



FACULTAD DE QUIMICA

"DESARROLLO DE UN MODELO CINETICO
TERMODINAMICO DE UNA COLUMNA DE ABSORCION
PARA EL ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL".

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA
(PROCESOS)

P R E S E N T A :
LQ. JOSE MANUEL CERVANTES RODRIGUEZ



MEXICO, D. F.

2005

m.346986



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. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda

Primer Vocal: Dr. Rafael Herrera Najera

Secretario: Ing. Celestino Montiel Maldonado

Primer Suplente: Dr. Francisco Javier Garfias Vásquez

Segundo Suplente: Dr. Ricardo Rivero Rodríguez

Asesor: Dr. M. Javier Cruz Gómez

Sustentante: Ing. José Manuel Cervantes Rodríguez

Lugar de desarrollo de Tesis: Instituto Mexicano del Petróleo y
Conjunto E de la Facultad de Química.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el
contenido de mi trabajo recepcional.
NOMBRE: José Manuel Cervantes
Rodríguez
FECHA: 17/ Agosto / 2005
FIRMA:

ÍNDICE DE TEMAS

RESUMEN	III
AGRADECIMIENTOS	IV
NOMENCLATURA	VIII
1 INTRODUCCIÓN	1
2 ANTECEDENTES		
2.1 Objetivo.....		4
2.2 Antecedentes		4
3 GENERALIDADES		
3.1 Sistemas de Desacidificación de Gas Natural.....		8
3.2 Tecnologías Existentes.....		8
3.3 Selectividad.....		12
3.4 Elección del Disolvente.....		12
3.5 Disolventes Empleados en Endulzamiento.....		13
3.6 Transferencia de masa y Energía.....		14
3.7 Transferencia de masa en sistemas gas líquido con reacción química		23
3.8 Rapidez de Absorción en Sistemas Gas- Líquido		25
3.9 Endulzamiento de Gas Natural mediante Alcanolaminas.....		32
4 DESARROLLO DEL MODELO CINÉTICO TERMODINÁMICO		
4.1 Introducción		34
4.2 Modelo de Etapa en No Equilibrio.....		39
4.3 Ecuaciones de Rapidez de Transferencia de Masa		41
4.4 Ecuaciones del Sistema de Aminas Primarias/ Secundarias		43

4.5	Ecuaciones para el Sistema de Aminas Terciarias.....	46
4.6	Método de Solución.....	49
4.7	Método de Newton Raphson.....	52
5	ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICO QUÍMICAS	
5.1	Equilibrio Vapor Líquido.....	54
5.2	Sistema Alcanolamina-H ₂ S-CO ₂ -H ₂ O	56
5.3	Relaciones de Equilibrio Químico en el Seno	58
	de la Fase Líquida	
5.4	Calor de Reacción.....	60
5.5	Coefficiente de Transferencia de Masa.....	60
5.6	Coefficientes de Transferencia de Energía.....	62
5.7	Propiedades de la Fase Gas.....	63
5.8	Propiedades de la Fase Líquida.....	65
5.9	Factor de mejoramiento a la Transferencia de Masa por Reacción Química	68
5.10	Absorción de CO ₂ en Disoluciones de Amina.....	68
5.11	Absorción de H ₂ S en Disoluciones de Amina.....	70
6	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
6.1	Sistema Gases Ácidos – MEA- H ₂ O	72
6.2	Sistema Gases Ácidos- DEA- H ₂ O	79
6.3	Sistema Gases Ácidos- MDEA-H ₂ O	85
7	CONCLUSIONES	91
	BIBLIOGRAFÍA	92
	APÉNDICE A	97
	APÉNDICE B	100

APÉNDICE C	102
APÉNDICE D	105
APÉNDICE E	106
APÉNDICE F	107
APÉNDICE G	111

RESUMEN

El proceso de endulzamiento de gas natural forma parte de los sistemas idóneos para implementar una optimización en tiempo real. Para esto, se han de desarrollar modelos matemáticos que sean integrados y conformen la parte central de la optimización.

En este trabajo, se desarrolló un modelo cinético-termodinámico capaz de predecir las condiciones de las corrientes de salida de una columna de absorción para el endulzamiento de gas natural mediante alcanolaminas utilizando un modelo de no equilibrio. Las alcanolaminas que se emplearon fueron Monoetanolamina(MEA), Dietanolamina(DEA) y Metildietanolamina(MDEA) por ser las de uso más frecuente en la industria.

El modelo cinético termodinámico del proceso de endulzamiento de gas natural desarrollado se basa en la transferencia de masa por absorción química en columnas de platos. El modelo incluyó balances de materia y energía, relaciones del equilibrio vapor-líquido, el efecto de la reacción química en el proceso de transferencia de masa y el equilibrio químico que se establece en el seno de la fase líquida.

Durante el planteamiento, se supuso el equilibrio físico en la interfase entre las fases vapor y líquida en contacto. Además se consideraron los senos de las fases regiones bien mezcladas y la resistencia se supuso únicamente en la fase líquida. La interfase por si misma se consideró que no ofrecía resistencia alguna en el proceso de transferencia de masa y energía. La resolución del modelo implicó la resolución simultánea de las ecuaciones en estado estacionario por el método de Newton Raphson.

El modelo fue probado en tres casos diferentes de columnas de absorción de dióxido de carbono (CO_2) y ácido sulfhídrico (H_2S) para cada tipo de amina empleada. En la mayoría de los casos analizados las predicciones de la simulación concuerdan satisfactoriamente con los resultados obtenidos en un simulador comercial. El éxito del modelo puede ser corroborado comparando con valores de temperatura y concentraciones tomados de una columna de endulzamiento de gas natural en planta.

AGRADECIMIENTOS

Los estudios de la maestría me han llevado varios años de mi vida y la parte culminante es la realización de este trabajo de tesis. Pudiera parecer que una tesis de Maestría es un trabajo individual del autor pero en realidad, la lista de personas que han ayudado para la realización de este proyecto de manera directa o indirecta es extensa.

En primer lugar, quiero agradecer a mi madre, que ha sido a lo largo de mi vida mi más cercano ejemplo de superación y amor incondicional que me brindado siempre. Por su cariño, su manera de educarme, por darme todo ese cúmulo de valores que son el mayor tesoro que poseo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme brindado una formación ética, cultural y científica capaz de afrontar los retos trascendentes en mi vida, además de haberme permitido ser parte de la comunidad universitaria más importante del país.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por el uso de las instalaciones y material prestado para la realización de este trabajo.

A mis amigos con los que he compartido buenos y malos momentos. Los que tengo desde la infancia, los que he conocido a lo largo de mi carrera y aquellos que he conocido más recientemente siendo becario. Afortunadamente son muchos, por lo que no daré sus nombres, pero ellos saben quienes son.

A Nestor, Fernando, Brenda, Israel, Eloina y Raúl por las discusiones, intercambio de opiniones y comentarios acerca de mi tesis y por el apoyo otorgado.

A todos los miembros del laboratorio-212 del conjunto E de la Facultad de Química, que forman toda una familia y que me adopto desde el primer momento.

A mi Asesor, el Dr. M. Javier Cruz Gómez por todo el apoyo brindado, tanto económico como moral así como por haber compartido sus consejos y experiencias de vida conmigo.

Al Dr. Cornelio de la Cruz Guerra por haberme ayudado y apoyado en el inicio de mi proyecto de tesis, así como por haber compartido sus conocimientos.

A Marisol Noriega por su comprensión, cariño y ayuda incondicional en el desarrollo y conclusión de mi tesis.

A todas aquellas personas que me ayudaron de una u otra forma a terminar este trabajo y que este momento escapan a mi mente.

NOMENCLATURA

Símbolo	Descripción
a	Área Interfacial [cm^2]
A^*	Concentración del gas disuelto A en la interfase en la interfase [gmol/cm^3]
A	Concentración de A en el seno del líquido [mol/cm^3]
b	Concentración del reactivo B [mol/cm^3]
B^o	Concentración de Amina [mol/cm^3]
B_{CO_2}	Vector de ecuaciones para el balance de masa para CO_2
$B_{\text{H}_2\text{S}}$	Vector de ecuaciones para el balance de masa para H_2S
B_{amina}	Vector de ecuaciones para el balance de masa para Amina
c	Densidad molar de la mezcla [mol/cm^3]
C_p	Capacidad calorífica [$\text{J}/\text{g}^\circ\text{C}$]
d	Longitud característica del equipo [cm]
D	Difusividad [cm^2/s]
D_p	Difusividad del producto P (cm^2/s).
E	Flux de transferencia de energía puntual en la interfase [$\text{J}/\text{cm}^2 \text{ s}$]
E_r	Factor de mejoramiento para una absorción con reacción química
E_i	Factor de mejoramiento cuando la reacción es instantánea o la velocidad de reacción es controlada totalmente por la difusión.
$E_{i,i}^I$	Ecuación del equilibrio físico de la interfase
F	Vector de función de discrepancia
g	Aceleración gravitacional (cm/s^2)
h	Entalpía parcial específica del líquido [J/mol]
H	Entalpía parcial específica del gas [J/mol]
H_i^V	Ecuación del balance de energía para la fase vapor
H_i^L	Ecuación del balance de energía para la fase líquida
H_j^I	Ecuación de continuación para la transferencia de energía en interfase
He	Coefficiente de la Ley de Henry para el componente ácido i. [Pa]
H_R	Entalpía de reacción [J/mol]
h	Coefficiente de transferencia de calor en fase vapor [$\text{W}/\text{cm}^2 \text{ K}$]
\bar{H}	Coefficiente de transferencia de calor en fase líquida [$\text{W}/\text{cm}^2 \text{ K}$]
J	Matriz del Jacobiano
J_i	Flux difusivo del componente i [$\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$]
j_D	Factor para transferencia de masa de Chilton- Colburn
j_H	Factor para transferencia de calor de Chilton- Colburn

k_1	Constante de velocidad de reacción de primer orden [s^{-1}]
K	Constante de equilibrio [adimensional]
K_{H_2S}	Vector de ecuaciones para el equilibrio de H_2S con alcanolaminas
K_{CO_2}	Vector de ecuaciones para el equilibrio de CO_2 con alcanolaminas
k_V	Coefficiente de transferencia de masa (gas) [cm/s]
k^L	Coefficiente de transferencia de masa (líquido) [cm/s]
k_2	Constante de velocidad de reacción de segundo orden [$cm^3/mol s$]
k	Coefficiente de conductividad térmica [$J/scm^2 \text{ } ^\circ C/cm$]
L	Flujo del líquido
M_i^L	Ecuación del balance de materia fase líquida
M_i^V	Ecuación del balance de materia fase vapor
$M_{i,j}^L$	Matriz de ecuaciones del balance por componente en la fase líquida
$M_{i,j}^V$	Matriz de ecuaciones del balance por componente en la fase vapor
$M_{i,j}^I$	Ecuación de continuidad para la transferencia de masa en la interfase
M	Peso molecular [g/mol]
N	Flux de transferencia de masa puntual en la interfase [$mol/cm^2 s$]
n	Orden de reacción con respecto al reactivo B.
p	Presión parcial del gas soluble en el seno del gas [kPa]
P	Presión Total[kPa]
q	Flux de calor conductivo [W/cm^2]
Q_{Rj}	Calor de reacción en la etapa j.
R	Constante Universal de los Gases;
$R_{i,j}$	Rapidez de transferencia de masa del componente i en la etapa j [mol/s]
s	Vector de Corrección de Variables
Sc	Número de Schmidt
Sh	Número de Sherwood
St	Número de Stanton
Sx_j	Ecuación de suma de fracciones molares en el seno de la fase líquida
Sy_j	Ecuación de suma de fracciones molares en el seno de la fase vapor
Sx_i^L	Ecuación de suma de fracciones molares en la interfase del líquido
Sy_i^L	Ecuación de suma de fracciones molares en la interfase del líquido
T	Temperatura (K)
t	Tiempo (s)
u	Velocidad superficial del gas (cm/s)
V_i	Flujo de vapor en la etapa j [mol/s]

V	Volumen de difusión molecular [cm ³]
X	Vector de Variables
x	Fracción mol en la fase líquida
X _m	Fracción masa de la amina presente en la disolución
y	Fracción mol en la fase gas
z	Número de moles del reactivo que reaccionan con cada mol de A
Z	Factor de compresibilidad [adimensional]

Letras Griegas

κ	Conductividad térmica [W/m°C]
ε	Rapidez de transferencia de energía [J/s]
ρ	Densidad [g/cm ³]
ρ _m	Densidad molar [mol/cm ³]
μ	Viscosidad [cP]
ν	Viscosidad cinemática μ/ρ (cm ² /s)

Superíndices

F	Alimentación
L	Líquido
T	Transpuesta
V	Vapor
*	Interfase

Subíndices

A _m	Amina
G	Gas
In	Inertes
i	Índice del componente
J	Identificación de la etapa
T	Se refiere a una mezcla total

CAPÍTULO 1

*Comprender las cosas que nos rodean
es la mejor preparación para comprender
las cosas que hay más allá.*

Hipatia (aprox.370-aprox.415).

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, PEMEX ha desarrollado proyectos estratégicos enfocados a la optimización de los procesos de producción de gas, así como en mejorar la seguridad de sus instalaciones, trabajadores y el cuidado del medio ambiente.

Dentro de la problemática existente, se encuentra el uso aislado de las herramientas de simulación que no aportan soluciones completas del proceso, la falta de un estándar de comunicación de datos entre las herramientas de simulación y optimización que permita relacionar las aplicaciones existentes, además de una falta de integración entre los sistemas de control y las herramientas de simulación y optimización que permitan su empleo en tiempo real de manera dinámica. Es por esto, que es imprescindible el uso de software de simulación y optimización para mejorar la operación de los procesos de producción de hidrocarburos.

Actualmente, en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) se han estado desarrollando proyectos acerca de sistemas de optimización en tiempo real. Las herramientas que han sido seleccionadas para tal misión son: PRO/II, ROMeO, MATLAB y OLGA. El software de simulación ROMeO es considerado una de las mejores herramientas capaz de reunir la simulación fuera de línea con la optimización en línea, es decir cuando el operador usa ROMeO fuera de línea, únicamente carga la base de datos de la última reconciliación, la modifica si es necesario y opera en el modo de simulación. MATLAB puede ser integrado a ROMeO para una solución numérica del sistema de ecuaciones diferenciales o bien, se puede adaptar dentro de ROMeO un modelo dinámico mecanístico en lenguaje MILANO.

En este trabajo, se desarrolla un modelo matemático, en lenguaje MATLAB, para una columna de absorción de platos considerada en una planta de endulzamiento de gas natural empleando como agente tratante alcanolaminas.

El modelo obtenido, será posteriormente considerado junto con otros modelos, además del resto de los equipos que conforman una planta de endulzamiento para ser incorporado en el software ROMEo y así conformar el sistema de optimización de la planta de endulzamiento.

La operación de una planta de gas para alcanzar las especificaciones de gas dulce se vuelve compleja por un número de factores:

- La planta de endulzamiento se encuentra al final de un sistema de entrega que recolecta el gas a partir de uno o más campos. Los campos generalmente producen gases de diferentes calidades. El gas húmedo de yacimientos esta sujeto a importantes perturbaciones tanto en composición como en niveles de contaminación, así como a los índices de flujo debido a las interrupciones en la plataforma en la cual la terminal no tienen ningún control;
- El operador tiene diversas variables del proceso que pueden ser manipuladas para alcanzar resultados satisfactorios. Es común que diferentes cambios funcionen en el proceso de manera contrastante, sin embargo, las mismas metas de producción se alcanzan; y
- El proceso de operación puede ser multi-alimentaciones, y el operador debe mezclar el gas de las alimentaciones individuales para que los objetivos de calidad requeridos sean cumplidos.

Estos son algunos de los factores que hacen a las plantas de endulzamiento de gas natural candidatos para la aplicación de las técnicas de optimización en tiempo real. Hay dos elementos centrales en los sistemas OTR (Optimización en tiempo real): los modelos matemáticos en tiempo real para la unidad de proceso y el algoritmo de optimización no lineal. El modelo calcula las variables de operación de la unidad en el proceso de tratamiento de gas y el algoritmo de optimización predice, para las condiciones actuales del proceso, la combinación óptima de las variables de control que satisfagan objetivos operacionales y económicos.

Para el modelado de la columna de absorción con reacción química se emplea un modelo de no equilibrio ya que predice de manera más precisa el comportamiento real del proceso.

Para este trabajo, en el capítulo 2 se presenta algunos de los antecedentes más notables acerca del modelado de sistemas de H_2S - CO_2 . Alcanolaminas-Agua y así como su aportación más importante, posteriormente en el capítulo 3 se

presenta una serie de apartados que presentan el marco teórico en el que se sustenta el planteamiento del modelo de no equilibrio, así como los temas del equilibrio químico y la transferencia de masa y energía. En el capítulo 4 se desarrolla el modelo en etapa de no equilibrio para la columna de absorción de gas natural, donde además se presenta el método de solución del mismo. Las ecuaciones para el cálculo de las propiedades físicas y químicas del sistema son presentadas en el capítulo 5, donde además se muestra las reacciones de equilibrio que se presentan en el seno de la fase líquida. Posteriormente en el capítulo 6, se presentan los resultados obtenidos con el modelo presentado y programado en lenguaje MATLAB. Los resultados fueron obtenidos para las aminas MEA, DEA y MDEA, todos para diferentes tipos de columnas.

CAPÍTULO 2

*Investigar es ver lo que todo el mundo ha visto,
y pensar lo que nadie más ha pensado.*

Albert Szent-Györgi (1893-1986)

2.1. OBJETIVO

Desarrollar un modelo cinético termodinámico, en lenguaje MATLAB, de una columna de absorción de gas natural mediante alcanolaminas, para ser implementado posteriormente en una optimización en tiempo real.

2.2. ANTECEDENTES

El modelado del sistema gas ácido- alcanolaminas puede realizarse mediante los modelos de equilibrio y los modelos basados en la transferencia de masa con reacción química. En este trabajo se emplea el modelo de transferencia de masa, utilizando como herramienta el modelo de equilibrio químico para su resolución, ya que permite modelar el proceso de manera más precisa al emplear más parámetros para cuantificar las no idealidades.

El modelo del equilibrio químico es una técnica empleada para conocer las composiciones al equilibrio de los compuestos ácidos en soluciones. El modelo esta basado en el equilibrio de las reacciones químicas en la fase líquida, las ecuaciones de conservación de masa de las especies reactivas (CO_2 , H_2S , H_2O y alcanolaminas) y el balance de electro neutralidad.

Diversas investigaciones se han llevado a cabo para predecir el equilibrio químico del sistema H_2S - CO_2 - Alcanolamina – H_2O . Danckwerts y McNeil (1976) propusieron un sistema de CO_2 y disoluciones acuosas de alcanolaminas. El modelo emplea constantes de pseudo-equilibrio que consideran el efecto de la fuerza iónica, la ley de Henry y un balance de moles y cargas. Los resultados presentados en la resolución del modelo presentan desviaciones importantes con respecto a los datos experimentales presentados por Kent y Eisenberg (1976).

Kent y Eisenberg(1976) propusieron un modelo modificado al de Danckwerts y McNeil, formado por un sistema de reacciones más extenso y con ecuaciones que relacionan la ley de Henry para el CO_2 y H_2S . El modelo predice un

comportamiento razonablemente aceptable con respecto a los datos experimentales.

Desmukh y Mather (1981) desarrollaron un modelo termodinámico para predecir la solubilidad de los gases ácidos (CO_2 y H_2S) en soluciones acuosas de alcanolaminas. El modelo emplea la ecuación de estado de Peng Robinson para el cálculo del coeficiente de fugacidad y la ecuación de Debye- Huckel extendida para el cálculo de coeficientes de actividad. Las presiones parciales calculadas de los gases ácidos en disoluciones de MEA son razonablemente buenas con respecto a datos experimentales.

Austgen y Rochelle (1989) propusieron un modelo fisicoquímico para representar la solubilidad de los gases ácidos (H_2S y CO_2) en disoluciones de alcanolaminas (MEA y DEA), además el modelo fue extendido a mezclas de MDEA con MEA y DEA. El modelo se basa en el equilibrio químico de la fase líquida y el equilibrio de fases vapor- líquido. Para el cálculo de los coeficientes de actividad emplean la ecuación de NRTL- Electrolitos que considera las interacciones binarias de corto alcance entre todas las especies así como las interacciones de largo alcance entre las especies iónicas. El coeficiente de fugacidad es calculado mediante la ecuación de estado de Redlich- Kwong- Soave. Los parámetros de interacción binaria del modelo fueron ajustados con datos de sistemas binarios y terciarios reportados en la literatura. Los resultados del modelo representan bien el comportamiento del sistema, especialmente de bajas a moderadas cargas de gas ácido, según reportan sus autores.

Posey y Rochelle (1997) desarrollaron un modelo termodinámico para el sistema DEA- CO_2 - H_2S -Agua y mezclas con MDEA. En su modelo emplean la teoría de electrolitos-NRTL para representar los coeficientes de actividad, además del modelo de energía libre de Gibbs en exceso con interacciones de largo alcance de la teoría de Debye- Huckel, y las interacciones locales del modelo NRTL y un término de corrección para los efectos del mezclado de disolventes en los coeficientes de actividad iónica. El modelo, según sus autores, predice de manera razonable las presiones parciales de los gases ácidos para cargas moderadas a bajas, sin embargo el cálculo de las concentraciones de gases ácidos moleculares han de ser cuestionadas.

En el estudio de los sistemas CO_2 - H_2S - Alcanolaminas- H_2O mediante modelos de transferencia de masa diversos autores han predestinado su comportamiento.

Debido que la reacción entre el H_2S y las disoluciones acuosas de alcanolaminas involucran únicamente la transferencia de un protón, la reacción reversible se

considera que es infinitamente rápida, por lo que la velocidad de absorción es controlada totalmente por la transferencia de masa.

Las reacciones entre el CO₂ y las disoluciones de alcanolaminas se desarrollan a velocidad finita, diferente con varias aminas. Desde un punto de vista cinético, la selectividad del H₂S únicamente depende de la rapidez de reacción del CO₂.

Xu y Cheng-Fang (1992) realizaron un estudio de la absorción de CO₂ en soluciones de MDEA activada con piperazina. En su estudio, concluyen que la reacción entre el CO₂ con piperazina en paralelo con la reacción reversible entre el CO₂ y MDEA son de pseudo primer orden; donde la piperazina actúa como catalizador, ya que la reacción entre el CO₂ y MDEA es muy lenta. La expresión obtenida para el cálculo de la velocidad de absorción se ajusta satisfactoriamente a los datos experimentales.

Xu Zhang y Cheng- Fang (2002) desarrollaron un modelo cinético de absorción de CO₂ en soluciones de MDEA mezclada con DEA. En el modelo se supone que ocurre una rápida pseudo reacción reversible de primer orden entre el CO₂ y la DEA libre. La velocidad de absorción CO₂ fue expresado como:

$$N_{CO_2} = k(p_{CO_2} - pe_{CO_2}) = H_{CO_2} \sqrt{D_{CO_2} (k_{MDEA} C_{MDEA} + k_{DEA} C_{DEA})} * (p_{CO_2} - pe_{CO_2})$$

Donde k es el coeficiente de transferencia de masa y pe es la presión de equilibrio. Según los autores, se obtiene resultados satisfactorios con respecto a los datos reportados en la literatura en absorción de CO₂ en disoluciones acuósas de DEA.

Pacheco y Rochelle (1998) desarrollaron un modelo de absorción reactiva de H₂S y CO₂ en disoluciones de MDEA que ocurre en fase líquida. En este trabajo, el modulo de destilación RATEFRAC de Aspen Plus fue usado para modelar el proceso de transferencia de masa y calor involucrado en la absorción reactiva del CO₂ y H₂S en disoluciones de MDEA. Las teorías de Maxwell- Stefan y factor de mejoramiento por reacción química fueron utilizados.

Versteeg y Kuipers (1989) usaron una técnica numérica mejorada para desarrollar un modelo de absorción en el cual es posible calcular rápidamente las velocidades de absorción de fenómenos de transferencia de masa acompañadas por reacciones químicas reversibles complejas. Este modelo puede ser aplicado para el cálculo de la velocidad de transferencia de masa y factores de mejoramiento del sistema de H₂S y CO₂ en varias disoluciones de alcanolaminas. Con este método, es posible demostrar el efecto de la reversibilidad de las reacciones químicas en la rapidez de absorción.

Chakravarty, T. (1985), desarrolló un modelo termodinámico riguroso para calcular la solubilidad de los gases ácidos en mezclas de aminas, basado en el uso de la expresión de Debye Huckel para calcular coeficientes de actividad; el modelo es muy similar al desarrollado por Desmukh y Mather (Chem. Eng. Sci., 36, 355, 1981) para soluciones de amina y donde se incluye ajuste de parámetros binarios a datos experimentales. El modelo presenta una resolución mediante la implementación de una iteración de Newton Raphson multi-dimensional.

CAPÍTULO 3

*Algo he aprendido en mi larga vida:
que toda nuestra ciencia, contrastada con la realidad,
es primitiva y pueril; y, sin embargo,
es lo más valioso que tenemos.*

Albert Einstein (1879-1955)

3. GENERALIDADES

3.1. SISTEMAS DE DESACIDIFICACIÓN DE GAS NATURAL

El gas natural y procesado normalmente contiene impurezas tales como CO_2 , H_2S y COS además de otros componentes en menor cantidad como CO, HCN, CS_2 , etc.

Debido a la toxicidad y su virtud de corroer del sulfuro de hidrógeno y su capacidad para envenenar los catalizadores, los requerimientos de remoción de H_2S son frecuentemente severos, además, porque los productos de combustión del H_2S , dióxido y trióxido de azufre, son contaminantes de la atmósfera, por lo que la máxima concentración de H_2S permitida por la especificación americana para el gas natural entubado es de 4 ppm en volumen. En algunas ocasiones el CO_2 debe ser removido, por ejemplo cuando el gas será licuado o tratado en un proceso químico o para reducir la cantidad de CO_2 actuando como un diluyente en el gas tratado, por lo que su concentración en el gas natural dulce no debe pasar de 1%, sin embargo, en la producción de amoníaco, donde el CO_2 es un veneno para el catalizador del convertidor, se exige una concentración máxima de 10 ppm. La GPSA (Gas Processors Suppliers Association) define la calidad de gas para ser transportado como aquel que contiene $\leq 4\text{ppm}$ de H_2S ; $<3\%$ de CO_2 y 96.11 a 112.13 Kg. de agua/MMmcn.

3.2. TECNOLOGÍAS EXISTENTES

Existe en la actualidad una gran variedad de procesos utilizados en el endulzamiento del gas natural o sintético. Los procesos disponibles se pueden clasificar dentro de las siguientes siete categorías:

- Procesos con disolventes químicos;
- Procesos con disolventes físicos;
- Procesos con disolventes híbridos o mixtos;

- Procesos de conversión directa (solamente remoción del H_2S);
- Procesos de lecho sólido o seco, membranas y otros;
- Membranas y otros procesos de endulzamiento; y
- Procesos criogénicos.

3.2.1. Procesos con disolventes químicos

En los procesos con disolventes químicos los componentes ácidos del gas natural reaccionan químicamente con un componente activo, para formar compuestos inestables en un disolvente que circula dentro de la planta. La disolución rica, inestable, se puede separar en sus integrantes originales mediante la aplicación de calor y/o por reducción de la presión de operación, para liberar los gases ácidos y regenerar el disolvente. Una vez regenerada, la disolución se envía nuevamente a la unidad de absorción.

El componente activo en el componente puede ser uno de los siguientes tipos: una alcanolamina o una disolución básica (disolución alcalina con sales), con o sin aditivos. En principio, las aminas muestran mayor afinidad con el dióxido de carbono y producen una cantidad apreciable de calor de reacción (calor exotérmico).

La afinidad hacia el CO_2 se reduce con aminas secundarias o terciarias. En la práctica, esto significa que, por lo menos, parte de la disolución en el proceso de regeneración puede ser afectada por la reducción de presión en la planta, con la correspondiente disminución de suministro de calor.

Las disoluciones de carbonato de potasio generalmente incluyen activadores para aumentar la cinética de reacción, pero esos disolventes son difíciles de generar con un simple descenso de presión.

Las principales desventajas de estos procesos son: la demanda de energía, la naturaleza corrosiva de las disoluciones y la limitada carga de gas ácido en la disolución, debido a la estequiometría de las reacciones. La Tabla 3.1 enumera los principales procesos comerciales que trabajan con disolventes químicos.

Alcanolamina	Descripción	Concentración (% Peso)
MEA	2.5N Monoetanolamina en agua	15 %
MEA (Amina protegida)	5N Monoetanolamina en agua	30 %
MEA (Amina protegida TS)	5N Monoetanolamina en agua con inhibidores	30 %
DGA	6N Diglicol amina en agua con inhibidores	63% (23-70 %)
DEA	2.5N Dietanol amina en agua	26% (15-26 %)
DEA Snea	3N Dietanolamina en agua	32% (25-35%)
DEA(Amina protegida)	5N Dietanol amina en agua con inhibidores	52%
DEA (Amina protegida TS)	5N Dietanol amina en agua con inhibidores	52%
DIPA	4N Diisopropanolamina en agua	54% (30-54%)
MDEA	4N Metildietanolamina en agua	54% (30-54%)
MDEA Activada, SNEA-P-MDEA con activador	4N Metildietanolamina en agua	48%
Ucarsol	2N Metildietanolamina en agua	24%
TEA	Trietanolamina en agua	-----

Sales de Carbonato de Potasio

Carbonato Potásico Caliente.... (HOT-POT)

Benfield..... Carbonato Potásico, aditivos e inhibidores

Benfield- Hipure Carbonato Potásico (20-35%) seguido de un proceso de aminas

Catacard Carbonato potasio con catalizador inorgánico (boratos de aminas) e inhibidores de corrosión.

Sales Básicas

Giammarco VetrocokeCarbonato potásico caliente con trióxido de Arsénico (Arsenita).

Alkazid-M Sal de potasio y ácido metilaminopropiónico.

Alkaside-DIK Sales de potasio, dimetilaminoacético.

Flexsord Carbonato potásico caliente y aminas impedidas

Tabla 3.1. Disolventes químicos utilizados en el endulzamiento de gas natural.

Los factores más importantes que se toman en cuenta en la selección de un proceso son:

- Regulaciones de contaminantes en el ambiente, referidas a H_2S , CO_2 , COS, RSH, etc.
- Tipo y concentración de las impurezas en el gas ácido;
- Especificaciones del gas residual (gas dulce);
- Temperatura y presión del gas ácido y del endulzado;
- Volumen del gas que va a ser procesado;
- Corrosión;
- Fracción molar de los hidrocarburos en el gas;
- Requerimientos de selectividad;
- Costos de operación y capital;
- Regalías; y
- Especificaciones de los productos líquidos.

3.2.2. Disoluciones Acuosas de Alcanolaminas

Las disoluciones acuosas de alcanolaminas son los solventes más empleados para la absorción de H_2S y CO_2 . Las alcanolaminas son caracterizadas por la presencia de un grupo hidroxil, $-OH$ y el grupo amino, $-NH_2$. El grupo hidroxil reduce la presión de vapor de la amina e incrementa su solubilidad en agua, mientras que el grupo amino da la reactividad necesaria con los gases ácidos.

Las aminas que son comúnmente usadas en el acondicionamiento de gas son MEA (Monoetanol amina), DEA (Dietanol amina), DIPA (Diisopropanol amina) y MDEA (metil dietanol amina). Cada amina tiene sus propias ventajas y desventajas en términos de su química con los gases ácidos. Por ejemplo, MEA, una amina primaria es la mejor elección para la absorción debido a que presenta una absorción muy alta. Sin embargo, se debe de pagar por la ventaja de absorción en el regenerador, ya que la MEA se enlaza fuertemente con los gases ácidos por lo que se requiere más energía para regenerarla.

Una amina terciaria como MDEA es una buena elección para la absorción de H_2S en gas natural, pero el costo de la amina es más alto, además de que no retira grandes cantidades de CO_2 .

La MEA y DEA reaccionan rápidamente con el H_2S y el CO_2 . Estas alcanolaminas, al igual que otras alcanolaminas primarias y secundarias reaccionan directamente con el CO_2 para formar el carbamato de la alcanolamina correspondiente. Estos disolventes son utilizados en aplicaciones donde se necesita eliminar la mayor parte de H_2S y CO_2 . Recientes investigaciones (Chakravarty et al., 1985, Katti y Wolcott, 1987) sugieren una pequeña cantidad de alguna alcanolamina primaria o secundaria como la MEA o

DEA mezclada con MDEA para incrementar substancialmente la capacidad de la mezcla para absorber el CO_2 sin incrementar demasiado los requerimientos de energía en el regenerador.

3.3. SELECTIVIDAD

La absorción selectiva del H_2S de una mezcla gaseosa de $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{S}$ es frecuentemente necesaria para dar una corriente concentrada de H_2S para ser procesada en una planta de tratamiento de azufre.

El H_2S reacciona instantáneamente con aminas y por lo tanto la rapidez de absorción es muy alta y controlada por la fase gaseosa. La rapidez de absorción de CO_2 depende en gran medida de la velocidad de reacción entre el CO_2 disuelto y la amina libre. En consecuencia, la absorción del CO_2 es relativamente baja y controlada en mayor parte por la fase líquida. El tiempo de contacto tiene un papel crucial para determinar la efectividad del proceso de remoción selectiva.

La variación del tiempo de contacto tiene como consecuencia la calidad del gas tratado. La variación del tiempo de contacto se alcanza variando el número de platos. Entonces, para tiempos de contacto más cortos y por lo tanto columnas pequeñas han de ser usadas para maximizar la absorción selectiva de H_2S sobre CO_2 .

3.4. ELECCIÓN DEL DISOLVENTE

La selección de un disolvente depende de los requerimientos de pureza del gas tratado, la presencia de contaminantes en la alimentación y la temperatura de operación y la presión en la columna.

La MEA y DEA reaccionan directamente con el CO_2 para formar carbamatos, contrariamente a la reacción con MDEA donde la ausencia del átomo de hidrógeno en el grupo amino inhibe la reacción directamente con el CO_2 . Los carbamatos formados con MEA y DEA son relativamente estables. La reactividad de las aminas con el CO_2 se puede representar como:



Cuando el CO_2 y H_2S son absorbidos simultáneamente, la presencia de un gas disminuye la absorción del otro debido a la reducción de la concentración de amina libre. El orden finito de la reacción entre la alcanolamina y el CO_2 los

hace termodinámicamente selectivos hacia el CO_2 , mientras que la reacción instantánea con H_2S los hace cinéticamente selectiva para H_2S . El orden de la selectividad cinética para H_2S sobre el CO_2 puede ser expresada como:



Por lo tanto, las aminas como MDEA son usadas ampliamente para la remoción selectiva de H_2S y las aminas primarias y secundarias son usadas para co-absorber tanto CO_2 como H_2S .

3.5. DISOLVENTES EMPLEADOS EN EL ENDULZAMIENTO

Actualmente existen alrededor de 80 procesos patentados para el endulzamiento de gas natural, donde cada uno de los cuales usa un tipo diferente de disolvente. Los disolventes estudiados en este trabajo se limitan a las alcanolaminas MEA, DEA y MDEA, que son las de mayor uso en la industria.

3.5.1. MEA (Monoetanolamina)

La MEA es una amina primaria, siendo la base más fuerte de las diferentes aminas, y ha tenido un uso difundido especialmente en concentraciones bajas de gas ácido. No es recomendable cuando están presentes el COS y CS_2 . Por su bajo peso molecular tiene la capacidad de transporte para gases ácidos, lo que se traduce en un menor flujo de amina para remover una determina cantidad de gas ácido. Sin embargo, la MEA se enlaza fuertemente con los gases ácidos, especialmente CO_2 , por lo que se requiere mayor cantidad para separarlos en la columna de regeneración además de ser la más corrosiva.

3.5.2. DEA (Dietanolamina)

La DEA es una amina secundaria, mucho menos corrosiva que la MEA. Reacciona muy lentamente con el COS y el CS_2 . La DEA se degrada de igual forma que la MEA, no obstante, los productos de degradación tienden a hervir a la misma temperatura, por lo que es muy difícil de separarlos.

En años recientes, las plantas de DEA han sido construidas para operar con concentraciones de disolución entre 30 a 35 % en peso. Por muchos años, por factores de corrosión, se empleaba un máximo de 18% para MEA, y 25 %p/p de DEA, no obstante, se ha determinado en los últimos años que la DEA no es corrosiva a niveles inferiores de 35%.

3.5.3. MDEA (Metildietanolamina)

La MDEA es una amina terciaria, que ofrece gran selectividad hacia el H_2S en presencia de CO_2 . Cuando la composición de alimentación del gas amargo presenta una alta relación de CO_2/H_2S , se puede emplear MDEA para mejorar la calidad de la corriente de gases de cola que van hacia la Planta Claus, con el fin de recuperar el azufre. La reacción de la MDEA con el CO_2 es lenta comparada con el H_2S , además de tener un enlace débil el producto de la reacción, por lo que se requiere menor cantidad de energía para su separación.

La MDEA se usa en concentraciones del 30 – 50% en peso de amina.

3.5.4. Mezclas de Aminas

En años recientes, la mezcla de aminas ha demostrado ser una ventaja sobre el empleo de soluciones con un solo tipo de amina. Una de sus ventajas es que la mezcla puede ser formulada para dar exactamente la separación deseada a un costo mínimo. El desempeño de la mezcla de aminas, al contrario de las disoluciones de solo una amina, depende no solo de cómo se comporte termodinámicamente, sino también de la cinética de las reacciones de los gases ácidos con las aminas.

3.6. TRANSFERENCIA DE MASA Y ENERGÍA

El fenómeno de transferencia de masa en un sistema gas –líquido puede definirse como el movimiento total de un componente de una mezcla de un punto a otro, donde el componente existe a diferentes concentraciones; dentro de las características más importantes se encuentran:

- La transferencia de masa por difusión molecular ordinaria ocurre debido a la diferencia o gradiente de concentraciones, es decir, la especie se difunde en la dirección de menor concentración;
- La velocidad de transferencia de masa es proporcional al área normal de la dirección de transferencia de masa y no del volumen de la mezcla. Por lo que la velocidad puede ser expresada como un flux; y
- La transferencia de masa se detiene cuando la concentración es uniforme.

Un aspecto muy relevante en la transferencia de masa es que la resistencia esta confinada a una estrecha región adyacente a la interfase. El término de resistencia se refiere a la relación del gradiente (fuerza motora) con respecto al flux de masa.

Generalmente, los modelos basados en la rapidez de transferencia de masa usados para los cálculos en columnas están fundamentados en cinco parámetros clave:

- Balances de masa y energía alrededor de fases individuales en un plato;
- Fases de equilibrio mediante termodinámica convencional;
- Equilibrio a lo largo de la interfase;
- Efecto de la cinética química en la rapidez de transferencia de masa, particularmente en fase líquida; y
- Modelos de transferencia de masa y calor para transporte a través de las interfaces.

Los modelos de no equilibrio requieren el cálculo del flux de masa N_j , el cual se define como:

$$N_j = J_j + x_j \sum_{i=1}^n N_i \quad (3.1)$$

Donde J_j es el flux difusivo, x_i es la fracción mol del componente i y N_i es el flux de masa para el componente i .

Existen diversas maneras de estimar el flux difusivo, entre las cuales están la Ley de Fick, las ecuaciones de Maxwell- Stefan o por medio de los coeficientes de transferencia de masa. La ley de Fick y los coeficientes de transferencia de masa están basados en observaciones experimentales, mientras que las ecuaciones de Maxwell- Stefan se desarrollaron considerando las contribuciones mecánicas de Maxwell y la contribución cinética de Stefan. En este trabajo se emplean los coeficientes de transferencia de masa para estimar el flux de masa por convección.

3.6.1. Ley de Fick

La expresión básica que representa la transferencia de masa por difusión molecular es una mezcla binaria es la ley de Fick, la cual queda expresada como:

$$J_A^* = -cD_{Ab} \nabla x_A \quad (3.2)$$

Donde J_A^* = flux molar del componente A referido a los ejes moviéndose a una velocidad molar promedio.

Donde:

- D_{AB} = Difusividad de A a través de B
- x_A = fracción molar de A.
- c = densidad molar de la mezcla.

3.6.2. Ecuaciones de Maxwell- Stefan

Para el cálculo de la difusión J_i , además de la Ley de Fick se puede emplear las ecuaciones de Maxwell- Stefan.

Las ecuaciones de Maxwell-Stefan establecen que como resultado del movimiento de las moléculas del fluido en el proceso de difusión, las moléculas chocan entre sí, lo que provoca una resistencia por fricción.

Considérese un volumen de control donde se aplica un balance de cantidad de movimiento, donde la suma de las fuerzas que actúan sobre el sistema es proporcional a la rapidez de cambio de momentum en el sistema.

$$\Sigma \text{ Fuerzas actuando en el sistema} \propto \text{Rapidez de cambio del momentum del Sistema} \quad (3.3)$$

A través del volumen de control, el momentum puede entrar o salir como producto del movimiento de las moléculas a través de las paredes, y dentro del volumen de control las moléculas de la especie i pueden ganar o perder momentum debido al choque con otras moléculas de otras especies.

Si el volumen de control se mueve a la velocidad molar promedio u , entonces existe un equilibrio entre las moléculas que entran y las que salen, como resultado no hay cambio neto en el momentum.

Sistemas Binarios

La rapidez del cambio de momentum del sistema se calcula mediante la estimación del número de choques entre las moléculas 1 y 2, que depende proporcionalmente de la cantidad de moléculas presentes de cada especie, por lo que mientras más moléculas estén presentes, mayor será el número de choques.

Número de choques entre 1 y 2 $\propto x_1 x_2$
 Por unidad de volumen por
 Unidad de tiempo

La fuerza neta por unidad de volumen ejercida por las moléculas de la especie 1 queda representada por $-\nabla p_1$

Sustituyendo en la ec. (3-3) y quitando la constante de proporcionalidad mediante la multiplicación de una constante resulta

$$-\nabla p_1 = -f_{12}(x_1 x_2 (u_1 - u_2))$$

Por lo que:

$$d_1 = \left(\frac{1}{P}\right) \nabla p_1 = -\frac{x_1 x_2 (u_1 - u_2)}{D_{MS12}} \quad (3.4)$$

Donde x_1 y x_2 es la fracción mol de las especies 1 y 2 en el sistema respectivamente, $D_{MS12} = P/f_{12}$ es el coeficiente de difusividad de Maxwell-Stefan y d_1 es el gradiente de difusión de la especie 1 en un gas ideal a temperatura y presión constantes, para la especie 2 se tiene que

$$d_2 = \left(\frac{1}{P}\right) \nabla p_2 = -\frac{x_1 x_2 (u_2 - u_1)}{D_{MS21}} \quad (3.5)$$

3.6.3. Modelos de Transferencia de Masa

El planteamiento de los modelos de transferencia de masa implica establecer una serie de suposiciones que describan lo mejor posible el proceso de transferencia de masa. Para esto, se han de establecer ecuaciones, términos y condiciones de frontera para resolverlo. A continuación, se describen algunos de los modelos de transferencia más empleados.

Modelo de Película

Este modelo considera el flujo sobre la interfase, donde la velocidad local se aproxima a cero en la superficie. Además, en este límite el único flujo es el normal a la superficie y es el que corresponde al flux de transferencia de masa. El fluido está en contacto inmediato con una superficie que se considera estancada. El modelo se basa en el hecho de que la resistencia a la transferencia de masa y calor se lleva a cabo en una película estancada, el transporte será por difusión molecular. La resistencia a la transferencia estará en función proporcional al espesor de la capa a través de la cual ocurre la difusión molecular.

El espesor de la película se encuentra entre 0.01 a 0.1 mm cuando se considera fase líquida y de 0.1 a 1 mm cuando se considera fase vapor.

Las ecuaciones que describen el proceso de transferencia de masa mediante el modelo de película son:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot N_i = 0 \qquad \frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot N_i = 0 \qquad (3.6)$$

Cuando se considera el estado estacionario, las ecuaciones anteriores se transforman en

$$\frac{\partial}{\partial r} N_i = 0 \qquad \frac{\partial}{\partial r} N_i = 0 \qquad (3.7)$$

Donde r es la dirección en la que se lleva a cabo el proceso de transferencia.

Con las condiciones de frontera

$$\begin{aligned} r = r_0 \quad x_i &= x_0 \\ r = r_b \quad x_i &= x_{ib} \end{aligned} \qquad (3.8)$$

Este modelo no es muy realista. No obstante, el modelo de película incorpora una característica esencial al sistema real, esto es, que el gas debe entrar al líquido por disolución y difusión molecular antes de que pueda ser transportado por convección. Las predicciones basadas en este modelo son generalmente similares a aquellas basadas en modelos más sofisticados e incluso en ocasiones idénticas. Por su simplicidad, es frecuentemente preferible sobre el modelo de película por motivos de resolución.

Modelo de Penetración

El modelo de película no considera la acumulación de las especies difundidas en la película; el flujo local a través de una pequeña área es constante. En 1935 Higbie aseguró que la mayoría de los equipos industriales que operan en contacto gas-líquido están sometidos a repetidos y breves contactos entre dos fases y que los tiempos de contacto son demasiado cortos para alcanzar el estado estacionario. Como una burbuja de gas se eleva a través del líquido, el líquido en contacto inmediato con el gas es reemplazado en un tiempo igual al requerido por la burbuja para subir un diámetro de burbuja. El modelo considera que debido a la turbulencia que existe en el seno del fluido, existen un grupo de elementos del fluido o eddies que se acercan a la interfase y permanecen en ella por un tiempo t .

Si se considera un proceso unidimensional, donde z representa la dirección del proceso de difusión, la ecuación que describe el proceso es:

$$c_t \frac{\partial x_i}{\partial t} + \frac{\partial N_i}{\partial z} = 0 \quad (3.9)$$

Si $N_i = J_i + x_i N_t$, la ec. (3.9) se transforma en:

$$c_t \frac{\partial x_i}{\partial t} + N_t \frac{\partial x_i}{\partial z} = \frac{\partial J_i}{\partial z} \quad (3.10)$$

Donde N_t es el flux molar total y J_i se puede estimar mediante la Ley de Fick, las ecuaciones de Maxwell- Stefan o por medio de coeficientes de transferencia de masa.

Para su resolución, se consideran las siguientes condiciones de frontera:

- 1) Durante el proceso de difusión, la composición de la interfase es constante (x_{i0})

$$z = 0 \quad t > 0 \quad x_i = x_{i0}$$

- 2) Antes del inicio del proceso de difusión, la composición es homogénea, y es igual a la composición del seno del fluido x_{i0} .

$$z \geq 0 \quad t > 0 \quad x_i = x_{i0}$$

- 3) Si el tiempo de residencia es muy corto, se puede considerar que el componente que se está difundiendo no ha llegado al seno del fluido y por lo tanto no ha cambiado su concentración, por lo que:

$$z \rightarrow \infty \quad t > 0 \quad x_i = x_{i0}$$

Existen dos modelos de penetración; Higbie (1935) y Danckwerts (1945), la diferencia entre ambos radica en el tiempo que se considera que los eddies permanecen en la interfase.

3.6.4. Transferencia de Energía

La transferencia de energía puede llevarse a cabo por medio de convección y conducción. Si se considera el equilibrio mecánico en el sistema, el balance de energía se puede establecer como:

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{i=1}^n c_i H_i = -\nabla \cdot \left\{ q + \sum_{i=1}^n H_i N_i \right\} \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \{c_i C_p T\} = -\nabla \cdot q - \nabla \cdot \{c_i C_p T u\} - \sum_{i=1}^n J_i \cdot \nabla H_i \quad (3.12)$$

Donde q es el flux de calor conductivo.

En la interfase tiene que haber continuidad, lo que se representa mediante:

$$E^x = E^y \quad (3.13)$$

Donde E^x y E^y son los flux de energía de las fases adyacentes a la interfase. La ecuación anterior establece que la componente normal de los flux de energía debe ser continúa a través de la interfase.

El flux de energía "E" en cualquiera de las fases se puede expresar mediante:

$$E = q + \sum_{i=1}^n H_i N_i \quad (3.14)$$

3.6.5. Transferencia Interfacial de Masa y Energía

En la interfase entre el líquido y el vapor se tiene que cumplir la continuidad de los flux molares por componente y la de los flux molares totales, lo que se representa como:

$$N_i^L = N_i = N_i^V \quad (3.15)$$

$$N_i^L = J_i^L + x_i N_t^L = N_i = J_i^V + y_i N_t^V = N_i^V \quad (3.16)$$

$$N_t^L = N_t = N_t^V \quad (3.17)$$

Donde la transferencia ocurre de la fase vapor "V" a la fase líquida "L". En la interfase además debe existir la continuidad del flux de energía, lo que se representa por la ecuación:

$$E^V = E = E^L \quad (3.18)$$

Donde E^V y E^L son las componentes normales del flux de energía en la interfase, usando la ec. (3.14), la ec. (3.18) se transforma en:

$$q^V + \sum_{i=1}^n N_i^V H_i^V = q^L + \sum_{i=1}^n N_i^L H_i^L \quad (3.19)$$

Donde los flux de calor están dados por

$$q^V = h_V (T^V - T^I) \quad (3.20)$$

$$q^L = h_L (T^I - T^L) \quad (3.21)$$

donde h_V y h_L representan los coeficientes de transferencia de calor en fase gas y líquido respectivamente y T^I corresponde a la temperatura de la interfase.

3.6.6. Coeficientes de Transferencia de Masa

Un método alternativo para el calculo del flux difusivo sin emplear la Ley de Fick o las expresiones de Maxwell- Stefan es usando los coeficientes de transferencia de masa.

Considérese un sistema constituido por dos fases, líquido (x) y vapor (y), como se muestra en la figura 3.1. Las composiciones del componente i en el seno del fluido se denotan como y_i y x_i y las composiciones en la interfase como y_i^* y x_i^* . La interfase se considera como una delgada superficie que no ofrece resistencia a la transferencia de masa y donde se establece un equilibrio entre la fase líquido x y la fase vapor y.

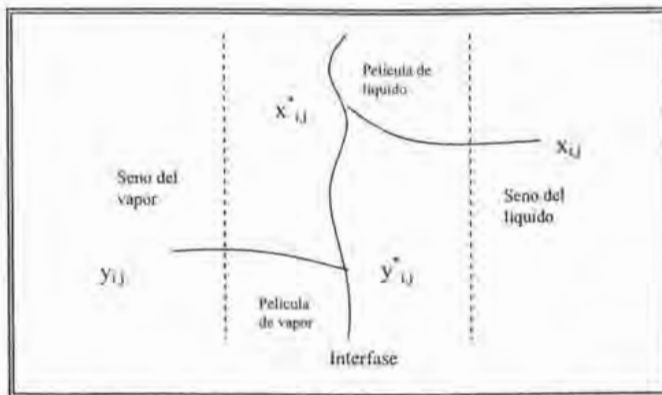


Fig.3.1. Perfil de concentración típica en la región interfacial.

El coeficiente de transferencia de masa k para la fase líquida de un sistema binario se define como:

$$k_h = \lim_{N_i \rightarrow 0} \frac{N_{ib} - x_{ib} N_L}{c_L (x_{ib} - x_{iL})} = \frac{J_{ib}}{c_L \Delta x_i} \quad (3.22)$$

Donde el subíndice b indica condiciones en el seno del fluido, Δx_i es la diferencia entre la fracción mol en el seno del fluido y la fracción mol en la interfase. El término k_b es el coeficiente de transferencia de masa para la fase x en el seno del fluido. De la ecuación (3.22) se precede que $J_i = c_i x_i (u_i - u)$ y la ecuación (3.22) queda como

$$k_b = \frac{c_i x_i (u_i - u)}{c_i \Delta x_i} = \frac{(u_i - u)}{\frac{\Delta x_i}{x_i}} \quad (3.23)$$

Donde u_i representa la velocidad de difusión de la especie i y u es la velocidad molar de referencia promedio y k_b representa la rapidez máxima (relativa a la velocidad de la mezcla) a la que un componente puede ser transferido de una fase a la otra.

En un proceso de transferencia de masa los perfiles de composición y de rapidez son alterados por la difusión de los componentes de la mezcla a través de la interfase. En condiciones reales el coeficiente de transferencia de masa es:

$$k_b^* = \frac{c_i x_i (u_i - u)}{c_i \Delta x_i} = \frac{(u_i - u)}{\Delta x_i / x_i} \quad (3.25)$$

En donde el término k_b^* considera que el flux no es muy pequeño, y que los perfiles de composición y rapidez son alterados.

3.6.7. Correlaciones para Coeficientes de Transferencia de Masa

Los valores de los coeficientes de transferencia de masa se pueden obtener mediante experimentación, sin embargo, tales coeficientes solo pueden ser utilizados por sistemas semejantes a los analizados. Otra alternativa es mediante correlaciones adimensionales.

Algunas correlaciones empleadas para el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa son:

- Número de Sherwood = $Sh = \frac{kd}{D}$
- Número de Stanton = $St = \frac{k}{u}$
- Número de Schmidt = $Sc = \frac{\nu}{D}$

$$o \text{ Factor } j \text{ de Chilton- Colburn} = j_D = St Sc^{2/3}$$

Donde d representa la longitud característica del equipo de transferencia de masa, u es la velocidad media de flujo, ν es la viscosidad cinemática, k es el coeficiente de conductividad térmica y D es el coeficiente de difusión.

Muchos de los procesos que implican la transferencia de masa emplean equipos donde los gases y los líquidos se encuentran agitados, por lo que el gas disuelto es transportado de la superficie al interior del líquido por convección.

3.7. TRANSFERENCIA DE MASA EN SISTEMAS GAS-LÍQUIDO CON REACCIÓN QUÍMICA

La transferencia de masa de un gas a un líquido acompañada por reacción química en la fase líquida puede ser descrita por los siguientes pasos (figura 3.2):

1. Difusión de uno o más reactivos gaseosos del seno de la fase gas a la interfase gas- líquido seguida por absorción (disolución) dentro del líquido;
2. Difusión del reactivo en la fase líquida del seno a la interfase y contra difusión del gas disuelto pero sin reaccionar al seno de la fase líquida;
3. Reacción entre el gas disuelto y el reactivo líquido en la fase líquida; y
4. Difusión del producto de la reacción dentro del seno de la fase líquida.

La presencia del paso 3) (el cual está ausente en sistemas con absorción física) contribuye al mejoramiento de la transferencia de masa. La reacción química incrementa la capacidad de absorción de los gases por el decremento de la concentración libre de las especies de gases ácidos en el seno del líquido, por lo que se incrementa el gradiente de concentración a la interfase.

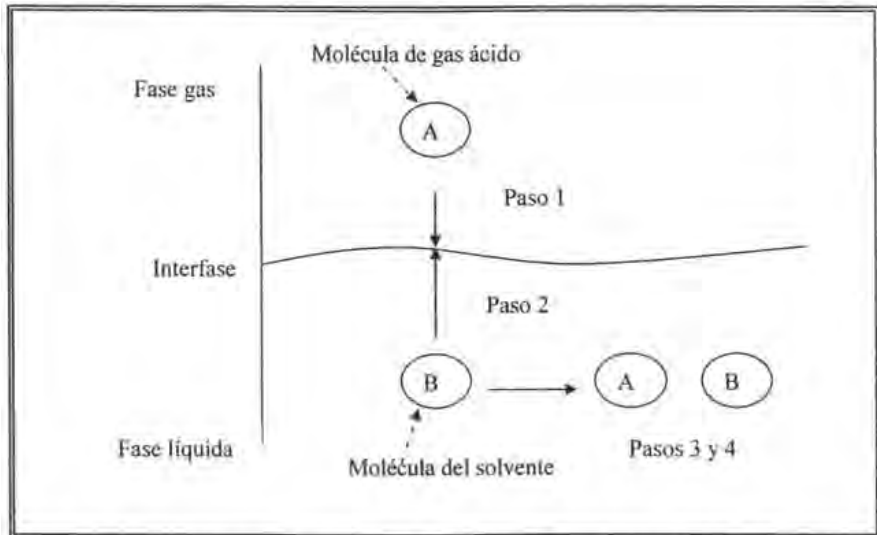


Figura 3.2. Representación molecular de la absorción con reacción química.

Clasificación general de la transferencia de masa

El mecanismo de transferencia de masa acompañado con reacción química, depende de la dinámica del sistema en que se lleva a cabo.

Los mecanismos de transferencia de masa se clasifican en:

- a. Molecular: La masa puede transferirse por medio del movimiento molecular fortuito en los fluidos (movimiento individual de las moléculas), debido a una diferencia de concentraciones. La difusión molecular puede ocurrir en sistemas de fluidos estancados o en fluidos que se están moviendo.
- b. Convectiva: La masa puede transferirse debido al movimiento global del fluido. Puede ocurrir que el movimiento se efectúe en régimen laminar o turbulento. El flujo turbulento resulta del movimiento de grandes grupos de moléculas y es influenciado por las características dinámicas del flujo tales como densidad, viscosidad, etc.

Usualmente, ambos mecanismos actúan simultáneamente. Sin embargo, uno puede ser cuantitativamente dominante y por lo tanto, para el análisis de un problema en particular, es necesario considerar solo a dicho mecanismo.

3.8. RAPIDEZ DE ABSORCIÓN EN SISTEMAS GAS-LÍQUIDO

El modelado de sistemas donde ocurre una absorción con reacción química con líquidos agitados, como las columnas de absorción de gases ácidos, es muy complicado para su predicción exacta. Las concentraciones de varias especies no son constantes o uniformes cuando se mide en lapsos cortos de tiempo y longitudes pequeñas. La difusión, convección y reacción ocurren simultáneamente. La naturaleza de los movimientos convectivos aún no es enteramente comprendida, y el intento por describirlo completamente conlleva numerosas complicaciones. Para predecir el comportamiento de estos sistemas, es necesario el empleo de modelos altamente simplificados, los cuales modelen la situación lo suficientemente bien para propósitos prácticos sin requerir de muchos parámetros a los cuales sea difícil asignar valores. A continuación, se presenta la solución para la rapidez de transferencia de masa para algunos sistemas con y sin reacción química.

3.8.1. Absorción sin reacción química

En la absorción sin reacción, donde el gas se disuelve sin que ocurra ninguna reacción química, la rapidez de absorción del gas es calculada mediante:

$$R = k_L a (A^* - A^0) \quad (3.26)$$

Donde A^* es la concentración del gas disuelto en equilibrio con la presión parcial del gas en la interfase entre el gas y el líquido y A^0 es la concentración de la especie A en el seno de la fase líquida. El área de la interfase entre el gas y el líquido, por unidad de volumen del sistema se denomina "a" y k_L como el coeficiente de transferencia física y R es la rapidez de transferencia de masa del gas.

3.8.2. Reacción instantánea reversible (Modelo de Película)

Cuando el sistema en estudio, las difusividades tanto de reactivos como de productos no son iguales, las expresiones de la rapidez de absorción varían dependiendo del tipo de reacción reversible que se presente.

1) $A \rightleftharpoons P$

Se define como A al gas reactivo y P el producto de la reacción; condicionando el equilibrio en cada punto se asegura que:

$$p = K_a$$

donde K es la constante de equilibrio. La expresión para la rapidez de absorción es:

$$R = k_L(A^* - A^o) \left(1 + K \frac{D_p}{D_A} \right) \quad (3.27)$$

2) $A \leftrightarrow 2P$

La constante de equilibrio se define como:

$$K = p^2/a$$

La rapidez de absorción se escribe como:

$$R = k_L(A^* - A^o) \left[1 + \frac{D_p}{D_A} \frac{\sqrt{(K/4)}}{(\sqrt{A^*} + \sqrt{A^o})} \right] \quad (3.28)$$

3) $A + B \leftrightarrow P$

La constante se define como: $K = p/a \ b$

Ya que mediante la reacción de un mol de A se obtiene un mol de P, asimismo con el compuesto B, las expresiones quedan

$$\begin{aligned} D_A \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} + D_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} &= 0 \\ D_B \frac{\partial^2 b}{\partial x^2} + D_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} &= 0 \end{aligned} \quad (3.29)$$

La solución general a las ecuaciones anteriores son:

$$\begin{aligned} D_A a + D_p p &= C_1 x + C_2 \\ D_B b + D_p p &= C_3 x + C_4 \end{aligned} \quad (3.30)$$

Donde C_1 , C_2 , C_3 y C_4 son las constantes de integración, que se determinan mediante las siguientes condiciones de frontera:

$$\begin{aligned} a &= A^*, & x &= 0 \\ a &= A^o, & x &= \delta = D_A / k_L \\ b &= B^o, & x &= \delta = D_B / k_L \\ D_B \frac{\partial b}{\partial x} + D_p \frac{\partial p}{\partial x} &= 0 \end{aligned} \quad (3.31)$$

Mediante las ecuaciones (3.30) y (3.31) y la constante de equilibrio se determina el valor de C_1 - C_4 . La expresión para C_1 es:

$$C_1 = -k_L(A^* - A^o) \left[1 + \frac{D_B D_P K B^o}{D_A (K A^* D_P + D_H)} \right] \quad (3.32)$$

La rapidez de absorción del gas es una combinación de la rapidez del gas que reacciona y el que no reacciona difundido lejos de la superficie.

$$R = \left[-D_A \frac{\partial a}{\partial x} - D_P \frac{\partial p}{\partial x} \right]_{z=0}$$

A partir de la ecuación (3.30)

$$R = -C_1$$

Sustituyendo el valor de C_1 se obtiene:

$$R = k_L(A^* - A^o) \left[1 + \frac{D_B D_P K B^o}{D_A (K A^* D_P + D_H)} \right] \quad (3.31)$$

Ya que $K \rightarrow \infty$, R tiende a convertirse en una reacción irreversible instantánea, por lo que se transforma en:

$$R = k_L A^* \left(1 + \frac{D_B B^o}{z D_A A^*} \right) \quad (3.32)$$

4)



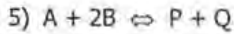
$$\text{Con } K = \frac{p q}{a b}$$

Donde A^* , A^o y B^o son especificados y la concentración p , q de los productos P y Q son considerados iguales el uno con respecto al otro. Mediante esta suposición se obtiene:

$$R = k_L(A^* - A^o) \left[1 + \frac{D_P}{D_A} \frac{\phi}{A^* - A^o} \right] \quad (3.33)$$

Donde ϕ es:

$$\phi = \frac{1}{2} \left\{ \left[\left(\frac{D_Q}{D_P} - 1 \right) \sqrt{(KB^0 A^0)} + \frac{D_Q}{D_B} A^* K \right]^2 + 4A^* K \frac{D_Q}{D_B} \left[\frac{D_B}{D_P} B^0 + \sqrt{(KB^0 A^0)} \right] \right\}^{1/2} - \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{D_Q}{D_P} + 1 \right) \sqrt{(KB^0 A^0)} + \frac{D_Q}{D_B} K A^* \right\} \quad (3.34)$$



La constante de equilibrio K se expresa como: $K = \frac{p \cdot q}{a \cdot b^2}$

Si la difusividad de todos los componentes se considera igual y la concentración de p y q iguales, la rapidez de transferencia de masa se expresa como:

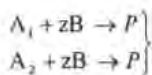
$$R = k_L \left[(A^* - A^0) + \frac{B^0 \sqrt{\{K(A^* - A^0)\}}}{1 + 2 \sqrt{(KA^*)}} \right] \quad (3.35)$$

Este tipo de absorción corresponde a la del CO₂ en soluciones de aminas en condiciones donde la reacción puede ser considerada instantánea.

3.8.3. Absorción simultánea de dos gases reaccionando

Cuando dos gases son absorbidos simultáneamente y cada uno sufre una reacción con el mismo agente tratante se considera una absorción simultánea. Este tipo de sistema es manejado en la desacidificación de H₂S y CO₂ mediante alcanolaminas.

Si se define A₁ y A₂ como los solutos H₂S y CO₂ respectivamente y B como cualquier alcanolamina; las concentraciones de los solutos en las interfaces serán A₁* y A₂*, que en lo general, serán diferentes, así como sus difusividades, D_{A1}, D_{A2}, y las constantes de rapidez de reacción, k_{2A1} y k_{2A2} que provocan la rapidez de reacción junto con el disolvente B. Si se supone que las rapidezces de reacción son k_{2a1b} y k_{2a2b}, la reacción se puede escribir como:



En 1964 Goetler y Pigford reportaron soluciones numéricas para dicho sistema. El sistema de absorción química simultánea para dos gases se puede analizar en diferentes aspectos; por ejemplo si $\sqrt{(k_2 B^0 t)} \rightarrow \infty$ con una relación constante de

$k_2 A_1 / k_2 A_2$, implica que el sistema se aproxima a una reacción infinitamente rápida para ambos solutos, la solución analítica se puede obtener ante algunas consideraciones:

Si se considera igual la difusividad de todos los componentes y sí:

$$\sqrt{(k_{2a} A_1 + k_{2a} A_2) B^0 t} \ll \left(1 + \frac{B^0}{z_1 A_1^* + z_2 A_2^*} \right) \quad (3.36)$$

Entonces la concentración de B será homogénea del lado líquido en la interfase y la reacción entre A_1 y A_2 será de pseudo primer orden y la absorción de un componente no será afectada por la presencia del otro en la fase líquida, por lo que la expresión para la expresión queda dada por:

$$\frac{a}{A} = \frac{1}{2} e^{-x \sqrt{\frac{k_1}{D_A}}} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2 \sqrt{D_A t}} - \sqrt{k_1 t} \right) + \frac{1}{2} e^{x \sqrt{\frac{k_1}{D_A}}} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2 \sqrt{D_A t}} + \sqrt{k_1 t} \right) \quad (3.37)$$

$$R = A \sqrt{D_A \cdot k_1} \left(\operatorname{erf}(\sqrt{k_1 t}) + \frac{e^{-k_1 t}}{\sqrt{\pi \cdot k_1 t}} \right) \quad (3.38)$$

Por otro lado, si los dos solutos en gas tienen iguales difusividades y las constantes de rapidez de reacción se comportan de manera muy semejante, la suma de las rapidezces de absorción de A_1 y A_2 serán las mismas como las de una absorción sencilla, con una concentración interfacial de $(A_1^* + A_2^*)$, reaccionando con B mediante una cinética de segundo orden; el factor de mejoramiento se puede expresar como:

$$E = \frac{\sqrt{M' \left(\frac{E_i - E}{E_i - 1} \right)}}{\tanh \sqrt{M' \left(\frac{E_i - E}{E_i - 1} \right)}} \quad (3.39)$$

Donde E se refiere al factor de mejoramiento y E_i representa el límite de E para una reacción instantánea, y $M' = \pi / 4 k_2 B t$.

En el caso donde:

$$\sqrt{(k_2 B^0 t)}, \sqrt{k_2 B^0 t} \gg \left[1 + \frac{B^0}{z_1 A_1^* + z_2 A_2^*} \right]$$

Las reacciones para A_1 y A_2 se consideran instantáneas, es decir, que existe una reacción más allá de la superficie donde la concentración de A_1 , A_2 y B son cero, por lo que la rapidez de reacción depende en gran medida de la difusión de los reactivos en esta zona. Este esquema puede ser considerado a la absorción de un solo componente, por lo que la absorción para A_1 queda como:

$$R_1 = E_1 A_1 \sqrt{\left(\frac{D_{A_1}}{\pi}\right)} \quad \text{donde} \quad E_{1v} = \frac{1}{\operatorname{erf}\left(\frac{\beta'}{\sqrt{D_{A_1}}}\right)} \quad (3.40)$$

La absorción para A_2 de manera similar:

$$R_2 = E_{2v} A_2 \sqrt{\left(\frac{D_{A_2}}{\pi}\right)} \quad \text{donde} \quad E_{2v} = \frac{1}{\operatorname{erf}\left(\frac{\beta'}{\sqrt{D_{A_2}}}\right)} \quad (3.41)$$

Donde β se obtiene a partir de:

$$\frac{1}{\operatorname{erfc}\left(\frac{\beta'}{\sqrt{D_B}}\right)} = \frac{z A_1 \exp\left[(\beta')^2 \left(\frac{1}{D_B} - \frac{1}{D_{A_2}}\right)\right]}{B^0 \operatorname{erf}\left(\frac{\beta'}{\sqrt{D_{A_1}}}\right)} + \frac{z A_2 \exp\left[(\beta')^2 \left(\frac{1}{D_B} - \frac{1}{D_{A_1}}\right)\right]}{B^0 \operatorname{erf}\left(\frac{\beta'}{\sqrt{D_{A_2}}}\right)} \quad (3.42)$$

3.8.4. Absorción en columnas de platos

El cálculo de la rapidez de absorción en una columna de platos está en función de la disponibilidad de datos característicos de la columna. Características como los flujos de gas y líquido, así como las composiciones, el tipo de plato, altura de vertedero, número de platos y otras condiciones de operación que se requiera especificar.

Uno de los métodos disponibles que se emplean cuando los datos son requeridos es el siguiente:

- Si la composición del líquido se puede considerar uniforme, por ejemplo, que no exista una variación sistemática a lo largo del plato debido a un flujo cruzado. Este es el caso probablemente donde la profundidad de la espuma en el plato es más grande que su diámetro, o cuando el líquido fluye uniformemente a través de los agujeros en el plato, en lugar de fluir a través del plato y cayendo sobre un vertedero. La composición del

líquido que sale del fondo del plato, la cual es especificada, es entonces la misma que del líquido en el plato. El valor de Ra' (donde a' es el área interfacial por unidad de volumen de líquido) que corresponde a la composición del líquido y la composición promedio del gas es calculada por métodos similares a aquellos empleados absorbedores, usando valores de k_G , k_L , y a' . La rapidez de absorción en el plato es Ra' multiplicada por el volumen total del líquido en el plato; es comparado con la rapidez de absorción correspondiente al cambio supuesto en la composición del gas mientras atraviesa el plato. Un segundo y adicionales supuestos deberán ser hechos, como sea necesario, hasta que dos coincidan.

El balance de material ahora proporciona la composición del líquido que pasa al fondo del plato, la cual es la misma como la composición del líquido en el siguiente plato de arriba. La composición del gas que sale del segundo plato es entonces supuesta y el proceso se repite.

El cálculo plato a plato continúa hasta el número de platos especificado. Si la composición obtenida es más baja que la especificada o requerida la relación de líquido a gas (por ejemplo) puede ser ajustada hasta que el cálculo se acerque lo suficientemente razonable.

3.8.5. Características del equipo de absorción

En las operaciones gas – líquido, el principal propósito del equipo es permitir el contacto íntimo de los dos fluidos, con el fin de que se lleve a cabo la difusión interfacial entre los dos componentes. La rapidez de transferencia de masa depende directamente de la superficie interfacial expuesta entre las fases; por lo que las características del equipo son de gran importancia. Así, en la práctica, para la absorción de gases ácidos mediante un disolvente se emplean columnas empacadas y de platos. Las características de una columna de platos son analizadas en este apartado ya que la mayoría de los equipos de endulzamiento de gas natural son de columnas de platos.

Las columnas de platos son ampliamente usadas en la industria y su uso se basa en los valores de área interfacial y los coeficientes de transferencia de masa del lado del líquido y del lado del gas bajo ciertas condiciones. Los datos disponibles son escasos, sin embargo, el mayor problema a resolver es la influencia de los solutos en el comportamiento del sistema. El tamaño de las burbujas bajo ciertas condiciones y por tanto la acumulación del gas y el área interfacial, están fuertemente influenciadas por la tendencia de pequeñas burbujas a coalescer en otras más grandes. La tendencia a la coalescencia parece ser mucho menor en disoluciones de cualquier clase que en disolventes

puros; por lo tanto, es fácil mantener una dispersión de pequeñas burbujas en una disolución.

Es posible que en espumas con bajo contenido de líquido (como ocurre en platos perforados) que tienen películas delgadas, las cuales, en el caso de absorción física de un gas, pudiera llegar a saturarse y limitar la velocidad de transferencia de masa. Si el líquido fuera una solución reactiva con una alta capacidad de absorción de gas, por el otro lado, las películas delgadas podrían contribuir a la rapidez de absorción. Este tipo de comportamiento llevaría a diferentes áreas interfaciales para diferentes tipos de procesos de absorción.

3.9. ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL MEDIANTE ALCANOLAMINAS

El proceso de endulzamiento de gas natural mediante disoluciones acuosas de alcanolaminas se refiere al proceso de extraer gases ácidos (H_2S y CO_2) del gas amargo y llevarlo a las especificaciones del requerimiento o del contrato.

En los procesos de desacidificación, la disolución de amina circula continuamente en la planta, absorbe el gas ácido en el absorbedor y se regenera en la torre de regeneración. Adicionalmente, la planta requiere de intercambiadores de calor, un separador trifásico horizontal que trabaja como tanque de venteo, las bombas que impulsan la disolución y el tanque de almacenamiento.

3.9.1. Descripción del proceso

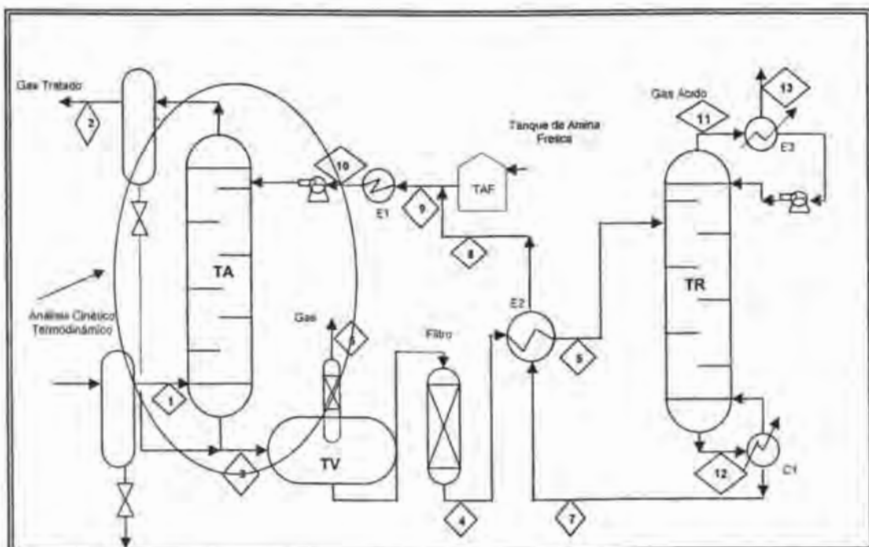
El diagrama de flujo se presenta en la figura (3.3). Es un esquema de una planta típica de endulzamiento que emplea disoluciones de alcanolaminas para retirar del gas los componentes ácidos.

En el absorbedor los gases ácidos (H_2S y CO_2) que viajan en el gas natural burbujan en la disolución alcanolamina- agua donde se presentan un conjunto de reacciones químicas. La disolución de amina absorbe selectivamente los componentes ácidos de gas amargo para producir el gas tratado (gas dulce) que sale por el domo del absorbedor.

La amina cargada con gases ácidos (amina rica) sale de la torre de absorción e inicia un recorrido hacia el regenerador. Durante el trayecto la presión de la

disolución disminuye y la temperatura sube desde el nivel de ambiente hasta la regeneración. Una vez regenerada la solución recibe el nombre de amina pobre. La amina rica (cargada con gas ácido), al salir del absorbedor, entra al tanque de venteo, donde se separan los hidrocarburos absorbidos, posteriormente pasa por un intercambiador amina rica – amina pobre, en el cual se aprovecha la energía disponible para acercarse a la temperatura de burbujeo requerida para la regeneración. El vapor que se genera en el rehervidor proporciona la energía necesaria para revertir las reacciones entre las alcanolaminas y los gases ácidos con el fin de elevar su presión parcial y agotarlos en la disolución. La disolución regenerada se bombea a un intercambiador donde se enfría y entra al absorbedor por el domo.

El tanque de venteo es un separador horizontal que puede trabajar como tanque de abastecimiento, donde se separan los hidrocarburos absorbidos en estado gaseoso, los cuales pueden ser usados como combustibles.



1)	Gas Amargo	8)	Amina de Intercambiador
2)	Gas Dulce	9)	Amina a Enfriador
3)	Amina Rica	10)	Amina Pobre
4)	Amina Rica a Intercambiador	11)	Gas ácido a condensador
5)	Amina Rica a Regenerador	12)	Amina a rehervidor
6)	Vapores de Flash	13)	Gas ácido
7)	Amina de Regenerador		

Fig.3.3. Diagrama de flujo simplificado de una planta de endulzamiento de gas con aminas.

CAPÍTULO 4

*El genio es uno por ciento de inspiración,
y un noventa y nueve por ciento de transpiración.*

Tomas Alva Edison (1847-1931)

4. DESARROLLO DEL MODELO CINÉTICO-TERMODINÁMICO

4.1. INTRODUCCIÓN

Los modelos de separación en etapa de no equilibrio son aproximaciones apegadas a la realidad donde el grado de separación es determinado principalmente por la transferencia de masa y energía entre las fases en contacto en un plato, así como las consideraciones termodinámicas del equilibrio, a diferencia de los modelos en etapa en equilibrio donde se considera que los flujos de salida de cada etapa se encuentran en equilibrio y las desviaciones son consideradas en un factor de eficiencia de etapa.

Para predecir el comportamiento de las columnas de absorción utilizadas en el endulzamiento de gas natural, es necesario un modelo que prediga de manera realista el comportamiento del proceso de absorción, además de describir el equilibrio químico, los procesos simultáneos de transferencia de masa y energía y la influencia de las reacciones químicas. En este trabajo se desarrolla un modelo en etapa de no equilibrio, donde se consideran los procesos de transferencia de masa y energía y el efecto de las reacciones químicas que suceden en el seno de la fase líquida.

El modelo desarrollado en este trabajo pretende predecir el comportamiento de una columna de absorción con reacción química para el endulzamiento de gas natural. De acuerdo a lo expuesto en la sección 3-7, a continuación se presenta el modelo ya simplificado que se usa en el presente trabajo. Este modelo se basa en:

- Relaciones de conservación de masa y energía;
- Relaciones de transferencia de masa y energía;
- Equilibrio vapor líquido;
- Equilibrio químico en la fase líquida; y
- La influencia de las reacciones químicas en fase líquida en la transferencia de masa.

Considerando la figura 4-1, el subíndice j representa el número de etapa en la columna y el subíndice i se refiere a los componentes en el sistema. Para este trabajo se han considerado 5 componentes principalmente, además de los productos de la reacción entre las alcanolaminas, CO_2 y H_2S .

A las condiciones de operación de interés, la presión de vapor de las aminas es muy pequeña y por lo tanto se asume que la amina solo esta presente en la fase líquida, además del H_2S , CO_2 y Agua. Similarmente los componentes de la fase vapor como H_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_6 , etc. tienen muy baja solubilidad en aminas y pueden ser considerados inertes para propósitos prácticos. Por lo tanto, estos componentes son agrupados y representados en términos de una sola variable, por lo que la fase vapor consiste de H_2S , CO_2 e Inertes y la fase líquida de H_2S , CO_2 , Alcanolamina y H_2O . Los componentes H_2S y CO_2 se encuentran presentes en ambas fases, ya que se considera que la transferencia de masa ocurre únicamente para estas especies.

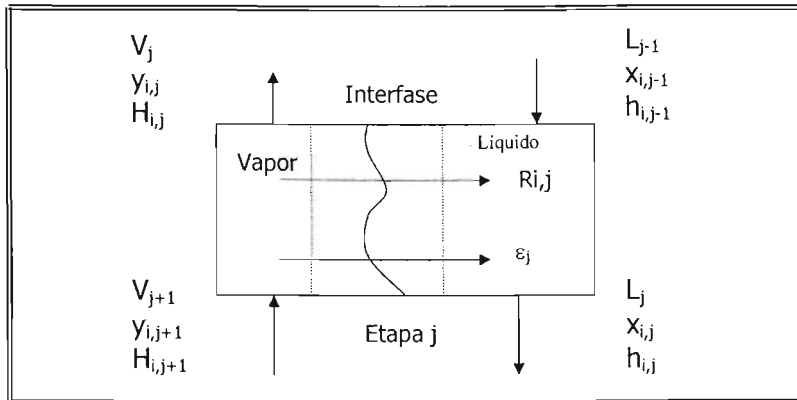


Fig. 4-1. Esquema de una etapa en no equilibrio.

El fenómeno a modelar es el siguiente: Una corriente de vapor V_{j+1} ingresa a la etapa j a composición $y_{i,j+1}$ y temperatura T_{j+1}^V ; entra en contacto con una corriente en fase líquida L_{j-1} con composición $x_{i,j-1}$ y a T_{j-1}^L . El contacto se lleva a cabo en la interfase, donde existe tanto una transferencia de masa de los componentes ácidos ($R_{i,j}$) como de energía (ϵ_j) entre las fases. En el seno de la fase líquida se presenta una serie de reacciones químicas reversibles consecutivas que favorecen la transferencia de masa de la fase vapor a la fase líquida. Una vez absorbidos los componentes H_2S y CO_2 en la disolución de amina, la corriente enriquecida en componentes ácidos L_j sale a una temperatura T_j^L y a una composición $x_{i,j}$, mientras que la corriente de gas empobrecida de gases ácidos V_j sale con una composición $y_{i,j}$ y una temperatura T_j^V .

La transferencia de masa de H_2S y CO_2 entre las fases es favorecida debido a las reacciones químicas que se establecen en el seno de la fase líquida. Las reacciones de equilibrio entre el H_2S y las alcanolaminas involucran solo la transferencia de un protón por lo que se consideran instantáneas, mientras que las reacciones entre CO_2 con las disoluciones de aminas son de segundo orden. Las aminas terciarias difieren de las aminas primarias y secundarias en su comportamiento hacia el CO_2 , ya que el CO_2 no se combina directamente con el grupo amino en el caso de aminas terciarias. Se asume que todas las reacciones implicadas en el sistema alcanolaminas- CO_2 - H_2S - H_2O tienen el tiempo suficiente para llegar al equilibrio en el seno de la fase líquida. El efecto de las reacciones químicas en el proceso de transferencia de masa en la fase líquida es considerado mediante un factor de mejoramiento para el H_2S y CO_2 .

Para este trabajo, se ha supuesto el equilibrio físico y mecánico en la interfase entre las fases vapor y líquido que están en contacto. Los senos de las dos fases se han considerado regiones bien mezcladas y las resistencias a los procesos de transferencia de masa y energía ocurren únicamente en películas delgadas del vapor y líquido que están a un lado de la interfase.

Asimismo, en el modelo se considera que las reacciones químicas entre el H_2S , CO_2 y las disoluciones de alcanolaminas producen un calor de reacción exotérmico, lo que provoca que se incremente la temperatura en la fase líquida, y por consecuencia exista una transferencia de energía entre las fases, asimismo un ligero aumento en la temperatura de la fase vapor.

Para el desarrollo del modelo es necesario el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa y energía para cada fase, así como de los coeficientes de difusión. Además, es necesario disponer de correlaciones que predigan las propiedades físicas y químicas en ambas fases, tales como: viscosidad, densidad, conductividad térmica, capacidad calorífica, así como las constantes cinéticas de reacción entre el CO_2 y las alcanolaminas. En el capítulo 5 se presentan las correlaciones empleadas para el cálculo de las propiedades físicas y químicas del modelo presentado.

Para el desarrollo del modelo se supone lo siguiente:

- a) La resistencia a la transferencia de masa y energía entre las fases está limitada a una película delgada de vapor y líquido adyacente a la interfase;
- b) La interfase se asume ser una superficie singular que no ofrece resistencia al proceso de transferencia;
- c) El equilibrio físico y térmico prevalece solo en la interfase;
- d) La región del seno tanto del vapor como del líquido se asume estar bien mezclada; y

- e) Las reacciones en la fase líquida se supone que alcanzan el equilibrio en el seno de la fase líquida.

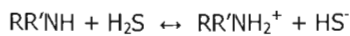
Además de lo expuesto anteriormente, se declaran las siguientes características del modelo desarrollado:

- ✓ Las especies que se transfieren únicamente de la fase vapor a la fase líquida son los componentes H₂S y CO₂.
- ✓ Para del desarrollo del modelo se considera que el equilibrio físico y térmico se establece en la interfase y que la resistencia al transferencia de masa y energía son confinadas a películas delgadas de vapor y líquido de ambos lados de la interfase, y que la interfase por sí misma, es una superficie singular donde hay igualdad de potencial químico, temperatura y presión. La fase en equilibrio esta relacionada con las fracciones mol de las especies que se transfieren en ambos lados de la interfase mediante:

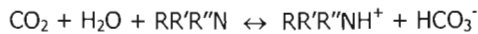
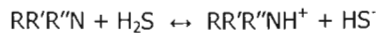
$$y_{i,j}^* P_j = He_{i,j} x_{i,j}^*$$

Donde He es la constante de Henry, P es la presión total y x^*, y^* son las fracciones mol en la interfase del líquido y vapor respectivamente.

- ✓ En el seno de la fase líquida se establecen una serie de reacciones químicas entre los componentes H₂S, CO₂ y las disoluciones de alcanolaminas, que favorecen la transferencia de masa y esta mejora es considerada en el modelo mediante la consideración de un factor de mejoramiento. Las reacciones consideradas para la absorción con aminas primarias y secundarias son:



Para sistemas donde se incluye una alcanolamina terciaria son:



- ✓ La transferencia de masa de CO₂ y H₂S que ocurre entre la fase vapor a la fase líquida es considerada mediante el modelo de película, donde se considera que la resistencia a la transferencia de masa y calor se llevan a cabo en una película estancada, por lo que el transporte es considerado por difusión molecular. Para la fase vapor la rapidez de transferencia de masa se expresa como:

$$R^V_i = a \rho_m^V k^V (Y_i - Y_i^*)$$

Mientras que para la fase líquida se presenta como:

$$R^L_i = k^L E_{r,i,j} \rho_m^L a (X^*_i - X_i)$$

Donde a es el área interfacial, ρ_m densidad molar, k^V y k^L son los coeficientes de transferencia de masa para la fase vapor y líquida respectivamente, X y X^* son la fracciones mol en el seno de la fase e interfase correspondientemente y E_r es el factor de mejoramiento por reacción química del componente i en la etapa j .

- ✓ El factor de mejoramiento $E_{r,i,j}$ no es un parámetro ajustable, es un número adimensional bien definido en donde se considera los efectos de la reacción química en el proceso de transferencia de masa. Este factor considera la constante de rapidez de reacción, el efecto de la estequiometría de la reacción, propiedades físicas, tipo de solvente, etc. Los factores de mejoramiento para el CO_2 y H_2S son presentados en las secciones 5.9 y 5.10 respectivamente.
- ✓ Debido a que las reacciones químicas en el seno de la fase líquida son exotérmicas y a que las corrientes de entrada en el absorbedor tienen diferente temperatura, existe una transferencia de energía entre las fases, por lo que este fenómeno se representa mediante la siguiente expresión:

$$\varepsilon^V = \bar{H}^V a (T^V - T^*) + R^V_{\text{CO}_2} H^V_{\text{CO}_2} + R^V_{\text{H}_2\text{S}} H^V_{\text{H}_2\text{S}}$$

$$\varepsilon^L = \bar{h}^L a (T^* - T^L) + R^L_{\text{CO}_2} h^L_{\text{CO}_2} + R^L_{\text{H}_2\text{S}} h^L_{\text{H}_2\text{S}}$$

Donde \bar{h}^L y \bar{H}^V son los coeficientes de transferencia de energía para la fase líquida y vapor respectivamente y T^* representa la temperatura en la Interfase.

- ✓ Las cantidades físicas que se requieren calcular son los coeficientes de transferencia de masa y energía, área interfacial, coeficientes de difusión para ambas fases, así como densidad, viscosidad, conductividad térmica, capacidad calorífica, entalpía de reacción, constantes de equilibrio y Henry además de las constantes cinéticas de velocidad de reacción del CO_2 con las alcanolaminas.

4.2. MODELO EN ETAPA DE NO EQUILIBRIO

El empleo de un modelo en etapa de no equilibrio o con transferencia de masa elimina todas las fallas de un modelo en etapa de equilibrio y permite la predicción más realista del desempeño de la columna de absorción.

La principal característica de un modelo de no equilibrio es la contabilización de la transferencia de masa y energía entre las fases en contacto, por lo que se requiere cuantificar el valor en las fases individuales. Esto es necesario, ya que la rapidez de transferencia es directamente proporcional a la resistencia ofrecida por las dos fases, por lo que los balances de materia y energía son separadas en dos partes, una para cada fase y son interrelacionadas mediante la continuidad de masa y energía a lo largo de la interfase. A continuación se presentan las funciones que integran el modelo de no equilibrio, donde el término del lado izquierdo de la igualdad de las ecuaciones equiparadas a cero indica el nombre de la función correspondiente.

El balance para la fase líquida es:

$$M^L_j = L_j - L_{j-1} - \sum R^L_{i,j} = 0 \quad (4.1)$$

Balance para fase vapor:

$$M^V_j = V_j - V_{j+1} + \sum R^V_{i,j} = 0 \quad (4.2)$$

Por componente:

$$M^V_{i,j} = V_j y_{i,j} - V_{j+1} y_{i,j+1} + R^V_{i,j} = 0 \quad (4.3)$$

$$M^L_{i,j} = L_j x_{i,j} - L_{j-1} x_{i,j-1} - R^L_{i,j} = 0 \quad (4.4)$$

El último término del lado derecho de las ecuaciones anteriores representa la pérdida o ganancia total del componente i en la etapa j debido al transporte por la interfase. Se define los términos de transferencia de masa como:

$$R^V_{i,j} = \int N^V_{i,j} da_j \quad (4.5)$$

$$R^L_{i,j} = \int N^L_{i,j} da_j \quad (4.6)$$

Donde $N^V_{i,j}$ y $N^L_{i,j}$ representan los flux molares del componente i en un punto particular en las dos fases y da_j es el elemento del área interfacial a través del cual el flux pasa. Se acepta la notación de que la transferencia del vapor a la fase líquida es positiva y viceversa.

La ecuación de continuidad para la transferencia de masa es:

$$M^l_{i,j} = R^v_{i,j} - R^l_{i,j} = 0 \quad (4.7)$$

El balance de energía para la fase vapor es:

$$H^v_j = V_j H_j - V_{j+1} H_{j+1} + \varepsilon^v_j = 0 \quad (4.8)$$

Para la fase líquida:

$$H^l_j = L_j h_j - L_{j-1} h_{j-1} - \varepsilon^l_j - Q_{R,j} = 0 \quad (4.9)$$

Los términos ε^l_j y ε^v_j representan la rapidez de transferencia de energía entre las fases a lo largo de la interfase. Las rapidezces son expresadas en términos de los flux puntuales de energía como:

$$\varepsilon^v_j = \int E^v_j da_j \quad (4.10)$$

$$\varepsilon^l_j = \int E^l_j da_j \quad (4.11)$$

Donde E^v_j y E^l_j representan los flux de energía puntual.

La ecuación de continuidad de energía que representa el balance de energía alrededor de la interfase es:

$$H^l_j = \varepsilon^v_j - \varepsilon^l_j \quad (4.12)$$

Las reacciones químicas ocurren únicamente en la fase líquida por lo que el término de calor de reacción $Q_{R,j}$ expresa el cambio de entalpía debido al calor de reacción de H_2S y CO_2 con los reactivos del disolvente.

$$Q_{R,j} = \sum R^l_{i,j} \Delta H_{Ri,j} \quad (4.13)$$

Además, en el seno de las fases se cumple que:

$$(Sy)_j = \sum y_{i,j} - 1 = 0 \quad (4.14)$$

$$(Sx)_j = \sum x_{i,j} - 1 = 0 \quad (4.15)$$

Ecuaciones para la Interfase

La resistencia a la transferencia de masa y energía son delimitadas a películas delgadas de vapor y líquido en ambos lados de la interfase. Se considera la interfase una superficie singular donde la igualdad de potenciales químicos, temperatura y presión existen. La fase de equilibrio relaciona las fracciones mol de las especies transferidas en ambos lados de la interfase, por lo que:

$$Q'_{i,j} = y'_{i,j} P_j - H e_{i,j} x'_{i,j} = 0 \quad (4.16)$$

Donde P_j es la presión total en la etapa j y $H e$ es la constante de Henry del componente i en la etapa j . Además, se cumple en la interfase las siguientes relaciones:

$$(\sum y')_j = \sum y'_{i,j} - 1 = 0 \quad (4.17)$$

$$(\sum x')_j = \sum x'_{i,j} - 1 = 0 \quad (4.18)$$

4.3. ECUACIONES DE RAPIDEZ DE TRANSFERENCIA

La rapidez de transferencia de masa y energía entre las fases depende principalmente del grado de no equilibrio en que se encuentren. Para simplificación de cálculos, la rapidez de transferencia de masa y energía se describe en términos de la resistencia ofrecida por fases individuales y las diferencias de temperatura y concentración como fuerzas impulsoras.

El flux de transferencia en la interfase $N^L_{i,j}$, $N^V_{i,j}$, E^L_j , E^V_j depende del tipo de modelo que se use para representar el proceso que ocurre en la etapa.

Mediante los modelos de transferencia de masa se puede considerar el efecto de las burbujas en la espuma, el efecto del mezclado, el goteo, etc, sin embargo, en este trabajo no se considera para agilizar los cálculos y disminuir el tiempo computacional. En este trabajo, se utilizan modelos simplificados para su resolución.

Para la fase vapor, la rapidez de transferencia de masa por unidad de área interfacial para la etapa j , se presenta como:

$$N^V_{i,j} = J^V_{i,j} + y_{i,j} N^V_t \quad (4.19)$$

Donde N^V_t es el flux molar puntual total de todos los componentes transferidos. El flux por difusión se define como:

$$J^V_{i,j} = k^V_{i,j} (y_{i,j} - y^*_{i,j}) \quad (4.20)$$

Donde $k_{i,j}^V$ es el coeficiente de transferencia de masa para la fase gas, el cual depende de la geometría del sistema, hidrodinámica, propiedades físicas del sistema etc., $y_{i,j}$ es la composición del componente i en el seno de la fase vapor en la etapa j y $y_{i,j}^*$ es la composición del componente i en la interfase.

La rapidez de transferencia de masa para la fase líquida es dada por:

$$N_{i,j}^L = J_{i,j}^L + x_{i,j} N_t^L \quad (4.21)$$

El término N_t^L es el flux molar puntual total de todos los componentes transferidos. El término de difusión $J_{i,j}^L$, se define como:

$$J_{i,j}^L = Er k_{i,j}^L (x_{i,j}^* - x_{i,j}^L) \quad (4.22)$$

Donde $k_{i,j}^L$ es el coeficiente de transferencia de masa para la fase líquida del componente i en la etapa j , Er es el factor de mejoramiento que cuantifica la influencia de la reacción química en la transferencia de masa y $x_{i,j}^*$ y $x_{i,j}^L$ representan las composiciones de H_2S y CO_2 en la interfase y en su forma libre en el seno del líquido pero sin reaccionar respectivamente.

Para representar el sistema modelado de manera más precisa, se puede emplear modelos más rigurosos, como los expuestos en las secciones 3.8.2 y 3.8.3 En este trabajo, se utiliza modelos simplificados para su resolución, ya que los modelos más complejos no ofrecen beneficios significativos para su resolución. Por lo tanto, las ecuaciones de rapidez de transferencia de masa solo consideran el flux por difusión, ya que el término por convección no representa beneficios significativos cuando se utiliza.

Los coeficientes de transferencia de masa $k_{i,j}^V$ y $k_{i,j}^L$ para sistemas no reactivos son caracterizados en el equipo usado y las condiciones de operación, además de las propiedades físicas del vapor, líquido y los componentes que sufren la transferencia en la interfase. Las correlaciones empleadas para analizar la columna de absorción son presentadas en la sección 5.5.

Las ecuaciones para calcular el flux de energía también son consideradas en dos partes: el flux de calor conductivo y una contribución convectiva debido a la transferencia de masa en la interfase.

$$E_j^V = q_j^V + \sum N_{i,j}^V H_{i,j}^V \quad (4.23)$$

Donde $H_{i,j}^V$ es la entalpía molar parcial del componente i . El término conductivo q_j^V se define como:

$$q^v_j = \bar{H}^v_j (T^v_j - T^*_j) \quad (4.24)$$

Donde \bar{H}^v_j es el coeficiente de transferencia de energía para la fase vapor que depende entre otras propiedades de la rapidez de transferencia de masa. El flux de energía para la fase líquida esta dado por:

$$E^L_j = q^L_j + \sum N^L_{i,j} h^L_{i,j} \quad (4.25)$$

$$q^L_j = h^L_j (T^*_j - T^L_j) \quad (4.26)$$

Donde h^L_j es el coeficiente de transferencia de calor para la fase líquida.

Si se define a_j como el área interfacial disponible para la transferencia de masa y energía, los flux de transferencia de masa y energía como:

$$R^v_{i,j} = N^v_{i,j} a_j \quad (4.27)$$

$$R^L_{i,j} = N^L_{i,j} a_j \quad (4.28)$$

$$\varepsilon^v_j = E^v_j a_j \quad (4.29)$$

$$\varepsilon^L_j = E^L_j a_j \quad (4.30)$$

Para el cálculo de la rapidez de transferencia de masa y energía se requiere los valores promedio de la temperatura y composición en el seno del fluido; por lo que se considera regiones bien mezcladas el seno del líquido y del vapor dejando cada etapa.

4.4. ECUACIONES PARA EL SISTEMA DE AMINAS PRIMARIAS-SECUNDARIAS

El modelo de no equilibrio de la columna de absorción para la desacidificación del gas natural mediante alcanolaminas primarias y secundarias se desarrolla mediante las siguientes ecuaciones:

Ecuación	Referencia de Ec.
$K_{H_2S} = K_{10,j} - \frac{X_{HS,j} \cdot X_{AmH^+,j}}{X_{H_2S,j} X_{Am,j}}$	5.1
$K_{CO_2} = K_{11,j} - \frac{X_{carb,j} X_{AmH^+,j}}{X_{CO_2,j} X_{Am,j}^2}$	5.2
$B_{CO_2} = X_{CO_2T,j} - X_{CO_2,j} - X_{carb,j}$	5.6
$B_{H_2S} = X_{H_2ST,j} - X_{H_2S,j} - X_{HS,j}$	5.7
$B_{Amin} = X_{AmT,j} - X_{Am,j} - X_{AmH^+,j} - X_{carb^-,j}$	5.8
$M^L_{CO_2} = L_j X_{CO_2,j} - L_{j-1} X_{CO_2,j-1} - R^L_{CO_2,j}$	4.4
$M^L_{H_2S} = L_j X_{H_2S,j} - L_{j-1} X_{H_2S,j-1} - R^L_{H_2S,j}$	4.4
$M^I_{CO_2} = R^V_{CO_2,j} - R^L_{CO_2,j}$	4.7
$M^I_{H_2S} = R^V_{H_2S,j} - R^L_{H_2S,j}$	4.7
$Sy = Y_{In,j} + Y_{CO_2,j} + Y_{H_2S,j-1} - 1$	4.14
$Sx = X_{Am,j} + X_{CO_2,j} + X_{H_2S,j} + X_{H_2O,j-1} - 1$	4.14
$M^V_{CO_2} = V_j Y_{CO_2,j} - V_{j+1} Y_{CO_2,j+1} + R^V_{CO_2,j}$	4.2
$M^V_{H_2S} = V_j Y_{H_2S,j} - V_{j+1} Y_{H_2S,j+1} + R^V_{H_2S,j}$	4.2
$M^L_{Am} = L_j X_{AmT,j} - L_{j-1} X_{AmT,j-1}$	4.4
$M^V_{In} = V_j Y_{In,j} - V_{j+1} Y_{In,j+1}$	4.3
$M^L = L_j - L_{j-1} - R^L_{CO_2,j} - R^L_{H_2S,j}$	4.1
$M^V = V_j - V_{j+1} + R^V_{CO_2,j} + R^V_{H_2S,j}$	4.2
$H^L = L_j h_j - L_{j-1} h_{j-1} - \varepsilon^L_j - Q_{Rj}$	4.9
$H^V = V_j H_j - V_{j+1} H_{j+1} + \varepsilon_j^V$	4.8
$H^I = \varepsilon^V - \varepsilon^L$	4.12
$Q^I_{CO_2} = \dot{y}^*_{CO_2,j} P_j - He_{CO_2,j} X^*_{CO_2,j}$	4.16
$Q^I_{H_2S} = \dot{y}^*_{H_2S,j} P_j - He_{H_2S,j} X^*_{H_2S,j}$	4.16
$Sy^I = \dot{y}^*_{H_2S} + \dot{y}^*_{CO_2} + y_{In} - 1$	4.17
$Sx^I = \dot{x}^*_{H_2S} + \dot{x}^*_{CO_2} + x_{H_2O} + x_{Am} - 1$	4.18

Donde	
$\varepsilon^V_j = \bar{H}^V_j a(T^V_{.,j} - T^*_{.,j}) + R^V_{CO_2,j} H^V_{CO_2,j} + R^V_{H_2S,j} H^V_{H_2S,j}$	4.29
$\varepsilon^L_j = \bar{h}^L_j a(T^*_{.,j} - T^L_{.,j}) + R^L_{CO_2,j} h^L_{CO_2,j} + R^L_{H_2S,j} h^L_{H_2S,j}$	4.30
$Q_{R,j} = R_{CO_2,j} \Delta Hr_{CO_2,j} + R^L_{H_2S,j} \Delta Hr_{H_2S,j}$	4.13
$R^L_{CO_2,j} = E_{rCO_2,j} k^L_{.,j} \rho_m^L a_j (X^*_{CO_2,j} - X_{CO_2,j})$	4.28
$R^V_{CO_2,j} = a \rho_m^V k^V (Y_{CO_2,j} - Y^*_{CO_2,j})$	4.27
$R^L_{H_2S,j} = E_{rH_2S,j} k^L_{.,j} \rho_m^L a_j (X^*_{H_2S,j} - X_{H_2S,j})$	4.28
$R^V_{H_2S,j} = a \rho_m^V k^V (Y_{H_2S,j} - Y^*_{H_2S,j})$	4.27

Incógnitas

1	X_{H_2S}	Fracción mol de H ₂ S en el seno del líquido
2	X_{CO_2}	Fracción mol de CO ₂ en el seno del líquido
3	X_{HS^-}	Fracción mol de HS ⁻ en el seno del líquido
4	X_{Am}	Fracción mol de amina en el seno del líquido
5	X_{AmH}	Fracción mol de amina protonada en el seno del líquido
6	X_{carb}	Fracción mol de carbamato en el seno del líquido
7	Y_{CO_2}	Fracción mol de CO ₂ en el seno de la fase vapor
8	Y_{H_2S}	Fracción mol de H ₂ S en el seno de la fase vapor
9	$Y^*_{H_2S}$	Fracción mol de H ₂ S en la interfase de la fase vapor
10	$Y^*_{CO_2}$	Fracción mol de CO ₂ en la interfase de la fase vapor
11	$X^*_{CO_2}$	Fracción mol de CO ₂ en la interfase de la fase líquida
12	$X^*_{H_2S}$	Fracción mol de H ₂ S en la interfase de la fase líquida
13	T^*	Temperatura en la interfase (K)
14	T^L	Temperatura en el seno de la fase vapor (K)
15	T^V	Temperatura en el seno de la fase líquida (K)
16	X_{CO_2T}	Fracción mol de CO ₂ total en su forma combinada
17	X_{H_2ST}	Fracción mol de H ₂ S total en su forma combinada
18	X_{AmT}	Fracción mol de amina total en su forma combinada
19	Y_{In}	Fracción mol de Inertes en la fase gas
20	X_{H_2O}	Fracción mol de agua en la fase líquida

21	L	Flujo de líquido [mol/s]
22	V	Flujo de vapor
23	R_{CO_2}	Rapidez de transferencia de masa de CO_2 [mol/s]
24	R_{H_2S}	Rapidez de transferencia de masa de H_2S [mol/s]

4.5. ECUACIONES PARA EL SISTEMA DE AMINAS TERCIARIAS

Ecuación	Referencia de Ec.
$K_{H_2S} = K_{10,j} \frac{X_{HS,j} X_{AmH^+,j}}{X_{H_2S,j} X_{Am,j}}$	5.1
$K_{CO_2} = K_{12,j} \frac{X_{HCO_3^-,j} X_{AmH^+,j}}{X_{CO_2,j} X_{Am,j}^2}$	5.3
$B_{CO_2} = X_{CO_2T,j} - X_{CO_2,j} - X_{HCO_3^-,j}$	5.10
$B_{H_2S} = X_{H_2ST,j} - X_{H_2S,j} - X_{HS,j}$	5.11
$B_{Amino} = X_{AmT,j} - X_{Am,j} - X_{AmH^+,j}$	5.12
$M^L_{CO_2} = L_j X_{CO_2,j} - L_{j-1} X_{CO_2,j-1} - R^L_{CO_2,j}$	4.4
$M^L_{H_2S} = L_j X_{H_2S,j} - L_{j-1} X_{H_2S,j-1} - R^L_{H_2S,j}$	4.4
$M^I_{CO_2} = R^V_{CO_2,j} - R^L_{CO_2,j}$	4.7
$M^I_{H_2S} = R^V_{H_2S,j} - R^L_{H_2S,j}$	4.7
$Sy = Y_{In,j} + Y_{CO_2,j} + Y_{H_2S,j-1} - 1$	4.14
$Sx = X_{Am,j} + X_{CO_2,j} + X_{H_2S,j} + X_{H_2O,j-1} - 1$	4.14
$M^V_{CO_2} = V_j Y_{CO_2,j} - V_{j+1} Y_{CO_2,j+1} + R^V_{CO_2,j}$	4.2
$M^V_{H_2S} = V_j Y_{H_2S,j} - V_{j+1} Y_{H_2S,j+1} + R^V_{H_2S,j}$	4.2
$M^L_{Am} = L_j X_{AmT,j} - L_{j-1} X_{AmT,j-1}$	4.4
$M^V_{In} = V_j Y_{In,j} - V_{j+1} Y_{In,j+1}$	4.3
$M^L = L_j - L_{j-1} - R^L_{CO_2,j} - R^L_{H_2S,j}$	4.1
$M^V = V_j - V_{j+1} + R^V_{CO_2,j} + R^V_{H_2S,j}$	4.2
$H^L = L_j h_j - L_{j-1} h_{j-1} - \epsilon^L_j - Q_{Rj}$	4.9
$H^V = V_j H_j - V_{j+1} H_{j+1} + \epsilon_j^V$	4.8

$Q^l_{H_2S} = y^*_{H_2S,j} P_j - He_{H_2S,j} X^*_{H_2S,j}$	4.16
$Q^l_{CO_2} = y^*_{CO_2,j} P_j - He_{CO_2,j} X^*_{CO_2,j}$	4.16
$H^l_j = \varepsilon^V_j - \varepsilon^L_j$	4.12
$Sy^l = y^*_{H_2S} + y^*_{CO_2} + y_{In} - 1$	4.17
$Sx^l = x^*_{H_2S} + x^*_{CO_2} + x_{H_2O} + x_{Am} - 1$	4.18
Donde	
$Q_{R,j} = R_{CO_2,j}{}^L \Delta Hr_{CO_2,j} + R^L_{H_2S,j} \Delta Hr_{H_2S,j}$	4.13
$\varepsilon^V_j = \bar{H}^V_j a(T^V_j - T^*_j) + R^V_{CO_2,j} H^V_{CO_2,j} + R^V_{H_2S,j} H^V_{H_2S,j}$	4.29
$\varepsilon^L_j = \bar{h}^L_j a(T^*_j - T^L_j) + R^L_{CO_2,j} h^L_{CO_2,j} + R^L_{H_2S,j} h^L_{H_2S,j}$	4.30
$R^L_{CO_2,j} = E_{rCO_2,j} k^L_{j} \rho_m^L a_j (X^*_{CO_2,j} - X_{CO_2,j})$	4.28
$R^V_{CO_2,j} = a \rho_m^V k^V (Y_{CO_2,j} - Y^*_{CO_2,j})$	4.27
$R^L_{H_2S,j} = E_{rH_2S,j} k^L_{j} \rho_m^L a_j (X^*_{H_2S,j} - X_{H_2S,j})$	4.28
$R^V_{H_2S,j} = a \rho_m^V k^V (Y_{H_2S,j} - Y^*_{H_2S,j})$	4.27

Como se observa en el conjunto ecuaciones anteriores, las expresiones son muy similares a las presentadas con el sistema para aminas primarias y secundarias, el cambio radica en que no se considera la reacción de la amina terciaria MDEA con el CO₂, por lo que no hay ión carbamato como producto, en su lugar se obtiene el ión bicarbonato.

El conjunto de incógnitas para el sistema con amina terciaria (MDEA) es:

1	X_{H_2S}	Fracción mol de H ₂ S en el seno del líquido
2	X_{CO_2}	Fracción mol de CO ₂ en el seno del líquido
3	X_{HS^-}	Fracción mol de HS ⁻ en el seno del líquido
4	X_{Am}	Fracción mol de amina en el seno del líquido
5	X_{AmH}	Fracción mol de amina protonada en el seno del líquido
6	$X_{HCO_3^-}$	Fracción mol de ión bicarbonato en el seno del líquido
7	Y_{CO_2}	Fracción mol de CO ₂ en el seno de la fase vapor
8	Y_{H_2S}	Fracción mol de H ₂ S en el seno de la fase vapor
9	$Y^*_{H_2S}$	Fracción mol de H ₂ S en la interfase de la fase vapor

10	$Y^*_{CO_2}$	Fracción mol de CO ₂ en la interfase de la fase vapor
11	$X^*_{CO_2}$	Fracción mol de CO ₂ en la interfase de la fase líquida
12	$X^*_{H_2S}$	Fracción mol de H ₂ S en la interfase de la fase líquida
13	T^*	Temperatura en la interfase (K)
14	T^L	Temperatura en el seno de la fase vapor (K)
15	T^V	Temperatura en el seno de la fase líquida (K)
16	X_{CO_2T}	Fracción mol de CO ₂ total en su forma combinada
17	X_{H_2ST}	Fracción mol de H ₂ S total en su forma combinada
18	X_{AmT}	Fracción mol de amina total en su forma combinada
19	Y_{in}	Fracción mol de Inertes en la fase gas
20	X_{H_2O}	Fracción mol de agua en la fase líquida
21	L	Flujo de líquido [mol/s]
22	V	Flujo de vapor
23	R_{CO_2}	Rapidez de transferencia de masa de CO ₂ [mol/s]
24	R_{H_2S}	Rapidez de transferencia de masa de H ₂ S [mol/s]

Donde:

k^V	Coficiente de transferencia de masa en el vapor (cm/s)
k^L	Coficiente de transferencia de masa en el líquido (cm/s)
h	Coficiente de transferencia de calor en fase líquida (W/cm ² K)
\bar{H}	Coficiente de transferencia de calor en fase vapor (W/cm ² K)
P	Presión (kPa)
ΔHr	Entalpía de reacción (J/mol)
He	Constante de Henry (Pa)
Er	Factor de mejoramiento
K	Constante de equilibrio en función de la temperatura en el seno del líquido

4.6. MÉTODO DE SOLUCIÓN

La simulación de los procesos en estado estacionario abarca áreas enteras de diseño, comenzando, desde la secuencia de los procesos hasta la optimización con relación a alguna función objetivo (Ej. función de costo). En el presente estudio, la atención se enfoca al desarrollo del modelo en no equilibrio para la absorción de CO_2 y H_2S del gas natural mediante alcanolaminas.

Para la resolución de las ecuaciones del modelo de no equilibrio de la columna de absorción se emplea el método de Newton-Raphson, el cual se describe en la sección 4-7.

Las especificaciones para la resolución de las ecuaciones incluyen las condiciones de las corrientes de alimentación (Gas amargo y amina pobre) y las presiones para cada etapa. Las variables incógnitas que se establecen son:

- Fase líquida (seno)
 - Aminas primarias y secundarias
 - Fracción mol de Agua, CO_2 libre, Amina libre, total de CO_2 , total de amina, las especies iónicas amina protonada, además del ión carbamato. Cuando se encuentre presente el H_2S , la fracción mol de H_2S libre, HS^- y el H_2S total.
 - Aminas terciarias
 - Fracción mol de agua, CO_2 libre, Amina libre, total de CO_2 , total de amina, las especies iónicas amina protonada bicarbonato, HS^- , H_2S libre y H_2S total.
 - Temperatura del líquido
 - Flujo del líquido dejando la etapa
- Fase líquida (Interfase)
 - Fracción mol de CO_2 y H_2S .
 - Temperatura en la interfase
- Fase vapor (seno)
 - Fracción mol de inertes, CO_2 y H_2S .
 - Temperatura del vapor
 - Flujo de vapor saliendo de la etapa
- Fase vapor interfase
 - Fracción mol de CO_2 y H_2S

Por lo tanto, hay 24 variables por etapa. Las ecuaciones asociadas con las variables son altamente no lineales debido a la presencia de términos no lineales como la rapidez de transferencia de masa y energía, relaciones de equilibrio, etc.

El vector de variables independientes para cada etapa j es presentado a continuación:

$$(X_j)^T = [X_{H_2S}, X_{CO_2}, X_{HS^-}, X_{Am}, X_{AmH}, X_{carb}, Y_{CO_2}, Y_{H_2S}, Y^*_{H_2S}, Y^*_{CO_2}, X^*_{CO_2}, X^*_{H_2S}, T^*, T^L, T^V, X_{CO_2T}, X_{H_2ST}, X_{AmT}, Y_{In}, X_{H_2O}, L, V, R_{CO_2}, R_{H_2S}]$$

El vector de F de funciones para cada etapa j queda integrado como:

$$(F_j)^T = [K_{H_2S}, K_{CO_2}, B_{CO_2}, B_{H_2S}, B_{amina}, M^L_{CO_2}, M^L_{H_2S}, M^V_{CO_2}, M^V_{H_2S}, M^L_{Am}, M^V_{In}, M^L, M^V, M^I_{CO_2}, M^I_{H_2S}, Q^I_{CO_2}, Q^I_{H_2S}, H^I, S_{y^*}, S_x, S_y^I, S_x^I, H^L, H^V]$$

Para el sistema con aminas terciarias los vectores de las ecuaciones son semejantes, la única diferencia estriba en cambiar X_{carb} por $X_{HCO_3^-}$ y la ecuación K_{CO_2} es sustituida para la reacción de CO_2 con MDEA.

Las ecuaciones del modelo para toda una columna de absorción mediante alcanolaminas, se puede expresar en forma general como:

$$(F(X))=(0) \tag{4.31}$$

donde (F)

$$(F)^T = ((F_1)^T, (F_2)^T, \dots, (F_n)^T) \tag{4.32}$$

Se define (F) como el vector de ecuaciones a resolver y (X) es el vector de variables incógnitas.

$$(X)^T = ((X_1)^T, (X_2)^T, \dots, (X_n)^T) \tag{4.33}$$

Consecuentemente, (F_j) es el vector de las ecuaciones del modelo para la etapa j y (X_j) es el vector de variables para la etapa j .

El método de Newton se empleó para resolver simultáneamente el conjunto de ecuaciones no lineales. Para emplear el método de Newton, se resuelve

repetidamente la ec. (4.31) alrededor de algún valor supuesto (x^k) del vector (X).

$$[J^k] \Delta(X^k) = -F(X^k) \quad (4.34)$$

Donde $[J^k]$ es la matriz del Jacobiano en la iteración k, integrada con los siguientes elementos:

$$J_{i,j} = \frac{\partial F_i}{\partial X_j} \quad (4.35)$$

$$\Delta(X^k) = (X^{k+1}) - (X^k) \quad (4.36)$$

El método se puede suponer que ha convergido cuando se cumplen con las siguientes condiciones:

$$\sqrt{\sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^{e_j} F_{ij}^2} < \varepsilon \quad (4.37)$$

$$\sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^{e_j} |\Delta X_{ij}| / X_{ij} < \varepsilon \quad (4.38)$$

Siendo n el número de etapas, e_j el número de ecuaciones para la etapa j y ε un número muy pequeño usado como tolerancia.

Especificaciones para la simulación del modelo

Para la resolución del modelo en etapa de no equilibrio es necesario especificar todas las cantidades que normalmente se consideran en un modelo para la simulación de una etapa en equilibrio (número de etapas, flujos de alimentación y composiciones, etc.). Además, se debe especificar algunos parámetros de la columna de absorción para calcular correctamente los coeficientes de transferencia de masa y energía. Por ejemplo, el diámetro de la columna, el tipo de plato, altura de mampara y área de burbujeo.

Para que el método de Newton converja rápidamente, se emplea valores razonables en los valores iniciales (X_0). Los flujos son estimados suponiendo flujo molar constante de etapa en etapa, las fracciones molares en la interfase fueron establecidas igual a los valores en el seno de las fases y la rapidez de transferencia de masa fue ajustada a 0.001 mol/s y las temperaturas se empleó interpolación lineal para dos valores supuestos de los valores iniciales. No obstante, se mejora la convergencia limitando los cambios en la variable de

la ec.(4.36). Asimismo, los cambios en la temperatura serán restringidos a 10 K por etapa en cada iteración, los cambios en el flujo del 50 % con respecto a sí mismos, y los cambios en composición estarán dentro del rango de 0 a 1.

La inicialización funciona bien para problemas relativamente pequeños (pocas etapas) que involucran sistemas ideales, pero se vuelve menos efectivo para la simulación de sistemas que involucran un gran número de etapas.

Para la columna de absorción se tiene la siguiente matriz del Jacobiano que tiene los bloques en estructura tridiagonal:

$$[J] = \begin{bmatrix} [B_1] & [C_1] & & & \\ [A_2] & [B_2] & [C_2] & & \\ \dots & \dots & \dots & & \\ & [A_j] & [B_j] & [C_j] & \\ & \dots & \dots & \dots & \dots \\ & & [A_{n-1}] & [B_{n-1}] & [C_{n-1}] \\ & & & [A_n] & [B_n] \end{bmatrix} \quad (4.39)$$

Las submatrices $[A_j]$, $[B_j]$ y $[C_j]_n$ se definen como:

$$[A_j] = \frac{\partial(F_j)}{\partial(X_{j-1})} \quad j = 2, 3, \dots, n \quad (4.40)$$

$$[B_j] = \frac{\partial(F_j)}{\partial(X_j)} \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (4.41)$$

$$[C_j] = \frac{\partial(F_j)}{\partial(X_{j+1})} \quad j = 1, 2, \dots, n-1 \quad (4.42)$$

4.7. MÉTODO DE NEWTON RAPHSON

El método de Newton Raphson esta basado en la linealización mediante la expansión de $[F(X)] = 0$ mediante una serie de Taylor truncada alrededor de algún punto inicial X_0 y despreciando todas las derivadas de segundo y ordenes mayores. El conjunto de ecuaciones lineales obtenido del conjunto de ecuaciones no lineales se puede representar como:

$$J^{(k)} \Delta S^{(k)} = -F^{(k)} \quad (4.43)$$

La matriz de las derivadas parciales $J^{(k)}$, se refiere a la matriz del Jacobiano y $s^{(k)}$ es el conjunto de correcciones de la variable. El superíndice (k) es el número de iteración. El sistema lineal representado por la ecuación (4.43) es resuelto para $s^{(k)}$ y nuevos valores estimados para las variables independientes serán proporcionados por:

$$X^{(k+1)} = X^{(k)} + S^{(k)} \quad (4.44)$$

Para corregir el método del Newton- Raphsón se agrega un factor de amortiguamiento, por lo que los nuevos estimados serán calculados como:

$$X^{(k+1)} = X^{(k)} + t^{(k)} s^{(k)} \quad (4.45)$$

Algoritmo del método de Newton Raphson

La técnica de solución por Newton Raphson involucra los siguientes pasos:

- 1) Suponer valores iniciales en las variables independientes X_0 ;
- 2) El vector de funciones de discrepancia es calculado usando los valores de las variables independientes;
- 3) El criterio de convergencia es revisado; si este criterio es cumplido, la convergencia se ha alcanzado, de otra manera, las iteraciones son realizadas hasta alcanzar la convergencia.
- 4) La matriz del Jacobiano de las derivadas parciales de F con respecto a X es calculado usando la técnica de diferencias finitas.
- 5) La corrección $S^{(k)}$ del vector de variables es obtenido resolviendo la ecuación (4.43).
- 6) Nuevos valores estimados son calculados usando la ecuación (4.45).
- 7) Los cálculos son repetidos del paso (2) hasta que la convergencia sea alcanzada.

La solución de las ecuaciones de la absorción simultánea de gases ácidos en la disolución de alcanolamina es obtenida bajo el mismo procedimiento de Newton Raphson.

CAPÍTULO 5

*La que llamamos "casualidad"
no es más que ignorancia de las causas físicas.*

Leibnitz

5. ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

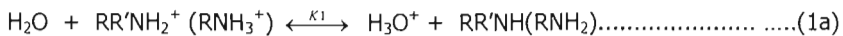
En este capítulo se presentan las ecuaciones y correlaciones necesarias para estimar las propiedades físico-químicas usadas en el desarrollo del modelo de endulzamiento basado en la transferencia de masa con reacción química.

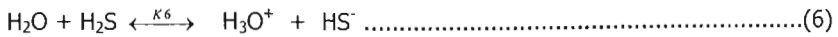
5.1. EQUILIBRIO VAPOR LÍQUIDO

El modelo del equilibrio vapor líquido esta basado en la química y física del proceso que ocurre en el sistema. El modelo es utilizado para calcular las concentraciones de los gases ácidos, tanto sin reaccionar en la fase líquida como los que se encuentran libres en la fase gaseosa. La determinación de la concentración de los gases ácidos en el seno del líquido es posible debido a que la mezcla en reacción tiene el suficiente tiempo para alcanzar el equilibrio. En el caso de la absorción, la concentración de los gases ácidos libres es determinada por difusión y por la cinética de la reacción.

Tanto las alcanolaminas como los gases ácidos son electrólitos débiles, por lo que se disocian parcialmente en la fase líquida formando una mezcla compleja de disolventes moderadamente volátiles (alcanolaminas y agua) de solutos moleculares muy volátiles (H₂S y CO₂) y de especies iónicas no volátiles.

El H₂S, CO₂, las alcanolaminas y H₂O forman un sistema de electrolitos débiles capaces de disociarse parcialmente en disoluciones acuosas mediante un mecanismo amortiguado (búfer) ácido – base el cual, se describe mediante el siguiente esquema de reacciones:





Donde: Amina Primaria = RNH_2
 Amina Secundaria = $\text{RR}'\text{NH}$.
 Amina terciaria = $\text{RR}'\text{R}''\text{N}$

La expresión (1a) representa la reacción de protonación de una amina primaria o secundaria, mientras que la reacción (1b) corresponde a la reacción de protonación de una amina terciaria.

Las reacciones anteriores implican la transferencia de un protón. Estas reacciones son muy rápidas y generalmente se suponen instantáneas con respecto a la transferencia de masa. La reacción (2), constituye la conversión reversible del carbamato a bicarbonato.

En los sistemas con alcanolaminas terciarias el grupo amino no tiene átomo de hidrógeno por lo que no podría reaccionar directamente con el CO_2 para así formar el carbamato, no obstante, estas alcanolaminas reaccionan con el CO_2 , como se observa en la siguiente reacción:



lo que provoca que la absorción del CO_2 en soluciones de alcanolaminas terciarias sea lenta con respecto a la absorción del H_2S .

El modelo molecular utilizado para el cálculo de la distribución de concentraciones en el equilibrio se basa en las siguientes suposiciones:

- a) Las alcanolaminas y los gases ácidos son electrolitos débiles que se disocian parcialmente en la fase acuosa, formando una mezcla compleja de disolventes parcialmente volátiles (alcanolamina y agua), de solutos moleculares muy volátiles (H_2S y CO_2) y de especies iónicas no volátiles.
- b) Las reacciones al equilibrio entre los gases ácidos y las alcanolaminas se llevan a cabo en fase líquida.

- c) La disociación se desprecia en la fase vapor, por lo que se considera formada únicamente en la fase líquida por la mezcla de compuestos ácidos (H₂S y/o CO₂), el agua y la alcanolamina.

Las relaciones de equilibrio para las reacciones presentes en el sistema H₂S-CO₂- Alcanolamina- H₂O se pueden representar como:

$$K_1 = \frac{x_{H_3O^+} x_{RR'R''N}}{x_{RR'R''NH^+}} \quad K_1 = \frac{x_{RR'NH} x_{H_3O^+}}{x_{RR'NH_2^+}} \quad K_2 = \frac{x_{RR'NH_2} x_{HCO_3^-}}{x_{RR'NCOO^-}}$$

$$K_3 = \frac{x_{H_3O^+} x_{HCO_3^-}}{x_{CO_2}} \quad K_4 = x_{H_3O^+} x_{OH^-} \quad K_5 = \frac{x_{H_3O^+} x_{CO_3^{2-}}}{x_{HCO_3^-}}$$

$$K_6 = \frac{x_{H_3O^+} x_{HS^-}}{x_{H_2S}} \quad K_7 = \frac{x_{H_3O^+} x_{S^{2-}}}{x_{HS^-}}$$

* Los subíndices en las K's de equilibrio indican la reacción en referencia.

Tabla 4.1. Relaciones de equilibrio químico en el seno de la fase líquida.

5.2. SISTEMA ALCANOLAMINA-H₂S-CO₂-H₂O

Cuando el sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono reaccionan con soluciones de aminas primarias y secundarias, las siguientes reacciones globales ocurren:



Por lo que se puede obtener una constante para la reacción (10) mediante las relaciones de la tabla 5.1.

$$K(10) = \frac{K_6}{K_1} \tag{5.1}$$

Análogamente para la reacción (11) se obtiene:

$$K(11) = \frac{K_3}{K_2 K_1} \tag{5.2}$$

Cuando los componentes ácidos reaccionan con la disolución de una amina terciaria, se presenta la reacción (12), no obstante, como la amina terciaria no reacciona con el CO₂, no se forma carbamato, por lo que la reacción global entre el CO₂ y la MDEA será:



$$K(12) = \frac{K_3}{K_1} \dots\dots\dots(5.3)$$

5.2.1. Constante de Equilibrio Químico y Ley de Henry

La dependencia de la constante de equilibrio químico respecto a la temperatura (K) se presenta mediante la siguiente ecuación (5.4):

$$\ln(K) = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln(T) + C_4 T \dots\dots\dots(5.4)$$

Los coeficientes para las reacciones de (1) a (7) se representan en la tabla 5.2.

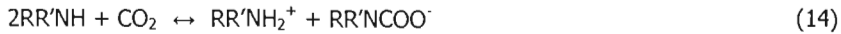
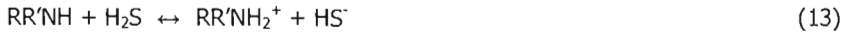
R	Comp.	C1	C2	C3	C4	Intervalo de Temp(K)	Ref.
K _{1a}	MEA	2.12111	-8189.38	0.0	-0.007484	273-498	D
K _{1a}	DEA	-6.7936	-5927.65	0.0	0.0	273-323	E
K _{1b}	MDEA	-9.4165	-4234.98	0.0	0.0	298-333	F
K ₂	MEA	2.8898	-3635.09	0.0	0.0	298-393	G
K ₂	DEA	4.5146	-3417.34	0.0	0.0	298-393	G
K ₃	CO ₂	231.465	-12092.1	-36.7816	0.0	273.498	A
K ₄	H ₂ O	132.899	-13445.9	-22.4773	0.0	273-498	A
K ₅	HCO ₃ ⁻	216.049	-12431.7	-35.4819	0.0	273.498	A
K ₆	H ₂ S	214.582	-12995.4	-33.5471	0.0	273-423	A
K ₇	HS ⁻	-32.0	-3338.0	0.0	0.0	287-343	B,C
Constantes de la Ley de Henry Ec. (5.4)							
H _{H2S}	H ₂ S	358.138	-13236.8	-55.0551	0.059565	273-423	A
H _{CO2}	CO ₂	170.7126	-8477.71	-21.96743	0.005781	273-423	H

Tabla 5.2. Coeficientes empleados en la ecuación 4.1.

Las constantes de equilibrio están basadas en fracción mol. Las constantes de Henry tienen unidades de Pa. Referencias. A, Edwards et al. (1978); B, Giggenbach (1971); C, Meyer et al. (1983); D, Bates and Pinching(1951), E, Bower et al (1962); F, Schwabe et al. (1959); G, Austgen (1991), H, Chen (1979).

5.3. RELACIONES DEL EQUILIBRIO QUÍMICO EN EL SENO DE LA FASE LÍQUIDA

Para representar el equilibrio que se establece en el seno de la fase líquida, se emplean las reacciones de la sección 5.1, las cuales pueden ser representadas para el sistema Aminas Primarias/ Secundarias H₂S- CO₂ como:



Donde RR'NH representa una amina primaria o secundaria. Para el seno de la fase líquida, se establecen las siguientes relaciones:

Balance de electro neutralidad:

$$X_{AmH^+} = X_{carb} + X_{HS^-} \quad (5.5)$$

Balance de Carbono

$$X_{CO_2T} = X_{CO_2} + X_{carb} \quad (5.6)$$

Balance de azufre

$$X_{H_2ST} = X_{H_2ST} + X_{HS^-} \quad (5.7)$$

Balance de Nitrógeno

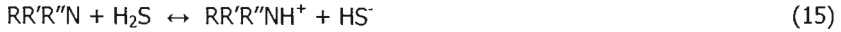
$$X_{AmT} = X_{Am} + X_{AmH^+} + X_{RR'NCOO^-} \quad (5.8)$$

Por lo tanto, las funciones que se establecen para el seno de la fase líquida para sistemas con alcanolaminas primarias y secundarias se presentan en la tabla 5.3.

Ecuación	Referencia
$K_{H_2S} = K_{10,j} = \frac{X_{HS^-,j} X_{AmH^+,j}}{X_{H_2S,j} X_{Am,j}}$	13
$K_{CO_2} = K_{11,j} = \frac{X_{carb,j} X_{AmH^+,j}}{X_{CO_2,j} X_{Am,j}^2}$	14
$B_{CO_2} = X_{CO_2T,j} - X_{CO_2,j} - X_{carb,j}$	5.6
$B_{H_2S} = X_{H_2ST,j} - X_{H_2S,j} - X_{HS^-,j}$	5.7
$B_{Amina} = X_{AmT,j} - X_{Am,j} - X_{AmH^+,j} - X_{carb^-,j}$	5.8

Tabla 5-3. Funciones para sistemas con aminas primarias y secundarias.

Para un sistema con aminas terciarias, las reacciones globales consideradas son:



Donde RR'R''N se refiere a una amina terciaria.

Balance de electroneutralidad:

$$X_{AmH^+} = X_{HCO_3^-} + X_{HS^-} \quad (5.9)$$

Balance de Carbono

$$X_{CO_2T} = X_{CO_2} + X_{HCO_3^-} \quad (5.10)$$

Balance de azufre

$$X_{H_2ST} = X_{H_2ST} + X_{HS^-} \quad (5.11)$$

Balance de Nitrógeno

$$X_{AmT} = X_{Am} + X_{AmH^+} \quad (5.12)$$

Las funciones establecidas para un sistema que emplea aminas terciarias se presentan en la tabla 5-4.

Ecuación	Ec. de Referencia
$K_{H_2S} = K_{10,j} - \frac{X_{HS,j} X_{AmH^+,j}}{X_{H_2S,j} X_{Am,j}}$	13
$K_{CO_2} = K_{12,j} - \frac{X_{HCO_3^-,j} X_{AmH^+,j}}{X_{CO_2,j} X_{Am,j}^2}$	16
$B_{CO_2} = X_{CO_2T,j} - X_{CO_2,j} - X_{HCO_3^-,j}$	5.10
$B_{H_2S} = X_{H_2ST,j} - X_{H_2S,j} - X_{HS,j}$	5.11
$B_{Amina} = X_{AmT,j} - X_{Am,j} - X_{AmH^+,j}$	5.12

Tabla 5-4. Funciones para sistemas con aminas terciarias.

Donde X_{AmT} , X_{CO_2T} , X_{H_2ST} representan las fracciones mol total de amina, CO_2 y H_2S respectivamente en su forma libre y combinada. Los términos X_{Am} , X_{CO_2} ,

X_{H_2S} representan las fracciones mol de Amina, H_2S y CO_2 en equilibrio en el seno de la fase líquida y que no han reaccionado.

5.4. CALOR DE REACCIÓN

El calor generado en la disolución por la reacción entre los gases ácidos y las alcanolaminas es calculado para el balance de energía en la fase líquida.

El calor de reacción que se genera en la fase líquida a consecuencia de la reacción entre los componentes ácidos y las alcanolaminas es tomado del Databook de GPSA-98. En la figura (A4) del Apéndice se muestra la tabla conteniendo los valores aproximados de calores de reacción con las diferentes alcanolaminas.

5.5. COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA

5.5.1. Platos de Capucha

Andrew (1961) planteó las siguientes fórmulas para platos de capuchas, usando líquidos similares al agua.

$$k^V = 7u^{1/4}S^{-1/2}D_G^{1/2} \quad (5.14)$$

$$k_L = 11u^{1/4}S^{-1/2}D_A^{1/2} \quad (5.15)$$

$$a = 0.7u^{1/2}S^{5/6} \quad (5.16)$$

Donde D_G es la difusividad del gas soluble en la fase gas, S el volumen del líquido en el plato dividido por el área del plato, u la velocidad superficial del gas (Ej.; flujo volumétrico del gas dividido por el área del plato), " a " es el área interfacial por unidad de área del plato y k es el coeficiente de transferencia de masa [cm/s]. El valor de S es generalmente determinado por el diseño del plato (incluyendo altura del vertedero y longitud) y el flujo del líquido.

5.5.2. Platos de rejilla

Carderbank (1959) midió el área interfacial en platos perforados por un método óptico. El averiguó que el área interfacial por unidad de volumen de espuma, " a ", se incrementa aproximadamente en proporción a la velocidad

superficial del gas hasta que alcanza alrededor de 8 cm^{-1} , donde posteriormente permanece constante. El valor de "a" por debajo de 8 cm^{-1} se obtiene mediante:

$$a = 0.38 \left(\frac{u}{u_c} \right)^{0.775} \left(\frac{u\rho}{nd\mu} \right)^{0.125} \left(\frac{g\rho}{d\sigma} \right)^{1/3} \text{ cm}^{-1} \quad (5.17)$$

Donde " u_c " es la velocidad de aumento de las burbujas en la espuma (tomada como 25 cm/s bajo la mayoría de las condiciones), " n " es el número de agujeros por unidad de área del plato y " d " es su diámetro, y " σ " es la tensión superficial. La formula esta basada en experimentos con un amplio rango de líquidos, gases, y platos perforados.

El área total interfacial del plato depende del volumen de la espuma en el plato, y por lo tanto de la profundidad de la misma. La profundidad de la espuma, en el caso de un plato con vertedero, es aproximadamente igual a la altura del vertedero, en el caso de platos sin vertedero la profundidad dependerá del diseño del plato y los flujos de gas y líquido.

Calderbank (1959) observó áreas interfaciales "a" en el intervalo de $1-8 \text{ cm}^{-1}$ (i.e., cm^2 por cm^3 de espuma). Sharma y Gupta (1967), usaron una reacción de primer orden para medir "a" con valores en el intervalo de $2-5 \text{ cm}^{-1}$.

Calderbank y Moo Young (1961) reportaron que los coeficientes de transferencia de masa del lado del líquido se pueden calcular mediante las siguientes formulas:

$$k_L = 0.31(g\nu)^{1/3} \left(\frac{D_A}{\nu} \right)^{2/3} \quad (5.18)$$

$$k_L = 0.42(g\nu)^{1/3} \left(\frac{D_A}{\nu} \right)^{1/2} \quad (5.19)$$

Donde " $\nu = \mu/\rho$ " es la viscosidad cinemática del líquido. La primera ecuación aplica a pequeñas burbujas las cuales tienen el comportamiento hidrodinámicamente semejante al de esferas rígidas, mientras que la segunda ecuación aplica a burbujas más grandes las cuales tienen superficies móviles.

En la práctica, los valores encontrados tienen un intervalo de 0.005 a 0.01 cm/s . Para el CO_2 y agua a temperaturas ordinarias, la primera ecuación predice un $k_L = 0.01 \text{ cm/s}$, mientras que la segunda ecuación predice un $k_L = 0.05 \text{ cm/s}$. Sharma y Gupta (1967) usando valores de a encontrados por

métodos químicos, reportaron valores de k_L con un intervalo de 0.015 a 0.045 para CO_2 en soluciones acuosas.

Sharma y Gupta (1967) reportaron valores para el coeficiente de transferencia de masa k_G de 1.0 a 4.5×10^{-4} $\text{gmol/cm}^2\text{s atm}$ para varios diseños de platos perforados y varias profundidades de espuma.

5.6. COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE CALOR

El cálculo de los flux de energía que se presentan en la interfase de ambas fases requiere la estimación de los coeficientes de transferencia de calor. La resistencia a la transferencia de calor se presenta principalmente en la fase gas, no obstante, para la fase líquida también se considera en este trabajo.

El cálculo del coeficiente de transferencia de calor para la fase gas y líquido se obtiene mediante la analogía de Chilton- Colburn que se expresa como:

$$j_m = j_H$$

Donde

$$j_H = St Pr^{2/3}$$

$$j_m = St_m Sc^{2/3}$$

Se definen las siguientes correlaciones:

$$St = \frac{\dot{H}^V}{\rho V C_p} \qquad St_m = \frac{k^V}{V}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} \qquad Pr = \frac{C_p \mu}{\kappa}$$

Sustituyendo (2) y (3) en (1) se obtiene:

$$St Pr^{2/3} = St_m Sc^{2/3}$$

$$\frac{St_m}{St} = \left(\frac{Pr}{Sc} \right)^{2/3}$$

Sustituyendo las correlaciones se obtiene:

$$\frac{k^V}{\bar{H}^V} = \frac{1}{\rho C_p} \left(\frac{\text{Pr}}{\text{Sc}} \right)^{-2/3}$$

Arreglando para H^V se tiene:

$$H^V = k^V \rho C_p \left(\frac{\text{Pr}}{\text{Sc}} \right)^{-2/3} \quad (5.20)$$

Similarmente para la fase líquida:

$$\bar{h}^L = k^L \rho C_p \left(\frac{\text{Pr}}{\text{Sc}} \right)^{-2/3}$$

5.7. PROPIEDADES DE LA FASE GAS

Coefficiente de difusión

El coeficiente de difusión para la fase gas de los componentes ácidos se determina a partir de la correlación de Fuller et al. (Perry & Chilton, 5th. Edition)

$$D_i = 1.013 \cdot 10^4 \cdot T^{1.75} \cdot \frac{\sqrt{\{(M_1 + M_2) / M_1 M_2\}}}{P \left\{ \sqrt{V_1} + \sqrt[3]{V_2} \right\}^2} \quad (5.21)$$

Donde T es temperatura [K], P es presión [Pa], M_1 y M_2 es la masa molecular del componente 1 y 2 [g/mol], V_1 y V_2 son los volúmenes de difusión molecular y son calculados sumando las contribuciones atómicas, y $D_{(i)}$ es el coeficiente de difusión del componente i [cm^2/s].

Viscosidad

La viscosidad para la mezcla gaseosa del gas natural con altas concentraciones de gases ácidos se calcula usando el método de Dean y Stiel(1965). En esta correlación se emplea la variable ξ que se define como:

$$\xi = 5.4402 \left[\frac{T_{cm}^{1/6}}{\left(\sum (x_i M_i) P_{cm} \right)^{2/3}} \right] \quad (5.22)$$

Si la temperatura reducida $Tr > 1.5$, entonces:

$$\xi\mu_A = 166.8e^{-5} * (166.8e^{-5} (0.1338Tr - 0.0935)^{5/9}) \quad (5.23)$$

Por el contrario, si $Tr < 1.5$, entonces

$$\xi\mu_A = 34e^{-5} Tr^{8/9} \quad (5.24)$$

Para ambos casos, μ_A [cP] es obtenida dividiendo $\xi\mu_A$ por ξ . Para aplicar el método de Dean y Stiel a la mezcla de gas natural las presiones y temperaturas críticas de la mezcla son calculadas mediante las reglas de mezclado de Prausnitz y Gunn:

$$V_{cm} = \sum (y_i V_{ci}) \quad (5.25)$$

$$Z_{cm} = \sum y_i Z_{ci} \quad (5.26)$$

$$T_{cm} = \sum y_i T_{ci} \quad (5.27)$$

$$P_{cm} = \frac{Z_{cm} RT_{cm}}{V_{cm}} \quad (5.28)$$

Donde el subíndice cm indica condición crítica de la mezcla.

Conductividad térmica

El cálculo de la conductividad térmica para el gas natural a presiones elevadas se calcula mediante un valor atmosférico y un valor por corrección de presión. La figura (E.1) presenta valores de conductividad térmica a baja presión, y la figura (E.2) la corrección por alta presión (GPSA-98).

Mediante la relación:

$$\frac{k}{k_A} = Fig.E.2 \quad (5.29)$$

Se obtiene el valor de k a la presión y temperatura de entrada del gas amargo.

Densidad

La densidad de la mezcla gaseosa se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{MP}{ZRT} \quad (5.30)$$

Donde Z es el factor de compresibilidad y R es la constante universal de los gases. El cálculo del valor de Z es mostrado en el Apéndice.

Capacidad calorífica

Para el cálculo del Cp para la mezcla gaseosa de gas natural se empleo los Cp individuales para cada componente y se estimo el de la mezcla. Los Cp para los componentes empleados en este trabajo se reportan en la tabla (D.1).

5.8. PROPIEDADES DE LA FASE LÍQUIDA

Difusividad

El cálculo del coeficiente de difusión de los solutos en la fase líquida se calcula mediante un método de Wilke y Chang (1955) la cual es:

$$D = 7.4 * 10^{-8} \frac{T(xM)^{1/2}}{\mu V^{0.6}} \quad (5.31)$$

Donde D es el coeficiente de difusión [cm²/s] M es el peso molecular del solvente, T es la temperatura [K], μ es la viscosidad del solvente [cP], V es el volumen molecular del soluto al punto normal de ebullición cm³/gmol y x es un factor de asociación que para el agua se considera como 2.6.

Los volúmenes moleculares de algunas sustancias comunes en el tratamiento de gas natural se muestran en la tabla 5.5.

Compuesto	Volumen molecular (cm ³ /mol)
H ₂	14.3
O ₂	25.6
N ₂	31.2
CO	30.7
CO ₂	34
SO ₂	44.8
NH ₃	25.8
H ₂ O	18.9
H ₂ S	32.9
COS	51.5
CH ₄	22.2
C ₂ H ₆	51.8

Tabla 5.5. Volumen molecular de algunas sustancias.

Cálculo de propiedades de las disoluciones de amina

La estimación de la densidad, viscosidad, conductividad térmica y calor específico de las disoluciones acuosas de las alcanolaminas es necesaria para la simulación de las condiciones de operación de la columna en estudio.

A pesar de que muchos datos de las propiedades se encuentran disponibles en forma gráfica, no se pueden utilizar de forma eficiente para los cálculos basados en computadora. A continuación se presentan algunas correlaciones para el cálculo de las propiedades para las disoluciones de las aminas en estudio (MEA, DEA y MDEA) reportadas por Chakma (1984) y Cheng (1996).

MEA

$$\rho = (1 - X_m)\rho_{H_2O} + X_m\rho_{MEA} + X_m(1 - X_m)(5.8430 + 0.3139T + 510.6409X_m/T^{0.45}) \quad (5.32)$$

Donde

$$\rho_{MEA} = 1023.75 - 0.5575T - 0.00187T^2 \quad (5.33)$$

$$\mu = \mu_{H_2O}^{(1-X_m)} \mu_{MEA}^{X_m} \exp\left\{\frac{12.70X_m^{2.650}(1-X_m)^{1.1812}}{T^{0.3314}}\right\} \quad (5.34)$$

Donde

$$\mu_{MEA} = \exp\left\{\frac{726.0733}{T^{0.5297} + 22.0293} - \frac{35.3832}{T^{0.0488}}\right\} \quad (5.35)$$

$$k = (1 - X_m)k_{H_2O} + X_mk_{MEA} + X_m(1 - X_m)(-0.2478 - 0.00061806T + 0.02117X_mT^{0.2322}) \quad (5.36)$$

Donde:

$$k_{MEA} = 0.2363$$

$$Cp = (1 - X_m)Cp_{H_2O} + X_mCp_{MEA} + X_m(1 - X_m)(-0.9198 + 0.01369T + 69.6243X_m/T^{1.5859}) \quad (5.37)$$

Donde:

$$Cp_{MEA} = 2.5749 + 6.612 * 10^3 - 1.9 * 10^{-5} T^2 \quad (5.38)$$

DEA

$$\rho = 998.0 - 0.00403T^2 + X_m(3.4 - 0.00025T^{1.45}) - X_m^{1.19} \quad (5.39)$$

$$\mu = \exp\left\{\frac{0.067666Xm - 6.820867}{1 - 0.004395Xm} - \frac{T(0.014066 + 0.000105Xm)}{1 - 0.004965Xm}\right\} \quad (5.40)$$

$$k = (0.4675 - 0.0062Xm^{0.8538})T^{0.08} \quad (5.41)$$

$$Cp = 4.176 + 0.00046T - 0.001837Xm + 0.000054XmT \quad (5.42)$$

MDEA

$$\rho = (1 - Xm)\rho_{H_2O} + Xm\rho_{MDEA} + Xm(1 - Xm)(63.6395 - 0.2651T + 199.4811Xm/T^{0.2}) \quad (5.43)$$

Donde

$$\rho_{MDEA} = 1056.8 - 0.7407T - 0.00053T^2 \quad (5.44)$$

$$\mu = \mu_{H_2O}^{(1-Xm)} \mu_{MDEA}^{Xm} \exp\left\{\frac{191.5999Xm^{6.1955}(1 - Xm)^{1.8322}}{T^{0.4626}}\right\} \quad (5.45)$$

Donde

$$\mu_{MDEA} = \exp\left\{\frac{2843.4104}{T^{1.5435} + 839.6707} - 3.1796T^{0.1669}\right\} \quad (5.46)$$

$$k = (1 - Xm)k_{H_2O} + Xmk_{MDEA} - Xm(1 - Xm)(0.2336 + 0.027Xm) \quad (5.47)$$

Donde:

$$k_{MDEA} = 0.1741 \quad T = 40^\circ C$$

$$Cp = (1 - Xm)Cp_{H_2O} + XmCp_{MDEA} + Xm(1 - Xm)(0.3730 - 0.0107T + 0.1265T^{0.4}) \quad (5.48)$$

Donde

$$Cp_{MDEA} = 2.1734 + 5.01 * 10^{-3}T + 1.84 * 10^{-6}T^2 \quad (5.49)$$

Agua

$$\rho_{H_2O} = 1002.3 - 0.1321T - 0.00308T^2 \quad (5.50)$$

$$\mu^{H_2O} = \exp\left\{\frac{897.9879}{T^{0.6542} + 78.1912} - \frac{17.6724}{T^{0.004707}}\right\} \quad (5.51)$$

$$k^{H_2O} = 5.4545 * 10^{-3}T^{0.686} + 0.5562 \quad (5.52)$$

$$C_{p_{H_2O}} = 4.1908 - 6.62 * 10^{-4} T + 9.14 * 10^{-6} T^2 \quad (5.53)$$

Las variables usadas en estas ecuaciones son:

T= Temperatura, [°C]

Xm= Fracción peso en la disolución de la amina,

ρ = Densidad, [kg/m³]

μ = Viscosidad, [Pa s]

k= Conductividad térmica, [W/m°C]

Cp= Capacidad calorífica, [J/g°C]

5.9. FACTOR DE MEJORAMIENTO A LA TRANSFERENCIA DE MASA POR REACCIÓN QUÍMICA

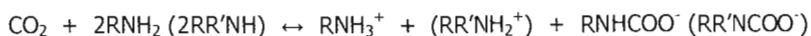
El factor de mejoramiento presentado en las ecuaciones de las secciones 4.4 y 4.5 representa grado de mejora de la transferencia de masa por efectos de la reacción química en el seno de la fase líquida y se define como la relación de rapidez de transferencia de masa con y sin reacción química bajo los mismos gradientes de concentración. Los coeficientes de transferencia sin ($k_{i,j}^o$) y con ($k_{i,j}$) reacción química son relacionados mediante el factor de mejoramiento como:

$$k_{i,j} = E_i k_{i,j}^o$$

El factor de mejoramiento no es un parámetro ajustable, es un número adimensional bien definido y que considera los efectos de las reacciones químicas en el proceso de transferencia de masa, donde se incluye la constante de rapidez de reacción, coeficientes de transferencia de masa y difusión, tipo de solvente, etc. Los factores de mejoramiento para el CO₂ y H₂S son presentados en la sección 5.10 y 5.11.

5.10. ABSORCIÓN DEL CO₂ EN DISOLUCIONES DE AMINAS

La reacción global entre el CO₂ y las aminas primarias y secundarias puede ser representada como:



La absorción de CO₂ en soluciones acuosas de aminas es de orden finito. Es generalmente correcto que la reacción de MEA con el CO₂ disuelto presenta una cinética de segundo orden.

Las aminas terciarias difieren de las aminas secundarias en su comportamiento hacia el CO₂, ya que el CO₂ no puede combinarse directamente con el grupo amino en el caso de aminas terciarias. Por lo que resulta una velocidad de reacción más pequeña para aminas terciarias comparada con las aminas primarias y secundarias.

Las constantes de segundo orden para las alcanolaminas son:

Para MEA (Hikita et al., 1977 and Blauwhoff et al., 1984);

$$\log(k_{\text{MEA}}) = 10.99 - \frac{2152}{T} \quad (5.54)$$

Para DEA (Blanc and Demarais, 1984);

$$\log(k_{\text{DEA}}) = 10.4493 - \frac{2274.5}{T} \quad (5.55)$$

Para MDEA (Haimour et al, 1987):

$$k_{\text{MDEA}} = 8.471 \cdot 10^{12} \cdot e^{\left(\frac{-8625}{T}\right)} \quad (5.56)$$

donde k es la constante cinética y T es la temperatura (K).

El factor de mejoramiento presentado en las ecuaciones del capítulo 4,

El término del factor de mejoramiento para el CO₂ que se emplea en la rapidez de transferencia de masa en fase líquida se calcula mediante la relación de Wellek et al. (1978): La expresión que presentan es sencilla y explícita para factores de mejoramiento para transferencia de masa acompañada con una reacción química irreversible. La relación presentada por Wellek et al es:

$$\frac{1}{(E_2 - 1)^{1.35}} = \frac{1}{(E_2 - 1)^{1.35}} + \frac{1}{(E_1 - 1)^{1.35}} \quad (5.57)$$

Donde E_2 es el factor de mejoramiento de segundo orden y E_1 es el factor de mejoramiento de primer orden:

$$E_1 = \frac{\sqrt{M}}{\tanh \sqrt{M}} \quad (5.58)$$

$$M = \frac{D_{\text{CO}_2} \cdot k_2 \cdot C_B^\circ}{k_L^2} \quad (5.59)$$

Donde C_B es la concentración de la amina libre en el seno de la fase líquida

E_r es el factor de mejoramiento para una reacción instantánea, que se define como:

$$E_r = 1 + \left(\frac{C_B^{\circ} D_{Am}}{2C_A^* D_{CO_2}} \right) \quad (5.60)$$

Donde C_A^* es la concentración interfacial del CO_2 libre y sin reaccionar.

5.11. ABSORCIÓN DEL SULFURO DE HIDRÓGENO EN DISOLUCIONES DE AMINA

La reacción entre el H_2S y las alcanolaminas involucran solo la transferencia de un protón. Estas reacciones son instantáneas y reversibles, por lo que el equilibrio H_2S – Amina se considera que se establece siempre y en todo el líquido de cada etapa, incluyendo la película interfacial. La reacción global es:



Para la reacción reversible, el factor de mejoramiento se calcula como:

$$E_{r_{H_2S}} = \left[1 + \frac{D_p}{D_A} \frac{\phi}{A^* - A^{\circ}} \right] \quad (5.61)$$

Donde:

$$\phi = \frac{1}{2} \left\{ \left[\left(\frac{D_Q}{D_p} - 1 \right) \left(\frac{D_Q}{(KB^{\circ}A^{\circ})} + \frac{D_Q}{D_B} + K \right) \right]^{1/2} + 4.17 K \frac{D_Q}{D_B} \left[\frac{D_B}{D_p} B^{\circ} + \sqrt{(KB^{\circ}A^{\circ})} \right] \right\}^{1/2} \left\{ \left(\frac{D_Q}{D_p} + 1 \right) \left(\frac{D_Q}{(KB^{\circ}A^{\circ})} + \frac{D_Q}{D_B} K A^* \right) \right\} \quad (5.62)$$

CAPÍTULO 6

*La frase más excitante
que se puede oír en la ciencia,
la que anuncia nuevos descubrimientos,
no es "¡Eureka!" (¡Lo Encontré!) sino
¡Es Extraño...!*

Isaac Asimov (1920-1996)

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo, se analizan las predicciones en estado estacionario del modelo desarrollado, y los resultados obtenidos en el simulador comercial HYSYS.

Los resultados obtenidos con el simulador comercial (HYSYS) se basan en un modelo de etapa en equilibrio (modelo Kent- Eisenberg), donde las etapas constituyentes de la columna de absorción se considerada que están en equilibrio. En el Apéndice B se muestra el modelo en etapa de equilibrio.

El esquema 6.1 muestra la configuración típica de la columna de absorción de los sistemas estudiados. El gas amargo es introducido en el absorbedor donde entra en contacto con la disolución de amina bajando por la columna. Los componentes de los gases ácidos, H₂S y CO₂ son removidos por medio de la disolución de amina, y el gas dulce sale del absorbedor para ser enviado a otro proceso.

Se presenta un conjunto de datos para 3 casos de columnas de absorción sencilla y selectiva para diferentes corrientes de gas de entrada y disolución de amina pobre.

Los datos de entrada corresponden a condiciones de operación de plantas de endulzamiento que emplean como disolventes soluciones acuosas de MEA, DEA y MDEA. Las especificaciones incluyen información de condiciones de entrada de las corrientes de gas amargo y amina pobre, número de platos de la columna de absorción, así como las características de los mismos. Para los tres casos estudiados se han considerado platos de capuchón. Asimismo, se presentan algunos diagramas que refieren a los perfiles de concentración y temperatura característicos de algunas columnas analizadas.

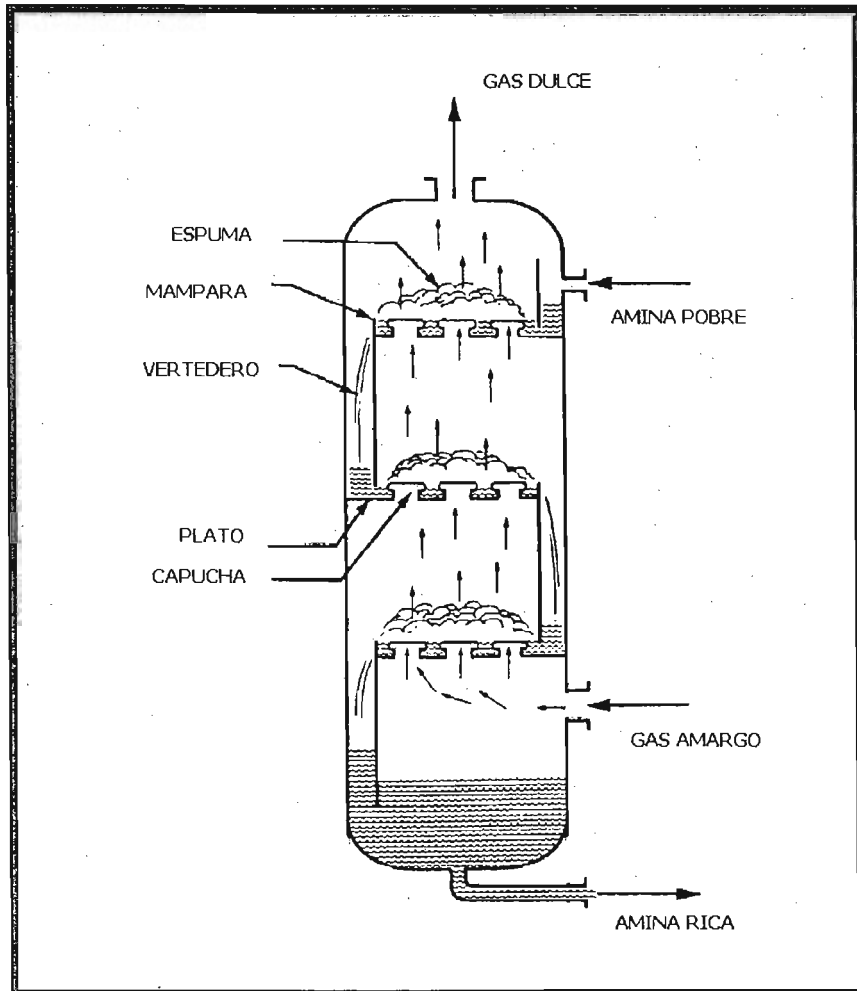


Figura 6.1. Esquema de la columna de absorción de los casos estudiados.

6.1. SISTEMA GAS ÁCIDO-MEA-H₂O

CASO No.1

El primer Caso consiste de un absorbedor de 22 platos y un diámetro de 2.9 m, maneja una corriente de gas amargo que contiene CO₂ y H₂S en baja concentración, por lo que la concentración de MEA en la disolución es apenas

de 7.2 %, y con una relativa baja cantidad de CO₂ y H₂S remanentes en la disolución pobre. Las especificaciones de la simulación y sus respectivos resultados son mostrados en la tabla 6.1.

Variable	Valor
Datos del Absorbedor	
Diámetro [cm]	290
Número de Platos	22
Altura de Mampara [cm]	9.53
Especificaciones del Gas Amargo	
Flujo [mol/s]	1576.4
Temperatura [K]	312
Presión [kPa]	1317
Composición (%)	
Dióxido de Carbono	0.0742
Sulfuro de Hidrógeno	0.0029
Agua	0.52
Nitrógeno	0.18
Hidrógeno	25.93
Metano	17.82
Etano	55.4729
Especificaciones de Amina Pobre	
Flujo [mol/s]	326.3889
MEA (% peso)	7.2
Temperatura [K]	333
X(CO ₂)	0.000848
X(H ₂ S)	0.0000398

RESULTADOS

	CO ₂ ppm	H ₂ S ppm	Tsal(K)	X _{CO2} final	X _{H2S} final
Modelo	2.65	2.84	312.4	0.0066	0.00027
HYSYS	41	0.1	317	0.0065	0.00028

Tabla.6.1. Condiciones de operación y resultados de la simulación Caso No.1

Los resultados obtenidos de la simulación para el Caso No. 1, donde se emplea la MEA como disolvente, se obtuvieron resultados satisfactorios en comparación con los resultados reportados con el simulador comercial. En la tabla 6.2 se presentan los perfiles obtenidos del Caso No.1.

Con la aplicación del modelo desarrollado se obtuvieron valores de composición de CO_2 más bajos así como la temperatura de salida de la disolución rica. Con respecto al H_2S , se obtiene una composición ligeramente mayor. En las siguientes gráficas se presentan los perfiles obtenidos.

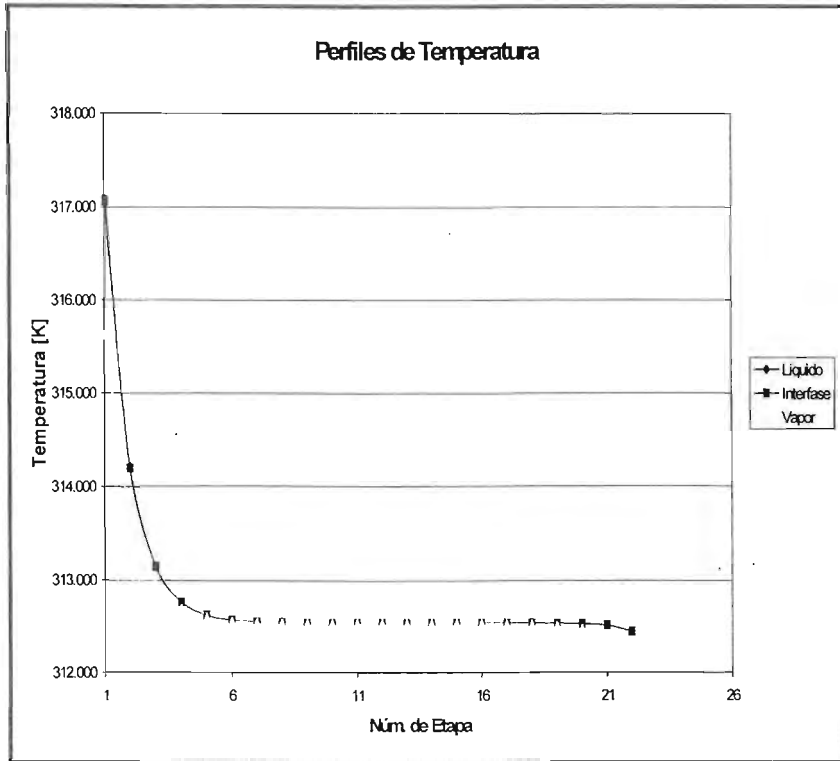


Fig.6.2. Perfiles de Temperatura obtenidos en el estudio del Caso No.1

La figura 6.2 presenta los perfiles de temperatura tanto en el seno de las fases vapor y líquido, así como en la interfase de las mismas; se observa que no hay gran diferencia entre los perfiles obtenidos, siendo la temperatura de la fase líquida la de mayor valor, ya que es en esta región donde se genera el calor de reacción, lo que incrementa la temperatura.

Etapa	Temperatura (K)			Seno de Líquido		Interfase líquido		Interfase vapor		Seno de Vapor		T. de Masa (mol/s)		T. Calor
	Líquido	Interfase	Vapor	CO2	H2S	CO2	H2S	CO2	H2S	CO2	H2S	CO2	H2S	J/sec
1	317.099	317.060	315.623	3.0082E-03	1.4235E-04	3.0087E-03	1.4229E-04	3.04E-06	3.07E-06	2.85E-06	2.84E-06	-7.85E-04	-4.73E-04	1.37E+05
2	314.211	314.197	313.669	3.0111E-03	1.4204E-04	3.0113E-03	1.4202E-04	2.27E-06	2.62E-06	2.16E-06	2.54E-06	-2.41E-04	-1.57E-04	4.24E+04
3	313.151	313.146	312.952	3.0121E-03	1.4193E-04	3.0122E-03	1.4192E-04	2.04E-06	2.47E-06	2.00E-06	2.44E-06	-8.31E-05	-5.56E-05	1.46E+04
4	312.762	312.760	312.689	3.0125E-03	1.4189E-04	3.0125E-03	1.4188E-04	1.97E-06	2.42E-06	1.95E-06	2.41E-06	-2.96E-05	-2.01E-05	5.23E+03
5	312.619	312.618	312.592	3.0127E-03	1.4187E-04	3.0127E-03	1.4187E-04	1.94E-06	2.40E-06	1.93E-06	2.39E-06	-1.03E-05	-7.09E-06	1.91E+03
6	312.566	312.566	312.556	3.0127E-03	1.4187E-04	3.0127E-03	1.4187E-04	1.93E-06	2.39E-06	1.93E-06	2.39E-06	-2.58E-06	-2.10E-06	6.98E+02
7	312.547	312.547	312.543	3.0127E-03	1.4187E-04	3.0127E-03	1.4187E-04	1.92E-06	2.39E-06	1.92E-06	2.39E-06	1.73E-06	2.56E-07	2.56E+02
8	312.540	312.540	312.538	3.0128E-03	1.4188E-04	3.0128E-03	1.4188E-04	1.92E-06	2.39E-06	1.93E-06	2.39E-06	6.69E-06	2.18E-06	9.24E+01
9	312.537	312.537	312.537	3.0128E-03	1.4189E-04	3.0128E-03	1.4189E-04	1.92E-06	2.39E-06	1.93E-06	2.39E-06	1.62E-05	5.04E-06	3.06E+01
10	312.536	312.536	312.536	3.0129E-03	1.4193E-04	3.0129E-03	1.4193E-04	1.92E-06	2.39E-06	1.94E-06	2.39E-06	3.70E-05	1.05E-05	3.62E+00
11	312.536	312.536	312.536	3.0132E-03	1.4199E-04	3.0132E-03	1.4200E-04	1.92E-06	2.39E-06	1.96E-06	2.40E-06	8.41E-05	2.12E-05	-1.56E+01
12	312.536	312.536	312.535	3.0138E-03	1.4212E-04	3.0138E-03	1.4213E-04	1.92E-06	2.39E-06	2.02E-06	2.41E-06	1.91E-04	4.28E-05	-4.36E+01
13	312.536	312.536	312.535	3.0151E-03	1.4239E-04	3.0152E-03	1.4241E-04	1.93E-06	2.40E-06	2.14E-06	2.44E-06	4.32E-04	8.61E-05	-1.00E+02
14	312.535	312.535	312.535	3.0181E-03	1.4292E-04	3.0183E-03	1.4295E-04	1.93E-06	2.41E-06	2.41E-06	2.49E-06	9.79E-04	1.72E-04	-2.23E+02
15	312.535	312.535	312.534	3.0250E-03	1.4398E-04	3.0254E-03	1.4405E-04	1.95E-06	2.44E-06	3.03E-06	2.60E-06	2.22E-03	3.43E-04	-4.91E+02
16	312.535	312.535	312.533	3.0404E-03	1.4607E-04	3.0414E-03	1.4621E-04	1.97E-06	2.49E-06	4.44E-06	2.82E-06	5.03E-03	6.80E-04	-1.08E+03
17	312.535	312.535	312.529	3.0756E-03	1.5017E-04	3.0778E-03	1.5044E-04	2.04E-06	2.61E-06	7.63E-06	3.25E-06	1.14E-02	1.33E-03	-2.36E+03
18	312.534	312.534	312.522	3.1552E-03	1.5810E-04	3.1603E-03	1.5861E-04	2.20E-06	2.85E-06	1.49E-05	4.10E-06	2.58E-02	2.57E-03	-5.13E+03
19	312.531	312.531	312.507	3.3354E-03	1.7300E-04	3.3470E-03	1.7397E-04	2.59E-06	3.39E-06	3.13E-05	5.73E-06	5.85E-02	4.84E-03	-1.11E+04
20	312.526	312.526	312.473	3.7422E-03	1.9944E-04	3.7684E-03	2.0116E-04	3.65E-06	4.64E-06	6.84E-05	8.80E-06	1.32E-01	8.59E-03	-2.35E+04
21	312.509	312.509	312.401	4.6527E-03	2.3979E-04	4.7114E-03	2.4240E-04	7.37E-06	7.91E-06	0.000152	1.42E-05	2.96E-01	1.31E-02	-4.85E+04
22	312.442	312.441	312.254	6.6086E-03	2.7118E-04	6.7347E-03	2.7321E-04	2.90E-05	1.76E-05	0.00034	2.26E-05	6.34E-01	1.02E-02	-8.99E+04

Los datos de composición para el seno e interfase de cada fase están dados en fracción mol.
T representa Transferencia tanto de masa como de energía.

Tabla 6.2. Resultados obtenidos de la simulación del Caso No. 1.

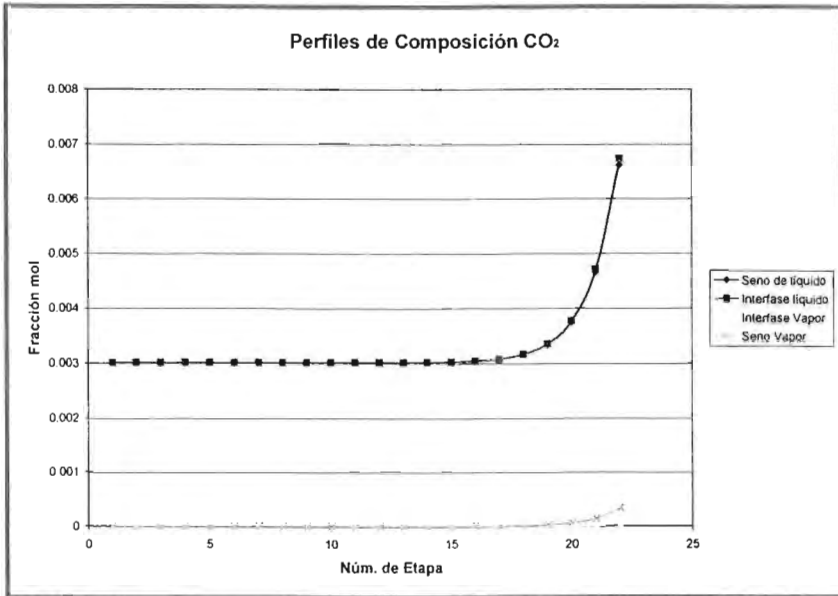


Fig.6.3.Perfiles de composición del CO₂ a lo largo de la columna del Caso No.1

En la fig.6.3 se presentan los perfiles de composición del CO₂ para el seno de las fases, así como las composiciones en ambos lados de la interfase. Se observa una gran diferencia entre el vapor y líquido, y esta misma diferencia es la fuerza impulsora que permite la absorción de los gases ácidos.

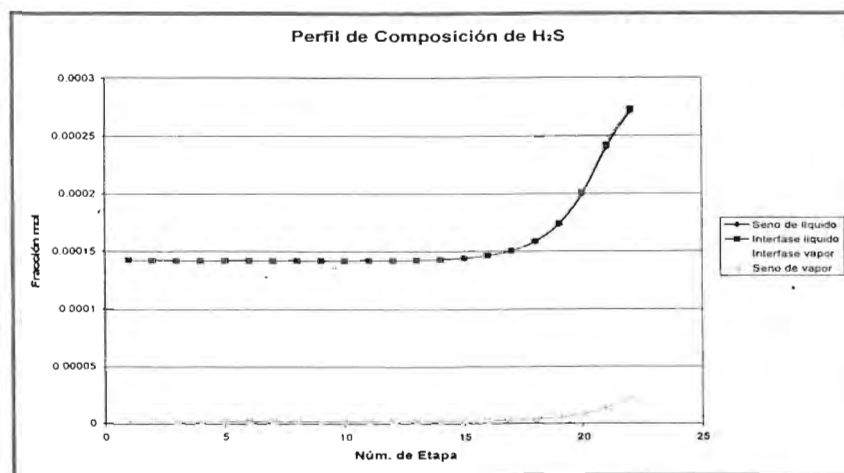


Fig.6.4.Perfiles de composición de H₂S a lo largo de la columna del Caso No.1

En la fig. 6.4 se presentan los perfiles de composición para el sulfuro de hidrógeno (H_2S) tanto en el seno de las fases como en ambos lados de la interfase. Asimismo que el CO_2 , el H_2S presenta una diferencia de composición que indica el no equilibrio en que se encuentran las fases vapor y líquido.

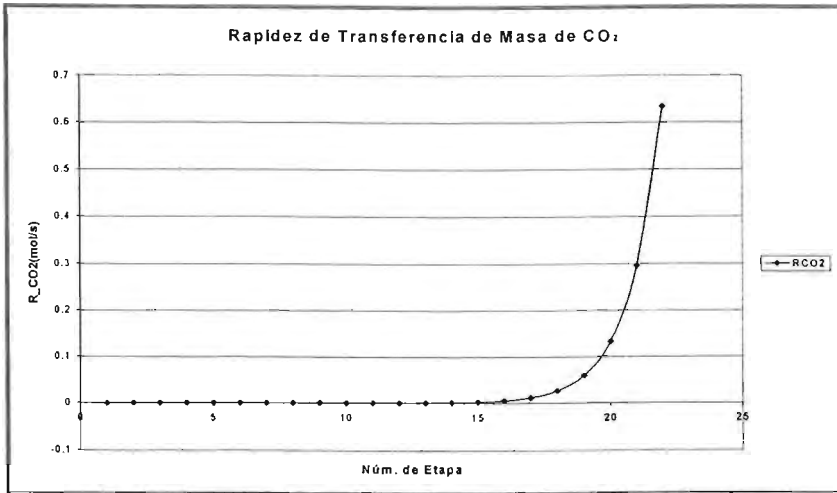


Fig.6.5. Perfil de R_{CO_2} para de la simulación con MEA.

En la fig.6.5 y 6.6 se presenta el perfil de rapidez de transferencia de masa de CO_2 (R_{CO_2}) y H_2S (R_{H_2S}) respectivamente a lo largo de la columna. Se deduce que la transferencia de masa es mayor en el fondo de la columna, ya que es donde existe una diferencia mayor de concentración.

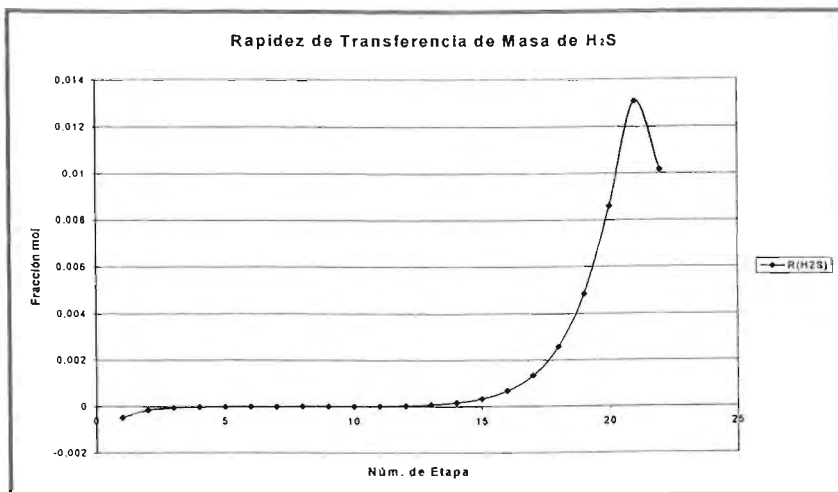


Fig.6.6. Perfil de R_{H_2S} en la Interfase de la simulación con MEA.

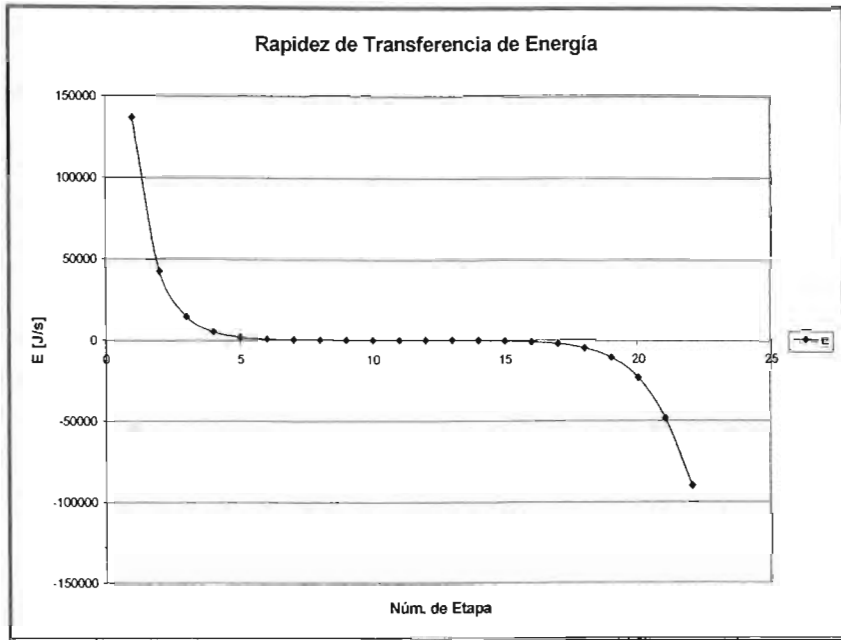


Fig.6.7. Perfil de rapidez de transferencia de Energía en Interfase

El perfil de rapidez de transferencia de energía se presenta en la fig.6.7 donde se observa la variación de esta variable a lo largo de la columna. Esta diferencia se debe a que en el tope y el fondo de la columna se encuentran las corrientes de alimentación, cada una a diferente temperatura, por lo que el sistema equilibra esta diferencia en las etapas centrales del equipo.

6.2. SISTEMA GASES ÁCIDOS–DEA–H₂O

En la siguiente sección se presenta los resultados para una absorción de gases ácidos mediante DEA. Esta amina secundaria es mucho menos corrosiva que la MEA, sin embargo, la disolución se vuelve muy viscosa en concentraciones altas. La DEA es ligeramente más débil que la MEA y los productos de la reacción no son corrosivos, por lo que la concentración de la disolución generalmente es más alta.

CASO NO.2

El siguiente caso muestra un absorbedor que trata una corriente de gas amargo con CO₂ y H₂S en considerable concentración. La columna cuenta con 26 platos y un diámetro de 3.2 metros. La disolución de la amina pobre tiene una baja concentración de CO₂ y H₂S residual, además de tener una concentración de 28.5 % peso para la amina. Los datos y resultados son mostrados en la tabla 6.3.

<u>Variable</u>	<u>Valor</u>
Datos del Absorbedor	
Diámetro [cm]	320
Número de Platos	26
Altura de Mampara [cm]	5.08
Especificaciones del Gas Amargo	
Flujo [mol/s]	2214
Temperatura [K]	294
Presión [kPa]	5958
<u>Composición (%)</u>	
Dióxido de Carbono	12.995
Sulfuro de Hidrógeno	1.999
Agua	0.042
Nitrógeno	1.0
Metano	83.964
Especificaciones de Amina Pobre	
Flujo [mol/s]	5456
DEA (% peso)	28.5
Temperatura [K]	322
xf(CO ₂)	0.00077
xf(H ₂ S)	0.00064

RESULTADOS

	CO ₂ %	H ₂ S ppm	Tsal(K)	x(CO ₂) fondo	x(H ₂ S) fondo
Modelo	0.15	351	318	0.043	0.007
HYSYS	0.5	0.02	353.2	0.048	0.008

Tabla 6.3. Especificaciones y resultados de la simulación del Caso No. 2

En la tabla 6.3, se presentan los resultados obtenidos para la simulación del Caso No. 2, donde se observa que la concentración de CO₂ en la corriente de gas tratado se acerca notablemente con respecto a el resultado obtenido con el simulador HYSYS, no obstante, con respecto a la concentración del H₂S donde se aleja notablemente del modelo de equilibrio planteado en el simulador comercial.

Por otra parte, la temperatura obtenida con el modelo de no equilibrio indica un aumento muy pequeño en la temperatura de la disolución tratante, sin embargo, HYSYS reporta resultados mayores.

Otro parámetro analizado fue la concentración de los componentes ácidos en la corriente de amina rica donde existe diferencia aceptable con respecto al CO₂, ya que hay diferencia en la cantidad absorbida de este componente.

Etapa	Temperatura [K]			Seno líquido		Interfase líquido		Interfase Vapor		Seno vapor		Transf. de Masa (mol/s)		T. de Energia [J/s]
	Líquido	Interfase	Vapor	CO ₂	H ₂ S	CO ₂	H ₂ S	CO ₂	H ₂ S	CO ₂	H ₂ S	CO ₂	H ₂ S	
1	322.09	322.09	322.10	8.405E-04	6.163E-04	8.620E-04	6.007E-04	1.560E-03	3.514E-04	1.562E-03	3.518E-04	8.065E-01	1.800E-01	-37100315.00
2	322.12	322.12	322.12	8.639E-04	6.087E-04	8.700E-04	6.044E-04	1.575E-03	3.537E-04	1.576E-03	3.538E-04	2.960E-01	6.522E-02	-13462482.00
3	322.13	322.13	322.13	8.712E-04	6.065E-04	8.731E-04	6.054E-04	1.581E-03	3.544E-04	1.582E-03	3.544E-04	9.178E-02	1.922E-02	-3986891.80
4	322.13	322.13	322.13	8.743E-04	6.059E-04	8.752E-04	6.056E-04	1.585E-03	3.546E-04	1.585E-03	3.546E-04	3.224E-02	5.327E-03	-1115069.20
5	322.13	322.13	322.13	8.769E-04	6.058E-04	8.777E-04	6.057E-04	1.589E-03	3.546E-04	1.590E-03	3.546E-04	1.920E-02	1.459E-03	-312074.31
6	322.13	322.13	322.13	8.801E-04	6.057E-04	8.812E-04	6.057E-04	1.596E-03	3.546E-04	1.597E-03	3.546E-04	2.110E-02	4.038E-04	-92876.45
7	322.13	322.13	322.13	8.849E-04	6.057E-04	8.865E-04	6.057E-04	1.605E-03	3.546E-04	1.607E-03	3.546E-04	3.000E-02	1.169E-04	-35460.03
8	322.13	322.13	322.13	8.921E-04	6.057E-04	8.946E-04	6.057E-04	1.620E-03	3.546E-04	1.623E-03	3.546E-04	4.525E-02	4.050E-05	-24295.93
9	322.13	322.13	322.13	9.032E-04	6.057E-04	9.070E-04	6.057E-04	1.642E-03	3.546E-04	1.647E-03	3.546E-04	6.904E-02	2.325E-05	-28593.62
10	322.13	322.13	322.13	9.202E-04	6.057E-04	9.259E-04	6.057E-04	1.677E-03	3.546E-04	1.683E-03	3.546E-04	1.055E-01	2.460E-05	-41222.78
11	322.13	322.13	322.13	9.462E-04	6.057E-04	9.549E-04	6.057E-04	1.729E-03	3.546E-04	1.739E-03	3.546E-04	1.614E-01	3.464E-05	-62290.33
12	322.13	322.13	322.13	9.859E-04	6.057E-04	9.992E-04	6.057E-04	1.809E-03	3.546E-04	1.825E-03	3.546E-04	2.468E-01	5.276E-05	-95030.00
13	322.13	322.13	322.13	1.047E-03	6.057E-04	1.067E-03	6.057E-04	1.932E-03	3.546E-04	1.956E-03	3.546E-04	3.775E-01	8.285E-05	-145255.93
14	322.13	322.13	322.13	1.139E-03	6.056E-04	1.171E-03	6.056E-04	2.120E-03	3.546E-04	2.155E-03	3.546E-04	5.772E-01	1.347E-04	-222106.89
15	322.13	322.13	322.13	1.281E-03	6.056E-04	1.329E-03	6.056E-04	2.407E-03	3.545E-04	2.461E-03	3.545E-04	8.827E-01	2.329E-04	-339620.97
16	322.13	322.13	322.13	1.498E-03	6.056E-04	1.571E-03	6.055E-04	2.845E-03	3.545E-04	2.928E-03	3.545E-04	1.350E+00	4.452E-04	-519258.21
17	322.13	322.13	322.13	1.829E-03	6.055E-04	1.941E-03	6.055E-04	3.515E-03	3.545E-04	3.642E-03	3.545E-04	2.063E+00	9.764E-04	-793769.07
18	322.13	322.13	322.13	2.335E-03	6.057E-04	2.505E-03	6.057E-04	4.537E-03	3.546E-04	4.730E-03	3.547E-04	3.153E+00	2.475E-03	-1213061.40
19	322.13	322.13	322.13	3.107E-03	6.064E-04	3.366E-03	6.066E-04	6.096E-03	3.551E-04	6.390E-03	3.555E-04	4.816E+00	7.049E-03	-1853040.90
20	322.13	322.13	322.13	4.284E-03	6.092E-04	4.677E-03	6.102E-04	8.470E-03	3.572E-04	8.916E-03	3.584E-04	7.352E+00	2.164E-02	-2828847.90
21	322.13	322.13	322.13	6.073E-03	6.193E-04	6.669E-03	6.227E-04	1.208E-02	3.646E-04	1.275E-02	3.685E-04	1.121E+01	6.929E-02	-4314648.10
22	322.14	322.14	322.13	8.787E-03	6.540E-04	9.684E-03	6.656E-04	1.754E-02	3.897E-04	1.855E-02	4.028E-04	1.707E+01	2.268E-01	-6574172.50
23	322.13	322.13	322.11	1.289E-02	7.712E-04	1.423E-02	8.097E-04	2.576E-02	4.740E-04	2.725E-02	5.172E-04	2.596E+01	7.516E-01	-10016619.00
24	322.03	322.02	321.93	1.906E-02	1.164E-03	2.105E-02	1.291E-03	3.804E-02	7.543E-04	4.022E-02	8.959E-04	3.952E+01	2.515E+00	-15359721.00
25	321.43	321.40	320.93	2.848E-02	2.494E-03	3.146E-02	2.913E-03	5.614E-02	1.679E-03	5.930E-02	2.142E-03	6.149E+01	8.572E+00	-24441393.00
26	318.39	318.22	316.07	4.434E-02	7.237E-03	4.921E-02	8.689E-03	8.241E-02	4.680E-03	8.721E-02	6.236E-03	1.081E+02	3.139E+01	-45696495.00

Tabla 6.4. Resultados obtenidos de la simulación del Caso No.2

A continuación se presentan las gráficas obtenidas con los datos presentados en la tabla 6.4.

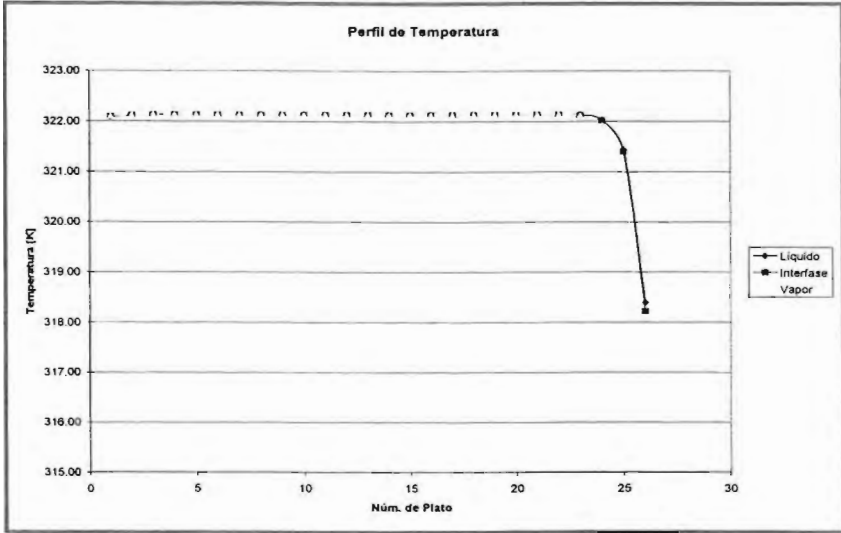


Fig.6.8. Perfil de temperatura a lo largo de la columna del Caso No.2.

En la fig.6.8 se muestra como la temperatura de la fase líquida es mayor a la de la interfase y a su vez a la calculada para el vapor, ya que el calor de reacción generado en la fase líquida contribuye a un aumento en la temperatura de la fase. No obstante, la diferencia de temperatura es mínima.

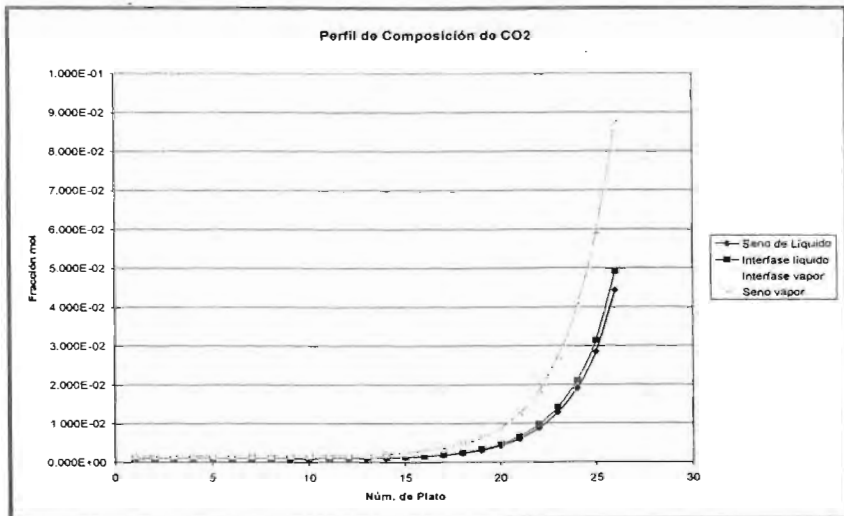


Fig.6.9. Perfil de composiciones del CO₂ en la columna.

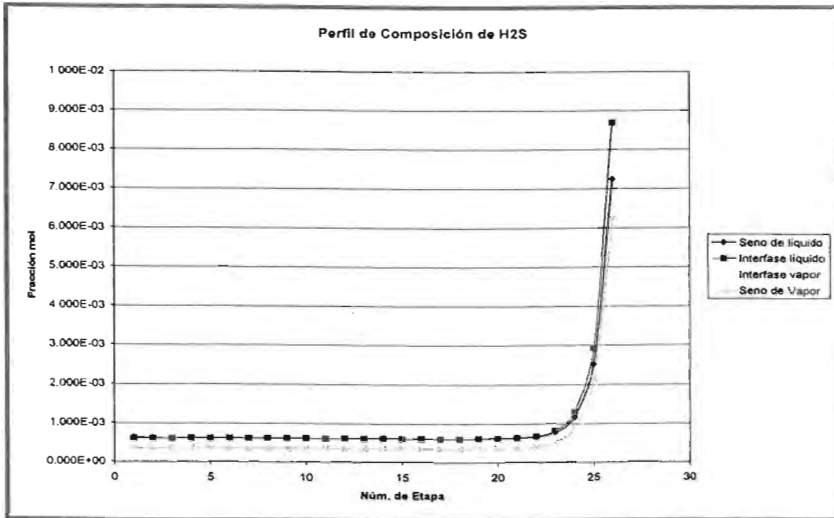


Fig.6.10. Perfil de composiciones del H₂S a lo largo de la columna de absorción.

En las figuras 6.9 y 6.10 se muestran los perfiles de composiciones para el CO₂ y H₂S en el seno de la fase líquida respectivamente, las interfases tanto del vapor como del líquido y en el seno del vapor; se observa la concentración mayor en el seno de la fase vapor, ya que la fuerza impulsora se presenta por diferencia de concentración de vapor a líquido.

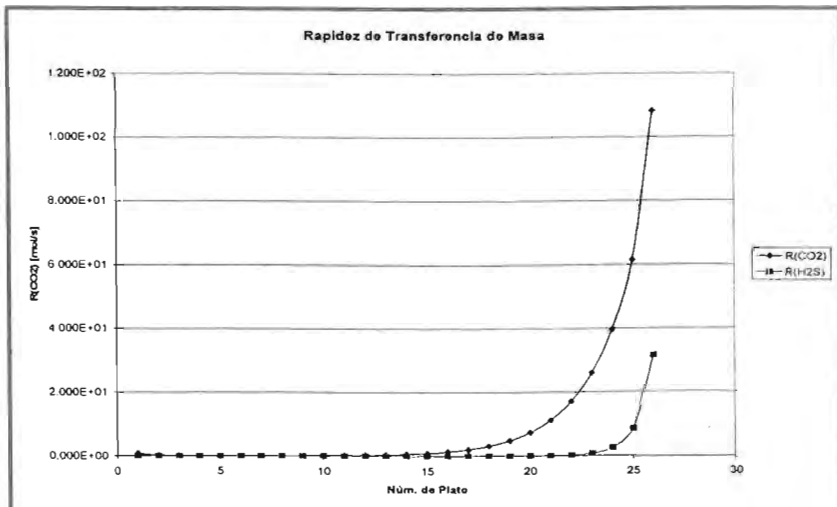


Fig.6.11. Perfil de Rapidez de Transferencia de Masa de componentes ácidos.

Los perfiles de rapidez de transferencia de masa tanto del CO_2 como del H_2S se presentan en la fig. 6.11. Se observa que la rapidez de transferencia de masa es mayor para el CO_2 comparada con el H_2S , ya que existe una mayor concentración de CO_2 en la fase vapor, por lo que el gradiente es considerablemente mayor al de H_2S .

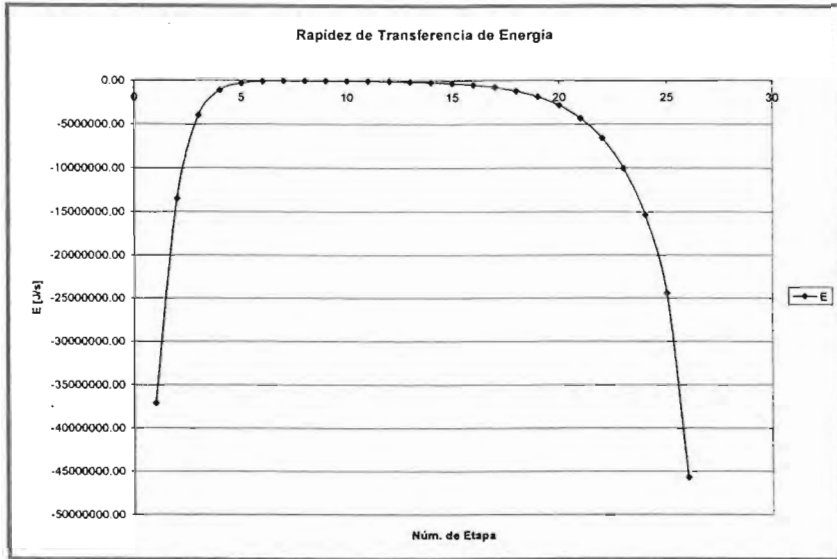


Fig.6.12. Perfil de Rapidez Transferencia de Energía establecido en la interfase.

La rapidez de transferencia de energía se muestra en la gráfica (6.12), donde se observa la curva tipo parabólica obtenida, donde existe una mayor rapidez transferencia de energía en las primeras y últimas etapas y en la zona central disminuye considerablemente. Este perfil se presenta ya que en el tope y el fondo de la columna se encuentran las alimentaciones de gas amargo y amina pobre, cada una con una temperatura diferente.

6.3. SISTEMA GASES ÁCIDOS MDEA-H₂O

La MDEA (Metil dietanol amina) es una sustancia que no tiene unidos átomos de hidrógeno en el átomo de nitrógeno, por lo que la formación del carbamato no sucederá tan rápidamente. No obstante, la reacción instantánea de transferencia de un protón aún ocurre cuando la MDEA reacciona con H₂S. Por lo tanto, ya que el CO₂ no reacciona directamente con la MDEA, el CO₂ deberá reaccionar lentamente con el agua para formar bicarbonato; es por tal razón que la MDEA resulta ser más selectiva hacia el H₂S en comparación con el CO₂, donde la reacción es muy lenta.

CASO No. 3

En la simulación del Caso No. 3 se presenta una columna de platos que emplea MDEA como agente tratante. La composición de CO₂ y H₂S en el gas amargo es pequeña, por lo que la desacidificación solo se emplea para cumplir con especificaciones para tubería. Los resultados son mostrados en la tabla 6.5.

Variable	Valor
Datos del Absorbedor	
Diámetro [cm]	128
Número de Platos	22
Altura de Mampara [cm]	4.65
Especificaciones del Gas Amargo	
Flujo [mol/s]	409.2
Temperatura [K]	306
Presión [kPa]	5512
Composición (%)	
Dióxido de Carbono	3.47
Sulfuro de Hidrógeno	0.0058
Agua	0.092
Metano	96.4322
Especificaciones de Amina Pobre	
Flujo [mol/s]	293.3
MDEA (% peso)	33
Temperatura [K]	319
Xf(CO ₂)	5.5438e ⁻⁴
Xf(H ₂ S)	1.8752e ⁻⁵

RESULTADOS

	CO ₂ %mol	H ₂ S ppm	Tsal(K)	Fondo %mol CO ₂	Fondo %mol H ₂ S
Modelo	2.09	0.26	311.48	2.09	0.0082
HYSYS	1.8	2521	324.2	0.0237	0.00011

Tabla 6.5. Especificaciones y resultados de la simulación del Caso No. 3

Etapa	Temperatura [K]			Seno líquido		Interfase líquido		Interfase Vapor		Seno vapor		Transf. de Masa (mol/s)		T. de Energía
	Líquido	Interfase	Vapor	CO ₂	H ₂ S	CO ₂	H ₂ S	CO ₂	H ₂ S	CO ₂	H ₂ S	CO ₂	H ₂ S	[J/s]
1	319.08	319.09	319.09	0.00800682	4.52E-05	0.01013087	4.43E-05	0.01859743	2.62E-05	0.02090265	2.62E-05	2.0845171	0.00080603	-2832297.8
2	319.10	319.10	319.10	0.01148533	4.47E-05	0.01267893	4.45E-05	0.02328336	2.63E-05	0.024678	2.63E-05	1.23036051	0.00026187	-1089008.7
3	319.10	319.11	319.10	0.01358644	4.46E-05	0.01431623	4.45E-05	0.02629089	2.63E-05	0.02717694	2.63E-05	0.73856531	9.02E-05	-458455.78
4	319.10	319.10	319.10	0.01491307	4.46E-05	0.01537669	4.46E-05	0.02823579	2.64E-05	0.02880892	2.64E-05	0.46033622	4.15E-05	-225541.61
5	319.09	319.09	319.09	0.01576837	4.46E-05	0.01606813	4.46E-05	0.02950053	2.64E-05	0.02987398	2.64E-05	0.29447245	3.00E-05	-126856.92
6	319.08	319.08	319.07	0.01632597	4.47E-05	0.01652165	4.47E-05	0.03032573	2.64E-05	0.03057023	2.65E-05	0.19130663	3.05E-05	-77704.922
7	319.06	319.06	319.05	0.0166928	4.48E-05	0.0168216	4.48E-05	0.03086566	2.65E-05	0.03102673	2.65E-05	0.12572913	3.63E-05	-50069.054
8	319.04	319.04	319.02	0.0169372	4.49E-05	0.01702303	4.49E-05	0.03122038	2.65E-05	0.03132767	2.66E-05	0.08381508	4.57E-05	-33535.243
9	319.01	319.01	318.98	0.01710383	4.51E-05	0.01716234	4.51E-05	0.03145517	2.66E-05	0.03152821	2.67E-05	0.05725753	5.92E-05	-23541.802
10	318.96	318.96	318.93	0.01722244	4.53E-05	0.01726408	4.54E-05	0.03161294	2.67E-05	0.03166476	2.68E-05	0.04091544	7.76E-05	-17771.389
11	318.90	318.90	318.85	0.01731345	4.56E-05	0.01734536	4.57E-05	0.03172212	2.69E-05	0.03176166	2.70E-05	0.03159275	0.00010275	-14950.176
12	318.82	318.81	318.75	0.01739159	4.60E-05	0.01741896	4.61E-05	0.03180192	2.71E-05	0.03183562	2.73E-05	0.02736259	0.000137	-14392.401
13	318.70	318.70	318.61	0.01746848	4.65E-05	0.01749538	4.67E-05	0.03186576	2.74E-05	0.03189866	2.76E-05	0.02717454	0.00018382	-15803.945
14	318.54	318.53	318.42	0.01755449	4.72E-05	0.01758456	4.75E-05	0.03192364	2.77E-05	0.03196019	2.81E-05	0.03063337	0.00024818	-19197.122
15	318.33	318.31	318.15	0.01766031	4.82E-05	0.01769734	4.86E-05	0.0319838	2.82E-05	0.03202857	2.87E-05	0.03789763	0.00033725	-24870.466
16	318.02	318.00	317.78	0.01779854	4.96E-05	0.01784699	5.00E-05	0.03205402	2.89E-05	0.03211235	2.95E-05	0.04967868	0.00046167	-33442.775
17	317.61	317.58	317.27	0.01798544	5.14E-05	0.01805115	5.21E-05	0.03214276	2.98E-05	0.03222153	3.06E-05	0.06734571	0.00063749	-45949.964
18	317.03	317.00	316.56	0.0182434	5.40E-05	0.01833451	5.49E-05	0.03226035	3.10E-05	0.03236899	3.22E-05	0.09317373	0.00088969	-64033.964
19	316.23	316.19	315.58	0.01860465	5.76E-05	0.01873304	5.89E-05	0.03242036	3.27E-05	0.03257245	3.43E-05	0.13082432	0.00125852	-90288.118
20	315.13	315.07	314.23	0.01911722	6.29E-05	0.019301	6.47E-05	0.03264166	3.51E-05	0.03285741	3.74E-05	0.1862553	0.0018116	-128896.5
21	313.60	313.51	312.34	0.0198554	7.05E-05	0.02012335	7.33E-05	0.03295125	3.84E-05	0.03326192	4.18E-05	0.26949569	0.00266854	-186874.4
22	311.48	311.35	309.71	0.02093961	8.21E-05	0.02133964	8.64E-05	0.03338911	4.31E-05	0.03384498	4.82E-05	0.39817477	0.00405249	-276562.99

Tabla.6.6. Resultados obtenidos en la resolución del Caso No.3

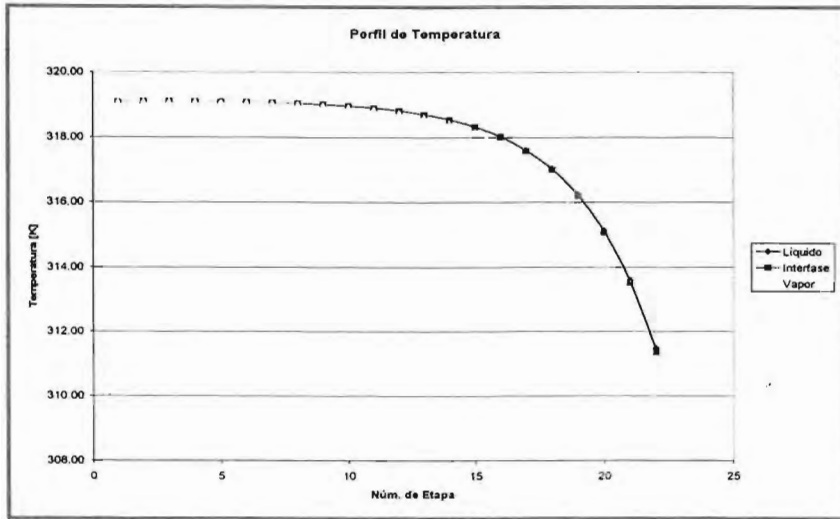


Fig.6.7. Perfil de Temperaturas obtenido del Caso No. 3.

La diferencia de temperatura que se presenta a la largo de la columna del Caso No. 3 se presenta en la gráfica 6.7, donde se observa que la temperatura en la fase vapor es mayor a la calculada por la fase líquida, lo que es de suponer, ya que debido al calor de reacción se incrementa la temperatura de la disolución tratante.

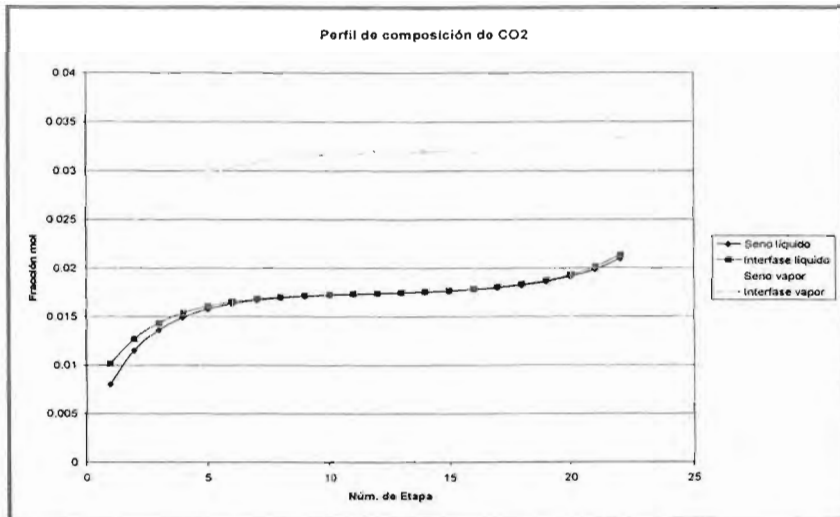


Fig.6.8. Perfiles de composición para el CO₂ en ambas fases.

En la fig. (6.8) y (6.9) se presentan los perfiles de composición tanto para el CO₂ como para el H₂S respectivamente. Se observa en ambas gráficas, que existe una notoria diferencia en la composición entre las fases gas y líquido; está diferencia establece el no equilibrio del sistema y a su vez la absorción de los componentes ácidos.

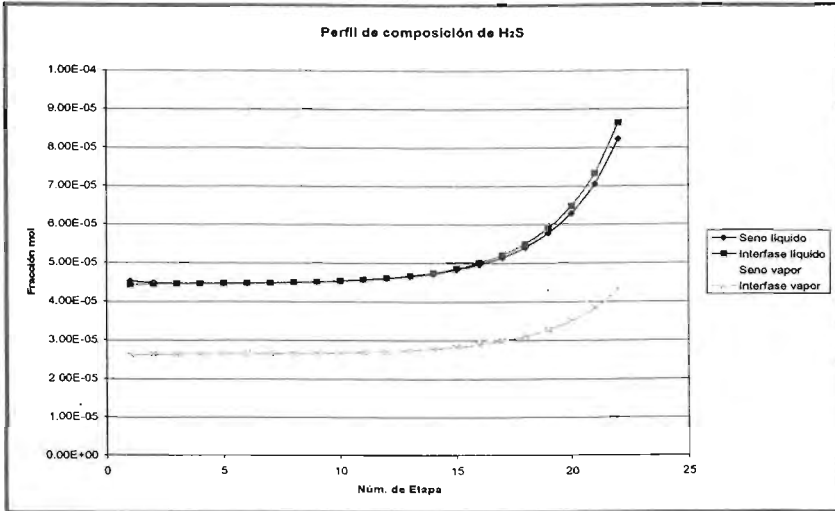


Fig.6.9. Perfil de composición de H₂S del Caso. No. 3.

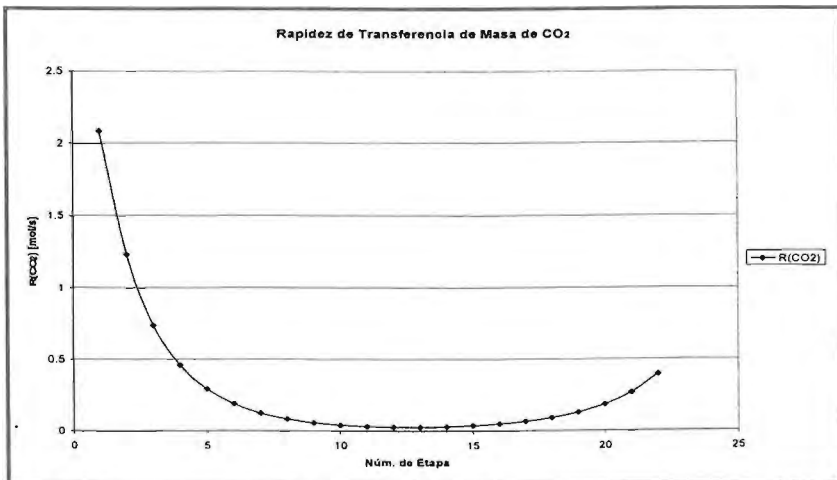


Fig.6.10. Comportamiento de R_{CO₂} a lo largo de la columna de absorción.

La rapidez de transferencia de masa tanto para el CO₂ como para H₂S se presenta en las figuras 6.10 y 6.11 respectivamente. En la primera gráfica, se observa como la rapidez de transferencia es mayor en el tope de la columna,

para el H₂S por el contrario se observa que la transferencia de masa es mayor en el fondo de la columna.

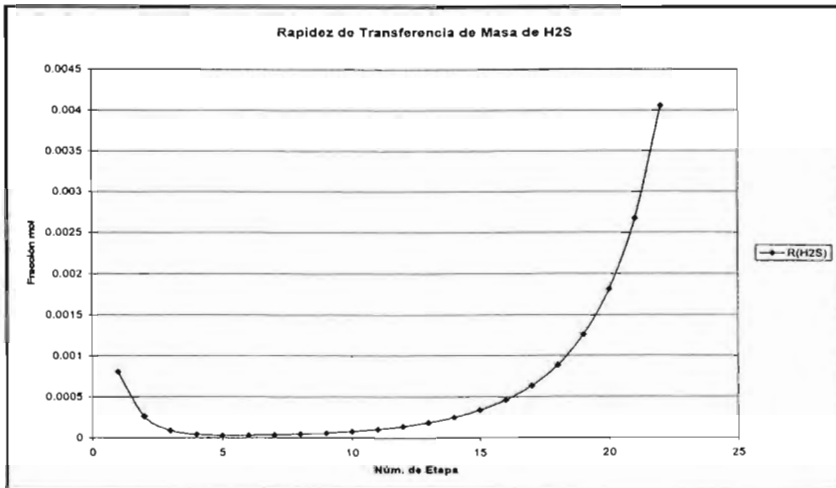


Fig. 6.11. Perfil de R_{H₂S} de la simulación del caso No.3

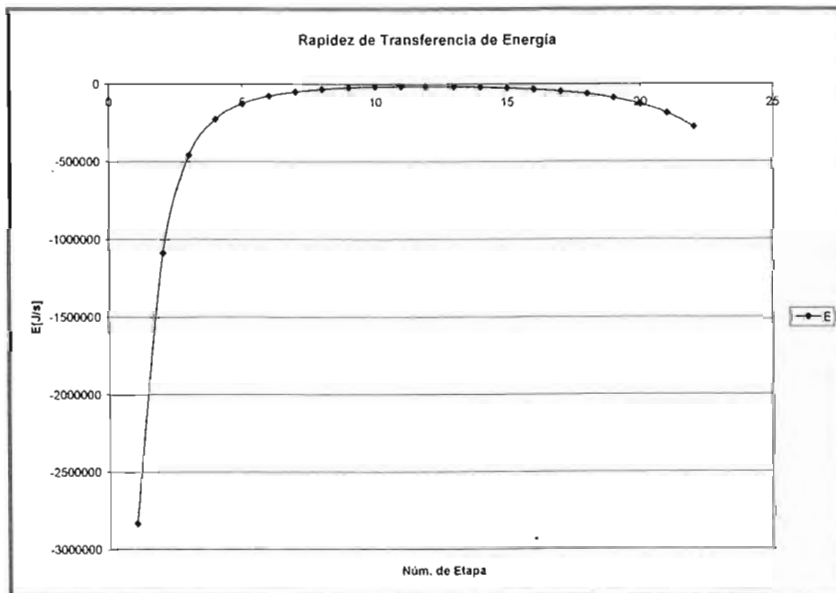


Fig.6.12. Perfil de Rapidez de Transferencia de Energía para el Caso No.3.

En la fig.6.12 se presenta el perfil de transferencia de energía de la columna de absorción. Se observa, que la mayor diferencia de temperaturas se presenta en el tope de la columna y posteriormente disminuye gradualmente.

CAPÍTULO 7

¿Por qué las cosas son como son y no de otra manera?

Johannes Kepler (1571-1630)

CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO

El modelo de no equilibrio acompañada con reacción química para la columna de absorción en un sistema de endulzamiento ha sido desarrollado para ser implementado posteriormente en un sistema de optimización en tiempo real. La formulación del modelo involucra la solución de las ecuaciones en estado estacionario de los balances de materia y energía para las fases individuales, la rapidez de transferencia de masa y energía en la interfase, el equilibrio vapor líquido y el efecto de la reacción química en los procesos de transferencia de masa y energía.

El modelo fue probado en 3 casos diferentes de columnas de absorción de CO₂ y H₂S para cada tipo de amina (MEA, DEA y MDEA). En la mayoría de los casos analizados las predicciones de la simulación concuerdan satisfactoriamente con los resultados obtenidos en el simulador comercial (HYSYS). Es importante mencionar, que el conjunto de ecuaciones de HYSYS se basa en el modelo de etapa en equilibrio, por lo que su capacidad de predicción a la realidad es limitada.

El requerimiento de propiedades físicas y datos termodinámicos precisos incrementa la complejidad de la solución del sistema de ecuaciones del modelo desarrollado. El modelo además, requiere el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa y energía y el área interfacial para columna de platos. El éxito del modelo puede ser corroborado comparando con valores de temperatura y concentraciones tomados de una columna de endulzamiento de gas natural en planta.

El modelo de la columna de absorción de gases ácidos mediante disoluciones de alcanolaminas ha sido presentado como etapa inicial para la optimización en tiempo real de una planta de endulzamiento de gas natural. Queda pendiente establecer las ecuaciones de los equipos restantes que conforman el proceso completo de endulzamiento de gas natural, y así, obtener el conjunto de ecuaciones que se resolverá en el sistema de optimización en tiempo real.

BIBLIOGRAFÍA

Abry R. G. y DuPart M.S., "Amine plant troubleshooting and optimization", Hydrocarbon Processing, April (1995).

Al-Ghawas H., Hagewiesche D. P., "Physicochemical Properties Important for Carbon Dioxide Absorption in Aqueous Methyldiethanolamine", J. Chem. Eng. Data, 34, 365-391, (1989)

Andrew, S. P. S.; Alta Tecnología Química; Volver Tray Design Manual, New Cork, (1961)

Astarita, G., "Mass Transfer with Chemical Reactions", Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1977)

Astarita, G., and D.W. Savage. "Simultaneous Absorption with reversible instantaneous chemical reaction", Chem. Eng. Sci., 37, 677 (1982)

Austgen, D.M.; Rochelle, G.T.; Peng, X.; Chen, C.C. A Model of Vapor- Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas- Alkanolamine Systems Using the Electrolyte-NRTL Equation. Ind. Eng. Chem. Res. 1989, 28(7), 1060.

Austgen D. M., y Rochelle G.T., "Model Vapor- Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas- Alkanolamine Systems. Ind Eng. Chem. Res. ,30, 543 (1991)

Barth D., Tondre. C. y Delpuech J. J., " Stopped- Flow Investigations of the reaction Kinetics of Carbon Dioxide with Some Primary and Secondary Alkanolamines in Aqueous Solutions", Int. J. Chem. Kinetics, 18, 445 (1986)

Barth D., Tondre C. y Delpuech J., " Kinetics and Mechanisms of the Reactions of Carbon Dioxide with Alkanolamines: A Discussion concerning the Cases of MDEA and DEA", Chem. Eng. Sci., 39(12), 1753-1757, (1984).

Barth D., Tondre C. y Lappal G., "Kinetic Study of Carbon Dioxide Reaction with Tertiary Amines in Aqueous Solutions", J. Phys. Chem. 85, (1981)

Bates, R. G.; Pinching, G. D. Acidic Dissociation Constant and Related Thermodynamic Quantities for Monoethanolammonium Ion in Water From 0°C to 50°C. J. Res. Natl. Bur. Stand. 1951, 46(5), 349.

Blanc C. y Damaris G., " The Reaction Rate of CO₂ with Diethanolamine", 24(1), (1984)

Blanc C., y Elgue J., "MDEA process selects H₂S", Hydrocarbon Processing, Aug., (1981)

- Blauwhoff P.M.M., Versteeg G. F., y Van Swaaij W. P. M., "A Study on the Reaction Between CO₂ and Alkanolamines in Aqueous Solutions", 39(2), 207-255, (1984)
- Bird, R.B., W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, Transport Phenomena, John Wiley and Sons, New York (1960)
- Bower, V. E.; Robinson, R. A.; Bates, R. G. 1962. Acidic Dissociation Constant and Related Thermodynamic Quantities for Diethanolammonium Ion in Water From 0 to 50°C. *J. Res. Natl. Bur. Stands.-A. Phys. Chem.*,66A, 1: 71.
- Brian P. L. T., J. F. Hurley, & E. H. Hosselton,; *A. I. Ch. E.*, 7 (1961), 226.
- Bullin J. y Bonnelly S. T., " The Use of MDEA and Mixtures of Amines for Bulk CO₂ Removal", Technical Papers Brian Research and Engineering, (2001).
- Calderbank P. H.; *Trans. Instn. Chem. Engrs.* 37 (1959) 173.
- Calderbank, P. H. y M. B. Moo Young: *Chem. Eng. Sci.* 16 (1961), 39.
- Carroll, J. J., y Mather A. E., "A model for the solubility of light hydrocarbons in water and aqueous solutions of alkanolamines", *Chem. Eng. Sci.*, 52 (4), 545 (1997)
- Chakravarty, T., "Solubility calculation for acid gases in amine blends", Ph. D. Thesis, Clarkson University (1985)
- Chakma. A. y Meisen A. " Det DEA properties by computer", *Hydrocarbon Processing*, Oct. (1984).
- Chen, C. C.; Britt, H. I.; Boston, J. F.; Evans, L. B. Extension and Application of the Pitzer Equation for Vapor-Liquid Equilibrium of Aqueous Electrolyte Systems with Molecular Solutes. *AIChE J.* 1979, 25 (51), 820.
- Cheng S. y Meisen A., "Predict amine solution properties accurately", *Hydrocarbon Processing*, Feb. (1996).
- Crynes, B. L. y Maddox, R. N.1969. *Oil Gas J.*, 67, Dec, (1969), p. 65-67.
- Danckwerts, P. V.: *Trans. Faraday Soc.* 46 (1950b) 712.
- Danckwerts, P. V., *Gas liquid reactions*, McGraw Hill Book Company, New York (1970)
- Danckwerts P.V. and McNeil K. M. *Trans. Instn.Chem. Engrs.* 1976, 45, 32.
- Dean y Siel L. I. *AIChE. J.*, 11, 526 (1965).

Dewar Ian, " Real Time Optimization Equals On- line Performance Improvements and Off Line Benefits", Technical Report Research.

Deshmukh, R.D., y A. E. Mather, "A mathematical model for equilibrium solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in aqueous alkanolamine solutions", Chem. Eng. Sci., 36, 355 (1981).

Edwards, T. J.; Maurer, G.; Newman J.; Prausnitz, J.M., (1978). "Vapor-Liquid Equilibria in Multicomponent Aqueous Solutions of Volatile Weak Electrolytes," AICHE J., 24, 6, 966.

Forbes F. J., " Model Structure and Adjustable Parameter Selection for Operations Optimization", Ph. D. Thesis, Mc Master University, (1994).

Giggenbach, W. Optical Spectra of Highly Alkaline Sulfide Solutions and the Second Dissociation Constant of Hydrogen Sulfide. Inorganics Chemistry (1971), 10, 1333.

Goettler, L. A. & R. L. Pigford: Paper presented at 57 th annual meeting of Amer. Inst. Chem. Engrs. Dec. (1964). Preprint. 25e.

GPSA. Engineering Data Book Eleventh Edition (Electronic) Vol. I y II. (1998) Gas Processors Association.

Haimour N., Bidarin A. y Sandall O., "Kinetics of the Reaction Between Carbon Dioxide and Methyldiethanolamine", Chem, Eng. Sci., 42, (6), 1393-1398,(1987).

Henley, E. J., y J. D. Seader, Equilibrium –Stage Separation Operations in Chemical Engineering , John Wiley and Sons, New Cork (1981)

Higbie, R., " The Rate of Absorption of a Pure Gas into a Still Liquid During Short Periods of Exposure", Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 31, 365-383 (1935).

Hikita, H. S. Asai, H. Ishikawa and M. Honda, " The Kinetics of Reactions of Carbon Dioxide with Monoethanolamine, Diethanolamine and Triethanolamine by a Rapid Mixing Method", Chem. Engng. J., 13, 7 (1977).

Ishii, Y., y F. D. Otto, " A general Algorithm for multistage multicomponent Separation Calculations", Can. J. Chem. Eng., 51 (5), 601 (1973)

Katti, S. S.; Wolcott, R. A., (1987). " Fundamentals Aspects of Gas Treating with Formulated Amine Mixtures,". Presented at the AIChE National Meeting, Minneapolis, MN.

Kent, R. L., y B. Eisenberg, "Equilibrium of Hydrogen Sulfide and arbon Dioxide with MEA and DEA solutions", Proc. Gas Conditioning Conference, The University of Oklahoma, 25, (1975)

- Kent, R. L., y B. Eisenberg, "Better Data for Amine Treating", *Hydrocarbon Processing*, 55 (2), 87 (1976)
- Kohl A. L.; Riesenfeld, F. C., (1985). *Gas Purification*, 4th ed. Gula Publishing Co., Houston, TX.
- Konincks J., Mc Avoy J. T. y Marlin T., " On Line Optimization Using Steady State Models", Technical Research Report, University of Maryland (1988)
- Konincks J., " On line Optimization of Chemical Plants Using Steady State Models", Technical Research Report, University of Maryland, (1988).
- Krishnamurthy, R., y R. Taylor, " A Nonequilibrium Stage Modelo f Multicomponent Separation Processes: I Model Description and Method of Solution", *AIChE J*, 31, 449 (1985a)
- Lee, J. I., F. D. Otto, y A. E. Mather, "Equilibrium in Hydrogen Sulfide – Monoethanolamine- Water System, *J. Chem. Eng. Data*, 21 (2), 207 (1976b)
- Lunsford K. M. y Bullin J. A., " Optimization of Amine Sweetening Units" , Technical Papers Brian Research & Engineering, (2001).
- Lunsford K. y McIntyre G., " Decreasing Contactor Temperature Could Increase Performance", Technical Papers Brian Research & Engineering, (2001).
- Martinez M. Marcias., *Endulzamiento de Gas Natural.*, Ingenieros Consultores y Asociados, C.A.
- Mark L. Posey y Gary T. Rochelle, " Thermodynamic Modelo f Methyl-diethanolamine- CO₂- H₂S- Water", *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36 (1997)
- Meyer, B.; Ward, K.; Peter, L. Second Dissociation Constant of Hydrogen Sulfide. *Inorg. Chem.* 22, 2345, (1983).
- Olander, D. R., "Simultaneous Mass Transfer and Equilibrium Chemical Reaction", *AIChE J.*, 6 (2), 233 (1960)
- Pacheco, M. A. y Rochelle G. A., "Rate- Based Modeling of Reactive Absorption of CO₂ and H₂S into Aqueous Methyl-diethanolamine", *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, (1998)
- Pearson J. R. A.: *Appl. Sci. Res.* (1963) 321.
- Perry and Chilton. "Chemical Engineers Handbook". Fifth Edition. Mc Graw Hill.
- Perry, R. H. & R. L. Pigford: *Ind. Eng. Chem.* 45 1953) 1247.

Posey, M.; Rochelle, G.T. A Thermodynamic Model of Diethanolamine- CO₂- H₂S- Water Systems and its Mixtures with Methyldiethanolamine. Submitted for publication in Ind. Eng. Chem. Res. 1997.

Schwabe, K.; Graichen, W.; Spiethoff, D. Physikalisch- chemische ikalische Chemie Neue Folge, 20, 68, (1959).

Sharma, M. M. & R. K. Gupta: Trans. Instn. Chem. Engrs. 45 (1967) T169.

Sivasubramanian, M. S., The Heat and Mass Transfer Rate Approach for the Simulation and Design of Acid Gas Treating Units", Ph. D. Thesis, Clarkson University (1985).

Smith W. R. y Missen R. W., " Strategies for Solving the Chemical Equilibrium Problem anda n Efficient Microcomputer – Based Algorithm", Can. J. Chem. Eng., 66, Aug, (1988).

Tomcej, R. A., F. D. Otto, y F. W. Nolte, " Computer Simulation of Amine Treating Units", Proc. Gas Conditioning Conference, The University of Oklahoma, 33, PI (1983)

Treybal, R. E., Mass Transfer Operations, McGraw Hill Book Company, New York (1980)

Van Krevelen, D. W., y P. J. Hoftijzer, "Kinetics of Simultaneous Absorption and Chemical Reactions", Chem. Eng. Prog., 44 (7), 529 (1948)

Vaz, Rajan N., " Design of Ethanolamine Sweetening Process Using a Reaction Equilibrium Model, Ph.D. Thesis, University (1980).

Versteeg G. F., Kuipers J. A. M. y van Beckum F. P., " Mass Transfer with Complex Reversible Chemical Reactions- I. Single Reversible Chemical Reaction", Chem. Eng. Sci, 44(10), 2295-2310, (1989).

Wellek, R. M., R. J. Brunson y F. H. Law, " Enhancement Factors for Gas-Absorption with Second-Order Irreversible Chemical Reaction", Can. J. Chem. Eng., 56 (4), 181 (1978).

Wilke y Chang, Am. Inst. Chem. Engrs., 1, 264 (1955).

Wichert, E y Aziz, K. Hyd. Proc. 51, 199, (May, 1972).

Xu, Zhang, Cheng- Fang Zhang y Yi Liu, "Kinetics of Absorption of CO₂ into Aqueous Solution of MDEA Blended with DEA", Ind. Eng. Chem. Res. 41, (2002).

Xu C., Zhang C., "Kinetics Study on Absorption of Carbon Dioxide into Solutions of Activated Methyldiethanolamine", Ind. Eng. Chem. Res., 31, 921-927, (1992).

APÉNDICE A

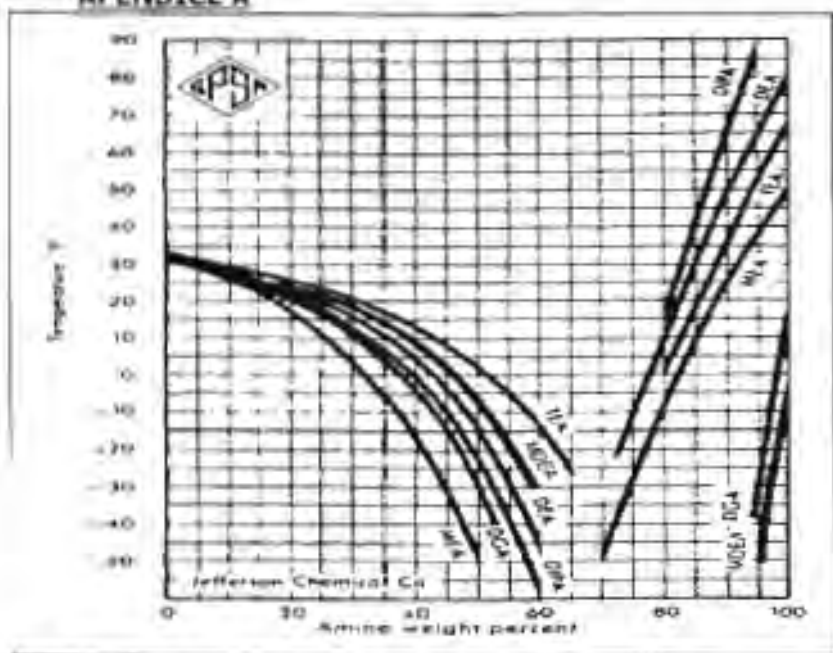


Fig. A-1. Punto de Congelación de las Soluciones Acuozas de Amina.

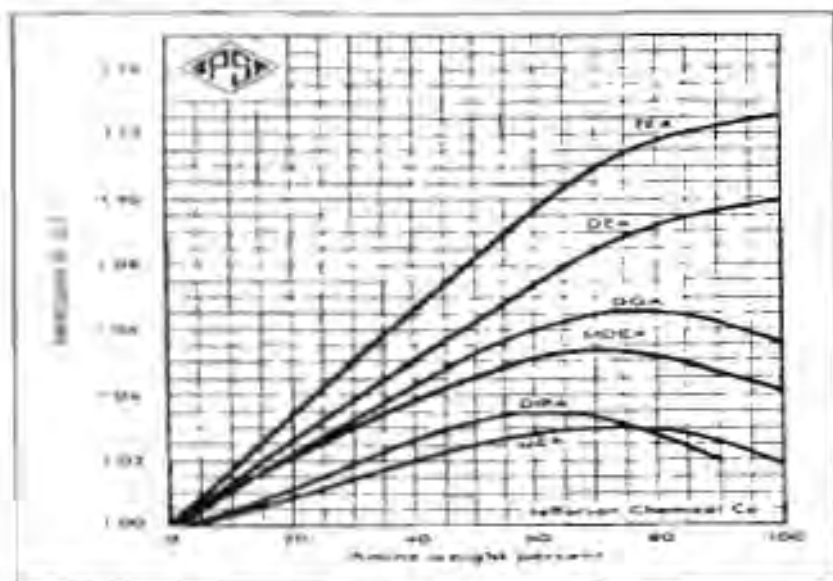


Fig. A-2. Gravedad Específica de las Soluciones Acuozas de Amina

	Monoetanol- amino	Dietanol- amino	Trietanol- amino	Diglicol- amino	Diisopropil- amino	Solvent ^g
Formula	$\text{HO(CH}_2)_2\text{OH}$	$\text{HO(CH}_2)_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$	$\text{HO(CH}_2)_2\text{CH(OH)CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH}$	$\text{HO(CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{HO(CH}_2)_2\text{CH(CH}_3)_2\text{OH}$	Etanol, g/100 g
Molécula M	62,08	150,15	226,27	162,17	134,17	29
Densidad a 20°C (g/cm ³)	1,115	1,101	1,107	1,11	1,01	0,79
Punto de ebullición, °F	177	227	281	228	177	172
Propiedades						
Punto de ebullición	82	113	132	112	82	79
Temperatura, °F	180	234	270	234	180	174
Densidad a 20°C, g/cm ³	1,115	1,101	1,107	1,11	1,01	0,79
Punto de ebullición	177	227	281	228	177	172
Punto de congelación, °C	-112	-89	-70	-89	-112	-117
Punto de congelación, °F	-169	-128	-94	-128	-169	-183
Termodinámicas						
Entalpía, kJ/mol	-110	-137	-158	-110	-110	-84
Entalpía de vaporización, kJ/mol	44,5	44,5	44,5	44,5	44,5	44,5
Propiedades físicas y químicas						
H ₂ O			40	40		100
CO ₂			20	20		100
Acetona	20	20	20	20	20	20
Solubilidad, g/100 g						
Etanol	100	100	100	100	100	100
Acetona	20	20	20	20	20	20

	Propileno- Carbonato	Metilglucosido- amino	Sulfato ^g	Metanol	10% Sodio- hidruro
Formula	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	$\text{HO(CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$	Na_2SO_4	CH_3OH	NaOH
Molécula M	74,08	178,07	142,04	32,04	40,00
Densidad a 20°C (g/cm ³)	0,88	1,20	1,07	0,79	1,13
Punto de ebullición, °F	140	320	310	148	320
Propiedades					
Punto de ebullición	140	320	310	148	320
Temperatura, °F	140	320	310	148	320
Densidad a 20°C, g/cm ³	0,88	1,20	1,07	0,79	1,13
Punto de ebullición	140	320	310	148	320
Punto de congelación, °C	-128	-30	-30	-98	-20
Punto de congelación, °F	-208	-22	-22	-146	-4
Termodinámicas					
Entalpía, kJ/mol	-110	-137	-158	-110	-110
Entalpía de vaporización, kJ/mol	44,5	44,5	44,5	44,5	44,5
Propiedades físicas y químicas					
H ₂ O					100
CO ₂					100
Acetona	20	20	20	20	20
Solubilidad, g/100 g					
Etanol	100	100	100	100	100
Acetona	20	20	20	20	20

Fig. A-3. Propiedades Físicas de algunos Agentes de Tratamiento de Gas.

	MEA	DEA	SNPA-DEA ⁽⁹⁾	DGA	Sulfinol	MDEA
Acid gas pickup, scf/gal @ 100 F, normal range ⁽²⁾	3.1-4.3	3.8-5.0	6.7- 8	4.7-6.6	4-17	3-7.5
Acid gas pickup, mol/mol amine, normal range ⁽⁴⁾	0.33-0.40	0.35-0.65	0.72-1.02	0.25-0.3	NA	0.2-0.58
Lean solution residual acid gas, mol/mol amine, normal range ⁽⁴⁾	0.12 ±	0.08 ±	0.08 ±	0.10 ±	NA	0.005-0.01
Rich solution acid gas loading, mol/mol amine, normal range ^(5,6)	0.45-0.52	0.43-0.73	0.8-1.1	0.35-0.40	NA	0.4-0.55
Solution concentration, wt%, normal range	15-25	25-35	25-30	50-70	3 comps., varies	40-50
Approximate reboiler heat duty, BTU/gal lean solution ⁽⁷⁾	1,000-1,200	900-1,000	900-1,000	1,100-1,300	350-750	800-1200
Steam heated reboiler tube bundle, approx average heat flux, Q/A = MBtu/hr-ft ² ⁽¹⁶⁾	9-10	9-10	9-10	9-10	9-10	9-10
Direct fired reboiler fire tube, average heat flux, Q/A = MBtu/hr-ft ² ⁽¹⁶⁾	8-10	8-10	8-10	8-10	8-10	8-10
Reclaimer, steam bundle or fire tube, average heat flux, Q/A = MBtu/hr-ft ² ⁽¹⁶⁾	6-9	NA ⁽⁷⁾	NA ⁽⁷⁾	6-8	NA	
Reboiler temperature, normal operating range, F ⁽⁸⁾	225-260	230-250	230-250	250-260	230-280	230-260
Heats of reaction: ⁽¹⁰⁾ approximate: BTU/lb H ₂ S	550-670 ⁽¹⁰⁾	500-600 ⁽¹¹⁾	511	674	NA	450-520
BTU/lb CO ₂	620-700	580-650	633	850	NA	570-600

NA — not applicable or not available

NOTES:

1. These data alone should not be used for specific design purposes. Many design factors must be considered for actual plant design.
2. Dependent upon acid gas partial pressures and solution concentrations.
3. Dependent upon acid gas partial pressures and normality of solution. Might be only 60% or less of value shown for corrosive systems.
4. Varies with stripper overhead reflux ratio. Low residual acid gas contents require more stripper trays and/or higher reflux ratios yielding larger reboiler duties.
5. Varies with stripper overhead reflux ratio, rich solution feed temperature to stripper and reboiler temperature.
6. Maximum point heat flux can reach 20,000-25,000 BTU/hr-ft² at highest flame temperature at the inlet of a direct fired fire tube. The most satisfactory design of firetube heating elements employs a zone by zone calculation based on thermal efficiency desired and limiting the maximum tube wall temperature as required by the solution to prevent thermal degradation. The average heat flux, Q/A, is a result of these calculations.
7. Reclaimers are not used in DEA systems.
8. Reboiler temperatures are dependent on solution conc. Bars/vent line back pressure and/or residual CO₂ content required. It is good practice to operate the reboiler at as low a temperature as possible.
9. Canadian and Foreign Patented DEA Process.
10. B.L. Crynes and R.N. Maddox, Oil Gas J., p. 65-67, Dec. 16 (1969). The heats of reaction vary with acid gas loading and solution concentration.
11. J.J. Lee, F.D. Orla, and A.E. Mather, Can. GPA Research Seminar, Nov. 1972. The heats of reaction vary with acid gas loading and solution concentration.

Fig. A-4. Lineamientos Aproximados de los Procesos de Endulzamiento con Aminas.

APÉNDICE B

Modelo de Etapa en Equilibrio

El modelo de etapa en equilibrio se basa principalmente en los balances de materia y energía alrededor de una etapa ideal, además de termodinámica para la fase de equilibrio. Frecuentemente, un intento para incluir la cinética de reacción es por modelado empírico mediante un parámetro ajustable (eficiencia de plato para CO₂ y H₂S o el tiempo de residencia del líquido) que fuerzan a la simulación a reproducir columnas operadas convencionalmente.

El diagrama de una etapa en equilibrio se presenta en la fig.B-1.

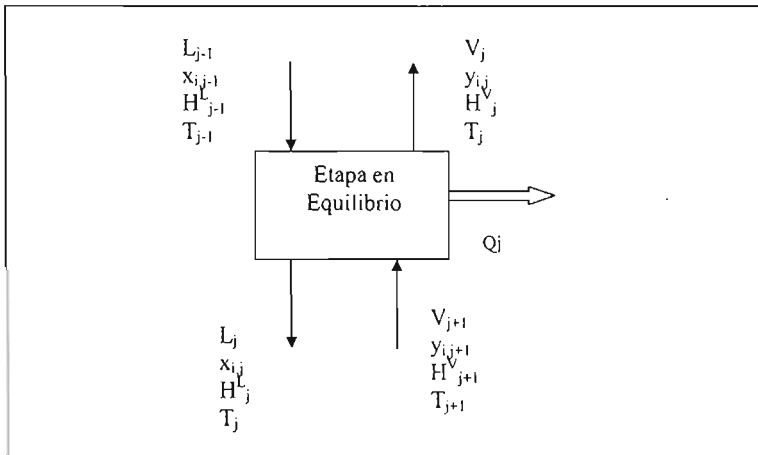


Fig. B-1. Representación esquemática de un plato en equilibrio.

El balance de materia para la etapa j es:

$$M^T_j = V_j + L_j - V_{j+1} - L_{j-1} = 0 \quad (\text{B-1})$$

El balance por componente:

$$M_{i,j} = V_j y_{i,j} + L_j x_{i,j} - V_{j+1} y_{i,j+1} - L_{j-1} x_{i,j-1} = 0 \quad (\text{B-2})$$

Balance de Energía:

$$H_j = L_{j-1} h_{j-1} + V_{j+1} H_{j+1} - L_j h_j - V_j H_j - Q_j \quad (\text{B-3})$$

Además, se incluyen las ecuaciones de suma para las composiciones en cada fase:

$$(S_y)_j = \sum y_{i,j} - 1 = 0 \quad (\text{B-4})$$

$$(Sx)_j = \sum x_{i,j} - 1 = 0 \quad (B-5)$$

La relación de fase de equilibrio:

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j} x_{i,j} = 0 \quad (B-6)$$

La desviación de la fase de equilibrio se considera usando la eficiencia de Murphree que se define como:

$$Em_{i,j} = \frac{(y_{i,j} - y_{i,j+1})}{(y_{i,j}^* - y_{i,j+1})} \quad (B-7)$$

Donde $y_{i,j}^*$ es la composición que estaría en equilibrio con el líquido dejando la etapa j.

Además, se incluyen las relaciones de equilibrio químico, junto con las relaciones de equilibrio físico.

$$K_1 = \frac{x_{H^+} \cdot x_{RR'R^*N}}{x_{RR'R^*NH^+}} \quad K_1 = \frac{x_{RR'NH} \cdot x_{H^+}}{x_{RR'NH_2^+}} \quad K_2 = \frac{x_{RR'NH_2} \cdot x_{HCO_3^-}}{x_{RR'NCOO^-}}$$

$$K_3 = \frac{x_{H^+} \cdot x_{HCO_3^-}}{x_{CO_2}} \quad K_4 = x_{H^+} \cdot x_{OH^-} \quad K_5 = \frac{x_{H^+} \cdot x_{CO_3^{2-}}}{x_{HCO_3^-}}$$

$$K_6 = \frac{x_{H^+} \cdot x_{HS^-}}{x_{H_2S}} \quad K_7 = \frac{x_{H^+} \cdot x_{S^{2-}}}{x_{HS^-}}$$

* Los subíndices en las K's de equilibrio indican la reacción en referencia a la sección (5.1)

$$P_{H_2S} = He_{H_2S} [H_2S]$$

$$P_{CO_2} = He_{CO_2} [CO_2]$$

Las ecuaciones anteriores representan la operación en estado estacionario de una etapa y son resueltas usando un método de corrección simultánea como el Newton Raphson.

APÉNDICE C**CÁLCULO DEL FACTOR DE COMPRESIBILIDAD**

El término Z (factor de compresibilidad) para la corriente de gas natural es obtenido mediante el método propuesto por el GPSA-98. En la figura (A.6) se presenta valores del factor Z en función de la presión y temperatura reducida de la mezcla gaseosa. El "Databook" de la GPSA(1998) reporta errores de cálculo de 2 a 3%. La gráfica fue elaborada para mezclas binarias de metano con etano, propano y butano y datos para gas natural. Ninguna mezcla con peso molecular mayor a 40 fue utilizada y todos los gases tenían menos de 10 % de nitrógeno y menos de 2% de CO₂ y H₂S.

Para las mezclas gaseosas que contienen altos niveles H₂S y CO₂ presentan un comportamiento diferente comparado con una mezcla de gas dulce. Wichert y Aziz (1972) presentan un método diferente para calcular esta diferencia. El método emplea la gráfica estándar de factor de compresibilidad (fig.A.6) y provee compresibilidades del gas amargo exactos para composiciones de hasta 85 % de gas ácido. Wichert y Aziz definen un factor de ajuste de temperatura crítica "ε" que es función de la concentración de CO₂ y H₂S en el gas amargo. Este factor de corrección es usado para ajustar la presión y temperatura pseudocríticas del gas amargo según las ecuaciones (C-1) y (C-2).

$$Tc' = Tc - \varepsilon \quad (C-1)$$

$$Pc' = \frac{PcTc'}{Tc + B'(1 - B')\varepsilon} \quad (C-2)$$

El factor de ajuste de la temperatura pseudocrítica en mostrado en la figura (C-2). Para usar el factor, la temperatura y presión pseudocrítica son calculadas siguiente el siguiente procedimiento:

$$\text{Temperatura reducida, } Tr = \frac{T}{\sum (y_i T_{c_i})} = \frac{T}{T_{pc}} \quad (C-3)$$

$$\text{Presión reducida, } Pr = \frac{P}{\sum (y_i P_{c_i})} = \frac{P}{P_{pc}} \quad (C-4)$$

Donde el subíndice c_i representa condición crítica del componente i y pc representa condiciones pseudocríticas.

El factor de ajuste de la temperatura pseudocrítica es leído de la figura (C-2) y usado para ajustar los valores de presión y temperatura crítica. La presión y

temperatura reducida son calculados usando los valores ajustados. El factor de compresibilidad en estos estados de la figura (C-1).

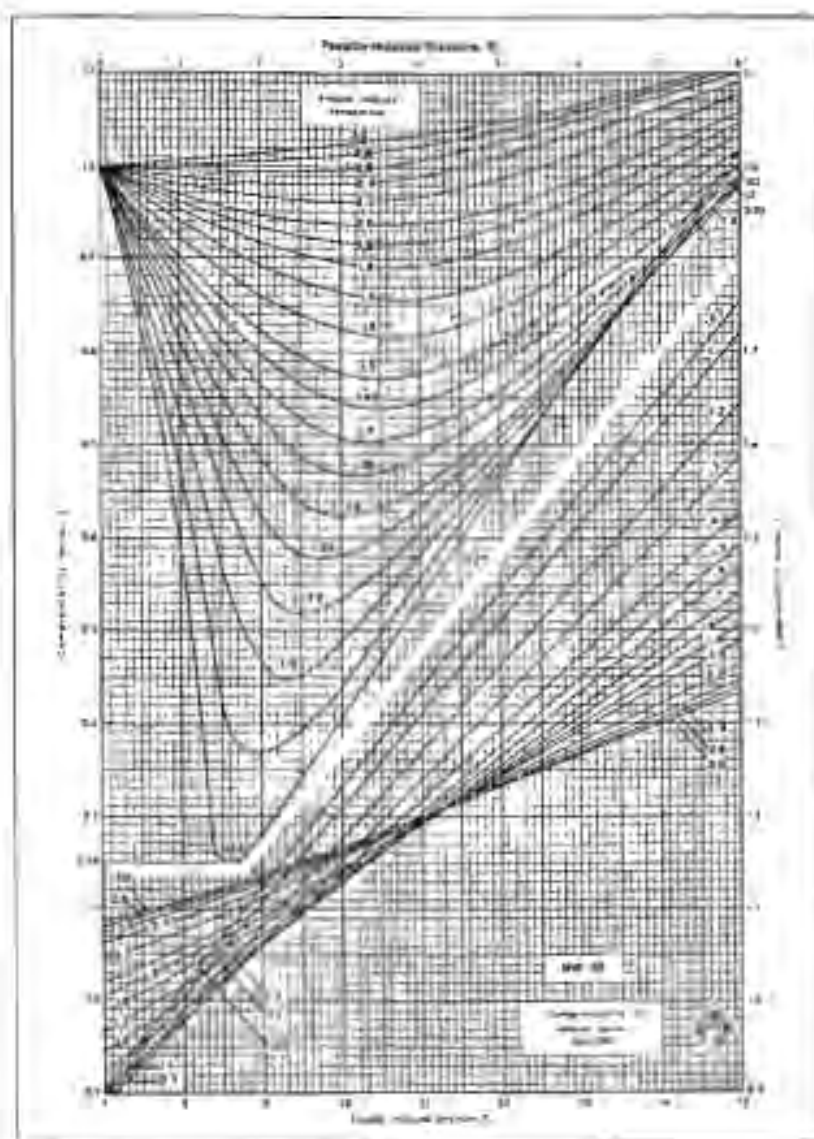


Fig. C-1: Factor de compresibilidad para Gas Natural

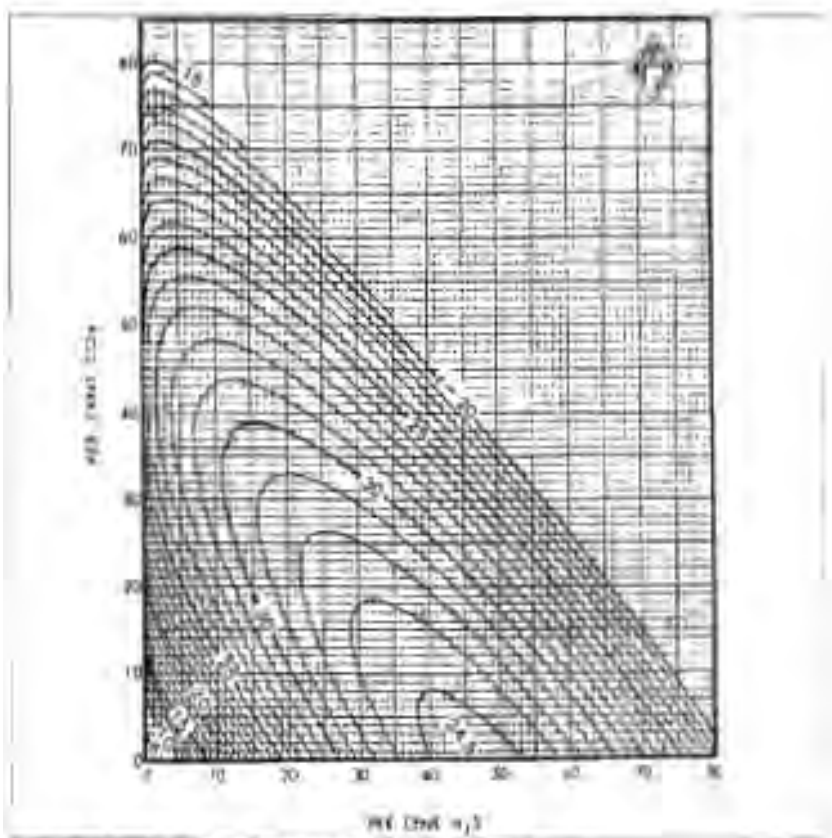


Fig. C-2. Factor de Ajuste de la Temperatura Pseudocritica.

APÉNDICE D**COEFICIENTES PARA DEL CÁLCULO DEL VALOR DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA**

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (D.1)$$

Donde T es la temperatura en [K]

$$C_p \left[\frac{J}{mol K} \right]$$

El Cálculo de la mezcla gaseosa se calcula por lo tanto:

$$C_{p_m} = \sum y_i C_{p_i}$$

Donde y_i y C_{p_i} representan la fracción mol del componente i y la capacidad calorífica del componente i puro, respectivamente.

Componente	A	B	C	D
Metano	19.25	5.213e-2	1.197e-5	-1.132e-8
Etano	5.049	1.781e-1	-6.938e-5	8.713e-9
Hidrógeno	2.714e1	9.724e-3	-1.381e-5	7.645e-9
Nitrógeno	3.115e1	-1.357e-2	2.680e-5	-1.168e-8
Dióxido de Carbono	1.980e1	7.344e-2	-5.602e-5	1.715e-8
Sulfuro de Hidrógeno	3.194e1	1.436e-3	2.432e-5	-1.176e-8
Agua	32.24	1.924e-3	1.055e-5	-3.596e-9

Tabla. D-1. Coeficientes de Calculo de la Ecuación (D.1)

APÉNDICE E

CÁLCULO DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA PARA EL GAS NATURAL

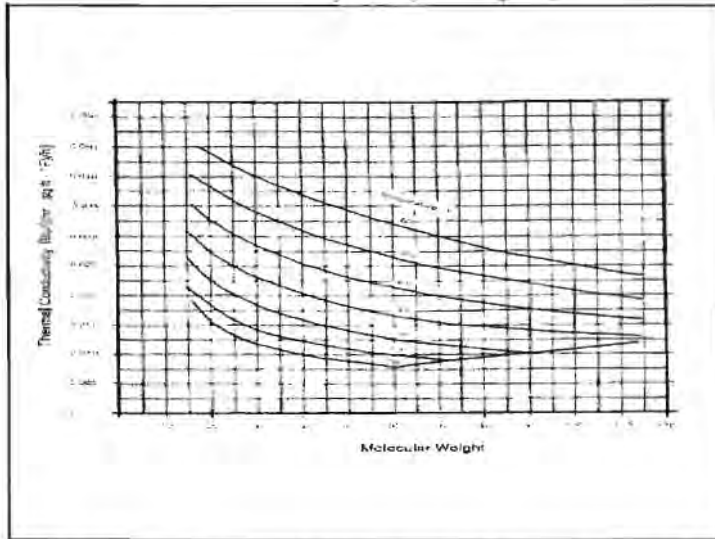


Fig. E-1. Conductividad térmica del Gas Natural e Hidrocarburos a 1 atmósfera.

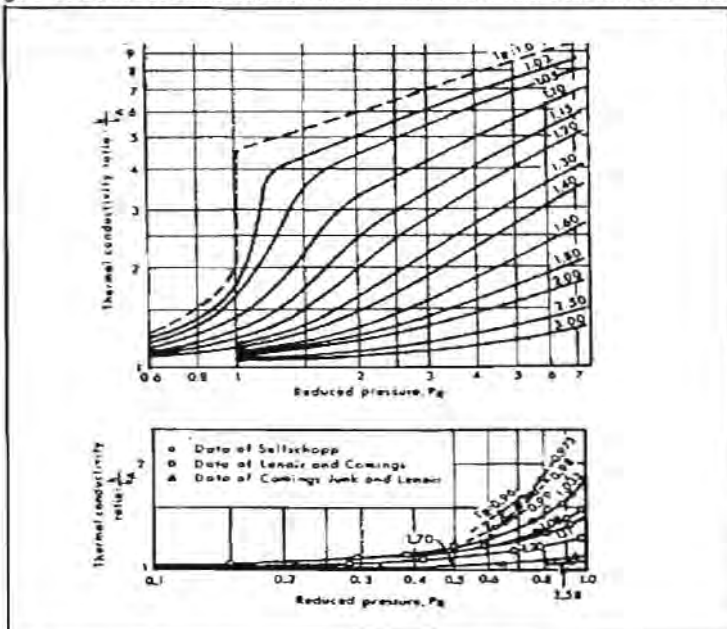


Fig. E-2. Relación de Conductividad térmica para gases.

APÉNDICE F**DESCRIPCIÓN DE LAS RUTINAS DE CÁLCULO***Rutina Principal.*

Tesis. Calcula el perfil de composiciones, temperatura en el seno de las fases e interfase, rapidez de transferencia de masa y energía de los componentes ácidos.

Variables de entradaDescripción

ns	Número de platos
S1	Tamaño de mampara
diam	Diámetro de la columna
P	Perfil de presiones a lo largo de la columna

Condiciones de entrada de amina pobre

T_amina	Temperatura de entrada de la amina pobre
F_amina	Flujo de entrada de la amina pobre
xf_H ₂ O	Fracción mol de agua en la amina pobre
xf_CO ₂	Fracción mol de CO ₂ remanente en la amina pobre
xf_H ₂ S	Fracción mol de H ₂ S remanente en la amina pobre
Xm	Fracción masa de amina en la disolución

Condiciones de entrada del gas amargo

F_gas	Flujo de alimentación de gas amargo
T_gas	Temperatura de entrada del gas amargo
yf_CO ₂	Fracción mol de CO ₂
yf_H ₂ S	Fracción mol de H ₂ S
yf_N ₂	Fracción mol de Nitrógeno
yf_CH ₄	Fracción mol de CH ₄
yf_H ₂ O	Fracción mol de H ₂ O
yf_Et	Fracción mol de etano en el gas

Variables de salida	Descripción
X_{H_2S}	Fracción mol de H ₂ S en el seno del líquido
X_{CO_2}	Fracción mol de CO ₂ en el seno del líquido
X_{HS^-}	Fracción mol de HS ⁻ en el seno del líquido
X_{Am}	Fracción mol de amina en el seno del líquido
X_{AmH}	Fracción mol de amina protonada en el seno del líquido
X_{carb}	Fracción mol de carbamato en el seno del líquido
Y_{CO_2}	Fracción mol de CO ₂ en el seno de la fase vapor
Y_{H_2S}	Fracción mol de H ₂ S en el seno de la fase vapor
$Y^*_{H_2S}$	Fracción mol de H ₂ S en la interfase de la fase vapor
$Y^*_{CO_2}$	Fracción mol de CO ₂ en la interfase de la fase vapor
$X^*_{CO_2}$	Fracción mol de CO ₂ en la interfase de la fase líquida
$X^*_{H_2S}$	Fracción mol de H ₂ S en la interfase de la fase líquida
T^*	Temperatura en la interfase (K)
T^L	Temperatura en el seno de la fase vapor (K)
T^V	Temperatura en el seno de la fase líquida (K)
X_{CO_2T}	Fracción mol de CO ₂ total en su forma combinada
X_{H_2ST}	Fracción mol de H ₂ S total en su forma combinada
X_{AmT}	Fracción mol de amina total en su forma combinada
Y_{In}	Fracción mol de Inertes en la fase gas
X_{H_2O}	Fracción mol de agua en la fase líquida
L	Flujo de líquido [mol/s]
V	Flujo de vapor [mol/s]
R_{CO_2}	Rapidez de transferencia de masa de CO ₂ [mol/s]
R_{H_2S}	Rapidez de transferencia de masa de H ₂ S [mol/s]

En la figura F-1 se presenta un diagrama de la solución del sistema de ecuaciones.

Archivos complementarios:

Newton. Resuelve el vector $F(j)$ que contiene el conjunto de ecuaciones que integran el modelo en no equilibrio y devuelve el vector de solución $X(j)$.

Ecuaciones. Contiene las ecuaciones pertenecientes al modelo e integra las ecuaciones en un vector de funciones $F(j)$ y en un vector de incógnitas $X(j)$ para cada etapa j . Integra además las correlaciones y ecuaciones necesarias para calcular las propiedades físicas y químicas de los componentes, así como los coeficientes necesarios para la predicción del comportamiento de la columna.

Inicial. Contiene el conjunto de valores iniciales necesarios para iniciar la secuencia de cálculo. Los valores iniciales son obtenidos mediante un modelo en etapa de equilibrio, en este caso, se emplea el simulador comercial HYSYS.

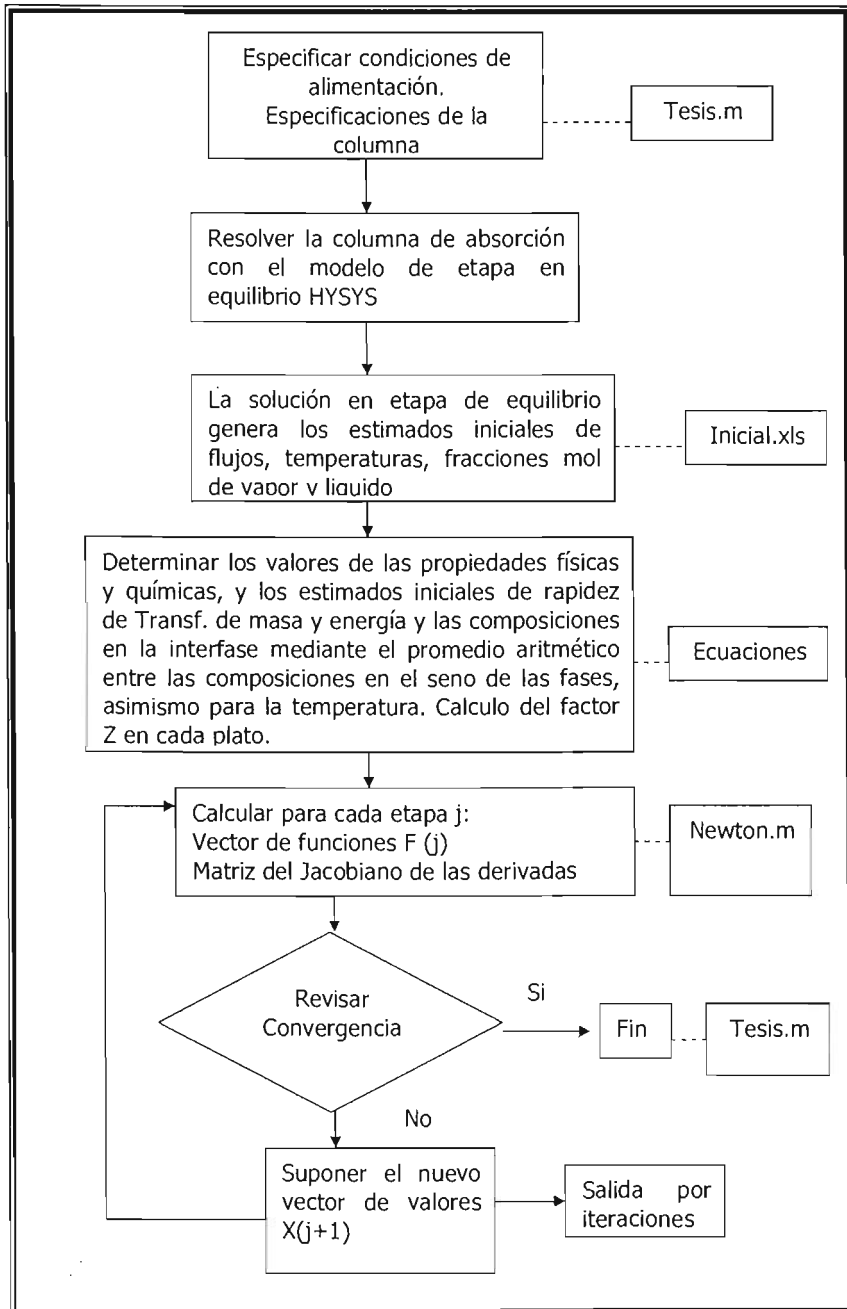


Fig. F-1. Diagrama de Flujo para la solución de las rutinas de cálculo.

APENDICE G

PROGRAMAS DEL SISTEMA MONOETANOLAMINA-H₂O-CO₂-H₂S

```
% Universidad Nacional Autonoma de Mexico
% Facultad de Quimica
% Programa de calculo para una columna de absorcion de gases acidos
% empleando alcanolaminas como agente tratante
% Autor: Jose Manuel Cervantes R.
% Derechos reservados
% Sistema CO2-H2S- H2O- MEA

clear
clc

global S1 diam A ns P Z Xm R Rl ne
global yf_CH4 yf_N2 yf_H2O yf_Et EL
%Datos de la columna de absorcion
S1=9.53; % Tamaño de mampara [cm]
diam=290; % Diametro del plato [cm]
A=pi*diam^2/4; % Area del plato [cm2]
ns=22; % Numero de platos
% Perfil de presiones en la columna
P=[1280.00e3;1282.09e3;1284.19e3;1286.28e3;1288.38e3;1290.47e3;1292.57e3;
1294.66e3;1296.76e3;1298.85e3;1300.95e3;1303.04e3;1305.14e3;1307.23e3;1309.33e3;
1311.42e3;1313.52e3;1314.61e3;1315.71e3;1315.80e3;1316.4e3;1317.00e3];
% Perfil de Presion en la columna supuesto [Pa]

%Condiciones de entrada de la amina pobre

T_amina=325; % Temperatura de entrada de la amina [K]
F_amina= 326.3889; % Flujo de entrada de la amina pobre [mol/s]
xf_H2O=0.97671; % Fraccion mol de agua en la amina
xf_amina=0.0224; % Fraccion mol de amina en la disolucion
xf_CO2=0.00386; % Fraccion mol de CO2 en la amina pobre
xf_H2S=0.00019; % Fraccion mol de H2S en la disolucion pobre
Xm=0.072; % Fraccion masa de amina en la disolucion
HL_f=-30930; % Entalpia molar del liquido de la entrada [J/mol]

%Condiciones del gas amargo en la entrada

F_gas= 1576.4; % Flujo de alimentacion de gas amargo [mol/s]
T_gas=312; % Temperatura de entrada del gas amargo [K]
yf_CO2=0.000742; % Fraccion mol de CO2 en el gas
yf_H2S=0.000029; % Fraccion mol de H2S en el gas
yf_N2= 0.0018; % Fraccion mol de nitrogeno en el gas
yf_H2=0.2593; % Fraccion mol de Hidrogeno en el gas
yf_CH4=.1782; % Fraccion mol de CH4 en el gas
yf_H2O=0.0052; % Fraccion mol de agua en el gas
yf_Et=.554729; % Fraccion mol de etano en el gas
yf_inertes=yf_N2+yf_H2+yf_CH4+yf_Et+yf_H2O; % Fraccion mol de inertes en el gas
```

```
HV_f=17940; % Entalpia molar del vapor en la entrada [J/mol]

Z=[0.95;0.951;0.952;0.953;0.954;0.955;0.956;0.957;0.958;0.959;0.96;0.961;0.962;0.963;
0.964;0.965; 0.966;0.967;0.968;0.969;0.970;0.971]; % Valor de Z en la columna;

% Vectores de valores iniciales
S=xlsread('ValorInicial.xls'); % Archivo que contiene los valores iniciales

x_H2S=S(:,1); % Fraccion mol de H2S en el seno del liquido
x_HS=S(:,2); % Fraccion mol de HS en el seno del liquido
x_Am=S(:,3); % Fraccion mol de Amina en el seno del liquido
x_AmH=S(:,4); % Fraccion mol de Amina protonada del liquido
x_CO2=S(:,5); % Fraccion mol de CO2 en el seno del liquido
x_carb=S(:,6); % Fraccion mol de carcamato en el seno del liquido
x_CO2T=S(:,7); % Fraccion mol de CO2 total en el liquido
x_H2ST=S(:,8); % Fraccion mol de H2S total en el liquido
x_AmT=S(:,9); % Fraccion mol de Amina total en el liquido
R_CO2=S(:,10); % Rapidez de transferencia de masa de CO2
R_H2S=S(:,11); % Rapidez de tranferencia de masa de H2S
y_In=S(:,12); % Fraccion mol de Inertes en el gas
y_H2S=S(:,13); % Fraccion mol de H2S en el gas
y_CO2=S(:,14); % Fraccion mol de CO2 en el gas
L=S(:,15); % Flujo de liquido
V=S(:,16); % Flujo de vapor
TL=S(:,17); % Temperatura del liquido
TV=S(:,18); % Temperatura del gas
TI=S(:,19); % Temperatura de la interfase
xi_CO2=S(:,20); % Fraccion mol de CO2 en la interfase del liquido
xi_H2S=S(:,21); % Fraccion mol de H2S en la interfase de liquido
x_H2O=S(:,22); % Fraccion mol de agua
yi_CO2=S(:,23); % Fraccion mol de CO2 en la interfase del gas
yi_H2S=S(:,24); % Fraccion mol de H2S en la interfase del gas

rho=0.5; % Parametro de correcion de paso
fname='Ecuaciones'; % Archivo que contiene las ecuaciones del sistema
ne=24; % Numero de ecuaciones

% Asignacion de valores iniciales en el Vector X0
for j=1:ns
x0(j)=x_H2S(j);
x0(ns+j)=x_HS(j);
x0(2*ns+j)=x_Am(j);
x0(3*ns+j)=x_AmH(j);
x0(4*ns+j)=x_CO2(j);
x0(5*ns+j)=x_carb(j);
x0(6*ns+j)=x_CO2T(j);
```

```
x0(7*ns+j)=x_H2ST(j);  
x0(8*ns+j)=x_AmT(j);  
x0(9*ns+j)=R_CO2(j);  
x0(10*ns+j)=R_H2S(j);  
x0(11*ns+j)=y_In(j);  
x0(12*ns+j)=y_H2S(j);  
x0(13*ns+j)=y_CO2(j);  
x0(14*ns+j)=L(j);  
x0(15*ns+j)=V(j);  
x0(16*ns+j)=TL(j);  
x0(17*ns+j)=TV(j);  
x0(18*ns+j)=TI(j);  
x0(19*ns+j)=xi_CO2(j);  
x0(20*ns+j)=xi_H2S(j);  
x0(21*ns+j)=x_H2O(j);  
x0(22*ns+j)=yi_CO2(j);  
x0(23*ns+j)=yi_H2S(j);
```

```
end
```

```
R=8.314e6;           % Constante Universal de los gases [Pacm3/molK]  
R1=8.3144;         % Constante Universal de los gases [J/molK]
```

```
[x] = Newton(fname,x0,rho,[],T_amina,T_gas,F_amina,F_gas,xf_H2O,xf_amina,xf_CO2,  
yf_H2S,yf_CO2,yf_H2S,yf_inertes,HL_f,HV_f);
```

```
% % Asignacion de las variables del sistema con las obtenidas en el vector X.
```

```
for j=0:ns-1  
x_H2SR(j+1)=[x(1+j*ne)];  
x_CO2R(j+1)=[x(5+j*ne)];  
R_CO2R(j+1)=[x(10+j*ne)];  
R_H2SR(j+1)=[x(11+j*ne)];  
y_H2SR(j+1)=[x(13+j*ne)];  
y_CO2R(j+1)=[x(14+j*ne)];  
TLR(j+1)=[x(17+j*ne)];  
TVR(j+1)=[x(18+j*ne)];  
TIR(j+1)=[x(19+j*ne)];  
xi_CO2R(j+1)=[x(20+j*ne)];  
xi_H2SR(j+1)=[x(21+j*ne)];  
yi_CO2R(j+1)=[x(23+j*ne)];  
yi_H2SR(j+1)=[x(24+j*ne)];
```

```
end
```

```
% Formacion de columnas de los vectores resultantes
x_H2SR=x_H2SR';x_CO2R=x_CO2R';R_CO2R=R_CO2R';R_H2SR=R_CO2R';
y_H2SR=y_H2SR';y_CO2R=y_CO2R';TLR=TLR';TVR=TVR';TIR=TIR';
xi_CO2R=xi_CO2R';xi_H2SR=xi_H2SR';yi_CO2R=yi_CO2R';yi_H2SR=yi_H2SR';
EL=EL';
```

```
% Elaboracion de Graficas
```

```
j=1:ns;
```

```
plot(j,TLR,'r-',j,TVR,'g--',j,TIR,'k*');
title('Perfil de temperaturas');
xlabel('Num. de Etapa');
ylabel('Temperatura (K)');
```

```
plot(j,x_CO2R,'r-',j,xi_CO2R,'b*',j,yi_CO2R,'mx',j,y_CO2R,'k:')
title('Perfil de Composicion de CO2')
xlabel('Num. de Etapa')
ylabel('Fraccion mol')
```

```
plot(j,x_H2SR,j,xi_H2SR,j,yi_H2SR,j,y_H2SR)
title('Perfil de Composicion de H2S')
xlabel('Num. de Etapa')
ylabel('Fraccion mol')
```

```
plot(j,R_H2SR)
title('Transferencia de masa de H2S')
xlabel('Num. de Etapa')
ylabel('mol/s')
```

```
plot(j,R_CO2R)
title('Transferencia de masa de CO2')
xlabel('Num. de Etapa')
ylabel('mol/s')
```

```
plot(j,EL)
title('Transferencia de Energia')
xlabel('Num. de platos')
ylabel('J/s')
```

```
function f=Ec(x, T_amina, T_gas, F_amina, F_gas, xf_H2O, xf_amina, xf_CO2, xf_H2S,...  
yf_CO2, yf_H2S, yf_inertes, HL_f, HV_f);
```

```
% Conjunto de ecuaciones de la columna de absorcion  
global S1 diam A ns P Z Xm R R1 ne  
global yf_CH4 yf_N2 yf_H2O yf_Et  
global EL  
% Propiedades criticas de los componentes en el sistema
```

```
Pc_CO2=[304.2;7390;94.3]; % Vectores de prop. Criticas  
Pc_Et=[305.5;4480;148]; % [Tc[K]; Pc[kPa]; Vc[cm3/mol]]  
Pc_H=[33.3;1300;64.9];  
Pc_CH4=[191.1;4640;99.3];  
Pc_N2=[126.2;3390;89.9];  
Pc_H2O=[647.2;22090;56.8];  
Pc_H2S=[373.6;9007.7;9.8];
```

```
% Pesos moleculares de los compuestos empleados  
PM_CO2=44; % Peso molecular del CO2  
PM_H2S=36.5; % Peso molecular de H2S  
PM_CH4=16; % Peso molecular de CH4  
PM_H2O=18; % Peso molecular del H2O  
PM_Am=61; % Peso molecular de la DEA  
PM_Et=30; % Peso molecular del etano  
PM_N2=28; % Peso molecular del Nitrogeno  
PM_H2=2; % Peso molecular del Hidrogeno  
PM_inertes=PM_CH4*yf_CH4+PM_N2*yf_N2+PM_H2O*yf_H2O+PM_Et*yf_Et;
```

```
% Especificaciones de la corriente de entrada del gas amargo.
```

```
V(ne*ns+1)=F_gas;  
y_CO2(ne*ns+1)=yf_CO2;  
y_H2S(ne*ns+1)=yf_H2S;  
TV(ne*ns+1)=T_gas;  
y_ln(ne*ns+1)=yf_inertes;
```

```
% Ecuaciones para el calculo del plato No. 1
```

```
for j=1:ns
```

```
x_H2S(j)=x(j);  
x_HS(j)=x(ns+j);  
x_Am(j)=x(2*ns+j);  
x_AmH(j)=x(3*ns+j);  
x_CO2(j)=x(4*ns+j);  
x_carb(j)=x(5*ns+j);  
x_CO2T(j)=x(6*ns+j);  
x_H2ST(j)=x(7*ns+j);  
x_AmT(j)=x(8*ns+j);  
R_CO2(j)=x(9*ns+j);  
R_H2S(j)=x(10*ns+j);  
y_In(j)=x(11*ns+j);  
y_H2S(j)=x(12*ns+j);  
y_CO2(j)=x(13*ns+j);  
L(j)=x(14*ns+j);  
V(j)=x(15*ns+j);  
TL(j)=x(16*ns+j);  
TV(j)=x(17*ns+j);
```



```

TI(j)=x(18*ns+j);
xi_CO2(j)=x(19*ns+j);
xi_H2S(j)=x(20*ns+j);
x_H2O(j)=x(21*ns+j);
yi_CO2(j)=x(22*ns+j);
yi_H2S(j)=x(23*ns+j);

```

```
% Homogenizacion de vectores
```

```

x_H2S=x_H2S'; x_HS=x_HS'; x_Am=x_Am'; x_AmH=x_AmH'; x_CO2=x_CO2'; x_carb=x_carb'; x_CO2T=x_CO2T';
x_H2ST=x_H2ST'; x_AmT=x_AmT'; R_CO2=R_CO2'; R_H2S=R_H2S'; y_In=y_In'; y_H2S=y_H2S'; y_CO2=y_CO2';
L=L'; V=V'; TL=TL'; TV=TV'; TI=TI'; xi_CO2=xi_CO2'; xi_H2S=xi_H2S'; x_H2O=x_H2O'; yi_CO2=yi_CO2';
yi_H2S=yi_H2S';

```

```
% Definicion de ecuaciones auxiliares
```

```

K2S(j)=exp(2.12111-8189.38./TL(j)-0.007484.*TL(j)); % Constante de equilibrio para MEA
K4(j)=exp(132.899-13445.9./TL(j)-22.4773.*log(TL(j))); % " " H2O
K7(j)=exp(-32-3338./TL(j)); % " " HS
K5(j)=exp(216.049-12431.7./TL(j)-35.4819.*log(TL(j))); % " " HCO3
K3(j)=exp(231.465-12092.1./TL(j)-36.7816.*log(TL(j))); % " " CO2
K6(j)=exp(214.582-12995.4./TL(j)-33.5471.*log(TL(j))); % " " H2S
K_CBMEA(j)=exp(2.8898-3635.09./TL(j)); % " " carbamato
K1(j)=K6(j)/K2S(j); % Constante para la reaccion global Amina + H2S = AminaH + HS-
K2(j)=K3(j)/(K2S(j).*K_CBMEA(j)); % " " " 2 Amina + CO2 = AminaH + Carbamato

```

```
% Constantes de la ley de Henry
```

```
He_CO2(j)=exp(170.713-8477.71./TL(j)-21.9574.*log(TL(j))+0.005781.*TL(j)); % Constante de Henry para el CO2
```

He_H2S(j)=exp(358.138-13236.8./TL(j)-55.0551.*log(TL(j))+0.059565.*TL(j)); % Constante de Henry para el H2S

% Propiedades criticas de la mezcla gaseosa

PML(j)=x_H2O(j)*PM_H2O+x_Am(j)*PM_Am+x_CO2(j)*PM_CO2+x_H2S(j)*PM_H2S; % Peso molecular de la disolucion
PMG(j)=y_CO2(j)*PM_CO2+y_H2S(j)*PM_H2S+y_In(j)*PM_inertes; % Peso molecular del gas
Tcm(j)=y_In(j)*Pc_CH4(1)+y_CO2(j)*Pc_CO2(1)+y_H2S(j)*Pc_H2S(1); % Temperatura critica del gas [K]
Pcm(j)=y_In(j)*Pc_CH4(2)+y_CO2(j)*Pc_CO2(2)+y_H2S(j)*Pc_H2S(2); % Presion critica del gas [kPa]
Vcm(j)=y_In(j)*Pc_CH4(3)+y_CO2(j)*Pc_CO2(3)+y_H2S(j)*Pc_H2S(3); % Volumen critico de la mezcla [cm3/mol]
psi(j)=5.4402.*(Tcm(j)^(1/6)./(((y_CO2(j)*PM_CO2+y_H2S(j)*PM_H2S+y_In(j)*PM_CH4)*Pcm(j))^(2/3)));
% Relacion para calculo de la conductividad termica
Tr_gas(j)=TV(j)/Tcm(j); % Temperatura reducida del gas
Pr_gas(j)=P(j)/(Pcm(j)*1000); % Presion reducida del gas

% Propiedades de la fase gas

kt_gas=0.000311; % Conductividad termica del gas [J/scmK]
if Tr_gas>1.5
mu_gas(j)=166.8e-5*(166.8e-5*(0.1338.*Tr_gas(j)-0.0935)^(5/9))./(psi(j)*10); % Viscosidad del gas [g/em s]
else
mu_gas(j)=34e-5.*Tr_gas(j)^(8/9)./(psi(j)*10); % [g/cm s]
end
mum_gas(j)=mu_gas(j).*(1./PMG(j)); % Viscosidad molar de la fase gas [mol/cm s]

dm_gas(j)=P(j)./(Z(j).*R*TV(j)); % densidad molar del gas [mol/cm3]
d_gas(j)=dm_gas(j).*PMG(j); % densidad del gas [g/cm3]
FV(j)=V(j)./dm_gas(j); % Flujo volumetrico del gas [cm3/s]
u_gas(j)=FV(j)./A; % Velocidad superficial [cm/s]
a(j)=0.7.*u_gas(j)^(1/2)*S1^(5/6)*A; % Area interfacial [cm2]

% Calculo de los coeficientes de difusion de la fase gas

DG_CO2(j)=0.001013.*TV(j)^1.75*(sqrt((PM_CO2+PM_inertes)/(PM_CO2*PM_inertes)))/((P(j)*9.869e-6)*((34)^(1/3)+(22.2)^(1/3))^2); % Coeficiente de difusion del CO2 [cm2/s]

DG_H2S(j)=0.001013.*TV(j)^1.75*(sqrt((PM_H2S+PM_inertes)/(PM_CO2*PM_inertes)))/((P(j)*9.869e-6)*((32.9)^(1/3)+(22.2)^(1/3))^2); % Coeficiente de difusion de H2S [cm2/s]

kG_CO2(j)=7*u_gas(j)^(1/4)*S1^(-1/2)*DG_CO2(j)^(1/2);

% Coeficiente de transferencia de masa de CO2 [cm/s]

kG1_CO2(j)=kG_CO2(j).*a(j).*dm_gas(j);

% Coeficiente molar de transferencia de masa de CO2[mol/s]

kG_H2S(j)=7*u_gas(j)^(1/4)*S1^(-1/2)*DG_H2S(j)^(1/2);

% Coeficiente de transferencia de masa de H2S [cm/s]

kG1_H2S(j)=kG_H2S(j).*a(j).*dm_gas(j);

% Coeficiente molar de transferencia de masa de H2S[mol/s]

% Calculo del Cp para la mezcla gaseosa [J/mol K]

Cp_CH4(j)=19.25+5.21e-2*TV(j)+1.197e-5*TV(j)^2-1.132e-8*TV(j)^3;

Cp_Et(j)=5.049+1.781e-1*TV(j)-6.938e-5*TV(j)^2+8.713e-9*TV(j)^3;

Cp_H2(j)=2.71e1+9.724e-3*TV(j)-1.381e-5*TV(j)^2+7.645e-9*TV(j)^3;

Cp_N2(j)=3.115e1-1.357e-2*TV(j)+2.68e-5*TV(j)^2-1.168e-8*TV(j)^3;

Cp_CO2(j)=1.98e1+7.344e-2*TV(j)-5.602e-5*TV(j)^2+1.715e-8*TV(j)^3;

Cp_H2S(j)=3.194e1+1.436e-3*TV(j)+2.432e-5*TV(j)^2-1.176e-8*TV(j)^3;

Cp_H2O(j)=32.24+1.924e-3*TV(j)+1.055e-5*TV(j)^2-3.596e-9*TV(j)^3;

Cp1m_gas(j)=y_In(j)*(Cp_CH4(j).*TV(j))+y_CO2(j)*Cp_CO2(j).*TV(j)+y_H2S(j).*Cp_H2S(j).*TV(j);

Cpm_gas(j)=sum(Cp1m_gas(j));

% Capacidad calorifica molar de la mezcla [J/mol K]

Cp_gas(j)=Cpm_gas(j)./PMG(j);

% Capacidad calorifica del gas [J/g K]

% Propiedades de la fase liquida

```

d_MEA(j)=1023.75-0.5575*TL(j)-0.00187*TL(j)^2;
mu_MEA(j)=10*exp(726.0733/(TL(j)^0.5297+22.0293)-35.3832/TL(j)^0.0488);
kt_MEA(j)=0.2363;
Cp_MEA(j)=2.5749+6.612e3-1.9e-5*TL(j)^2;
d_H2O(j)=1002.3-0.1321*TL(j)-0.00308*TL(j)^2;
mu_H2O(j)=10*exp(897.9879./(TL(j)^0.6542+78.1912)-17.6724./(TL(j)^0.004707));
kt_H2O(j)=5.4545e-3*TL(j)^0.686+0.5562;
Cp_H2O(j)=4.1908-6.62e-4*TL(j)+9.14e-6*TL(j)^2;
mu_liq(j)=(mu_H2O(j)^(1-Xm)*mu_MEA(j)^Xm*10^((12.7*Xm^2.650*(1-Xm)^1.1812)/TL(j)^0.3314))^10;
% viscosidad del la disolucion [g/cm s]
mum_liq=mu_liq(j).*(1./PML(j)); % viscosidad del liquido [mol/cm s]
d_L(j)=(1-Xm)*d_H2O(j)+Xm*d_MEA(j)+Xm*(1-Xm)*(5.8430+0.139*TL(j)+510.6409*Xm/TL(j)^0.45)/1000;
% densidad de la disolucion liquida [g/cm3]
kt_liq(j)=((1-Xm)*kt_H2O(j)+Xm*kt_MEA(j)+Xm*(1-Xm)*(-0.2478-0.00061806*TL(j)+0.02117*Xm*TL(j)^0.2322))/100;
% Coeficiente de conductividad termica [W/cm°C]
Cp_L(j)=(1-Xm)*Cp_H2O(j)+Xm*Cp_MEA(j)+Xm*(1-Xm)*(-0.9198+0.01369*TL(j)+69.6243*Xm/TL(j)^1.5859);
% Capacidad calorifica [J/g K]
Cpm_L(j)=Cp_L(j).*PML(j); % Capacidad calorifica de la mezcla [J/mol K]
dm_liq(j)=d_L(j)./PML(j); % densidad molar de la disolucion liquida
FL(j)=L(j)./dm_liq(j); % Flujo volumetrico del liquido [cm3/s]
u_liq(j)=FL(j)./A; % Velocidad superficial del liquido
DL_CO2(j)=(7.4e-8*TL(j)*(2.6*18)^0.5./(mu_liq(j)*100*34^0.6)); % Coeficiente de difusion de liquido[cm2/s]
DL_H2S(j)=7.4e-8*TL(j)*(2.6*18)^0.5/(mu_liq(j)*100*32.6^0.6); % " " "
DL_Am(j)=7.4e-8*TL(j)*(2.6*18)^0.5/(mu_liq(j)*100*38.43^0.6); % " " "
kL_CO2(j)=11*u_liq(j)^(1/4)*S1^(-1/2)*DL_CO2(j)^(1/2); % Coeficiente de transferencia de masa en fase liquida [cm/s]
kL_H2S(j)=11*u_liq(j)^(1/4)*S1^(-1/2)*DL_H2S(j)^(1/2); % Coeficiente de transferencia de masa en fase liquida [cm/s]
kL1_CO2(j)=kL_CO2(j).*a(j).*dm_liq(j);
kL1_H2S(j)=kL_H2S(j).*a(j).*dm_liq(j);
kc_DEA(j)=10^(10.99-2152./TL(j))/1000; % Constante cinetica de reaccion de 2° Orden de MEA [cm3/mol s]

```

```
C_Amina(j)=dm_liq(j).*x_Am(j); % Concentracion de la amina en la disolucion [mol/cm3]
C_CO2(j)=dm_liq(j).*x_CO2(j); % Concentracion de CO2 en la disolucion [mol/cm3]
C_H2S(j)=dm_liq(j).*x_H2S(j); % Concentracion de H2S en la disolucion [mol/cm3]
Ci_H2S(j)=dm_liq(j).*xi_H2S(j); % Concentracion de H2S en la interfase [mol/cm3]
w=S1; % Tamaño de la mampara [cm]
```

% Calculo de Coeficientes

```
Sc_gasCO2(j)=mu_gas(j)/(d_gas(j).*DG_CO2(j));
Sc_gasH2S(j)=mu_gas(j)/(d_gas(j).*DG_H2S(j));
Sc_liqCO2(j)=mu_liq(j)/(d_L(j).*DL_CO2(j));
Sc_liqH2S(j)=mu_liq(j)/(d_L(j).*DL_H2S(j));
```

```
Re_gas(j)=(u_gas(j).*d_gas(j).*diam)/mu_gas(j);
Re_liq(j)=u_liq(j).*d_L(j).*diam/mu_liq(j);
```

```
Prant_liq(j)=Cp_L(j).*mu_liq(j)/kt_liq(j);
Prant_gas(j)=Cp_gas(j).*mu_gas(j)/kt_gas;
```

% Calculo del Coeficiente de transferencia de energia

```
h_gas(j)=kG_CO2(j).*d_gas(j).*Cp_gas(j).(Prant_gas(j)/Sc_gasCO2(j))^(2/3); % Coeficiente de transferencia de calor [J/s cm2 K]
hl_gas(j)=h_gas(j).*a(j);
h_liq(j)=kL_CO2(j).*d_L(j).*Cp_L(j).(Prant_liq(j)/Sc_liqCO2(j))^(2/3);
hl_liq(j)=h_liq(j).*a(j); % Coeficiente de transferencia de calor [J/s K]
```

% Calculo de factores de mejoramiento por reaccion quimica

```
M_CO2(j)=DL_CO2(j)*kc_DEA(j)*C_Amina(j)./kL_CO2(j); % Numero de Hatta
Erl(j)=sqrt(M_CO2(j))/tanh(sqrt(M_CO2(j))); % Factor de mejoramiento para la reaccion de 1er. orden
Eri(j)=1+(C_Amina(j)*DL_Am(j)/(2*C_CO2(j)*DL_CO2(j))); % Factor de mejoramiento para la reaccion instantanea
QQQ(j)=1/(Eri(j)-1)^1.35+1/(Erl(j)-1)^1.35;
E_CO2(j)=1+(1/QQQ(j))^(1/1.35); % Factor de mejoramiento para la reaccion de CO2
fi(j)=0.5*((C_H2S(j)*K7(j))^2+4*C_CO2(j)*K2S(j)*C_Amina(j))^2-0.5*K2S(j)*C_H2S(j);
E_H2S(j)=1+DL_Am(j).*fi(j)./(DL_H2S(j)*(Ci_H2S(j)-C_H2S(j))); % Factor de mejoramiento para la reaccion de H2S
```

% Calculo de ecuaciones secundarias

```
EL(j)=h1_liq(j).*(TL(j)-Tl(j))+R_CO2(j).*(Cpm_L(j)*(TL(j)-T_amina))+R_H2S(j).*(Cpm_L(j)*(TL(j)-T_amina)-HL_f);
EV(j)=h1_gas(j).*(TV(j)-Tl(j))+R_CO2(j).*(Cpm_gas(j)*(TV(j)-T_gas))+R_H2S(j).*(Cpm_gas(j)*(TV(j)-T_amina)-HV_f);
Hr_CO2(j)=(R1.*log(y_CO2(j+1)./yf_CO2).*(1./T_amina-1./TL(j))^-1)/3;
Hr_H2S(j)=(R1.*log(y_H2S(j+1)./yf_H2S).*(1./T_amina-1./TL(j))^-1)/3;
QR(j)=R_CO2(j).*Hr_CO2(j)+R_H2S(j).*Hr_H2S(j);
RL_CO2(j)=E_CO2(j).*kL1_CO2(j).*(xi_CO2(j)-x_CO2(j));
RL_H2S(j)=E_H2S(j).*kL1_H2S(j).*(xi_H2S(j)-x_H2S(j));
RV_CO2(j)=kG1_CO2(j).*(y_CO2(j)-yi_CO2(j));
RV_H2S(j)=kG1_H2S(j).*(y_H2S(j)-yi_H2S(j));
```

end

% Definicion de ecuaciones

% Ecuaciones del primer plato

for j=1

```
K_H2S(j)=K1(j) - x_HS(j).*x_AmH(j)./(x_H2S(j).*x_Am(j));
```

```
K_CO2(j)=K2(j) - x_carb(j).*x_AmH(j)/(x_CO2(j).*x_Am(j).^2);
B_CO2(j)=x_CO2(j)+x_carb(j)-x_CO2T(j);
B_H2S(j)=x_H2S(j)+x_HS(j)-x_H2ST(j);
B_Am(j)=x_Am(j)+x_AmH(j)+x_carb(j)-x_AmT(j);
ML_CO2(j)=L(j).*x_CO2T(j)-F_amina.*xf_CO2-R_CO2(j);
ML_H2S(j)=L(j).*x_H2ST(j)-F_amina.*xf_H2S-R_H2S(j);
MV_CO2(j)=V(j).*y_CO2(j)-V(j+1).*y_CO2(j+1)+R_CO2(j);
MV_H2S(j)=V(j).*y_H2S(j)-V(j+1).*y_H2S(j+1)+R_H2S(j);
ML_Am(j)=L(j).*x_AmT(j)-F_amina.*xf_amina;
MV_In(j)=V(j).*y_In(j)-V(j+1).*y_In(j+1);
ML(j)=L(j)-F_amina-R_CO2(j)-R_H2S(j);
MV(j)=V(j)-V(j+1)+R_CO2(j)+R_H2S(j);
MI_CO2(j)=RL_CO2(j)-RV_CO2(j);
MI_H2S(j)=RL_H2S(j)-RV_H2S(j);
QI_CO2(j)=yi_CO2(j).*P(j)-He_CO2(j).*xi_CO2(j);
QI_H2S(j)=yi_H2S(j).*P(j)-He_H2S(j).*xi_H2S(j);
HI(j)=EL(j)-EV(j);
Sy(j)=y_In(j)+y_CO2(j)+y_H2S(j)-1;
Sx(j)=x_AmT(j)+x_CO2T(j)+x_H2ST(j)+x_H2O(j)-1;
Syi(j)=yi_H2S(j)+yi_CO2(j)+y_In(j)-1;
Sxi(j)=xi_CO2(j)+xi_H2S(j)+x_H2O(j)+x_AmT(j)-1;
HL(j)=L(j).*(Cpm_L(j).*(TL(j)-T_amina)-HL_f)-F_amina.*(Cpm_L(j).*(T_amina)-HL_f)-EL(j)-QR(j);
HV(j)=V(j).*(Cpm_gas(j).*(TV(j)-T_gas)-HV_f) - V(j+1).*(Cpm_gas(j).*(TV(j+1)-T_gas)-HV_f)+EV(j);
```

```
K_H2S=K_H2S';K_CO2=K_CO2';B_CO2=B_CO2';B_H2S=B_H2S';B_Am=B_Am';ML_CO2=ML_CO2';ML_H2S=ML_H2S';
MV_CO2=MV_CO2';MV_H2S=MV_H2S';ML_Am=ML_Am';MV_In=MV_In';ML=ML';MV=MV';MI_CO2=MI_CO2';
MI_H2S=MI_H2S';QI_CO2=QI_CO2';QI_H2S=QI_H2S';HI=HI';Sy=Sy';Sx=Sx';HL=HL';HV=HV';Syi=Syi';Sxi=Sxi';
```

```
f=[K_H2S;K_CO2;B_CO2;B_H2S;B_Am;ML_CO2;ML_H2S;MV_CO2;MV_H2S;ML_Am;MV_In;ML;MV;MI_CO2;MI_H2S;
```

```
QI_CO2;QI_H2S;Sy;Sx;HL;HV;HI;Syi;Sxi];  
End
```

```
% Ecuaciones pertenecientes al plato 2 al ns.
```

```
for j=2:ns
```

```
K_H2S(j)=K1(j) - x_HS(j). *x_AmH(j)./(x_H2S(j). *x_Am(j));
```

```
K_CO2(j)=K2(j) - x_carb(j). *x_AmH(j)./(x_CO2(j). *x_Am(j));
```

```
B_CO2(j)=x_CO2(j)+x_carb(j)-x_CO2T(j);
```

```
B_H2S(j)=x_H2S(j)+x_HS(j)-x_H2ST(j);
```

```
B_Am(j)=x_Am(j)+x_AmH(j)+x_carb(j)-x_AmT(j);
```

```
ML_CO2(j)=L(j). *x_CO2T(j)-L(j-1). *x_CO2T(j-1)-R_CO2(j);
```

```
ML_H2S(j)=L(j). *x_H2ST(j)-L(j-1). *x_H2ST(j-1)-R_H2S(j);
```

```
MV_CO2(j)=V(j). *y_CO2(j)-V(j+1). *y_CO2(j+1)+R_CO2(j);
```

```
MV_H2S(j)=V(j). *y_H2S(j)-V(j+1). *y_H2S(j+1)+R_H2S(j);
```

```
ML_Am(j)=L(j). *x_AmT(j)-L(j-1). *x_AmT(j-1);
```

```
MV_In(j)=V(j). *y_In(j)-V(j+1). *y_In(j+1);
```

```
ML(j)=L(j)-L(j-1)-R_CO2(j)-R_H2S(j);
```

```
MV(j)=V(j)-V(j+1)+R_CO2(j)+R_H2S(j);
```

```
MI_CO2(j)=RL_CO2(j)-R_CO2(j);
```

```
MI_H2S(j)=RL_H2S(j)-R_H2S(j);
```

```
QI_CO2(j)=yi_CO2(j). *P(j)-He_CO2(j). *xi_CO2(j);
```

```
QI_H2S(j)=yi_H2S(j). *P(j)-He_H2S(j). *xi_H2S(j);
```

```
HI(j)=EL(j)-EV(j);
```

```
Sy(j)=y_In(j)+y_CO2(j)+y_H2S(j)-1;
```

```
Sx(j)=x_AmT(j)+x_CO2T(j)+x_H2O(j)-x_H2ST(j)-1;
```

```
Syi(j)=yi_H2S(j)+yi_CO2(j)+y_In(j)-1;
```

```
Sxi(j)=xi_CO2(j)+xi_H2S(j)+x_H2O(j)+x_AmT(j)-1;
```

```
HL(j)=L(j). *(Cpm_L(j). *(TL(j)-T_amina)+HL_f)-L(j-1). *(Cpm_L(j). *(TL(j-1)-T_amina)+HL_f)-EL(j)-QR(j);
```

```
HV(j)=V(j). *(Cpm_gas(j). *(TV(j)-T_gas)+HV_f) - V(j+1). *(Cpm_gas(j). *(TV(j+1)-T_gas)+HV_f)+EV(j);
```

```
K_H2S=K_H2S';K_CO2=K_CO2';B_CO2=B_CO2';B_H2S=B_H2S';B_Am=B_Am';ML_CO2=ML_CO2';ML_H2S=ML_H2S';  
MV_CO2=MV_CO2';MV_H2S=MV_H2S';ML_Am=ML_Am';MV_In=MV_In';ML=ML';MV=MV';MI_CO2=MI_CO2';MI_H2S=  
MI_H2S';QI_CO2=QI_CO2';QI_H2S=QI_H2S';HI=HI';Sy=Sy';Sx=Sx';HL=HL';HV=HV';Syi=Syi';Sxi=Sxi';
```

```
f=[K_H2S;K_CO2;B_CO2;B_H2S;B_Am;ML_CO2;ML_H2S;MV_CO2;MV_H2S;ML_Am;MV_In;ML;MV;MI_CO2;MI_H2S;  
QI_CO2;QI_H2S;Sy;Sx;HL;HV;HI;Syi;Sxi];
```

```
end
```

```
%Newton.m
function [xnew , iter] = Newton(fnctn , x0 , rho , tol , varargin)
% Programa que resuelve un conjunto de ecuaciones no lineales
%
% El metodo NEWTON('F',X0) encuentra el cero de un conjunto de ecuaciones
% descritas en el archivo de ecuaciones
% y con un archivo de valores supuestos iniciales
%
% El metodo NEWTON('F',X0,RHO,TOL) utiliza un factor de relajacion
% y un factor de tolerancia para la prueba de convergencia
% Inicio
if nargin < 4 | isempty(tol)
tol = 1e-6;
end
if nargin < 3 | isempty(rho)
rho = 1;
end
x0 = (x0(:)');
nx = length(x0);
x = x0 * 1.1;
xnew = x0;
iter = 0;
maxiter = 100;
% Principal circuito de iteracion
while max(abs(x - xnew)) > tol & iter < maxiter
iter = iter + 1;
x = xnew;
fnk = feval(fnctn,x,varargin{:});
% Conjunto dx para derivacion
for k = 1:nx
if x(k) ~= 0
dx(k) = x(k) / 100;
else
dx(k) = 1 / 100;
end
end
% Calculo de la matriz del Jacobiano
a = x;
b = x;
for k = 1 : nx
a(k) = a(k) - dx(k); fa = feval(fnctn,a,varargin{:});
b(k) = b(k) + dx(k); fb = feval(fnctn,b,varargin{:});
jacob(:,k) = (fb - fa) / (b(k) - a(k));
a(k) = a(k) + dx(k);
b(k) = b(k) - dx(k);
end
% Siguiente aproximacion de la raiz
```

```
if det(jacob) == 0
xnew = x + max([abs(dx), 1.1*tol]);
else
xnew = x - rho * inv(jacob) * fnk;
end
end
if iter >= maxiter
disp('Advertencia : Maximo numero de iteraciones alcanzada.')
end
```

**PROGRAMAS DEL SISTEMA
DIETANOLAMINA-H₂O-CO₂-H₂S**

```
% Universidad Nacional Autonoma de Mexico  
% Facultad de Quimica  
% Programa de calculo para una columna de absorcion de gases acidos  
% empleando alcanolaminas como agente tratante  
% Autor: Jose Manuel Cervantes R.  
% Derechos reservados  
% Sistema CO2-H2S- H2O- DEA
```

```
clear  
clc
```

```
global S1 diam A ns P Z Xm R R1 ne  
global yf_CH4 yf_N2 yf_H2O yf_Et EL  
%Datos de la columna de absorcion
```

```
S1=5.08; % Tamaño de mampara [cm]  
diam=320; % Diametro del plato [cm]  
A=pi*diam^2/4; % Area del plato [cm2]  
ns=26; % Numero de platos
```

```
P=[5920.00e3;5921.54e3;5923.08e3;5924.62e3;5926.16e3;5927.70e3;5929.25e3;5930.79e  
3;5932.33e3;5933.87e3;5935.41e3;5936.95e3;5938.50e3;5940.04e3;5941.58e3;5943.12e3;  
5944.66e3;5946.20e3;5947.75e3;5949.29e3;5950.83e3;5952.37e3;5953.91e3;5955.45e3;  
5956.00e3;5957e3]; % Perfil de Presion en la columna [Pa]
```

```
%Condiciones de entrada de la amina pobre
```

```
T_amina=322; % Temperatura de entrada de la amina [K]  
F_amina= 5456; % Flujo de entrada de la amina pobre [mol/s]  
xf_H2O=0.9346; % Fraccion mol de agua en la amina  
xf_amina=0.064; % Fraccion mol de amina en la disolucion  
xf_CO2=0.00077; % Fraccion mol de CO2 en la amina pobre  
xf_H2S=0.00064; % Fraccion mol de H2S en la disolucion pobre  
Xm=0.285; % Fraccion masa de amina en la disolucion  
HL_f=-26350; % Entalpia del liquido de la entrada [J/mol]
```

```
%Condiciones del gas amargo en la entrada
```

```
F_gas= 2.214e3; % Flujo de entrada de gas amargo [mol/s]  
T_gas=294; % Temperatura de entrada del gas amargo [K]  
yf_CO2=0.12995; % Fraccion mol de CO2 en el gas  
yf_H2S=0.01999; % Fraccion mol de H2S en el gas  
yf_H2O=0.00042; % Fraccion mol de H2O en el gas  
yf_N2= 0.01; % Fraccion mol de nitrogeno en el gas  
yf_CH4=.83964; % Fraccion mol de CH4 en el gas  
yf_inertes=yf_N2+yf_CH4; % Fraccion mol de inertes en el gas  
HV_f=11950; % Entalpia del vapor en la entrada [J/mol]
```

Z=[0.95;0.951;0.952;0.953;0.954;0.955;0.956;0.957;0.958;0.959;0.96;0.961;0.962;0.963;
0.964; 0.965;0.966;0.967;0.968;0.969;0.970;0.971;0.972;0.973;0.974;0.975];
% Valor de Z en la columna;

% Vectores de valores iniciales

S=xlsread('ValorInicial.xls'); % Archivo que contiene los valores iniciales

x_H2S=S(:,1); % Fraccion mol de H2S en el seno del liquido
x_HS=S(:,2); % Fraccion mol de HS en el seno del liquido
x_Am=S(:,3); % Fraccion mol de Amina en el seno del liquido
x_AmH=S(:,4); % Fraccion mol de Amina protonada del liquido
x_CO2=S(:,5); % Fraccion mol de CO2 en el seno del liquido
x_carb=S(:,6); % Fraccion mol de carbamato en el liquido
x_CO2T=S(:,7); % Fraccion mol de CO2 total en el liquido
x_H2ST=S(:,8); % Fraccion mol de H2S total en el liquido
x_AmT=S(:,9); % Fraccion mol de Amina total en el liquido
R_CO2=S(:,10); % Rapidez de transferencia de masa de CO2
R_H2S=S(:,11); % Rapidez de transferencia de masa de H2S
y_In=S(:,12); % Fraccion mol de Inertes en el gas
y_H2S=S(:,13); % Fraccion mol de H2S en el gas
y_CO2=S(:,14); % Fraccion mol de CO2 en el gas
L=S(:,15); % Flujo de liquido
V=S(:,16); % Flujo de vapor
TL=S(:,17); % Temperatura del liquido
TV=S(:,18); % Temperatura del gas
TI=S(:,19); % Temperatura de la interfase
xi_CO2=S(:,20); % Fraccion mol de CO2 en la interfase del liquido
xi_H2S=S(:,21); % Fraccion mol de H2S en la interfase de liquido
x_H2O=S(:,22); % Fraccion mol de agua
yi_CO2=S(:,23); % Fraccion mol de CO2 en la interfase del gas
yi_H2S=S(:,24); % Fraccion mol de H2S en la interfase del gas

rho=0.5; % Parametro de correccion de paso
fname='Ecuaciones'; % Subrutina principal de evaluacion de ecuaciones del sistema
ne=24; % Numero de ecuaciones que integran el sistema de no
equilibrio

% Definicion de variables iniciales

for j=1:ns
x0(j)=x_H2S(j);
x0(ns+j)=x_HS(j);
x0(2*ns+j)=x_Am(j);
x0(3*ns+j)=x_AmH(j);
x0(4*ns+j)=x_CO2(j);
x0(5*ns+j)=x_carb(j);
x0(6*ns+j)=x_CO2T(j);

```
x0(7*ns+j)=x_H2ST(j);  
x0(8*ns+j)=x_AmT(j);  
x0(9*ns+j)=R_CO2(j);  
x0(10*ns+j)=R_H2S(j);  
x0(11*ns+j)=y_In(j);  
x0(12*ns+j)=y_H2S(j);  
x0(13*ns+j)=y_CO2(j);  
x0(14*ns+j)=L(j);  
x0(15*ns+j)=V(j);  
x0(16*ns+j)=TL(j);  
x0(17*ns+j)=TV(j);  
x0(18*ns+j)=TI(j);  
x0(19*ns+j)=xi_CO2(j);  
x0(20*ns+j)=xi_H2S(j);  
x0(21*ns+j)=x_H2O(j);  
x0(22*ns+j)=yi_CO2(j);  
x0(23*ns+j)=yi_H2S(j);
```

end

% Pesos moleculares de los compuestos del sistema

```
R=8.314e6; % Constante Universal de los gases [Pacm3/molK]  
Rl=8.3144; % Constante Universal de los gases [J/molK]
```

```
[x] = Newton(fname,x0,rho,[],T_amina,T_gas,F_amina,F_gas,xf_H2O,xf_amina,xf_CO2,  
xf_H2S,yf_CO2,yf_H2S,yf_inertes,HL_f, HV_f);
```

% Asignacion de las variables del sistema con las obtenidas en el vector X.

```
for j=0:ns-1  
x_H2SR(j+1)=[x(1+j*ne)];  
x_CO2R(j+1)=[x(5+j*ne)];  
R_CO2R(j+1)=[x(10+j*ne)];  
R_H2SR(j+1)=[x(11+j*ne)];  
y_H2SR(j+1)=[x(13+j*ne)];  
y_CO2R(j+1)=[x(14+j*ne)];  
TLR(j+1)=[x(17+j*ne)];  
TVR(j+1)=[x(18+j*ne)];  
TIR(j+1)=[x(19+j*ne)];  
xi_CO2R(j+1)=[x(20+j*ne)];  
xi_H2SR(j+1)=[x(21+j*ne)];  
yi_CO2R(j+1)=[x(23+j*ne)];  
yi_H2SR(j+1)=[x(24+j*ne)];
```

end

```
% Formacion de columnas de los vectores resultantes  
x_H2SR=x_H2SR';x_CO2R=x_CO2R';R_CO2R=R_CO2R';R_H2SR=R_CO2R';  
y_H2SR=y_H2SR';y_CO2R=y_CO2R';TLR=TLR';TVR=TVR';TIR=TIR';  
xi_CO2R=xi_CO2R';xi_H2SR=xi_H2SR';yi_CO2R=yi_CO2R';yi_H2SR=yi_H2SR';  
EL=EL';
```

```
% Elaboracion de Graficas
```

```
j=1:ns;  
plot(j,TLR,'r-',j,TVR,'g--',j,TIR,'k*')  
title('Perfil de temperaturas')  
xlabel('Num. de Etapa')  
ylabel('Temperatura (K)')
```

```
plot(j,x_CO2R,'r-',j,xi_CO2R,'b*',j,yi_CO2R,'mx',j,y_CO2R,'k:')  
title('Perfil de Composicion de CO2')  
xlabel('Num. de Etapa')  
ylabel('Fraccion mol')
```

```
plot(j,x_H2SR,j,xi_H2SR,j,yi_H2SR,j,y_H2SR)  
title('Perfil de Composicion de H2S')  
xlabel('Num. de Etapa')  
ylabel('Fraccion mol')
```

```
plot(j,R_H2SR)  
title('Transferencia de masa de H2S')  
xlabel('Num. de Etapa')  
ylabel('mol/s')
```

```
plot(j,R_CO2R)  
title('Transferencia de masa de CO2')  
xlabel('Num. de Etapa')  
ylabel('mol/s')
```

```
plot(j,EL)  
title('Transferencia de Energia')  
xlabel('Num. de Etapa')  
ylabel('mol/s')
```



```
function f=Ec(x, T_amina, T_gas, F_amina, F_gas, xf_H2O, xf_amina, xf_CO2, xf_H2S,yf_CO2, yf_H2S, yf_inertes, HL_f, V_f);  
% Conjunto de ecuaciones de la columna de absorcion
```

```
global S1 diam A ns P Z Xm R R1 ne  
global yf_CH4 yf_N2 yf_H2O yf_Et  
global EL
```

```
% Propiedades criticas de los componentes en el sitema
```

```
Pc_CO2=[304.2;7390;94.3]; % Vectores de prop. Criticas  
Pc_Et=[305.5;4480;148]; % [Tc[K]; Pc[kPa]; Vc[cm3/mol]]  
Pc_H=[33.3;1300;64.9];  
Pc_CH4=[191.1;4640;99.3];  
Pc_N2=[126.2;3390;89.9];  
Pc_H2O=[647.2;22090;56.8];  
Pc_H2S=[373.6;9007.7;9.8];
```

```
PM_CO2=44; % Peso molecular del CO2  
PM_H2S=36.5; % Peso molecular de H2S  
PM_CH4=16; % Peso molecular de CH4  
PM_H2O=18; % Peso molecular del H2O  
PM_Am=105; % Peso molecular de la DEA  
PM_Et=30; % Peso molecular del etano  
PM_N2=28; % Peso molecular del Nitrogeno  
PM_H2=2; % Peso molecular del Hidrogeno  
PM_inertes=PM_CH4*yf_CH4+PM_N2*yf_N2+PM_H2O*yf_H2O;
```

% Especificaciones de la corriente de entrada del gas amargo.

```
V(36*ns+ns+1)=F_gas;  
y_CO2(36*ns+ns+1)=yf_CO2;  
y_H2S(36*ns+ns+1)=yf_H2S;  
TV(36*ns+ns+1)=T_gas;  
y_In(36*ns+ns+1)=yf_inertes;
```

% Ecuaciones para el calculo del plato No. 1

for j=1:ns

```
x_H2S(j)=x(j);  
x_HS(j)=x(ns+j);  
x_Am(j)=x(2*ns+j);  
x_AmH(j)=x(3*ns+j);  
x_CO2(j)=x(4*ns+j);  
x_carb(j)=x(5*ns+j);  
x_CO2T(j)=x(6*ns+j);  
x_H2ST(j)=x(7*ns+j);  
x_AmT(j)=x(8*ns+j);  
R_CO2(j)=x(9*ns+j);  
R_H2S(j)=x(10*ns+j);  
y_In(j)=x(11*ns+j);  
y_H2S(j)=x(12*ns+j);  
y_CO2(j)=x(13*ns+j);  
L(j)=x(14*ns+j);  
V(j)=x(15*ns+j);  
TL(j)=x(16*ns+j);
```

```
TV(j)=x(17*ns+j);
TI(j)=x(18*ns+j);
xi_CO2(j)=x(19*ns+j);
xi_H2S(j)=x(20*ns+j);
x_H2O(j)=x(21*ns+j);
yi_CO2(j)=x(22*ns+j);
yi_H2S(j)=x(23*ns+j);
```

% Homogenizacion de vectores

```
x_H2S=x_H2S'; x_HS=x_HS'; x_Am=x_Am'; x_AmH=x_AmH'; x_CO2=x_CO2'; x_carb=x_carb'; x_CO2T=x_CO2T';
x_H2ST=x_H2ST'; x_AmT=x_AmT'; R_CO2=R_CO2'; R_H2S=R_H2S'; y_In=y_In'; y_H2S=y_H2S'; y_CO2=y_CO2'; L=L'; V=V';
TL=TL'; TV=TV'; TI=TI'; xi_CO2=xi_CO2'; xi_H2S=xi_H2S'; x_H2O=x_H2O'; yi_CO2=yi_CO2'; yi_H2S=yi_H2S';
```

% Definicion de ecuaciones auxiliares

```
K2S(j)=exp(-6.7936-5927.65./TL(j)); % Constante de equilibrio para DEA
K4(j)=exp(132.899-13445.9./TL(j)-22.4773.*log(TL(j))); % " " H2O
K7(j)=exp(-32-3338./TL(j)); % " " HS
K5(j)=exp(216.049-12431.7./TL(j)-35.4819.*log(TL(j))); % " " HCO3
K3(j)=exp(231.465-12092.1./TL(j)-36.7816.*log(TL(j))); % " " CO2
K6(j)=exp(214.582-12995.4./TL(j)-33.5471.*log(TL(j))); % " " H2S
K_CBDEA(j)=exp(4.5146-3417.34./TL(j)); % " " earbamato
K1(j)=K6(j)/K2S(j); % Constante para la reaccion global Amina + H2S = AminaH + HS-
K2(j)=K3(j)/(K2S(j).*K_CBDEA(j)); % " " " " 2 Amina + CO2 = AminaH + Carbamato
```

% Constantes de la ley de Henry

```
He_CO2(j)=exp(170.713-8477.71./TL(j)-21.9574.*log(TL(j))+0.005781.*TL(j)); % Constante de Henry para el CO2
He_H2S(j)=exp(358.138-13236.8./TL(j)-55.0551.*log(TL(j))+0.059565.*TL(j)); % Constante de Henry para el H2S
```

% Propiedades criticas de la mezcla gaseosa

```
PML(j)=x_H2O(j)*PM_H2O+x_Am(j)*PM_Am+x_CO2(j)*PM_CO2+x_H2S(j)*PM_H2S; % Peso molecular de la disolucion
PMG(j)=y_CO2(j)*PM_CO2+y_H2S(j)*PM_H2S+y_In(j)*PM_inertes; % Peso molecular del gas
Tcm(j)=y_In(j)*Pc_CH4(1)+y_CO2(j)*Pc_CO2(1)+y_H2S(j)*Pc_H2S(1); % Temperatura critica del gas [K]
Pcm(j)=y_In(j)*Pc_CH4(2)+y_CO2(j)*Pc_CO2(2)+y_H2S(j)*Pc_H2S(2); % Presion critica del gas [kPa]
Vcm(j)=y_In(j)*Pc_CH4(3)+y_CO2(j)*Pc_CO2(3)+y_H2S(j)*Pc_H2S(3); % Volumen critico de la mezcla [cm3/mol]
psi(j)=5.4402.*(Tcm(j)^(1/6))./(((y_CO2(j)*PM_CO2+y_H2S(j)*PM_H2S+y_In(j)*PM_CH4)*Pcm(j))^(2/3));
% Relacion para calculo de la conductividad termica
Tr_gas(j)=TV(j)./Tcm(j); % Temperatura reducida del gas
Pr_gas(j)=P(j)./(Pcm(j)*1000); % Presion reducida del gas
```

% Propiedades de la fase gas

```
kt_gas=0.000311; % Conductividad termica del gas [J/scmK]
if Tr_gas>1.5
    mu_gas(j)=166.8e-5*(166.8e-5*(0.1338.*Tr_gas(j)-0.0935)^(5/9))./(psi(j)*10); % Viscosidad del gas [g/cm s]
else
    mu_gas(j)=34e-5.*Tr_gas(j)^(8/9)./(psi(j)*10); % [g/cm s]
end
mum_gas(j)=mu_gas(j).*(1./PMG(j)); % Viscosidad molar de la fase gas [mol/cm s]

dm_gas(j)=P(j)./(Z(j).*R.*TV(j)); % densidad molar del gas [mol/cm3]
d_gas(j)=dm_gas(j).*PMG(j); % densidad del gas [g/cm3]
FV(j)=V(j)./dm_gas(j); % Flujo volumetrico del gas [cm3/s]
u_gas(j)=FV(j)./A; % Velocidad superficial [cm/s]
a(j)=0.7.*u_gas(j)^(1/2)*S1^(5/6)*A; % Area interfacial [cm2]
```

% Calculo de los coeficientes de difusion de la fase gas

DG_CO2(j)=0.001013.*TV(j)^1.75*(sqrt((PM_CO2+PM_inertes)/(PM_CO2*PM_inertes)))/((P(j)*9.869e-6)*((34)^(1/3)+(22.2)^(1/3))^2); % Coeficiente de difusion del CO2 [cm2/s]

DG_H2S(j)=0.001013*TV(j)^1.75*(sqrt((PM_H2S+PM_inertes)/(PM_CO2*PM_inertes)))/((P(j)*9.869e-6)*((32.9)^(1/3)+(22.2)^(1/3))^2); % Coeficiente de difusion de H2S [cm2/s]

kG_CO2(j)=7*u_gas(j)^(1/4)*S1^(-1/2)*DG_CO2(j)^(1/2); % Coeficiente de transferencia de masa de CO2 [cm/s]
kG1_CO2(j)=kG_CO2(j).*a(j).*dm_gas(j); % Coeficiente molar de transferencia de masa de CO2[mol/s]
kG_H2S(j)=7*u_gas(j)^(1/4)*S1^(-1/2)*DG_H2S(j)^(1/2); % Coeficiente de transferencia de masa de H2S [cm/s]
kG1_H2S(j)=kG_H2S(j).*a(j).*dm_gas(j); % Coeficiente molar de transferencia de masa de H2S[mol/s]

% Calculo del Cp para la mezcla gaseosa [J/mol K]

Cp_CH4(j)=19.25+5.21e-2*TV(j)+1.197e-5*TV(j)^2-1.132e-8*TV(j)^3;
Cp_Et(j)=5.049+1.781e-1*TV(j)-6.938e-5*TV(j)^2+8.713e-9*TV(j)^3;
Cp_H2(j)=2.71e1+9.724e-3*TV(j)-1.381e-5*TV(j)^2+7.645e-9*TV(j)^3;
Cp_N2(j)=3.115e1-1.357e-2*TV(j)+2.68e-5*TV(j)^2-1.168e-8*TV(j)^3;
Cp_CO2(j)=1.98e1+7.344e-2*TV(j)-5.602e-5*TV(j)^2+1.715e-8*TV(j)^3;
Cp_H2S(j)=3.194e1+1.436e-3*TV(j)+2.432e-5*TV(j)^2-1.176e-8*TV(j)^3;
Cp_H2O(j)=32.24+1.924e-3*TV(j)+1.055e-5*TV(j)^2-3.596e-9*TV(j)^3;
Cp1m_gas(j)=y_In(j)*(Cp_CH4(j).*TV(j))+y_CO2(j)*Cp_CO2(j).*TV(j)+y_H2S(j).*Cp_H2S(j).*TV(j);
Cpm_gas(j)=sum(Cp1m_gas(j)); % Capacidad calorifica molar de la mezcla [J/mol K]
Cp_gas(j)=Cpm_gas(j)/PMG(j); % Capacidad calorifica del gas [J/g K]

% Propiedades de la fase liquida

d_L(j)=998-0.00403.*TL(j)^2+Xm*(3.4-0.00025*TL(j)^1.45)-Xm^1.19; % densidad de la disolucion liquida [g/cm3]

```
mu_liq(j)=10*exp((0.067666*Xm-6.820867)/(1-0.004395*Xm)-TL(j))*(0.01466+0.000105*Xm)/(1-0.004965*Xm));  
% viscosidad del la disolucion [g/cm s]  
kt_liq(j)=(0.4675-0.0062*Xm^0.8538)*TL(j)^0.08; % Coeficiente de conductividad termica [W/cm°C]  
Cp_L(j)=4.176+0.00046*TL(j)-0.001837*Xm+0.000054*Xm*TL(j); % Capacidad calorifica [J/g K]
```

```
d_H2O(j)=1002.3-0.1321*TL(j)-0.00308*TL(j)^2;  
mu_H2O(j)=10*exp(897.9879./(TL(j)^0.6542+78.1912)-17.6724./(TL(j)^0.004707));  
kt_H2O(j)=5.4545e-3*TL(j)^0.686+0.5562;  
Cp_H2O(j)=4.1908-6.62e-4*TL(j)+9.14e-6*TL(j)^2;
```

```
mum_liq=mu_liq(j).*(1./PML(j)); % viscosidad del liquido [mol/cm s]  
Cpm_L(j)=Cp_L(j).*PML(j); % Capacidad calorifica de la mezcla [J/mol K]  
dm_liq(j)=d_L(j)./PML(j); % densidad molar de la disolucion liquida  
FL(j)=L(j)./dm_liq(j); % Flujo volumetrico del liquido [cm3/s]  
u_liq(j)=FL(j)./A; % Velocidad superficial del liquido  
DL_CO2(j)=(7.4e-8.*TL(j)*(2.6*18)^0.5./(mu_liq(j)*100*34^0.6)); % Coeficiente de difusion de liquido[cm2/s]  
DL_H2S(j)=7.4e-8*TL(j)*(2.6*18)^0.5/(mu_liq(j)*100*32.6^0.6); % " " "  
DL_Am(j)=7.4e-8*TL(j)*(2.6*18)^0.5/(mu_liq(j)*100*38.43^0.6); % " " "  
kL_CO2(j)=11*u_liq(j)^(1/4)*S1^(-1/2)*DL_CO2(j)^(1/2); % Coeficiente de transf. de masa en fase liquida [cm/s]  
kL_H2S(j)=11*u_liq(j)^(1/4)*S1^(-1/2)*DL_H2S(j)^(1/2); % Coeficiente de Transf.. de masa en fase liquida [cm/s]  
kL1_CO2(j)=kL_CO2(j).*a(j).*dm_liq(j);  
kL1_H2S(j)=kL_H2S(j).*a(j).*dm_liq(j);  
kc_DEA(j)=10^(10.4493-2274.5./TL(j))/1000; % Constante cinetica de 2° Orden de DEA [cm3/mol s]  
  
C_Amina(j)=dm_liq(j).*x_Am(j); % Concentracion de la amina en la disolucion [mol/cm3]  
C_CO2(j)=dm_liq(j)*x_CO2(j); % Concentracion de CO2 en la disolucion [mol/cm3]  
C_H2S(j)=dm_liq(j)*x_H2S(j); % Concentracion de H2S en la disolucion [mol//cm3]  
Ci_H2S(j)=dm_liq(j)*xi_H2S(j); % Concentracion de H2S en la interfase [mol/cm3]
```

w=S1;

% Tamaño de la mampara [cm]

% Calculo de Coeficientes

Sc_gasCO2(j)=mu_gas(j)/(d_gas(j).*DG_CO2(j));
Sc_gasH2S(j)=mu_gas(j)/(d_gas(j).*DG_H2S(j));
Sc_liqCO2(j)=mu_liq(j)/(d_L(j).*DL_CO2(j));
Sc_liqH2S(j)=mu_liq(j)/(d_L(j).*DL_H2S(j));

Re_gas(j)=(u_gas(j).*d_gas(j).*diam)/mu_gas(j);
Re_liq(j)=u_liq(j).*d_L(j).*diam/mu_liq(j);

Prant_liq(j)=Cp_L(j)*mu_liq(j)/kt_liq(j);
Prant_gas(j)=Cp_gas(j)*mu_gas(j)/kt_gas;

% Calculo del Coeficiente de transferencia de energia

h_gas(j)=kG_CO2(j)*d_gas(j)*Cp_gas(j)*(Prant_gas(j)/Sc_gasCO2(j))^(-2/3); % Coeficiente de transferencia de calor [J/s cm² K]
h1_gas(j)=h_gas(j)*a(j);
h_liq(j)=kL_CO2(j)*d_L(j)*Cp_L(j)*(Prant_liq(j)/Sc_liqCO2(j))^(-2/3);
h1_liq(j)=h_liq(j)*a(j); % Coeficiente de transferencia de calor [J/s K]

% Calculo de factores de mejoramiento por reaccion quimica

M_CO2(j)=DL_CO2(j)*kc_DEA(j)*C_Amina(j)/kL_CO2(j); % Numero de Hatta
Er1(j)=sqrt(M_CO2(j))/tanh(sqrt(M_CO2(j))); % Factor de mejoramiento para la reaccion de 1er. orden
Er(j)=1+(C_Amina(j)*DL_Am(j)/(2*C_CO2(j)*DL_CO2(j))); % Factor de mejoramiento para la reaccion instantanea

```
QQQ(j)=1/(Eri(j)-1)^1.35+1/(Er1(j)-1)^1.35;  
E_CO2(j)=1+(1/QQQ(j))^(1/1.35); % Factor de mejoramiento para la reaccion de CO2  
fi(j)=0.5*((C_H2S(j)*K7(j))^2+4*C_CO2(j)*K2S(j)*C_Amina(j))^2-0.5*K2S(j)*C_H2S(j);  
E_H2S(j)=1+DL_Am(j).*fi(j)./(DL_H2S(j)*(Ci_H2S(j)-C_H2S(j))); % Factor de mejoramiento para la reaccion de H2S
```

```
% Calculo de ecuaciones secundarias
```

```
EL(j)=h1_liq(j).*(TL(j)-TI(j))+R_CO2(j).*(Cpm_L(j)*(TL(j)-T_amina))+R_H2S(j).*(Cpm_L(j)*(TL(j)-T_amina)-HL_f);  
EV(j)=h1_gas(j).*(TV(j)-TI(j))+R_CO2(j).*(Cpm_gas(j)*(TV(j)-T_gas))+R_H2S(j).*(Cpm_gas(j)*(TV(j)-T_amina)-HV_f);  
Hr_CO2(j)=(R1.*log(y_CO2(j+1)/yf_CO2)).*(1./T_amina-1./TL(j))^(-1))/3;  
Hr_H2S(j)=(R1.*log(y_H2S(j+1)/yf_H2S)).*(1./T_amina-1./TL(j))^(-1))/3;  
QR(j)=R_CO2(j).*Hr_CO2(j)+R_H2S(j).*Hr_H2S(j);  
RL_CO2(j)=E_CO2(j).*kL1_CO2(j).*(xi_CO2(j)-x_CO2(j));  
RL_H2S(j)=E_H2S(j).*kL1_H2S(j).*(xi_H2S(j)-x_H2S(j));  
RV_CO2(j)=kG1_CO2(j).*(y_CO2(j)-yi_CO2(j));  
RV_H2S(j)=kG1_H2S(j).*(y_H2S(j)-yi_H2S(j));
```

```
end
```

```
% Definicion de ecuaciones
```

```
for j=1
```

```
K_H2S(j)=K1(j) - x_HS(j).*x_AmH(j)./(x_H2S(j).*x_Am(j));  
K_CO2(j)=K2(j) - x_carb(j).*x_AmH(j)./(x_CO2(j).*x_Am(j).^2);  
B_CO2(j)=x_CO2(j)+x_carb(j)-x_CO2T(j);  
B_H2S(j)=x_H2S(j)+x_HS(j)-x_H2ST(j);  
B_Am(j)=x_Am(j)+x_AmH(j)+x_carb(j)-x_AmT(j);  
ML_CO2(j)=L(j).*x_CO2T(j)-F_amina.*xf_CO2-R_CO2(j);  
ML_H2S(j)=L(j).*x_H2ST(j)-F_amina.*xf_H2S-R_H2S(j);  
MV_CO2(j)=V(j).*y_CO2(j)-V(j+1).*y_CO2(j+1)+R_CO2(j);  
MV_H2S(j)=V(j).*y_H2S(j)-V(j+1).*y_H2S(j+1)+R_H2S(j);
```



```
ML_Am(j)=L(j).*x_AmT(j)-F_amina.*xf_amina;
MV_In(j)=V(j).*y_In(j)-V(j+1).*y_In(j+1);
ML(j)=L(j)-F_amina-R_CO2(j)-R_H2S(j);
MV(j)=V(j)-V(j+1)+R_CO2(j)+R_H2S(j);
MI_CO2(j)=RL_CO2(j)-RV_CO2(j);
MI_H2S(j)=RL_H2S(j)-RV_H2S(j);
SV(j)=y_In(j)+y_CO2(j)+y_H2S(j)-1;
SL(j)=x_AmT(j)+x_CO2T(j)+x_H2ST(j)+x_H2O(j)-1;
QI_CO2(j)=yi_CO2(j).*P(j)-He_CO2(j).*xi_CO2(j);
QI_H2S(j)=yi_H2S(j).*P(j)-He_H2S(j).*xi_H2S(j);
HI(j)=EL(j)-EV(j);
Sy(j)=y_In(j)+y_CO2(j)+y_H2S(j)-1;
Sx(j)=x_AmT(j)+x_CO2T(j)+x_H2ST(j)+x_H2O(j)-1;
Syi(j)=yi_H2S(j)+yi_CO2(j)+y_In(j)-1;
Sxi(j)=xi_CO2(j)+xi_H2S(j)+x_H2O(j)+x_AmT(j)-1;
HL(j)=L(j).*(Cpm_L(j).*(TL(j)-T_amina)-HL_f)-F_amina.*(Cpm_L(j).*(T_amina)-HL_f)-EL(j)-QR(j);
HV(j)=V(j).*(Cpm_gas(j).*(TV(j)-T_gas)-HV_f) - V(j+1).*(Cpm_gas(j).*(TV(j+1)-T_gas)-HV_f)+EV(j);

K_H2S=K_H2S';K_CO2=K_CO2';B_CO2=B_CO2';B_H2S=B_H2S';B_Am=B_Am';ML_CO2=ML_CO2';ML_H2S=ML_H2S';
MV_CO2=MV_CO2';MV_H2S=MV_H2S';ML_Am=ML_Am';MV_In=MV_In';ML=ML';MV=MV';MI_CO2_CO2=M1_CO2';
MI_H2S=MI_H2S';QI_CO2=QI_CO2';QI_H2S=QI_H2S';HI=HI';Sy=Sy';Sx=Sx';HL=HL';HV=HV';Syi=Syi';Sxi=Sxi';

f=[K_H2S;K_CO2;B_CO2;B_H2S;B_Am;ML_CO2;ML_H2S;MV_CO2;MV_H2S;ML_Am;MV_In;ML;MV;MI_CO2;MI_H2S;
QI_CO2;QI_H2S;Sy;Sx;HL;HV;HI;Syi;Sxi];
end
```

% Ecuaciones pertenecientes al plato 2 al ns.

for j=2:ns

% Definicion de ecuaciones

```
K_H2S(j)=K1(j) - x_HS(j).*x_AmH(j)./(x_H2S(j).*x_Am(j));
K_CO2(j)=K2(j) - x_carb(j).*x_AmH(j)./(x_CO2(j).*x_Am(j));
B_CO2(j)=x_CO2(j)+x_carb(j)-x_CO2T(j);
B_H2S(j)=x_H2S(j)+x_HS(j)-x_H2ST(j);
B_Am(j)=x_Am(j)+x_AmH(j)+x_carb(j)-x_AmT(j);
ML_CO2(j)=L(j).*x_CO2T(j)-L(j-1).*x_CO2T(j-1)-R_CO2(j);
ML_H2S(j)=L(j).*x_H2ST(j)-L(j-1).*x_H2ST(j-1)-R_H2S(j);
MV_CO2(j)=V(j).*y_CO2(j)-V(j+1).*y_CO2(j+1)+R_CO2(j);
MV_H2S(j)=V(j).*y_H2S(j)-V(j+1).*y_H2S(j+1)+R_H2S(j);
ML_Am(j)=L(j).*x_AmT(j)-L(j-1).*x_AmT(j-1);
MV_In(j)=V(j).*y_In(j)-V(j+1).*y_In(j+1);
ML(j)=L(j)-L(j-1)-R_CO2(j)-R_H2S(j);
MV(j)=V(j)-V(j+1)+R_CO2(j)+R_H2S(j);
MI_CO2(j)=RL_CO2(j)-R_CO2(j);
MI_H2S(j)=RL_H2S(j)-R_H2S(j);
QI_CO2(j)=yi_CO2(j).*P(j)-He_CO2(j).*xi_CO2(j);
QI_H2S(j)=yi_H2S(j).*P(j)-He_H2S(j).*xi_H2S(j);
HI(j)=EL(j)-EV(j);
Sy(j)=y_In(j)+y_CO2(j)+y_H2S(j)-1;
Sx(j)=x_AmT(j)+x_CO2T(j)+x_H2O(j)-x_H2ST(j)-1;
Syi(j)=yi_H2S(j)+yi_CO2(j)+y_In(j)-1;
Sxi(j)=xi_CO2(j)+xi_H2S(j)+x_H2O(j)+x_AmT(j)-1;
HL(j)=L(j).*(Cpm_L(j).*(TL(j)-T_amina)+HL_f)-L(j-1).*(Cpm_L(j).*(TL(j-1)-T_amina)+HL_f)-EL(j)-QR(j);
HV(j)=V(j).*(Cpm_gas(j).*(TV(j)-T_gas)+HV_f) - V(j+1).*(Cpm_gas(j).*(TV(j+1)-T_gas)+HV_f)+EV(j);
```

```
K_H2S=K_H2S';K_CO2=K_CO2';B_CO2=B_CO2';B_H2S=B_H2S';B_Am=B_Am';ML_CO2=ML_CO2';ML_H2S=ML_H2S';  
MV_CO2=MV_CO2';MV_H2S=MV_H2S';ML_Am=ML_Am';MV_In=MV_In';ML=ML';MV=MV';MI_CO2=MI_CO2';  
MI_H2S=MI_H2S';QI_CO2=QI_CO2';QI_H2S=QI_H2S';HI=HI';Sy=Sy';Sx=Sx';HL=HL';HV=HV';Syi=Syi';Sxi=Sxi';
```

```
f=[K_H2S;K_CO2;B_CO2;B_H2S;B_Am;ML_CO2;ML_H2S;MV_CO2;MV_H2S;ML_Am;MV_In;ML;MV;MI_CO2;MI_H2S;  
QI_CO2;QI_H2S;Sy;Sx;HL;HV;HI;Syi;Sxi];
```

```
end
```

**PROGRAMAS DEL SISTEMA
METILDIETANOLAMINA-H₂O-CO₂-H₂S**

```
% Universidad Nacional Autonoma de Mexico  
% Facultad de Quimica  
% Programa de calculo para una columna de absorcion de gases acidos  
% empleando alcanolaminas como agente tratante  
% Autor: Jose Manuel Cervantes R.  
% Derechos reservados  
% Sistema CO2-H2S- H2O- MDEA
```

```
clear  
clc
```

```
global S1 diam A ns P Z Xm R R1 ne  
global yf_CH4 yf_N2 yf_H2O yf_Et EL RL_CO2 RV_CO2 E_CO2 kLI_CO2  
%Datos de la columna de absorcion  
S1=4.65; % Tamaño de mampara [cm]  
diam=128; % Diametro del plato [cm]  
A=pi*diam^2/4; % Area del plato [cm2]  
ns=22;
```

```
P=[5461.41e3;5463.69e3;5465.97e3;5468.25e3;5470.53e3;5472.81e3;5475.09e3;  
5477.37e3;5479.65e3;5481.93e3;5484.21e3;5486.49e3;5488.77e3;5491.05e3;5493.33e3;  
5495.61e3;5497.89e3;5500.17e3;5502.45e3;5504e3.73;5507.03e3;5511.5e3];  
%Condiciones de entrada de la amina pobre
```

```
T_amina=319; % Temperatura de entrada de la amina [K]  
F_amina= 293.3; % Flujo de entrada de la amina pobre [mol/s]  
xf_H2O=0.9301; % Fraccion mol de agua en la amina  
xf_amina=0.0693; % Fraccion mol de amina en la disolucion  
xf_CO2=0.00055438; % Fraccion mol de CO2 en la amina pobre  
xf_H2S=0.00001875; % Fraccion mol de H2S en la disolucion pobre  
Xm=0.33; % Fraccion masa de amina en la disolucion  
HL_f=-25180; % Entalpia del liquido de la entrada [J/mol]
```

```
%Condiciones del gas amargo en la entrada
```

```
F_gas= 409.2; % Flujo de entrada de gas amargo [mol/s]  
T_gas=306; % Temperatura de entrada del gas amargo [K]  
yf_CO2=0.0347; % Fraccion mol de CO2 en el gas  
yf_H2S=0.000058; % Fraccion mol de H2S en el gas  
yf_CH4=.964322; % Fraccion mol de CH4 en el gas  
yf_H2O=0.00092; % Fraccion mol de agua en el gas  
yf_inertes=yf_CH4+yf_H2O; % Fraccion mol de inertes en el gas  
HV_f=12810; % Entalpia del gas en la entrada [J/mol]  
Z=[0.95;0.951;0.952;0.953;0.954;0.955;0.956;0.957;0.958;0.959;0.96;0.961;0.962;0.963;  
0.964;0.965;0.966;0.967;0.968;0.969;0.970;0.971]; % Valor de Z supuesto en la columna;
```

```
% Vectores de valores iniciales
```

```
S=xlsread('ValorInicial.xls');           % Archivo que contiene los valores iniciales

x_H2S=S(:,1);                            % Fraccion mol de H2S en el seno del liquido
x_HS=S(:,2);                              % Fraccion mol de HS en el seno del liquido
x_Am=S(:,3);                              % Fraccion mol de Amina en el seno del liquido
x_AmH=S(:,4);                             % Fraccion mol de Amina protonada del liquido
x_CO2=S(:,5);                             % Fraccion mol de CO2 en el seno del liquido
x_HCO3=S(:,6);                            % Fraccion mol de HCO3 del liquido
x_CO2T=S(:,7);                            % Fraccion mol de CO2 total, en el liquido
x_H2ST=S(:,8);                            % Fraccion mol de H2S total en el liquido
x_AmT=S(:,9);                             % Fraccion mol de Amina total en el liquido
R_CO2=S(:,10);                            % Rapidez de transferencia de masa de CO2
R_H2S=S(:,11);                            % Rapidez de transferencia de masa de H2S
y_In=S(:,12);                             % Fraccion mol de Inertes en el gas
y_H2S=S(:,13);                            % Fraccion mol de H2S en el gas
y_CO2=S(:,14);                            % Fraccion mol de CO2 en el gas
L=S(:,15);                                % Flujo de liquido
V=S(:,16);                                % Flujo de vapor
TL=S(:,17);                               % Temperatura del liquido
TV=S(:,18);                               % Temperatura del gas
TI=S(:,19);                               % Temperatura de la interfase
xi_CO2=S(:,20);                           % Fraccion mol de CO2 en la interfase del liquido
xi_H2S=S(:,21);                           % Fraccion mol de H2S en la interfase de liquido
x_H2O=S(:,22);                            % Fraccion mol de agua
yi_CO2=S(:,23);                           % Fraccion mol de CO2 en la interfase del gas
yi_H2S=S(:,24);                           % Fraccion mol de H2S en la interfase del gas

rho=1;                                     % Parametro de correccion de paso
fname='Ecuaciones';                       % Archivo que contiene las ecuaciones del sistema
ne=24;                                     % Numero de ecuaciones

% Vectores de valores iniciales
for j=1:ns
x0(j)=x_H2S(j);
x0(ns+j)=x_HS(j);
x0(2*ns+j)=x_Am(j);
x0(3*ns+j)=x_AmH(j);
x0(4*ns+j)=x_CO2(j);
x0(5*ns+j)=x_HCO3(j);
x0(6*ns+j)=x_CO2T(j);
x0(7*ns+j)=x_H2ST(j);
x0(8*ns+j)=x_AmT(j);
x0(9*ns+j)=R_CO2(j);
x0(10*ns+j)=R_H2S(j);
x0(11*ns+j)=y_In(j);
x0(12*ns+j)=y_H2S(j);
x0(13*ns+j)=y_CO2(j);
```

```
x0(14*ns+j)=L(j);  
x0(15*ns+j)=V(j);  
x0(16*ns+j)=TL(j);  
x0(17*ns+j)=TV(j);  
x0(18*ns+j)=TI(j);  
x0(19*ns+j)=xi_CO2(j);  
x0(20*ns+j)=xi_H2S(j);  
x0(21*ns+j)=x_H2O(j);  
x0(22*ns+j)=yi_CO2(j);  
x0(23*ns+j)=yi_H2S(j);
```

```
end
```

```
% Pesos moleculares de los compuestos del sistema
```

```
R=8.314e6;           % Constante Universal de los gases [Pacm3/molK]  
Rl=8.3144;          % Constante Universal de los gases [J/molK]
```

```
% Resolucion del conjunto de ecuaciones mediante el metodo Newton-Raphson
```

```
[x] = Newton(fname,x0,rho,[],T_amina,T_gas,F_amina,F_gas,xf_H2O,xf_amina,xf_CO2,  
xf_H2S,yf_CO2,yf_H2S,yf_inertes,HL_f, HV_f);
```

```
% Asignacion de las variables del sistema con las obtenidas en el vector X.
```

```
for j=0:ns-1  
x_H2SR(j+1)=[x(1+j*ne)];  
x_CO2R(j+1)=[x(5+j*ne)];  
R_CO2R(j+1)=[x(10+j*ne)];  
R_H2SR(j+1)=[x(11+j*ne)];  
y_H2SR(j+1)=[x(13+j*ne)];  
y_CO2R(j+1)=[x(14+j*ne)];  
TLR(j+1)=[x(17+j*ne)];  
TVR(j+1)=[x(18+j*ne)];  
TIR(j+1)=[x(19+j*ne)];  
xi_CO2R(j+1)=[x(20+j*ne)];  
xi_H2SR(j+1)=[x(21+j*ne)];  
yi_CO2R(j+1)=[x(23+j*ne)];  
yi_H2SR(j+1)=[x(24+j*ne)];
```

```
end
```

```
% Formacion de columnas de los vectores resultantes
```

```
x_H2SR=x_H2SR';x_CO2R=x_CO2R';R_CO2R=R_CO2R';R_H2SR=R_CO2R';  
y_H2SR=y_H2SR';y_CO2R=y_CO2R';TLR=TLR';TVR=TVR';TIR=TIR';  
xi_CO2R=xi_CO2R';xi_H2SR=xi_H2SR';yi_CO2R=yi_CO2R';yi_H2SR=yi_H2SR';
```

EL=EL';

% Elaboracion de Graficas

```
plot(j,TLR,'r-',j,TVR,'g--',j,TIR,'k*')  
title('Perfil de temperaturas')  
xlabel('Num. de Etapa')  
ylabel('Temperatura (K)')
```

```
plot(j,x_CO2R,'r-',j,xi_CO2R,'b*',j,yi_CO2R,'mx',j,y_CO2R,'k:')  
title('Perfil de Composicion de CO2')  
xlabel('Num. de Etapa')  
ylabel('Fraccion mol')
```

```
plot(j,x_H2SR,j,xi_H2SR,j,yi_H2SR,j,y_H2SR)  
title('Perfil de Composicion de H2S')  
xlabel('Num. de Etapa')  
ylabel('Fraccion mol')
```

```
plot(j,R_H2SR)  
title('Transferencia de masa de H2S')  
xlabel('Num. de Etapa')  
ylabel('mol/s')
```

```
plot(j,R_CO2R)  
title('Transferencia de masa de CO2')  
xlabel('Num. de Etapa')  
ylabel('mol/s')
```

```
plot(j,EL)  
title('Transferencia de Energia')  
xlabel('Num. de Etapa')  
ylabel('mol/s')
```



```
function f=Ec(x, T_amina, T_gas, F_amina, F_gas, xf_H2O, xf_amina, xf_CO2, xf_H2S,...  
yf_CO2, yf_H2S, yf_inertes, HL_f, HV_f);
```

```
% Conjunto de ecuaciones de la columna de absorcion  
global S1 diam A ns P Z Xm R R1 ne  
global yf_CH4 yf_N2 yf_H2O yf_Et  
global EL RL_CO2 RL_CO2 RV_CO2 E_CO2 kL1_CO2  
% Propiedades criticas de los componentes en el sistema
```

```
Pc_CO2=[304.2;7390;94.3]; % Vectores de prop. Criticas [Tc[K]; Pc[kPa]; Vc[cm3/mol]]  
Pc_Et=[305.5;4480;148];  
Pc_H=[33.3;1300;64.9];  
Pc_CH4=[191.1;4640;99.3];  
Pc_N2=[126.2;3390;89.9];  
Pc_H2O=[647.2;22090;56.8];  
Pc_H2S=[373.6;9007.7;9.8];
```

```
% Pesos moleculares d          % Peso molecular del metano  
PM_CO2=44;                    % Peso molecular del CO2  
PM_H2S=36.5;                  % Peso molecular de H2S  
PM_CH4=16;                    % Peso molecular de CH4  
PM_H2O=18;                    % Peso molecular del H2O  
PM_Am=119;                    % Peso molecular de la MDEA  
PM_Et=30;                     % Peso molecular del etano  
PM_N2=28;                     % Peso molecular del Nitrogeno  
PM_H2=2;                      % Peso molecular del Hidrogeno  
PM_inertes=PM_CH4*yf_CH4+PM_H2O*yf_H2O;
```

% Especificaciones de la corriente de entrada del gas amargo.

```
V(ne*ns+1)=F_gas;  
y_CO2(ne*ns+1)=yf_CO2;  
y_H2S(ne*ns+1)=yf_H2S;  
TV(ne*ns+1)=T_gas;  
y_In(ne*ns+1)=yf_inertes;
```

% Ecuaciones para el calculo en los platos

for j=1:ns

```
x_H2S(j)=x(j);  
x_HS(j)=x(ns+j);  
x_Am(j)=x(2*ns+j);  
x_AmH(j)=x(3*ns+j);  
x_CO2(j)=x(4*ns+j);  
x_HCO3(j)=x(5*ns+j);  
x_CO2T(j)=x(6*ns+j);  
x_H2ST(j)=x(7*ns+j);  
x_AmT(j)=x(8*ns+j);  
R_CO2(j)=x(9*ns+j);  
R_H2S(j)=x(10*ns+j);  
y_In(j)=x(11*ns+j);  
y_H2S(j)=x(12*ns+j);  
y_CO2(j)=x(13*ns+j);  
L(j)=x(14*ns+j);
```

```
V(j)=x(15*ns+j);  
TL(j)=x(16*ns+j);  
TV(j)=x(17*ns+j);  
TI(j)=x(18*ns+j);  
xi_CO2(j)=x(19*ns+j);  
xi_H2S(j)=x(20*ns+j);  
x_H2O(j)=x(21*ns+j);  
yi_CO2(j)=x(22*ns+j);  
yi_H2S(j)=x(23*ns+j);
```

% Homogenizacion de vectores

```
x_H2S=x_H2S'; x_HS=x_HS'; x_Am=x_Am'; x_AmH=x_AmH'; x_CO2=x_CO2'; x_HCO3=x_HCO3'; x_CO2T=x_CO2T';  
x_H2ST=x_H2ST'; x_AmT=x_AmT'; R_CO2=R_CO2'; R_H2S=R_H2S'; y_In=y_In'; y_H2S=y_H2S'; y_CO2=y_CO2'; L=L'; V=V';  
TL=TL'; TV=TV'; TI=TI'; xi_CO2=xi_CO2'; xi_H2S=xi_H2S'; x_H2O=x_H2O'; yi_CO2=yi_CO2'; yi_H2S=yi_H2S';
```

% Definicion de ecuaciones auxiliares

```
K2S(j)=exp(-9.4165-4234.98./TL(j));  
K4(j)=exp(132.899-13445.9./TL(j)-22.4773.*log(TL(j)));  
K7(j)=exp(-32-3338./TL(j));  
K5(j)=exp(216.049-12431.7./TL(j)-35.4819.*log(TL(j)));  
K3(j)=exp(231.465-12092.1./TL(j)-36.7816.*log(TL(j)));  
K6(j)=exp(214.582-12995.4./TL(j)-33.5471.*log(TL(j)));  
K1(j)=K6(j)/K2S(j);  
K2(j)=K3(j)/K2S(j);
```

% Constante de equilibrio para MDEA

```
% " " H2O  
% " " HS  
% " " HCO3  
% " " CO2  
% " " H2S
```

```
% Constante para la reaccion global Amina + H2S = AminaH + HS-  
% " " " 2 Amina + CO2 = AminaH + HCO3
```

% Constantes de la ley de Henry

He_CO2(j)=exp(170.713-8477.71./TL(j)-21.9574.*log(TL(j))+0.005781.*TL(j)); % Constante de Henry para el CO2
He_H2S(j)=exp(358.138-13236.8./TL(j)-55.0551.*log(TL(j))+0.059565.*TL(j)); % Constante de Henry para el H2S

% Propiedades criticas de la mezcla gaseosa

PML(j)=x_H2O(j)*PM_H2O+x_Am(j)*PM_Am+x_CO2(j)*PM_CO2+x_H2S(j)*PM_H2S; % Peso molecular de la disolucion
PMG(j)=y_CO2(j)*PM_CO2+y_H2S(j)*PM_H2S+y_In(j)*PM_inertes; % Peso molecular del gas
Tcm(j)=y_In(j)*Pc_CH4(1)+y_CO2(j)*Pc_CO2(1)+y_H2S(j)*Pc_H2S(1); % Temperatura critica del gas [K]
Pcm(j)=y_In(j)*Pc_CH4(2)+y_CO2(j)*Pc_CO2(2)+y_H2S(j)*Pc_H2S(2); % Presion critica del gas [kPa]
Vcm(j)=y_In(j)*Pc_CH4(3)+y_CO2(j)*Pc_CO2(3)+y_H2S(j)*Pc_H2S(3); % Volumen critico de la mezcla [cm3/mol]
psi(j)=5.4402.*(Tcm(j)^(1/6)./(((y_CO2(j).*PM_CO2+y_H2S(j).*PM_H2S+y_In(j).*PM_CH4)*Pcm(j))^(2/3)));
% Relacion para calculo de la conductividad termica
Tr_gas(j)=TV(j)/Tcm(j); % Temperatura reducida del gas
Pr_gas(j)=P(j)/(Pcm(j)*1000); % Presion reducida del gas

% Propiedades de la fase gas

kt_gas=0.000311; % Conductividad termica del gas [J/scmK]
if Tr_gas>1.5
mu_gas(j)=166.8e-5*(166.8e-5*(0.1338.*Tr_gas(j)-0.0935)^(5/9))./(psi(j)*10); % Viscosidad del gas [g/cm s]
else
mu_gas(j)=34e-5.*Tr_gas(j)^(8/9)./(psi(j)*10); % [g/cm s]
end
mum_gas(j)=mu_gas(j).*(1./PMG(j)); % Viscosidad molar de la fase gas [mol/cm s]

dm_gas(j)=P(j)/(Z(j).*R.*TV(j)); % densidad molar del gas [mol/cm3]
d_gas(j)=dm_gas(j).*PMG(j); % densidad del gas [g/cm3]

FV(j)=V(j)./dm_gas(j); % Flujo volumetrico del gas [cm3/s]
u_gas(j)=FV(j)./A; % Velocidad superficial [cm/s]
a(j)=0.7.*u_gas(j)^(1/2)*S1^(5/6); % Area interfacial [cm2]

% Calculo de los coeficientes de difusion de la fase gas

DG_CO2(j)=0.001013.*TV(j)^1.75*(sqrt((PM_CO2+PM_inertes)/(PM_CO2*PM_inertes)))/((P(j)*9.869e-6)*((34)^(1/3)+(22.2)^(1/3))^2)); % Coeficiente de difusion del CO2 [cm2/s]
DG_H2S(j)=0.001013*TV(j)^1.75*(sqrt((PM_H2S+PM_inertes)/(PM_CO2*PM_inertes)))/((P(j)*9.869e-6)*((32.9)^(1/3)+(22.2)^(1/3))^2)); % Coeficiente de difusion de H2S [cm2/s]

kG_CO2(j)=7*u_gas(j)^(1/4)*S1^(-1/2)*DG_CO2(j)^(1/2); % Coeficiente de transferencia de masa de CO2 [cm/s]
kG1_CO2(j)=kG_CO2(j).*a(j).*dm_gas(j); % Coeficiente molar de transferencia de masa de CO2 [mol/s]
kG_H2S(j)=7*u_gas(j)^(1/4)*S1^(-1/2)*DG_H2S(j)^(1/2); % Coeficiente de transferencia de masa de H2S [cm/s]
kG1_H2S(j)=kG_H2S(j).*a(j).*dm_gas(j); % Coeficiente molar de Transf.. de masa de H2S [mol/s]

% Calculo del Cp para la mezcla gaseosa [J/mol K]

Cp_CH4(j)=19.25+5.21e-2*TV(j)+1.197e-5*TV(j)^2-1.132e-8*TV(j)^3;
Cp_Et(j)=5.049+1.781e-1*TV(j)-6.938e-5*TV(j)^2+8.713e-9*TV(j)^3;
Cp_H2(j)=2.71e1+9.724e-3*TV(j)-1.381e-5*TV(j)^2+7.645e-9*TV(j)^3;
Cp_N2(j)=3.115e1-1.357e-2*TV(j)+2.68e-5*TV(j)^2-1.168e-8*TV(j)^3;
Cp_CO2(j)=1.98e1+7.344e-2*TV(j)-5.602e-5*TV(j)^2+1.715e-8*TV(j)^3;
Cp_H2S(j)=3.194e1+1.436e-3*TV(j)+2.432e-5*TV(j)^2-1.176e-8*TV(j)^3;
Cp_H2O(j)=32.24+1.924e-3*TV(j)+1.055e-5*TV(j)^2-3.596e-9*TV(j)^3;
Cplm_gas(j)=y_ln(j)*(Cp_CH4(j).*TV(j))+y_CO2(j)*Cp_CO2(j).*TV(j)+y_H2S(j).*Cp_H2S(j).*TV(j);

```
Cpm_gas(j)=sum(Cp_l_m_gas(j));
Cp_gas(j)=Cpm_gas(j)/PMG(j);

% Capacidad calorifica molar de la mezcla [J/mol K]
% Capacidad calorifica del gas [J/g K]

% Propiedades de la fase liquida

d_MDEA(j)=1056.8-0.7407*TL(j)-0.00053*TL(j)^2;
mu_MDEA(j)=10^(2843.4104/(TL(j)^1.5435+839.6707)-3.1796*TL(j)^0.1669);
kt_MDEA(j)=0.1741;
Cp_MDEA(j)=2.1734+5.01e-3*TL(j)+1.84e-6*TL(j)^2;
d_H2O(j)=1002.3-0.1321*TL(j)-0.00308*TL(j)^2;
mu_H2O(j)=10*exp(897.9879/(TL(j)^0.6542+78.1912)-17.6724/(TL(j)^0.004707));
kt_H2O(j)=5.4545e-3*TL(j)^0.686+0.5562;
Cp_H2O(j)=4.1908-6.62e-4*TL(j)+9.14e-6*TL(j)^2;
mu_liq(j)=(mu_H2O(j)^(1-Xm)*mu_MDEA(j)^Xm*10^((191.5999*Xm^6.1955*(1-Xm)^1.18322)/TL(j)^0.4626))*10;
% viscosidad del la disolucion [g/cm s]
mum_liq=mu_liq(j).*(1./PML(j));
% viscosidad del liquido [mol/cm s]
d_L(j)=(1-Xm)*d_H2O(j)+Xm*d_MDEA(j)+Xm*(1-Xm)*(63.6395-0.2651*TL(j)+199.4811*Xm/TL(j)^0.2)/1000;
% densidad de la disolucion liquida [g/cm3]
kt_liq(j)=((1-Xm)*kt_H2O(j)+Xm*kt_MDEA(j)-Xm*(1-Xm)*(0.2336+0.027*Xm))/100;
% Coeficente de conductividad termica [W/cm°C]
Cp_L(j)=(1-Xm)*Cp_H2O(j)+Xm*Cp_MDEA(j)+Xm*(1-Xm)*(0.3730-0.0107*TL(j)+0.1265*TL(j)^0.4);
Capacidad calorifica [J/g K]
Cpm_L(j)=Cp_L(j).*PML(j);
% Capacidad calorifica de la mezcla [J/mol K]
dm_liq(j)=d_L(j)/PML(j);
% densidad molar de la disolucion liquida
FL(j)=L(j)/dm_liq(j);
% Flujo volumetrico del liquido [cm3/s]
u_liq(j)=FL(j)/A;
% Velocidad superficial del liquido
DL_CO2(j)=(7.4e-8.*TL(j)*(2.6*18)^0.5/(mu_liq(j)*100*34^0.6));
% Coeficiente de difusion de liquido[cm2/s]
DL_H2S(j)=7.4e-8*TL(j)*(2.6*18)^0.5/(mu_liq(j)*100*32.6^0.6);
% " " "
```

```
DL_Am(j)=7.4e-8*TL(j)*(2.6*18)^0.5/(mu_liq(j)*100*38.43^0.6); % " " "  
kL_CO2(j)=11*u_liq(j)^(1/4)*S1^(-1/2)*DL_CO2(j)^(1/2); % Coeficiente de Transf. de masa en fase liquida [cm/s]  
kL_H2S(j)=11*u_liq(j)^(1/4)*S1^(-1/2)*DL_H2S(j)^(1/2); % Coeficiente de transf. de masa en fase liquida [cm/s]  
kL1_CO2(j)=kL_CO2(j).*a(j).*dm_liq(j);  
kL1_H2S(j)=kL_H2S(j).*a(j).*dm_liq(j);  
kc_DEA(j)=8.471e12*exp(-8625/TL(j)); % Constante cinetica de reaccion de 2º Orden de DEA [cm3/mol s]  
  
C_Amina(j)=dm_liq(j).*x_Am(j); % Concentracion de la amina en la disolucion [mol/cm3]  
C_CO2(j)=dm_liq(j).*x_CO2(j); % Concentracion de CO2 en la disolucion [mol/cm3]  
C_H2S(j)=dm_liq(j).*x_H2S(j); % Concentracion de H2S en la disolucion [mol/cm3]  
Ci_H2S(j)=dm_liq(j).*xi_H2S(j); % Concentracion de H2S en la interfase [mol/cm3]  
w=S1; % Tamaño de la mampara [cm]  
%k1_liq(j)=k_liq(j).*a1(j); % Coeficiente de transferencia de masa [mol/s]  
  
% Calculo de Coeficientes  
  
Sc_gasCO2(j)=mu_gas(j)/(d_gas(j).*DG_CO2(j));  
Sc_gasH2S(j)=mu_gas(j)/(d_gas(j).*DG_H2S(j));  
Sc_liqCO2(j)=mu_liq(j)/(d_L(j).*DL_CO2(j));  
Sc_liqH2S(j)=mu_liq(j)/(d_L(j).*DL_H2S(j));  
  
Re_gas(j)=(u_gas(j).*d_gas(j).*diam)/mu_gas(j);  
Re_liq(j)=u_liq(j).*d_L(j).*diam/mu_liq(j);  
  
Prant_liq(j)=Cp_L(j)*mu_liq(j)/kt_liq(j);  
Prant_gas(j)=Cp_gas(j)*mu_gas(j)/kt_gas;
```

% Calculo del Coeficiente de transferencia de energía

```
h_gas(j)=kG_CO2(j)*d_gas(j)*Cp_gas(j)*(Prant_gas(j)/Sc_gasCO2(j))^(2/3); % Coeficiente de transferencia de calor [J/s cm2 K]
h1_gas(j)=h_gas(j)*a(j);
h_liq(j)=kL_CO2(j)*d_L(j)*Cp_L(j)*(Prant_liq(j)/Sc_liqCO2(j))^(2/3);
h1_liq(j)=h_liq(j)*a(j); % Coeficiente de transferencia de calor [J/s K]
```

% Calculo de factores de mejoramiento por reaccion quimica

```
M_CO2(j)=DL_CO2(j)*kc_DEA(j)*C_Amina(j)/kL_CO2(j); % Numero de Hatta
Er1(j)=sqrt(M_CO2(j)/tanh(sqrt(M_CO2(j)))); % Factor de mejoramiento para la reaccion de 1er. orden
Eri(j)=1+(C_Amina(j)*DL_Am(j)/(2*C_CO2(j)*DL_CO2(j))); % Factor de mejoramiento para la reaccion instantanea
QQQ(j)=1/(Eri(j)-1)^1.35+1/(Er1(j)-1)^1.35;
E_CO2(j)=1+(1/QQQ(j))^(1/1.35); % Factor de mejoramiento para la reaccion de CO2
fi(j)=0.5*((C_H2S(j)*K7(j))^2+4*C_CO2(j)*K2S(j)*C_Amina(j))^2-0.5*K2S(j)*C_H2S(j);
E_H2S(j)=1+DL_Am(j)*fi(j)/(DL_H2S(j)*(Ci_H2S(j)-C_H2S(j))); % Factor de mejoramiento para la reaccion de H2S
```

% Calculo de ecuaciones secundarias

```
EL(j)=h1_liq(j).*(TL(j)-Tl(j))+R_CO2(j).*(Cpm_L(j)*(TL(j)-T_amina))+R_H2S(j).*(Cpm_L(j)*(TL(j)-T_amina)-HL_f);
EV(j)=h1_gas(j).*(TV(j)-Tl(j))+R_CO2(j).*(Cpm_gas(j)*(TV(j)-T_gas))+R_H2S(j).*(Cpm_gas(j)*(TV(j)-T_amina)-HV_f);
Hr_CO2(j)=(R1.*log(y_CO2(j+1)/yf_CO2).*(1./T_amina-1./TL(j))^(1-1))/3;
Hr_H2S(j)=(R1.*log(y_H2S(j+1)/yf_H2S).*(1./T_amina-1./TL(j))^(1-1))/3;
QR(j)=R_CO2(j).*Hr_CO2(j)+R_H2S(j).*Hr_H2S(j);
RL_CO2(j)=E_CO2(j).*kL1_CO2(j).*(xi_CO2(j)-x_CO2(j));
RL_H2S(j)=E_H2S(j).*kL1_H2S(j).*(xi_H2S(j)-x_H2S(j));
RV_CO2(j)=kG1_CO2(j).*(y_CO2(j)-yi_CO2(j));
RV_H2S(j)=kG1_H2S(j).*(y_H2S(j)-yi_H2S(j));
```


end

% Definicion de ecuaciones

for j=1

```
K_H2S(j)=K1(j) - x_HS(j).*x_AmH(j)./(x_H2S(j).*x_Am(j));
K_CO2(j)=K2(j) - x_HCO3(j).*x_AmH(j)/(x_CO2(j).*x_Am(j).^2);
B_CO2(j)=x_CO2(j)+x_HCO3(j)-x_CO2T(j);
B_H2S(j)=x_H2S(j)+x_HS(j)-x_H2ST(j);
B_Am(j)=x_Am(j)+x_AmH(j)+x_HCO3(j)-x_AmT(j);
ML_CO2(j)=L(j).*x_CO2T(j)-F_amina.*xf_CO2-R_CO2(j);
ML_H2S(j)=L(j).*x_H2ST(j)-F_amina.*xf_H2S-R_H2S(j);
MV_CO2(j)=V(j).*y_CO2(j)-V(j+1).*y_CO2(j+1)+R_CO2(j);
MV_H2S(j)=V(j).*y_H2S(j)-V(j+1).*y_H2S(j+1)+R_H2S(j);
ML_Am(j)=L(j).*x_AmT(j)-F_amina.*xf_amina;
MV_In(j)=V(j).*y_In(j)-V(j+1).*y_In(j+1);
ML(j)=L(j)-F_amina-R_CO2(j)-R_H2S(j);
MV(j)=V(j)-V(j+1)+R_CO2(j)+R_H2S(j);
MI_CO2(j)=RL_CO2(j)-RV_CO2(j);
MI_H2S(j)=RL_H2S(j)-RV_H2S(j);
QI_CO2(j)=yi_CO2(j).*P(j)-He_CO2(j).*xi_CO2(j);
QI_H2S(j)=yi_H2S(j).*P(j)-He_H2S(j).*xi_H2S(j);
HI(j)=EL(j)-EV(j);
Sy(j)=y_In(j)+y_CO2(j)+y_H2S(j)-1;
Sx(j)=x_AmT(j)+x_CO2T(j)+x_H2ST(j)+x_H2O(j)-1;
Syi(j)=yi_H2S(j)+yi_CO2(j)+y_In(j)-1;
Sxi(j)=xi_CO2(j)+xi_H2S(j)+x_H2O(j)+x_AmT(j)-1;
HL(j)=L(j).*(Cpm_L(j)).*(TL(j)-T_amina)-HL_f-F_amina.*(Cpm_L(j)).*(T_amina)-HL_f)-EL(j)-QR(j);
```

```
HV(j)=V(j).*(Cpm_gas(j).*(TV(j)-T_gas)-HV_f) - V(j+1).*(Cpm_gas(j).*(TV(j+1)-T_gas)-HV_f)+EV(j);
```

```
K_H2S=K_H2S';K_CO2=K_CO2';B_CO2=B_CO2';B_H2S=B_H2S';B_Am=B_Am';ML_CO2=ML_CO2';ML_H2S=ML_H2S';  
MV_CO2=MV_CO2';MV_H2S=MV_H2S';ML_Am=ML_Am';MV_In=MV_In';ML=ML';MV=MV';MI_CO2_CO2=MI_CO2';MI_H  
2S=MI_H2S';QI_CO2=QI_CO2';QI_H2S=QI_H2S';HI=HI';Sy=Sy';Sx=Sx';HL=HL';HV=HV';Syi=Syi';Sxi=Sxi';
```

```
f=[K_H2S;K_CO2;B_CO2;B_H2S;B_Am;ML_CO2;ML_H2S;MV_CO2;MV_H2S;ML_Am;MV_In;ML;MV;MI_CO2;MI_H2S;  
QI_CO2;QI_H2S;Sy;Sx;HL;HV;HI;Syi;Sxi];
```

```
end
```

```
for j=2:ns
```

```
% Definicion de ecuaciones
```

```
K_H2S(j)=K1(j) - x_HS(j).*x_AmH(j)./(x_H2S(j).*x_Am(j));  
K_CO2(j)=K2(j) - x_HCO3(j).*x_AmH(j)/(x_CO2(j).*x_Am(j).^2);  
B_CO2(j)=x_CO2(j)+x_HCO3(j)-x_CO2T(j);  
B_H2S(j)=x_H2S(j)+x_HS(j)-x_H2ST(j);  
B_Am(j)=x_Am(j)+x_AmH(j)+x_HCO3(j)-x_AmT(j);  
ML_CO2(j)=L(j).*x_CO2T(j)-L(j-1).*x_CO2T(j-1)-R_CO2(j);  
ML_H2S(j)=L(j).*x_H2ST(j)-L(j-1).*x_H2ST(j-1)-R_H2S(j);  
MV_CO2(j)=V(j).*y_CO2(j)-V(j+1).*y_CO2(j+1)+R_CO2(j);  
MV_H2S(j)=V(j).*y_H2S(j)-V(j+1).*y_H2S(j+1)+R_H2S(j);  
ML_Am(j)=L(j).*x_AmT(j)-L(j-1).*x_AmT(j-1);
```

```
MV_In(j)=V(j).*y_In(j)-V(j+1).*y_In(j+1);
ML(j)=L(j)-L(j-1)-R_CO2(j)-R_H2S(j);
MV(j)=V(j)-V(j+1)+R_CO2(j)+R_H2S(j);
MI_CO2(j)=RL_CO2(j)-RV_CO2(j);
MI_H2S(j)=RL_H2S(j)-RV_H2S(j);
QI_CO2(j)=yi_CO2(j).*P(j)-He_CO2(j).*xi_CO2(j);
QI_H2S(j)=yi_H2S(j).*P(j)-He_H2S(j).*xi_H2S(j);
HI(j)=EL(j)-EV(j);
Sy(j)=y_In(j)+y_CO2(j)+y_H2S(j)-1;
Sx(j)=x_AmT(j)+x_CO2T(j)+x_H2O(j)-x_H2ST(j)-1;
Syi(j)=yi_H2S(j)+yi_CO2(j)+y_In(j)-1;
Sxi(j)=xi_CO2(j)+xi_H2S(j)+x_H2O(j)+x_AmT(j)-1;
HL(j)=L(j).*(Cpm_L(j).*(TL(j)-T_amina)-HL_f)-F_amina.*(Cpm_L(j).*(T_amina)-HL_f)-EL(j)-QR(j);
HV(j)=V(j).*(Cpm_gas(j).*(TV(j)-T_gas)-HV_f) - V(j+1).*(Cpm_gas(j).*(TV(j+1)-T_gas)-HV_f)+EV(j);
```

```
K_H2S=K_H2S';K_CO2=K_CO2';B_CO2=B_CO2';B_H2S=B_H2S';B_Am=B_Am';ML_CO2=ML_CO2';ML_H2S=ML_H2S';
MV_CO2=MV_CO2';MV_H2S=MV_H2S';ML_Am=ML_Am';MV_In=MV_In';ML=ML';MV=MV';MI_CO2=MI_CO2';
MI_H2S=MI_H2S';QI_CO2=QI_CO2';QI_H2S=QI_H2S';I=I';Sy=Sy';Sx=Sx';HL=HL';HV=HV';Syi=Syi';Sxi=Sxi';
```

```
f=[K_H2S;K_CO2;B_CO2;B_H2S;B_Am;ML_CO2;ML_H2S;MV_CO2;MV_H2S;ML_Am;MV_In;ML;MV;MI_CO2;MI_H2S;
QI_CO2;QI_H2S;Sy;Sx;HL;HV;I;Syi;Sxi];
```

```
end
```