temperatura, °C	56.000	56.000	56.000	0.000	0.000
Presión, kg/cm2	5.400	5.400	5.400	0.000	0.000
% Mol					
Metano	80.900	77.467	71.670	4.244	11.409
Etano	5.710	5.410	4.867	5.254	14.762
Propano	2.480	1.500	1.383	39.516	44.234
Isobutano	0.530	0.167	0.182	68.566	65.755
n-Butano	1.140	0.167	0.135	85.386	88.184
Isopentano	0.420	0.333	0.459	20.667	9.262
n-Pentano	0.500	0.250	0.364	50.040	27.160
Hexano +	0.550	0.083	0.100	84.855	81.818
Nitrogeno	0.840	0.541	7.620	35.595	807.143
CO ₂	4.130	8.990	7.880	117.676	90.799
H ₂ S	2.800	2.415	2.400	13.750	14.286

Cabe hacer mención que no se dispuso de la composición actual del gas amargo por lo cual se tomó la composición de diseño para los hidrocarburos (metano, etano, propano, isobutano, n-butano, n-pentano, n-hexano, y nitrógeno) y la composición actual de los gases ácidos para realizar la simulación. Es por esto, que existe cierta incertidumbre en la comparación de resultados. El error es aparentemente muy grande, sin embargo esto se debe a que las cantidades son muy pequeñas.

4.5 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

Un análisis de sensibilidad intenta evaluar el impacto de los datos de entrada o de las restricciones especificadas a un modelo definido, es decir, permite diseñar escenarios en los cuales se pueden analizar posibles resultados, cambiando los valores de sus variables y restricciones para determinar cómo estas afectan el resultado final.

Los siguientes análisis de sensibilidad se realizan en No-Equilibrio y utilizando el MDEA como solvente base.

4.5.1 Torre Absorbedora.

En las Figuras 5.42a y 5.43a se varió el flujo MDEA y DEA para observar como el solvente atrapa los gases ácidos.

Cuando se utiliza un flujo de 350 lt/min de MDEA se tiene en el gas dulce 34.577 y 0.356 lb_{mol}/hr de CO₂ y H₂S, respectivamente, pero al utilizar un flujo de 450 lt/min, el H₂S se absorbe casi totalmente (0.098 lb_{mol}/hr), sin embargo, el cambio en la cantidad de CO₂ es pequeña, aún utilizando 500 lt/min se tiene una cantidad considerable de CO₂. Por el contrario, cuando se utiliza un flujo de DEA de 350 lt/min se tienen 13.366 lb_{mol}/hr de CO₂ y 30.678 lb_{mol}/hr de H₂S.

La Figura 5.43a indica que al emplear como solvente el MDEA, el H₂S se absorbe rápidamente y el CO₂ lo hace lentamente. Con un flujo de 450 se ha absorbido casi todo el H₂S, por lo tanto, se utiliza una cantidad adicional considerable para absorber el CO₂ (190 lt/min).

Las gráficas 5.42b, y 5.42c muestran esto mismo, solo que en términos de la rapidez de transferencia de masa, para mostrar como varia ésta en función de la cantidad de solvente utilizado. Las gráficas de rapidez de transferencia de masa se presentan para ambos solventes.

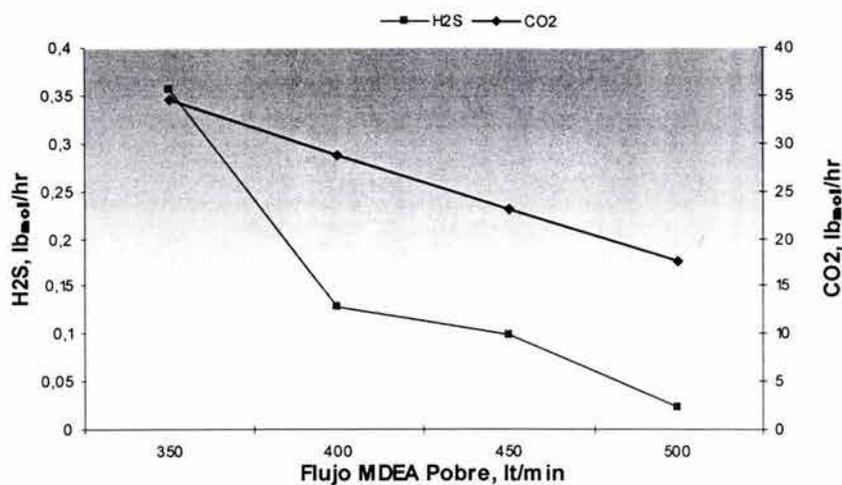


Figura 5.42a Efecto de la variación del flujo de MDEA en el contenido de H₂S y CO₂ en el gas dulce.

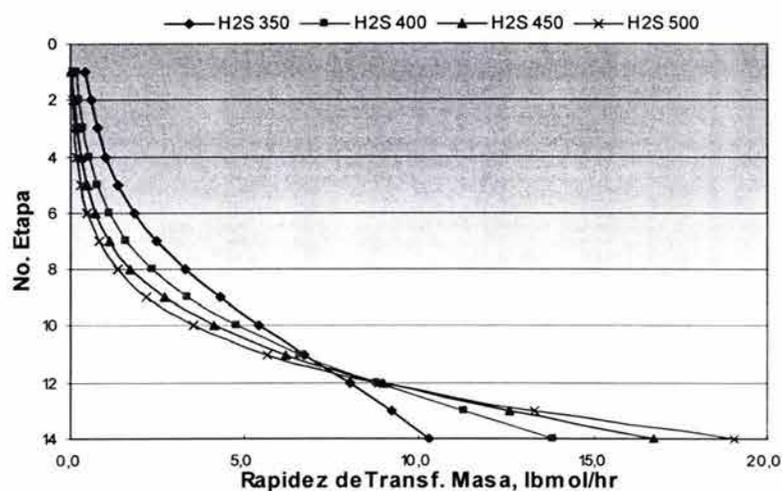


Figura 5.42b Rapidez de transferencia de masa del H₂S al variar el flujo de MDEA

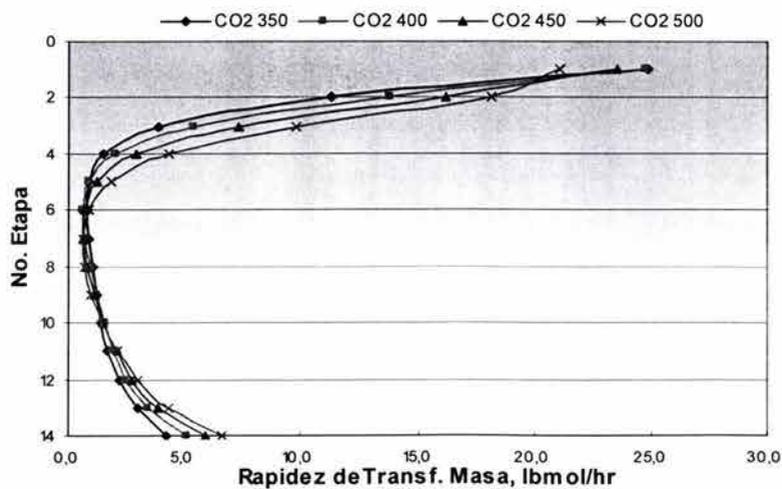


Figura 5.42c Rapidez de transferencia de masa del CO₂ al variar el flujo de MDEA

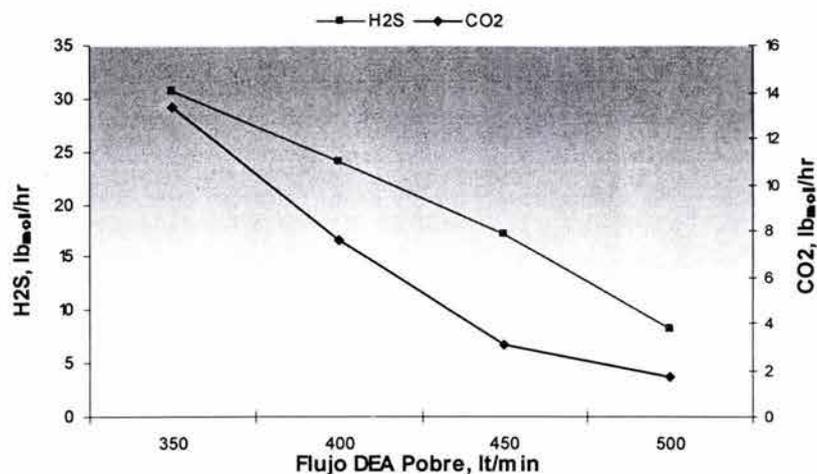


Figura 5.43a Efecto de la variación del flujo de DEA en el contenido de H₂S y CO₂ en el gas dulce.

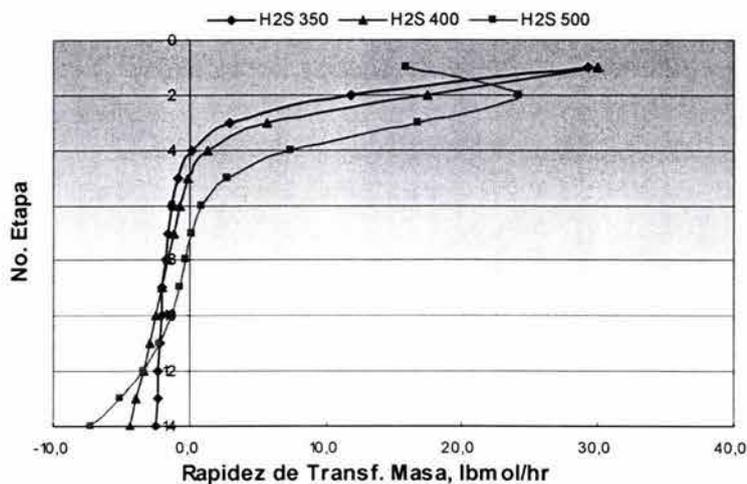


Figura 5.43b Rapidez de transferencia de masa del H₂S al variar el flujo de DEA.

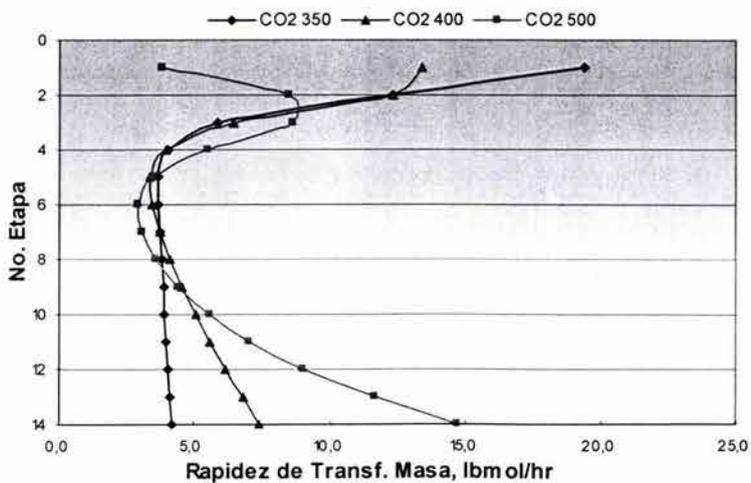


Figura 5.43c Rapidez de transferencia de masa del CO₂ al variar el flujo de DEA

En la Figura 5.44 se vario el numero de etapas para observar el efecto sobre el contenido de los gases ácidos.

Las condiciones de operación y los flujos de alimentación se mantuvieron constantes. En esta gráfica se tiene una cantidad despreciable de H_2S , como lo muestra la escala, sin embargo esto se debe al flujo de amina. La cantidad de CO_2 que se tiene en el gas dulce en una torre de 12 etapas no difiere considerablemente de una torre de 13 o 14 etapas. El número 11, 12 y 13 representan el número de etapas con que fue simulado.

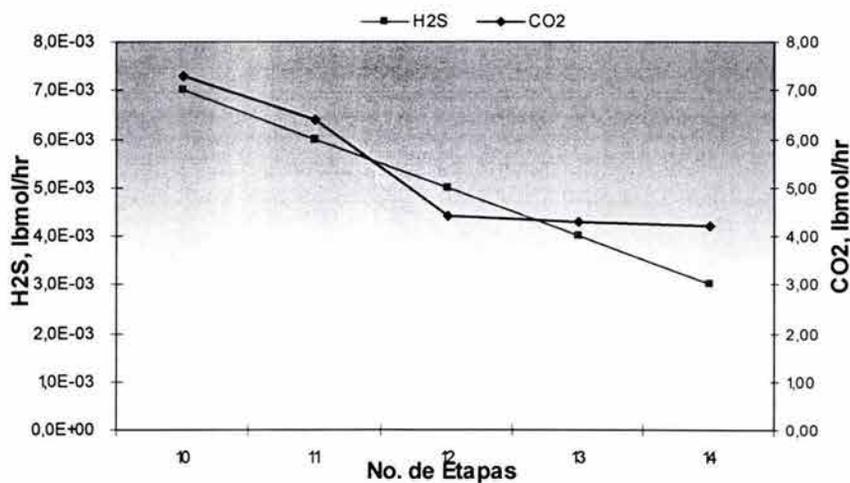


Figura 5.44a Efecto del número de etapas en los gases ácidos.

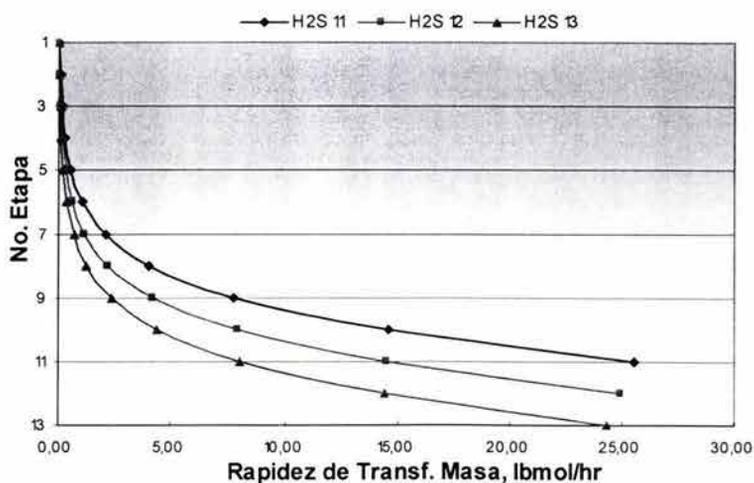


Figura 5.44b Efecto del número de etapas en la rapidez de transferencia de masa para el H_2S .

La Figura 5.45 indica que al incrementar la presión el contenido de gases ácidos en la corriente de gas dulce disminuye. Sin embargo, esta figura también muestra que el efecto de la presión sobre el contenido de los gases ácidos es mínimo. Por el contrario, el decremento en la temperatura de la amina reduce la cantidad de gases ácidos (Figura 5.46a). En el caso del H₂S se tienen trazas por lo que la escala no muestra valores; para el CO₂ se tiene una reducción pequeña en el gas dulce, sin embargo cuando se está cerca de obtener una especificación dada del gas dulce puede ser una opción, para no incrementar el flujo de amina. Las Figuras 5.46 b y c muestran lo anterior en términos de la rapidez de reacción.

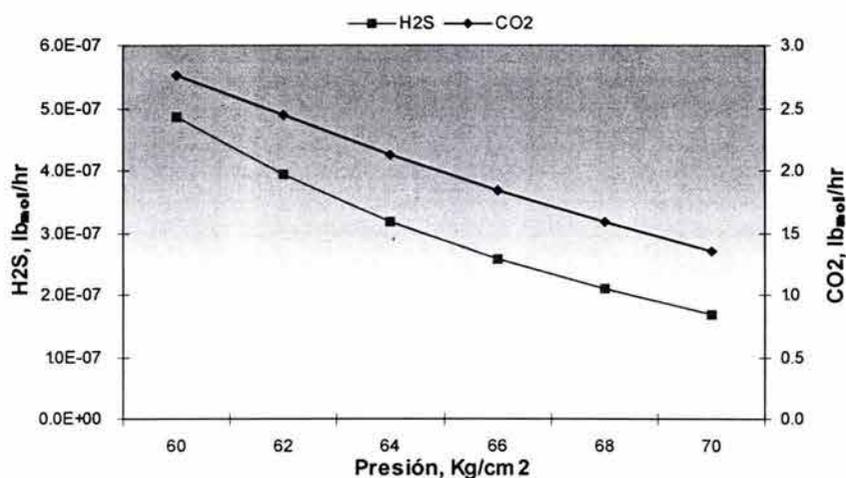


Figura 5.45 Efecto de la presión en el contenido de gas ácido en el gas dulce.

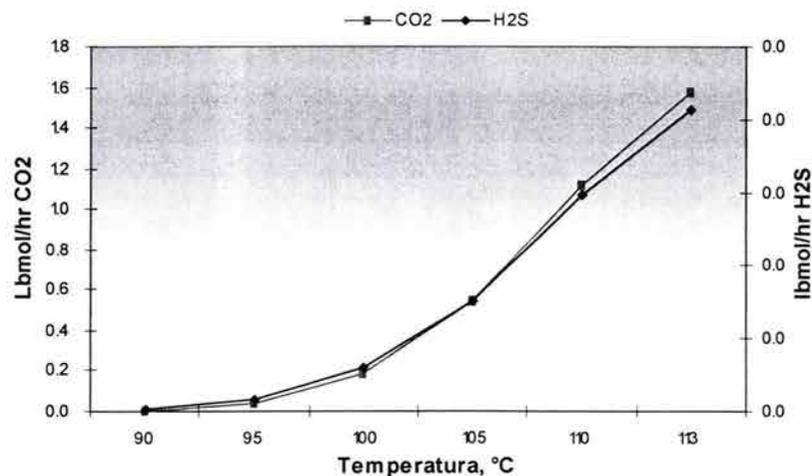


Figura 5.46 Efecto de la temperatura de la amina en el contenido de gas ácido en el gas dulce.

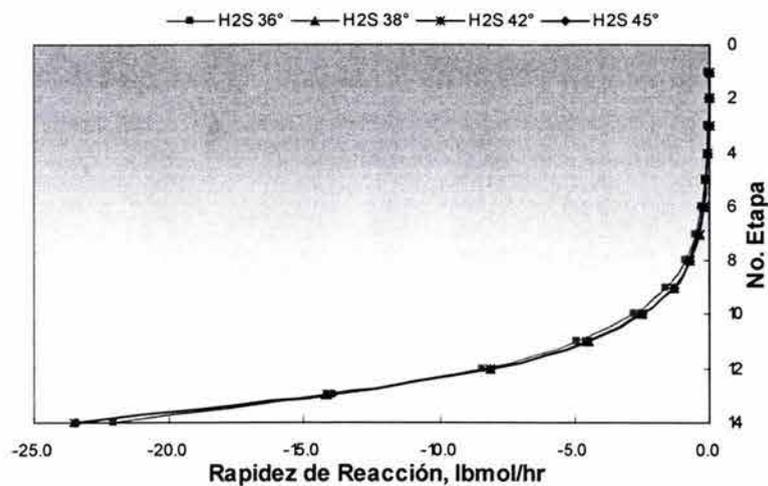


Figura 5.46b Efecto de la temperatura en la rapidez de reacción del ácido sulfhídrico.

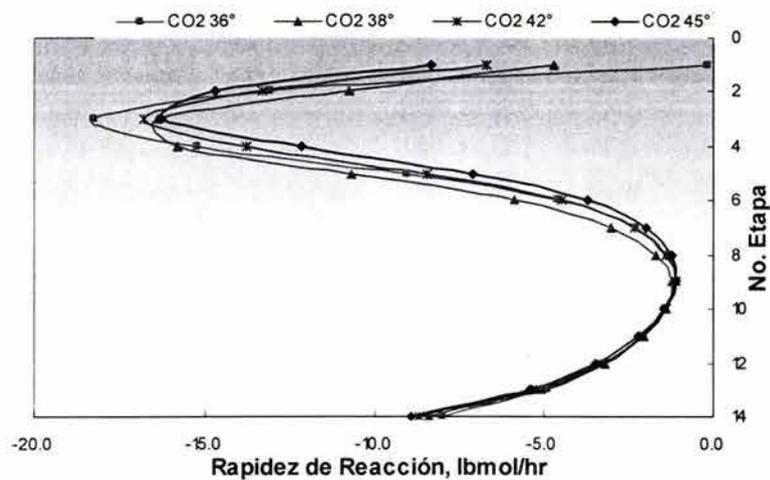


Figura 5.46c Efecto de la temperatura en la rapidez de reacción del dióxido de carbono.

La Figura 5.47 muestra el efecto que tiene sobre el contenido de gases ácidos el introducir una segunda alimentación en la etapa 7. Se incluye el caso base, es decir, cuando se utiliza una sola alimentación (a la etapa 1) con el fin de observar la diferencia con el caso de estudio. El asterisco representa el caso base.

Al utilizar dos alimentaciones de MDEA, el ácido sulfhídrico comienza a absorberse más rápido en las primeras etapas que al utilizar una sola alimentación. En la etapa 7 se tiene 23.015 lbmol H_2S y 67.474 lbmol H_2S , respectivamente. Esta diferencia es debido a la introducción de la corriente de MDEA a la etapa 7. Sin embargo, la absorción a partir de este punto es más lenta, para finalmente tener casi la misma absorción que el caso base. La diferencia en los resultados es mínima; al utilizar una sola alimentación se tiene 4.56 lbmol/hr CO_2 y 0.003 lbmol/hr H_2S en el gas dulce. Por otro lado, cuando se utiliza una segunda alimentación se tiene 3.051 lbmol/hr CO_2 y 0.08 lbmol/hr H_2S .

Esta misma gráfica nos muestra que el comportamiento del CO_2 a lo largo de la torre es prácticamente invariable.

En este caso no es conveniente utilizar una segunda alimentación. Ya que no se tiene una cantidad elevada de gases ácidos en el gas amargo. En caso contrario, podría ser una opción a considerarse.

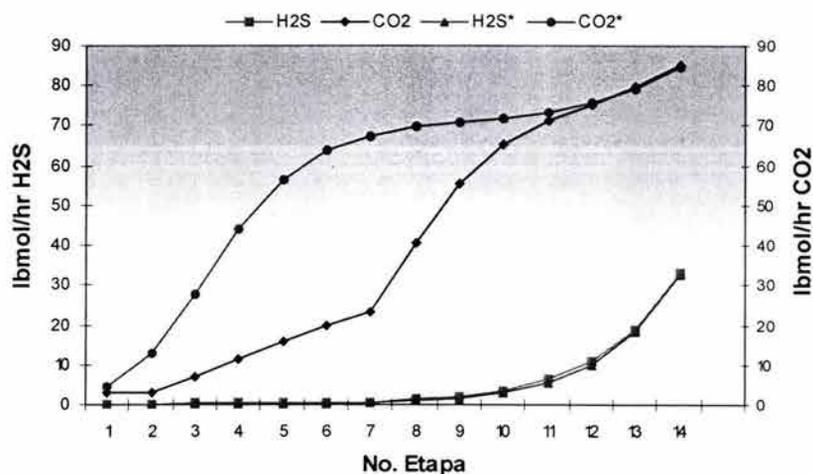


Figura 5.47 Efecto de alimentaciones múltiples en los gases ácidos de la fase vapor.

Para observar el efecto de variar la concentración de la amina pobre (Figura 5.48a) sobre el contenido de gases ácidos, se simuló en un rango de concentración de 35-50% peso de MDEA. La concentración del solvente depende de la cantidad requerida de gases ácidos en la corriente de gas dulce; asimismo, se debe tener en cuenta que a menor concentración de la amina la cantidad de solvente a recircular incrementa.

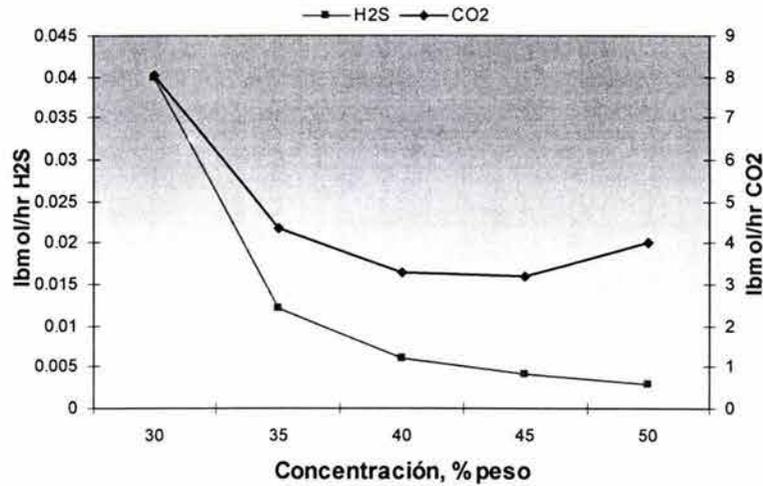


Figura 5.48a Efecto de la concentración del solvente en los gases ácidos.

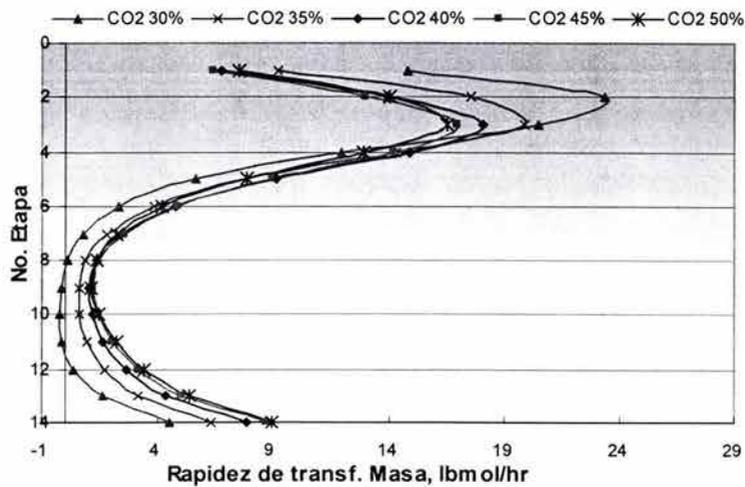


Figura 5.48b Rapidez de transferencia de masa con la concentración del solvente.

De los resultados presentados en el análisis de sensibilidad para la torre absorbidora se puede deducir que realizar alimentaciones en diversos puntos no es recomendable, ya que no se tienen cantidades considerables de gases ácidos y la mezclas de solventes es aplicable cuando la torre absorbidora opera a baja presión. En este caso la torre absorbidora opera a alta presión. Asimismo, la modificación en el número de etapas de la torre no es recomendable ya que implica una modificación en el diseño y por consiguiente una inversión apreciable que no representa una reducción considerable en el contenido de CO₂. Por lo cual resta por modificar variables de operación como presión y temperatura con el fin de obtener la misma cantidad de gases ácidos en el gas dulce pero con una menor cantidad de solvente.

Antes de variar las condiciones de presión y temperatura se debe tener en cuenta la temperatura y presión a la cual se pueden formar los hidratos, esto con el fin de no crear problemas de operación. En estas condiciones, la temperatura y presión de hidratación son de 18.063 °C y 70.31 kg/cm², respectivamente.

Al disminuir la temperatura en 9°C y la presión en 2 kg/cm² se obtuvo una reducción de 45 lt/min (Tabla 5.15), es decir, el 7.03% del total de la MDEA utilizada. Si se hubieran utilizado los 640 lt/min y modificado las condiciones de presión y temperatura se obtendrían los mismos resultados que reporta el modelo en Equilibrio, es decir, el modificar las variables de presión y temperatura en el modelo en No-Equilibrio provoco que se incrementara la rapidez de transferencia de masa de los gases ácidos (y su rapidez de reacción, Gráfica 5.49). La subrutina del Apéndice C se realizó con el objeto de modificar el valor de los coeficientes de transferencia de masa para el modelo en No-Equilibrio, esto con el fin de corroborar que al hacer esto el modelo en Equilibrio y No-Equilibrio obtienen los mismos resultados.

Tabla 5.14 Condiciones de operación de la torre absorbidora y cantidad de gases ácidos en el gas dulce.

Concentración, % peso	Solvente, lt/min	Presión, kg/cm ²	Temperatura, °C	Gases ácidos, lb _{mol} /hr	
				H ₂ S	CO ₂
0.50	595	66	36	0.005	4.600

Finalmente, cabe mencionar los precios aproximados actuales de los solventes:

DEA: 1.3 USD/Kg

MDEA 1.8 - 2.2 USD/Kg

En condiciones normales se tiene un flujo másico de 20281.0313 kg/hr de MDEA y 18728.627 kg/hr de H₂O (equivalentes a 640 LPM). Es decir, el flujo de la MDEA tiene un costo que se encuentra en un rango de 608.431 USD/min a 743.638 USD/min. Por lo tanto, al modificar las condiciones de operación y tener una reducción de 45 lt/min equivale a tener los costos en el rango de 565.645 USD/min a 691.343 USD/min.

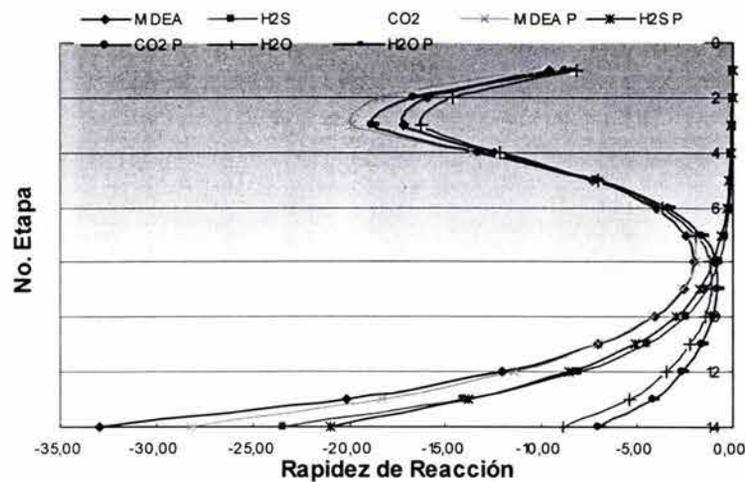


Figura 5.49 Rapidez de Reacción de los gases ácidos y del solvente.

Torre Regeneradora

En la Figura 5.50 la amina rica se alimenta en la etapa 3, previamente precalentada a 146 °F, es decir, se disminuye la temperatura de alimentación para observar el efecto en la regeneradora. Esta figura indica que la MDEA protonada (así como los productos de reacción del ácido sulfhídrico y del dióxido de carbono) no alcanzan a revertirse completamente, por lo que es necesario incrementar la temperatura del regenerador para recuperar los gases ácidos.

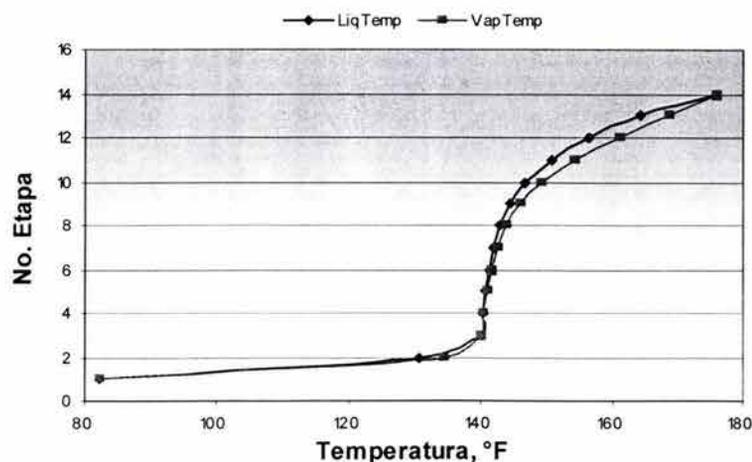


Figura 5.50 Perfil de Temperatura de la Torre Regeneradora utilizando una alimentación de Amina Rica a 146 °.

CONCLUSIONES

En este trabajo se presenta el uso de los modelos de etapa en No Equilibrio para el endulzamiento de gas, este modelo resulta ser el mas representativo de los que se han desarrollado hasta la fecha, ya que considera todas las ecuaciones de transporte en su generación y por tanto no presenta ninguna dificultad para el manejo de reacciones complejas y el equilibrio entre las fases, el equilibrio solo es considerado en la interfase de la transferencia de masa. A diferencia del modelo de etapa en Equilibrio, el cual considera el equilibrio entre las fases liquido y vapor, y el uso de factores de corrección como el HETP (Height Equivalent to a Theoretical Plate). Sin embargo, el tamaño del modelo en Equilibrio es mucho mas sencillo de resolver por el número de ecuaciones que considera, no obstante, se debe hacer uso de las eficiencias que es el primer punto de decisión difícil ya que estas pueden ser por componente, por etapa o globales.

Al comparar las ecuaciones ELECRTL y SYSOP15M se encuentra que la principal diferencia se encuentra en la cantidad de gases ácidos obtenidos en el gas dulce así como la temperatura de esta corriente. La ecuación ELECRTL no predice gases ácidos en la corriente de gas dulce, es decir, realiza una absorción completa, esto se debe a que aplica la ecuación Redlich-Kwong para la fase vapor, y ésta es recomendable cuando se trabaja con presiones bajas o moderadas. Por otro lado, la ecuación SYSOP15M utiliza la ecuación Soave-Redlich-Kwong para la fase vapor, esta es recomendable cuando se tienen altas presiones como en este caso de estudio. Por lo tanto, el modelo SYSOP15M aunque no predice la cantidad exacta reportada por operación, si es la opción que mas se aproxima al realizar los cálculos en No Equilibrio.

Si se manipulan variables de operación como presión, temperatura, flujo, etapa de alimentación se puede lograr que exista una transferencia de masa tan alta como en un modelo de Equilibrio.

Los resultados de los estudios de sensibilidad indican que el solvente MDEA tiene preferencia por el H_2S sobre el CO_2 , es decir, la MDEA absorbe rápidamente el H_2S , mientras que el CO_2 lo absorbe lentamente.

Al incrementar la presión disminuye el contenido de gases ácidos en el gas dulce. Sin embargo, el efecto de la presión sobre el contenido de gases ácidos es pequeño. Por el contrario, al disminuir la temperatura de la amina el contenido de gases ácidos disminuye también. La reducción en el contenido de gases ácidos es pequeña, sin embargo cuando se está cerca de obtener una especificación dada del gas dulce puede ser una opción, para no incrementar el flujo de amina.

En general, al incrementar la concentración de la MDEA disminuye la cantidad de gases ácidos en la corriente de gas dulce y la cantidad de solvente a recircular.

Con las condiciones de alimentación presentadas en este trabajo, no es conveniente utilizar una segunda alimentación. Ya que el comportamiento del CO_2 a lo largo de la torre es prácticamente invariable, esto se debe a que no se tiene una cantidad elevada de gases ácidos en el gas amargo. En caso contrario, puede ser una alternativa a considerarse. Asimismo, la torre absorbadora opera a alta presión por lo que no es recomendable utilizar una mezcla de aminas. Además, la modificación en el número de etapas de la torre no se justifica ya que implica una modificación en el diseño que no representa una reducción considerable en el contenido de CO_2 . Por lo cual se modificó variables de operación como presión y temperatura con el fin de mejorar la rapidez de transferencia de masa y así obtener la misma cantidad de gases ácidos en el gas dulce pero con una cantidad menor de solvente.

NOMENCLATURA

- a_1, \dots, a_n Constantes numéricas.
- a_i Actividad
- a_j Área interfacial elemental a través del cual pasa el flux.
- c_0 Concentración en la interfase.
- c_0 Concentración en el seno de la fase líquida.
- C_p Capacidad calorífica.
- d Longitud vertical de la burbuja
- D Difusividad molecular
- D_m Constante dieléctrica.
- E_j, e_j Flux de energía en un punto en particular en la dispersión.
- E_j^V, E_j^L Perdidas o ganancias de energía debido a la transferencia en la interfase.
- f Fugacidad.
- f^0 Fugacidad en el estado estándar.
- f_{ij}^V Velocidad de flujo de alimentación del componente i a la etapa j en la fase vapor.
- f_{ij}^L Velocidad de flujo de alimentación del componente i a la etapa j en la fase líquida.
- F_j Velocidad de flujo de alimentación total para la etapa j .
- ΔG Energía libre de Gibbs
- G_{ijv} es la velocidad de flujo inter ligada para el componente i desde la etapa v a la etapa j .
- h_j Coeficiente de transferencia de calor.
- H_i^0 Constante de Henry.
- ΔH_{rxn} Entalpía de reacción.
- \bar{H}_{ij} Entalpía molar parcial del componente i para la etapa j .
- K Constante de Equilibrio.
- K_{ij} Radio de equilibrio para el componente i de la etapa j .
- k_L^0 Coeficiente de absorción física.
- k_n Constante cinética para una reacción de orden n .
- L Dimension lineal.
- L_j Velocidades de flujo del líquido saliendo de la etapa j .

n	Numero total de etapas (platos o secciones de empaques).
N_{ij}	Fluxes molares de las especies i en la etapa j .
$N_{t,j}$	Velocidad de transferencia total.
N_{ij}^V	Fluxes molares en la fase vapor.
N_{ij}^L	Fluxes molares en la fase liquido.
P	Presión.
P_c	Presión critica.
P_i^o	Presión de vapor.
p_c	Presión especificada en el condensador.
p_{spec}	Presión especificada de el plato en el domo de la columna.
r	Velocidad de reacción.
R	Constante del gas ideal.
Re	Numero de Reynolds
s	Parámetro del modelo de Danckwerts
St	Numero de Stanton
Sc	Numero de Schmidt
T	Temperatura.
T_c	Temperatura critica
t^*	Tiempo total.
t_D	Tiempo de difusión.
t_r	Tiempo de reacción.
Tr_i	Temperatura reducida.
u_b	Velocidad de la burbuja.
u_L	Velocidad característica del liquido.
u_x	Velocidad en la dirección x .
V_c	Volumen critico
V_j	Velocidades de flujo del vapor saliendo de la etapa j .
\bar{V}^0	Velocidad promedio de absorción física
x_{ij}	Fracción mol del vapor.
x_j^L	Fracciones mol en los senos de la fase líquida.
x_m^{sf}	Soluto libre.
y_{ij}	Fracción mol del liquido.
y_i^V	Fracciones mol en los senos de la fase vapor .
Z_c	Compresibilidad critico

Símbolos griegos

δ	Espesor de la película.
ϕ_i	Coefficiente de fugacidad.
ϕ_j^L	Es la entrada de líquido fraccional definido como el ratio de moles de líquido entrantes en la fase vapor en la etapa j a las moles de líquido saliendo de la etapa j .
ϕ_j^V	es la entrada de vapor fraccional definido como el ratio de moles de vapor entrantes en la fase líquida en la etapa j a las moles de vapor saliendo de la etapa j .
γ_i	Coefficiente de actividad.
μ_i^α	Potencial químico de la fase α .
ν_L	Viscosidad cinemática del líquido.
ω	Factor acéntrico.
ξ_j^V y ξ_j^L	Perdidas o ganancias de energía debido a la transferencia en la interfase.
ψ	Función de distribución
Δp_{j-1}	Caída de presión por plato.
ΔH_{vap}	Cambio de entalpía de vaporización.

BIBLIOGRAFÍA

1. ASME Steam Tables, (1967), "Thermodynamic and Transport Properties of Steam"
2. Astarita, G., (1967), "Mass Transfer with Chemical Reaction", Elsevier Publishing Company,
3. Austgen, D. M., Rochelle, G. T., (1989), Model of Vapor-Liquid Equilibria for Aqueous Acido Gas-Alkanolamine System Using the Electrolyte-NRTL Equation", *Ins. Eng. Chem. Res.*, Vol. 28, pp. 1060-1073
4. Fredenslund, A., Jones, R. L. and Prausnitz, J. M., (1975), "Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures", *AIChE J.*, Vol. 21, pp 1086-1099.
5. Krishnamurty, R., Taylor, R., (1985), "A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes. I: Model Design and Method of Solution", *AIChE J.*, Vol. 31, pp. 449-459.
6. Kent, R.L. and Eisenberg, B., (1976), "Hydrocarbon Processing", pp. 87-92.
7. Lunsford, K. M., Bullin, J. A., (1996), "Optimization of Amine Sweetening Units",
8. Lunsford, K., McIntyre, G., (2003), "Decreasing Contactor Temperature Could Increase Performance"
9. Moore, K.V., Aerojet Nuclear Company, prepared for the U.S. Atomic Energy Commission, ASTEM-A Collection of FORTRAN Subroutines to Evaluate the 1967 ASME equation of state for water/steam and derivatives of these equations.
10. Nielsen, R. B., Rogers, J., Bullin, J.A., Duewall, K. J., (1994), " Treat LPGs with Amines".
11. Polasek, J., Bullin, J.A., (1994), "Selecting Amines for Sweetening Units",
12. Posey, M. L., (1996), "Thermodynamic Model for Acid Gas Loaded Aqueous Alkanolamine Solutions", PhD Dissertation, University of Texas at Austin.

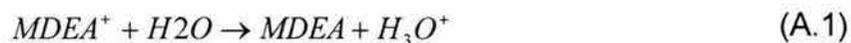
13. Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. and Gomes Azevedo, E., (1986), "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 2nd ed., (Englewood Cliffs: Prentice-Hall Inc., pp 137-151
14. Redlich and J. N. S. Kwong, (1979), "On the Thermodynamics of Solutions V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions, " Chem. Rev., Vol. 44, , pp 223-244.
15. Renon, H. and Prausnitz, J. M., (1968), "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures", AIChE J., Vol. 14, No. 1, pp135-144.
16. Rinker, E. B., (1997), "Acid Gas Treating With Blended Alkanolamines", PhD Dissertation, University of California Santa Barbara.
17. Seader, J. D., Henley, E. J., (1998), "Separation Process Principles", John Wiley & Son.
18. Sivasubramanian, M.S., Weiland, R. H., Dingman, J.C., (2003), "Packed Amine Absorber Simulation Tracks Plant Performance"
19. Soave, G., (1972), "Equilibrium Constants for Modified Redlich-Kwong Equation of State,"Chem, Eng.Sci.,Vol 27, pp. 1196-1203.
20. Spears, M. L., Hagan, K.M., Bullin, J.A., Michalik, C. J., (1996), " Converting to DEA/MDEA Mix Ups Sweetening Capacity",
21. Taylor, R., Kooijman, H. A., Hung, J. S., (1994), "A second Generation Nonequilibrium Model for Computer Simulation of Multicomponent Separation Processes", Computers Chem. Engng., Vol. 18, pp. 205-217.
22. Taylor, R., Krishna, R., (1993), "Multicomponent Mass Transfer", John Wiley & Sons, Inc.
23. Weiland, R.H., Sivasubramanian, M.S., Dingman, J.C., (2003), " Effective Amine Technology: Controlling Selectivity, Increasing Slip, and Reducing Sulfur",
24. Weiland, R. H., Dingman, J.C., (2001), "How to Increase CO2 Slip",
25. Weiland, R. H., Dingman, J.C., (2001), "Column Design Using Mass Transfer Rate Simulation"
26. Weiland, R. H., Dingman, J.C., (2002), "Simulator Provides Guidance for Increasing CO2 Slip in Gas Treating Applications"

REACCIONES

Aspen Plus® tiene incluido las reacciones que se llevan a cabo entre el gas amargo y el solvente (*DEA* y *MDEA*) en el seno del líquido, estas se presentan a continuación.

MDEA-H₂S-CO₂.

Protonación de la amina,



Hidrólisis del agua,



Formación del carbonato,



Formación del ion bicarbonato,



Formación del bisulfito,



Formación del sulfito,



DEA-H₂S-CO₂.

Protonación de la amina,



Hidrólisis del agua,



Formación del carbonato,



Formación del carbamato,



Formación del ión bicarbonato,



Formación del bisulfito,



Formación del sulfito,



MDEA-DEA-H₂S-CO₂.

Hidrólisis del agua,



Protonación de la MDEA,



Protonación de la DEA,



Formación del carbamato,



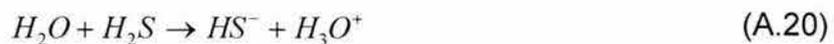
Formación del ión bicarbonato,



Formación del carbonato,



Formación del bisulfito,



Formación del sulfito,



Constantes de Equilibrio

En la Tabla A.1 se presentan las constantes de equilibrio en base molal. La conversión de las ecuaciones de las constantes de equilibrio a fracción mol (Tabla A.2) y la convención de los coeficientes de actividad simétricos para las aminas puede ser necesario dependiendo de la estructura del modelo de equilibrio líquido-vapor.

Tabla A.1 Constantes de equilibrio dependientes de la temperatura en base molal.

	A	B	C	D
$MDEAH^+ + H_2O \leftrightarrow MDEA + H_3O^+$	-59.55	-1709	8.01	0.0
$DEAH^+ + H_2O \leftrightarrow DEA + H_3O^+$	-26.5	-4035	3.44	0.0
$CO_2 + 2H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H_3O^+$	235.482	-12092.1	-36.7816	0.0
$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_3O^+$	220.067	-12431.7	-35.4819	0.0
$H_2S + H_2O \leftrightarrow HS^- + H_3O^+$	218.599	-12995.4	-33.5471	0.0
$2H_2O \leftrightarrow OH^- + H_3O^+$	140.932	-13445.9	-22.4773	0.0
$\ln K_m = A + B/T + C * \ln T + D * T$				

Tabla A.2 Constantes de equilibrio dependientes de la temperatura en base fracción mol.

	A	B	C	D
$MDEAH^+ + H_2O \leftrightarrow MDEA + H_3O^+$	-9.4165	-4234.98	0.00	-0.00748
$DEAH^+ + H_2O \leftrightarrow DEA + H_3O^+$	-13.3373	-4218.71	0.00	0.00987
$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_3O^+$	216.049	-12431.7	-35.4819	0.0
$CO_2 + OH^- \leftrightarrow HCO_3^-$	98.566	1353.80	-14.3043	0.0
$DEACOO^- + H_2O \leftrightarrow DEA + HCO_3^-$	16.5026	-4868.76	-1.5027	0.0
$H_2S + H_2O \leftrightarrow HS^- + H_3O^+$	214.582	-12995.4	-33.5471	0.0
$HS^- + H_2O \leftrightarrow S^{2-} + H_3O^+$	-32.00	-3338.00	0.00	0.0
$2H_2O \leftrightarrow OH^- + H_3O^+$	132.899	-13445.9	-22.4773	0.0
$\ln K_m = A + B/T + C * \ln T + D * T$				

NUEVAS TECNOLOGÍAS

B1. Biotecnología del Petróleo

La biotecnología del petróleo trata de disminuir o revertir el efecto de aquellos contaminantes y que son liberados al ambiente. Lo que se busca en este caso es eliminar estos compuestos por procesos biológicos hasta convertirlos en azufre elemental. Esto se hace con el objetivo de tratar efluentes y emisiones contaminadas con sulfuros. Sin embargo, la aplicación de estos tratamientos a pesar de ir en aumento, todavía es elemental.

B2. Remoción de Sulfuro por medio de Membranas

La separación por membranas es una tecnología relativamente nueva, donde las membranas separa los gases ácidos por permeación selectiva de uno o mas componentes gaseosos. Los componentes del gas son transportados a través de la membrana como resultado de un gradiente de concentración. La membrana polimérica remueve entre el 60 y el 90% de sulfuro del gas amargo Este sistema remueve el sulfuro a menos de 60 ppb.

El gradiente de concentración es mantenido por una presión parcial relativamente alta de los componentes del gas del lado de la alimentación (corriente arriba) y de una presión parcial baja corriente abajo.

Las investigaciones hechas sobre membranas de solubilidad selectiva se pueden resumir como sigue:

- El H_2S , COS y SO_2 son mas permeables que el H_2 en polidimetilsilaxano (PDMS, material comercial) y por tanto será agotado selectivamente del gas no procesado, mientras el CO es menos permeable y será predominantemente retenido en el gas a alta presión.
- Al utiliza membranas de polidimetilsilaxano la selectividad disminuye en el sistema gas ácido/hidrógeno con el incremento en la temperatura.
- El H_2S exhibe una inesperable baja permeabilidad en polímeros fluorados, probablemente por su baja solubilidad resultado de una desfavorable interacción energética entre los componentes sulfurados y el polímero fluorados. Este efecto causa que los polímeros fluorados tengan selectividades inusuales por el CO_2 sobre el H_2S (tan alto como 10); la utilidad potencial de este descubrimiento esta siendo explorada.

Fundamentos de la Separación por Membranas

La permeabilidad de un gas A, P_A , a través de una membrana de espesor ℓ es,

$$P_A \equiv \frac{N_a}{(p_2 - p_1)} \quad (\text{B1})$$

donde N_a es el flux de gas en estado estable a través de la membrana, p_2 y p_1 son la presión de alimentación y el permeado, respectivamente.

En una mezcla de gases, p_2 y p_1 representan la presión parcial del componente A de lado de alta y baja presión de la membrana, respectivamente. Cuando la presión corriente abajo, p_1 , es mucho menor que la presión corriente arriba, p_2 , la permeabilidad es frecuentemente expresado como sigue,

$$P_A = D_A S_A \quad (\text{B2})$$

Donde D_A es la concentración promedio efectiva de la difusividad. El coeficiente de solubilidad, S_A , es definido como C_2 / p_2 , donde C_2 es la concentración del gas en el polímero del lado corriente arriba de la membrana. La capacidad de la membrana para separar dos componentes es caracterizado en términos de la selectividad ideal, $\alpha_{A/B}$, el cual es la relación de permeabilidades de los dos componentes (Ghosal and Freeman, 1994),

$$\alpha_{A/B} \equiv \frac{P_A}{P_B} = \frac{[D_A][S_A]}{[D_B][S_B]} \quad (\text{B3})$$

D_A / D_B es la difusividad selectiva, la cual es la relación de coeficientes de difusión de los componentes A y B. La relación de los coeficientes de solubilidad de los componentes A y B, S_A / S_B , es la solubilidad selectiva.

INPUT**Archivo de Entrada. Simulación de la Absorbedora**

;Input Summary created by ASPEN PLUS Rel. 9.3-1 at 04:19:02 Thu Jan 1, 1998
 ;Directory C:\ASPEN Filename input.001

IN-UNITS ENG
 DEF-STREAMS CONVEN ALL
 DATABANKS PURE856 / ASPENPCD / SOLIDS / AQUEOUS
 PROP-SOURCES PURE856 / ASPENPCD / SOLIDS / AQUEOUS

COMPONENTS
 H2O H2O H2O /
 MDEA C5H13NO2 MDEA /
 H2S H2S H2S /
 CO2 CO2 CO2 /
 HCO3- HCO3- HCO3- /
 MDEA+ C5H14NO2+ MDEA+ /
 CO3-2 CO3-2 CO3-2 /
 HS- HS- HS- /
 S-2 S-2 S-2 /
 H3O+ H3O+ H3O+ /
 OH- OH- OH- /
 METHANE CH4 METHANE /
 ETHANE C2H6 ETHANE /
 PROPANE C3H8 PROPANE /
 I-BUTANO C4H10-2 I-BUTANO /
 N-BUTANO C4H10-1 N-BUTANO /
 I-PENTAN C5H12-2 I-PENTAN /
 N-PENTAN C5H12-1 N-PENTAN /
 N-HEXANO C6H14-1 N-HEXANO /
 NITROGEN N2 NITROGEN

HENRY-COMPS KMDEA CO2 H2S

CHEMISTRY KMDEA
 IN-UNITS SI
 PARAM KBASIS=MOLEFRAC
 STOIC 1 MDEA+ -1.0 / H2O -1.0 / MDEA 1.0 / H3O+ 1.0
 STOIC 2 H2O -2.0 / H3O+ 1.0 / OH- 1.0
 STOIC 3 HCO3- -1.0 / H2O -1.0 / H3O+ 1.0 / CO3-2 1.0
 STOIC 4 CO2 -1.0 / OH- -1.0 / HCO3- 1.0
 STOIC 5 H2O -1.0 / H2S -1.0 / HS- 1.0 / H3O+ 1.0
 STOIC 6 H2O -1.0 / HS- -1.0 / S-2 1.0 / H3O+ 1.0
 K-STOIC 1 A=-9.41650 B=-4234.980 C=.0 D=.0
 K-STOIC 2 A=132.8990 B=-13445.90 C=-22.47730 D=.0
 K-STOIC 3 A=216.0490 B=-12431.70 C=-35.48190 D=.0
 K-STOIC 4 A=98.5660 B=1353.80 C=-14.30430 D=.0
 K-STOIC 5 A=214.5820 B=-12995.40 C=-33.54710 D=.0
 K-STOIC 6 A=-9.7420 B=-8585.470 C=.0 D=.0

FLOWSHEET
 BLOCK B3 IN=AMIN-POB GAS-AMAR OUT=GAS-DULC AMIN-RIC

PROPERTIES SYSOP15M HENRY-COMPS=KMDEA CHEMISTRY=KMDEA &
 TRUE-COMPS=YES
 PROP-REPLACE SYSOP15M ELECNRTL
 PROP PHIVMX PHIVMX03

PROP PHILMX PHILMX39
PROP HVMX HVMX00
PROP HLMX HLMX15M
PROP GVMX GVMX00
PROP GLMX GLMX15M
PROP SVMX SVMX00
PROP SLMX SLMX15M
PROP VVMX VVMX00
PROP VLMX VLMX18A
PROP PHIV PHIV00
PROP HV HV00
PROP HL HL00
PROP GV GV00
PROP GL GL00
PROP SV SV00
PROP SL SL00
PROP VV VV00
PROP KV KV00

USER-PROPS NRTL 1 2 8

PROP-DATA DATA4
IN-UNITS SI
PROP-LIST DHFORM
PVAL MDEA -3.80E+08
PROP-LIST CHARGE / IONTYP / MW / DHAQFM
PVAL MDEA+ 1.0 / 1.0 / 120.1720 / -5.1420E+08

PROP-DATA DATA2
IN-UNITS SI
PROP-LIST VLBROC
PVAL H2O .04640
PVAL CO2 .09390
PVAL H2S .09390

PROP-DATA DATA3
IN-UNITS SI
PROP-LIST CPDIEC
PVAL MDEA 21.99570 8992.680 298.150

PROP-DATA DATA5
IN-UNITS SI
PROP-LIST PLXANT
PVAL MDEA+ -1.0E+20 .0 .0 .0 .0 .0 .0 2000.0

PROP-DATA DATA6
IN-UNITS SI
PROP-LIST CPAQ0
PVAL MDEA+ .0 737.160 .0 .0 .0 .0

PROP-DATA DATA7
IN-UNITS SI
PROP-LIST CPIG
PVAL MDEA+ 20800.0 .0 .0 .0 .0 .0 2000.0

PROP-DATA GMELCA-1
IN-UNITS SI
PROP-LIST GMELCA
BPVAL MDEA H2O .0
BPVAL MDEA CO2 .0
BPVAL MDEA H2S .0
BPVAL H2O CO2 10.0640

BPVAL H2O H2S -3.6740
BPVAL H2O MDEA .0
BPVAL CO2 H2O 10.0640
BPVAL CO2 H2S .0
BPVAL CO2 MDEA .0
BPVAL H2S H2O -3.6740
BPVAL H2S CO2 .0
BPVAL H2S MDEA .0

PROP-DATA GMELCB-1

IN-UNITS SI
PROP-LIST GMELCB
BPVAL MDEA H2O .0
BPVAL MDEA CO2 .0
BPVAL MDEA H2S .0
BPVAL H2O CO2 -3268.1350
BPVAL H2O H2S 1155.90
BPVAL H2O MDEA .0
BPVAL CO2 H2O -3268.1350
BPVAL CO2 H2S .0
BPVAL CO2 MDEA .0
BPVAL H2S H2O 1155.90
BPVAL H2S CO2 .0
BPVAL H2S MDEA .0

PROP-DATA GMELCM-1

IN-UNITS SI
PROP-LIST GMELCM
BPVAL MDEA H2O .20
BPVAL MDEA CO2 .20
BPVAL MDEA H2S .20
BPVAL H2O CO2 .20
BPVAL H2O H2S .20
BPVAL H2O MDEA .20
BPVAL CO2 H2O .20
BPVAL CO2 H2S .20
BPVAL CO2 MDEA .20
BPVAL H2S H2O .20
BPVAL H2S CO2 .20
BPVAL H2S MDEA .20

PROP-DATA HENRY-1

IN-UNITS SI
PROP-LIST HENRY
BPVAL CO2 H2O 170.71260 -8477.7110 -21.957430 .0057807480 &
273.0 500.0
BPVAL H2S H2O 358.1380 -13236.80 -55.05510 .0595650 273.0 &
423.0

PROP-DATA GMELCC-1

IN-UNITS SI
PROP-LIST GMELCC
PPVAL H2O (MDEA+ HCO3-) 5.8640
PPVAL (MDEA+ HCO3-) H2O -4.5110
PPVAL H2O (MDEA+ CO3-2) 8.0
PPVAL (MDEA+ CO3-2) H2O -4.0
PPVAL H2O (MDEA+ HS-) 3.7350
PPVAL (MDEA+ HS-) H2O -3.2250
PPVAL H2O (MDEA+ S-2) 8.0
PPVAL (MDEA+ S-2) H2O -4.0
PPVAL H2O (MDEA+ OH-) 8.0
PPVAL (MDEA+ OH-) H2O -4.0

PPVAL H2O (H3O+ HCO3-) 8.0
PPVAL (H3O+ HCO3-) H2O -4.0
PPVAL H2O (H3O+ CO3-2) 8.0
PPVAL (H3O+ CO3-2) H2O -4.0
PPVAL H2O (H3O+ HS-) 8.0
PPVAL (H3O+ HS-) H2O -4.0
PPVAL H2O (H3O+ S-2) 8.0
PPVAL (H3O+ S-2) H2O -4.0
PPVAL H2O (H3O+ OH-) 8.0
PPVAL (H3O+ OH-) H2O -4.0
PPVAL MDEA (MDEA+ HCO3-) 15.0
PPVAL (MDEA+ HCO3-) MDEA -8.0
PPVAL MDEA (MDEA+ CO3-2) 15.0
PPVAL (MDEA+ CO3-2) MDEA -8.0
PPVAL MDEA (MDEA+ HS-) 15.0
PPVAL (MDEA+ HS-) MDEA -8.0
PPVAL MDEA (MDEA+ S-2) 15.0
PPVAL (MDEA+ S-2) MDEA -8.0
PPVAL MDEA (MDEA+ OH-) 15.0
PPVAL (MDEA+ OH-) MDEA -8.0
PPVAL MDEA (H3O+ HCO3-) 15.0
PPVAL (H3O+ HCO3-) MDEA -8.0
PPVAL MDEA (H3O+ CO3-2) 15.0
PPVAL (H3O+ CO3-2) MDEA -8.0
PPVAL MDEA (H3O+ HS-) 15.0
PPVAL (H3O+ HS-) MDEA -8.0
PPVAL MDEA (H3O+ S-2) 15.0
PPVAL (H3O+ S-2) MDEA -8.0
PPVAL MDEA (H3O+ OH-) 15.0
PPVAL (H3O+ OH-) MDEA -8.0
PPVAL H2S (MDEA+ HCO3-) 15.0
PPVAL (MDEA+ HCO3-) H2S -8.0
PPVAL H2S (MDEA+ CO3-2) 15.0
PPVAL (MDEA+ CO3-2) H2S -8.0
PPVAL H2S (MDEA+ HS-) 15.0
PPVAL (MDEA+ HS-) H2S -8.0
PPVAL H2S (MDEA+ S-2) 15.0
PPVAL (MDEA+ S-2) H2S -8.0
PPVAL H2S (MDEA+ OH-) 15.0
PPVAL (MDEA+ OH-) H2S -8.0
PPVAL H2S (H3O+ HCO3-) 15.0
PPVAL (H3O+ HCO3-) H2S -8.0
PPVAL H2S (H3O+ CO3-2) 15.0
PPVAL (H3O+ CO3-2) H2S -8.0
PPVAL H2S (H3O+ HS-) 15.0
PPVAL (H3O+ HS-) H2S -8.0
PPVAL H2S (H3O+ S-2) 15.0
PPVAL (H3O+ S-2) H2S -8.0
PPVAL H2S (H3O+ OH-) 15.0
PPVAL (H3O+ OH-) H2S -8.0
PPVAL CO2 (MDEA+ HCO3-) 15.0
PPVAL (MDEA+ HCO3-) CO2 -8.0
PPVAL CO2 (MDEA+ CO3-2) 15.0
PPVAL (MDEA+ CO3-2) CO2 -8.0
PPVAL CO2 (MDEA+ HS-) 15.0
PPVAL (MDEA+ HS-) CO2 -8.0
PPVAL CO2 (MDEA+ S-2) 15.0
PPVAL (MDEA+ S-2) CO2 -8.0
PPVAL CO2 (MDEA+ OH-) 15.0
PPVAL (MDEA+ OH-) CO2 -8.0
PPVAL CO2 (H3O+ HCO3-) 15.0
PPVAL (H3O+ HCO3-) CO2 -8.0

PPVAL CO2 (H3O+ CO3-2) 15.0
PPVAL (H3O+ CO3-2) CO2 -8.0
PPVAL CO2 (H3O+ HS-) 15.0
PPVAL (H3O+ HS-) CO2 -8.0
PPVAL CO2 (H3O+ S-2) 15.0
PPVAL (H3O+ S-2) CO2 -8.0
PPVAL CO2 (H3O+ OH-) 15.0
PPVAL (H3O+ OH-) CO2 -8.0

PROP-DATA GMELCD-1
IN-UNITS SI
PROP-LIST GMELCD
PPVAL H2O (MDEA+ HCO3-) 1147.90
PPVAL (MDEA+ HCO3-) H2O .0
PPVAL H2O (MDEA+ CO3-2) .0
PPVAL (MDEA+ CO3-2) H2O .0
PPVAL H2O (MDEA+ HS-) 1036.040
PPVAL (MDEA+ HS-) H2O .0
PPVAL H2O (MDEA+ S-2) .0
PPVAL (MDEA+ S-2) H2O .0
PPVAL H2O (MDEA+ OH-) .0
PPVAL (MDEA+ OH-) H2O .0
PPVAL H2O (H3O+ HCO3-) .0
PPVAL (H3O+ HCO3-) H2O .0
PPVAL H2O (H3O+ CO3-2) .0
PPVAL (H3O+ CO3-2) H2O .0
PPVAL H2O (H3O+ HS-) .0
PPVAL (H3O+ HS-) H2O .0
PPVAL H2O (H3O+ S-2) .0
PPVAL (H3O+ S-2) H2O .0
PPVAL H2O (H3O+ OH-) .0
PPVAL (H3O+ OH-) H2O .0
PPVAL MDEA (MDEA+ HCO3-) .0
PPVAL (MDEA+ HCO3-) MDEA .0
PPVAL MDEA (MDEA+ CO3-2) .0
PPVAL (MDEA+ CO3-2) MDEA .0
PPVAL MDEA (MDEA+ HS-) .0
PPVAL (MDEA+ HS-) MDEA .0
PPVAL MDEA (MDEA+ S-2) .0
PPVAL (MDEA+ S-2) MDEA .0
PPVAL MDEA (MDEA+ OH-) .0
PPVAL (MDEA+ OH-) MDEA .0
PPVAL MDEA (H3O+ HCO3-) .0
PPVAL (H3O+ HCO3-) MDEA .0
PPVAL MDEA (H3O+ CO3-2) .0
PPVAL (H3O+ CO3-2) MDEA .0
PPVAL MDEA (H3O+ HS-) .0
PPVAL (H3O+ HS-) MDEA .0
PPVAL MDEA (H3O+ S-2) .0
PPVAL (H3O+ S-2) MDEA .0
PPVAL MDEA (H3O+ OH-) .0
PPVAL (H3O+ OH-) MDEA .0
PPVAL H2S (MDEA+ HCO3-) .0
PPVAL (MDEA+ HCO3-) H2S .0
PPVAL H2S (MDEA+ CO3-2) .0
PPVAL (MDEA+ CO3-2) H2S .0
PPVAL H2S (MDEA+ HS-) .0
PPVAL (MDEA+ HS-) H2S .0
PPVAL H2S (MDEA+ S-2) .0
PPVAL (MDEA+ S-2) H2S .0
PPVAL H2S (MDEA+ OH-) .0
PPVAL (MDEA+ OH-) H2S .0

PPVAL H2S (H3O+ HCO3-) .0
 PPVAL (H3O+ HCO3-) H2S .0
 PPVAL H2S (H3O+ CO3-2) .0
 PPVAL (H3O+ CO3-2) H2S .0
 PPVAL H2S (H3O+ HS-) .0
 PPVAL (H3O+ HS-) H2S .0
 PPVAL H2S (H3O+ S-2) .0
 PPVAL (H3O+ S-2) H2S .0
 PPVAL H2S (H3O+ OH-) .0
 PPVAL (H3O+ OH-) H2S .0
 PPVAL CO2 (MDEA+ HCO3-) .0
 PPVAL (MDEA+ HCO3-) CO2 .0
 PPVAL CO2 (MDEA+ CO3-2) .0
 PPVAL (MDEA+ CO3-2) CO2 .0
 PPVAL CO2 (MDEA+ HS-) .0
 PPVAL (MDEA+ HS-) CO2 .0
 PPVAL CO2 (MDEA+ S-2) .0
 PPVAL (MDEA+ S-2) CO2 .0
 PPVAL CO2 (MDEA+ OH-) .0
 PPVAL (MDEA+ OH-) CO2 .0
 PPVAL CO2 (H3O+ HCO3-) .0
 PPVAL (H3O+ HCO3-) CO2 .0
 PPVAL CO2 (H3O+ CO3-2) .0
 PPVAL (H3O+ CO3-2) CO2 .0
 PPVAL CO2 (H3O+ HS-) .0
 PPVAL (H3O+ HS-) CO2 .0
 PPVAL CO2 (H3O+ S-2) .0
 PPVAL (H3O+ S-2) CO2 .0
 PPVAL CO2 (H3O+ OH-) .0
 PPVAL (H3O+ OH-) CO2 .0

PROP-DATA GMELCN-1

IN-UNITS SI
 PROP-LIST GMELCN
 PPVAL H2O (MDEA+ HCO3-) .20
 PPVAL (MDEA+ HCO3-) H2O .20
 PPVAL H2O (MDEA+ CO3-2) .20
 PPVAL (MDEA+ CO3-2) H2O .20
 PPVAL H2O (MDEA+ HS-) .20
 PPVAL (MDEA+ HS-) H2O .20
 PPVAL H2O (MDEA+ S-2) .20
 PPVAL (MDEA+ S-2) H2O .20
 PPVAL H2O (MDEA+ OH-) .20
 PPVAL (MDEA+ OH-) H2O .20
 PPVAL H2O (H3O+ HCO3-) .20
 PPVAL (H3O+ HCO3-) H2O .20
 PPVAL H2O (H3O+ CO3-2) .20
 PPVAL (H3O+ CO3-2) H2O .20
 PPVAL H2O (H3O+ HS-) .20
 PPVAL (H3O+ HS-) H2O .20
 PPVAL H2O (H3O+ S-2) .20
 PPVAL (H3O+ S-2) H2O .20
 PPVAL H2O (H3O+ OH-) .20
 PPVAL (H3O+ OH-) H2O .20
 PPVAL MDEA (MDEA+ HCO3-) .10
 PPVAL (MDEA+ HCO3-) MDEA .10
 PPVAL MDEA (MDEA+ CO3-2) .10
 PPVAL (MDEA+ CO3-2) MDEA .10
 PPVAL MDEA (MDEA+ HS-) .10
 PPVAL (MDEA+ HS-) MDEA .10
 PPVAL MDEA (MDEA+ S-2) .10
 PPVAL (MDEA+ S-2) MDEA .10

PPVAL MDEA (MDEA+ OH-) .10
 PPVAL (MDEA+ OH-) MDEA .10
 PPVAL MDEA (H3O+ HCO3-) .10
 PPVAL (H3O+ HCO3-) MDEA .10
 PPVAL MDEA (H3O+ CO3-2) .10
 PPVAL (H3O+ CO3-2) MDEA .10
 PPVAL MDEA (H3O+ HS-) .10
 PPVAL (H3O+ HS-) MDEA .10
 PPVAL MDEA (H3O+ S-2) .10
 PPVAL (H3O+ S-2) MDEA .10
 PPVAL MDEA (H3O+ OH-) .10
 PPVAL (H3O+ OH-) MDEA .10
 PPVAL H2S (MDEA+ HCO3-) .10
 PPVAL (MDEA+ HCO3-) H2S .10
 PPVAL H2S (MDEA+ CO3-2) .10
 PPVAL (MDEA+ CO3-2) H2S .10
 PPVAL H2S (MDEA+ HS-) .10
 PPVAL (MDEA+ HS-) H2S .10
 PPVAL H2S (MDEA+ S-2) .10
 PPVAL (MDEA+ S-2) H2S .10
 PPVAL H2S (MDEA+ OH-) .10
 PPVAL (MDEA+ OH-) H2S .10
 PPVAL H2S (H3O+ HCO3-) .10
 PPVAL (H3O+ HCO3-) H2S .10
 PPVAL H2S (H3O+ CO3-2) .10
 PPVAL (H3O+ CO3-2) H2S .10
 PPVAL H2S (H3O+ HS-) .10
 PPVAL (H3O+ HS-) H2S .10
 PPVAL H2S (H3O+ S-2) .10
 PPVAL (H3O+ S-2) H2S .10
 PPVAL H2S (H3O+ OH-) .10
 PPVAL (H3O+ OH-) H2S .10
 PPVAL CO2 (MDEA+ HCO3-) .10
 PPVAL (MDEA+ HCO3-) CO2 .10
 PPVAL CO2 (MDEA+ CO3-2) .10
 PPVAL (MDEA+ CO3-2) CO2 .10
 PPVAL CO2 (MDEA+ HS-) .10
 PPVAL (MDEA+ HS-) CO2 .10
 PPVAL CO2 (MDEA+ S-2) .10
 PPVAL (MDEA+ S-2) CO2 .10
 PPVAL CO2 (MDEA+ OH-) .10
 PPVAL (MDEA+ OH-) CO2 .10
 PPVAL CO2 (H3O+ HCO3-) .10
 PPVAL (H3O+ HCO3-) CO2 .10
 PPVAL CO2 (H3O+ CO3-2) .10
 PPVAL (H3O+ CO3-2) CO2 .10
 PPVAL CO2 (H3O+ HS-) .10
 PPVAL (H3O+ HS-) CO2 .10
 PPVAL CO2 (H3O+ S-2) .10
 PPVAL (H3O+ S-2) CO2 .10
 PPVAL CO2 (H3O+ OH-) .10
 PPVAL (H3O+ OH-) CO2 .10

STREAM AMIN-POB

SUBSTREAM MIXED TEMP=45 <C> PRES=68.0 <KG/SQCM> &
 MOLE-FLOW =2667.515 <LBMOL/HR>
 MASS-FRAC H2O .48 / MDEA .52

STREAM GAS-AMAR

SUBSTREAM MIXED TEMP=37 <C> PRES=69.8 <KG/SQCM> &
 MOLE-FLOW=4677.478<LBMOL/HR>
 MOLE-FRAC H2O .002 / H2S .012 / CO2 .02 / METHANE .83 &
 / ETHANE .069 / PROPANE .03 / I-BUTANO .012 / &

N-BUTANO .005 / I-PENTAN .004 / N-PENTAN .004 / &
N-HEXANO .003 / NITROGEN .009

BLOCK B3 RATEFRAC

PARAM NCOL=1 INIT-OPTION=CHEMICAL TOT-SEGMENT=14
COL-CONFIG 1 14 CONDENSER=NO REBOILER=NO
PACK-SPECS 1 1 14 HTPACK=10574 <MM> PACK-ARRANGE=STRUCTURED &
PACK-TYPE=MELLAPAK PACK-MAT=METAL PACK-DIM="250Y" &
SPAREA=76.20092 PACK-FACTOR=20.00000 COL-DIAM=48 <IN> &
VOID-FRACTIO=0.975
FEEDS AMIN-POB 1 1 / GAS-AMAR 1 14 ON-SEGMENT
PRODUCTS GAS-DULC 1 1 V / AMIN-RIC 1 14 L
P-SPEC 1 1 68.0 <KG/SQCM>
COL-SPECS 1 MOLE-RDV=1.0 Q1=0.0 QN=0.0 DP-COL=.21 <KG/SQCM>

REACTIONS MDEA-ACI REAC-DIST

IN-UNITS SI MOLE-ENTHALP='CAL/MOL' VOL-ENTHALPY='BTU/CUFT'
DESCRIPTION "LIQUID PHASE REACTION"
REAC-DATA 1 EQUIL PHASE=L KBASIS=MOLE-GAMMA
REAC-DATA 2 EQUIL PHASE=L KBASIS=MOLE-GAMMA
REAC-DATA 3 EQUIL PHASE=L KBASIS=MOLE-GAMMA
REAC-DATA 4 KINETIC PHASE=L CBASIS=MOLAR
REAC-DATA 5 KINETIC PHASE=L CBASIS=MOLAR
REAC-DATA 6 EQUIL PHASE=L KBASIS=MOLE-GAMMA
REAC-DATA 7 EQUIL PHASE=L KBASIS=MOLE-GAMMA
K-STOIC 1 A=-9.41650 B=-4234.980 C=.0 D=.0
K-STOIC 2 A=132.8990 B=-13445.90 C=-22.47730 D=.0
K-STOIC 3 A=216.0490 B=-12431.70 C=-35.48190 D=.0
K-STOIC 6 A=214.5820 B=-12995.40 C=-33.54710 D=.0
K-STOIC 7 A=-9.7420 B=-8585.470 C=.0 D=.0
RATE-CON 4 PRE-EXP=4.31520E+13 ACT-ENERGY=13249.0
RATE-CON 5 PRE-EXP=3.74860E+14 ACT-ENERGY=25271.560
STOIC 1 MDEA+ -1.0 / H2O -1.0 / MDEA 1.0 / H3O+ 1.0
STOIC 2 H2O -2.0 / H3O+ 1.0 / OH- 1.0
STOIC 3 HCO3- -1.0 / H2O -1.0 / H3O+ 1.0 / CO3-2 1.0
STOIC 4 CO2 -1.0 / OH- -1.0 / HCO3- 1.0
STOIC 5 HCO3- -1.0 / CO2 1.0 / OH- 1.0
STOIC 6 H2O -1.0 / H2S -1.0 / HS- 1.0 / H3O+ 1.0
STOIC 7 H2O -1.0 / HS- -1.0 / S-2 1.0 / H3O+ 1.0
POWLAW-EXP 4 CO2 1.0 / OH- 1.0
POWLAW-EXP 5 HCO3- 1.0

REACTIONS MDEA-CO2 REAC-DIST

IN-UNITS SI MOLE-ENTHALP='CAL/MOL' VOL-ENTHALPY='BTU/CUFT'
DESCRIPTION "LIQUID PHASE REACTION"
REAC-DATA 1 EQUIL PHASE=L KBASIS=MOLE-GAMMA
REAC-DATA 2 EQUIL PHASE=L KBASIS=MOLE-GAMMA
REAC-DATA 3 EQUIL PHASE=L KBASIS=MOLE-GAMMA
REAC-DATA 4 KINETIC PHASE=L CBASIS=MOLAR
REAC-DATA 5 KINETIC PHASE=L CBASIS=MOLAR
K-STOIC 1 A=-9.41650 B=-4234.980 C=.0 D=.0
K-STOIC 2 A=132.8990 B=-13445.90 C=-22.47730 D=.0
K-STOIC 3 A=216.0490 B=-12431.70 C=-35.48190 D=.0
RATE-CON 4 PRE-EXP=4.31520E+13 ACT-ENERGY=13249.0
RATE-CON 5 PRE-EXP=3.74860E+14 ACT-ENERGY=25271.560
STOIC 1 MDEA+ -1.0 / H2O -1.0 / MDEA 1.0 / H3O+ 1.0
STOIC 2 H2O -2.0 / H3O+ 1.0 / OH- 1.0
STOIC 3 HCO3- -1.0 / H2O -1.0 / H3O+ 1.0 / CO3-2 1.0
STOIC 4 CO2 -1.0 / OH- -1.0 / HCO3- 1.0
STOIC 5 HCO3- -1.0 / CO2 1.0 / OH- 1.0
POWLAW-EXP 4 CO2 1.0 / OH- 1.0
POWLAW-EXP 5 HCO3- 1.0

D1. SUBROUTINA PARA EL CALCULO DE COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA

```

C User Mass Transfer Subroutine for RATEFRAC
C
SUBROUTINE RFMGEL (KSTG, NCOMPS, IDX, NBOPST, KPDIAG,
2 YCOMPB, YINT, FRATEV, XCOMPB, XINT,
3 FRATEL, PRESS, TVAP, TLIQ, TINT,
4 AVMWLI, AVMWVA, DIFFP, VISCML, DENMXL,
5 SIGMAL, VISCMV, DENMXV, AREAIF, BINMTP,
6 COLTYP, TWRARA, PCLDIA, HTPACK, PACSIZ,
7 SPAREA, CSIGMA, PFACT, IPAKAR, IPAKTP,
8 IPAKME, TCLDIA, NTRAYS, WEIRHT, DCAREA,
9 ARAACT, FLOPTH, NPASS, ITRATP, ITRAME,
* TRASPC, IPHASE, NINTMT, INTMT, NREALM,
1 REALMT)
C
C*****
C LICENSED MATERIAL. PROPERTY OF ASPEN TECHNOLOGY, INC. TO BE *
C TREATED AS ASPEN TECH PROPRIETARY INFORMATION UNDER THE TERMS *
C OF THE ASPEN PLUS SUBSCRIPTION AGREEMENT. *
C*****
C-----
C COPYRIGHT (C) 1994
C ASPEN TECHNOLOGY, INC.
C CAMBRIDGE, MA
C-----
C
C DESCRIPTION: TO CALCULATE THE BINARY MASS TRANSFER COEFFICIENTS
C USING USER SUPPLIED SUBROUTINE
C
C VARIABLES IN ARGUMENT LIST
C
C VARIABLE I/O TYPE DIMENSION DESCRIPTION AND RANGE
C
C KSTG I INT - SEGMENT NUMBER
C NCOMPS I INT - NUMBER OF COMPONENTS
C IDX I INT NCOMPS COMPONENT INDEX VECTOR
C NBOPST I INT 6 PHYSICAL PROPERTY OPTION
C SET BEAD POINTER
C KPDIAG I INT - PHYSICAL PROPERTY
C DIAGOSTIC CODE
C YCOMPB I REAL NCOMPS BULK VAPOR MOLE FRACTION
C YINT I REAL NCOMPS INTERFACE VAPOR
C MOLE FRACTION
C FRATEV I REAL - FLOW OF VAPOR (KMOL/SEC)
C XCOMPB I REAL NCOMPS BULK LIQUID MOLE FRACTION
C XINT I REAL NCOMPS INTERFACE LIQUID
C MOLE FRACTION
C FRATEL I REAL - FLOW OF LIQUID (KMOL/SEC)
C PRESS I REAL - PRESSURE (N/SQ.M)
C TVAP I REAL - VAPOR TEMPERATURE (K)
C TLIQ I REAL - LIQUID TEMPERATURE (K)

```

```

C   TINT   I REAL   -   INTERFACE TEMPERATURE (K)
C   AVMWLI I REAL   -   AVERAGE MOLECULAR WEIGHT
C                               OF LIQUID MIXTURE
C                               (KG/KMOL)
C   AVMWVA I REAL   -   AVERAGE MOLECULAR WEIGHT
C                               OF VAPOR MIXTURE (KG/KMOL)
C   DIFFP  I REAL   NCOMPS, BINARY DIFFUSION COEFFICI-
C                               NCOMPS   ENTS (SQ.M/SEC)
C   VISCML  I REAL   -   VISCOSITY OF LIQUID
C                               (N-SEC/SQ.M)
C   DENMXL  I REAL   -   DENSITY OF LIQUID MIXTURE
C                               (KMOL/CU.M)
C   SIGMAL  I REAL   -   SURFACE TENSION OF LIQUID
C                               (N/M)
C   VISCMV  I REAL   -   VISCOSITY OF VAPOR MIXTURE
C                               (N-SEC/SQ.M)
C   DENMXV  I REAL   -   DENSITY OF VAPOR MIXTURE
C                               (KMOL/CU.M)
C   AREAIF  I REAL   -   INTERFACIAL AREA
C                               (SEE NOTE-1 BELOW)
C   BINMTP  O REAL   NCOMPS, BINARY MASS TRANSFER
C                               NCOMPS   COEFFICIENTS (KMOL/SEC)
C                               (SEE NOTE-2 BELOW)
C   COLTYP  I INT    -   TYPE OF COLUMN
C                               1 = PACKED
C                               2 = TRAY
C   TWRARA  I REAL   -   CROSS-SECTIONAL AREA OF
C                               TOWER (SQ.M)
C   PCLDIA  I REAL   -   PACKED COLUMN DIAMETER (M)
C   HTPACK  I REAL   -   HEIGHT OF PACKING IN THE
C                               SEGMENT (M)
C   PACSIZ  I REAL   -   SIZE OF PACKING (M)
C   SPAREA  I REAL   -   SPECIFIC SURFACE AREA OF
C                               PACKING (SQ.M/CU.M)
C   CSIGMA  I REAL   -   CRITICAL SURFACE TENSION
C                               OF PACKING MATERIAL (N/M)
C   PFACT   I REAL   -   PACKING FACTOR (1/M)
C   IPAKAR  I INT    -   PACKING ARRANGEMENT
C                               1 = RANDOM
C                               2 = STRUCTURED
C   IPAKTP  I INT    -   PACKING TYPE
C                               1 = SADDLES
C                               2 = PALL
C                               3 = RASCHIG
C                               4 = USER
C                               5 = FLEXIPAC-1Y
C                               6 = FLEXIPAC-2Y
C                               7 = FLEXIPAC-3Y
C                               8 = FLEXIPAC-4Y
C                               9 = GEMPAK-2A
C                               10 = INTALOX-2T
C                               11 = MONTZ-B1-200
C                               12 = MELLAPK-250Y
C                               13 = SULZER-BX
C                               14 = SULZER-CY
C                               15 = SULZER-BX-P

```

```

C   IPAKME  I  INT    -   CALCULATION METHOD (I.E.
C                   CHOICE OF CORRELATION)
C   TCLDIA  I  REAL    -   TRAY COLUMN DIAMETER (M)
C   NTRAYS  I  REAL    -   NUMBER OF TRAYS IN THE
C                   SEGMENT CONSIDERED
C   WEIRHT  I  REAL    -   HEIGHT OF EXIT WEIR (M)
C   DCAREA  I  REAL    -   AREA OF DOWNCOMER (SQ.M)
C   ARAACT  I  REAL    -   ACTIVE AREA AVAILABLE ON
C                   TRAY (SQ.M)
C   FLOPTH  I  REAL    -   FLOWPATH LENGTH (M)
C   NPASS   I  INT     -   NUMBER OF TRAY PASSES
C   ITRATP  I  INT     -   TRAY TYPE
C                   1 = BUBBLE-CAP
C                   2 = VALVE
C                   3 = SIEVE
C                   4 = USER
C   ITRAME  I  INT     -   CALCULATION METHOD (I.E.
C                   CHOICE OF CORRELATION)
C   TRASPC  I  REAL    -   TRAY SPACING (M)
C   IPHASE  I  INT     -   PHASE QUALIFIER
C                   0 = LIQUID
C                   1 = VAPOR
C   NINTMT  I  INT     -   NUMBER OF INTEGER VALUES
C   INTMT   I  INT     NINTMT VECTOR OF INTEGER VALUES
C   NREALM  I  INT     -   NUMBER OF REAL VALUES
C   REALMT  I  REAL    NREALM  VECTOR OF REAL VALUES
C
C   NOTE-1:
C       INTERFACIAL AREA "AREAIF" HAS THE FOLLOWING UNITS.
C       FOR PACKED COLUMNS, THE UNITS IS "SQ.M/CU.M OF PACKING"
C       FOR TRAY COLUMNS, THE UNITS IS "SQ.M/SQ.M ACTIVE
C                   TRAY AREA"
C
C   NOTE-2:
C       BINARY MASS TRANSFER COEFFCIENTS "BINMTP" HAVE UNITS
C                   KMOL/SEC
C       AND HAVE INTERFACIAL AREA TERM INCLUDED IN BINMTP
C
C*****
C
C   IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
C   REAL*8  NTRAYS
C   INTEGER COLTYP
C
C   COMMON /USER/ RMISS, IMISS, NGBAL, IPASS, IRESTR,
2       ICONVG, LMSG, LPMSG, KFLAG, NHSTRY,
3       NRPT, NTRMNL, ISIZE
C
C
C   DIMENSION IDX(NCOMPS), NBOPST(6), YCOMPB(NCOMPS), YINT(NCOMPS),
2       XCOMPB(NCOMPS), XINT(NCOMPS), DIFFP(NCOMPS,NCOMPS),
3       BINMTP(NCOMPS,NCOMPS), INTMT(NINTMT), REALMT(NREALM)
C
C   DIMENSION VAL(13,13)
C*****

```

```
C**
C** CALCULATION OF BINARY MASS TRANSFER COEFFICIENTS
C
C** VAPOR PHASE COEFFICIENTS WHEN IPHASE = 1
C** ENTER YOUR CORRELATION FOR VAPOR PHASE BINARY MASS TRANSFER
C** COEFFICIENTS
C**
C
C*****FP ES EL FACTOR POR EL CUAL SE MULTIPLICAN LOS COEFICIENTES DE
C*****TRANSFERENCIA DE MASA
```

```
FP=1.5
```

```
IF (IPHASE .EQ. 1) THEN
```

```
IF (KSTG .EQ. 1) THEN
CALL VAPE1 (VAL)
DO I = 1,NCOMPS
DO J = 1,NCOMPS
BINMTP(I,J) = VAL(I,J)*FP
END DO
END DO
```

```
ELSE IF (KSTG .EQ. 2) THEN
CALL VAPE2 (VAL)
DO I = 1,NCOMPS
DO J = 1,NCOMPS
BINMTP(I,J) = VAL(I,J)*FP
END DO
END DO
```

```
ELSE IF (KSTG .EQ. 3) THEN
CALL VAPE3 (VAL)
DO I = 1,NCOMPS
DO J = 1,NCOMPS
BINMTP(I,J) = VAL(I,J)*FP
END DO
END DO
```

```
ELSE IF (KSTG .EQ. 4) THEN
CALL VAPE4 (VAL)
DO I = 1,NCOMPS
DO J = 1,NCOMPS
BINMTP(I,J) = VAL(I,J)*FP
END DO
END DO
```

```
ELSE IF (KSTG .EQ. 5) THEN
CALL VAPE5 (VAL)
DO I = 1,NCOMPS
DO J = 1,NCOMPS
BINMTP(I,J) = VAL(I,J)*FP
END DO
END DO
```

```
ELSE IF (KSTG .EQ. 6) THEN
CALL VAPE6 (VAL)
DO I = 1,NCOMPS
DO J = 1,NCOMPS
BINMTP(I,J) = VAL(I,J)*FP
END DO
END DO
```

```
ELSE IF (KSTG .EQ. 7) THEN
CALL VAPE7 (VAL)
DO I = 1,NCOMPS
DO J = 1,NCOMPS
BINMTP(I,J) = VAL(I,J)*FP
END DO
END DO
```

```
ELSE IF (KSTG .EQ. 8) THEN
CALL VAPE8 (VAL)
DO I = 1,NCOMPS
DO J = 1,NCOMPS
BINMTP(I,J) = VAL(I,J)*FP
END DO
END DO
```

```
ELSE IF (KSTG .EQ. 9) THEN
CALL VAPE9 (VAL)
DO I = 1,NCOMPS
DO J = 1,NCOMPS
BINMTP(I,J) = VAL(I,J)*FP
END DO
END DO
```

```
ELSE IF (KSTG .EQ. 10) THEN
CALL VAPE10 (VAL)
DO I = 1,NCOMPS
DO J = 1,NCOMPS
BINMTP(I,J) = VAL(I,J)*FP
END DO
END DO
```

```
ELSE IF (KSTG .EQ. 11) THEN
CALL VAPE11 (VAL)
DO I = 1,NCOMPS
DO J = 1,NCOMPS
BINMTP(I,J) = VAL(I,J)*FP
END DO
END DO
```

```
ELSE IF (KSTG .EQ. 12) THEN
CALL VAPE12 (VAL)
DO I = 1,NCOMPS
DO J = 1,NCOMPS
BINMTP(I,J) = VAL(I,J)*FP
END DO
END DO
```

```
ELSE IF (KSTG .EQ. 13) THEN
CALL VAPE13 (VAL)
DO I = 1, NCOMPS
DO J = 1, NCOMPS
BINMTP(I,J) = VAL(I,J)*FP
END DO
END DO
```

```
ELSE IF (KSTG .EQ. 14) THEN
CALL VAPE14 (VAL)
DO I = 1, NCOMPS
DO J = 1, NCOMPS
BINMTP(I,J) = VAL(I,J)*FP
END DO
END DO
```

```
END IF
```

```
C** LIQUID PHASE COEFFICIENTS WHEN IPHASE = 0
C** ENTER YOUR CORRELATION FOR LIQUID PHASE BINARY MASS TRANSFER
C** COEFFICIENTS
```

```
ELSE IF (IPHASE .EQ. 0) THEN
```

```
IF (KSTG .EQ. 1) THEN
CALL LIQE1 (VAL)
DO I = 1, NCOMPS
DO J = 1, NCOMPS
BINMTP(I,J) = VAL(I,J)*FP
END DO
END DO
```

```
ELSE IF (KSTG .EQ. 2) THEN
CALL LIQE2 (VAL)
DO I = 1, NCOMPS
DO J = 1, NCOMPS
BINMTP(I,J) = VAL(I,J)*FP
END DO
END DO
```

```
ELSE IF (KSTG .EQ. 3) THEN
CALL LIQE3 (VAL)
DO I = 1, NCOMPS
DO J = 1, NCOMPS
BINMTP(I,J) = VAL(I,J)*FP
END DO
END DO
```

```
ELSE IF (KSTG .EQ. 4) THEN
CALL LIQE4 (VAL)
DO I = 1, NCOMPS
DO J = 1, NCOMPS
BINMTP(I,J) = VAL(I,J)*FP
END DO
END DO
```

```
ELSE IF (KSTG .EQ. 5) THEN
CALL LIQE5 (VAL)
DO I = 1,NCOMPS
DO J = 1,NCOMPS
BINMTP(I,J) = VAL(I,J)*FP
END DO
END DO
```

```
ELSE IF (KSTG .EQ. 6) THEN
CALL LIQE6 (VAL)
DO I = 1,NCOMPS
DO J = 1,NCOMPS
BINMTP(I,J) = VAL(I,J)*FP
END DO
END DO
```

```
ELSE IF (KSTG .EQ. 7) THEN
CALL LIQE7 (VAL)
DO I = 1,NCOMPS
DO J = 1,NCOMPS
BINMTP(I,J) = VAL(I,J)*FP
END DO
END DO
```

```
ELSE IF (KSTG .EQ. 8) THEN
CALL LIQE8 (VAL)
DO I = 1,NCOMPS
DO J = 1,NCOMPS
BINMTP(I,J) = VAL(I,J)*FP
END DO
END DO
```

```
ELSE IF (KSTG .EQ. 9) THEN
CALL LIQE9 (VAL)
DO I = 1,NCOMPS
DO J = 1,NCOMPS
BINMTP(I,J) = VAL(I,J)*FP
END DO
END DO
```

```
ELSE IF (KSTG .EQ. 10) THEN
CALL LIQE10 (VAL)
DO I = 1,NCOMPS
DO J = 1,NCOMPS
BINMTP(I,J) = VAL(I,J)*FP
END DO
END DO
```

```
ELSE IF (KSTG .EQ. 11) THEN
CALL LIQE11 (VAL)
DO I = 1,NCOMPS
DO J = 1,NCOMPS
BINMTP(I,J) = VAL(I,J)*FP
END DO
END DO
```

```

ELSE IF (KSTG .EQ. 12) THEN
CALL LIQE12 (VAL)
DO I = 1, NCOMPS
DO J = 1, NCOMPS
BINMTP(I,J) = VAL(I,J)*FP
END DO
END DO

```

```

ELSE IF (KSTG .EQ. 13) THEN
CALL LIQE13 (VAL)
DO I = 1, NCOMPS
DO J = 1, NCOMPS
BINMTP(I,J) = VAL(I,J)*FP
END DO
END DO

```

```

ELSE IF (KSTG .EQ. 14) THEN
CALL LIQE14 (VAL)
DO I = 1, NCOMPS
DO J = 1, NCOMPS
BINMTP(I,J) = VAL(I,J)*FP
END DO
END DO

```

```

END IF
END IF
END

```

D2. SUBROUTINA QUE CONTIENE LOS VALORES DE LOS COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA

SUBROUTINE LIQE10 (VAL)

C DESCRIPTION: valores de los coeficientes de transf. de masa,
C calculados por el simulador para la etapa 10 de la fase liquida
C*****

IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)

DIMENSION VAL(20,20)

```

VAL(1,1)= 0.000000
VAL(1,2)= 9902.629883
VAL(1,3)= 14361.658203
VAL(1,4)= 10732.591797
VAL(1,5)= 9466.332031
VAL(1,6)= 9067.101563
VAL(1,7)= 7548.055664
VAL(1,8)= 9067.101563
VAL(1,9)= 6411.409180
VAL(1,10)= 23992.722656
VAL(1,11)= 18056.968750
VAL(1,12)= 14126.802734

```

VAL(1,13)= 12618.547852
VAL(1,14)= 11477.637695
VAL(1,15)= 10632.032227
VAL(1,16)= 10669.901367
VAL(1,17)= 10057.298828
VAL(1,18)= 10041.133789
VAL(1,19)= 9541.444336
VAL(1,20)= 14507.577148
VAL(2,1)= 9902.629883
VAL(2,2)= 0.000000
VAL(2,3)= 18783.396484
VAL(2,4)= 14023.081055
VAL(2,5)= 9466.332031
VAL(2,6)= 9067.101563
VAL(2,7)= 7548.055664
VAL(2,8)= 9067.101563
VAL(2,9)= 6411.409180
VAL(2,10)= 23992.722656
VAL(2,11)= 18056.968750
VAL(2,12)= 18374.781250
VAL(2,13)= 16499.931641
VAL(2,14)= 15011.552734
VAL(2,15)= 13906.356445
VAL(2,16)= 13955.885742
VAL(2,17)= 13138.601563
VAL(2,18)= 13120.245117
VAL(2,19)= 12476.153320
VAL(2,20)= 18974.837891
VAL(3,1)= 14361.658203
VAL(3,2)= 18783.396484
VAL(3,3)= 0.000000
VAL(3,4)= 14465.977539
VAL(3,5)= 9466.332031
VAL(3,6)= 9067.101563
VAL(3,7)= 7548.055664
VAL(3,8)= 9067.101563
VAL(3,9)= 6411.409180
VAL(3,10)= 23992.722656
VAL(3,11)= 18056.968750
VAL(3,12)= 11406.629883
VAL(3,13)= 13094.760742
VAL(3,14)= 12964.682617
VAL(3,15)= 10649.071289
VAL(3,16)= 10697.875000
VAL(3,17)= 16410.507813
VAL(3,18)= 16378.605469
VAL(3,19)= 16833.294922
VAL(3,20)= 13607.638672
VAL(4,1)= 10732.591797
VAL(4,2)= 14023.081055
VAL(4,3)= 14465.977539
VAL(4,4)= 0.000000
VAL(4,5)= 9466.332031
VAL(4,6)= 9067.101563
VAL(4,7)= 7548.055664
VAL(4,8)= 9067.101563

VAL(4,9)= 6411.409180
VAL(4,10)= 23992.722656
VAL(4,11)= 18056.968750
VAL(4,12)= 9904.092773
VAL(4,13)= 12382.962891
VAL(4,14)= 11667.140625
VAL(4,15)= 10844.524414
VAL(4,16)= 10883.104492
VAL(4,17)= 11619.169922
VAL(4,18)= 11520.063477
VAL(4,19)= 11006.498047
VAL(4,20)= 14686.706055
VAL(5,1)= 9466.332031
VAL(5,2)= 9466.332031
VAL(5,3)= 9466.332031
VAL(5,4)= 9466.332031
VAL(5,5)= 0.000000
VAL(5,7)= 8561.091797
VAL(5,8)= 9268.866211
VAL(5,9)= 8084.479004
VAL(5,10)= 18238.175781
VAL(5,11)= 14416.406250
VAL(5,12)= 9466.332031
VAL(5,13)= 9466.332031
VAL(5,14)= 9466.332031
VAL(5,15)= 9466.332031
VAL(5,16)= 9466.332031
VAL(5,17)= 9466.332031
VAL(5,18)= 9466.332031
VAL(5,19)= 9466.332031
VAL(5,20)= 9466.332031
VAL(6,1)= 9067.101563
VAL(6,2)= 9067.101563
VAL(6,3)= 9067.101563
VAL(6,4)= 9067.101563
VAL(6,5)= 9268.866211
VAL(6,6)= 0.000000
VAL(6,7)= 8342.226563
VAL(6,8)= 9067.101563
VAL(6,9)= 7852.340332
VAL(6,10)= 18136.468750
VAL(6,11)= 14287.519531
VAL(6,12)= 9067.101563
VAL(6,13)= 9067.101563
VAL(6,14)= 9067.101563
VAL(6,15)= 9067.101563
VAL(6,16)= 9067.101563
VAL(6,17)= 9067.101563
VAL(6,18)= 9067.101563
VAL(6,19)= 9067.101563
VAL(6,20)= 9067.101563
VAL(7,1)= 7548.055664
VAL(7,2)= 7548.055664
VAL(7,3)= 7548.055664
VAL(7,4)= 7548.055664
VAL(7,5)= 8561.091797

VAL(7,6)= 8342.226563
VAL(7,7)= 0.000000
VAL(7,8)= 8342.226563
VAL(7,9)= 7002.832031
VAL(7,10)= 17785.160156
VAL(7,11)= 13838.844727
VAL(7,12)= 7548.055664
VAL(7,13)= 7548.055664
VAL(7,14)= 7548.055664
VAL(7,15)= 7548.055664
VAL(7,16)= 7548.055664
VAL(7,17)= 7548.055664
VAL(7,18)= 7548.055664
VAL(7,19)= 7548.055664
VAL(7,20)= 7548.055664
VAL(8,1)= 9067.101563
VAL(8,2)= 9067.101563
VAL(8,3)= 9067.101563
VAL(8,4)= 9067.101563
VAL(8,5)= 9268.866211
VAL(8,6)= 9067.101563
VAL(8,7)= 8342.226563
VAL(8,8)= 0.000000
VAL(8,9)= 7852.340332
VAL(8,10)= 18136.468750
VAL(8,11)= 14287.519531
VAL(8,12)= 9067.101563
VAL(8,13)= 9067.101563
VAL(8,14)= 9067.101563
VAL(8,15)= 9067.101563
VAL(8,16)= 9067.101563
VAL(8,17)= 9067.101563
VAL(8,18)= 9067.101563
VAL(8,19)= 9067.101563
VAL(8,20)= 9067.101563
VAL(9,1)= 6411.409180
VAL(9,2)= 6411.409180
VAL(9,3)= 6411.409180
VAL(9,4)= 6411.409180
VAL(9,5)= 8084.479004
VAL(9,6)= 7852.340332
VAL(9,7)= 7002.832031
VAL(9,8)= 7852.340332
VAL(9,9)= 0.000000
VAL(9,10)= 17560.707031
VAL(9,11)= 13549.174805
VAL(9,12)= 6411.409180
VAL(9,13)= 6411.409180
VAL(9,14)= 6411.409180
VAL(9,15)= 6411.409180
VAL(9,16)= 6411.409180
VAL(9,17)= 6411.409180
VAL(9,18)= 6411.409180
VAL(9,19)= 6411.409180
VAL(9,20)= 6411.409180
VAL(10,1)= 23992.722656

VAL(10,2)= 23992.722656
VAL(10,3)= 23992.722656
VAL(10,4)= 23992.722656
VAL(10,5)= 18238.175781
VAL(10,6)= 18136.468750
VAL(10,7)= 17785.160156
VAL(10,8)= 18136.468750
VAL(10,9)= 17560.707031
VAL(10,10)= 0.000000
VAL(10,11)= 21233.285156
VAL(10,12)= 23992.722656
VAL(10,13)= 23992.722656
VAL(10,14)= 23992.722656
VAL(10,15)= 23992.722656
VAL(10,16)= 23992.722656
VAL(10,17)= 23992.722656
VAL(10,18)= 23992.722656
VAL(10,19)= 23992.722656
VAL(10,20)= 23992.722656
VAL(11,1)= 18056.968750
VAL(11,2)= 18056.968750
VAL(11,3)= 18056.968750
VAL(11,4)= 18056.968750
VAL(11,5)= 14416.406250
VAL(11,6)= 14287.519531
VAL(11,7)= 13838.844727
VAL(11,8)= 14287.519531
VAL(11,9)= 13549.174805
VAL(11,10)= 21233.285156
VAL(11,11)= 0.000000
VAL(11,12)= 18056.968750
VAL(11,13)= 18056.968750
VAL(11,14)= 18056.968750
VAL(11,15)= 18056.968750
VAL(11,16)= 18056.968750
VAL(11,17)= 18056.968750
VAL(11,18)= 18056.968750
VAL(11,19)= 18056.968750
VAL(11,20)= 18056.968750
VAL(12,1)= 14126.802734
VAL(12,2)= 18374.781250
VAL(12,3)= 11406.629883
VAL(12,4)= 9904.092773
VAL(12,5)= 9466.332031
VAL(12,6)= 9067.101563
VAL(12,7)= 7548.055664
VAL(12,8)= 9067.101563
VAL(12,9)= 6411.409180
VAL(12,10)= 23992.722656
VAL(12,11)= 18056.968750
VAL(12,12)= 0.000000
VAL(12,13)= 10178.921875
VAL(12,14)= 9174.942383
VAL(12,15)= 8432.393555
VAL(12,16)= 8462.675781
VAL(12,17)= 10951.898438

VAL(12,18)= 10596.091797
VAL(12,19)= 9161.237305
VAL(12,20)= 11503.458984
VAL(13,1)= 12618.547852
VAL(13,2)= 16499.931641
VAL(13,3)= 13094.760742
VAL(13,4)= 12382.962891
VAL(13,5)= 9466.332031
VAL(13,6)= 9067.101563
VAL(13,7)= 7548.055664
VAL(13,8)= 9067.101563
VAL(13,9)= 6411.409180
VAL(13,10)= 23992.722656
VAL(13,11)= 18056.968750
VAL(13,12)= 10178.921875
VAL(13,13)= 0.000000
VAL(13,14)= 11088.699219
VAL(13,15)= 9934.663086
VAL(13,16)= 9971.826172
VAL(13,17)= 14037.824219
VAL(13,18)= 13942.719727
VAL(13,19)= 13751.181641
VAL(13,20)= 13256.762695
VAL(14,1)= 11477.637695
VAL(14,2)= 15011.552734
VAL(14,3)= 12964.682617
VAL(14,4)= 11667.140625
VAL(14,5)= 9466.332031
VAL(14,6)= 9067.101563
VAL(14,7)= 7548.055664
VAL(14,8)= 9067.101563
VAL(14,9)= 6411.409180
VAL(14,10)= 23992.722656
VAL(14,11)= 18056.968750
VAL(14,12)= 9174.942383
VAL(14,13)= 11088.699219
VAL(14,14)= 0.000000
VAL(14,15)= 10973.741211
VAL(14,16)= 11013.629883
VAL(14,17)= 13161.526367
VAL(14,18)= 13145.094727
VAL(14,19)= 13555.167969
VAL(14,20)= 13487.736328
VAL(15,1)= 10632.032227
VAL(15,2)= 13906.356445
VAL(15,3)= 10649.071289
VAL(15,4)= 10844.524414
VAL(15,5)= 9466.332031
VAL(15,6)= 9067.101563
VAL(15,7)= 7548.055664
VAL(15,8)= 9067.101563
VAL(15,9)= 6411.409180
VAL(15,10)= 23992.722656
VAL(15,11)= 18056.968750
VAL(15,12)= 8432.393555
VAL(15,13)= 9934.663086

VAL(15,14)= 10973.741211
VAL(15,15)= 0.000000
VAL(15,16)= 11641.947266
VAL(15,17)= 12264.107422
VAL(15,18)= 12263.475586
VAL(15,19)= 12809.457031
VAL(15,20)= 10651.826172
VAL(16,1)= 10669.901367
VAL(16,2)= 13955.885742
VAL(16,3)= 10697.875000
VAL(16,4)= 10883.104492
VAL(16,5)= 9466.332031
VAL(16,6)= 9067.101563
VAL(16,7)= 7548.055664
VAL(16,8)= 9067.101563
VAL(16,9)= 6411.409180
VAL(16,10)= 23992.722656
VAL(16,11)= 18056.968750
VAL(16,12)= 8462.675781
VAL(16,13)= 9971.826172
VAL(16,14)= 11013.629883
VAL(16,15)= 11641.947266
VAL(16,16)= 0.000000
VAL(16,17)= 12307.592773
VAL(16,18)= 12306.917969
VAL(16,19)= 12854.319336
VAL(16,20)= 10710.224609
VAL(17,1)= 10057.298828
VAL(17,2)= 13138.601563
VAL(17,3)= 16410.507813
VAL(17,4)= 11619.169922
VAL(17,5)= 9466.332031
VAL(17,6)= 9067.101563
VAL(17,7)= 7548.055664
VAL(17,8)= 9067.101563
VAL(17,9)= 6411.409180
VAL(17,10)= 23992.722656
VAL(17,11)= 18056.968750
VAL(17,12)= 10951.898438
VAL(17,13)= 14037.824219
VAL(17,14)= 13161.526367
VAL(17,15)= 12264.107422
VAL(17,16)= 12307.592773
VAL(17,17)= 0.000000
VAL(17,18)= 11591.636719
VAL(17,19)= 11309.623047
VAL(17,20)= 16648.953125
VAL(18,1)= 10041.133789
VAL(18,2)= 13120.245117
VAL(18,3)= 16378.605469
VAL(18,4)= 11520.063477
VAL(18,5)= 9466.332031
VAL(18,6)= 9067.101563
VAL(18,7)= 7548.055664
VAL(18,8)= 9067.101563
VAL(18,9)= 6411.409180

VAL(18,10)= 23992.722656
VAL(18,11)= 18056.968750
VAL(18,12)= 10596.091797
VAL(18,13)= 13942.719727
VAL(18,14)= 13145.094727
VAL(18,15)= 12263.475586
VAL(18,16)= 12306.917969
VAL(18,17)= 11591.636719
VAL(18,18)= 0.000000
VAL(18,19)= 11346.168945
VAL(18,20)= 16630.845703
VAL(19,1)= 9541.444336
VAL(19,2)= 12476.153320
VAL(19,3)= 16833.294922
VAL(19,4)= 11006.498047
VAL(19,5)= 9466.332031
VAL(19,6)= 9067.101563
VAL(19,7)= 7548.055664
VAL(19,8)= 9067.101563
VAL(19,9)= 6411.409180
VAL(19,10)= 23992.722656
VAL(19,11)= 18056.968750
VAL(19,12)= 9161.237305
VAL(19,13)= 13751.181641
VAL(19,14)= 13555.167969
VAL(19,15)= 12809.457031
VAL(19,16)= 12854.319336
VAL(19,17)= 11309.623047
VAL(19,18)= 11346.168945
VAL(19,19)= 0.000000
VAL(19,20)= 17223.289063
VAL(20,1)= 14507.577148
VAL(20,2)= 18974.837891
VAL(20,3)= 13607.638672
VAL(20,4)= 14686.706055
VAL(20,5)= 9466.332031
VAL(20,6)= 9067.101563
VAL(20,7)= 7548.055664
VAL(20,8)= 9067.101563
VAL(20,9)= 6411.409180
VAL(20,10)= 23992.722656
VAL(20,11)= 18056.968750
VAL(20,12)= 11503.458984
VAL(20,13)= 13256.762695
VAL(20,14)= 13487.736328
VAL(20,15)= 10651.826172
VAL(20,16)= 10710.224609
VAL(20,17)= 16648.953125
VAL(20,18)= 16630.845703
VAL(20,19)= 17223.289063
VAL(20,20)= 0.000000

end