



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

MODELO TERMODINÁMICO DE UNA COLUMNA DE
ABSORCIÓN DE CO₂ Y H₂S EN SOLUCIONES
ACUOSAS DE MONOETANOLAMINA

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERÍA

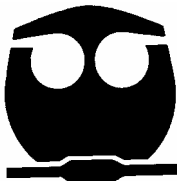
INGENIERÍA QUÍMICA - PROCESOS

P R E S E N T A :

ANA YAZMÍN CORIA ZARCO

TUTOR:

DR. ENRIQUE R. BAZÚA RUEDA



2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

A mi asesor Dr. Enrique Bazúa, por ser un verdadero MAESTRO,

al CONACYT por su importante apoyo,

a mis papás, Ana y Dimas, por confiar siempre en mi

y a ti Sergio por caminar a mi lado,

GRACIAS

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Fernando Samaniego Verduzco.
Secretario: Dr. Modesto Javier Cruz Gómez.
Vocal: Dr. Fernando Barragán Aroche.
1^{er.} Suplente: Dr. Miguel Leiva y Nuncio.
2^{do.} Suplente: Dr. Reynaldo Sandoval González.

Lugar donde se realizó la tesis:

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA.
FACULTAD DE QUÍMICA.
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

TUTOR DE TESIS:

DR. ENRIQUE R. BAZÚA RUEDA

FIRMA

ÍNDICE

	Página
ÍNDICE.	i
ÍNDICE DE FIGURAS.	iii
ÍNDICE DE TABLAS.	vi
LISTA DE SÍMBOLOS.	vii
INTRODUCCIÓN.	1
1. MODELO TERMODINÁMICO.	
1.1. Planteamiento general.	4
1.1.1. Constantes de equilibrio.	9
1.2. Solución del problema de equilibrio.	14
1.2.1. Solución del problema de equilibrio de punto de burbuja.	15
1.2.2. Solución del problema de equilibrio de punto de rocío.	17
2. MODELOS PARA EL CÁLCULO DE LA SOLUBILIDAD DE EQUILIBRIO DEL CO ₂ Y H ₂ S EN SOLUCIONES ACUOSAS DE MEA.	
2.1. Primer modelo.	19
2.2. Segundo modelo.	24
2.3. Tercer modelo.	27
3. SIMULACIÓN DE LA TORRE DE ABSORCIÓN.	
3.1. Algoritmo de cálculo de la torre.	32
3.2. Resultados de la simulación de la torre.	35
CONCLUSIONES.	41
RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS.	42

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	43
APÉNDICES.	
A. Constantes de equilibrio de las reacciones en el líquido.	46
B. Coeficientes de actividad.	48
C. Cálculo de propiedades para la fase gaseosa.	50
D. Equilibrio químico en la fase líquida.	54
E. Resultados del ajuste de las constantes de Henry.	56
F. Balances de materia y energía.	58
G. Resultados del cálculo de la presión parcial.	61

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
1.1. Torre de absorción.	4
1.2. Equilibrio líquido-vapor.	5
1.3. Constantes de equilibrio para la ionización del agua, reacción (1.1); Kent-Eisenberg [11], Edwards et al. [2], Olofsson-Hepler [12].	10
1.4. Constantes de equilibrio para la disociación del sulfuro de hidrógeno, reacción (1.2); Kent-Eisenberg [11], Edwards et al. [2], Rao-Hepler [5].	11
1.5. Constantes de equilibrio para la disociación del dióxido de carbono, reacción (1.3); Kent-Eisenberg [11], Edwards et al. [2], Ryzhenko [13].	11
1.6. Constantes de equilibrio para la disociación de la MEA, reacción (1.4'); Kent-Eisenberg [11], Bates-Pinching [3].	12
1.7. Constantes de equilibrio para la formación del carbamato, reacción (1.5'); Kent-Eisenberg [11], Austgen [4].	12
1.8. Constantes de equilibrio para la disociación del ion bisulfuro, reacción (1.6); Kent-Eisenberg [11], Edwards et al. [2], Rao-Hepler [5], Kryukov et al. [14].	13
1.9. Constantes de equilibrio para la disociación del ion bicarbonato, reacción (1.7); Kent-Eisenberg [11], Edwards et al. [2], Ryzhenko [13], Cuta-Strafelda [15], Harned-Scholes [16].	13
1.10. Diagrama de flujo para la solución del problema de equilibrio de punto de burbuja.	15
1.11. Diagrama de flujo para la solución del problema de equilibrio de punto de rocío.	18
2.1. Comparación de la presión parcial experimental [19] y la calculada con diferentes valores de la constante de Henry para el CO ₂ , en una solución 2.5 N (15.3 %w) de MEA a 40°C.	20

2.2.	Constantes de Henry del CO ₂ ajustadas en función de la temperatura y concentración de la solución de MEA para el primer modelo.	21
2.3.	Constantes de Henry del H ₂ S ajustadas en función de la temperatura y concentración de la solución de MEA para el primer modelo.	21
2.4.	Cálculo de la presión parcial del CO ₂ con el 1er. modelo a partir de diferentes cantidades de gases ácidos en una solución 2.5 N de MEA a 40°C.	22
2.5.	Comportamiento de la concentración de las especies químicas en función de la cantidad de CO ₂ total para una solución 2.5 N de MEA a 40°C.	23
2.6.	Comparación de la presión parcial experimental [19] y la calculada con el modelo 1 y 2 ajustando la constante de Henry para el CO ₂ , en una solución 2.5 N de MEA a 40°C.	24
2.7.	Constantes de Henry del CO ₂ ajustadas en función de la temperatura y concentración de la solución de MEA para el 2do. modelo.	25
2.8.	Constantes de Henry del H ₂ S ajustadas en función de la temperatura y concentración de la solución de MEA para el 2do. modelo.	25
2.9.	Cálculo de la presión parcial del CO ₂ con el 2do. modelo a partir de diferentes cantidades de gases ácidos en una solución 2.5 N de MEA a 40°C.	26
2.10.	Comparación de la presión parcial experimental [19] y la calculada con los tres modelos ajustando la constante de Henry para el CO ₂ , en una solución 2.5 N de MEA a 40°C.	28
2.11.	Constantes de Henry del CO ₂ ajustadas en función de la temperatura y concentración de la solución de MEA para el tercer modelo.	29
2.12.	Constantes de Henry del H ₂ S ajustadas en función de la temperatura y concentración de la solución de MEA para el tercer modelo.	29
2.13.	Cálculo de la presión parcial del CO ₂ con el 3er. modelo a partir de diferentes cantidades de gases ácidos en una solución 2.5 N de MEA a 40°C.	30

2.14.	Comparación de las concentraciones de equilibrio de las especies químicas con respecto a mediciones experimentales [17].	31
3.1.	Torre de absorción por etapas de equilibrio.	32
3.2.	Perfiles de concentración y temperatura del gas que sale de cada plato.	36
3.3.	Perfiles de concentración y temperatura del líquido que sale de cada plato.	37
3.4.	Efecto de los moles de CO_2 /mol de amina pobre sobre la concentración del gas dulce.	38
3.5.	Efecto de los moles de H_2S /mol de amina pobre sobre la concentración del gas dulce.	38
3.6.	Efecto del gasto de amina pobre sobre la temperatura de la amina rica.	39
3.7.	Efecto del número de platos en la concentración y temperatura del gas dulce.	39
D.1.	Función error para la solución del equilibrio químico.	55
F.1.	Etapa de equilibrio i de la torre de absorción.	58
F.2.	Diagrama para el cálculo de cambios de entalpía.	59

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
1.1. Constantes de equilibrio para las reacciones químicas.	14
2.1. Comparación del error calculado al ajustar la constante de Henry con los tres modelos para el CO ₂ en una solución 2.5 N de MEA a 40°C.	28
3.1. Incrementos para la evaluación numérica de la derivada.	35
3.2. Datos típicos de operación de una torre de absorción.	36
B.1. Parámetros de interacción específicos para MEA.	48
C.1. Constantes de la correlación Gasem.	51
C.2. Propiedades de los componentes del gas.	53
C.3. Parámetros de interacción binarios.	53
E.1. Constantes de Henry ajustadas con el primer modelo para los sistemas CO ₂ -MEA-H ₂ O y H ₂ S-MEA-H ₂ O.	56
E.2. Constantes de Henry ajustadas con el segundo modelo para los sistemas CO ₂ -MEA-H ₂ O y H ₂ S-MEA-H ₂ O.	56
E.3. Constantes de Henry ajustadas con el tercer modelo para los sistemas CO ₂ -MEA-H ₂ O y H ₂ S-MEA-H ₂ O.	57
G.1. Comparación de la presión parcial experimental del H ₂ S y la calculada con los 3 modelos a partir de diferentes cantidades de gases ácidos en una solución 2.5 N de MEA a 40°C.	61
G.2. Comparación de la presión parcial experimental del H ₂ S y la calculada con los 3 modelos a partir de diferentes cantidades de gases ácidos en una solución 2.5 N de MEA a 100°C.	62
G.3. Comparación de la presión parcial experimental del CO ₂ y la calculada con los 3 modelos a partir de diferentes cantidades de gases ácidos en una solución 2.5 N de MEA a 40°C.	63
G.4. Comparación de la presión parcial experimental del CO ₂ y la calculada con los 3 modelos a partir de diferentes cantidades de gases ácidos en una solución 2.5 N de MEA a 100°C.	64

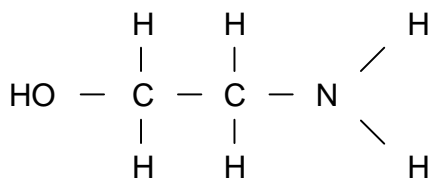
INTRODUCCIÓN

El gas natural está formado por hidrocarburos ligeros y usualmente contiene vapor de agua y con frecuencia H_2S y CO_2 . Estos dos últimos compuestos se conocen como gases ácidos. Es necesario reducir los niveles de estos gases ácidos mediante procesos llamados comúnmente como de “endulzamiento” de gas natural.

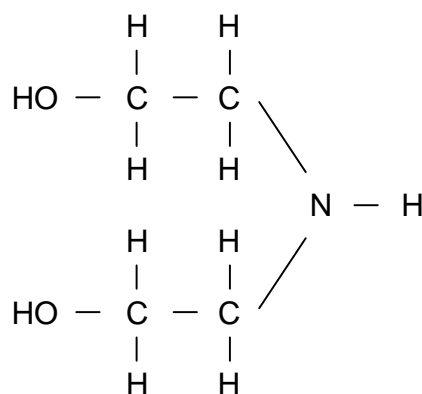
Los gases ácidos pueden ser absorbidos en un medio líquido, tal como alcanolaminas, sales alcalinas ($NaOH$, K_2CO_3), solventes físicos (metanol, carbonato de propileno) o agua, y posteriormente ser liberados del medio absorbente por reducción de presión y por aplicación de calor.

Las alcanolaminas son generalmente las más aceptadas y ampliamente usadas para la remoción de H_2S y CO_2 de las corrientes de gas natural. Las alcanolaminas, generalmente referidas como aminas, son compuestos orgánicos de la forma $H_n-N-(ROH)_{3-n}$; el grupo hidroxilo provee para estos compuestos la solubilidad en agua, mientras que el grupo HN proporciona la alcalinidad en soluciones acuosas que es la causa de la absorción de los gases ácidos.

Debido a su reactividad y disponibilidad a bajo costo, las soluciones de aminas han alcanzado una posición importante en la industria de endulzamiento de gas, principalmente la monoetanolamina (MEA) y dietanolamina (DEA). Algunas de las características importantes de la MEA y DEA es que son consideradas químicamente estables, debido a que pueden calentarse hasta su punto normal de ebullición antes de descomponerse, lo cual minimiza la degradación de la solución, además de que son no selectivas, pues absorben simultáneamente ambos compuestos CO_2 y H_2S . Las fórmulas químicas son las siguientes:



Monoetanolamina



Dietanolamina

El primer intento para correlacionar los datos de solubilidad para los sistemas CO_2 -etanolamina-agua fue hecho por Mason y Dodge [28]; aunque el método no era descrito, aparentemente se ajustaba a una curva.

Van Krevelen et al. [29] desarrollaron un método para la predicción de presiones parciales de H_2S y NH_3 en soluciones acuosas. Ellos usaron constantes de pseudoequilibrio que no contienen coeficientes de actividad y las relacionaron con la fuerza iónica de la solución. Este estudio tuvo éxito en representar la región rica en amoníaco, pero no era útil para el rango completo de concentraciones. Danckwerts y McNeil [30] usaron este acercamiento para predecir la presión parcial de equilibrio del dióxido de carbono en soluciones de amina carbonatadas. La característica central de este modelo era el uso de constantes de pseudoequilibrio y su dependencia con la fuerza iónica. La limitación más seria del modelo era que la fuerza iónica por sí sola es insuficiente para determinar la dependencia de la concentración con las constantes de pseudoequilibrio. Kent y Eisenberg [11] usaron una transformación de este método para correlacionar las solubilidades de equilibrio en el sistema $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S-amina-H}_2\text{O}$. Ellos trataron de correlacionar los datos de solubilidad usando constantes de equilibrio publicadas sin dependencia alguna con la fuerza iónica. Se encontró que los valores predichos se desviaban significativamente de los valores experimentales. En lugar de usar factores de caracterización iónicos para la dependencia de las constantes de pseudoequilibrio con la fuerza iónica, ellos aceptaron todos los valores de las constantes de pseudoequilibrio, excepto dos que trataron como variables para encontrarse por ajuste de datos experimentales.

Atwood et al. [27] propusieron un método para el cálculo de equilibrio en el sistema $\text{H}_2\text{S-amina-H}_2\text{O}$. La característica central de este modelo era el uso de un coeficiente de actividad iónica promedio. Los coeficientes de actividad de todas las especies iónicas se asumen iguales. Esta suposición es buena a fuerzas iónicas bajas, o si sólo un catión y un anión están presentes en cantidades significativas. Sin embargo, generalmente este no es el caso para el sistema $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S-alcánolamina-H}_2\text{O}$. Este modelo fue utilizado por Klyamer y Kolesnikova [26] para el sistema $\text{CO}_2\text{-amina-H}_2\text{O}$ y fue generalizado por Klyamer et al. [25] para hacerlo aplicable al sistema $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S-amina-H}_2\text{O}$. Si los coeficientes de actividad en el modelo de Klyamer et al. se fijan iguales a la unidad, el modelo es algebraicamente equivalente al de Kent y Eisenberg. El modelo propuesto por Deshmukh y Mather [6] está basado en dos tipos de equilibrio: la disociación de electrolitos en la solución acuosa y el equilibrio líquido-vapor de las especies de gas ácido.

El trabajo desarrollado en esta tesis se basa en la formulación de un modelo termodinámico para representar el equilibrio líquido-gas del sistema $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S-MEA-H}_2\text{O}$. La fugacidad en el líquido se calcula basándose en coeficientes de actividad para cada especie química, los cuales se obtienen a partir del modelo extendido de Debye-Hückel [6, 18]. Para el gas se emplean coeficientes de fugacidad calculados con la ecuación de estado de Peng-Robinson [7].

El modelo termodinámico calcula el equilibrio de las reacciones iónicas que ocurren en la fase líquida, para determinar la concentración de todas las especies químicas presentes. La solubilidad de los gases ácidos CO_2 y H_2S en el líquido, se obtiene con el modelo de la ley de Henry.

La constante de Henry para cada gas ácido se determina mediante un ajuste de datos experimentales de solubilidad, del gas ácido en cuestión, en soluciones acuosas de MEA.

Para resolver los problemas típicos de equilibrio, se desarrollan algoritmos de cálculo del punto de burbuja y del punto de rocío. El potencial predictivo del modelo se determina con la comparación de la solubilidad simultánea de los dos gases ácidos

El modelo de equilibrio se aplica a la simulación de una torre de absorción adiabática, que remueve los gases ácidos de las corrientes de gas natural, mediante soluciones acuosas de MEA. La simulación de la torre incluye el cálculo del equilibrio líquido-gas, de los balances de materia y del balance de energía. Se explora la influencia de las variables críticas de operación de la columna de absorción en la capacidad que tiene para remover los gases ácidos.

CAPÍTULO 1

MODELO TERMODINÁMICO

1.1. PLANTEAMIENTO GENERAL.

Las soluciones acuosas de alcanolaminas son ampliamente usadas para la remoción de gases ácidos (H_2S y CO_2) que se encuentran en las corrientes de gas natural, gas de síntesis y refinería. Los procesos que utilizan soluciones de alcanolaminas son comúnmente llamados “químicos” debido a la reacción de los gases ácidos con las bases débiles formadas por alcanolaminas en solución acuosa. Estos procesos tienen la ventaja de ser capaces de reducir la concentración de H_2S y CO_2 a niveles bajos, aún si la corriente de gas se encuentra a una presión total baja.

En la figura 1.1 se muestra un esquema simplificado de la torre de absorción que es objeto de estudio en este trabajo. El gas natural que contiene los gases ácidos H_2S y CO_2 , conocido como gas amargo, se pone en contacto con la solución acuosa de MEA que proviene de la torre de desorción y por consiguiente contiene cantidades pequeñísimas de los gases ácidos y se conoce como la amina pobre. En la torre de absorción se transfieren los gases ácidos del gas al líquido, de modo que el gas que sale debe contener muy poco de los gases ácidos y se conoce como gas dulce. La solución de la amina que sale de la torre contiene los gases ácidos absorbidos y se conoce como amina rica.

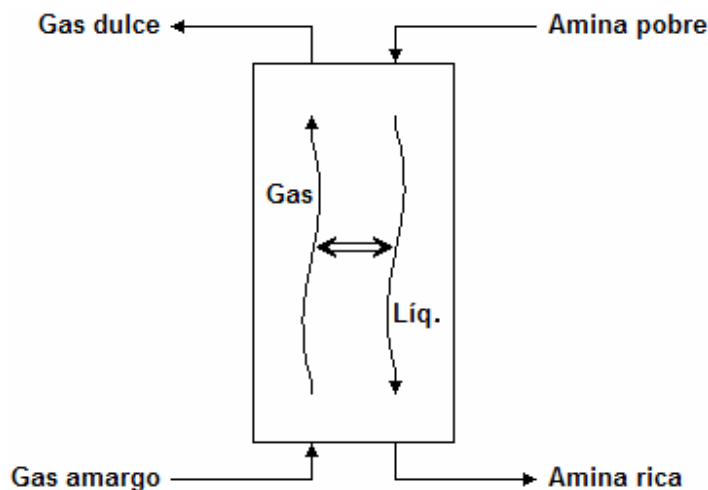


Figura 1.1. Torre de absorción.

El diseño y análisis de los procesos de separación de éstos compuestos requiere de la representación del equilibrio de fases entre la solución y la fase vapor, para ello se tomarán las consideraciones siguientes:

- Como las presiones de vapor de las aminas son muy pequeñas, se supone que la amina está presente sólo en la fase líquida, mientras que en la fase vapor se tiene a las especies volátiles: CO₂, H₂S y H₂O.
- Los hidrocarburos no se absorben en el líquido y por lo tanto sólo estarán presentes en la fase gas.
- Dada la naturaleza de la solución acuosa de alcanolaminas se considera la formación de especies iónicas por las reacciones químicas que ocurren en esta fase.

La figura 1.2 representa gráficamente el sistema termodinámico que se modela en este trabajo.

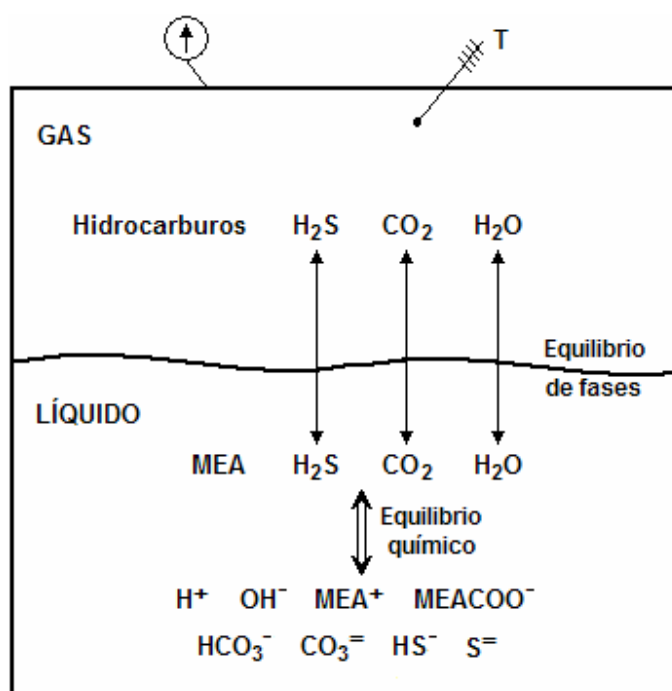


Figura 1.2. Equilibrio líquido-vapor.

Las reacciones principales que ocurren en la fase líquida en el sistema CO₂-H₂S-alcanolamina-H₂O son las siguientes:

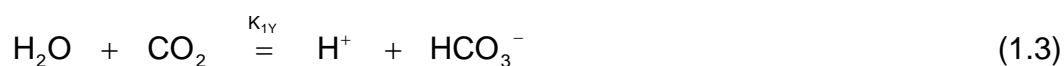
Ionización del agua.



Disociación del sulfuro de hidrógeno.



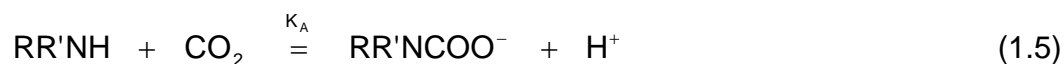
Disociación del dióxido de carbono.



Disociación de la amina.



Formación del carbamato.



Disociación del ion bisulfuro.



Disociación del ion bicarbonato.



Donde RR'NH es la fórmula química de la alcanolamina. Las aminas terciarias como la trietanolamina (TEA) y la metildietanolamina (MDEA), carecen de un átomo de hidrógeno y no forma carbamatos.

Las reacciones químicas en la fase líquida indican que parte de la MEA se ioniza de acuerdo con la reacción (1.4) y parte forma carbamato de acuerdo con la reacción (1.5). Asimismo, parte del CO₂ se ioniza de acuerdo con las reacciones (1.3) y (1.7) y parte participa en la formación del carbamato, reacción (1.5); y parte del H₂S se ioniza de acuerdo con las reacciones (1.2) y (1.6).

En general, para la formulación de un problema de equilibrio líquido-vapor en estos sistemas se requiere:

1. Equilibrio de la disociación de electrolitos en la solución acuosa (equilibrio químico).
2. Equilibrio líquido-vapor de las especies volátiles (equilibrio físico).

3. Electroneutralidad de las especies iónicas en la solución acuosa.
4. Balances de masa para las especies que participan en las reacciones químicas.

El resultado es un sistema de ecuaciones no lineal que debe ser resuelto numéricamente.

En el modelo termodinámico desarrollado en este trabajo se usa para representar la concentración de las diferentes especies lo siguiente:

- Fracción mol (y_i) para todas las especies en la fase gas.
- Molalidad (m_i , moles de i /kg de agua) para todas las especies, con excepción del agua, en la fase líquida.
- Fracción mol (x_w) para el agua en la fase líquida.

Las ecuaciones que representan el equilibrio de las reacciones de disociación de electrolitos en la solución acuosa (ver apéndice A) son las siguientes:

$$\text{Reacción (1.1)} \quad K_W = \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{OH^-} m_{H^+} m_{OH^-}}{a_w} \quad (1.8)$$

$$\text{Reacción (1.2)} \quad K_{1C} = \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{HS^-} m_{H^+} m_{HS^-}}{\gamma_{H_2S} m_{H_2S}} \quad (1.9)$$

$$\text{Reacción (1.3)} \quad K_{1Y} = \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{HCO_3^-} m_{H^+} m_{HCO_3^-}}{\gamma_{CO_2} m_{CO_2} a_w} \quad (1.10)$$

$$\text{Reacción (1.4)} \quad K_i = \frac{\gamma_{RR'NH_2^+} \gamma_{OH^-} m_{RR'NH_2^+} m_{OH^-}}{\gamma_{RR'NH} m_{RR'NH} a_w} \quad (1.11)$$

$$\text{Reacción (1.5)} \quad K_A = \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{RR'NCOO^-} m_{H^+} m_{RR'NCOO^-}}{\gamma_{RR'NH} \gamma_{CO_2} m_{RR'NH} m_{CO_2}} \quad (1.12)$$

$$\text{Reacción (1.6)} \quad K_{2C} = \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{S^-} m_{H^+} m_{S^-}}{\gamma_{HS^-} m_{HS^-}} \quad (1.13)$$

$$\text{Reacción (1.7)} \quad K_{2Y} = \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{CO_3^{=}} m_{H^+} m_{CO_3^{=}}}{\gamma_{HCO_3^-} m_{HCO_3^-}} \quad (1.14)$$

Las ecuaciones que representan el equilibrio líquido-vapor de las especies volátiles son:

$$\phi_{\text{CO}_2} y_{\text{CO}_2} P = H_{\text{CO}_2} \gamma_{\text{CO}_2} m_{\text{CO}_2} \quad (1.15)$$

$$\phi_{\text{H}_2\text{S}} y_{\text{H}_2\text{S}} P = H_{\text{H}_2\text{S}} \gamma_{\text{H}_2\text{S}} m_{\text{H}_2\text{S}} \quad (1.16)$$

$$\phi_{\text{W}} y_{\text{W}} P = \gamma_{\text{W}} x_{\text{W}} P_{\text{W}}^{\circ} \quad (1.17)$$

Las actividades de los electrolitos están definidas de modo que los coeficientes de actividad se aproximan a la unidad en una solución a dilución infinita. El coeficiente de actividad del agua se aproxima a uno cuando su fracción mol también lo hace.

La ecuación de electroneutralidad de las especies iónicas en solución es:

$$m_{\text{H}^+} + m_{\text{RR}'\text{NH}_2^+} = m_{\text{OH}^-} + m_{\text{HS}^-} + m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{RR}'\text{NCOO}^-} + 2m_{\text{S}^{2-}} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (1.18)$$

Finalmente las ecuaciones de balance de masa:

$$m_{\text{A}} = m_{\text{RR}'\text{NH}} + m_{\text{RR}'\text{NH}_2^+} + m_{\text{RR}'\text{NCOO}^-} \quad (1.19)$$

$$m_{\text{A}} \alpha_{\text{CO}_2} = m_{\text{CO}_2} + m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{RR}'\text{NCOO}^-} \quad (1.20)$$

$$m_{\text{A}} \alpha_{\text{H}_2\text{S}} = m_{\text{H}_2\text{S}} + m_{\text{HS}^-} + m_{\text{S}^{2-}} \quad (1.21)$$

Donde m_{A} es la concentración estequiométrica de la alcanolamina (MEA total), α_{CO_2} y $\alpha_{\text{H}_2\text{S}}$ son las relaciones mol en la fase líquida (carbono a nitrógeno y azufre a nitrógeno), cuyo producto con m_{A} da los moles totales de cada gas ácido.

El uso de estas ecuaciones para predecir la composición de equilibrio requiere información acerca de los coeficientes de fugacidad en la fase gas, ϕ_i , y de los coeficientes de actividad en la fase líquida, γ_i , para todos los componentes presentes en el sistema, así como de las constantes de equilibrio de cada una de las reacciones químicas, y de las constantes de Henry para los gases ácidos.

Las constantes de equilibrio para las reacciones iónicas fueron obtenidas de la literatura. Estas constantes son sólo función de la temperatura.

Las constantes de Henry para el CO_2 y H_2S en este trabajo se obtienen por ajuste a datos experimentales de equilibrio líquido-vapor para sistemas CO_2 -MEA- H_2O y H_2S -MEA- H_2O .

Se desarrollaron 3 modelos:

1. Modelo 1: Considera que tanto la solución líquida como el gas son ideales. Este modelo es similar al modelo propuesto por Kent y Eisenberg [11].
2. Modelo 2: Toma en cuenta los coeficientes de actividad en el líquido, los cuales se obtuvieron del trabajo de Deshmukh y Mather [6] (ver apéndice B). La fase gas se considera como gas ideal.
3. Modelo 3: Los coeficientes de actividad son los mismos que el segundo modelo, mientras que para la fase gas se toman en cuenta los coeficientes de fugacidad que se calculan usando la ecuación de estado de Peng-Robinson (ver apéndice C).

En los tres modelos se ha considerado la actividad del agua como la unidad. Una mejora siguiente a estos modelos sería considerar el cálculo de la actividad del agua e incorporarla en las ecuaciones de equilibrio de las reacciones químicas.

En los apartados siguientes se revisarán los ingredientes que constituyen los modelos desarrollados.

1.1.1. Constantes de equilibrio.

Las constantes de equilibrio utilizadas para la predicción de las composiciones de equilibrio fueron tomadas de la literatura, de acuerdo con diferentes autores [2-5, 11-17].

En el caso de las constantes de equilibrio para la disociación de la amina y la formación del carbamato, la información encontrada fue para las siguientes reacciones:

Disociación de la amina.



Formación del carbamato.



La ecuación (1.4) se obtiene sumando a la ecuación (1,4') la reacción (1.1) correspondiente a la disociación del agua, y la ecuación (1.5) se obtiene sumando a la ecuación (1.5') la reacción (1.3) para la disociación del dióxido de carbono. Por lo que para obtener las reacciones originales (1.4) y (1.5), las constantes de equilibrio se calculan de la forma siguiente:

$$K_i = K_i' K_w \quad (1.22)$$

$$K_A = K_A' K_{1Y} \quad (1.23)$$

K_i' y K_A' son las constantes de equilibrio para las reacciones (1.4') y (1.5').

Las figuras 1.3 a 1.9 muestran el comportamiento de las constantes de equilibrio en función de la temperatura para las reacciones (1.1), (1.2), (1.3), (1.4'), (1.5'), (1.6) y (1.7), obtenidas de las diferentes fuentes consultadas. Como se observa en las gráficas, los comportamientos de los diferentes autores para cada caso son similares, existiendo variaciones principalmente en los extremos de temperatura.

Para la selección de las constantes de equilibrio que se utilizaron en este trabajo se buscó, como primer criterio, emplear la mayor información posible de una misma fuente. El análisis general de todas las constantes de equilibrio muestra que el trabajo de Edwards et al. [2] proporciona una buena fuente de información que es consistente con el trabajo de otros autores, en consecuencia se tomaron los valores que él propone para todas las reacciones que presenta en su trabajo, con excepción de la reacción de disociación del HS^- pues la expresa como una variación proporcional a la constante de ionización del agua. En este caso se utilizó la constante de equilibrio propuesta por Rao y Hepler [5].

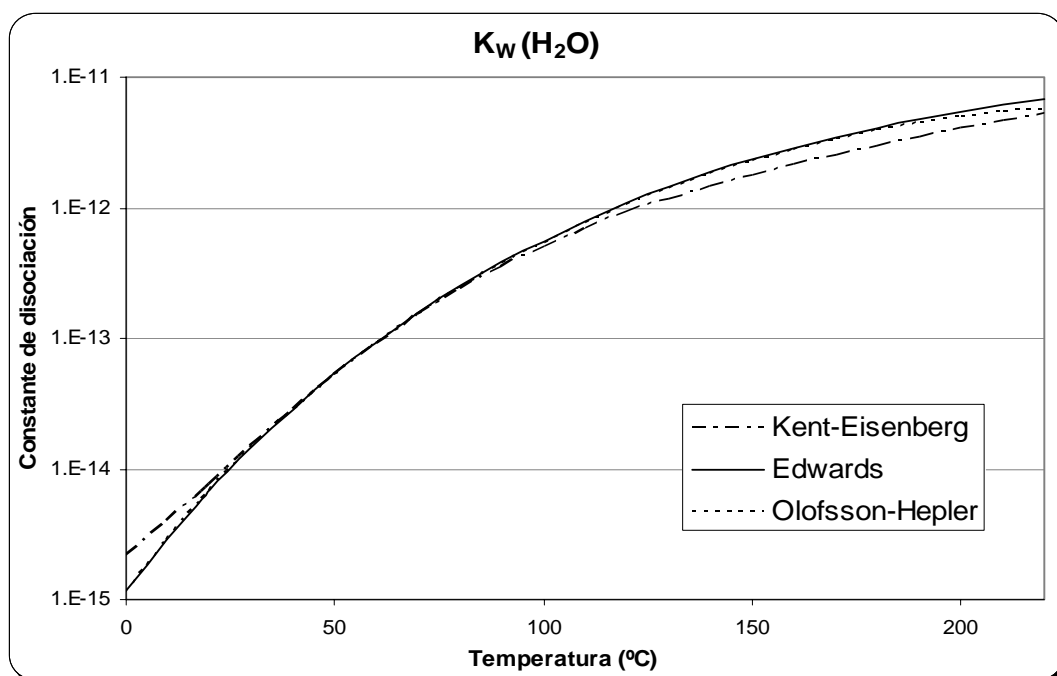


Figura 1.3. Constantes de equilibrio para la ionización del agua, reacción (1.1); Kent-Eisenberg [11], Edwards et al. [2], Olofsson-Hepler [12].

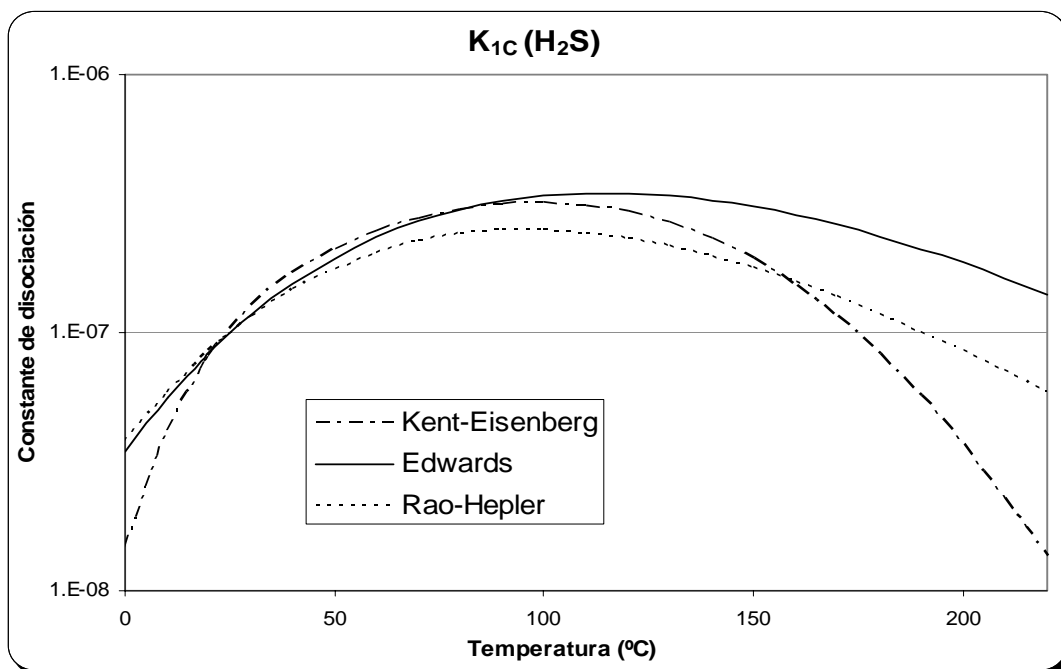


Figura 1.4. Constantes de equilibrio para la disociación del sulfuro de hidrógeno, reacción (1.2); Kent-Eisenberg [11], Edwards et al. [2], Rao-Hepler [5].

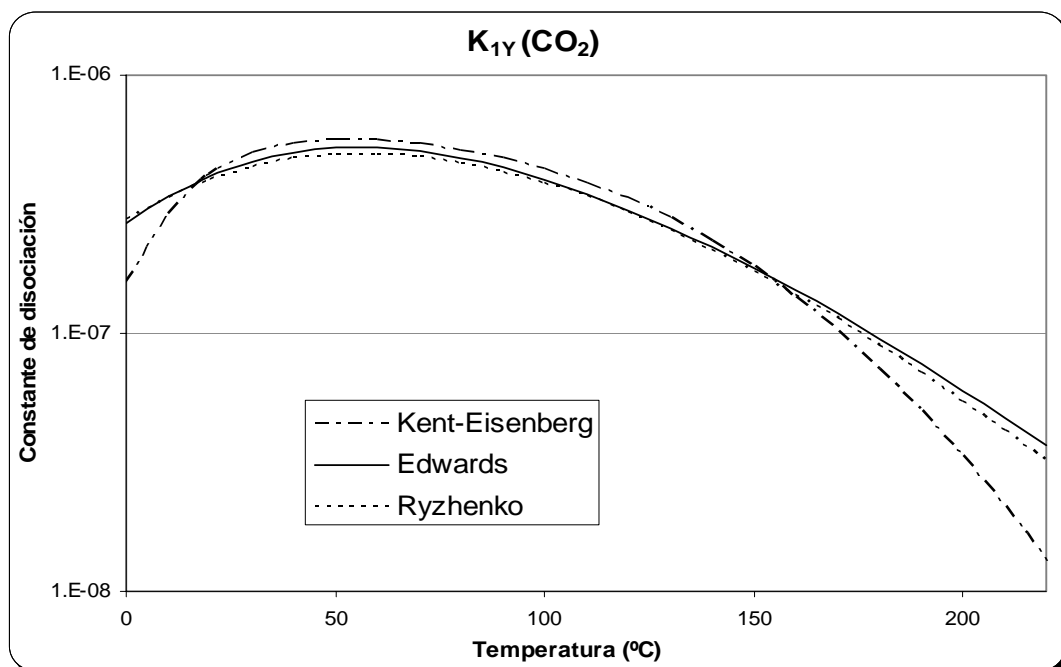


Figura 1.5. Constantes de equilibrio para la disociación del dióxido de carbono, reacción (1.3); Kent-Eisenberg [11], Edwards et al. [2], Ryzhenko [13].

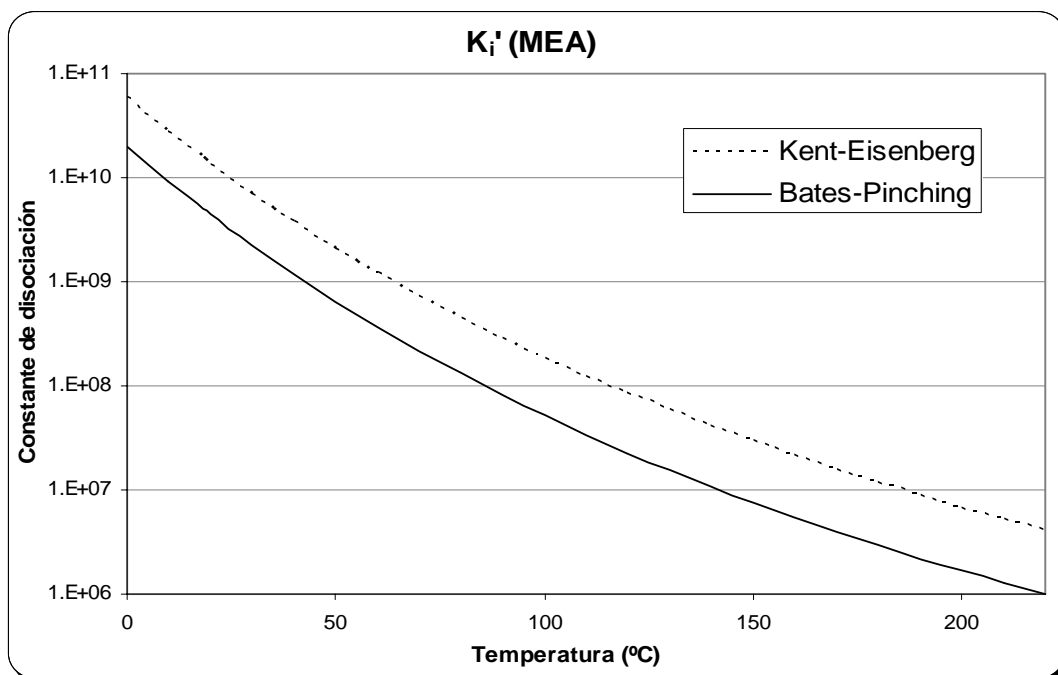


Figura 1.6. Constantes de equilibrio para la disociación de la MEA, reacción (1.4'); Kent-Eisenberg [11], Bates-Pinching [3].

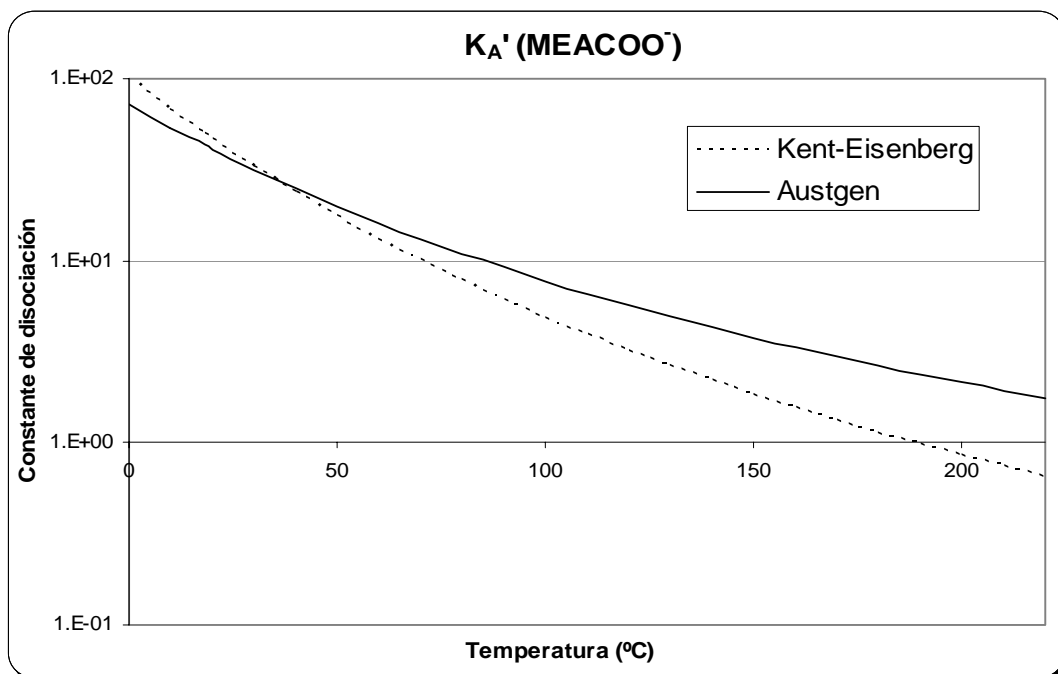


Figura 1.7. Constantes de equilibrio para la formación del carbamato, reacción (1.5'); Kent-Eisenberg [11], Austgen [4].

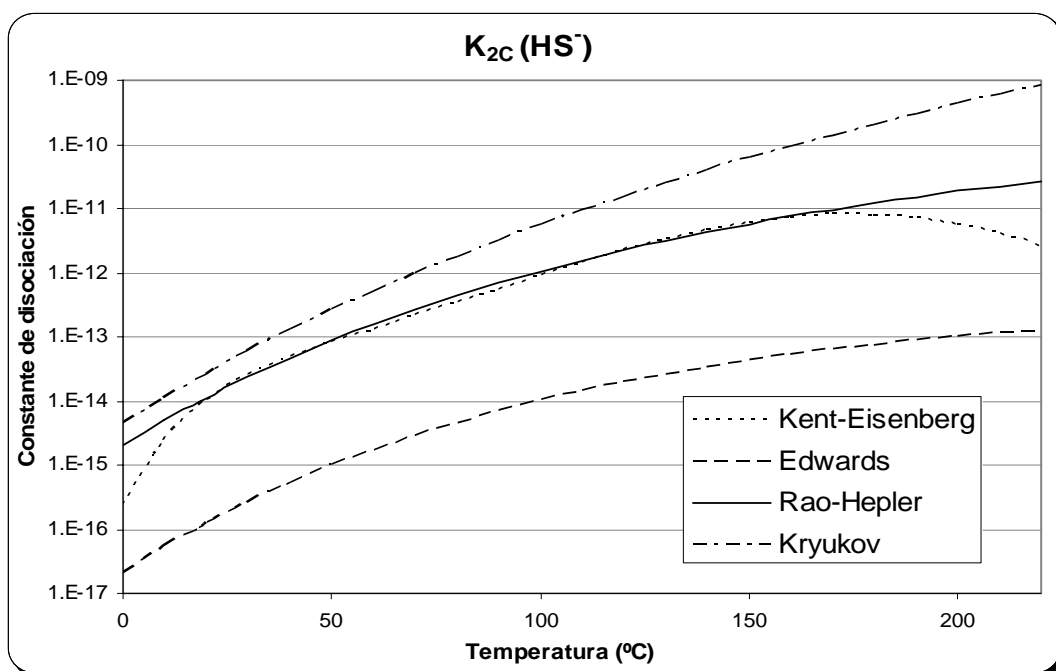


Figura 1.8. Constantes de equilibrio para la disociación del ion bisulfuro, reacción (1.6); Kent-Eisenberg [11], Edwards et al. [2], Rao-Hepler [5], Kryukov et al. [14].

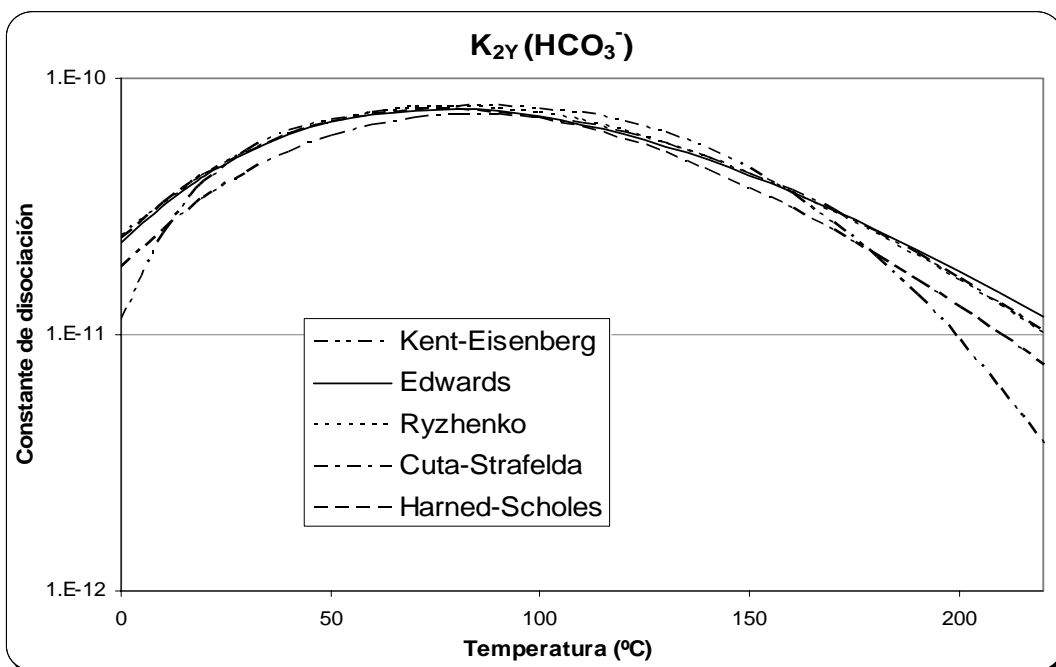


Figura 1.9. Constantes de equilibrio para la disociación del ion bicarbonato, reacción (1.7); Kent-Eisenberg [11], Edwards et al. [2], Ryzhenko [13], Cuta-Strafelda [15], Harned-Scholes [16].

Para las reacciones faltantes (1.4') y (1.5') se tiene sólo dos fuentes de información, de las cuales se descarta la de Kent y Eisenberg [11] pues en su modelo no se toman en cuenta los coeficientes de actividad para la solución líquida y dichas constantes se obtienen precisamente como parámetros de ajuste.

En la tabla 1.1 se muestran las referencias a las ecuaciones seleccionadas y las constantes de las ecuaciones en función de temperatura.

Tabla 1.1. Constantes de equilibrio para las reacciones químicas.

Reacción	Electrolito	Variable	A ₁	A ₂	A ₃	Intervalo de validez (°C)	Ref.
(1.1)	H ₂ O	K _W	-13445.90	-22.4773	140.93200	0-225	[2]
(1.2)	H ₂ S	K _{1C}	-12995.40	-33.5471	218.599000	0-150	[2]
(1.3)	CO ₂	K _{1Y}	-12092.10	-36.7816	235.482000	0-225	[2]
(1.4')	MEA	K _i '	2639.89		0.642035	0-50	[3]
(1.5')	MEACOO ⁻	K _A '	2275.19		-0.030669	25-120	[17,4]
(1.6)	HS ⁻	K _{2C}	-10344.11	-12.5818	74.650700	0-300	[5]
(1.7)	HCO ₃ ⁻	K _{2Y}	-12431.70	-35.4819	220.067000	0-225	[2]

Reacciones (1.1), (1.2), (1.3), (1.6) y (1.7): $K = e^{(A_1/T + A_2 \ln T + A_3)}$

Reacción (1.4'): $K_i' = 10^{(A_1/T + A_3)}$

Reacción (1.5'): $K_A' = 0.018 e^{(A_1/T + A_3)}$

Donde T está dada en [K].

1.2. SOLUCIÓN DEL PROBLEMA DE EQUILIBRIO.

En este trabajo se resuelven dos problemas de equilibrio:

- Cálculo del punto de burbuja.
- Cálculo del punto de rocío.

Es importante resaltar que los procedimientos que se describen en los siguientes apartados, tanto para el cálculo del punto burbuja como para el de rocío, se utilizan cuando se tiene un valor dado de la constante de Henry. Este algoritmo, si se repite con diferentes valores de la constante de Henry, es la base del procedimiento de optimización para obtener la constante de Henry que mejor ajuste al comparar los resultados obtenidos con respecto a los datos experimentales.

1.2.1. Solución del problema de equilibrio de punto de burbuja.

Este problema de equilibrio se formula partiendo de que se conoce la composición de la fase líquida y se desea calcular la composición de la fase gaseosa (ver figura 1.2). El diagrama de flujo para este problema se muestra en la figura 1.10.

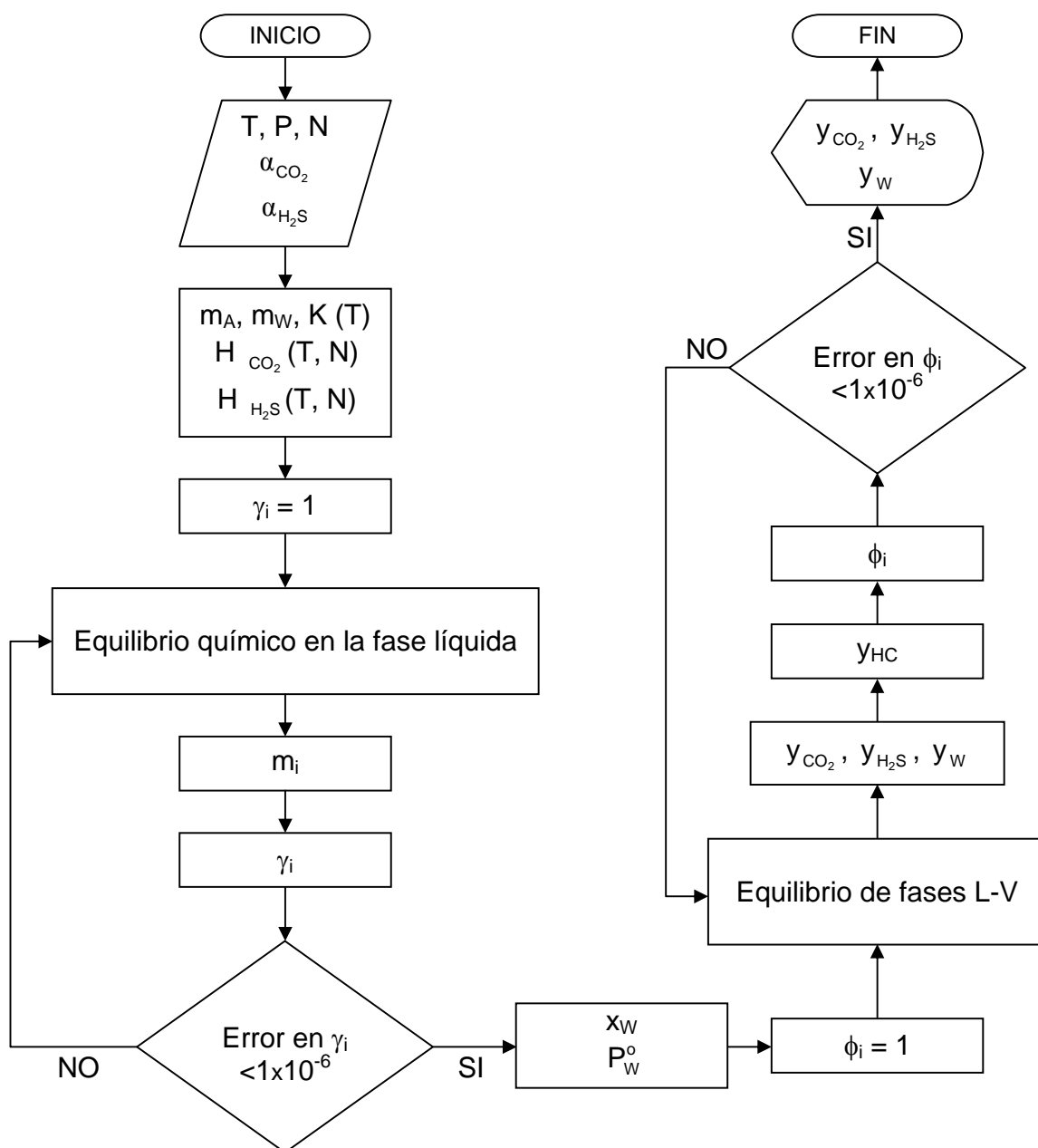


Figura 1.10. Diagrama de flujo para la solución del problema de equilibrio de punto de burbuja.

Los datos son:

- Temperatura.
- Presión.
- Composición de la solución, expresada como normalidad de la MEA (N).
- Relaciones de moles de gas ácido total disuelto en el líquido respecto a los de amina (α_{CO_2} y $\alpha_{\text{H}_2\text{S}}$).

Las incógnitas son:

- Composición de las especies volátiles en la fase vapor en equilibrio con el líquido (y_{CO_2} , $y_{\text{H}_2\text{S}}$ y y_{W}).

El algoritmo de cálculo está basado en los pasos siguientes:

1. Como se conocen las cantidades de gases ácidos en el líquido se puede resolver el problema de equilibrio químico como se indica en el apéndice D. Con este cálculo se obtienen las composiciones de equilibrio de los gases ácidos libres en el líquido.

En el caso de que se utilice un modelo que incluya coeficientes de actividad en la fase líquida, este paso tendrá un ciclo iterativo como sigue:

- a) En primer lugar se suponen igual a uno los coeficientes de actividad de todas las especies químicas presentes en el líquido.
 - b) Se resuelve el problema de equilibrio químico (ver apéndice D).
 - c) Una vez que se conocen las cantidades de todas las especies químicas en el líquido, se calculan los coeficientes de actividad de cada una de ellas.
 - d) Se repiten los pasos b y c hasta que los nuevos coeficientes de actividad sean prácticamente iguales a los utilizados en la iteración anterior.
 - e) El resultado final de este paso es el conocimiento de todas las especies presentes en el líquido; de especial atención son las concentraciones de los gases ácidos libres.
2. A partir de las composiciones de los gases ácidos libres disueltos en el líquido se calculan las composiciones en equilibrio (equilibrio de fases) de los gases ácidos y del agua en el gas empleando las ecuaciones de equilibrio líquido-vapor (1.15) a (1.17).

En el caso de que se utilice un modelo que incluya coeficientes de fugacidad en la fase gaseosa, este paso tendrá un ciclo iterativo como sigue:

- a) En primer lugar se suponen igual a uno los coeficientes de fugacidad de todas las especies químicas presentes en el gas.
- b) Se resuelve el problema de equilibrio líquido-vapor, ecuaciones (1.15) - (1.17).
- c) Una vez que se conocen las cantidades de todas las especies químicas en el gas, se calculan los coeficientes de fugacidad de cada una de ellas usando la ecuación de estado de Peng-Robinson (ver apéndice C).
- d) Se repiten los pasos b y c hasta que los nuevos coeficientes de fugacidad sean prácticamente iguales a los utilizados en la iteración anterior.
- e) El resultado final de este paso es el conocimiento de la composición de todas las especies presentes en el gas; de especial atención son las fracciones mol o presiones parciales de los gases ácidos.

1.2.2. Solución del problema de equilibrio de punto de rocío.

El problema de equilibrio de punto de rocío es inverso al caso anterior, puesto que lo que se conoce es la composición del gas y se desea calcular la composición del líquido. El diagrama de flujo para este caso se muestra en la figura 1.11.

Los datos son:

- Temperatura.
- Presión.
- Composición de la solución de monoetanolamina (N).
- Composición de las especies volátiles en el gas (y_{CO_2} , $y_{\text{H}_2\text{S}}$ y $y_{\text{H}_2\text{O}}$).

Las incógnitas son:

- Relaciones de moles de gas ácido total disuelto en la fase líquida respecto a los de amina (α_{CO_2} y $\alpha_{\text{H}_2\text{S}}$).

El algoritmo de cálculo siguiente para el punto de rocío es más sencillo que para el cálculo de equilibrio de punto de burbuja:

1. Como se conocen las composiciones de los gases ácidos y del agua en la fase gaseosa, se pueden calcular las composiciones en equilibrio (equilibrio de fases) de los gases ácidos libres en el líquido empleando las ecuaciones (1.15) y (1.16).

En caso de que el modelo incluya coeficientes de fugacidad, se pueden calcular directamente porque se conoce de antemano la composición de la fase gas.

2. A partir de las composiciones de gases ácidos libres disueltos en el líquido, se resuelve el problema de equilibrio químico (apéndice D) y se obtienen las cantidades totales de gases ácidos en la fase líquida.

En el caso de que se utilice un modelo que incluya coeficientes de actividad en la fase líquida, este paso tendrá un ciclo iterativo igual al descrito en el paso 1 del apartado anterior para el cálculo del punto de burbuja (1.2.1). En este caso el cálculo debe regresar al punto 1 y recalculan las composiciones en equilibrio de los gases ácidos libres en el líquido (equilibrio de fases) utilizando las ecuaciones (1.15) y (1.16), tomando en cuenta los coeficientes de actividad calculados.

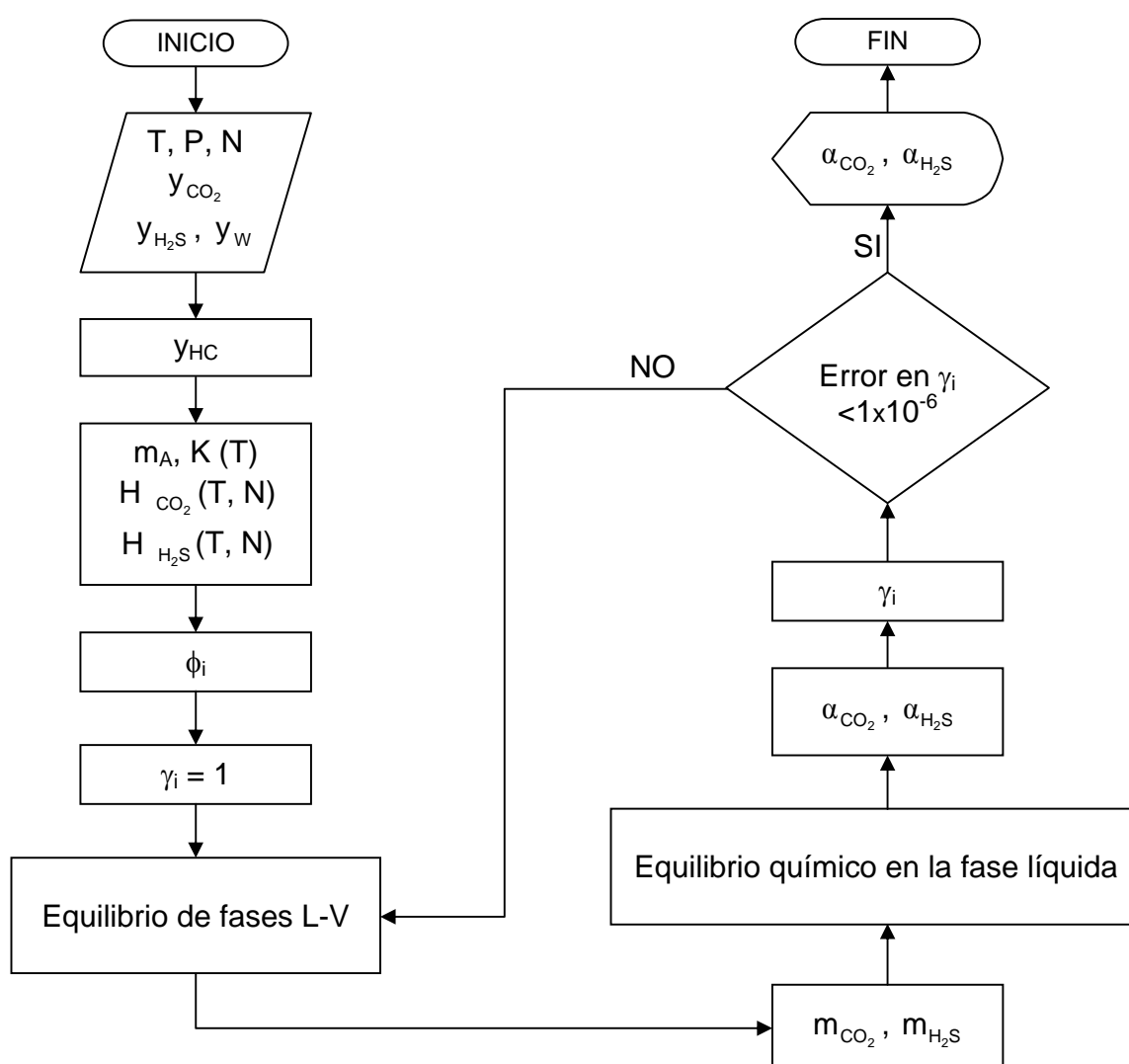


Figura 1.11. Diagrama de flujo para la solución del problema de equilibrio de punto de rocío.

CAPÍTULO 2

MODELOS PARA EL CÁLCULO DE LA SOLUBILIDAD DE EQUILIBRIO DEL CO₂ Y H₂S EN SOLUCIONES ACUOSAS DE MEA

2.1. PRIMER MODELO.

El primer modelo utilizado es semejante al descrito por Kent y Eisenberg [11] que es el más sencillo de los modelos que correlaciona las solubilidades de equilibrio en el sistema CO₂-H₂S-alcanolamina-H₂O. Este modelo considera a la fase líquida como solución ideal y al gas como gas ideal, de modo que agrupa las no-idealidades del sistema en los valores de las constantes de equilibrio y no considera dependencia alguna con la fuerza iónica.

Las reacciones propuestas en este trabajo son prácticamente las mismas que las consideradas por Kent y Eisenberg, pero en lugar de las reacciones (1.4) y (1.5) ellos usan la (1.4') y (1.5'), cuyos valores de las constantes de equilibrio respectivas los obtienen por ajuste a los datos experimentales. En nuestro modelo, como se discute en el apartado 1.1.1, estas constantes se obtienen de trabajos experimentales independientes y se encuentran en la tabla 1.1. Tomando esto en consideración, quedan las constantes de Henry del CO₂ y H₂S como nuestro parámetro de ajuste y por lo tanto, las no idealidades del sistema se encuentran aquí agrupadas.

Para encontrar el valor de la constante de Henry del CO₂ se ajustaron datos experimentales de la literatura [19, 21, 22] para el sistema CO₂-MEA-H₂O. De igual manera, para encontrar la constante de Henry del H₂S, se ajustaron datos experimentales del sistema H₂S-MEA-H₂O [20-22]. Los datos experimentales del sistema CO₂-H₂S-MEA-H₂O [21, 22] se utilizaron para probar la capacidad predictiva del modelo. Para cada punto experimental se calcula el equilibrio de fases, tomando el valor experimental de la concentración total de MEA y la cantidad total de gas ácido disuelto en el líquido y, siguiendo el procedimiento que se indica en la figura 1.10, se calcula la presión parcial del gas ácido en la fase gaseosa.

En el cálculo del equilibrio para este modelo se deben tomar en cuenta las simplificaciones siguientes:

- Como se considera que el líquido es una solución ideal, los coeficientes de actividad siempre serán igual a la unidad ($\gamma_i = 1$).
- El gas también se supone que se comporta como gas ideal, por lo tanto los coeficientes de fugacidad también son iguales a uno ($\phi_i = 1$).

Por ejemplo la figura 2.1 compara las curvas calculadas con diferentes valores de la constante de Henry para el sistema CO₂-MEA-H₂O a 40°C; en este caso el valor que mejor se ajusta a los datos experimentales es el de 2274.5 kPa/(mol/L).

El mejor valor de H se obtuvo minimizando el error entre el valor calculado y el experimental de la presión parcial del gas ácido, dado por la ecuación siguiente:

$$E = \sum_{\text{puntos experimentales}} \left(\frac{P_{\text{calc}} - P_{\text{exp}}}{P_{\text{exp}}} \right)^2 \quad (2.1)$$

Este ajuste se efectuó para todos los datos experimentales disponibles a una normalidad y temperatura dadas. Del análisis de esta gráfica se observa que la representación de las solubilidades hasta concentraciones de 0.75 moles de CO_2 /mol de MEA y presiones parciales de CO_2 hasta 300 kPa es bastante buena; sin embargo para presiones parciales mayores no se tiene una buena predicción, quedando los valores calculados por debajo de los experimentales. Este comportamiento es representativo de este primer modelo para otras temperaturas y concentraciones de MEA, así como para la absorción de H_2S .

Los resultados de la constante de Henry ajustada para cada juego de valores experimentales, así como el error total obtenido con la ecuación (2.1) tanto para el CO_2 como para el H_2S se incluyen en la tabla E.1 y se muestran en las figuras 2.2 y 2.3, respectivamente. Todos los datos experimentales a partir de los cuales se hizo el ajuste fueron tomados de los trabajos de Lee et al. [19-22].

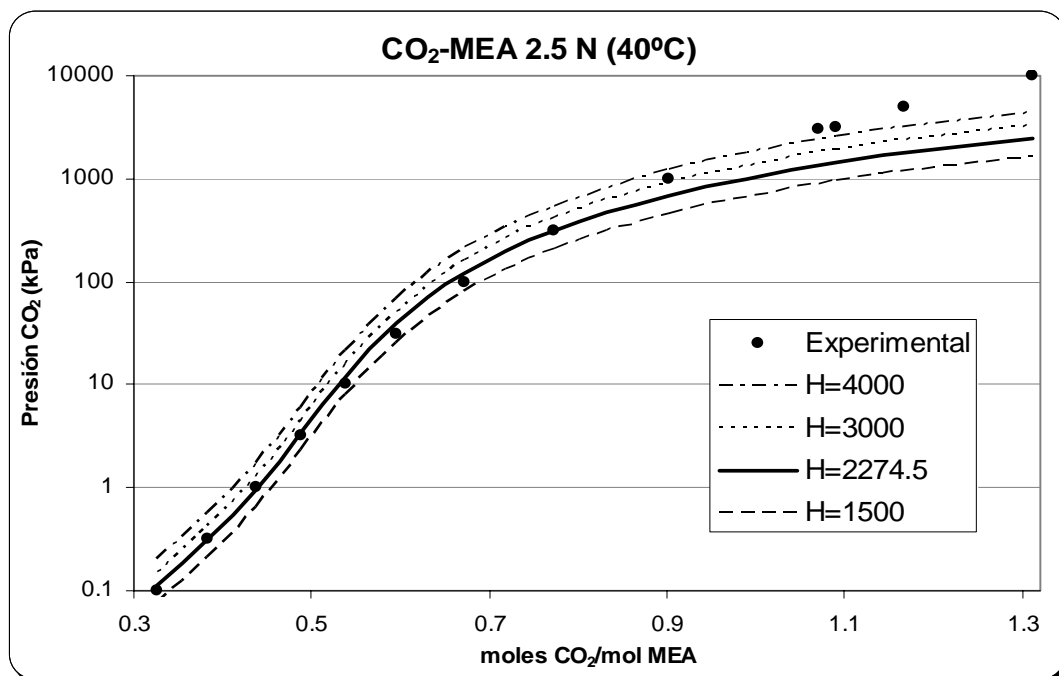


Figura 2.1. Comparación de la presión parcial experimental [19] y la calculada con diferentes valores de la constante de Henry para el CO_2 , en una solución 2.5 N (15.3 %w) de MEA a 40°C .

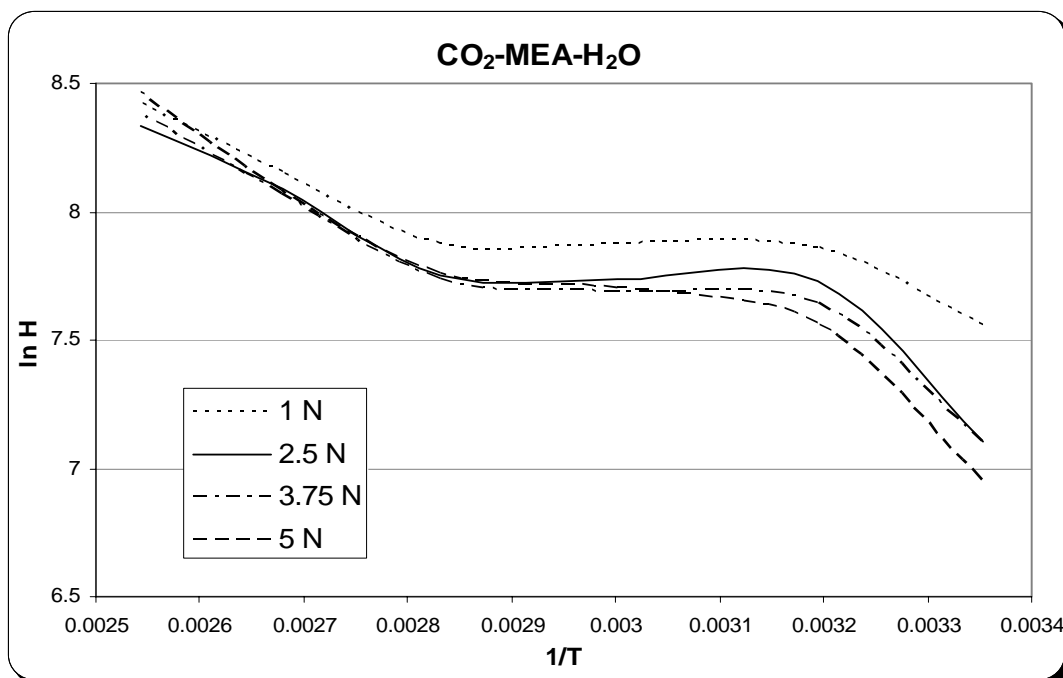


Figura 2.2. Constantes de Henry del CO_2 ajustadas en función de la temperatura y concentración de la solución de MEA para el primer modelo.

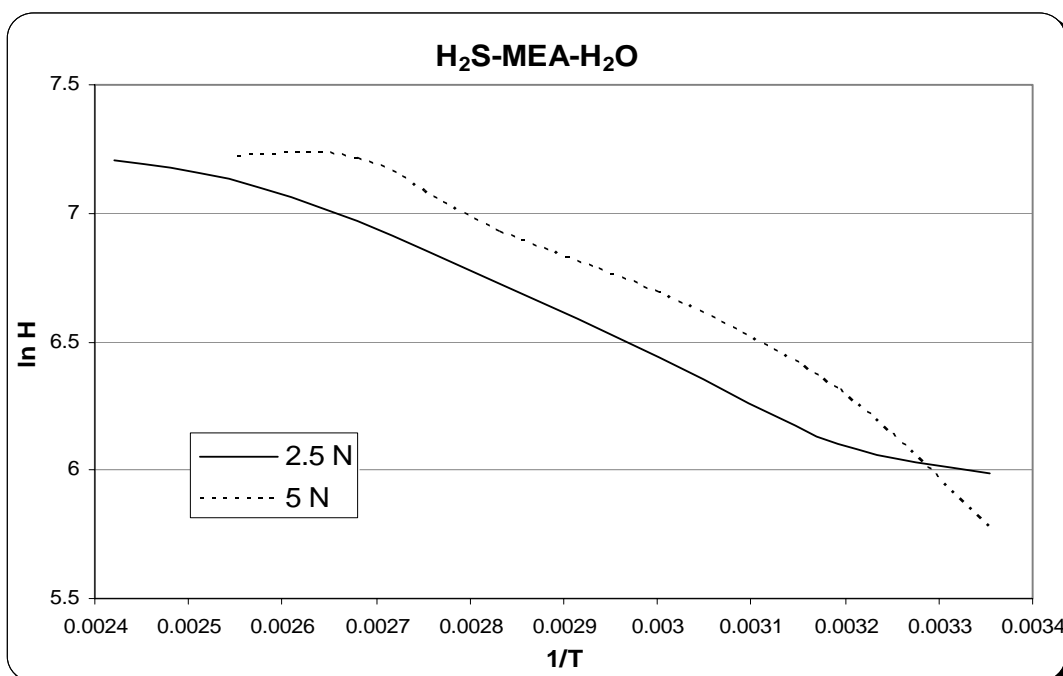


Figura 2.3. Constantes de Henry del H_2S ajustadas en función de la temperatura y concentración de la solución de MEA para el primer modelo.

Con objeto de probar los aspectos predictivos del modelo se procedió a comparar las predicciones con los datos experimentales para el sistema $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S-MEA-H}_2\text{O}$. Hay que recordar que las constantes de Henry fueron ajustadas con datos experimentales de la absorción de cada gas en forma independiente. El modelo desarrollado en este trabajo no requiere de ningún parámetro adicional para representar la absorción simultánea de ambos gases ácidos, por lo que el cálculo de ésta es totalmente predictivo.

Los resultados del cálculo de la presión parcial del CO_2 en sistemas que también incluyen H_2S con el primer modelo a partir de diferentes relaciones de moles de gases ácidos, siguiendo el procedimiento que se indica el diagrama de flujo de la figura 1.10 con las simplificaciones del modelo respectivas, se muestran en la figura 2.4 y se comparan con los valores experimentales [19, 21]. En el apéndice G se presentan tablas con valores de esta figura.

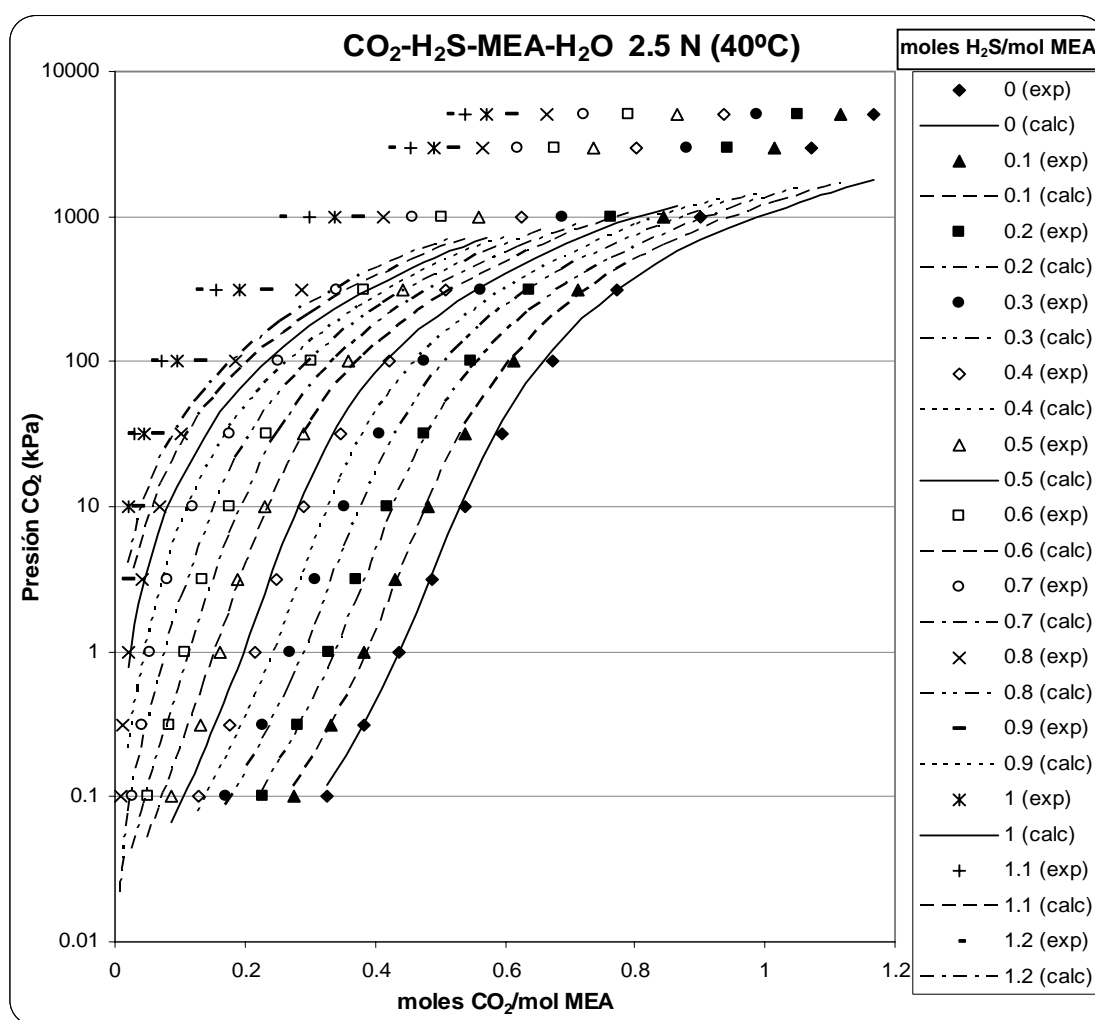


Figura 2.4. Cálculo de la presión parcial del CO_2 con el 1er. modelo a partir de diferentes cantidades de gases ácidos en una solución 2.5 N de MEA a 40°C.

Como se observa en la figura 2.4, el modelo predice mejor las presiones parciales para concentraciones bajas de los gases ácidos disueltos en el líquido, pero el error se incrementa a concentraciones mayores.

Lo anterior es una indicación clara de la necesidad de que el modelo incluya una medida de la no idealidad de las fases, puesto que la constante de Henry no es suficiente para englobar los errores del modelo.

En la figura 2.5 se puede apreciar el comportamiento de las especies químicas, de acuerdo a las reacciones que ocurren en la fase líquida, en función del CO_2 total disuelto. Para valores pequeños de CO_2 total, éste prácticamente se encuentra como carbamato, lo cual asegura una gran solubilidad de este gas ácido. Conforme se tienen cantidades mayores de CO_2 total, se incrementa también el CO_2 libre, lo que favorece la formación del ion bicarbonato.

Por lo tanto, para asegurar la neutralidad de la solución son precisamente los iones negativos del carbamato y bicarbonato los que equilibran las cargas positivas de la amina ionizada.

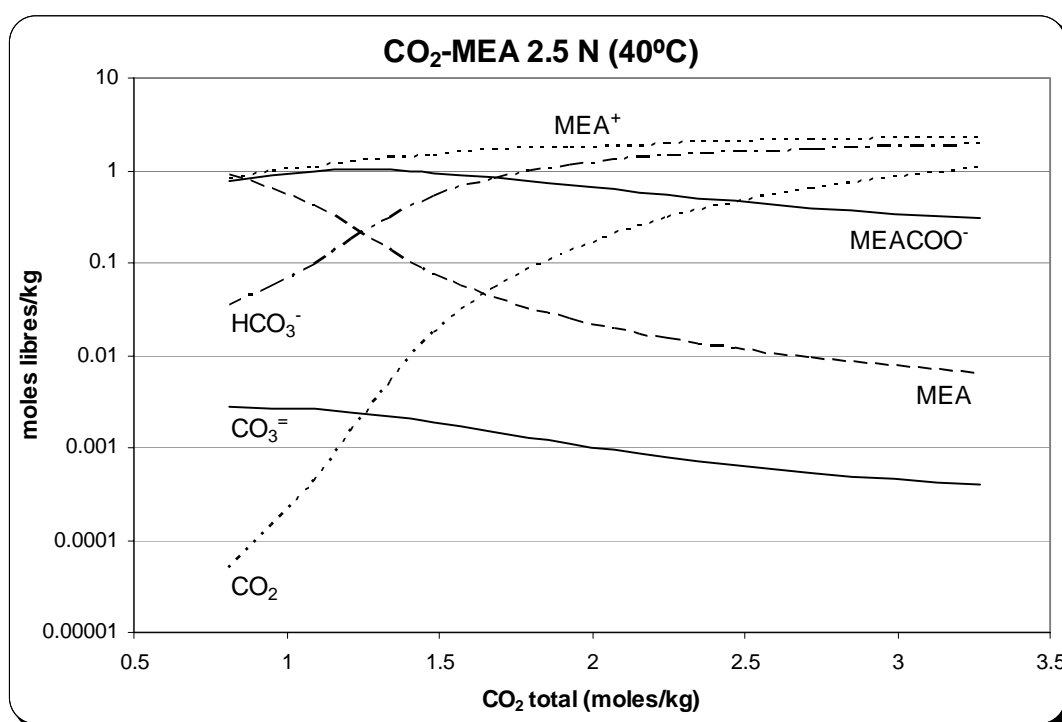


Figura 2.5. Comportamiento de la concentración de las especies químicas en función de la cantidad de CO_2 total para una solución 2.5 N de MEA a 40°C .

2.2. SEGUNDO MODELO.

El segundo modelo emplea el mismo juego de constantes de equilibrio que el primer modelo (ver tabla 1.1) al igual que las mismas reacciones (1.1) - (1.7), y el parámetro de ajuste siguen siendo las constantes de Henry de los dos gases ácidos.

El modelo se basa en las consideraciones siguientes:

- Para la fase líquida se toman en cuenta los coeficientes de actividad calculados como se indica en el apéndice B.
- Para la fase vapor se sigue considerando que se comporta como gas ideal por lo que los coeficientes de fugacidad son iguales a la unidad ($\phi_i = 1$).

El ajuste de las constantes de Henry sigue el mismo procedimiento del primer modelo, cuya función objetivo está dada por la ecuación (2.1).

Con las constantes de Henry ya ajustadas se puede aplicar el modelo para la predicción del equilibrio, siguiendo alguno de los algoritmos que se muestran en las figuras 1.10 y 1.11, tomando en cuenta que en este caso sí se incluye el ciclo de convergencia de los coeficientes de actividad.

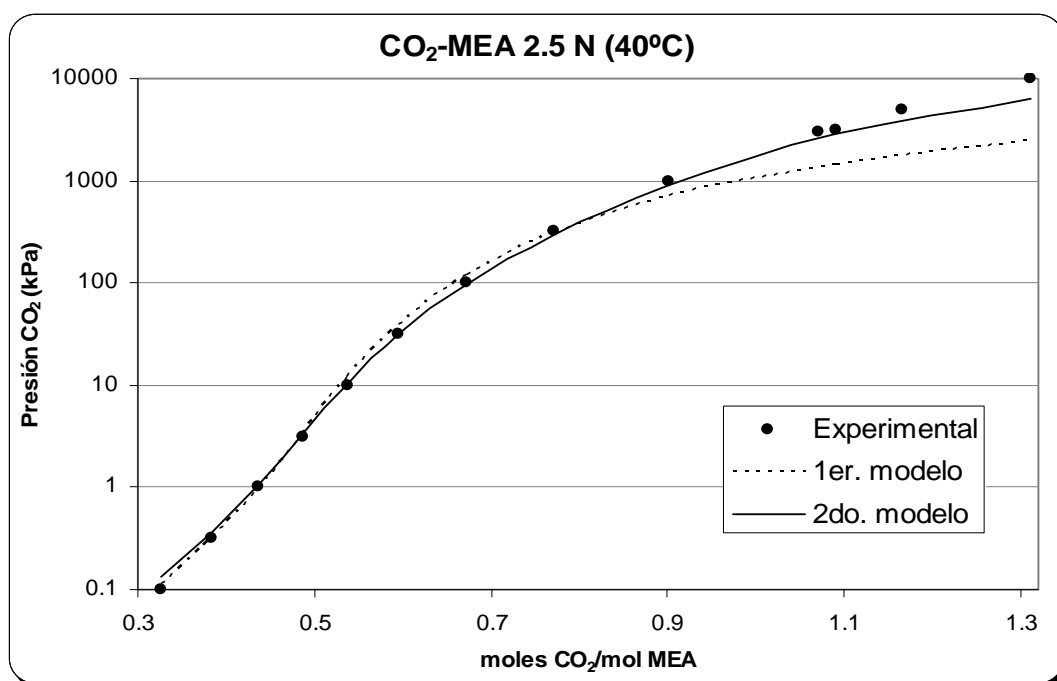


Figura 2.6. Comparación de la presión parcial experimental [19] y la calculada con el modelo 1 y 2 ajustando la constante de Henry para el CO₂, en una solución 2.5 N de MEA a 40°C.

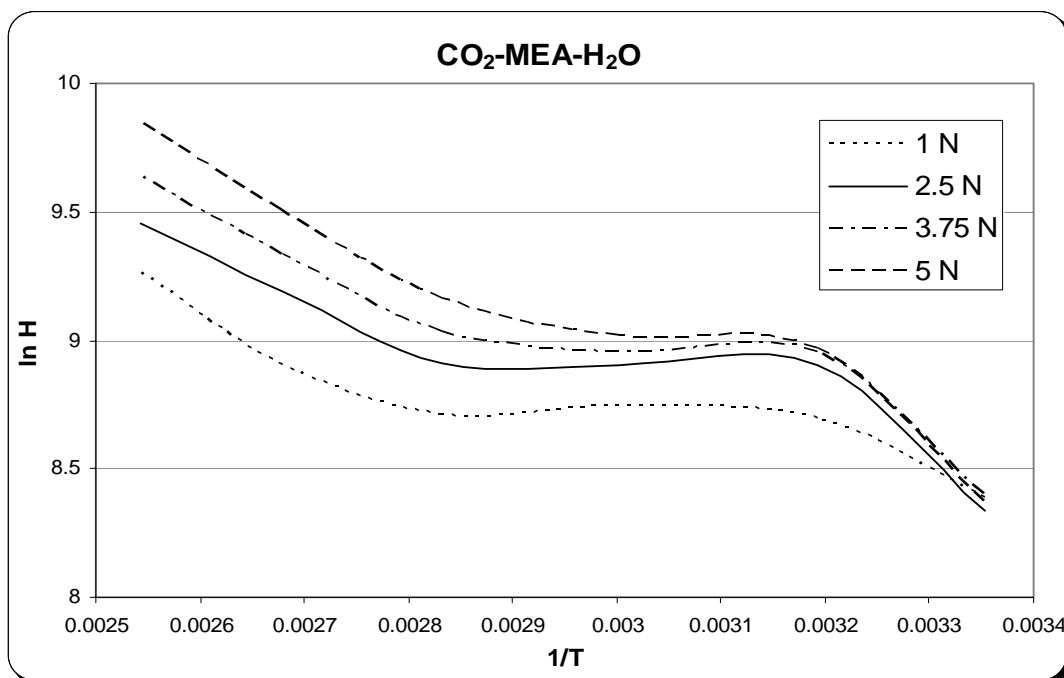


Figura 2.7. Constantes de Henry del CO₂ ajustadas en función de la temperatura y concentración de la solución de MEA para el 2do. modelo.

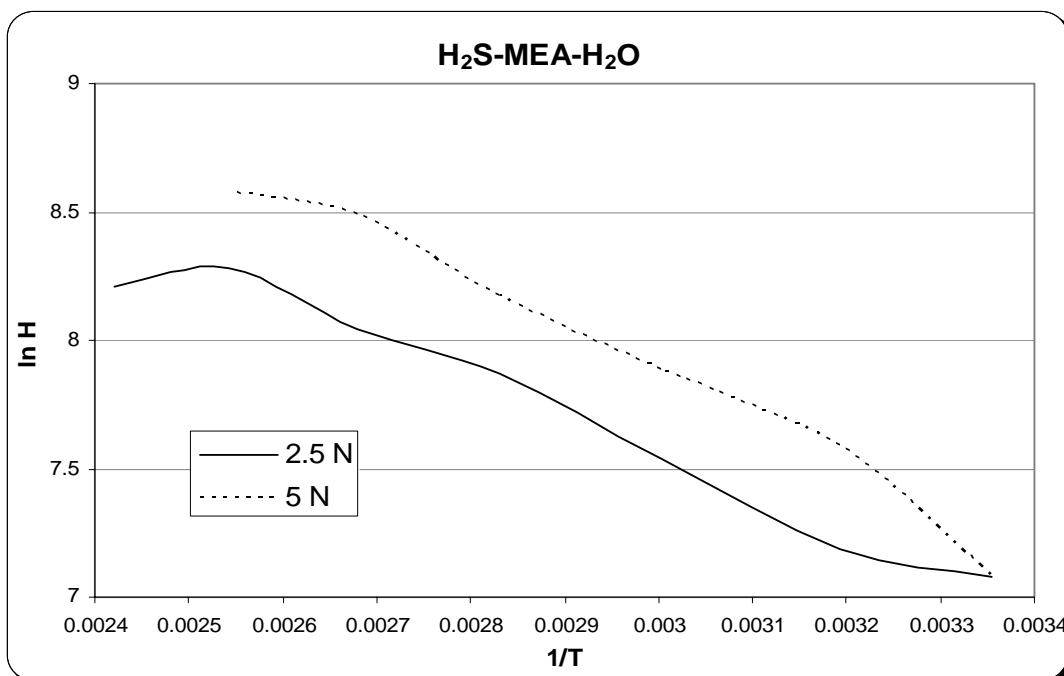


Figura 2.8. Constantes de Henry del H₂S ajustadas en función de la temperatura y concentración de la solución de MEA para el 2do. modelo.

La figura 2.6 compara la constante de Henry que mejor se ajusta a los mismos datos experimentales indicados en la figura 2.1, pero con cada uno de los dos modelos desarrollados hasta el momento. La ventaja del segundo modelo se aprecia claramente con respecto a la curva del primer modelo.

Todos los resultados del ajuste de las constantes de Henry para los gases ácidos en forma independiente están en la tabla E.2 y aparecen graficados en las figuras 2.7 y 2.8 en función de la temperatura y normalidad de la solución. Si bien para el primer modelo no se aprecia claramente la dependencia de la constante de Henry con la normalidad, en este modelo el comportamiento de las curvas indica que en efecto la constante de Henry no sólo depende, como normalmente ocurre, de la temperatura sino que también es función de la normalidad de la solución de monoetanolamina.

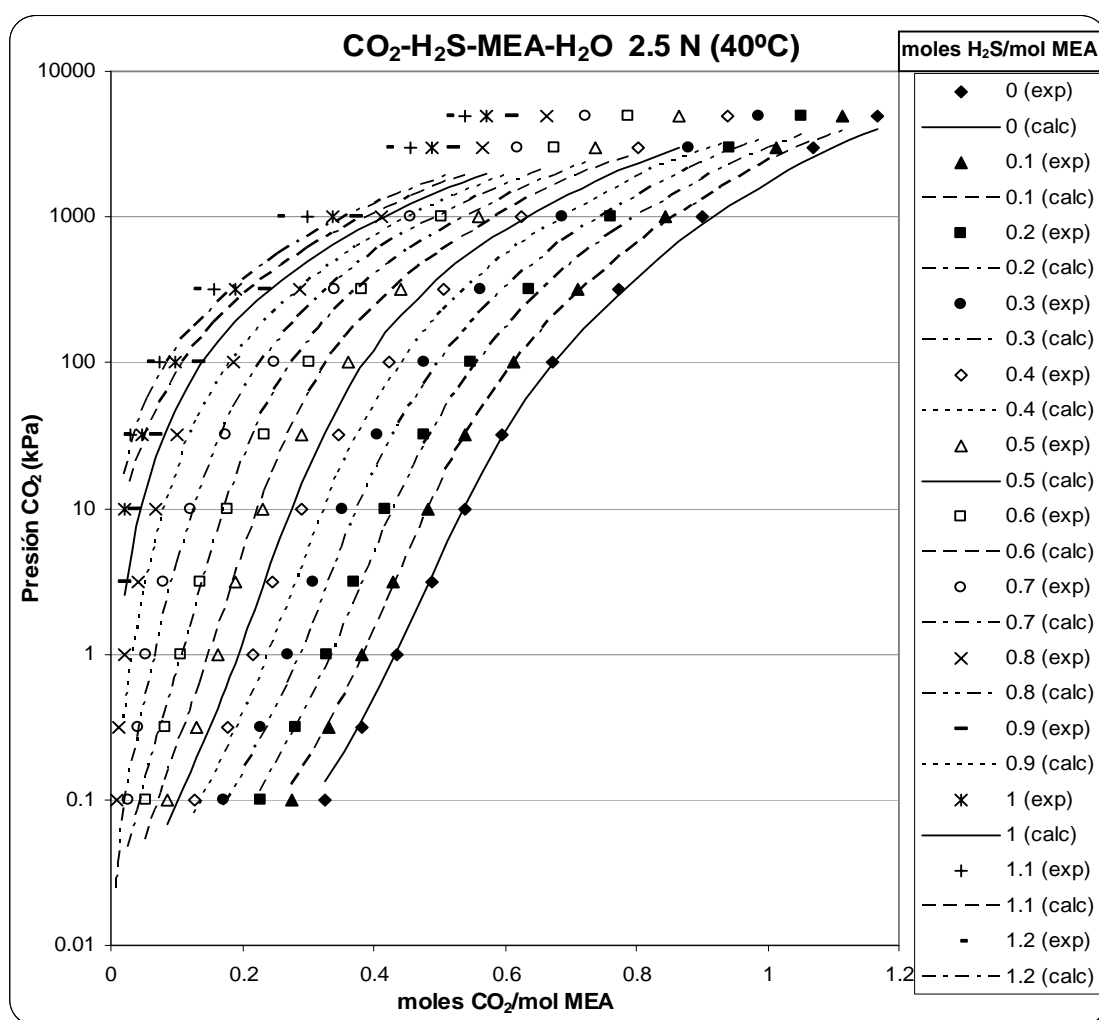


Figura 2.9. Cálculo de la presión parcial del CO₂ con el 2do. modelo a partir de diferentes cantidades de gases ácidos en una solución 2.5 N de MEA a 40°C.

Las presiones parciales del CO_2 en el sistema $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S-MEA-H}_2\text{O}$ calculadas con el segundo modelo a partir de diferentes relaciones de moles de gases ácidos, siguiendo el procedimiento indicado en la figura 1.10 para el cálculo del punto de burbuja pero con las consideraciones específicas de este modelo, se muestran en la figura 2.9 y se comparan con los valores experimentales reportados por Lee et al. [19, 21]. En el apéndice G se encuentran tabulados algunos valores de la figura 2.9.

Este modelo en comparación con el primero tiene una importante mejora sobre todo en la parte alta de las curvas, es decir para presiones parciales mayores, el error es considerablemente menor al obtenido con el primer modelo. Sin embargo los errores siguen siendo grandes cuando las concentraciones de gases ácidos también son mayores.

2.3. TERCER MODELO.

El tercer modelo es semejante al desarrollado por Deshmukh y Mather [6], el cual toma en cuenta las no idealidades de la solución en las interacciones de corto y largo alcance entre las diferentes especies presentes.

Este modelo considera ambas fases como no ideales, es decir:

- La fase líquida incluye coeficientes de actividad, calculados como se indica en el apéndice B.
- La fase vapor considera coeficientes de fugacidad que se calculan con la ecuación de Peng-Robinson como se muestra en el apéndice C.

Este tercer modelo permite que la constante de Henry se ajuste mejor a los valores experimentales que con los dos modelos anteriores, lo cual se observa en la disminución del error total que se calcula como la suma de los errores individuales entre la presión parcial calculada y la experimental a una temperatura y concentración de la amina dados a partir de la ecuación (2.1).

Por ejemplo para el caso del sistema $\text{CO}_2\text{-MEA-H}_2\text{O}$ la tabla 2.1 indica el valor de la constante de Henry que mejor se ajusta con cada uno de los tres modelos, así como el error calculado para el mismo juego de valores experimentales usados en los dos modelos anteriores para ejemplificar el ajuste de la constante de Henry y son los que se muestran en la figura 2.6. Además la figura 2.10 realiza esta misma comparación pero gráficamente.

Los resultados de las constantes de Henry ajustadas para el CO_2 y el H_2S en forma independiente se encuentran graficados en las figuras 2.11 y 2.12 respectivamente, además los valores están en la tabla E.3. El comportamiento de las curvas es muy parecido al segundo modelo existiendo clara dependencia de la constante de Henry con la temperatura y la normalidad de la solución.

Tabla 2.1. Comparación del error calculado al ajustar la constante de Henry con los tres modelos para el CO₂ en una solución 2.5 N de MEA a 40°C.

Modelo	$H \left(\frac{\text{kPa}}{\text{mol/L}} \right)$	Error
Primero	2274.5021	1.872513
Segundo	7368.1628	0.357239
Tercero	7205.3272	0.205361

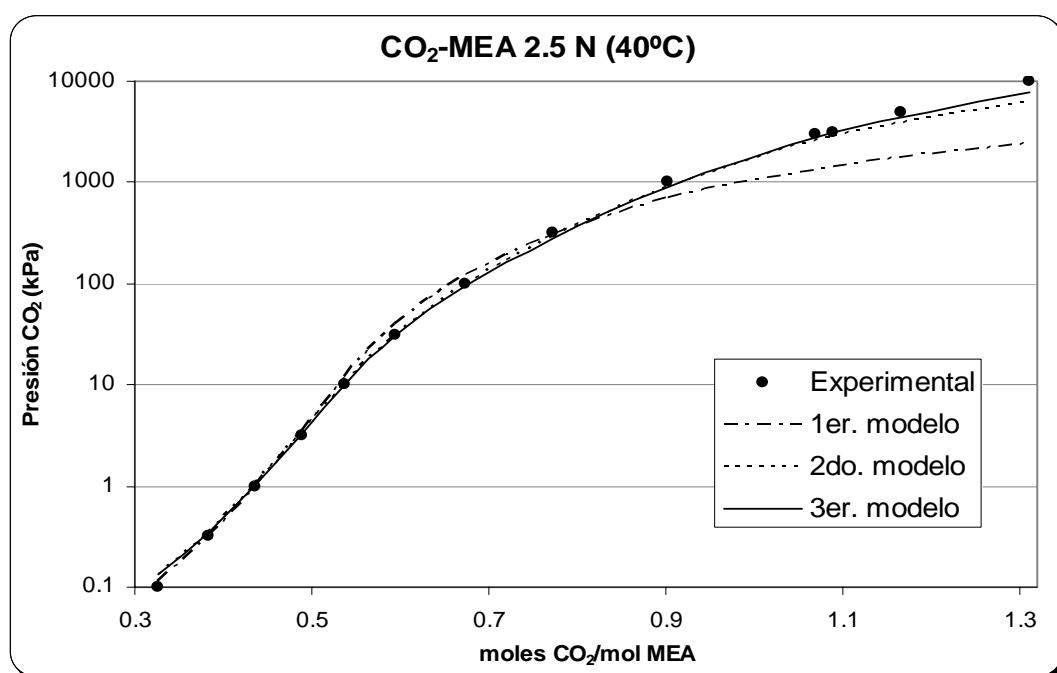


Figura 2.10. Comparación de la presión parcial experimental [19] y la calculada con los tres modelos ajustando la constante de Henry para el CO₂, en una solución 2.5 N de MEA a 40°C.

La figura 2.13 muestra la mejora en las predicciones al aplicar este tercer modelo para calcular el equilibrio de los gases ácidos en soluciones de MEA para los mismos casos que con los dos modelos anteriores cuyos resultados se muestran en las figuras 2.4 y 2.9, respectivamente. Si consideramos que las tres curvas de la figura 2.10 corresponden a la primer línea calculada de cada una de las gráficas 2.4, 2.9 y 2.13, entonces la suma de los errores individuales entre la presión parcial calculada con cada modelo y la experimental, para este juego de valores, es el error total que se encuentra en la tabla 2.1. Por lo tanto en este caso el error del segundo modelo es menor en un 81% con respecto al primer modelo, mientras que el error del tercer modelo se reduce un 43% respecto al error del segundo modelo. Algunas comparaciones de otros valores se encuentran en el apéndice G.

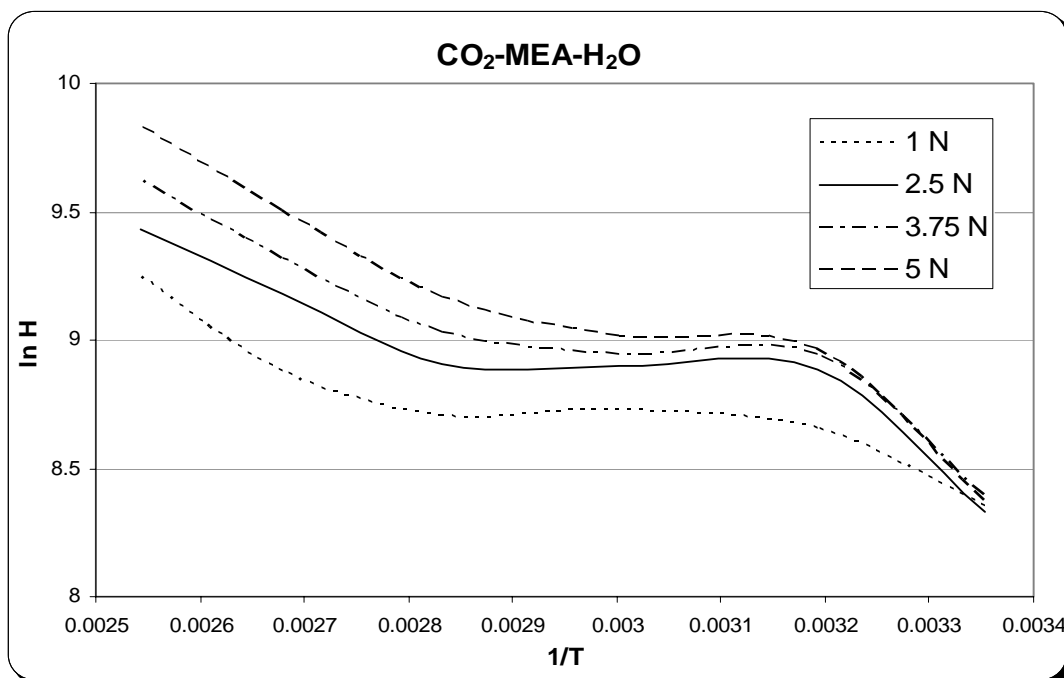


Figura 2.11. Constantes de Henry del CO₂ ajustadas en función de la temperatura y concentración de la solución de MEA para el tercer modelo.

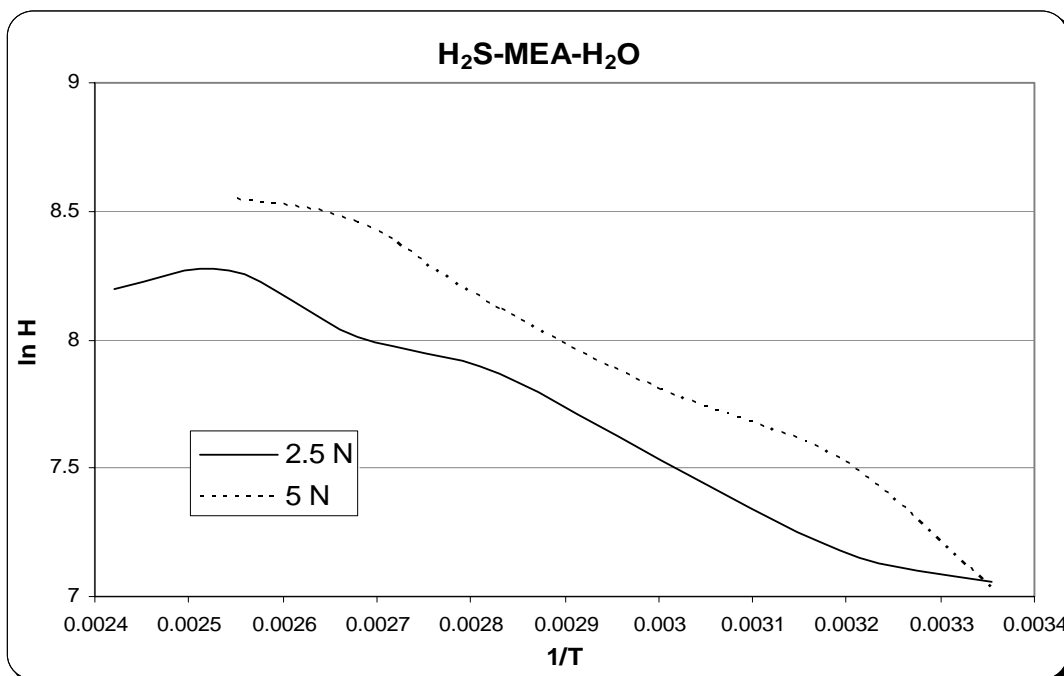


Figura 2.12. Constantes de Henry del H₂S ajustadas en función de la temperatura y concentración de la solución de MEA para el tercer modelo.

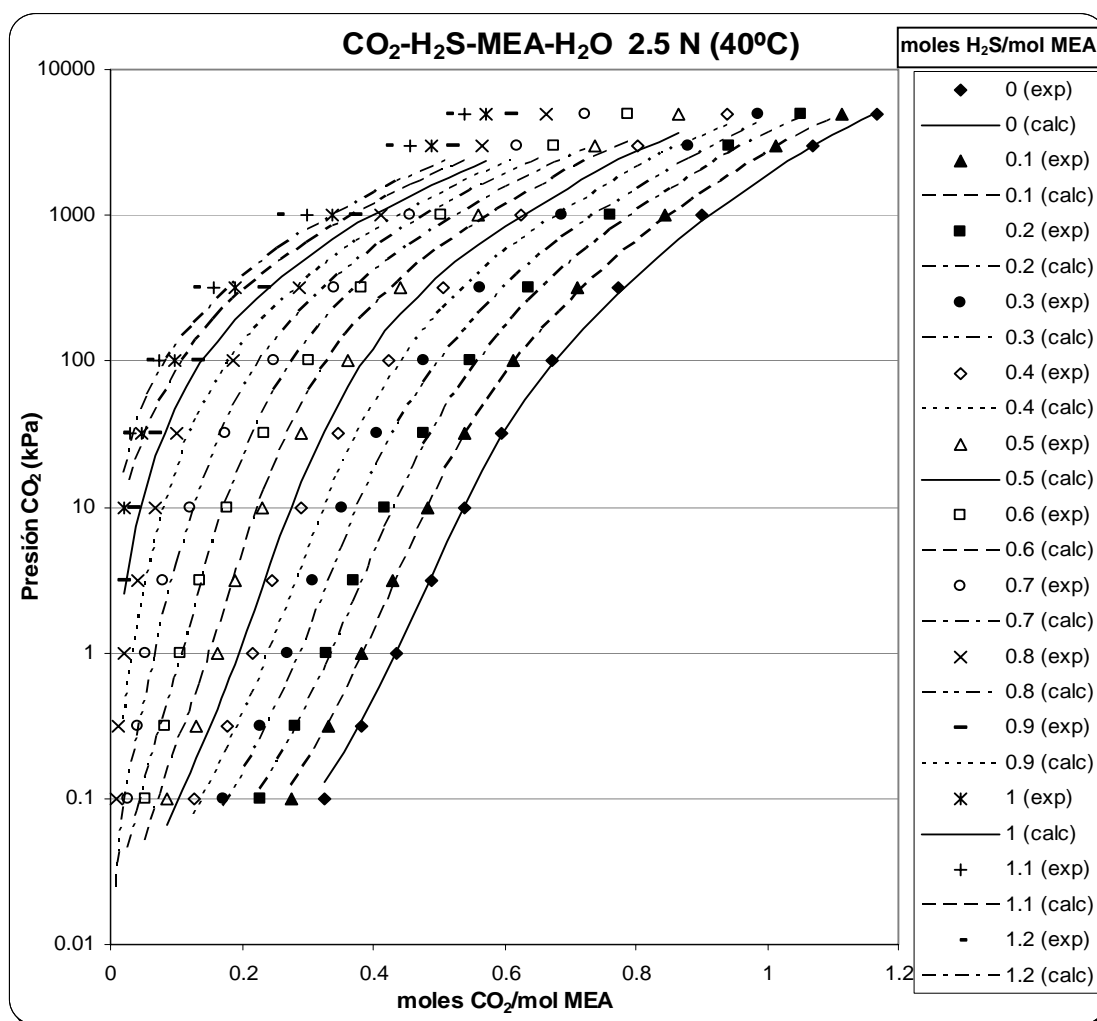


Figura 2.13. Cálculo de la presión parcial del CO₂ con el 3er. modelo a partir de diferentes cantidades de gases ácidos en una solución 2.5 N de MEA a 40°C.

Tanto el segundo modelo como el tercero calculan el equilibrio químico de la fase líquida de la misma forma lo que permite conocer las concentraciones de equilibrio de las especies químicas presentes en esta fase. Algunos valores calculados fue posible compararlos con mediciones experimentales reportadas por Jakobsen et al. [17] como los que se muestran en la figura 2.14.

En la figura 2.14, la buena predicción de la concentración de las especies iónicas cuando la relación de moles de CO₂ por mol de MEA es pequeña, indica que el juego de constantes de equilibrio seleccionadas es adecuado. Pero para relaciones de moles de CO₂ por mol de MEA mayores, los valores calculados con el modelo de coeficientes de actividad llegan a presentar desviaciones con respecto a los experimentales por lo que es necesario considerar algunos efectos adicionales.

Cuando se tiene una cantidad mayor de especies iónicas disueltas es posible que se necesiten parámetros de interacción adicionales a los que se tienen contemplados en el modelo de coeficientes de actividad utilizado en este trabajo.

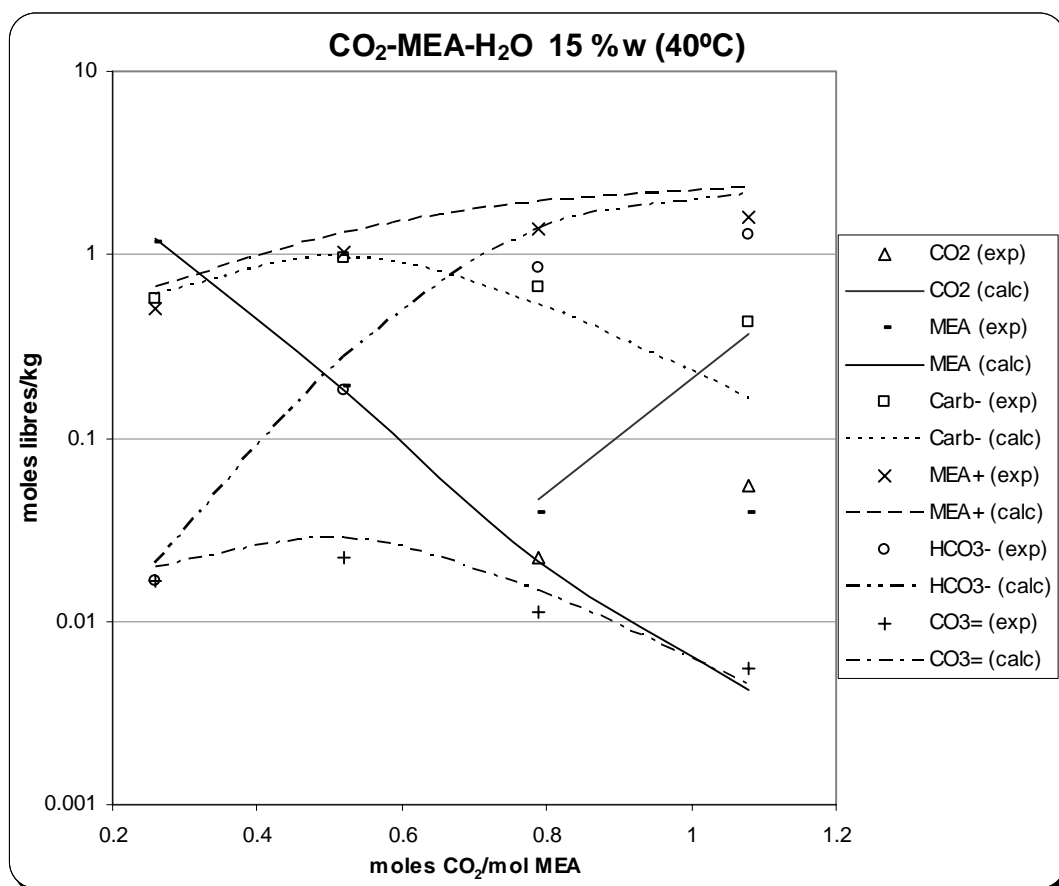


Figura 2.14. Comparación de las concentraciones de equilibrio de las especies químicas con respecto a mediciones experimentales [17].

CAPÍTULO 3

SIMULACIÓN DE LA TORRE DE ABSORCIÓN

Los gases ácidos (CO_2 y H_2S) presentes en la corriente de gas son absorbidos por soluciones líquidas de aminas, en este caso se utiliza la MEA. Este proceso se efectúa en torres de absorción con un número específico de platos o etapas de equilibrio como se puede ver en la figura 3.1.

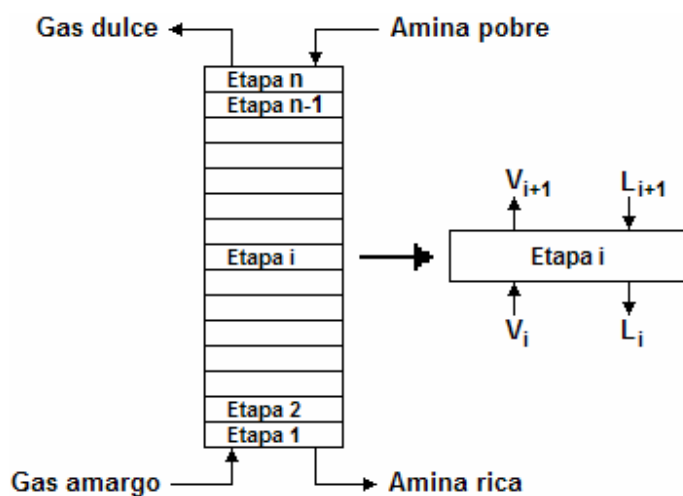


Figura 3.1. Torre de absorción por etapas de equilibrio.

La numeración de las etapas es de la parte inferior a la superior de la torre, a las corrientes de líquido y gas en la parte inferior de cada etapa les corresponde el índice de la etapa y las corrientes en la parte superior de la etapa tienen el índice de la etapa más uno.

3.1. ALGORITMO DE CÁLCULO DE LA TORRE.

El procedimiento general para el cálculo de una torre de absorción con un número dado de etapas de equilibrio se basa en que conocidas las corrientes de entrada de la torre es posible obtener las corrientes de salida. Es decir, los datos son:

- Amina pobre: temperatura, presión, composición (moles de CO_2 /mol de MEA, moles de H_2S /mol de MEA) y flujo molar de MEA. Esta corriente es L_{n+1} .
- Gas amargo: temperatura, presión, composición y flujo molar. Esta corriente es V_1 .
- Número de etapas de equilibrio (platos teóricos), n.

Por lo tanto las incógnitas serán:

- Amina rica: temperatura y composición (moles de CO_2 /mol de MEA, moles de H_2S /mol de MEA). Esta corriente es L_1 .
- Gas dulce: temperatura, composición y flujo molar. Esta corriente es V_{n+1} .

La presión de la amina pobre se toma como la presión en la parte superior de la torre y, en consecuencia, esta presión corresponde a la del gas dulce. En el mismo sentido, la presión del gas amargo se considera como la presión en la parte inferior de la torre y, por lo tanto, será también la presión de la amina rica. La diferencia de las presiones en la parte inferior y superior se divide entre el número de platos y con ello se asignan las presiones en cada una de las etapas de equilibrio.

De acuerdo con los modelos desarrollados en el capítulo 2, se considera que la amina no se evapora y por lo tanto permanece toda en el líquido y el flujo molar de amina en cada plato será el mismo que el de la alimentación a la torre.

La estrategia de solución que se adopta en este trabajo es el cálculo de equilibrio plato por plato iniciando en la parte inferior de la columna hasta la superior. Si se toma como ejemplo el plato que se muestra en la figura 3.1, la secuencia de cálculo para la etapa i es la siguiente:

1. Se conocen todas las propiedades de las corrientes de la parte inferior de la etapa, esto es V_i y L_i .
2. Se calcula la composición de la corriente gas que sale del plato, esto es V_{i+1} , considerando que está en equilibrio con el líquido L_i . Para este cálculo se utiliza el algoritmo desarrollado en el capítulo 1 para el punto de burbuja con el tercer modelo. La temperatura y presión para este cálculo son las del líquido L_i .
3. El flujo molar del gas V_{i+1} y la composición de la corriente líquida L_{i+1} se obtienen resolviendo los balances de materia por componente.
4. La temperatura de la corriente V_{i+1} es igual a la temperatura del plato i que corresponde a la de la corriente L_i .
5. Las presiones de las corrientes V_{i+1} y L_{i+1} se asignan de acuerdo con la caída de presión por etapa.
6. Por último, la temperatura del líquido L_{i+1} se obtiene resolviendo el balance de energía en la etapa.

Las ecuaciones de balance de materia y energía para la etapa i de la torre de absorción se encuentran en el apéndice E.

Para resolver la torre en su conjunto, la secuencia de cálculo es la siguiente.

1. Etapa 1. Se conoce todo de la corriente V_1 que corresponde a los datos del gas amargo. Se supone la composición y temperatura de la corriente L_1 que es la amina rica. Se aplica el algoritmo de la etapa de equilibrio descrito anteriormente y se obtienen las propiedades de las corrientes V_2 y L_2 .
2. Etapas 2 a n. Para cada una de las siguientes i etapas, tomando la secuencia de abajo hacia arriba de la torre (2, 3, ..., n), los resultados del cálculo de la etapa $i-1$ serán los datos V_i y L_i para esta etapa, y al aplicar el algoritmo de la etapa i se obtienen L_{i+1} y V_{i+1} . Al terminar el cálculo del plato n se habrán obtenido las propiedades de las corrientes V_{n+1} y L_{n+1} , que corresponden al gas dulce y a la amina pobre, respectivamente.

Los valores supuestos para la amina rica serán los correctos en el momento en que los valores calculados de L_{n+1} coincidan con los datos para la amina pobre. Como el flujo de MEA es el mismo tanto para la amina pobre como para la amina rica, sólo es necesario suponer la temperatura y las relaciones de moles tanto de CO_2 como de H_2S en la amina rica. Entonces se logrará la convergencia cuando los valores absolutos de los errores calculados con las ecuaciones (3.1), (3.2) y (3.3) sean menores a las tolerancias preestablecidas.

Error en T:

$$E^T = (T_{n+1}^L)_{\text{Calc}} - (T_{n+1}^L)_{\text{Dato}} \quad (3.1)$$

Error en la concentración de CO_2 :

$$E^{\text{CO}_2} = \left[\left(\frac{\text{moles CO}_2}{\text{mol MEA}} \right)_{n+1}^L \right]_{\text{Calc}} - \left[\left(\frac{\text{moles CO}_2}{\text{mol MEA}} \right)_{n+1}^L \right]_{\text{Dato}} \quad (3.2)$$

Error en la concentración de H_2S :

$$E^{\text{H}_2\text{S}} = \left[\left(\frac{\text{moles H}_2\text{S}}{\text{mol MEA}} \right)_{n+1}^L \right]_{\text{Calc}} - \left[\left(\frac{\text{moles H}_2\text{S}}{\text{mol MEA}} \right)_{n+1}^L \right]_{\text{Dato}} \quad (3.3)$$

Para la temperatura la tolerancia es de 0.001, para las moles de CO_2 y de H_2S se toma una tolerancia relativa de 1×10^{-4} .

Para establecer el algoritmo de convergencia se llevó a cabo un análisis de sensibilidad de estos tres parámetros. El resultado de este análisis indica que se tiene una dependencia de uno a uno respecto de las variables supuestas con las calculadas lo que permite que cada variable converja independiente de las otras dos. La interrelación entre las variables es la siguiente:

1. El error en la temperatura de la amina pobre dado por la ecuación (3.1) depende principalmente de la temperatura supuesta de la amina rica, T_1^L . Por lo tanto la convergencia de esta temperatura se establece con base exclusivamente en el error E^T .
2. El error en los moles de CO_2 /mol de amina pobre dado por la ecuación (3.2) depende sobre todo de los moles supuestos de CO_2 /mol de amina rica. Por consecuencia la convergencia de esta concentración se establece únicamente en base al error E^{CO_2} .
3. El error en los moles de H_2S /mol de amina pobre calculado con la ecuación (3.3) depende principalmente de los moles supuestos de H_2S /mol de amina rica. Por lo tanto la convergencia de esta concentración se establece exclusivamente en base al error $E^{\text{H}_2\text{S}}$.

El algoritmo desarrollado en este trabajo se basa en la convergencia simultánea de las tres variables supuestas para que las variables calculadas coincidan con los valores que se dan como dato para la amina pobre.

El método numérico empleado para la convergencia de cada una de las variables es el de Newton-Raphson con evaluación numérica de la derivada, para la evaluación de las derivadas se toman los incrementos que se indican en la tabla 3.1. Las funciones error están dadas por las ecuaciones (3.1), (3.2) y (3.3).

Tabla 3.1. Incrementos para la evaluación numérica de la derivada.

Variable	Incremento
Temperatura	0.1
CO_2	$0.01 \left(\frac{\text{moles CO}_2}{\text{mol MEA}} \right)_1^L$
H_2S	$0.01 \left(\frac{\text{moles H}_2\text{S}}{\text{mol MEA}} \right)_1^L$

3.2. RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN DE LA TORRE.

Como ejemplo se toman los datos de operación [24] de la tabla 3.2 que son típicos de una columna de absorción.

En primer lugar, las figuras 3.2 y 3.3 presentan los perfiles de concentración y temperatura para el gas y el líquido que salen de cada etapa de equilibrio.

Estas gráficas muestran que la mayor parte de CO₂ y H₂S se absorbe en las primeras etapas de equilibrio, es decir en la parte inferior de la torre, lo cual ocasiona el marcado descenso de la temperatura del gas en esta parte de la torre, así como el incremento en la del líquido que absorbe dichos gases. Posterior al plato 7 aproximadamente, los perfiles de concentración y temperatura son prácticamente constantes por lo que teóricamente para este caso sólo se necesitarían 7 etapas teóricas de equilibrio para garantizar que la amina ha absorbido todo el CO₂ y H₂S de la corriente de gas amargo que es capaz de absorber.

Tabla 3.2. Datos típicos de operación de una torre de absorción.

Gas amargo			Amina pobre		
Temperatura	32.22	°C	Temperatura	43.33	°C
Presión	6205.26	kPa	Presión	6101.84	kPa
Flujo	2490	kmol/h	Flujo de MEA	180	kmol/h
y_{CO_2}	0.0200		Moles CO ₂ /mol MEA	0.1275	
y_{H_2S}	0.0050		Moles H ₂ S/mol MEA	0.0025	
y_{H_2O}	0.0026		Normalidad	2.5	mol/L

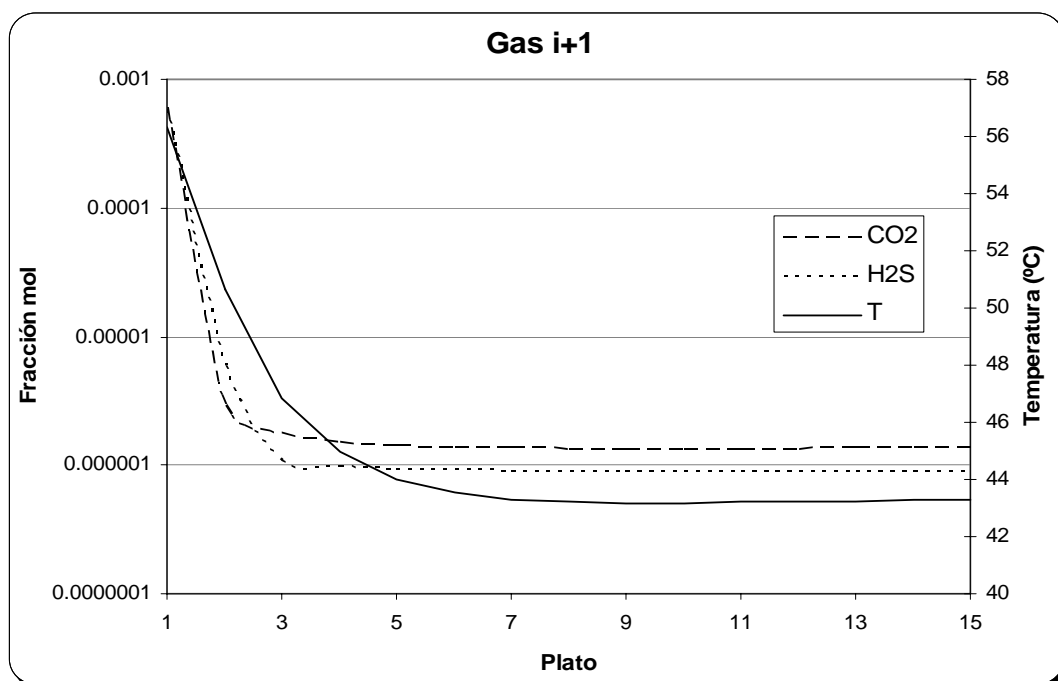


Figura 3.2. Perfiles de concentración y temperatura del gas que sale de cada plato.

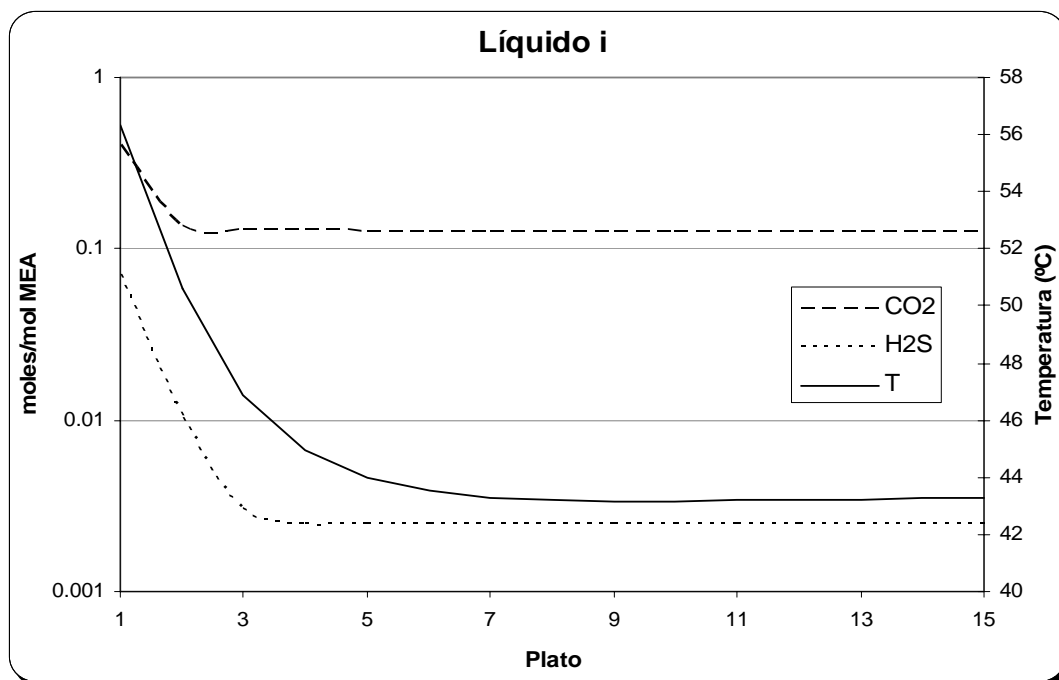


Figura 3.3. Perfiles de concentración y temperatura del líquido que sale de cada plato.

A continuación se muestran efectos importantes que se manifiestan al modificar alguna de las variables de la torre de absorción. Las condiciones de las corrientes de entrada con las cuales se realizaron estos cálculos son las mismas para todos los casos, a excepción de la variable para la cual se especifique que se analizará su efecto.

Ahora, si se modifica la concentración de la amina pobre, la concentración del gas dulce también será alterada. Este efecto se puede ver en las figuras 3.4 y 3.5, las cuales permiten determinar, en base a la concentración requerida de CO_2 y H_2S en el gas dulce, la cantidad límite de estos compuestos que puede tener la corriente de amina pobre.

Un siguiente caso de estudio es la variación del flujo de amina que se introduce en la torre de absorción. Como la torre tiene la cantidad suficiente de platos que garantizan el equilibrio entre la amina pobre y el gas dulce, el flujo de MEA no tiene efecto en la concentración del gas dulce. Su efecto principal se observa en la temperatura de la amina rica, es decir a mayor flujo de MEA, la temperatura de la amina rica desciende debido a que el calor que se absorbe del gas es el mismo pero, como se tiene una mayor cantidad de líquido, provoca un incremento de temperatura menor (figura 3.6).

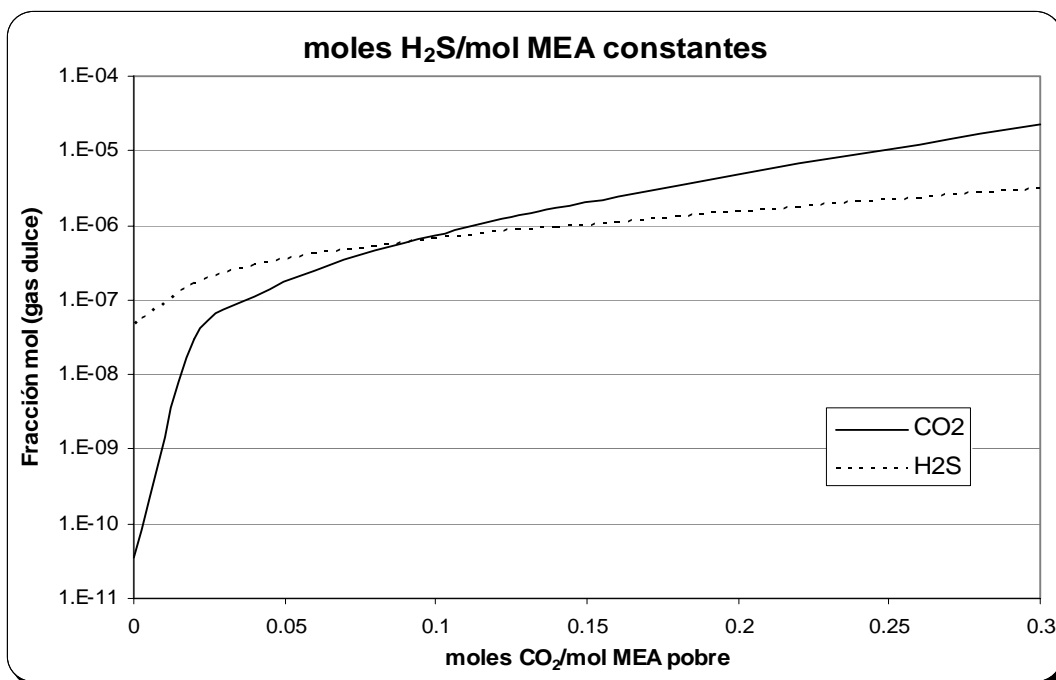


Figura 3.4. Efecto de los moles de CO₂/mol de amina pobre sobre la concentración del gas dulce.

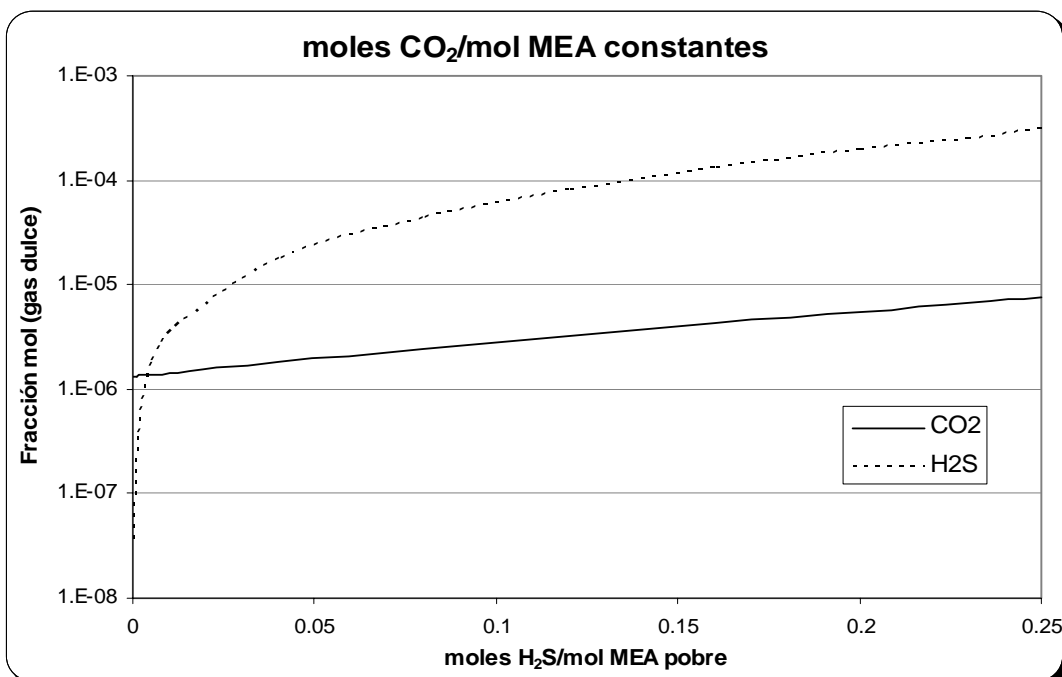


Figura 3.5. Efecto de los moles de H₂S/mol de amina pobre sobre la concentración del gas dulce.

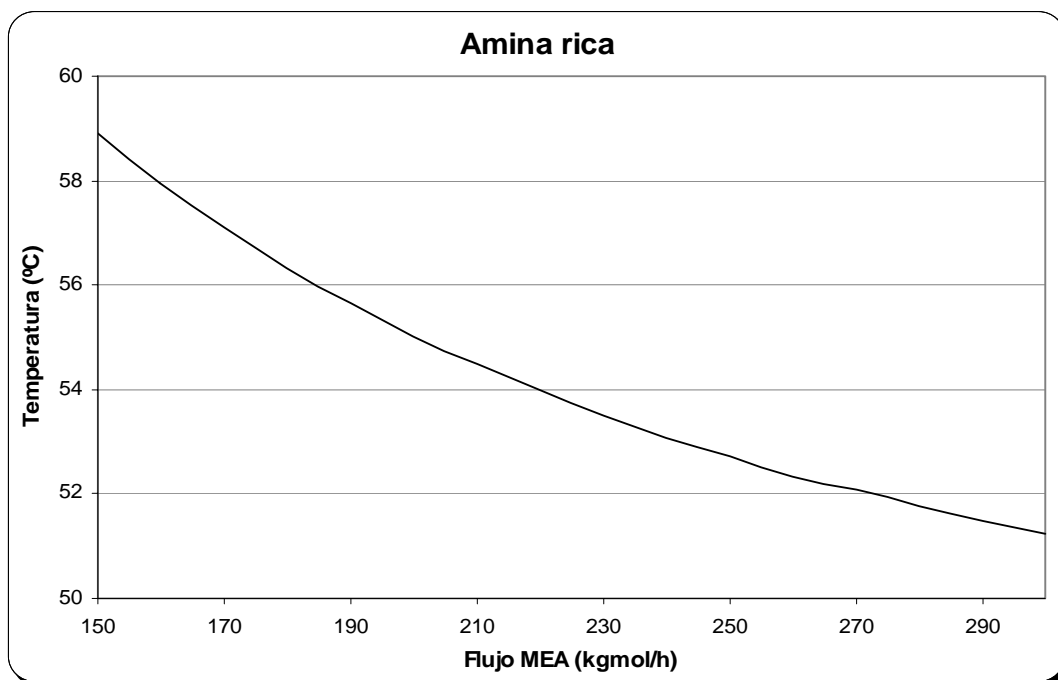


Figura 3.6. Efecto del gasto de amina pobre sobre la temperatura de la amina rica.

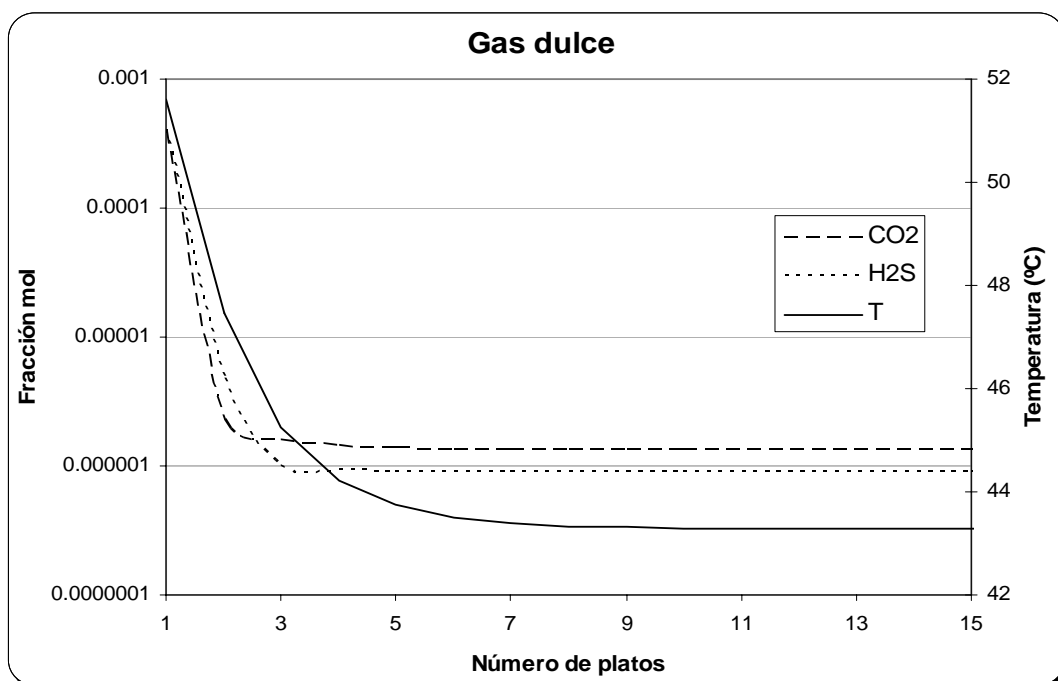


Figura 3.7. Efecto del número de platos en la concentración y temperatura del gas dulce.

Finalmente en la figura 3.7 se observa el efecto del número de platos en la concentración y temperatura del gas dulce, es decir, para cada valor de número de etapas de equilibrio se calculan las condiciones del gas de salida. Como se puede ver, independientemente de que la torre tenga más platos, llega el momento en que ya no se absorbe más CO_2 ni H_2S .

CONCLUSIONES

Se tiene un modelo para el cálculo de la solubilidad de equilibrio del CO_2 y H_2S en soluciones acuosas de MEA que representa el comportamiento del fenómeno. El potencial predictivo del modelo se determinó al comparar la solubilidad simultánea de los dos gases ácidos con los datos experimentales para diferentes condiciones del sistema $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S-MEA-H}_2\text{O}$.

Se encontró que la constante de Henry depende de la concentración de la solución acuosa de MEA.

La mejora cuantitativa entre un modelo y otro es muy variada pues para muy bajas concentraciones las predicciones del primer modelo incluso son mejores que las de los otros dos modelos. Conforme se incrementa la concentración de los gases ácidos el primer modelo es insuficiente y, aunque el segundo modelo mejora significativamente las predicciones, el tercero es aún mejor.

El cambio del primer modelo al segundo modelo implicó la incorporación en la fase líquida de los coeficientes de actividad y del segundo al tercer modelo se incluyen los coeficientes de fugacidad para la fase gas. Ambas consideraciones fueron fundamentales, aunque los coeficientes de actividad representan un porcentaje mayor en la disminución del error de los valores calculados con respecto a los experimentales. El principal efecto de los coeficientes de fugacidad se aprecia cuando se tienen valores más altos en presiones parciales de los gases ácidos.

Es importante mencionar que, si bien las predicciones obtenidas con el tercer modelo fueron buenas, aún se presentan zonas por mejorar, sobre todo cuando las concentraciones $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S}$ se incrementan. Estas desviaciones, ocasionadas por la presencia de una cantidad mayor de especies iónicas disueltas, se pueden atacar incorporando nuevas interacciones en el modelo de coeficientes de actividad. Posiblemente el efecto que falta considerar es la interacción $\text{CO}_2\text{-MEA}^+$ para mejorar las predicciones con relación a la absorción del CO_2 . Respecto a la absorción del H_2S es evidente que es necesario incorporar algún término que mejore las predicciones sobre todo cuando se tienen cantidades apreciables de CO_2 . En este caso se puede explorar la incorporación de un parámetro que represente la interacción $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S}$.

Respecto a la simulación de la torre de absorción, el efecto principal que se debe cuidar y poner especial atención es en la concentración de la amina pobre para asegurar que se cumpla con los niveles requeridos de gases ácidos presentes en el gas dulce que sale de la torre. La cantidad de CO_2 y H_2S con que se introduce la MEA en la torre no solo afecta sino que limita la absorción de estos gases ácidos que se encuentran en la corriente del vapor. Además la temperatura de la amina pobre también es importante ya que el flujo de MEA se está recirculando y elevaciones en su temperatura pueden ocasionar problemas en la operación de la torre por la formación de espuma.

APÉNDICES

APÉNDICE A. Constantes de equilibrio de las reacciones en el líquido.

Las constantes de equilibrio químico están relacionadas con las actividades de cada una de las especies:

$$K = \prod_{i=1}^{nc} a_i^{v_i} \quad (\text{A.1})$$

Donde v_i son los coeficientes estequiométricos para cada especie química i . El producto de actividades se efectúa sobre todas las especies presentes en la reacción. El coeficiente estequiométrico es positivo para las especies que son productos y negativo para aquellas que son reactivos. Por ejemplo, para la reacción (1.1) la ecuación correspondiente es:

$$K_w = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_w} \quad (\text{A.2})$$

Las constantes de equilibrio están relacionadas al cambio de la energía libre de Gibbs debido a la reacción, como se muestra en la ecuación:

$$K = e^{\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)} \quad (\text{A.3})$$

El cambio de energía libre de Gibbs estándar usando los potenciales químicos es:

$$\Delta G^\circ = \sum \mu_i^\circ v_i \quad (\text{A.4})$$

La constante de equilibrio definida por estas ecuaciones es función de la temperatura. Para su cálculo se ha recurrido a trabajos de varios autores como se ilustra en la sección 1.1.1.

Para todas las especies del líquido de la figura 1.2, excepto el agua, el estado estándar es una solución diluida 1 molal y eléctricamente neutra; si se toma el potencial químico del ion H^+ como la referencia para las especies iónicas, se tiene:

$$\mu_{\text{H}^+}^\circ = 0 \quad (\text{A.5})$$

Por otro lado, es posible calcular la fugacidad de cada una de las especies en la fase líquida como:

$$\hat{f}_i^L = f_i^\circ m_i \gamma_i \quad (\text{A.6})$$

Donde \hat{f}_i^L es la fugacidad en el líquido de la especie química i , f_i° es la fugacidad de la especie i en el estado estándar, m_i es la molalidad de la especie i y γ_i su coeficiente de actividad. Si la actividad se define como la relación de la fugacidad del componente i con su fugacidad del estado estándar:

$$\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} = a_i \quad (\text{A.7})$$

La actividad se puede expresar como:

$$a_i = m_i \gamma_i \quad (\text{A.8})$$

Esta cantidad es la que se sustituye en la ecuación de equilibrio químico (A.1).

Para el agua, el estado estándar es el agua pura y la fugacidad se define por:

$$\hat{f}_W = f_W^\circ x_W \gamma_W \quad (\text{A.9})$$

Así, la actividad del agua es:

$$a_W = x_W \gamma_W \quad (\text{A.10})$$

APÉNDICE B. Coeficientes de actividad.

Los coeficientes de actividad describen las interacciones físicas entre las especies disueltas en la fase líquida. En este caso se usó la expresión extendida de Debye-Hückel dada por Guggenheim [6, 18]:

$$\ln \gamma_i = -\frac{A Z_i I^{0.5}}{1 + b_i I^{0.5}} + 2 \sum \beta_{ij} m_j \quad (\text{B.1})$$

El primer término expresa la ley de Debye-Hückel y representa las fuerzas electrostáticas. El segundo término toma en cuenta las fuerzas Van der Waals de corto alcance. Z_i y m_j son respectivamente las cargas eléctricas y concentraciones de las especies correspondientes, b_i puede considerarse una constante, en este caso igual a la unidad. La cantidad A está relacionada con la constante dieléctrica del solvente, su expresión se obtuvo correlacionando valores de A para el agua a diferente temperatura en un intervalo de 0 a 100°C [23]:

$$A = 9.03 \times 10^{-6} T^2 + 1.47714 \times 10^{-3} T + 1.13348571 \quad (\text{B.2})$$

Donde $T = [^{\circ}\text{C}]$.

La fuerza iónica de la solución I se calcula con:

$$I = 0.5 \sum Z_j^2 m_j \quad (\text{B.3})$$

El principal problema al aplicar esta expresión a soluciones de alcanolaminas es la estimación de los parámetros de interacción β_{ij} , en este trabajo se usaron los valores propuestos por Deshmukh y Mather [6] los cuales sólo consideran las interacciones entre las especies presentes en concentraciones significativas, estos valores son los que se encuentran en la tabla B.1.

Tabla B.1. Parámetros de interacción específicos para MEA.

	β (kg/mol)
$\text{RNH}_2 - \text{HS}^-$	- 0.0375
$\text{RNH}_2^+ - \text{HS}^-$	0.0050
$\text{RNH}_2 - \text{HCO}_3^-$	- 0.0245
$\text{RNH}_2^+ - \text{HCO}_3^-$	- 0.0375
$\text{RNH}_2 - \text{RNHCOO}^-$	- 0.0630
$\text{RNH}_2^+ - \text{RNHCOO}^-$	0.0060

En general para el cálculo de los coeficientes de actividad de los componentes del líquido sólo se necesita:

- Temperatura del líquido (T).
- Molalidad de los componentes (m_i).

APÉNDICE C. Cálculo de propiedades para la fase gaseosa.

Para calcular la entalpía molar H y los coeficientes de fugacidad ϕ_i en la fase gaseosa se utiliza la ecuación de estado de Peng-Robinson [7]:

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

Donde v es el volumen molar del gas, a y b son cantidades que dependen de la regla de mezclado. Si se definen las cantidades adimensionales siguientes:

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (C.2)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (C.3)$$

$$z = \frac{Pv}{RT} \quad (C.4)$$

Las propiedades se calculan con las expresiones siguientes:

$$\ln \phi_i = -\ln(z-B) + (z-1)\frac{B_i}{B} + \frac{A}{B} \left(\frac{B_i}{B} - \frac{\bar{A}_i}{A} \right) L \quad (C.5)$$

$$H = h + RT(z-1-L) \quad (C.6)$$

Donde H y h son la entalpía molar del gas real e ideal, respectivamente. La entalpía del gas ideal se calcula a partir de los componentes puros:

$$h = \sum_{i=1}^{nc} y_i \left[h_i^{ref} + \int_{T_{ref}}^T C_{p_i} dT \right] \quad (C.7)$$

La temperatura de referencia es 298.2 K, la entalpía de referencia es cero, i representa cada componente, z es el factor de compresibilidad y L es una constante que se calcula con la expresión siguiente:

$$L = \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left[\frac{z + B(1+\sqrt{2})}{z + B(1-\sqrt{2})} \right] \quad (C.8)$$

Para las cantidades adimensionales que corresponden a la mezcla se usó la regla de mezclado de Van der Waals:

$$A = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} y_i y_j A_{ij} \quad (C.9)$$

$$\bar{A}_i = 2 \sum_{j=1}^{nc} y_j A_{ij} \quad (C.10)$$

$$B = \sum_{i=1}^{nc} y_i B_i \quad (C.11)$$

Donde: $A_{ij} = \sqrt{A_i A_j} (1 - k_{ij}) \quad (C.12)$

Las cantidades adimensionales para los componentes puros se obtienen con:

$$A_i = \Omega_a \left(\frac{P}{P_{C_i}} \right) \left(\frac{T_{C_i}}{T} \right)^2 \alpha_i \quad (C.13)$$

$$B_i = \Omega_b \left(\frac{P}{P_{C_i}} \right) \left(\frac{T_{C_i}}{T} \right) \quad (C.14)$$

La constante α para cada componente se calcula empleando la correlación Gasem et al. [8] de la siguiente manera:

$$\alpha_i = \left[\left(r_1 + r_2 \left(\frac{T}{T_{C_i}} \right) \right) * \left(1 - \left(\frac{T}{T_{C_i}} \right) * (r_3 + r_4 \omega_i + r_5 \omega_i^2) \right) \right] \quad (C.15)$$

Tabla C.1. Constantes de la correlación Gasem.

Constantes	PR – Gasem
r_1	2
r_2	0.8360
r_3	0.1340
r_4	0.5080
r_5	0.0467
Ω_a	0.457235530
Ω_b	0.077796074

Finalmente para obtener z es necesario resolver la ecuación cúbica de Peng-Robinson (C.1) expresada como:

$$z^3 - (1-B)z^2 + (A - 2B - 3B^2)z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (\text{C.16})$$

La solución analítica de esta ecuación para una mezcla en fase gaseosa sigue el procedimiento:

Agrupando constantes:

$$\alpha = 1 - B \quad (\text{C.17})$$

$$\beta = A - 2B - 3B^2 \quad (\text{C.18})$$

$$\gamma = AB - B^2 - B^3 \quad (\text{C.19})$$

$$C = 3\beta - \alpha^2 \quad (\text{C.20})$$

$$D = -\alpha^3 + 4.5\alpha\beta - 13.5\gamma \quad (\text{C.21})$$

$$Q = C^3 + D^2 \quad (\text{C.22})$$

Para calcular las raíces de la ecuación (C.16) se tienen dos casos:

- Si $Q \leq 0$

$$\theta = \cos^{-1} \left[\frac{-D}{\sqrt{-C^3}} \right] \quad (\text{C.23})$$

$$z = \frac{1}{3} \left[\alpha + 2\sqrt{-C} \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) \right] \quad (\text{C.24})$$

- Si $Q > 0$

$$z = \frac{1}{3} \left[\alpha + (-D + \sqrt{Q})^{1/3} + (-D - \sqrt{Q})^{1/3} \right] \quad (\text{C.25})$$

En resumen, la información necesaria para el cálculo de la entalpía y de los coeficientes de fugacidad para los componentes del gas es:

- Datos de la corriente para la cual se calculan las propiedades:
 - a) Temperatura.
 - b) Presión.
 - c) Composición (y_i).

- Propiedades para cada componente [9]:

a) Temperatura crítica (T_{c_i}).

b) Presión crítica (P_{c_i}).

c) Factor acéntrico (ω_i).

d) Capacidad calorífica $\left(\frac{C_{p_i}}{R} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 + e_i T^4 \right)$.

Tabla C.2. Propiedades de los componentes del gas.

Componente	Tc	Pc	ω	a	b x 10 ³	c x 10 ⁵	d x 10 ⁸	e x 10 ¹¹
H ₂ S	373.560	90.0450	0.10000	4.266	-3.438	1.319	-1.331	0.488
CO ₂	304.210	73.8243	0.22500	3.259	1.356	1.502	-2.374	1.056
H ₂ O	647.286	220.8975	0.34380	4.395	-4.186	1.405	-1.564	0.632
CH ₄	190.555	45.9500	0.01045	4.568	-8.975	3.631	-3.407	1.091
C ₂ H ₆	305.430	48.7976	0.09781	4.178	-4.427	5.66	-6.651	2.487
C ₃ H ₈	369.820	42.4953	0.15416	3.847	5.131	6.011	-7.893	3.079
iC ₄ H ₁₀	407.700	36.8000	0.18300	3.351	17.883	5.477	-8.099	3.243
nC ₄ H ₁₀	425.160	37.9661	0.20096	5.547	5.536	8.057	-10.571	4.134

- Parámetros de interacción binarios para cada pareja i-j (k_{ij}) [10]:

Tabla C.3. Parámetros de interacción binarios.

i-j	H ₂ S	CO ₂	H ₂ O	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀
H ₂ S	0	0.0974	0.0400	0.0000	0.0833	0.0878	0.0474	0.0000
CO ₂	0.0974	0	0.1200	0.0919	0.1322	0.1241	0.1200	0.1333
H ₂ O	0.0400	0.1200	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
CH ₄	0.0000	0.0919	0.0000	0	-0.0026	0.0140	0.0256	0.0133
C ₂ H ₆	0.0833	0.1322	0.0000	-0.0026	0	0.0011	-0.0067	0.0096
C ₃ H ₈	0.0878	0.1241	0.0000	0.0140	0.0011	0	-0.0078	0.0033
iC ₄ H ₁₀	0.0474	0.1200	0.0000	0.0256	-0.0067	-0.0078	0	-0.0004
nC ₄ H ₁₀	0.0000	0.1333	0.0000	0.0133	0.0096	0.0033	-0.0004	0

APÉNDICE D. Equilibrio químico en la fase líquida.

Para el cálculo de equilibrio en la fase líquida se resuelven simultáneamente las ecuaciones de:

- Constantes de equilibrio, ecuaciones (1.8) - (1.14).
- Electroneutralidad, ecuación (1.18).
- Balances de masa, ecuaciones (1.19) - (1.21).

El algoritmo general de cálculo es el mismo tanto para la solución del problema de equilibrio de punto de burbuja como para el problema de equilibrio de punto de rocío, siendo la concentración del ion H^+ la variable de convergencia.

Es importante destacar que este cálculo de equilibrio en la fase líquida es un ciclo interno que depende del cálculo de los coeficientes de actividad o ciclo externo, por lo que para llevarse a cabo necesita un juego de valores ya establecidos de los coeficientes de actividad.

Los datos necesarios son:

- Constantes de equilibrio (K_W , K_{1C} , K_{1Y} , K_i , K_A , K_{2C} y K_{2Y}).
- Coeficientes de actividad (γ_{MEA} , γ_{MEA^+} , γ_{MEACOO^-} , γ_{H_2S} , γ_{CO_2} , γ_{H^+} , γ_{OH^-} , γ_{HS^-} , $\gamma_{S^{=}}$, $\gamma_{HCO_3^-}$ y $\gamma_{CO_3^{=}}$).
- Concentración estequiométrica de la amina (m_A).
- Para el cálculo del punto de burbuja: Relaciones de moles de gas ácido disuelto en el líquido respecto a los de amina (α_{CO_2} y α_{H_2S}).
- Para el cálculo del punto de rocío: Concentración en el líquido de las especies volátiles (m_{H_2S} y m_{CO_2}).

Las incógnitas para cada caso son las siguientes:

Para el cálculo del punto de burbuja:

- Concentración de todas las especies en el líquido, excepto agua: m_{MEA} , m_{MEA^+} , m_{MEACOO^-} , m_{H_2S} , m_{CO_2} , m_{H^+} , m_{OH^-} , m_{HS^-} , $m_{S^{=}}$, $m_{HCO_3^-}$ y $m_{CO_3^{=}}$.

Para el cálculo del punto de rocío:

- Concentraciones en el líquido: m_{MEA} , m_{MEA^+} , m_{MEACOO^-} , m_{H^+} , m_{OH^-} , m_{HS^-} , $m_{S^{=}}$, $m_{HCO_3^-}$ y $m_{CO_3^{=}}$.
- Relaciones de moles de gas ácido respecto a los de amina (α_{CO_2} y α_{H_2S}).

El algoritmo de cálculo es como sigue:

1. Suponer la concentración del ion H^+ . Se recomienda comenzar con 1×10^{-14} .
2. Resolver simultáneamente las 7 ecuaciones de las constantes de equilibrio y las 3 de balance de masa para obtener las incógnitas deseadas.
3. Calcular el error como la suma de la concentración de los iones positivos y los negativos a través de la ecuación de electroneutralidad.
4. Comparar el error calculado hasta que su valor absoluto sea menor que una tolerancia, se recomienda 1×10^{-6} , de lo contrario se tienen dos casos posibles:
 - a) Si el error es positivo, incrementar la concentración del H^+ y regresar al paso 2.
 - b) Si el error es negativo, interpolar entre los dos últimos cálculos para encontrar una nueva concentración del H^+ y regresar al paso 2.

La siguiente figura muestra el comportamiento típico de la función error para la convergencia de las concentraciones de las especies en equilibrio químico. El método numérico empleado es el de la regla falsa debido a que la curva presenta puntos de inflexión que, en caso de usar el método de la secante podrían alejar de la solución, en cambio el método de la regla falsa acota la solución a partir de dos puntos conocidos aproximando la curva a una línea recta.

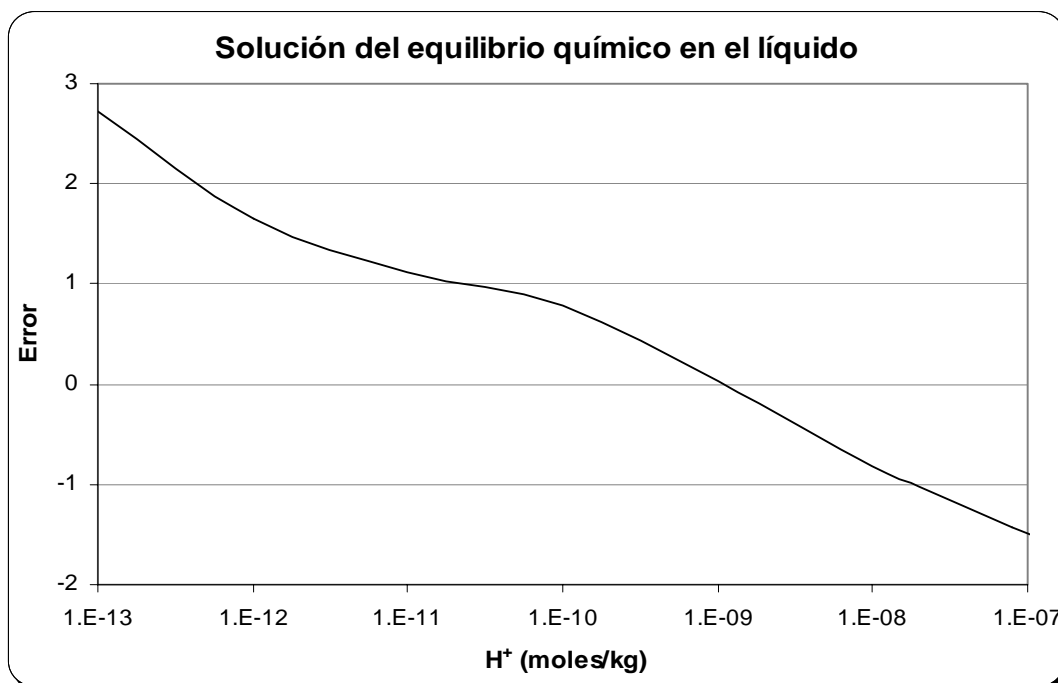


Figura D.1. Función error para la solución del equilibrio químico.

APÉNDICE E. Resultados del ajuste de las constantes de Henry.

Cada constante de Henry se ajustó para cada juego de datos experimentales [19, 20, 21, 22] a una temperatura y normalidad de la solución dados. Los valores que se reportan para cada modelo en las tablas E.1, E.2 y E.3, son los que su error calculado con la ecuación (2.1) fue mínimo en cada juego de valores experimentales. La constante de Henry, H está dada en unidades de kPa/(mol/L).

Tabla E.1. Constantes de Henry ajustadas con el primer modelo para los sistemas CO₂-MEA-H₂O y H₂S-MEA-H₂O.

T (°C)	CO ₂ -MEA-H ₂ O								H ₂ S-MEA-H ₂ O			
	1 N		2.5 N		3.75 N		5 N		2.5 N		5 N	
	H	Error	H	Error	H	Error	H	Error	H	Error	H	Error
25	1935.2	1.15	1217.1	1.64	1225.6	1.37	1052.2	1.59	397.1	1.90	325.6	2.30
40	2605.2	0.98	2274.5	1.87	2108.9	1.06	1937.1	1.93	447.2	3.04	556.6	3.19
60	2645.4	1.49	2286.5	1.47	2195.5	1.16	2232.2	1.21	624.4	1.45	810.5	1.42
80	2641.9	2.03	2320.8	1.81	2309.6	1.61	2366.8	2.07	831.5	1.11	1022.9	0.92
100	3502.7	1.52	3264.0	1.87	3205.6	0.93	3256.3	2.78	1066.3	1.93	1367.7	0.88
120	4569.5	0.97	4159.9	0.99	4421.7	0.80	4780.7	0.74	1253.5	1.27	1376.4	0.57
140									1348.6	0.27		

Tabla E.2. Constantes de Henry ajustadas con el segundo modelo para los sistemas CO₂-MEA-H₂O y H₂S-MEA-H₂O.

T (°C)	CO ₂ -MEA-H ₂ O								H ₂ S-MEA-H ₂ O			
	1 N		2.5 N		3.75 N		5 N		2.5 N		5 N	
	H	Error	H	Error	H	Error	H	Error	H	Error	H	Error
25	4426.1	0.26	4179.7	0.59	4493.7	1.04	4364.3	1.33	1185.8	0.17	1201.6	0.63
40	6006.5	0.18	7368.2	0.36	7788.8	0.37	7876.7	1.58	1326.7	0.76	1994.6	1.29
60	6313.9	0.72	7355.7	0.98	7769.2	0.78	8291.1	1.29	1881.3	0.47	2682.8	0.46
80	6124.7	1.54	7416.4	1.33	8412.3	1.07	9605.0	1.56	2621.2	0.40	3559.8	0.19
100	7386.2	1.41	9821.5	0.99	11350.8	0.42	13532.8	1.60	3103.5	1.00	4883.1	0.37
120	10662.9	0.19	12730.2	0.40	15557.1	0.29	19069.6	0.24	3935.9	0.26	5326.2	0.03
140									1348.6	0.27		

Tabla E.3. Constantes de Henry ajustadas con el tercer modelo para los sistemas CO₂-MEA-H₂O y H₂S-MEA-H₂O.

T (°C)	CO ₂ -MEA-H ₂ O								H ₂ S-MEA-H ₂ O			
	1 N		2.5 N		3.75 N		5 N		2.5 N		5 N	
	H	Error	H	Error	H	Error	H	Error	H	Error	H	Error
25	4260.8	0.22	4143.2	0.43	4471.7	0.87	4356.7	1.16	1165.4	0.14	1141.1	0.76
40	5790.2	0.16	7205.3	0.21	7691.9	0.27	7854.9	1.40	1315.8	0.63	1888.1	1.65
60	6208.3	0.61	7326.6	0.85	7719.0	0.66	8289.2	1.19	1867.6	0.43	2463.2	0.80
80	6078.6	1.40	7399.8	1.20	8375.6	0.95	9602.5	1.48	2602.0	0.37	3381.8	0.33
100	7232.8	1.33	9715.1	0.83	11184.7	0.35	13480.2	1.48	3009.4	1.08	4729.4	0.52
120	10514.8	0.13	12518.0	0.35	15292.6	0.26	18812.1	0.22	3906.7	0.23	5201.2	0.04
140									3637.9	0.30		

APÉNDICE F. Balances de materia y energía.

En la figura F.1 se muestra la etapa de equilibrio i de la torre de absorción en la cual se efectúan los balances de materia y energía.

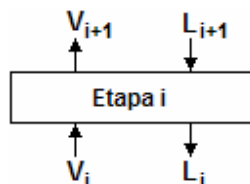


Figura F.1. Etapa de equilibrio i de la torre de absorción.

Las ecuaciones de balance de masa por componente tanto para la fase líquida como para la fase vapor se muestran a continuación.

Balance de CO_2 en la fase gas:

$$(y_{\text{CO}_2})_i^V (\text{flujo})_i^V = (y_{\text{CO}_2})_{i+1}^V (\text{flujo})_i^V + (\text{flujo})_{\text{abs}}^{\text{CO}_2} \quad (\text{F.1})$$

Balance de H_2S en la fase gas:

$$(y_{\text{H}_2\text{S}})_i^V (\text{flujo})_i^V = (y_{\text{H}_2\text{S}})_{i+1}^V (\text{flujo})_i^V + (\text{flujo})_{\text{abs}}^{\text{H}_2\text{S}} \quad (\text{F.2})$$

Balance para el componente j del gas, excepto CO_2 y H_2S :

$$(y_j)_i^V (\text{flujo})_i^V = (y_j)_{i+1}^V (\text{flujo})_{i+1}^V \quad (\text{F.3})$$

Balance de CO_2 en la fase líquida:

$$\left(\frac{\text{moles CO}_2}{\text{mol MEA}} \right)_i^L (\text{flujo MEA})^L = \left(\frac{\text{moles CO}_2}{\text{mol MEA}} \right)_{i+1}^L (\text{flujo MEA})^L + (\text{flujo})_{\text{abs}}^{\text{CO}_2} \quad (\text{F.4})$$

Balance de H_2S en la fase líquida:

$$\left(\frac{\text{moles H}_2\text{S}}{\text{mol MEA}} \right)_i^L (\text{flujo MEA})^L = \left(\frac{\text{moles H}_2\text{S}}{\text{mol MEA}} \right)_{i+1}^L (\text{flujo MEA})^L + (\text{flujo})_{\text{abs}}^{\text{H}_2\text{S}} \quad (\text{F.5})$$

El subíndice i corresponde a la etapa de equilibrio, el superíndice L o V se refiere a la fase líquida o vapor, respectivamente.

$(\text{CO}_2)_{\text{abs}}$ y $(\text{H}_2\text{S})_{\text{abs}}$ son las cantidades de CO_2 y H_2S absorbidas por la amina, y_j representa la fracción mol del componente j que son los hidrocarburos presentes en la corriente de gas.

Las ecuaciones de balance de energía se basan en lo siguiente:

$$H_i^L + H_{i+1}^V = H_{i+1}^L + H_i^V \quad (\text{F.6})$$

El diagrama de bloques de la figura F.2 explica a detalle los cambios importantes en cuanto a las condiciones del sistema que involucran la absorción o liberación de energía ocasionando los respectivos cambios de entalpía.

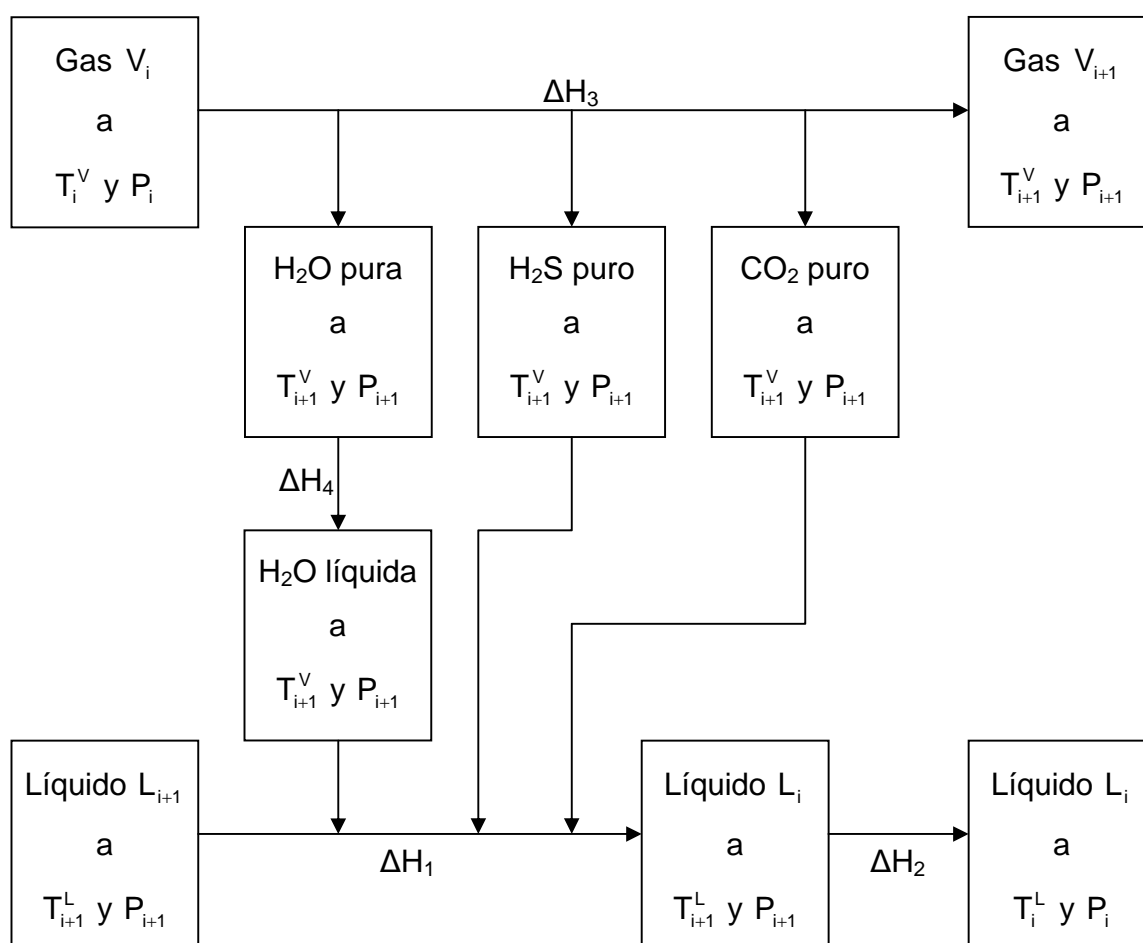


Figura F.2. Diagrama para el cálculo de cambios de entalpía.

Los cambios de entalpía en cada uno de los pasos de la figura F.2 se calculan con las expresiones siguientes:

$$\Delta H_1 = (\text{CO}_2)_{\text{abs}} (\Delta H)_{\text{abs}}^{\text{CO}_2} + (\text{H}_2\text{S})_{\text{abs}} (\Delta H)_{\text{abs}}^{\text{H}_2\text{S}} \quad (\text{F.7})$$

$$\Delta H_2 = (\text{flujo MEA})^L (\text{Cp MEA})^L (T_i^L - T_{i+1}^L) \quad (\text{F.8})$$

$$\Delta H_3 = H_{i+1}^V (\text{flujo})_{i+1}^V + H_{\text{puro}}^{\text{CO}_2} (\text{flujo})_{\text{abs}}^{\text{CO}_2} + H_{\text{puro}}^{\text{H}_2\text{S}} (\text{flujo})_{\text{abs}}^{\text{H}_2\text{S}} - H_i^V (\text{flujo})_{i+1}^V - H_{\text{pura}}^{\text{H}_2\text{O}} (\text{flujo})_{\text{evap}}^{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{F.9})$$

$$\Delta H_4 = (\text{flujo})_{\text{evap}}^{\text{H}_2\text{O}} \lambda \quad (\text{F.10})$$

Donde λ es el calor latente de evaporación del agua y H es la entalpía molar del gas calculada con la ecuación de estado de Peng-Robinson como se indica en el apéndice C.

APÉNDICE G. Resultados del cálculo de la presión parcial.

Algunos resultados de las presiones parciales de CO₂ y H₂S, calculadas con los tres modelos, se encuentran en las tablas G.1 a G.4 y se comparan con los valores experimentales reportados por Lee et. al. [19-22].

Tabla G.1. Comparación de la presión parcial experimental del H₂S y la calculada con los 3 modelos a partir de diferentes cantidades de gases ácidos en una solución 2.5 N de MEA a 40°C.

		Primer modelo			Segundo modelo		Tercer modelo	
$\frac{\text{mol CO}_2}{\text{mol MEA}}$	$\frac{\text{mol H}_2\text{S}}{\text{mol MEA}}$	$P_{\text{exp}}^{\text{H}_2\text{S}}$ (kPa)	$P_{\text{calc}}^{\text{H}_2\text{S}}$ (kPa)	Error %	$P_{\text{calc}}^{\text{H}_2\text{S}}$ (kPa)	Error %	$P_{\text{calc}}^{\text{H}_2\text{S}}$ (kPa)	Error %
0.0	0.102	0.100	0.071	29	0.081	19	0.081	19
	0.202	0.316	0.312	1	0.308	3	0.305	3
	0.333	1.000	1.011	1	0.910	9	0.903	10
	0.527	3.160	3.527	12	3.030	4	3.007	5
	0.730	10.000	11.319	13	9.935	1	9.865	1
	0.866	31.600	27.336	13	26.770	15	26.612	16
	0.966	100.000	58.822	41	79.631	20	79.448	21
0.5	1.056	316.000	115.818	63	251.356	20	253.818	20
	1.227	1000.000	276.664	72	772.787	23	811.534	19
	1.620	3000.000	700.694	77	2058.580	31	2441.735	19
	0.013	0.316	0.516	63	0.457	45	0.454	44
	0.038	1.000	1.833	83	1.604	60	1.592	59
	0.053	3.160	2.866	9	2.494	21	2.476	22
	0.097	10.000	7.203	28	6.243	38	6.203	38
1.0	0.155	31.600	16.591	47	14.800	53	14.725	53
	0.243	100.000	40.231	60	40.247	60	40.197	60
	0.371	316.000	94.720	70	123.743	61	125.150	60
	0.570	1000.000	216.014	78	420.030	58	444.296	56
	0.817	3000.000	404.709	87	998.222	67	1161.322	61
	0.018	100.000	9.980	90	19.810	80	22.041	78
	0.072	316.000	41.439	87	88.861	72	102.114	68
1.0	0.187	1000.000	114.966	89	275.865	72	344.025	66
	0.420	3000.000	284.346	91	761.757	75	1249.181	58

El error está calculado con la ecuación siguiente:

$$E = 100 \left(\frac{P_{\text{calc}} - P_{\text{exp}}}{P_{\text{exp}}} \right) \quad (\text{G.1})$$

Tabla G.2. Comparación de la presión parcial experimental del H₂S y la calculada con los 3 modelos a partir de diferentes cantidades de gases ácidos en una solución 2.5 N de MEA a 100°C.

		Primer modelo			Segundo modelo		Tercer modelo	
$\frac{\text{mol CO}_2}{\text{mol MEA}}$	$\frac{\text{mol H}_2\text{S}}{\text{mol MEA}}$	$P_{\text{exp}}^{\text{H}_2\text{S}}$ (kPa)	$P_{\text{calc}}^{\text{H}_2\text{S}}$ (kPa)	Error %	$P_{\text{calc}}^{\text{H}_2\text{S}}$ (kPa)	Error %	$P_{\text{calc}}^{\text{H}_2\text{S}}$ (kPa)	Error %
0.0	0.028	0.100	0.118	18	0.165	65	0.161	61
	0.041	0.316	0.253	20	0.327	3	0.318	1
	0.065	1.000	0.648	35	0.748	25	0.728	27
	0.118	3.160	2.241	29	2.230	29	2.169	31
	0.227	10.000	9.262	7	7.920	21	7.706	23
	0.400	31.600	35.047	11	27.669	12	26.946	15
	0.615	100.000	110.131	10	91.684	8	89.549	10
	0.853	316.000	297.189	6	335.720	6	331.405	5
	0.990	1000.000	475.441	52	729.173	27	732.419	27
	1.336	3000.000	1122.876	63	2751.028	8	3066.356	2
1.770	6000.000	2121.927	65	5851.730	2	8915.790	49	
0.5	0.027	10.000	11.108	11	10.124	1	9.915	1
	0.066	31.600	30.706	3	29.273	7	28.743	9
	0.142	100.000	80.874	19	85.796	14	84.829	15
	0.252	316.000	179.219	43	225.902	29	226.975	28
	0.405	1000.000	357.268	64	560.508	44	584.113	42
	0.585	3000.000	612.586	80	1162.346	61	1292.758	57
	0.740	6000.000	861.794	86	1827.978	70	2193.726	63
0.9	0.017	100.000	19.633	80	33.142	67	36.678	63
	0.058	316.000	68.675	78	120.464	62	135.834	57
	0.133	1000.000	164.117	84	306.511	69	359.012	64
	0.236	3000.000	305.900	90	613.975	80	764.417	75
	0.316	7000.000	423.503	94	890.360	87	1171.960	83

Tabla G.3. Comparación de la presión parcial experimental del CO₂ y la calculada con los 3 modelos a partir de diferentes cantidades de gases ácidos en una solución 2.5 N de MEA a 40°C.

		Primer modelo			Segundo modelo		Tercer modelo	
$\frac{\text{mol H}_2\text{S}}{\text{mol MEA}}$	$\frac{\text{mol CO}_2}{\text{mol MEA}}$	$P^{\text{CO}_2}_{\text{exp}}$ (kPa)	$P^{\text{CO}_2}_{\text{calc}}$ (kPa)	Error %	$P^{\text{CO}_2}_{\text{calc}}$ (kPa)	Error %	$P^{\text{CO}_2}_{\text{calc}}$ (kPa)	Error %
0.0	0.327	0.100	0.121	21	0.134	34	0.131	31
	0.383	0.316	0.322	2	0.356	13	0.348	10
	0.437	1.000	0.982	2	1.051	5	1.028	3
	0.488	3.160	3.436	9	3.366	7	3.292	4
	0.538	10.000	12.093	21	10.522	5	10.297	3
	0.595	31.600	38.991	23	31.450	0	30.808	3
	0.673	100.000	120.242	20	97.946	2	96.246	4
	0.772	316.000	309.879	2	290.295	8	287.854	9
	0.902	1000.000	693.557	31	893.367	11	912.627	9
	1.070	3000.000	1349.115	55	2615.108	13	2953.456	2
1.166	5000.000	1775.356	64	4000.197	20	5037.030	1	
0.5	0.087	0.100	0.066	34	0.067	33	0.066	34
	0.131	0.316	0.185	41	0.194	39	0.190	40
	0.162	1.000	0.386	61	0.416	58	0.407	59
	0.189	3.160	0.767	76	0.846	73	0.827	74
	0.231	10.000	2.482	75	2.849	72	2.789	72
	0.289	31.600	12.187	61	15.095	52	14.800	53
	0.360	100.000	48.021	52	67.165	33	66.176	34
	0.442	316.000	129.960	59	209.121	34	208.321	34
	0.560	1000.000	325.231	67	619.516	38	635.182	36
	0.737	3000.000	773.339	74	1755.568	41	1952.004	35
0.865	5000.000	1192.812	76	2949.609	41	3635.884	27	
1.0	0.020	10.000	0.777	92	2.572	74	2.531	75
	0.046	31.600	3.055	90	10.722	66	10.586	66
	0.097	100.000	14.043	86	46.611	53	46.380	54
	0.191	316.000	64.741	80	190.395	40	193.046	39
	0.338	1000.000	233.748	77	637.864	36	675.600	32
	0.490	3000.000	522.705	83	1410.536	53	1604.385	47
	0.571	5000.000	720.438	86	1954.982	61	2349.641	53

Tabla G.4. Comparación de la presión parcial experimental del CO₂ y la calculada con los 3 modelos a partir de diferentes cantidades de gases ácidos en una solución 2.5 N de MEA a 100°C.

		Primer modelo			Segundo modelo		Tercer modelo	
$\frac{\text{mol H}_2\text{S}}{\text{mol MEA}}$	$\frac{\text{mol CO}_2}{\text{mol MEA}}$	$P^{\text{CO}_2}_{\text{exp}}$ (kPa)	$P^{\text{CO}_2}_{\text{calc}}$ (kPa)	Error %	$P^{\text{CO}_2}_{\text{calc}}$ (kPa)	Error %	$P^{\text{CO}_2}_{\text{calc}}$ (kPa)	Error %
0.0	0.074	0.100	0.144	44	0.156	56	0.154	54
	0.116	0.316	0.427	35	0.425	34	0.421	33
	0.168	1.000	1.165	17	1.095	10	1.083	8
	0.230	3.160	3.124	1	2.832	10	2.802	11
	0.302	10.000	8.829	12	7.835	22	7.753	22
	0.385	31.600	28.704	9	25.066	21	24.823	21
	0.475	100.000	102.034	2	89.552	10	88.900	11
	0.570	316.000	310.874	2	303.267	4	303.004	4
	0.688	1000.000	774.069	23	946.917	5	963.341	4
	0.823	3000.000	1476.579	51	2268.972	24	2399.278	20
0.975	7000.000	2384.749	66	4383.242	37	4965.865	29	
0.5	0.029	3.160	1.182	63	1.014	68	1.004	68
	0.080	10.000	5.142	49	4.716	53	4.674	53
	0.151	31.600	19.282	39	20.128	36	19.979	37
	0.234	100.000	68.172	32	87.458	13	87.181	13
	0.330	316.000	214.668	32	344.235	9	347.274	10
	0.431	1000.000	497.272	50	924.249	8	954.303	5
	0.536	3000.000	905.804	70	1850.972	38	1980.361	34
	0.637	7000.000	1377.565	80	2997.502	57	3355.396	52
1.0	0.053	100.000	27.179	73	73.740	26	74.538	25
	0.113	316.000	87.622	72	249.543	21	255.483	19
	0.192	1000.000	226.911	77	640.883	36	671.008	33
	0.285	3000.000	477.733	84	1314.680	56	1424.276	53
	0.365	7000.000	757.641	89	2052.822	71	2305.745	67

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Deshmukh R. D. y Mather A. E. "Thermodynamics of aqueous systems with industrial applications. Phase equilibria in aqueous electrolyte solutions." ACS Symposium Series, Washington D. C. 1980.
2. Edwards T. J., Maurer G., Newman J. y Prausnitz J. M. "Vapor-liquid equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes." A. I. Ch. E. J. 1978, vol. 24, no. 6, pp. 966-976.
3. Bates R. G. y Pinching G. D. "Acidic dissociation constant and related thermodynamic quantities for monoethanolammonium ion in water from 0° to 50°C." J. Res. N. B. S. 1951, vol. 46, no. 5, pp. 349-352.
4. Austgen D. M. "A model of vapor-liquid equilibria for acid gas-alkanolamine-water systems." Dissertation, University of Texas at Austin, TX, 1989.
5. Rao S. R. y Hepler L. G. "Equilibrium constants and thermodynamics of ionization of aqueous hydrogen sulfide." Hydrometallurgy 1972, vol. 2, pp. 293-299.
6. Deshmukh R. D. y Mather A. E. "A mathematical model for equilibrium solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in aqueous alkanolamine solutions." Chem. Eng. Sci. 1980, vol. 36, pp. 355-362.
7. Peng D. Y. y Robinson D. B. "A new two-constant equation of state." Ind. Eng. Chem. Fundamentals 1976, vol. 15, pp. 59-64.
8. Gasem K. A. M., Gao W., Pan Z. y Robinson Jr. R. L. "A modified temperature dependence for the Peng-Robinson equation of state." Fluid Phase Equilibria 2001, vol. 181, pp. 113-125.
9. Stryjek R. y Vera J. H. "PRSV: an improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures." Can. J. Chem. Eng. 1986, vol. 64, pp. 323-333.
10. Knapp H., Doping R., Oellrich L., Plocker U. y Prausnitz J. M. "Vapor-liquid equilibria for mixtures of low boiling substances." DECHEMA Chemistry Data Series 1982, vol. 6.
11. Kent R. L. and Eisenberg B. "Better data for amine treating." Hydrocarbon Processing 1976, vol. 55, pp. 87-90.
12. Olofsson G. y Hepler L. G. "Thermodynamics of ionization of water over wide ranges of temperatura and pressure." J. Solution Chem. 1975, vol. 4, no. 2, pp. 127-143.

13. Ryzhenko B. N. "Determination of the carbonic acid dissociation constants and calculation of CO_3^{2-} and HCO_3^- ions hydrolysis degree in carbonate and bicarbonate solutions at moderately high temperatures." *Geokhimiya* 1963, no. 2, pp. 137-148.
14. Kryukov P. A., Starostina L. I., Tarasenko S. Y. y Primanchuk M. P. "The second constant of hydrosulfuric acid ionization at temperatures up to 150°C." *Geokhimiya* 1974, no. 7, pp. 1003-1013.
15. Cuta F. y Strafelda F., *Chem. Listy* 1954, vol. 48, pp. 1308-1313.
16. Harned H. S. y Scholes S. R. "The ionization constant of HCO_3^- from 0 to 50°C." *J. Am. Chem. Soc.* 1941, vol. 63, pp. 1706-1709.
17. Jakobsen J. P., Krane J. y Svendsen H. F. "Liquid-phase composition determination in CO_2 - H_2O -alkanolamine systems: an NMR study." *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, vol. 44, no. 26, pp. 9894-9903.
18. Guggenheim E. A. "The specific thermodynamic properties of aqueous solutions of strong electrolytes." *Phil. Mag.* 1935, vol. 19, pp. 588-643.
19. Lee J. I., Otto F. D. and Mather A. E. "Equilibrium between carbon dioxide and aqueous monoethanolamine solutions." *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 1976, vol. 26, pp. 541-549.
20. Lee J. I., Otto F. D. y Mather A. E. "Equilibrium in hydrogen sulfide-monoethanolamine-water system." *J. Chem. Eng. Data* 1976, vol. 21, no. 2, pp. 207-208.
21. Lee J. I., Otto F. D. y Mather A. E. "The measurement and prediction of the solubility of mixtures of carbon dioxide and hydrogen sulphide in a 2.5 N monoethanolamine solution." *Can. J. Chem. Eng.* 1976, vol. 54, pp. 214-219.
22. Lee J. I., Otto F. D. y Mather A. E. "Solubility of mixtures of carbon dioxide and hydrogen sulfide in 5.0 N monoethanolamine solution." *J. Chem. Eng. Data* 1975, vol. 20, no. 2, pp. 161-163.
23. Lewis G. N. y Randall M. "Thermodynamics." Mc. Graw Hill, 2ª ed., México 1961, 723 p.
24. Maddox R. N. "Gas and liquid sweetening." *Campbell Petroleum Series*, 2ª ed., U.S.A. 1977, 298 p.
25. Klyamer S. D., Kolesnikova T. L. y Rodin Yu. A., *Gazov. Prom.* 1973, vol. 18, no. 2, pp. 44-48.



-
26. Klyamer S. D. y Kolesnikova T. L., Zhur. Fiz. Khim. 1972, vol. 46, p. 1056.
 27. Atwood K., Arnold M. R. y Kindrick R. C. "Equilibria for the system, ethanolamines-hydrogen sulfide-water." Ind. Engng. Chem. 1957, vol. 49, pp. 1439-1444.
 28. Mason J. W. y Dodge B. F., Trans. A. I. Ch. E. 1936, vol. 32, p. 27.
 29. Van Krevelen D. W., Hoftijzer P. J. y Huntjens F. J., Rec. Trav. Chim. 1949, vol. 68, p. 191.
 30. Danckwerts P. V. y McNeil K. M., Trans. Inst. Chem. Engng. 1967, vol. 45, p. T32.

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Actividad.
A	Constante dieléctrica.
C _p	Capacidad calorífica.
E	Error.
f	Fugacidad.
G	Energía libre de Gibbs.
h	Entalpía molar del gas ideal.
H	Entalpía molar real.
H	Constante de Henry.
I	Fuerza iónica.
k	Parámetro de interacción.
K	Constante de equilibrio químico.
L	Flujo molar del líquido.
m	Molalidad.
m _A	Moles totales de MEA.
MEA	Monoetanolamina.
MEACOO ⁻	Ion carbamato.
n	Número de etapas de equilibrio.
N	Normalidad.
nc	Número de componentes.
P	Presión.
P ^o	Presión de vapor.
P _c	Presión crítica.
R	Constante universal de los gases.
T	Temperatura.
T _c	Temperatura crítica.
v	Volumen molar.
V	Flujo molar del vapor.
x	Fracción mol en la fase líquida.
y	Fracción mol en la fase gas.
z	Factor de compresibilidad.
Z	Carga eléctrica.

SÍMBOLOS GRIEGOS

α	Moles/mol de MEA.
β	Parámetro de interacción.
φ	Coefficiente de fugacidad.
γ	Coefficiente de actividad.
λ	Calor latente.
μ	Potencial químico.
v	Coefficiente estequiométrico.
ω	Factor acéntrico.

SUBÍNDICES

i, j	Componente.
i	Etapa de equilibrio (Capítulo 3 y Apéndice F).
W	Agua.
HC	Hidrocarburos.
n	Número de etapas de equilibrio.

SUPERÍNDICES

L	Líquido.
V	Vapor.

RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

Algunas recomendaciones a tomar en cuenta para trabajos posteriores son:

- Utilizar otras aminas como por ejemplo la dietanolamina y probar el modelo con datos reales de operación.
- Considerar la actividad del agua en las ecuaciones de equilibrio para las reacciones de disociación de electrolitos en solución acuosa.
- Incluir la absorción en el líquido de hidrocarburos presentes en la corriente del gas natural.
- Incorporar al tercer modelo para el cálculo de la solubilidad de equilibrio de los gases ácidos, algún término de interacción de electrolitos adicional a los que se tienen.