



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – INGENIERÍA DE PROCESOS

MODELACIÓN DEL SISTEMA AGUA–ALCANOLAMINA–GAS ÁCIDO
USANDO UNA EXTENSIÓN DE LA ECUACIÓN DE ESTADO CTS

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
PABLO TÉLLEZ ARREDONDO

TUTOR PRINCIPAL
DR. MILTON T. GARCIA MEDEIROS DE OLIVEIRA, FACULTAD DE QUÍMICA
COMITÉ TUTOR
DR. ENRIQUE RODOLFO BAZÚA RUEDA, FACULTAD DE QUÍMICA
DR. MIGUEL ANTONIO COSTAS BASÍN, FACULTAD QUÍMICA

MÉXICO, D. F. JUNIO 2013



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda
Secretario: Dr. José Fernando Barragán Aroche
Vocal: Dra. María Esther Rebolledo Libreros
1er. Suplente: Dr. Pedro Roquero Tejeda
2do. Suplente: Dr. Milton Thadeu Garcia Medeiros de Oliveira

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

DEPTO. DE FISICOQUÍMICA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.
EDIFICIO "B", 1ER PISO, CUBÍCULO B-106.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Milton Thadeu Garcia Medeiros de Oliveira


FIRMA

Agradecimientos

A mi alma máter, la Universidad Nacional Autónoma de México, que formo al profesionista que ahora soy a través de casi diez años de estudio en esta gran institución además de proporcionarme valores que me hacen sentir un buen ser humano.

A la Facultad de Química y al Posgrado de Ingeniería por brindarme las herramientas necesarias para mi nueva vida como investigador.

A mi Comité Tutorial, Dr. Enrique Rodolfo Bazúa Rueda y Dr. Miguel Antonio Costas Basín, por su invaluable guía y consejos a lo largo de este estudio.

A mi amigo y tutor Milton por instruirme e introducirme a la investigación y por supuesto agradezco ser parte de su vida tanto profesional como personal.

A mis amigos y compañeros de cubículo Yuribey, Edgar, Franz y Rodolfo por ser unas excelentes personas y compañeros de posgrado, y por tan agradables ratos y discusiones en el cubil.

A mi familia, Lena, Rodrigo, Mónica, Roy, tías, tíos, primas, primos y abuelita por ser un gran soporte y ejemplo en mi vida.

A mis amigos, Jorge, Chuy, Joel, Liz, Miguel, Yamileth, Jesús, Marisol, Daniel, Erika, Enrique, Araceli, Fernando, María de la Luz, Lucia, Gabriela, Carolina, Yessica, Jorge Adán, Yadira e Israel, por esos ratos de alegría que pasamos juntos y por aquellos que nos faltan.

A mi amor, Julieta Guadalupe Bernal Corona, por su incondicional apoyo y comprensión... recuerdo que recién que entre al doctorado iniciamos un viaje que sigo disfrutando, hoy somos uno, gracias por ser quien eres.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico recibido durante la realización de este estudio (número de becario 202827).

Un especial agradecimiento al Grupo Petrotemex (Departamento de Investigación y Desarrollo Tecnológico), Ing. Martín Angulo, Q. Fernando Varela e Ing. Guillermo Ramírez por su apoyo y comprensión brindada en la escritura de este documento.

Índice

Resumen.....	1
Abstract.....	2
Introducción.....	3
1. Proceso de endulzamiento de gas natural.....	7
1.1 Gas natural.....	7
1.2 Endulzamiento de gas natural.....	8
1.3 Endulzamiento utilizando alcanolaminas.....	9
2. Sistema agua-alcanolamina-gas ácido.....	11
2.1 Características.....	11
2.2 Modelos y enfoques publicados.....	13
3. Modelo electrolítico eCTS.....	16
3.1 Término no específico y de asociación (ecuación de estado CTS).....	17
3.2 Término electrolítico (modelo primitivo de Debye-Hückel).....	20
3.3 Especies cargadas.....	24
3.4 Potenciales químicos.....	25
4. Equilibrios del sistema agua-alcanolamina-gas ácido.....	27
4.1 Equilibrio de fases (ELV).....	27
4.2 Equilibrio químico.....	30
5. Estimación de parámetros.....	34
5.1 Parámetros moleculares puros y binarios acuosos.....	36
5.1.1 Agua.....	36
5.1.2 Alcanolaminas y sus mezclas acuosas.....	37
5.1.3 Gases ácidos y sus mezclas acuosas.....	40
5.2 Parámetros moleculares binarios.....	41
5.3 Parámetros iónicos puros y binarios. Mezclas ternarias.....	42
5.3.1 Agua-alcanolamina-H ₂ S.....	45
5.3.2 Agua-MDEA-CO ₂	49
5.3.3 Agua-MEA-CO ₂ y agua-DEA-CO ₂	50

6. Predicción. Mezclas cuaternarias	53
6.1 Agua-alcanolamina-H ₂ S-CO ₂	54
6.2 Agua-DEA-MDEA-H ₂ S.....	54
6.3 Agua-MEA-MDEA-CO ₂ y agua-DEA-MDEA-CO ₂	55
7. Análisis y discusión de resultados.....	57
8. Conclusión y trabajos futuros.....	60
Nomenclatura	62
<i>Símbolos</i>	62
<i>Letras griegas</i>	63
<i>Abreviaciones</i>	64
Lista de objetos	65
<i>Figuras</i>	65
<i>Tablas</i>	67
Referencias.....	68
Apéndice A. Cálculo del equilibrio químico y líquido-vapor del sistema agua-MEA-CO ₂ usando la ecuación de estado eCTS.....	73
Apéndice B. Código fuente para la optimización de los parámetros iónicos puros y binarios de la ecuación de estado eCTS.....	86

Resumen

Una extensión de la ecuación de estado Cúbica-dos-Estados (Cubic-Two-State, CTS) fue empleada para calcular las fugacidades de especies iónicas y moleculares en disolución electrolítica. La ecuación contiene tres términos relacionados a varias interacciones intermoleculares que ocurren en disolución electrolítica: un término no específico de corto alcance representado por la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong, un término específico de asociación descrito por el Modelo de Asociación de Dos Estados (Two-State Association Model, TSAM) y un término electrolítico de largo alcance para interacciones ion-ion a través del modelo primitivo de Debye-Hückel. La ecuación resultante es llamada CTS electrolítica (electrolyte Cubic-Two-State, eCTS) y tiene seis parámetros ajustables: tres para el término no específico, dos para el término de asociación y uno para el término iónico. La ecuación de estado eCTS fue usada para describir tanto el equilibrio químico como el de fases para sistemas que contienen gases ácidos (H_2S y CO_2), alcanolaminas (monoetanolamina, dietanolamina y metildietanolamina) y agua. La presión de vapor, densidad de líquido saturado y datos de equilibrio líquido-vapor (ELV) binario y ternario fueron usados para estimar los parámetros puros y binarios del modelo. Desviaciones bajas de datos experimentales fueron observadas para sistemas puros, binarios y ternarios. Finalmente, la eCTS fue empleada para predecir el comportamiento del ELV cuaternario de mezclas acuosas de una alcanolamina con ambos gases ácidos ($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$) o mezclas de alcanolaminas con un gas ácido. Excepto para las predicciones de la presión parcial del CO_2 sobre mezclas acuosas de alcanolaminas, la eCTS produjo buenas predicciones de datos experimentales cuaternarios sobre un rango amplio de temperaturas y concentraciones de alcanolaminas.

Abstract

An extension of the Cubic-Two-State (CTS) equation of state (EoS) was employed to evaluate the fugacities of ionic and molecular species in electrolyte solution. The equation contains three terms relating to the various intermolecular interactions occurring in electrolyte solution: a short range non-specific term represented by the Soave-Redlich-Kwong equation of state, a specific association term described by the two-state association model and a Debye-Hückel primitive model term for long range ion-ion interactions. The resulting equation, named electrolyte CTS (eCTS), has six adjustable parameters: three for the non-specific part, two for the association term and one for the ionic term. Then, the eCTS EoS was used to describe both chemical and phase equilibria for systems including acid gases (H_2S and CO_2), alkanolamines (monoethanolamine, diethanolamine and methyldiethanolamine) and water. Measured saturation pressures, liquid densities and binary and ternary vapor-liquid equilibria data were used to estimate the model's pure and binary parameters. Low deviations from experimental data were observed for pure, binary and ternary systems. Finally, the eCTS was employed to predict the behavior of quaternary VLE with mixtures containing CO_2 - H_2S and alkanolamine blends. Except for the prediction of CO_2 partial pressures over aqueous alkanolamine blends, the eCTS gave good predictions of experimental quaternary data over a broad range of temperatures and alkanolamine concentrations.

Introducción

Las disoluciones electrolíticas se encuentran en una gran variedad de procesos naturales e industriales. En la industria química afectan las operaciones unitarias como la destilación, extracción y cristalización, y son una pieza clave en el proceso de desalinización de agua de mar, tratamiento de aguas residuales, lavado de gases, incrustación y corrosión en tuberías y producción de energía geotérmica. En la industria bioquímica, la concentración de sal es un factor importante para la purificación de proteínas en el proceso de precipitación. En la industria farmacéutica, entender el comportamiento de los electrolitos en el cuerpo humano podría mejorar el transporte de medicamentos en el cuerpo. En la industria petrolera y del gas natural, el equilibrio de sistemas que contienen electrolitos necesita ser estudiado para evitar la formación de hidratos, prevenir corrosión, evitar problemas de incrustaciones e incrementar la recuperación del petróleo y contenido calórico. Más procesos con presencia de electrolitos pueden ser revisados en otras publicaciones [1-4].

La motivación de este trabajo es poder describir disoluciones acuosas de alcanolaminas, como monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) y metildietanolamina (MDEA), en presencia de gases ácidos como el H_2S y CO_2 (sistema agua-alcanolamina-gas ácido), sistema electrolítico presente en el proceso de endulzamiento de gas natural. Cuando las especies moleculares (agua, alcanolaminas y gases ácidos) se mezclan, estas reaccionan en fase líquida para formar especies iónicas no volátiles en concentraciones considerables, lo que trae como consecuencia la disminución de la presión parcial de los gases ácidos en la fase vapor. Por lo tanto, este sistema multicomponente electrolítico está en equilibrio químico y de fases (equilibrio líquido-vapor, ELV).

Un buen entendimiento de la termodinámica de las disoluciones electrolíticas es necesario para desarrollar, interpretar, optimizar y controlar procesos. Para aplicaciones de la ingeniería, es deseado un modelo lo más simple posible, con pocos parámetros y con bases teóricas sólidas, que sea capaz de describir suficientemente el comportamiento de estos sistemas.

Las disoluciones electrolíticas son consideradas de las más difíciles de describir termodinámicamente entre todas las encontradas en aplicaciones de la ingeniería. La razón, el gran número de factores a considerar como la existencia de iones y las interacciones entre ellos y con el disolvente. Debido a que los iones son partículas cargadas, hay interacciones de tipo carga-carga muy intensas que son de naturaleza muy distinta de las interacciones repulsivas y dispersivas comúnmente contempladas en los modelos o ecuaciones de estado convencionales. A concentraciones bajas de electrolitos, sólo las fuerzas electrolíticas de largo alcance son significativas mientras que a concentraciones elevadas, las interacciones de corto alcance repulsiva y atractiva también son importantes. Un modelo preciso para disoluciones electrolíticas tiene que contemplar todas estas interacciones en su estructura. Liu y Watanasiri [5] dan un excelente panorama global de los principales problemas encontrados cuando se modelan sistemas electrolíticos.

La mecánica estadística provee herramientas teóricas poderosas para estudiar disoluciones electrolíticas. Con ella es posible la derivación de las propiedades de este tipo de sistemas combinándola con la mecánica cuántica [6]. Se puede mencionar como ejemplo las teorías emanadas de la solución de la ecuación de Ornstein-Zernicke a partir de ecuaciones integrales como la aproximación esférica media (Mean Spherical Approximation, MSA) [7-9] o la cadena super compensada (Hypernetted Chain, HNC) [10]. También, las teorías obtenidas de resolver la ecuación de Poisson-Boltzmann tal como el modelo de Debye-Hückel [11,12]. Sin embargo, los problemas técnicos y retos computacionales de la mayoría de estos modelos son grandes para ser utilizados directamente en ingeniería.

Ecuaciones producidas de combinaciones de enfoques teóricos y empíricos han sido desarrolladas para aplicaciones en ingeniería. Estas ecuaciones son menos rigurosas y teóricamente describen las disoluciones electrolíticas de forma aproximada. Hay básicamente dos clases de enfoques para establecer modelos ingenieriles para la solución del problema fundamental de la termodinámica, es decir, para la determinación de presión-temperatura-composición de sistemas en equilibrio: (i) modelos de solución para la energía de Gibbs en exceso (G^E) y (ii) modelos para la energía de Helmholtz residual (A^{res}), que permiten la obtención de una ecuación de estado $pVTx$.

Los modelos de solución para la energía de Gibbs en exceso permiten la deducción de los coeficientes de actividad y, por lo tanto, el cálculo de fugacidades. Pitzer [13], utilizando esta ruta, desarrolló un modelo para disoluciones electrolíticas exitoso y útil a través de una extensión del modelo de Debye-Hückel. Otras propuestas han sido derivadas o extendidas de modelos como Non-Random Two Liquid (NRTL) [14,15] o Universal Quasichemical (UNIQUAC) [16-19]. Algunas desventajas de usar modelos formulados para G^E es la imposibilidad de calcular con dichos modelos la densidad de la disolución. La dependencia con presión no está definida y por otro lado es necesaria la utilización de otro modelo, una ecuación de estado, para describir termodinámicamente la fase vapor en el equilibrio. No obstante, estos modelos han sido aplicados exitosamente en muchos sistemas de interés en la industria química, incluyendo sistemas electrolíticos multicomponentes con mezclas de disolventes.

Las ecuaciones de estado no tienen esas desventajas y pueden ser obtenidas a partir de modelos para la energía de Helmholtz residual (A^{res}). Existe una gran cantidad de ecuaciones de estado para disoluciones electrolíticas [3,4,20-29]. Una compilación de estas puede ser encontrada en el trabajo realizado por Yi Lin et. al [30]. Todas estas ecuaciones de estado están compuestas de dos términos: (i) un término no electrolítico (interacciones de corto alcance), el cual puede ser representado por una ecuación de estado convencional, tales como la Soave-Redlich-Kwong (SRK) [31], Peng-Robinson (PR) [32] o Teoría Estadística de Fluidos Asociados (Statistical Associating Fluid Theory, SAFT) [33]; (ii) uno o más términos electrolíticos (interacciones de largo alcance) obtenidos de la solución de la ecuación Ornstein-Zernike (solución completa o simplificada, explícita o implícita) o diferentes clases del término de Debye-Hückel (completa o truncada) con o sin término de Born [34] utilizado para cuantificar la energía de Helmholtz debido al proceso de cargar o descargar partículas. De esta forma las ecuaciones de estado contemplan las interacciones repulsivas y dispersivas (término no electrolítico), y las interacciones electrostáticas ion-ion y ion-solvente (término electrolítico). Coeficientes de actividad medio, coeficientes osmóticos y densidades de sistemas acuosos electrolíticos binarios son las propiedades físicas usadas para estimar los parámetros de todas estas ecuaciones de estado electrolíticas. Un enfoque similar será usado en este trabajo de investigación para proponer el nuevo modelo electrolítico, una nueva ecuación de estado electrolítica.

El objetivo principal de este estudio es desarrollar una ecuación de estado que pueda predecir las propiedades termodinámicas de disoluciones electrolíticas sobre un amplio rango de temperatura, presión y composición: la ecuación de estado Cúbica-dos-Estados electrolítica (electrolyte Cubic-Two-State, eCTS). Se buscó un grado de simplicidad en la ecuación de estado con el objetivo de utilizarla eficientemente en aplicaciones ingenieriles. La nueva ecuación de estado es obtenida de la energía de Helmholtz residual que es función de temperatura, volumen y número de moles de cada componente en el sistema. De esta ecuación fundamental, todas las propiedades termodinámicas del sistema pueden ser calculadas a través de derivadas exactas. La ecuación de estado eCTS puede ser usada para mezclas de electrolitos y disolventes con especies no-iónicas (moleculares). La eCTS es una combinación de la ecuación de estado CTS [35,36] con el modelo primitivo de Debye-Hückel [3] para electrolitos. Los parámetros característicos resultantes de la ecuación de estado eCTS son explicados desde un punto de vista físico y las reglas de combinación y de mezclado simples necesarias son presentadas.

El problema a estudiar, empleando la ecuación de estado eCTS, fue el equilibrio químico y de fases para el sistema característico del proceso de endulzamiento de gas natural que contiene gases ácidos (H_2S y CO_2), alcanolaminas (MEA, DEA y MDEA) y agua. Los parámetros puros de las especies moleculares y sustancias iónicas formadas por las reacciones químicas en fase líquida así como los parámetros binarios del modelo fueron estimados por ajuste de datos experimentales de presión de vapor, densidad de líquido saturado y datos de equilibrio líquido-vapor (ELV) binario y ternario. Como se demostrará en los capítulos finales de este texto, la presión parcial del gas ácido y la presión total del sistema de mezclas ternarias, en un rango amplio de temperaturas y concentraciones de alcanolaminas, fueron correlacionadas con buena precisión. Además, la eCTS fue empleada para predecir el comportamiento del ELV cuaternario de mezclas que contienen CO_2 - H_2S o mezclas de alcanolaminas. Excepto para las predicciones de la presión parcial del CO_2 sobre mezclas acuosas de alcanolaminas, la eCTS produjo predicciones buenas de datos experimentales cuaternarios sobre un rango amplio de temperaturas y concentraciones de alcanolaminas sin necesidad de ajustar parámetros adicionales.

1. Proceso de endulzamiento de gas natural

1.1 Gas natural

El gas natural es el gas obtenido de los yacimientos subterráneos de petróleo como gas libre o asociado con el petróleo crudo. Por lo general, contiene en su mayoría metano (C_1) junto con cantidades menores de hidrocarburos más pesados (C_2 - C_8). El gas natural es frecuentemente acompañado de impurezas tales como el ácido sulfhídrico (H_2S), dióxido de carbono (CO_2) y nitrógeno (N_2) además de estar saturado con vapor de agua. El gas natural es principalmente un combustible. Sus principales productos son: gas natural comercial (C_1/C_2), gas LP (C_3/C_4) y combustible de motor (C_4^+). Adicionalmente, algunos de sus componentes son utilizados como insumos en la industria de los polímeros, por ejemplo, el etano y propano.

El gas natural tiene que alcanzar las especificaciones impuestas por las compañías transportadoras y comercializadoras con el objetivo principal de entregar un producto con un mínimo contenido de impurezas y un máximo poder calórico. Todo el ácido sulfhídrico (H_2S) y la mayoría del agua, dióxido de carbono (CO_2) y nitrógeno (N_2) deben ser removidos del gas natural antes de que este sea enviado a los diferentes centros de consumo: industria, comercios y hogares.

Tanto el ácido sulfhídrico (H_2S) como el dióxido de carbono (CO_2) son corrosivos en presencia de agua. Por otro lado, el H_2S es tóxico si se quema ya que se libera SO_2 y SO_3 como producto de la combustión. Mientras tanto, al CO_2 se la disminución del poder calórico del gas y además es uno de los principales causantes del bien conocido efecto invernadero. Por su parte, el agua genera “hidratos” sólidos con hidrocarburos, los cuales provocan problemas de taponamiento en tuberías.

El tratamiento y procesamiento del gas natural se lleva a cabo en tres etapas: endulzamiento (remoción de gases ácidos, H_2S y CO_2), deshidratación (remoción de agua) y procesamiento de los hidrocarburos líquidos del gas natural (recuperación y fraccionamiento). El proceso de endulzamiento casi siempre precede a la deshidratación y

al resto de procesos que se llevan a cabo para la separación y fraccionamiento de los líquidos del gas natural.

Adicionalmente, gases de combustión, gas de síntesis y muchas otras corrientes de refinería usualmente contienen gases ácidos por lo que el proceso de endulzamiento cobra mayor importancia.

1.2 Endulzamiento de gas natural

El gas amargo, gas natural con gases ácidos, puede ser tratado con alguno de los más de 30 procesos para su endulzamiento. Los procesos más importantes pueden ser clasificados en las siguientes categorías [1]:

- 1) Absorción por lotes en cama sólida. Para remover completamente el H_2S a bajas concentraciones. Los siguientes materiales pueden ser utilizados: óxido de zinc, esponja de hierro (óxido de hierro soportado) y tamiz molecular.
- 2) Disolventes químicos (absorción química o quimisorción). MEA, DEA, MDEA, TEA (trietanolamina), AMP (2-amino-2-metil-1-propanol), DGA (diglicolamina), DIPA (di-isopropanolamina), carbonato de potasio y sus mezclas son utilizados para remover grandes cantidades de H_2S y CO_2 . Los disolventes pueden ser regenerados.
- 3) Disolventes físicos (absorción física). Los procesos Selexol, Rectisol, Purisol y Flour solvent utilizan disolventes físicos que pueden ser regenerados para remover principalmente CO_2 a concentraciones moderadas.
- 4) Oxidación directa a azufre. Stretford, Sulferox LOCAT y Claus son procesos utilizados para eliminar las emisiones de H_2S .
- 5) Membranas. AVIR, Air Products, Cynara (Dow), DuPont, Grace, International Permeation y Monsanto son algunos procesos utilizados para eliminar concentraciones muy altas de CO_2 .

Hay muchos factores a considerar para la selección de un dado proceso de endulzamiento: tipo de impurezas a ser removidos (CO_2 , H_2S y/o mercaptanos), concentraciones de los

gases ácidos en la entrada y salida, presión, temperatura y flujo del gas, factibilidad de remover azufre, selectividad requerida de un gas ácido, presencia de aromáticos pesados en el gas, localización del yacimiento, consideraciones ambientales y aspectos económicos.

Si se requiere la remoción de cantidades grandes de H_2S y/o CO_2 , los procesos en fase líquida (disolventes físicos y químicos) son preferidos. Los disolventes físicos (absorción física) remueven selectivamente el H_2S de forma efectiva en ausencia de hidrocarburos pesados (C_3^+) pues de lo contrario resultaría en una significativa pérdida de estos últimos. Los disolventes químicos (quimisorción) tal como alcanolaminas o carbonatos son adecuados cuando la alimentación contiene altas cantidades de ambos gases ácidos.

1.3 Endulzamiento utilizando alcanolaminas

Las alcanolaminas se caracterizan por tener un grupo amino y por lo menos un grupo hidroxilo. En general el grupo hidroxilo sirve para reducir la presión de vapor del disolvente, mientras que el grupo amino proporciona la alcalinidad necesaria en disolución acuosa para provocar la absorción de los gases ácidos por medio de una reacción ácido-base. Adicionalmente, las alcanolaminas se clasifican en función del número de grupos funcionales ligados al átomo de nitrógeno, por lo que pueden ser primarias, secundarias y terciarias. Las alcanolaminas que tienen dos átomos de hidrógeno directamente ligados al átomo de nitrógeno, es decir, tienen un grupo funcional ligado, tales como MEA y DGA son llamadas alcanolaminas primarias y son generalmente más alcalinas. DEA y DIPA tienen un átomo de hidrógeno directamente ligado al átomo de nitrógeno, es decir, dos grupos funcionales ligados y son llamadas alcanolaminas secundarias. La TEA y la MDEA presentan completamente sustituida la molécula de amonio, sin átomos de hidrógeno ligados al nitrógeno y son llamadas aminas terciarias. Hay una clase adicional de alcanolaminas, las cuales el nitrógeno está ligado a un carbono rodeado de grupos sustituyentes, éstas pueden ser también primarias, secundarias o terciarias y son llamadas alcanolaminas estéricamente limitadas.

La absorción química o quimisorción (endulzamiento) de los gases ácidos basada en alcanolaminas o sus mezclas en disolución acuosa, sistema agua-alcanolamina-gas ácido,

ha sido empleada extensivamente para el endulzamiento de gas natural ya que ofrece una buena reactividad a bajo costo y buena flexibilidad en diseño y operación. En este proceso, las especies moleculares (agua, alcanolaminas y gases ácidos) reaccionan en fase líquida para formar especies iónicas no volátiles, disminuyendo la presión parcial de los gases ácidos en la fase vapor. Las alcanolaminas poseen calor de reacción bajo con los gases ácidos, miscibilidad baja con hidrocarburos y pueden ser fácilmente recuperadas por calentamiento.

El proceso de endulzamiento de gas natural utilizando alcanolaminas puede ser descrito como sigue: el gas amargo alimentado al proceso se pone en contacto a contracorriente en una torre de absorción con un disolvente previamente regenerado y sale como gas dulce (sin gases ácidos) producto del domo de la columna de la torre de absorción. El disolvente regenerado se debe introducir por el domo de la torre de absorción y sale por el fondo de la misma ya como disolvente rico en gases ácidos. Después, este disolvente rico se alimenta a la torre de regeneración con el fin de que los gases ácidos se desorban y el disolvente pobre (sin gases ácidos) se envía nuevamente a la torre de absorción. En la Figura 1 se muestra el diagrama de flujo simplificado de este proceso.

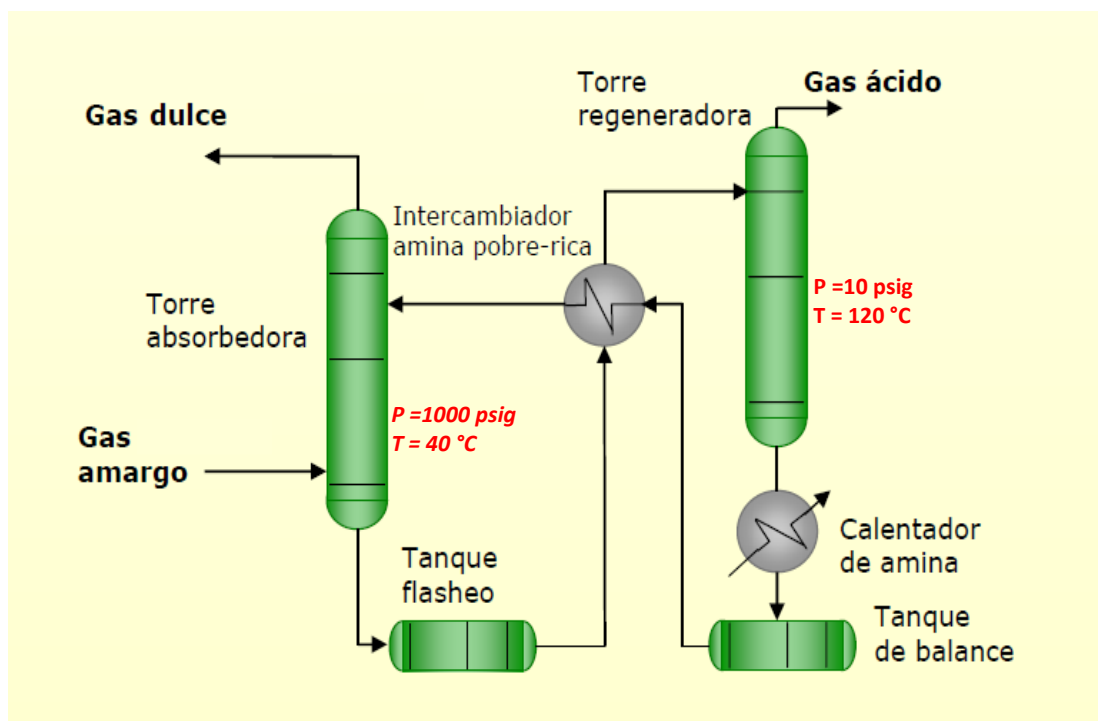


Figura 1. Diagrama de flujo simplificado del proceso de endulzamiento de gas natural.

2. Sistema agua-alcanolamina-gas ácido

2.1 Características

Para diseñar y simular el proceso de endulzamiento, es decir, la absorción química basada en mezclas acuosas de alcanolaminas, es necesario hacer cálculos de equilibrio de fases (equilibrio líquido-vapor, ELV), equilibrio químico (reacción química que produce una alta solubilidad del H_2S y CO_2 en la fase líquida) y cálculo de propiedades termodinámicas como la entalpía y entropía de las mezclas para resolver los balances de materia y energía en equipos como intercambiadores de calor, bombas, tanques flash, torre de absorción y torre de regeneración. La Figura 2 muestra una esquematización del equilibrio de fases y químico del sistema multicomponente agua-alcanolaminas- H_2S - CO_2 característico del proceso de endulzamiento utilizando alcanolaminas incluyendo los iones formados y el gas natural; aquí se puede observar la suposición de la poca solubilidad del gas natural en la fase líquida y que por esta razón su solubilidad no será estudiada en este trabajo. Además, se consideró la nula volatilidad de las especies iónicas. Sin embargo, estos efectos deben ser considerados para una mejor representación del sistema completo en futuros trabajos. En cuanto al equilibrio químico, la Tabla 1 muestra las reacciones relevantes.

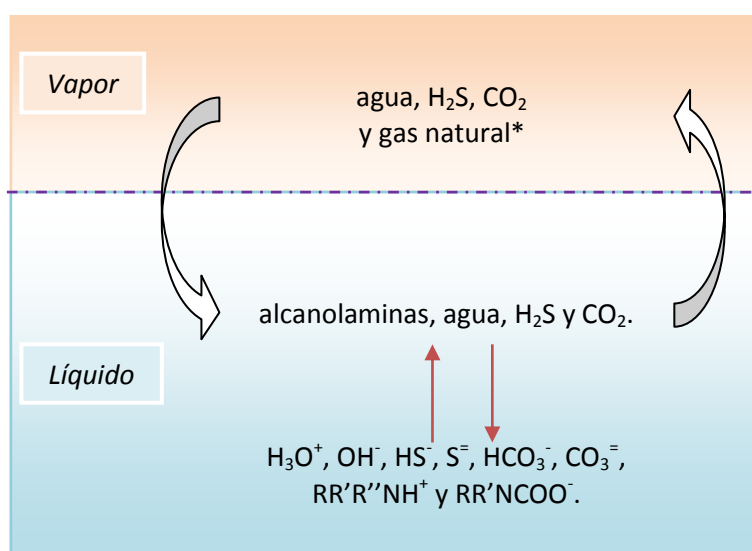


Figura 2. Esquematización del equilibrio químico y de fases en el sistema agua-alcanolamina-gas ácido. R, R' y R'' = -H, - CH_3 ó - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$. *El gas natural es poco soluble en la fase líquida.

Tabla 1. Reacciones químicas en el proceso de endulzamiento usando disoluciones acuosas de alcanolaminas.

Descripción	Reacción
I. Disociación del agua	$2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
II. Disociaciones del ácido sulfhídrico	1 ^a $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HS}^-$
	2 ^a $\text{H}_2\text{O} + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{S}^{2-}$
III. Disociaciones del dióxido de carbono	1 ^a $2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$
	2 ^a $\text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$
IV. Disociación de la alcanolamina protonada	$\text{H}_2\text{O} + \text{RR}'\text{R}''\text{NH}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{RR}'\text{R}''\text{N}$
V. Reconversión del carbamato a alcanolamina	$\text{RR}'\text{NCOO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{RR}'\text{NH} + \text{HCO}_3^-$

R, R' y R'' = -H, -CH₃ o -CH₂-CH₂-OH.

Con respecto a las características termodinámicas, la mezcla involucrada en el proceso de endulzamiento es altamente no ideal al tener presentes fuerzas atractivas específicas de auto-asociación (puentes de hidrógeno) debidas al agua, H₂S y alcanolaminas, y asociaciones cruzadas entre todas las especies moleculares, además de la presencia de iones. De hecho el cálculo de propiedades *pvT* (presión de vapor y densidad del líquido saturado) para una alcanolamina pura ya es un reto debido a que por sí sola presenta interacciones de puente de hidrógeno de diferentes tipos (OH..O, OH..N, NH..O y NH..N) con energías de asociación diferentes en cada una. La Figura 3 muestra de forma esquemática los sitios de asociación de la molécula DEA: 4 pares electrónicos y 2 hidrógenos de los grupos alcohol y 1 par electrónico y 1 hidrógeno del grupo amino.

Otra razón importante para la no idealidad, es el gran número de especies iónicas involucradas en el mecanismo de absorción (ver Figura 2) donde la concentración de muchas de ellas es considerable.

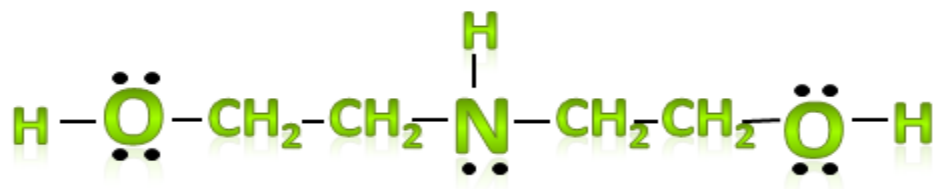


Figura 3. Esquemática de los sitios de asociación de la molécula DEA: pares electrónicos e hidrógenos enlazados a átomos electronegativos.

2.2 Modelos y enfoques publicados

Para la simulación del proceso de endulzamiento, un modelo termodinámico es necesario para predecir la presión parcial de los gases ácidos o la presión total del sistema sobre las disoluciones acuosas de alcanolaminas y calcular la energía requerida para la regeneración de estas disoluciones. En la literatura hay muchos modelos disponibles para predecir la solubilidad de los gases ácidos. En general, estos modelos pueden ser clasificados dentro de alguna de las siguientes tres categorías: (i) modelos empíricos, caracterizados por constantes de equilibrio químico ajustadas. El modelo de Kent-Eisenberg [37] es el más representativo de este enfoque; (ii) energía de Gibbs de exceso (enfoque γ - ϕ) como el modelo electrolítico e-NRTL presentado por Rochelle et al. [38,39], Li-Mather [40-44] o e-UNIQUAC desarrollado por Haghtalab y Tafti [45]; (iii) ecuaciones de estado (enfoque ϕ - ϕ) como la extensión de la SRK con contribución electrolítica propuesta por Fürst et al. [46], la ecuación de estado electrolítica con tres términos iónicos planteada por Huttenhuis et al. [47], la Statistical Association Fluid Theory (SAFT) de rango variable desarrollada por Galindo et al. [48] o la SAFT aplicada por Gubbins y Buttom [49] quienes propusieron tratar a las reacciones químicas a través de esquemas de asociación mediante sitios de asociación de corto alcance. Una característica que comparten la mayoría de estos modelos es el gran número de parámetros ajustables usados para representar datos experimentales. Los modelos empíricos son los más sencillos matemáticamente hablando pero son los menos predictivos mientras que los modelos en las dos últimas categorías requieren resolver un conjunto de ecuaciones no lineales que consumen tiempo de cómputo. La Tabla 2 compara algunos modelos utilizados para representar la solubilidad de gases ácidos en disoluciones acuosas de alcanolaminas en donde se puede observar el gran número de parámetros ajustables de las propuestas con mejor desempeño, el modelo de Li-Mather y e-UNIQUAC, es decir, modelos que contemplan varias alcanolaminas, ambos gases ácidos y reportan buenas desviaciones con respecto a datos experimentales.

Es deseable, que el modelo pueda ser el más simple posible para su implementación y solución en aplicaciones ingenieriles. En este sentido, el enfoque ϕ - ϕ (ecuaciones de estado) es muy atractivo porque puede describir termodinámicamente tanto la fase líquida como la vapor con el mismo modelo. Otra ventaja que poseen las ecuaciones de estado es

su uso en condiciones de alta presión, las cuales son encontradas típicamente en la industria.

Tabla 2. Comparación de las características principales de los modelos más usados para la modelación del sistema agua-alcanolamina-gas ácido.

Característica	Empírico	Enfoque $\gamma\text{-}\phi$ (g^E)			Enfoque $\phi\text{-}\phi$ (EoS)		
	Kent-Eisenberg [37]	e-NRTL [38,39]	Li-Mather [40-44]	e-UNIQUAC [45]	e-SRK [46]	SAFT [49]	
Equilibrio de fases, L-V	<i>ideal</i>	real ^(c)	<i>ideal</i>	<i>ideal</i>	real	real	
Equilibrio químico, γ	<i>ideal</i>	real	real	real	real	-	
Reacciones químicas ^(a)	I-V	I-V	I-V ^(d)	I-V ^(d)	I-V	-	
Gases ácidos	H ₂ S y CO ₂	H ₂ S y CO ₂	H ₂ S y CO ₂	H ₂ S o CO ₂	H ₂ S y CO ₂	CO ₂	
Alcanolaminas (mezclas)	MEA, DEA, MDEA (MEA-MDEA, DEA-MDEA)	MEA, DEA, MDEA (MEA-MDEA)	MEA, TEA, MDEA (MEA-MDEA)	MEA, MDEA, AMP	DEA	MEA, DEA	
K_{eq}	2(2) de IV y V	1(2) de V	-	-	-	-	
Parámetros ajustables (coeficientes)	Puros	-	-	-	1(3) por especie	5 por especie	
	Binarios	-	4(2)	2(2)	2(2)	3(3)+6(2)	3
	Ternarios	-	2(2)-4(2)	4(2)-6(2)	4(3)-10(3)	7(3)	-
%AAD p_{GA} ^(b)	No publicado	No publicado	20.1	9.5	20.6	43.0	

^(a) Ver Tabla 1. ^(b) Promedio de los sistemas estudiados. ^(c) Fase vapor descrita con SRK. ^(d) Sin 2^{as} disociaciones de gases ácidos. %AAD: desviación absoluta promedio.

Debido a la presencia de muchas interacciones ion-ion entre las especies formadas, es muy importante que la ecuación de estado empleada describa la fase líquida del sistema agua-alcanolamina-gas ácido incluyendo una contribución electrolítica. Uno de los modelos usados para cuantificar las interacciones electrostáticas de largo alcance es la aproximación esférica media (Mean Spherical Approximation, MSA). Fürst and Renon [24] combinaron el enfoque MSA con una ecuación de estado no electrolítica. Por otro lado, Myers y Sandler [27] usaron la energía libre de Born para descargar y recargar los iones en el vacío, utilizando la mezcla de gas ideal como referencia, y acoplando la presión ion-ion resultante a la ecuación de estado de Peng-Robinson. Ambas propuestas tienen buena concordancia con datos experimentales de presión de vapor de disoluciones acuosas electrolíticas. Sin embargo, estas ecuaciones de estado están basadas en ecuaciones de estado semi-empíricas, de las cuales es bien conocida su falta de precisión al calcular la densidad del líquido.

Además, las interacciones de puente de hidrógeno están mezcladas con las dispersivas a través de un único término. Adicionalmente, otro enfoque ampliamente usado para describir las interacciones electrostáticas de largo alcance es el modelo primitivo de Debye-Hückel (DH). Este modelo fue usado por Sadowski et al. [3,50,51] para extender a compuestos cargados la ecuación de estado Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory (PC-SAFT) basada en la teoría estadística de fluidos asociados. Este modelo fue capaz de predecir las densidades del líquido y presiones de vapor en disoluciones con sales. Un enfoque similar será utilizado en este trabajo.

La motivación de este trabajo es presentar la ecuación de estado eCTS y su aplicación en la correlación y predicción del equilibrio líquido-vapor (ELV) del sistema agua-alcanolamina-ácido. El texto está organizado de la siguiente forma: primero, en el capítulo 3, se establece el enfoque para generar la ecuación de estado y se presenta la ecuación de estado CTS original para componentes auto-asociativos. Además, se presenta la expresión para la energía de Helmholtz del modelo primitivo de Debye-Hückel junto a sus contribuciones a la presión y a los potenciales químicos que serán acoplados a la ecuación CTS para finalmente obtener el coeficiente de fugacidad de las especies en disolución con la ecuación de estado eCTS. En este mismo capítulo, el significado físico de los parámetros de la ecuación de estado electrolítica resultante es detallado. Posteriormente, en el capítulo 4 son presentadas las bases termodinámicas del proceso de quimisorción de gases ácidos utilizando mezclas acuosas de alcanolaminas: las ecuaciones de equilibrio de fases (ELV) y las reacciones químicas que se llevan a cabo en fase líquida junto a sus constantes de equilibrio. El capítulo 5 muestra el procedimiento empleado para la estimación de todos los parámetros iónicos y moleculares del modelo y las principales aproximaciones aplicadas. En el capítulo 6, empleando los parámetros iónicos y moleculares puros y binarios ajustados en el capítulo anterior, se presentan las predicciones para sistemas multicomponente con más de una alcanolamina o gas ácido. A continuación se presenta un análisis y discusión de los resultados en el capítulo 7 con el fin de enfatizar los puntos más relevantes del trabajo. Finalmente, en el último capítulo, la conclusión de este trabajo es presentada junto al planteamiento de trabajos de investigación futuros.

3. Modelo electrolítico eCTS

Cualquier modelo termodinámico realista para disoluciones electrolíticas debe ser aplicado a fluidos puros, sistemas electrolíticos simples y mezclas de electrolitos, mezclas de disolventes y cubrir amplios rangos de temperatura, presión y composición. Para ello, el modelo propuesto tomará en cuenta todas las interacciones iónicas y moleculares entre las diversas especies en la disolución. Diferentes términos serán agregados para cuantificar la totalidad de las fuerzas intermoleculares, asumiendo que estas son separables:

- 1) Término no específico. La ecuación de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong [31] será utilizada para esta contribución ya que cuantifica razonablemente las interacciones de corto alcance repulsiva y atractiva del tipo dispersiva. Las ecuaciones de estado cúbicas representan un compromiso entre generalidad y sencillez permitiendo describir con adecuada precisión el equilibrio líquido-vapor de sustancias puras y mezclas de compuestos no polares, aunque para fluidos complejos como los polares o aquellos capaces de formar puentes de hidrógeno (asociados), las ecuaciones cúbicas tienen resultados no satisfactorios en su forma original.
- 2) Término de asociación. El Modelo de Asociación de Dos Estados (Two-State Association Model, TSAM) [52] modificado para contemplar la dependencia con volumen [36] cuantificará las interacciones de corto alcance asociativas (puentes de hidrógeno). Muchas sustancias polares que forman puentes de hidrógeno son de gran importancia en aplicaciones industriales como lo son el agua, alcoholes, aminas, alcanolaminas, ácidos y fenoles. Los fluidos asociados producen interacciones específicas difíciles de describir exhibiendo frecuentemente comportamientos termodinámicos inusuales. Para sistemas que contienen compuestos asociados, los modelos convencionales como las ecuaciones de estado cúbicas en su forma original son frecuentemente insuficientes. En la mayoría de sistemas electrolíticos de interés industrial, el agua es el principal componente y disolvente como es el caso del sistema agua-alcanolamina-gas ácido característico del proceso de endulzamiento de gas natural.

- 3) Término electrolítico. El modelo primitivo de Debye-Hückel (DH) [3] representará las interacciones electrostáticas de largo alcance (fuerzas de Coulomb) entre iones en la disolución.

La energía de Helmholtz fue escogida para generar el modelo electrolítico (enfoque φ - φ) y contemplará los tres términos antes mencionados. Esta ecuación fundamental, la energía de Helmholtz, permite obtener ecuaciones de estado explícitas en temperatura, volumen y número de moles además de cualquier propiedad termodinámica del sistema a través de derivadas exactas. El nuevo modelo termodinámico se obtendrá partiendo del cambio de la energía de Helmholtz ΔA para formar una disolución electrolítica a partir de una mezcla de gases ideales, también conocida como energía de Helmholtz residual A^{res} , expresada de la siguiente forma:

$$\Delta A(T, V, \mathbf{n}) = A(T, V, \mathbf{n}) - A^{MG} (T, V, \mathbf{n}) \quad (1)$$

donde T es la temperatura del sistema, V es el volumen del sistema, \mathbf{n} es el vector de número de moles de cada componente en la mezcla, A es la energía de Helmholtz de una disolución electrolítica y A^{MG} la energía de Helmholtz de una mezcla de gases ideales. El cambio de la energía de Helmholtz (ec. 1) estará compuesto por las tres contribuciones anteriormente descritas:

$$\Delta A(T, V, \mathbf{n}) = \Delta A^{ns} + \Delta A^{as} + \Delta A^{elec} \quad (2)$$

donde ΔA^{ns} representa el término no específico, ΔA^{as} el término de asociación y ΔA^{elec} el término electrolítico. A continuación se presentan las expresiones necesarias para obtener los tres términos de la ecuación 2, términos necesarios para generar la nueva ecuación de estado eCTS.

3.1 Término no específico y de asociación (ecuación de estado CTS)

La ecuación de estado CTS fue presentada en 2008 por Medeiros y Téllez-Arredondo [35]. En esta, los efectos asociativos por puentes de hidrógeno aparecen explícitos. Los primeros

dos términos de la ecuación 2 (ΔA^{ns} y ΔA^{as}) proveen las expresiones para el cálculo de la presión y potenciales químicos de la CTS. El desarrollo completo puede verse a detalle en otras publicaciones [35,36]. A continuación se presentan los principales resultados de estas publicaciones.

La energía de Helmholtz residual para el término no específico o SRK está dado por:

$$\frac{\Delta A^{ns}}{NRT} = \frac{\Delta A^{SRK}}{NRT} = \frac{a_m(\mathbf{x}, T)/RT}{b_m(\mathbf{x})} \ln\left(\frac{v}{v+b_m(\mathbf{x})}\right) + \ln\left(\frac{v}{v-b_m(\mathbf{x})}\right) \quad (3)$$

donde N es el número de moles, R la constante universal de los gases, T la temperatura, \mathbf{x} el vector de fracciones mol, v el volumen molar del sistema, a_m es el parámetro dispersivo de la mezcla y b_m es el co-volumen de van der Waals de la mezcla. Los parámetros a_m y b_m en la ecuación 3 son específicos para la mezcla y pueden ser calculados de los componentes puros a través de las reglas de mezclado y combinación convencionales de van der Waals:

$$a_m(\mathbf{x}, T) = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}(T) \quad (4)$$

$$b_m(\mathbf{x}) = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (5)$$

$$a_{ij}(T) = \sqrt{a_i(T)a_j(T)}(1-k_{ij}) \quad (6)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (7)$$

donde x_i y x_j son las fracciones mol de las especies i y j , respectivamente, y k_{ij} es el parámetro de interacción binario utilizado para corregir las desviaciones en las interacciones dispersivas. Este parámetro es simétrico ($k_{ij} = k_{ji}$) e igual a cero cuando $i = j$. Para un componente puro el parámetro $a(T)$ tiene la siguiente forma funcional, sugerida por Soave [31]:

$$a(T) = a_o \left[1 + c_1 \left(1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2 \quad (8)$$

donde $T_r = T / T_c$, T_c es la temperatura crítica y a_o y c_1 son parámetros ajustables del componente puro.

Por otro lado, la energía de Helmholtz residual para el término asociativo está dada por [36]:

$$\frac{\Delta A^{as}}{NRT} = \frac{\Delta A^{TSAM}}{NRT} = -\sum_i x_i \ln \left(1 + \frac{\sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T)}{v} \right) \quad (9)$$

$$f_{ij} = e^{\frac{-E_{ij}}{RT}} - 1 \quad (10)$$

donde v_{ij} es el volumen característico de asociación, E_{ij} es la energía de asociación y f_{ij} es conocida como la función de Mayer. La asociación cruzada es considerada simétrica y, por lo tanto, estos parámetros también lo son. Los parámetros de asociación cruzada E_{ij} y v_{ij} son estimados usando las siguientes reglas de combinación simples [36]:

$$v_{ij} = \min(v_{ii}, v_{jj}) \quad (11)$$

$$E_{ij} = \frac{E_{ii} + E_{jj}}{2} \quad (12)$$

Estas reglas fueron empleadas exitosamente [36] para correlacionar el equilibrio líquido-vapor de mezclas alcohol-alcohol y alcohol-agua. En este trabajo, dos parámetros binarios son ajustados: k_{ij} en la ecuación 6 y la energía de asociación cruzada E_{ij} . En algunos casos, los cuales serán puntualizados más adelante, la E_{ij} es estimada a través del promedio aritmético de las energías de auto-asociación (ec. 12).

La ecuación de estado CTS es obtenida utilizando la diferencia de presiones del sistema y la correspondiente a una mezcla de gases ideales, definida por la siguiente relación termodinámica:

$$\Delta P = -\left(\frac{\partial \Delta a}{\partial v} \right)_{T,N} \quad (13)$$

donde $\Delta a = \Delta A / N$. Cuando la ecuación 13 es aplicada a la suma de los términos no específico (ec. 3) y asociación (ec. 9), y posteriormente al resultado se le resta la presión debida a una mezcla de gases ideales se obtiene la ecuación de estado CTS:

$$p_{CTS} = \frac{RT}{v - b_m(\mathbf{x})} - \frac{a_m(\mathbf{x}, T)}{v \left[v + b_m(\mathbf{x}) \right]} - RT \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T)}{v \left[v + \sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T) \right]} \quad (14)$$

La CTS (ec. 14) tiene 5 parámetros ajustables para sustancias puras auto-asociadas: 3 de la parte no específica (a_o , b y c_1) y 2 de la parte asociativa (v_{ii} y E_{ii}). El significado físico de estos parámetros son: el co-volumen b está relacionado al volumen molecular, los parámetros a_o y c_1 indican la magnitud de las fuerzas atractivas dispersivas, el volumen característico de asociación v_{ii} está relacionado a la disponibilidad de sitios de asociación y la energía de asociación E_{ii} cuantifica la intensidad del puente del hidrógeno (asociación). Matemáticamente, la ecuación de estado CTS puede ser transformada a una ecuación polinomial en volumen con grado $m = N_{as} + 3$, donde N_{as} es el número de especies capaces de asociarse en la mezcla. Para una especie pura auto-asociativa la CTS es de 4° grado. Como lo demostró Reynoso et. al [36], la CTS siempre posee una o tres raíces mayores que b con el mismo comportamiento cualitativo que las ecuaciones de estado cúbicas. El resto de raíces no tienen ningún sentido físico. Por lo tanto, al ser polinomial es posible resolver la CTS de forma fácil y precisa con algún método numérico robusto como el procedimiento de LaGuerre [53].

3.2 Término electrolítico (modelo primitivo de Debye-Hückel)

Una gran dificultad al describir termodinámicamente las disoluciones electrolíticas es el modelado termodinámico de las interacciones electrostáticas ión-ión de largo alcance que determinan, principalmente, el comportamiento de las propiedades al equilibrio de la mezcla electrolítica y modifican el desplazamiento de los iones bajo un campo eléctrico aplicado externamente. La intensidad de esta interacción ión-ión depende de la distancia promedio de separación de los iones o la densidad iónica ya que los campos inter-iónicos son dependientes de la distancia como también de la naturaleza del electrolito, es decir, de la capacidad del electrolito de generar iones en disolución.

Varios modelos han sido propuestos para describir las interacciones ión-ión, algunos derivados de la mecánica estadística, tales como la teoría de perturbación y la teoría de la ecuación integral. Hay varios enfoques para la teoría integral, las más populares son la aproximación esférica media (MSA) [7-9] y la teoría de cadena super compensada (HNC) [10]. Cada una de estas es derivada de la solución de la ecuación de Ornstein-Zernike con diferentes aproximaciones. Para disoluciones electrolíticas, el enfoque HNC ha probado ser la teoría más precisa para calcular y predecir propiedades termodinámicas. Sin embargo, la teoría HNC implica resolver numéricamente un sistema complejo de ecuaciones no lineales y por lo tanto tiene un limitado uso en aplicaciones ingenieriles. Por su parte, el enfoque MSA ha sido aplicado ampliamente a disoluciones electrolíticas con gran éxito en el cálculo de propiedades termodinámicas. Aunque la teoría MSA no es tan precisa como la teoría HNC esta es relativamente más simple. La expresión del modelo MSA puede ser reducida al modelo primitivo de Debye-Hückel (DH) que es considerado un avance espectacular en el entendimiento de disoluciones electrolíticas y uno de los elementos más significantes de la electroquímica. El modelo de Debye-Hückel fue desarrollado en 1923 y su genialidad recae en su formulación simple pero poderosa de la distribución espacial de los iones promediada en el tiempo en disoluciones electrolíticas. A través de dicha distribución, Debye y Hückel fueron capaces de obtener el cambio del potencial químico resultante de las interacciones ión-ión y a su vez calcular teóricamente los coeficientes de actividad iónicos. Con esta última propiedad, la teoría de Debye-Hückel fue verificada con datos experimentales de disoluciones electrolíticas.

A continuación, se describe a grandes rasgos el modelo de Debye-Hückel, sin embargo, más detalles pueden ser revisados en otras referencias [3,11,12]. Debye y Hückel seleccionaron arbitrariamente un ión del conjunto total de iones llamándolo ión central o de referencia al cuál se le asignaría una carga discreta. Mientras tanto, las moléculas del solvente (agua para su desarrollo) son consideradas como un medio dieléctrico continuo y el resto de iones (todos los iones excepto el ión de referencia) permanecen en el anonimato y sus cargas serán asumidas como una distribución de carga espacial continua. Obviamente, la carga total de la nube o atmosfera que rodea al ión central debe ser de signo opuesto y exactamente de la misma magnitud que la carga del ión de referencia. De esta forma, el

agua aporta al escenario global su constante dieléctrica y los iones que rodean al ión de referencia una densidad de carga de exceso.

Así, el problema complejo de definir la distribución de iones promediado en el tiempo en una disolución electrolítica se reduce, en el modelo de Debye-Hückel, a un problema matemático más simple de encontrar como la densidad de carga de exceso varía con la distancia del ión central. Entonces, propusieron resolver esta dificultad combinando la ecuación de Poisson y la ley de distribución de Boltzmann que contienen conceptos de electrostática y química, respectivamente, para dar como resultado la ecuación linealizada de Poisson-Boltzmann que es utilizada frecuentemente para cuantificar las interacciones entre partículas cargadas en otros modelos. Con esta última ecuación, el modelo de nube iónica de Debye-Hückel permitió calcular teóricamente el cambio de potencial químico que surge de interacciones ión-ión.

En resumen, los postulados básicos del modelo de Debye-Hückel son: (1) el ión central ve a los iones circundantes como una densidad de carga uniforme y no como cargas discretas, (2) todos los iones en la disolución electrolítica son libres para contribuir a la densidad de carga y no existen iones apareados positivo-negativo para formar parejas eléctricamente neutras, (3) sólo las fuerzas de Coulomb de largo alcance son relevantes para las interacciones ión-ión, mientras que las fuerzas no-Coulombicas de corto alcance tales como las fuerzas dispersivas o de asociación son despreciables, (4) la disolución electrolítica debe ser suficientemente diluida para hacer al potencial electrostático suficientemente pequeño garantizando la linealidad de la ecuación de Boltzmann, y (5) la única función del solvente es proveer un medio dieléctrico para que las fuerzas inter iónicas se lleven a cabo.

Analizando cuidadosamente las aproximaciones hechas por Debye-Hückel, nos podemos dar cuenta que es un modelo con simplificaciones de la realidad, como cualquier otro modelo, y no trata todas las complejidades de las disoluciones electrolíticas por lo que no ajusta a la perfección datos experimentales y las predicciones no son totalmente confiables a concentraciones altas. Sin embargo, el éxito limitado del modelo de Debye-Hückel es un logro nada despreciable tomando en cuenta la complejidad del sistema real, la presencia de un solvente el cual ha sido descrito sólo a través de una constante dieléctrica, de la

simplicidad de la ley de fuerza de Coulomb y finalmente del hecho de que los iones no son cargas esféricas.

Como se pudo observar, el modelo de Debye-Hückel contiene los elementos esenciales de disoluciones electrolíticas muy diluidas. Por esta razón fue decidido utilizar el modelo primitivo de Debye-Hückel [3] para describir las interacciones electrostáticas de largo alcance, interacciones ión-ión, mientras que las interacciones de corto alcance, muy importantes a concentraciones altas, ya están contempladas en la ecuación de estado CTS (ec. 14). La energía de Helmholtz para el modelo primitivo de Debye-Hückel (DH) [3] está dada por:

$$\frac{\Delta A^{elec}}{NRT} = \frac{\Delta A^{DH}}{NRT} = -\frac{\kappa q_e^2}{12\pi \varepsilon_d(T)RT} \sum_i x_i z_i^2 \chi_i \quad (15)$$

donde q_e es la carga del electrón, z_i es el número de carga del ión i y ε_d es la constante dieléctrica del medio dependiente de temperatura (en este trabajo será estimada usando la correlación de Floriano y Nascimento [54] para el agua pura y fijada a una presión de 100 kPa sin considerar los efectos de composición). La cantidad χ_i en la ecuación 15 está definida como:

$$\chi_i = \frac{3}{(\kappa \sigma_i)^3} \left[\frac{3}{2} + \ln(1 + \kappa \sigma_i) - 2(1 + \kappa \sigma_i) + \frac{1}{2}(1 + \kappa \sigma_i)^2 \right] \quad (16)$$

siendo σ_i el diámetro del ión y κ el inverso de la longitud de Debye dado por:

$$\kappa = \sqrt{\frac{N_A^2 q_e^2}{RT \varepsilon_d(T)v} \sum_i x_i z_i^2} \quad (17)$$

donde N_A es el número de Avogadro. κ^{-1} tiene unidades de longitud y contiene información concerniente a varios aspectos fundamentales de la distribución de iones en la disolución, por ejemplo, es la distancia a la cual una cascara esférica que se encuentra alrededor de un ión central posee el valor máximo de carga.

Como se puede observar de las ecuaciones anteriores, la energía de Helmholtz para la contribución electrolítica posee como único parámetro σ_i .

Haciendo uso de la ecuación 15 y de relaciones termodinámicas exactas es posible obtener la contribución electrostática a la presión:

$$P_{elec} = -\frac{\kappa N_A q_e^2}{24\pi \varepsilon_d(T)v} \sum_i x_i \sigma_i z_i^2 \quad (18)$$

Así, la ecuación de estado eCTS toma su forma final sumando las ecuaciones 14 y 18, dando como resultado:

$$P_{eCTS} = \frac{RT}{v - b_m(\mathbf{x})} - \frac{a_m(\mathbf{x}, T)}{v[v + b_m(\mathbf{x})]} - RT \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T)}{v \left[v + \sum_j x_j v_{ij} f_{ij}(T) \right]} - \frac{\kappa N_A q_e^2}{24\pi \varepsilon_d(T)v} \sum_i x_i \sigma_i z_i^2 \quad (19)$$

3.3 Especies cargadas

En principio la ecuación eCTS (ec. 19) puede ser aplicada tanto para especies moleculares como para especies cargadas (iones). Sin embargo, para iones, la funcionalidad de la energía dispersiva $a(T)$ no puede ser representada por la expresión de Soave (ec. 8) ya que los iones no tienen temperatura crítica. Por esta razón, para especies cargadas, la función equivalente asumida en este trabajo está dada por:

$$a(T) = (d_1 - d_2 T^{1/2})^2 \quad (20)$$

donde d_1 y d_2 son parámetros ajustables. Debe ser notado que las ecuaciones 8 y 20 dependen de temperatura de la misma forma.

Para especies cargadas, la ecuación de estado eCTS presenta explícitamente términos, que en principio, son capaces de describir sus posibles interacciones repulsivas, dispersivas, asociativas y electrolíticas a través de sus 6 parámetros puros, 5 de la CTS (b , d_1 , d_2 , v_{ij} y E_{ij}) y uno más de la contribución ión-ión de largo alcance (σ_i). En general, para mezclas, el modelo tiene dos parámetros binarios ajustables (v_{ij} y E_{ij}) por cada par de sustancias. Es

importante mencionar de antemano un problema enfrentado cuando se emprendió la estimación de los parámetros del modelo: debido a la imposibilidad de obtener datos experimentales de iones puros fue necesario hacer algunas aproximaciones para estimar los parámetros iónicos tanto puros como binarios. Estas suposiciones serán detalladas en la sub-sección 5.3.

Analizando la estructura matemática de la ecuación 19 se observa que sin interacción electrolítica, la ecuación de estado eCTS se reduce a la ecuación de estado CTS y, sin interacción asociativa, la ecuación se reduce a la ecuación de estado cúbica de SRK.

3.4 Potenciales químicos

Para la solución de los problemas de equilibrio de fases y químico son necesarias expresiones para el cálculo de los potenciales químicos o coeficientes de fugacidad. De la misma forma que la presión, los potenciales químicos de las sustancias en una mezcla representada por la ecuación eCTS pueden ser obtenidos a partir de la relación primaria exacta:

$$\Delta\mu_i = \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} \quad (21)$$

donde $\Delta\mu_i$ es el potencial químico residual, es decir, es la diferencia de potenciales químicos de la especie i en el sistema (μ_i) y en una mezcla de gases ideales (μ_i^{MGI}) a las mismas condiciones de T , V y \mathbf{n} . Para la ecuación de estado eCTS esta diferencia está compuesta por tres contribuciones:

$$\Delta\mu_i = \Delta\mu_i^{SRK} + \Delta\mu_i^{TSAM} + \Delta\mu_i^{DH} \quad (22)$$

El primer término del lado derecho de la ecuación 22 representa la contribución no específica ($\Delta\mu_i^{SRK} = \Delta\mu_i^{ns}$), el segundo término la contribución de asociación ($\Delta\mu_i^{TSAM} = \Delta\mu_i^{as}$) y el tercer término la contribución electrolítica ($\Delta\mu_i^{DH} = \Delta\mu_i^{elec}$). Por derivación directa de las energías de Helmholtz de las tres contribuciones (ecuaciones 3, 9 y 15), estas diferencias están dadas por:

$$\frac{\Delta\mu_i^{SRK}}{RT} = \ln\left(\frac{Z}{Z-B_m}\right) + \frac{B_i}{B_m}\left(\frac{B_m}{Z-B_m} - \frac{A_m}{Z+B_m}\right) + \frac{A_m}{B_m}\left(1 + \frac{A_i}{A_m} - \frac{B_i}{B_m}\right)\ln\left(\frac{Z}{Z+B_m}\right) \quad (23)$$

$$\frac{\Delta\mu_i^{TSAM}}{RT} = \ln\left(\frac{Z}{Z+C_i}\right) - \sum_j \frac{x_j Y_{ji}}{Z+C_j} \quad (24)$$

$$\frac{\Delta\mu_i^{DH}}{RT} = -\frac{\kappa N_A (q_e z_i)^2}{24 \pi \epsilon_d RT} \left(\frac{\sum_j x_j z_j^2 \sigma_j}{\sum_j x_j z_j^2} + 2 \chi_i \right) \quad (25)$$

donde las variables adimensionales están definidas por:

$$A_m = a_m \frac{p}{(RT)^2} \quad (26)$$

$$B_m = b_m \frac{p}{RT} \quad (27)$$

$$A_i = \left[2 \sum_j (x_j a_{ij}) - a_m \right] \frac{p}{(RT)^2} \quad (28)$$

$$B_i = b_i \frac{p}{RT} \quad (29)$$

$$C_i = \sum_j x_j v_{ij} f_{ij} \frac{p}{RT} \quad (30)$$

$$Y_{ij} = v_{ij} f_{ij} \frac{p}{RT} \quad (31)$$

Finalmente, el cálculo de los coeficientes de fugacidad puede ser estimado a partir de estas diferencias, de forma exacta:

$$\varphi_i(T, V, \mathbf{N}) = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{\Delta\mu_i}{RT}\right) \quad (32)$$

donde $Z = pv / RT$ es el factor de compresibilidad. En la siguiente sección, esta expresión será empleada en el cálculo de las fugacidades de las especies en el equilibrio de fases y químico en los sistemas de estudio de este trabajo.

4. Equilibrios del sistema agua-alcanolamina-gas ácido

La quimisorción de gases ácidos en disolución acuosa de alcanolaminas, sistema agua-alcanolamina-gas ácido, involucra simultáneamente el equilibrio de fases (ELV) y químico ya que la absorción de los gases ácidos es seguida por reacciones químicas en la fase líquida. En este capítulo serán presentadas las ecuaciones necesarias para resolver estos equilibrios.

4.1 Equilibrio de fases (ELV)

Se reconoce el equilibrio como una condición estática donde ningún cambio ocurre en las propiedades macroscópicas de un sistema con el tiempo ni en su extensión, lo que implica un balance de todos los potenciales que pueden ocasionar un cambio como lo son: T , p y potenciales químicos μ o fugacidades f .

El tratamiento termodinámico para el equilibrio de fases multicomponente fue introducido por J.W. Gibbs [55], basado en el concepto del potencial químico. Dice, *en un sistema cerrado que consta de π fases se halla en equilibrio de fases, a la misma T y p , cuando el potencial químico de cada especie i es el mismo en todas las fases.* O en su forma matemática:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (33)$$

donde $\alpha, \beta, \dots, \pi$ corresponden a cada una de las fases, N_c es el número de componentes y $i = 1, 2, \dots, N_c$.

Para propósitos en ingeniería, el potencial químico es una cantidad inconveniente, carente de algún sentido inmediato de realidad física. G. N. Lewis propuso que una cantidad con mayor acercamiento a variables medibles, equivalente al potencial químico, podría ser obtenida por una simple transformación. El resultado de esta transformación es una cantidad llamada fugacidad la cual tiene unidades de presión. La relación entre potencial químico y fugacidad es:

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \frac{f_i}{f_i^o} \quad (34)$$

donde μ_i^o es el potencial químico del componente i en el estado de referencia y f_i^o es la fugacidad del componente i en el estado de referencia.

Utilizando las ecuaciones 33 y 34 es posible demostrar que la condición de equilibrio material también puede expresarse a partir de fugacidades:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\pi \quad (35)$$

Desde el punto de vista físico intuitivo es conveniente pensar en la fugacidad como una presión termodinámica. Así, en una mezcla de gases ideales, la fugacidad de cada componente es igual a su presión parcial. En una mezcla real, la fugacidad puede ser considerada como una presión parcial corregida por el comportamiento no ideal, a través del coeficiente de fugacidad (φ):

$$f_i^\pi = \varphi_i^\pi p z_i \quad (36)$$

donde z_i es la composición del componente i en la fase π . Ahora, el problema del equilibrio de fases se resume en la solución del sistema de ecuaciones que conlleva la ecuación 35. Para ser resuelto es indispensable tomar en cuenta los grados de libertad (F) del sistema en estudio, es decir, el número de variables intensivas independientes que deben ser suministradas. La regla de las fases nos proporciona estos grados de libertad:

$$F = N_c + 2 - \pi \quad (37)$$

En el equilibrio líquido-vapor (ELV) sólo existen dos fases por lo tanto la ecuación 35 se reduce en:

$$f_i^L = f_i^V \quad (38)$$

El enfoque φ - φ puede ser utilizado para resolver este equilibrio el cual consiste en calcular la fugacidad de la fase líquida y vapor utilizando la ecuación 36 y sustituir el resultado en la ecuación anterior para obtener:

$$\varphi_i^L x_i = \varphi_i^V y_i \quad (39)$$

donde x_i y y_i son las fracciones molares de los diversos componentes i en las fases líquida y vapor, respectivamente. La ecuación 39 puede ser transformada en la siguiente ecuación:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^L}{\varphi_i^V} \quad (40)$$

donde K_i es conocida como razón de equilibrio del componente i . Para este sistema el número de grados de libertad es N_c . Para una sustancia pura la ecuación 40 se reduce a:

$$\varphi^L = \varphi^V \quad (41)$$

Para una mezcla de N_c componentes en ELV, los problemas que pueden ser resueltos son conocidos como puntos de burbuja y de rocío con N_c incógnitas (presión o temperatura y N_c-1 fracciones mol del líquido o vapor) y N_c ecuaciones de acuerdo a la ecuación 39 o 40.

Dado que la suma de las fracciones molares en cada fase es igual a 1, las funciones objetivo para resolver los puntos de burbuja y de rocío, respectivamente, son:

$$\sum_{i=1}^{N_c} K_i x_i = 1 \quad (42)$$

$$\sum_{i=1}^{N_c} \frac{y_i}{K_i} = 1 \quad (43)$$

Los métodos de iteración, por ejemplo el Newton-Raphson, convergen más rápidamente para funciones objetivo lineales. Así que se reporta [56] que K_i varía más linealmente con las variables $1/p$ y $\exp(1/T)$. Para los cálculos de temperatura en el punto de burbuja, se define, entonces, la siguiente función objetivo:

$$G\left(\frac{1}{T}\right) = \ln\left(\sum_{i=1}^{N_c} K_i x_i\right) = 0 \quad (44)$$

Esta ecuación tiene un comportamiento más lineal que la ecuación 42 que es función de la variable T . Similarmente, para la temperatura en el punto de rocío:

$$G\left(\frac{1}{T}\right) = \ln\left(\sum_{i=1}^{N_c} \frac{y_i}{K_i}\right) = 0 \quad (45)$$

Para los cálculos de presión en los puntos de burbuja y rocío, respectivamente, las formas apropiadas son:

$$G\left(\frac{1}{P}\right) = \sum_{i=1}^{N_c} K_i x_i - 1 = 0 \quad (46)$$

$$G(p) = \sum_{i=1}^{N_c} \frac{y_i}{K_i} - 1 = 0 \quad (47)$$

Generalmente los datos experimentales reportados para el sistema agua-alcanolamina-gas ácido son presiones parciales de los gases ácidos o presión total del sistema a una concentración en la fase líquida y temperatura dadas. Por ello, la función objetivo usada en este trabajo es la ecuación 46 (presión de burbuja) con la suposición de que las especies iónicas no son volátiles.

Cualquiera de las cuatro funciones objetivo descritas anteriormente dependen del modelo a utilizar ya que requiere calcular las no idealidades del sistema a través del coeficiente de fugacidad de cada componente en la fase líquida y vapor (ϕ_i^L y ϕ_i^V). Este trabajo propone usar la ecuación de estado eCTS para calcular el coeficiente de fugacidad de todas las especies en el sistema agua-alcanolamina-gas ácido a través de la ecuación 32.

4.2 Equilibrio químico

El primer paso para calcular la presión parcial del gas ácido o la presión total del sistema agua-alcanolamina-gas ácido es obtener la composición de todas las especies iónicas y moleculares en fase líquida a través del cálculo del equilibrio químico. Las reacciones químicas más importantes involucradas en el proceso de endulzamiento son:

- Ionización del agua:



- 1ª disociación del sulfuro de hidrógeno (H₂S):



- 1ª disociación del dióxido de carbono (CO₂):



- Disociación de las alcanolaminas protonadas (AA⁺):



- Reconversión de los carbamatos de las alcanolaminas (cAA⁻):



donde AA es una alcanolamina como MEA, DEA o MDEA, AA⁺ es su correspondiente alcanolamina protonada y cAA⁻ es el anión carbamato de la alcanolamina. La reacción (V) sólo ocurre para alcanolaminas primarias y secundarias como MEA y DEA. Este trabajo asume que las 2^{as} disociaciones de los gases ácidos (GA) son despreciadas debido a la baja concentración de los iones producidos como el sulfuro (S⁻²) y el carbonato (CO₃⁻²).

Las relaciones de equilibrio químico para estas cinco reacciones químicas están dadas por:

$$K_{eqj} = \prod_{i=1}^{N_c} a_i^{v_{ij}} = \exp \left(- \frac{\sum_i v_{ij} \mu_i^o(T)}{RT} \right) \quad (48)$$

donde K_{eqj} es la constante de equilibrio de la reacción j , v_{ij} el coeficiente estequiométrico del componente i en la reacción j , μ_i^o el potencial químico del componente i en el estado de referencia y a_i es la actividad del componente i dada por:

$$a_i = \gamma_i x_i = \frac{f_i^L}{f_i^o} \quad (49)$$

donde γ_i es el coeficiente de actividad del componente i que depende íntimamente del estado de referencia. Los estados de referencia necesarios para la determinación de las constantes de equilibrio pueden ser diferentes dependiendo de si la sustancia es disolvente o soluto. Para el sistema agua-alcanolamina-gas ácido, los siguientes estados de referencia fueron seleccionados:

- 1) El agua y alcanolaminas son tratadas como disolventes donde su estado de referencia es el líquido puro a la temperatura y presión del sistema.

$$f_i^o = p \varphi_i(T, p, x_i = 1) \quad (50)$$

$$\gamma_i = \frac{\varphi_i(T, p, \mathbf{x})}{\varphi_i(T, p, x_i = 1)} \quad (51)$$

- 2) Las especies iónicas y los gases ácidos son asumidos como solutos donde sus estados de referencia son la solución ideal a dilución infinita ($\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1$) a la temperatura y presión del sistema.

$$f_i^o = p \varphi_i(T, p, x_i \rightarrow 0, x_{H_2O} \rightarrow 1) \quad (52)$$

$$\gamma_i = \frac{\varphi_i(T, p, \mathbf{x})}{\varphi_i(T, p, x_i \rightarrow 0, x_{H_2O} \rightarrow 1)} \quad (53)$$

Las ecuaciones 51 a 53 son resultado de combinar las ecuaciones 36 y 49 bajo las consideraciones establecidas para cada estado de referencia. Los coeficientes de actividad (ecuaciones 51 y 53) de cada especie en el sistema agua-alcanolamina-gas ácido pueden ser fácilmente determinadas si se usa el coeficiente de fugacidad calculado por la ecuación de estado eCTS que está expresado en la ecuación 32. Como una aproximación, se asume que los coeficientes de actividad de los iones hidronio (H_3O^+) e hidroxilo (OH^-) son iguales a la unidad debido a su baja concentración ($\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1$).

El lado derecho de la igualdad en la ecuación 48 generalmente es expresada como una función de temperatura usando los potenciales químicos de cada especie en el estado de referencia. Una forma alternativa de obtener K_{eq} es usar relaciones empíricas obtenidas de ajuste de datos experimentales. Rochelle et al. [38,39] presentó la siguiente expresión empírica para las constantes de equilibrio del sistema agua-alcanolamina-gas ácido basadas en los estados de referencia descritas anteriormente con la siguiente dependencia con temperatura:

$$\ln K_{eq} = C_1 + C_2 / T + C_3 \ln T + C_4 T \quad (54)$$

donde T es la temperatura en Kelvin y C_i sus coeficientes. La Tabla 3 muestra los coeficientes de la ecuación 54 para las reacciones químicas más importantes involucradas en el proceso de endulzamiento.

Tabla 3. Coeficientes de la ecuación 54 para las constantes de equilibrio [38,39].

Reacción	C_1	C_2	C_3	C_4	Rango T (°C)
I	132.899	-13445.9	-22.4773	0	0-225
II	214.582	-12995.4	-33.5471	0	0-150
III	231.465	-12092.1	-36.7816	0	0-225
IV					
MEA	2.1211	-8189.38	0	-0.007484	0-50
DEA	-13.3373	-4218.71	0	0.009872	0-50
MDEA	-9.4165	-4234.98	0	0	25-60
V					
MEA	2.8898	-3635.09	0	0	25-120
DEA	16.5027	-4068.76	-1.5027	0	25-120

Las concentraciones reales de cada componente del sistema agua-alcanolamina-gas ácido en la fase líquida y vapor al equilibrio son obtenidas resolviendo simultáneamente las ecuaciones 39 (equilibrio de fases) y 48 (equilibrio químico) con las relaciones estequiométricas en la fase líquida. Los coeficientes de fugacidad son la variable clave para calcular adecuadamente estas concentraciones y serán calculados utilizando la ecuación 32 del capítulo 4 obtenida de la ecuación de estado eCTS.

5. Estimación de parámetros

Como se ha mencionado anteriormente, el objetivo principal de este trabajo es describir los equilibrios de mezclas agua-alcanolamina-gas ácido usando la ecuación de estado Cúbica-dos-Estados electrolítica (electrolyte Cubic-Two-State, eCTS). Un objetivo adicional es usar un conjunto único de parámetros puros y binarios para todas las combinaciones alcanolamina/gas ácido.

El siguiente procedimiento fue empleado para la estimación de los parámetros del modelo: (i) determinación de los cinco parámetros (a_o , b , c_1 , v_{ii} y E_{ii}) para componentes puros moleculares (agua, MEA, DEA, MDEA, H₂S y CO₂) usando presión de vapor y densidad de líquido saturado. En el caso de alcanolaminas y gases ácidos, múltiples conjuntos de parámetros pudieron reproducir las propiedades de las sustancias puras. Con el objetivo de encontrar el conjunto óptimo, se incluyó en las regresiones el equilibrio líquido-vapor binario con agua. Así, los parámetros binarios correspondientes para estas mezclas acuosas binarias también fueron calculados en este paso; (ii) estimación de parámetros binarios entre especies moleculares: CO₂-H₂S, AA-AA y AA-GA. Los datos experimentales requeridos fueron del tipo ELV binario; (iii) determinación de parámetros iónicos puros y binarios usando datos de ELV ternario (H₂O-AA-GA). Algunas aproximaciones fueron hechas con el fin de reducir el número total de parámetros ajustables. En las siguientes subsecciones, este procedimiento es explicado a detalle.

Las regresiones fueron llevadas a cabo utilizando datos experimentales de presión de vapor y densidad del líquido saturado para componentes puros moleculares y ELV para mezclas binarias y ternarias del tipo H₂O-AA-GA. Las fuentes y condiciones de los datos experimentales usados en las regresiones son mostradas en la Tabla 4 en donde se observa la revisión bibliográfica extensa realizada para este trabajo. Los datos experimentales seleccionados, especialmente para los sistemas ternarios que contienen AAs, están en el rango de temperatura en donde se encuentra típicamente el proceso comercial de endulzamiento de gas natural, es decir, de 298 a 422 K aproximadamente.

Tabla 4. Datos experimentales usados en este trabajo.

Sistema		Tipo de datos exp.	Número de datos experimentales	Rango	Ref.
P u r o	Agua	p_s y ρ_s	83 (p_s) y 92 (ρ_s)	$T_r = 0.45 - 0.91$	[57]
	H ₂ S		44 (p_s) y 31 (ρ_s)	$T_r = 0.53 - 0.93$	[57]
	CO ₂		49 (p_s) y 44 (ρ_s)	$T_r = 0.73 - 0.96$	[57]
	MEA		correlación	$T_r = 0.45 - 0.91$	[57]
	DEA		correlación	$T_r = 0.44 - 0.91$	[57]
	MDEA		correlación	$T_r = 0.37 - 0.90$	[58]
B i n a r i o	Agua–MEA	Puntos de burbuja	147 (p_b) y 26 (T_b)	$T / K = 298.15 - 373.15$ $p / kPa = 66.6 - 101.33$	[58-62]
	Agua–DEA	(p_b y T_b)	42 (p_b) y 4 (T_b)	$T / K = 365.15$ $p / kPa = 6.66$	[61,63]
	Agua–MDEA		58 (p_b) y 27 (T_b)	$T / K = 313.15 - 373.15$ $p / kPa = 40.0 - 66.7$	[59,64]
	Agua–H ₂ S	Composición del líquido y vapor en equilibrio	86	$T / K = 303.15 - 444.26$ $p / kPa = 49.72 - 12065.8$	[65-67]
	Agua–CO ₂		312	$T / K = 303.15 - 623.15$ $p / kPa = 101.3 - 49000.0$	[68-79]
	H ₂ S–CO ₂		132	$T / K = 233.15 - 353.15$ $p / kPa = 689.5 - 7092.75$	[80,81]
T e r n a r i o	Agua–MEA–H ₂ S	Presión parcial del gas ácido y/o presión total del sistema	313	$T / K = 298.15 - 413.15$ MEA wt% = 3.5 - 30.0	[82-85]
	Agua–DEA–H ₂ S		156	$T / K = 299.82 - 422.04$ DEA wt% = 10.0 - 54.4	[83,85,86]
	Agua–MDEA–H ₂ S		122	$T / K = 313.15 - 413.15$ MDEA wt% = 18.7 - 48.8	[86-88]
	Agua–MEA–CO ₂		107	$T / K = 298.15 - 393.15$ MEA wt% = 15.2 - 30.0	[85,89,90]
	Agua–DEA–CO ₂		99	$T / K = 298.15 - 394.26$ DEA wt% = 10.2 - 50.0	[85,91-93]
	Agua–MDEA–CO ₂		374	$T / K = 298.15 - 413.15$ MDEA wt% = 18.5 - 50.1	[87-89, 93-96]
C u a t e r n a r i o	Agua–MEA–H ₂ S–CO ₂		29	$T / K = 298.15 - 366.68$ MEA wt% = 15.2 - 30.0	[85]
	Agua–DEA–H ₂ S–CO ₂		140	$T / K = 310.93 - 394.26$ DEA wt% = 20.2 - 50.0	[85,91]
	Agua–MDEA–H ₂ S–CO ₂		106	$T / K = 313.15 - 373.15$ MDEA wt% = 35.0	[97]
	Agua–DEA–MDEA–H ₂ S		46	$T / K = 313.15 - 393.15$ DEA wt% = 7.6 - 12.5 MDEA wt% = 32.5 - 37.7	[86,98]
	Agua–MEA–MDEA–CO ₂		95	$T / K = 313.15 - 373.15$ MEA wt% = 6.0 - 18.0 MDEA wt% = 12.0 - 24.0	[99]
	Agua–DEA–MDEA–CO ₂		133	$T / K = 298.12 - 393.15$ DEA Wt% = 1.5 - 20.0 MDEA Wt% = 10.0 - 37.8	[93, 100-102]

Adicionalmente, las correlaciones de la eCTS fueron comparadas con las producidas por el modelo Li-Mather usando el paquete de simulación Aspen-Hysys [103]. Esta decisión fue motivada básicamente por dos razones: (i) el modelo de Li-Mather es el más usado para simular y optimizar el proceso de endulzamiento de gas natural y (ii) este modelo tiene parámetros para todos los sistemas cubiertos por este trabajo. El modelo de Li-Mather calcula los coeficientes de actividad de las especies iónicas y moleculares a través de la energía de Gibbs en exceso, mientras que para describir la fase vapor utiliza una ecuación de estado simple como la SRK, de esta forma determina la composición de la fase líquida y el equilibrio con la fase vapor. El modelo de Li-Mather hace un buen balance entre simplicidad matemática y precisión para aplicaciones industriales, sin embargo, debido a su estructura está limitada a cargas de gas ácido ($\text{mol}_{\text{GA}}/\text{mol}_{\text{AA}}$) menores a 1, imposibilitando su uso a condiciones de alta concentración de gases ácidos.

5.1 Parámetros moleculares puros y binarios acuosos

5.1.1 Agua

Para desarrollar una buena ecuación de estado para electrolitos, el primer requisito para el modelo es describir adecuadamente las propiedades del agua. Los cinco parámetros del agua fueron ajustados con datos experimentales de presión de vapor (p_s) y densidad de líquido saturado (ρ_s) en el rango de temperatura reducida de 0.45 a 0.91. El método simplex-downhill [53] fue empleado para minimizar la siguiente función objetivo:

$$F_{\text{puro}}(a_{o_i}, b_i, c_{l_i}, v_{ii}, E_{ii}) = \sum \left(\frac{p_s^{\text{CTS}} - p_s^{\text{exp}}}{p_s^{\text{exp}}} \right)^2 + \sum \left(\frac{\rho_s^{\text{CTS}} - \rho_s^{\text{exp}}}{\rho_s^{\text{exp}}} \right)^2 \quad (55)$$

La ecuación 55 es la más comúnmente usada para ajustar los parámetros de ecuaciones de estado. Los parámetros óptimos para el agua son mostrados en la Tabla 5 y con ellos la ecuación de estado CTS correlaciona p_s y ρ_s con desviaciones absolutas promedio (%AAD) menores que 1%. Los datos experimentales fueron tomados de la base de datos del Design Institute for Physical Properties (DIPPR) [57]. La Figura 4 presenta la correlación de la CTS sobre datos experimentales p_vT del agua así como para el resto de especies

moleculares estudiadas en este trabajo. Una buena correlación del modelo puede ser observada en todo el intervalo de temperatura ajustado.

Tabla 5. Parámetros moleculares puros de la ecuación de estado CTS.

Especie	T_c	a_o [Pa.m ⁶ /mol ²]	$b \cdot 10^6$ [m ³ /mol]	c_1	$v_{ii} \cdot 10^6$ [m ³ /mol]	$-E_{ii}/R$ [K]	%AAD p_s	%AAD ρ_s
agua	647.1	0.3428	15.213	0.5915	1.5483	1813.4	0.54	0.76
MEA	678.2	1.4767	54.650	0.8053	0.5929	2444.9	0.34	0.59
DEA	736.6	2.1477	89.066	1.4317	3.6154	2894.4	1.32	0.37
MDEA	741.9	3.2753	108.257	0.8050	0.9758	2894.4	2.08	1.79
H ₂ S	373.5	0.3954	28.564	0.6141	10.2890	332.5	0.40	1.31
CO ₂	304.2	0.3062	27.117	0.7865	7.7591	340.1	0.23	0.98

%AAD: desviación absoluta promedio.

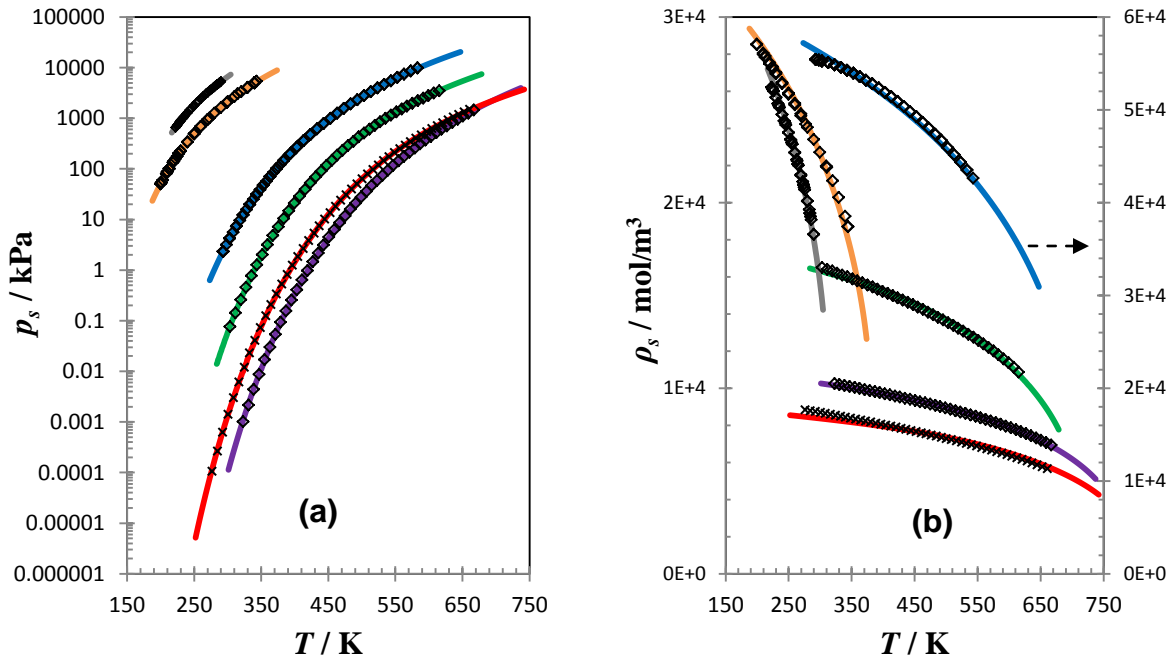


Figura 4. Correlación de la CTS de propiedades pvT para el agua (líneas azules), MEA (líneas verdes), DEA (líneas moradas), MDEA (líneas rojas), H₂S (líneas naranjas) y CO₂ (líneas grises): (a) presión de vapor y (b) densidad de líquido saturado. Los símbolos son datos experimentales de las referencias 57 (diamantes) y 58 (taches).

5.1.2 Alcanolaminas y sus mezclas acuosas

La auto asociación de alcanolaminas fue modelada usando sólo dos parámetros de asociación (v_{ii} y E_{ii}) a pesar de que estas moléculas tienen diferentes grupos funcionales

asociativos (grupos amino y alcohol) y pueden llevar acabo auto-asociaciones a través de 4 distintos tipos de puentes de hidrógeno (ver Figura 2). Como primer intento, los parámetros de las alcanolaminas fueron determinados del mismo modo que para el agua, es decir, usando la función objetivo representada por la ecuación 55. Presiones de vapor y densidades de líquido saturado para MEA y DEA fueron generadas de correlaciones del DIPPR [57]. Para la MDEA, estas propiedades fueron calculadas usando la correlación presentada por Kontogeorgis et al. [58]. Los parámetros de las alcanolaminas MEA, DEA y MDEA fueron ajustados en los rangos de temperatura reducida de 0.45-0.91, 0.44-0.91 y 0.37-0.90, respectivamente. De esta manera, múltiples conjuntos de parámetros pudieron ser obtenidos. Con el objetivo de encontrar el óptimo, datos de ELV binario con agua (presión y temperatura de burbuja) fueron incluidos en las regresiones sin que esto ocasionara pérdidas significativas en la precisión de p_s y ρ_s de la alcanolamina. Kontogeorgis et al. [58] usó un procedimiento similar para la ecuación de estado Cubic-Plus-Association (CPA), usando datos de ELV binario de alcanolamina con componentes no asociados. Los intervalos de T y p de los datos experimentales de ELV son presentados en la Tabla 4. Entonces los parámetros binarios (k_{ij} y E_{ij}) para cada par agua-alcanolamina fueron también estimados en esta sub-sección empleando la siguiente función objetivo:

$$F_{AA}(\mathbf{\Omega}_i, k_{ij}, E_{ij}) = F_{puro}(\mathbf{\Omega}_i) + \sum \left(\frac{P_b^{exp} - P_b^{CTS}}{P_b^{exp}} \right)^2 + \sum \left(\frac{T_b^{exp} - T_b^{CTS}}{T_b^{exp}} \right)^2 \quad (56)$$

donde $\mathbf{\Omega}_i = (a_{oi}, b_i, c_{1i}, v_{ii}, E_{ii})$ es el vector de parámetros del componente puro para las alcanolaminas, el subíndice b en T y p indica que son puntos de burbuja. Los subíndices i y j en la ecuación 56 se refieren a una alcanolamina y agua, respectivamente.

Los parámetros puros y binarios resultantes para estos sistemas y las desviaciones correspondientes de los datos experimentales son listados en las Tablas 5 y 6. Debido a que la energía de asociación de la MDEA fue muy alta, se asumió que la MDEA y DEA tienen las mismas E_{ii} . El valor para la DEA fue fijado en las regresiones para la MDEA. Esto resultó en una buena aproximación ya que ambas especies poseen estructuras similares.

Buenas correlaciones fueron alcanzadas para las alcanolaminas y sus mezclas acuosas. La Figura 4 muestra la correlación de la CTS sobre datos experimentales p_vT de las

alcanolaminas y la Figura 5 presenta una comparación entre las correlaciones de la CTS y algunos datos experimentales para diagramas de fase de mezclas agua-alcanolamina. Un buen ajuste puede ser observado en ambas figuras.

Tabla 6. Parámetros moleculares binarios de la ecuación de estado CTS.

Mezcla binaria	$-E_{ij}/R$ [K]	k_{ij}	%AAD p	%AAD T	% Δx	% Δy
Agua-MEA	2417.9	-0.1216	1.89	0.35	-	0.36
Agua-DEA	2397.6	-0.1739	0.61	2.59	-	1.63
Agua-MDEA	2385.7	-0.2784	0.58	0.53	-	0.01
Agua-H ₂ S	1149.0	-0.0245	-	-	0.06	0.24
Agua-CO ₂	1099.7	-0.0952	-	-	0.27	3.36
CO ₂ -H ₂ S	428.2	0.1532	-	-	0.79	0.74

%AAD: desviación absoluta promedio.

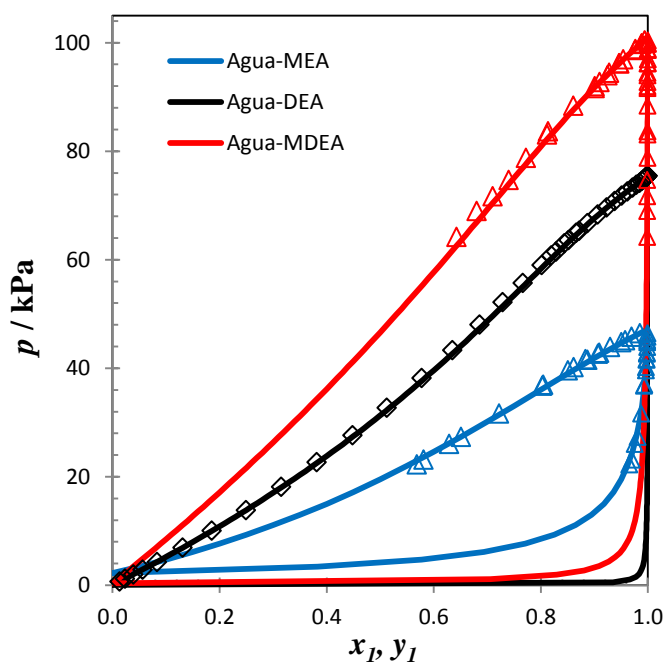


Figura 5. Correlación de la CTS del ELV: agua-MEA @ 353.15 K (líneas azules), agua-DEA @ 365.15 K (líneas negras) y agua-MDEA @ 373.15 K (líneas rojas). Los símbolos son datos experimentales de las referencias 59 (triángulos) y 63 (diamantes).

5.1.3 Gases ácidos y sus mezclas acuosas

El sulfuro de hidrógeno (H₂S) es una molécula que se asocia débilmente y el dióxido de carbono (CO₂) carece de hidrógenos para auto-asociarse. Por esta razón, es razonable describir sus propiedades pVT con la ecuación de estado de SRK. Sin embargo, con el fin de mejorar las representaciones de mezclas con estos componentes se decidió ajustar los cinco parámetros puros de la ecuación de estado CTS. La presión de vapor y la densidad de líquido saturado experimental para H₂S y CO₂ fueron tomadas del DIPPR [57] en los rangos de temperatura reducida de 0.53-0.93 y 0.73-0.96, respectivamente. Similarmente como para las alcanolaminas, datos de sus ELV con agua fueron incluidos en la regresión, en este caso composiciones experimentales de líquido y vapor dada temperatura y presión fueron usados (los rangos experimentales están presentados en la Tabla 4). La siguiente función objetivo fue empleada para el ajuste:

$$F_{GA}(\mathbf{\Omega}_i, k_{ij}, E_{ij}) = F_{puro}(\mathbf{\Omega}_i) + \sum (x_i^{exp} - x_i^{CTS})^2 + \sum (y_i^{exp} - y_i^{CTS})^2 \quad (57)$$

donde los subíndices i y j se refieren al GA y agua, respectivamente.

Los parámetros moleculares puros obtenidos para los gases ácidos son mostrados en la Tabla 5 junto a desviaciones absolutas promedio (%AAD) que muestran ser bajas. Adicionalmente, en la Tabla 6 se presentan los parámetros binarios (k_{ij} y E_{ij}) de las mezclas acuosas de gases ácidos en donde se observan aceptables desviaciones con respecto a datos experimentales. Finalmente, la Figura 4 presenta la correlación de la CTS sobre datos experimentales pVT de los gases ácidos y la Figura 6 muestra la correlación de la ecuación de estado CTS para las mezclas binarias agua-GA. En ambas figuras puede ser observada una buena correspondencia con datos experimentales para los gases ácidos y sus mezclas acuosas a diferentes temperaturas.

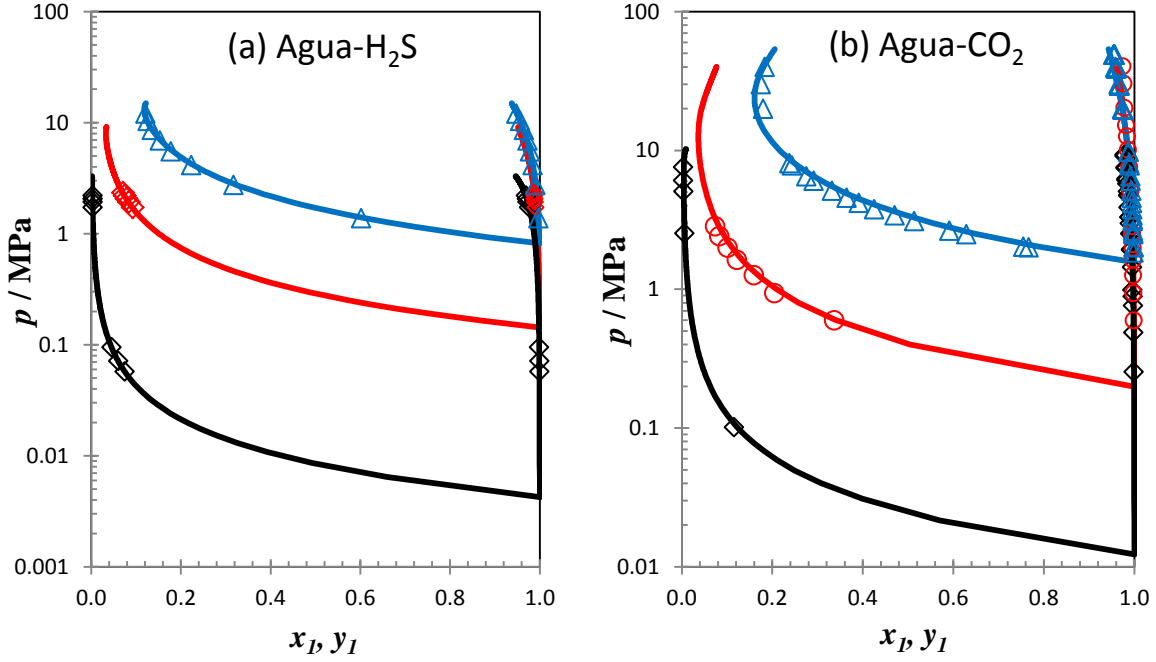


Figura 6. Correlación de la CTS del ELV: (a) agua-H₂S @ 303.15 K (líneas negras), 383.15 K (líneas rojas) y 444.16 K (líneas azules). Los símbolos son datos experimentales de las referencias 65 (triángulos) y 66-67 (diamantes). (b) agua-CO₂ a 323.15 K (líneas negras), 393.15 K (líneas rojas) y 473.15 K (líneas azules). Los símbolos son datos experimentales de las referencias 70, 72, 75 y 77 (diamantes), 73, 74, 77 y 78 (triángulos) y 78 y 79 (círculos).

5.2 Parámetros moleculares binarios

Los procedimientos y resultados para la estimación de los parámetros moleculares binarios de las mezclas acuosas de alcanolaminas y gases ácidos fueron descritos en la sub-sección anterior. A continuación se obtendrán los parámetros de las mezclas binarias faltantes. La mezcla de gases ácidos H₂S-CO₂ presenta interacciones débiles de asociación cruzada y por esta razón los parámetros binarios (k_{ij} y E_{ij}) fueron ajustados simultáneamente usando datos experimentales de ELV que incluyen la composición del líquido y vapor dada temperatura y presión (los rangos experimentales están presentados en la Tabla 4). La función objetivo usada para el ajuste fue:

$$F_{H_2S-CO_2}(k_{ij}, E_{ij}) = + \sum (x_i^{exp} - x_i^{CTS})^2 + \sum (y_i^{exp} - y_i^{CTS})^2 \quad (58)$$

Bajas desviaciones absolutas promedio (%AAD) pueden ser observadas en la Tabla 6 junto al valor de los parámetros binarios de la mezcla binaria de gases ácidos. La Figura 7

presenta diagramas de fase experimental y calculada por la ecuación de estado CTS para la mezcla binaria de gases ácidos donde se observa una buena correlación a diferentes temperaturas.

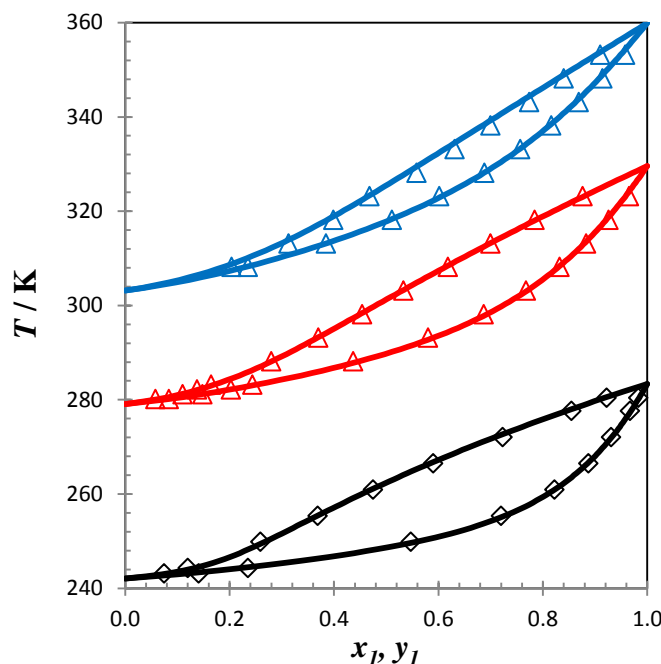


Figura 7. Correlación de la CTS del ELV para el sistema $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2$ a 1.38 MPa (líneas negras), 4.05 MPa (líneas rojas) y 7.09 MPa (líneas azules). Los símbolos son datos experimentales de las referencias 80 (diamantes) y 81 (triángulos).

Datos experimentales de ELV para mezclas del tipo alcanolamina–gas ácido y alcanolamina–alcanolamina no fueron encontrados en la literatura. Por lo tanto, algunas aproximaciones simples fueron propuestas: (i) el parámetro de interacción binaria k_{ij} fue fijado a cero tanto para AA-GA como para AA-AA, (ii) E_{ij} fue asumida igual a cero para la mezcla AA-GA y (iii) E_{ij} para AA-AA es calculada a través del promedio aritmético (ec. 12) de las energías de asociación de las alcanolaminas puras.

5.3 Parámetros iónicos puros y binarios. Mezclas ternarias

Cuando las especies moleculares del sistema agua-alcanolamina-gas ácido alcanzan el equilibrio de acuerdo a las reacciones químicas I-V descritas en la sub-sección 4.2 (segundas disociaciones de los gases ácidos no contempladas) se producen concentraciones

iónicas no despreciables. Las alcanolaminas son protonadas debido al ión hidronio (H_3O^+) producido en la primera disociación del gas ácido la cual produce adicionalmente el anión GA^- (HS^- o HCO_3^-). En el caso de la quimisorción del CO_2 , si una alcanolamina primaria y/o secundaria está presente, se forma el carbamato de la alcanolamina. De acuerdo a lo explicado, para propósitos del cálculo del equilibrio químico y de fases, los iones más relevantes son: alcanolaminas protonadas (AA^+), bisulfuro (HS^-), bicarbonato (HCO_3^-) y carbamatos de la alcanolamina (cAA^-). Para mezclas acuosas de $\text{AA-H}_2\text{S}$ y AA-CO_2 , hay 12 y 18 (12 para MDEA-CO_2) parámetros iónicos puros a ser determinados, respectivamente, más un número igual de grande de parámetros binarios de las especies iónicas.

Con el objetivo de usar los parámetros obtenidos en pasos anteriores en los subsecuentes pasos y así el total de parámetros ajustables por corrida, se planeó realizar las regresiones de las mezclas ternarias siguiendo un orden adecuado. Adicionalmente, una serie de aproximaciones para los parámetros iónicos puros y binarios fueron propuestas con el objetivo de reducir al mínimo el número de parámetros ajustables. La Tabla 7 muestra el orden de los cálculos y presenta la clase y número de los parámetros por mezcla ternaria derivados de las aproximaciones que a continuación se describen, empezando por los parámetros iónicos puros:

- El parámetro d_1 en la ec. 20 fue ajustado para todos los iones, este parámetro mostró alta sensibilidad en los cálculos de equilibrio, excepto para el HS^- , el cual fue fijado a cero. Los valores de d_2 (ec. 20) fueron ajustados sólo para las AA^+ s, es decir, solamente para las alcanolaminas protonadas el parámetro a tiene dependencia con temperatura. Para los otros iones, no se observaron cambios significativos en los cálculos de equilibrios para diferentes valores de d_2 .
- El co-volumen b es igual al valor correspondiente de la especie molecular con estructura similar. Cuando esto no es posible, como sucede en el caso del bicarbonato y carbamatos, el co-volumen es igual a la suma de los b s de las especies que forman el ión. La Tabla 8 muestra, para cada ión, cómo b fue calculado.
- El volumen característico de asociación v_{ii} tendrá el mismo valor para compuestos similares con sitios de asociación en la misma posición. Por ejemplo, MEA y DEA

adoptaran los valores del propanol y dietilenglicol, respectivamente. La Tabla 8 muestra todas las correspondencias.

- El diámetro del ión σ es aproximado al diámetro de esfera dura de van der Waals:

$$\sigma = \left(\frac{3b}{2\pi N_A} \right)^{1/3} \quad (59)$$

- La energía de auto-asociación E_{ii} valdrá cero para todos los iones, excepto para las alcanolaminas protonadas. Fue encontrado que la E_{ii} de la AA^+ tiene un importante impacto en la precisión de las correlaciones de la ecuación de estado eCTS.

Tabla 7. Secuencia de las regresiones y número de parámetros iónicos puros y binarios ajustables de la ecuación de estado eCTS en cada paso.

Sistema ternario (secuencia)	Puro		Binario			Total
	Parámetro	núm.	E_{ij}	k_{ij}	núm.	
1 ^{er} Agua-MEA-H ₂ S	d_1, d_2 y E_{ii} para MEA ⁺	3	MEA ⁺ -H ₂ S	MEA ⁺ -agua, MEA ⁺ -H ₂ S	3	6
2 ^o Agua-DEA-H ₂ S	d_1, d_2 y E_{ii} para DEA ⁺	3	DEA ⁺ -H ₂ S	DEA ⁺ -agua, DEA ⁺ -H ₂ S	3	6
3 ^{er} Agua-MDEA-H ₂ S	d_1, d_2 y E_{ii} para MDEA ⁺	3	MDEA ⁺ -H ₂ S	MDEA ⁺ -agua, MDEA ⁺ -H ₂ S	3	6
4 ^o Agua-MDEA-CO ₂	d_1 para HCO ₃ ⁻	1	MDEA-HCO ₃ ⁻ , MDEA ⁺ -HCO ₃ ⁻ , MDEA ⁺ -CO ₂	MDEA ⁺ -CO ₂	4	5
5 ^o Agua-DEA-CO ₂	d_1 para cDEA ⁻	1	DEA-HCO ₃ ⁻ , DEA ⁺ -HCO ₃ ⁻ , DEA ⁺ -CO ₂ , DEA-cDEA ⁻ , DEA ⁺ -cDEA ⁻	cDEA ⁻ -agua, DEA ⁺ -CO ₂	7	8
6 ^o Agua-MEA-CO ₂	d_1 para cMEA ⁻	1	MEA ⁺ -HCO ₃ ⁻ , MEA ⁺ -CO ₂ , MEA-cMEA ⁻ , MEA ⁺ -cMEA ⁻	cMEA ⁻ -agua, MEA ⁺ -CO ₂	6	7

Hay muchas nuevas interacciones iónicas binarias en los sistemas agua-alcanolamina-gas ácido, debido a altas concentraciones de algunas especies. Las k_{ij} s más importantes son aquellas que corresponden a las parejas AA^+ -agua, AA^+ -GA y cAA^- -agua, las cuales fueron ajustadas. Las demás fueron fijadas en cero.

En la parte de asociación de la ecuación de estado eCTS, las energías de asociación juegan un papel mayor debido a las interacciones específicas de corto alcance ión-ión y molécula-

ión que se encuentran incluidas en este parámetro. Inicialmente E_{ij} fue concebido para representar las fuerzas de asociación por puentes de hidrógeno. Sin embargo, después de las regresiones y un análisis de sensibilidad, este parámetro también recibe la responsabilidad de describir interacciones electrostáticas de corto alcance. Algunas aproximaciones acerca de las E_{ij} s para los componentes iónicos fueron hechas y son resumidas a continuación:

- La interacción agua–ión es fijada a cero.
- La interacción $AA^+–i$, donde i es una especie iónica o molecular (excepto el agua), son ajustadas. Sin embargo, se abrieron dos excepciones (i) cuando la especie i tiene E_{ii} despreciable, por ejemplo el ion bisulfuro. Para estas sustancias interactuando con una alcanolamina protonada, la E_{ij} fue fijada a cero. (ii) cuando $i=AA$, se empleó la regla de combinación del promedio aritmético (ec. 12) de las energías de asociación de los componentes puros.
- Para la interacción $AA–ión$, la energía fue ajustada. Sin embargo, si el ión tiene E_{ii} despreciable, por ejemplo para el ion bisulfuro, la interacción binaria con la AA fue fijada en cero.
- Para las interacciones binarias entre las especies GA , HS^- , HCO_3^- y cAA^- las energías fueron fijadas en cero.

Las regresiones fueron desarrolladas en el siguiente orden: agua- AA - H_2S , agua-MDEA- CO_2 , agua-DEA- CO_2 y finalmente agua-MEA- CO_2 como se observa en la Tabla 7. Las Tablas 8 a 10 muestran los parámetros iónicos estimados para ser usados en todas las mezclas. El procedimiento de ajuste para cada mezcla ternaria es detallado en las siguientes sub-secciones.

5.3.1 Agua-alcanolamina- H_2S

Para estas mezclas ($AA=MEA$, DEA o $MDEA$), hay dos iones en concentraciones significativas: bisulfuro (HS^-) y alcanolamina protonada (AA^+). La energía dispersiva no fue incluida para describir el ión bisulfuro, es decir, para HS^- $a(T) = 0$. Para AA^+ , los dos parámetros dispersivos (d_1 y d_2) de la ecuación 20 y la energía de auto-asociación (E_{ii})

fueron ajustados. Los parámetros iónicos binarios más importantes son $E_{ij}(\text{AA}^+, \text{H}_2\text{S})$, $k_{ij}(\text{AA}^+, \text{agua})$ y $k_{ij}(\text{AA}^+, \text{H}_2\text{S})$. La función objetivo a ser minimizada fue:

$$F_{obj}(\Psi_i, k_{ij}, E_{ij}) = \sum \left(\frac{P_{GA}^{eCTS} - P_{GA}^{exp}}{P_{GA}^{exp}} \right)^2 + \sum \left(\frac{P_{total}^{eCTS} - P_{total}^{exp}}{P_{total}^{exp}} \right)^2 \quad (60)$$

donde $\Psi_i = (d_{1i}, d_{2i}, E_{ii})$ representa el vector de parámetros iónicos puros ajustables, p_{GA} la presión parcial del gas ácido y p_{total} es la presión total del sistema. Los intervalos de las regresiones para la temperatura experimental y concentración de AA fueron: (i) MEA de 298.15 a 413.15 K y 3.5 a 30.0 wt% AA, (ii) DEA de 299.82 a 422.04 K y de 10.0 a 54.4 wt% AA y (iii) MDEA de 313.15 a 413.15 K y 18.7 a 48.8 wt% AA. Las condiciones de temperatura y concentración de AA son aquellas en donde se encuentran las unidades de endulzamiento de gas natural comercial. En total, hubo 6 parámetros ajustables (3 puros y 3 binarios) para cada mezcla agua-alcanolamina- H_2S , como se muestra en la Tabla 7. Los valores de los parámetros resultantes después de las aproximaciones y ajustes son mostrados en las Tablas 8 y 9. Buenas correlaciones fueron alcanzadas desde bajas hasta muy altas presiones. Las desviaciones (%AAD) obtenidas de la ecuación de estado eCTS sobre datos experimentales son mostradas en la Tabla 9.

Tabla 8. Parámetros iónicos puros de la ecuación de estado eCTS.

ión	d_1	d_2	$b \cdot 10^6$		$\sigma \cdot 10^{10}$		$v_{ii} \cdot 10^6$		$-E_{ii}/R$
	[Pa ^{0.5} ·m ³ /mol]	[[d ₁]-K ^{-0.5}]	[m ³ /mol]		[m]		[m ³ /mol]		[K]
	ajustado	ajustado	igual a ^(a)	valor	estimado	valor	igual a	valor	ajustado
MEA ⁺	5.6195	0.1354	MEA	54.650		3.512	1-propanol ^(c)	0.5615	2533.7
DEA ⁺	3.8001	0.0075	DEA	89.066		4.133	DEG ^(d)	0.2865	3219.0
MDEA ⁺	4.8254	0.0495	MDEA	108.258		4.411	DEG ^(d)	0.2865	3093.1
HS ⁻	0	0	H ₂ S	28.564	$\sigma^{(b)}$	2.829	H ₂ S ^(a)	10.289	0
HCO ₃ ⁻	0.6819	0	agua+CO ₂	42.331		3.226	CO ₂ ^(a)	7.7591	0
cMEA ⁻	1.9267	0	MEA+CO ₂	81.768		4.017	1-propanol ^(c)	0.5615	0
cDEA ⁻	2.0351	0	DEA+CO ₂	116.184		4.516	DEG ^(d)	0.2865	0

^(a) Estos valores fueron tomados de la Tabla 5. ^(b) Estimados usando la ec. 59. ^(c) Referencia 36. ^(d) El valor de v_{ii} para el dietilenglicol fue tomado de un trabajo interno no publicado.

Las Figuras 8 a 10 presentan las correlaciones de la eCTS resultantes para presiones parciales de H_2S sobre disoluciones acuosas de alcanolamina a diferentes temperaturas y

concentraciones de AA. En estas figuras, las predicciones del modelo de Li-Mather son también graficadas para comparación. En general, se observa una buena representación de ambos modelos sin embargo la eCTS se muestra superior a concentraciones altas de AA y temperaturas bajas, condiciones a las cuáles la concentración de los iones producidos es mayor y por lo tanto el comportamiento del sistema se aleja más del comportamiento ideal.

Tabla 9. Parámetros iónicos binarios de la ecuación de estado eCTS para mezclas acuosas de una alcanolamina con H₂S.

Sistema ternario	$-E_{ij}/R$ [K]		k_{ij}		%AAD <i>p</i>
	(AA ⁺ ,AA) ^(a)	(AA ⁺ ,H ₂ S)	(AA ⁺ ,agua)	(AA ⁺ ,H ₂ S)	
Agua-MEA-H ₂ S	2489.3	2459.9	-0.1239	0.3408	12.8
Agua-DEA-H ₂ S	3056.7	2399.5	-0.1424	0.2940	12.8
Agua-MDEA-H ₂ S	2993.8	2327.4	-0.1816	0.2006	3.6

^(a) Promedio aritmético. %AAD: desviación absoluta promedio.

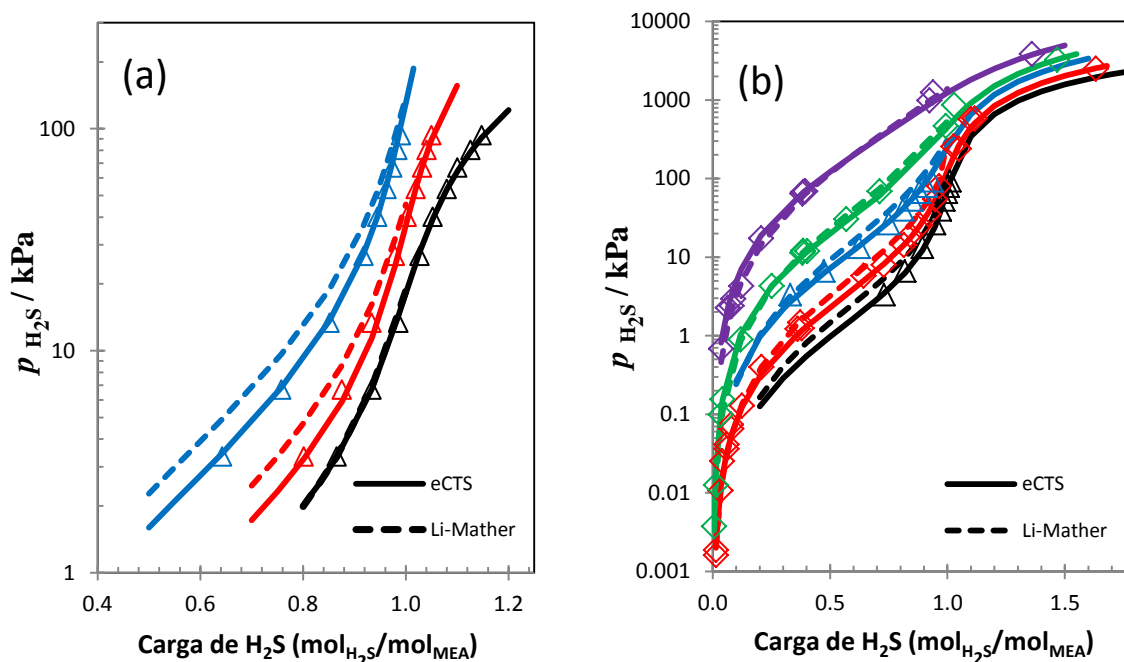


Figura 8. Presión parcial del H₂S sobre disoluciones acuosas de MEA: (a) 3.5 wt% (líneas negras), 8.4 wt% (líneas rojas) y 23.4 wt% (líneas azules) de MEA @ 298.15 K y (b) 15.3 wt% de MEA @ 298.15 K (líneas negras), 313.15 K (líneas rojas), 333.15 K (líneas azules), 353.15 K (líneas verdes) y 393.15 K (líneas moradas). Las líneas sólidas son las correlaciones de la eCTS y las líneas discontinuas corresponden al modelo de Li-Mather. Los símbolos son datos experimentales de las referencias 82 (triángulos) y 84 y 85 (diamantes).

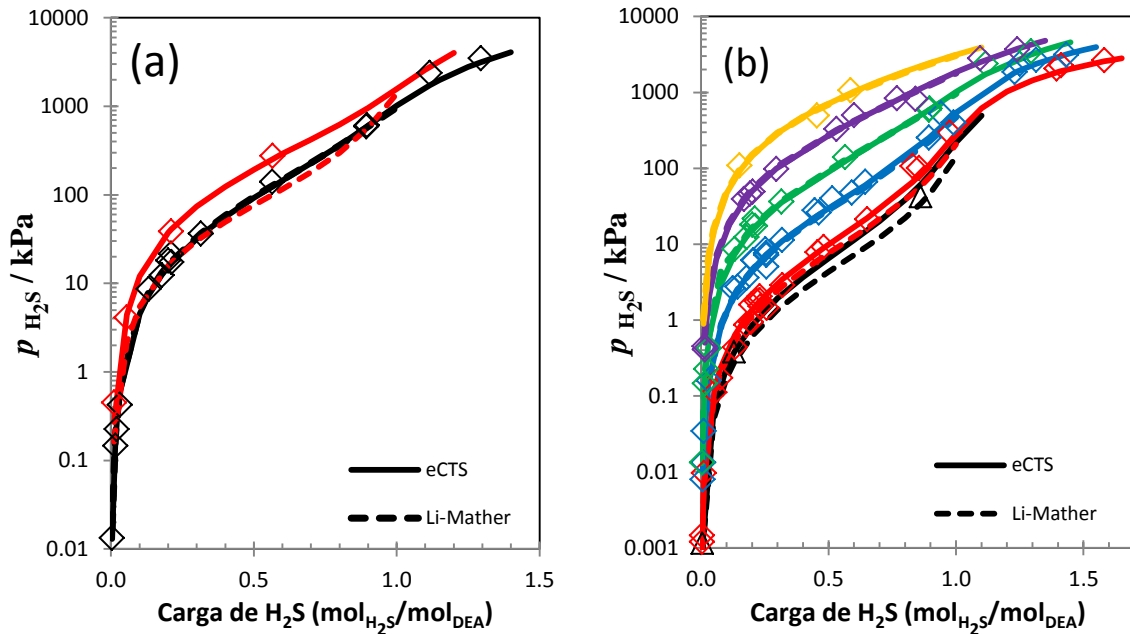


Figura 9. Presión parcial del H_2S sobre disoluciones acuosas de DEA: (a) 25 wt% (líneas negras) y 50 wt% (líneas rojas) de DEA @ 366.48 K y (b) 25 wt% de DEA @ 299.82 K (líneas negras), 310.93 K (líneas rojas), 338.71 K (líneas azules), 366.48 K (líneas verdes), 394.26 K (líneas moradas) y 422.04 K (líneas naranjas). Las líneas sólidas son las correlaciones de la eCTS y las líneas discontinuas corresponden al modelo de Li-Mather. Los símbolos son datos experimentales de las referencias 83 (triángulos) y 85 (diamantes).

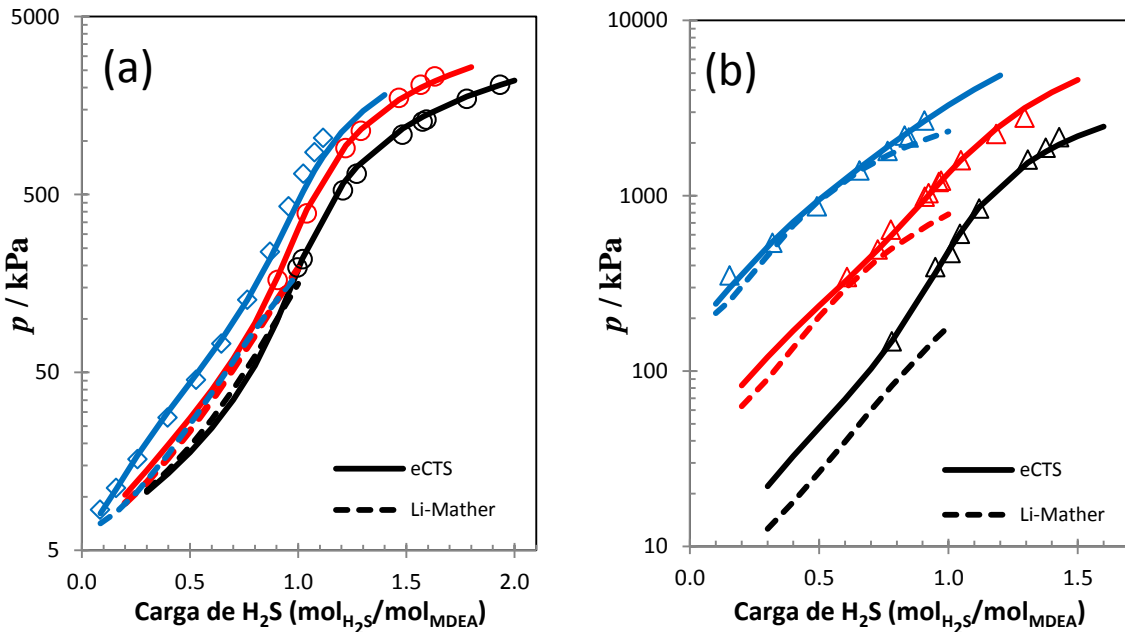


Figura 10. Presión al equilibrio de mezclas acuosas de MDEA con H_2S : (a) 18.7 wt% (líneas negras), 32.2 wt% (líneas rojas) y 46.8 wt% (líneas azules) de MDEA en disolución acuosa @ 313.16 K y (b) 48.8 wt% de MDEA en disolución acuosa @ 313.72 K (líneas negras), 354.39 K (líneas rojas) y 394.99 K (líneas azules). Las líneas sólidas son las correlaciones de la eCTS y las líneas discontinuas corresponden al modelo de Li-Mather. Los símbolos son datos experimentales de las referencias 86 (diamantes), 87 (círculos) y 88 (triángulos).

5.3.2 Agua-MDEA-CO₂

Esta mezcla comparte características similares con el sistema agua-MDEA-H₂S. Por lo tanto, no fue necesario ajustar los parámetros de MDEA⁺. Sin embargo, cuando el CO₂ está presente, se forma el ion bicarbonato (HCO₃⁻) del cual fue asumido que la energía dispersiva es independiente de temperatura. Entonces, sólo un parámetro iónico puro fue ajustado (d_1 de la ec. 20) usando datos experimentales para esta mezcla. A través de un análisis de sensibilidad se encontró que los parámetros iónicos binarios más importantes son: $E_{ij}(\text{MDEA}, \text{HCO}_3^-)$, $E_{ij}(\text{MDEA}^+, \text{HCO}_3^-)$, $E_{ij}(\text{MDEA}^+, \text{CO}_2)$, y $k_{ij}(\text{MDEA}^+, \text{CO}_2)$. Entonces, cinco parámetros fueron ajustados (1 puro y 4 binarios) con el fin de correlacionar datos experimentales con la eCTS (ver Tabla 7). La función objetivo empleada fue la misma usada para los sistemas que contienen H₂S (ec. 60). El rango de temperatura para la regresión fue de 298.15 a 413.15 K con concentraciones de MDEA de 18.5 a 50.1 wt%. Los parámetros iónicos puros y binarios son mostrados en la Tabla 8 y 10, y la desviación (%AAD) obtenida de la ecuación de estado eCTS sobre datos experimentales es mostrada en esta última tabla. Una vez más, buena concordancia fue obtenida a bajas y altas presiones. La Figura 11 presenta el desempeño de la ecuación de estado eCTS para presiones parciales de CO₂ sobre disoluciones acuosas de MDEA a diferentes temperaturas y concentraciones de AA, mostrando buena concordancia entre correlaciones y datos experimentales. Las predicciones del modelo de Li-Mather son también presentadas en la misma figura, pudiéndose observar una buena representación de este modelo como también de la eCTS, siendo superior esta última a altas concentraciones de alcanolamina.

Tabla 10. Parámetros iónicos binarios de la ecuación de estado eCTS para mezclas acuosas de una alcanolamina con CO₂.

Sistema ternario	$-E_{ij}/R$ [K]					k_{ij}		%AAD P
	(AA, HCO ₃ ⁻)	(AA ⁺ , HCO ₃ ⁻)	(AA ⁺ , CO ₂)	(AA, cAA)	(AA ⁺ , cAA)	(cAA ⁺ , agua)	(AA ⁺ , CO ₂)	
Agua-MEA-CO ₂	0	2095.4	2605.4	2710.2	2864.0	-0.2593	0.4270	12.5
Agua-DEA-CO ₂	2007.3	2351.2	2038.9	3101.1	3198.1	-0.2705	0.2324	11.1
Agua-MDEA-CO ₂	1922.6	2104.2	2593.0	-	-	-	0.4623	9.9

%AAD: desviación absoluta promedio.

5.3.3 Agua-MEA-CO₂ y agua-DEA-CO₂

Algunos parámetros iónicos puros y binarios para estos sistemas ternarios son tomados de regresiones anteriores: parámetros puros de AA⁺ y HCO₃⁻, y k_{ij} s de las interacciones agua-AA⁺. Sin embargo, estas mezclas presentan la formación de carbamatos, cMEA⁻ y cDEA⁻, para los cuales sólo un parámetro iónico puro fue ajustado (d_1) como se mencionó anteriormente (ver Tabla 7). Por otro lado, los parámetros iónicos binarios más importantes $E_{ij}(\text{AA}, \text{cAA}^-)$, $E_{ij}(\text{AA}^+, \text{cAA}^-)$ y $k_{ij}(\text{agua}, \text{cAA}^-)$ fueron también ajustados. En total 8 parámetros (1 puro y 7 cruzados) fueron ajustados para describir esta mezcla ternaria aunque para la mezcla agua-MEA-CO₂ fue encontrado que la energía de asociación cruzada MEA-HCO₃⁻ puede ser fijada a cero ya que el producto de sus concentraciones es despreciable en todas las condiciones de temperatura y composición estudiadas en este trabajo. La Tabla 7 resume los parámetros iónicos puros y binarios ajustados para estas mezclas y en las Tablas 8 y 10 se presentan sus valores que mejor minimizan la función objetivo (ec. 60). Los rangos experimentales de temperatura y concentración de AA usados en las regresiones son: i) MEA de 298.15 a 366.68 K y 15.2 a 30.0 wt% AA, y ii) DEA de 298.15 a 394.26 K y de 10.2 a 50.0 wt% AA. La ecuación de estado eCTS correlacionó datos experimentales con desviaciones aceptables mostradas en la Tabla 10.

En las Figuras 12 y 13 se presenta el desempeño de la eCTS para ambas mezclas y se compara con el modelo de Li-Mather a diferentes temperaturas y concentraciones de AA, en donde se observa que la eCTS es superior a altas concentraciones de alcanolamina y temperaturas bajas, especialmente para disoluciones acuosas de MEA.

En resumen, las correlaciones de la ecuación de estado eCTS con datos experimentales de ELV ternario, presión parcial de gas ácido y presión total sobre disoluciones acuosas de alcanolaminas, produjeron desviaciones promedio absolutas (%AAD) de magnitudes alrededor del 10%. Este resultado puede ser considerado bueno tomando en cuenta el gran intervalo de presiones cubierto (de 0.001 hasta 10000 kPa) y al comparar el %AAD producido por la eCTS con las desviaciones publicadas por otros modelos usados para la modelación del sistema agua-alcanolamina-gas ácido (ver Tabla 2). La Figura 14 presenta una comparación de las correlaciones de todos los datos experimentales usados en este trabajo y soporta la declaración anterior.

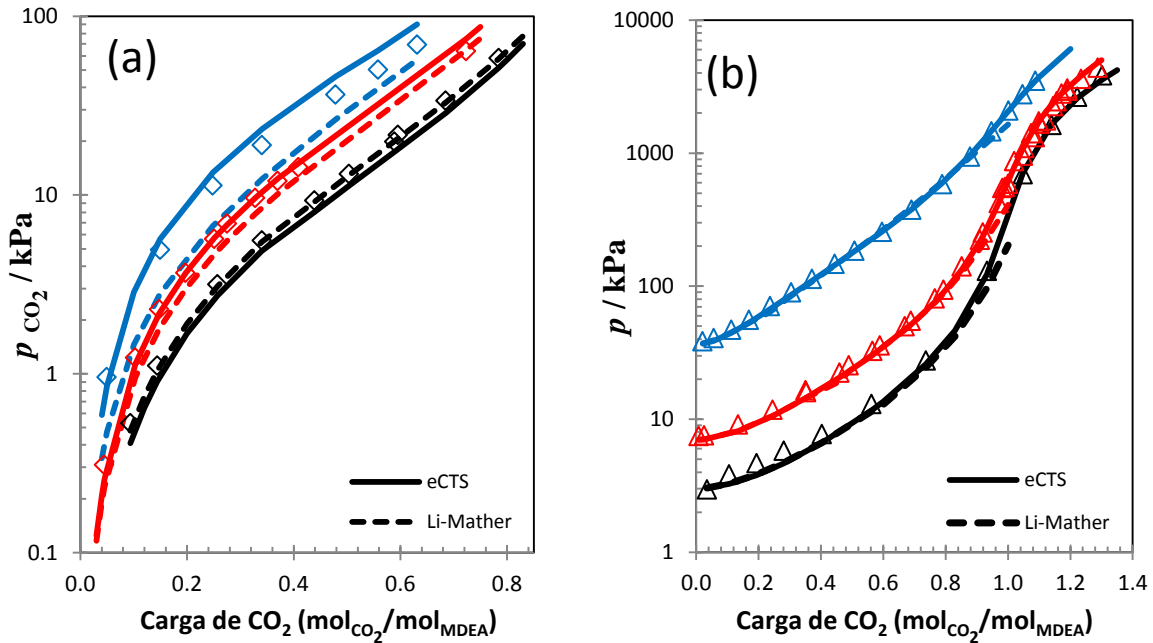


Figura 11. Equilibrio de disoluciones acuosas de MDEA con CO_2 : (a) Presión parcial de CO_2 sobre disoluciones acuosas de 18.5 wt% (líneas negras), 32.4 wt% (líneas rojas) y 47.6 wt% (líneas azules) de MDEA @ 313.15 K y (b) Presión al equilibrio del sistema en disoluciones acuosas de 25.7 wt% de MDEA @ 298.08 K (líneas negras), 313.17 K (líneas rojas) y 348.17 K (líneas azules). Las líneas sólidas son las correlaciones de la eCTS y las líneas discontinuas corresponden al modelo de Li-Mather. Los símbolos son datos experimentales de las referencias 93 (triángulos) y 94 (diamantes).

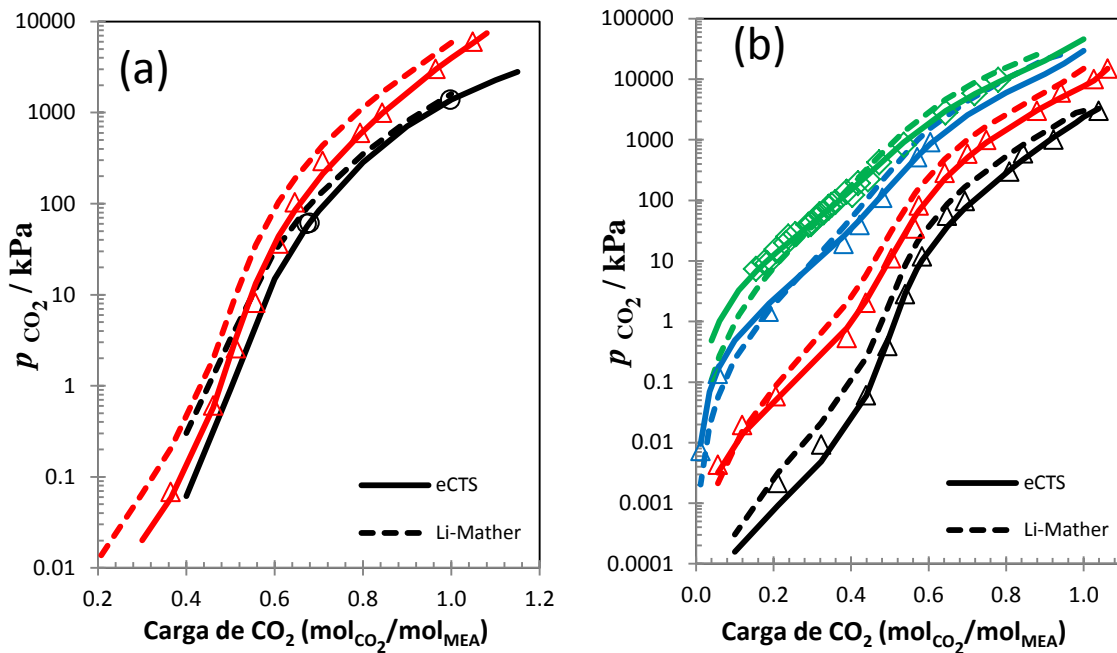


Figura 12. Presión parcial del CO_2 sobre disoluciones acuosas de MEA: (a) 15.2 wt% (líneas negras) y 30.0 wt% (líneas rojas) de MEA @ 313.15 K y (b) 30.0 wt% de MEA @ 298.15 K (líneas negras), 333.15 K (líneas rojas), 373.15 K (líneas azules) y 393.15 K (líneas verdes). Las líneas sólidas son las correlaciones de la eCTS y las líneas discontinuas corresponden al modelo de Li-Mather. Los símbolos son datos experimentales de las referencias 85 (círculos), 89 (diamantes) y 90 (triángulos).

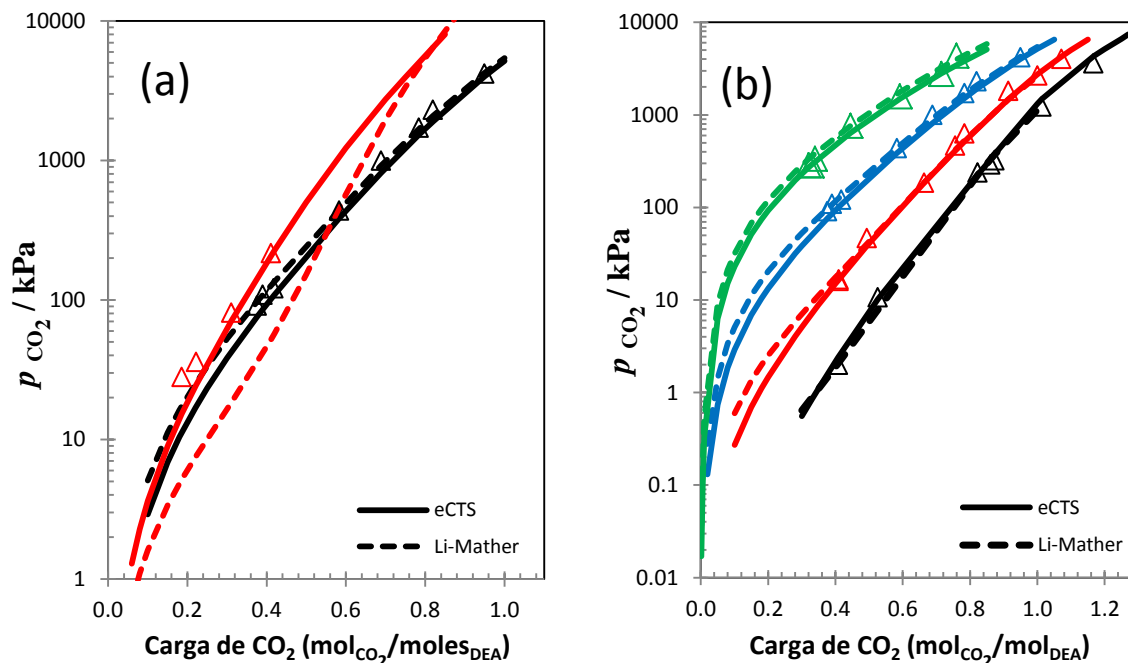


Figura 13. Presión parcial del CO₂ sobre disoluciones acuosas de DEA: (a) 25.0 wt% (líneas negras) y 50.0 wt% (líneas rojas) de DEA @ 366.48 K y (b) 25.0 wt% de DEA @ 310.93 K (líneas negras), 338.71 K (líneas rojas), 366.48 K (líneas azules) y 394.26 K (líneas verdes). Las líneas sólidas son las correlaciones de la eCTS y las líneas discontinuas corresponden al modelo de Li-Mather. Los símbolos son datos experimentales de la referencia 85.

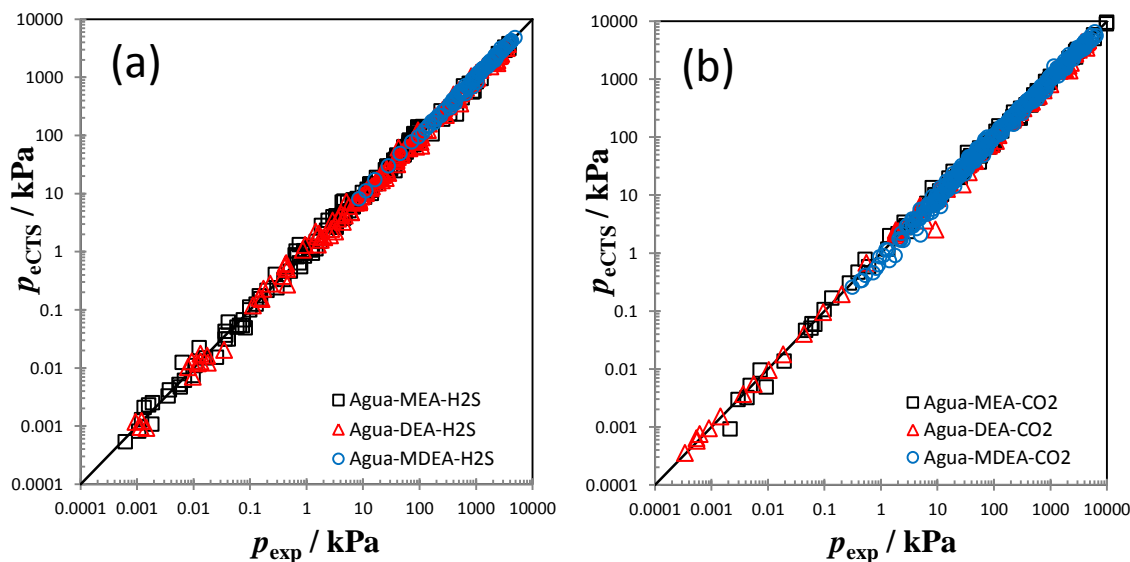


Figura 14. Comparación de la presión (parcial y total) experimental y correlacionada por la eCTS para todos los sistemas ternarios que contienen H₂S (a) o CO₂ (b) sobre mezclas acuosas de MEA (cuadros), DEA (triángulos) y MDEA (círculos). Los datos experimentales fueron tomados de las referencias 82 a 96.

6. Predicción. Mezclas cuaternarias

La correlación de datos experimentales de mezclas ternarias con la eCTS permitió determinar los parámetros iónicos puros y binarios más relevantes. El siguiente paso en este trabajo fue comprobar si la ecuación de estado eCTS era capaz de predecir datos experimentales cuaternarios no usados hasta este momento, sin el ajuste de ningún parámetro adicional. Sin embargo, en estos sistemas, hay interacciones adicionales no presentadas en las mezclas ternarias tratadas anteriormente. Así, con el objetivo de hacer predicciones, las energías de asociación cruzada fueron determinadas a través del uso de la regla de combinación simple descrita en la sección 3, es decir, a partir del promedio aritmético entre los valores de los componentes puros (ec. 12) y las aproximaciones de la sub-sección 5.3.

Lo expresado en el párrafo anterior es suficiente para la mayoría de sistemas cuaternarios, sin embargo, cuando los carbamatos $cMEA^-$ o $cDEA^-$ interactúan con la MDEA y $MDEA^+$ en las mezclas cuaternarias de la sección 6.3, el promedio aritmético no puede ser usado ya que las energías de auto-asociación de los carbamatos fueron fijados a cero. Entonces, estos valores desconocidos de E_{ij} fueron supuestos igual a las energías entre cAA^-AA y cAA^-AA^+ determinadas previamente, como se muestra en la Tabla 11, mientras que todas las k_{ij} s desconocidas fueron fijadas a cero. Los resultados de las predicciones de todos los sistemas cuaternarios estudiados en este trabajo y algunos detalles adicionales serán presentados en las siguientes sub-secciones.

Tabla 11. Energías de asociación cruzada *desconocidas* con carbamatos para predicciones de sistemas cuaternarios.

Mezcla cuaternaria	Interacción desconocida	Igual a la interacción ^(a)
Agua-MEA-MDEA-CO ₂	MDEA-cMEA ⁻	MEA-cMEA ⁻
	MDEA ⁺ -cMEA ⁻	MEA ⁺ -cMEA ⁻
Agua-DEA-MDEA-CO ₂	MDEA-cDEA ⁻	DEA-cDEA ⁻
	MDEA ⁺ -cDEA ⁻	DEA ⁺ -cDEA ⁻

(a) De la Tabla 10.

6.1 Agua-alcanolamina-H₂S-CO₂

Predicciones de la solubilidad simultánea de ambos gases ácidos en disoluciones acuosas de una alcanolamina (MEA, DEA o MDEA) fueron llevadas a cabo en un rango amplio de temperatura y concentraciones de AA (la Tabla 4 presenta las condiciones de los datos experimentales usados y sus referencias). La Figura 15 muestra las predicciones de la eCTS de presiones parciales de H₂S y CO₂ donde se observan buena concordancia con los datos experimentales para la solubilidad de ambos gases a muy bajas como a altas presiones.

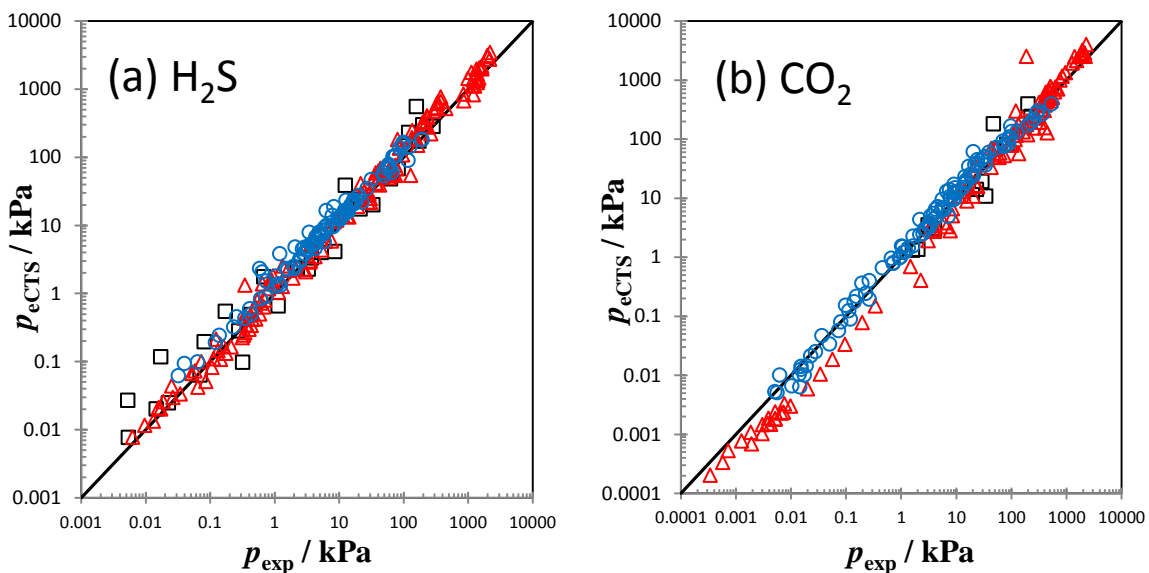


Figura 15. Presión parcial de mezclas de gases ácidos (H₂S/CO₂) experimental y la predicción de la eCTS sobre disoluciones acuosas de MEA (cuadros), DEA (triángulos) y MDEA (círculos): (a) presión parcial del H₂S y (b) presión parcial del CO₂ en el sistema cuaternario simultáneamente. Los datos experimentales fueron tomados de las referencias 85, 91 y 97.

6.2 Agua-DEA-MDEA-H₂S

Predicciones de la solubilidad del H₂S en una mezcla de alcanolaminas DEA/MDEA fueron llevadas a cabo. Cuatro energías de asociación cruzadas no despreciables aparecen en esta mezcla: DEA-MDEA, DEA-MDEA⁺, DEA⁺-MDEA y DEA⁺-MDEA⁺, las cuales fueron calculadas como un promedio aritmético. La predicción de esta mezcla cuaternaria está limitada a unos pocos datos experimentales. No obstante, buenas predicciones fueron alcanzadas con la ecuación de estado eCTS, como es observado en la Figura 16 a diferentes temperaturas y concentraciones de las AAs en donde también las predicciones del modelo

de Li-Mather son presentadas. Se puede observar la superioridad de la eCTS especialmente a temperaturas bajas.

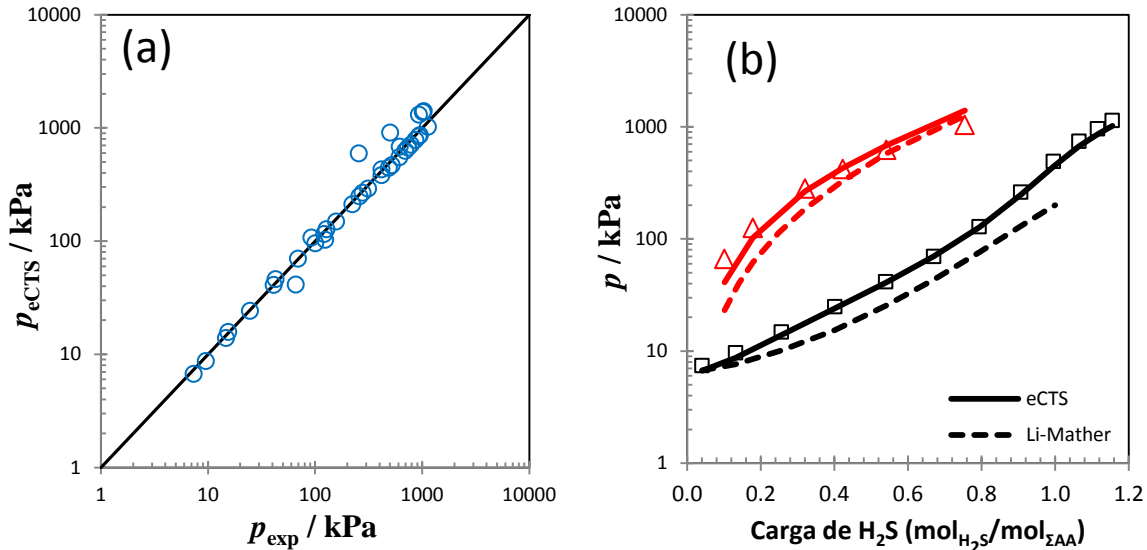


Figura 16. (a) Comparación de la presión (parcial de H_2S y total) experimental y predicha por la eCTS de mezclas cuaternarias de disoluciones acuosas de alcanolaminas de DEA/MDEA con H_2S . (b) Presión al equilibrio de mezclas cuaternarias de H_2S en disoluciones acuosas de DEA/MDEA = 7.64/37.73 wt% @ 313.16 K (líneas negras) y presión parcial del H_2S sobre disoluciones acuosas de DEA/MDEA = 12.5/32.5 Wt% @ 393.15 K (líneas rojas). Las líneas continuas son las predicciones de la eCTS y las líneas discontinuas corresponden al modelo de Li-Mather. Los datos experimentales fueron tomados de las referencias 86 y 98. ΣAA indica la suma de moles de las alcanolaminas.

6.3 Agua-MEA-MDEA- CO_2 y agua-DEA-MDEA- CO_2

En estas mezclas hay una gran cantidad de iteraciones asociadas cruzadas debidas a las especies AA , AA^+ y cAA^- . Una forma rápida de estimar las energías de asociación para las interacciones AA -MDEA, AA -MDEA $^+$, AA^+ -MDEA y AA^+ -MDEA $^+$, donde AA es la MEA o DEA, es usando el promedio aritmético de las energías de asociación del componente puro tal como se hizo para la mezcla cuaternaria anterior. Por otro lado, el ión carbamato está presente en la mezcla cuaternaria lo que implica en varias energías de asociación cruzada desconocidas: MDEA- cAA^- y MDEA $^+$ - cAA^- , donde cAA^- es el carbamato de la MEA o DEA. Fue encontrado que las reglas de combinación simples para estos últimos parámetros asociativos no son suficientes para describir el comportamiento experimental. No hay forma de estimar correctamente estos parámetros sin regresiones

adicionales. Sin embargo, algunas aproximaciones fueron hechas para estimar las energías desconocidas las cuales son presentadas en la Tabla 11.

La Figura 17 muestra las predicciones de la ecuación de estado eCTS en donde se observan desviaciones considerables sobre los datos experimentales para ambas mezclas cuaternarias: la ecuación de estado eCTS sobrestima la presión parcial del CO_2 a bajas presiones parciales y subestima a altas para mezclas acuosas de MEA/MDEA y viceversa para DEA/MDEA. Si bien estas desviaciones son importantes, son del mismo grado de precisión que las producidas por el modelo de Li-Mather. Las imprecisiones de la eCTS pueden ser atribuidas a las aproximaciones hechas a las energías de asociación cruzadas desconocidas, las cuales están establecidas en la Tabla 11. No obstante, las predicciones de la eCTS son aceptables considerando que ningún parámetro fue ajustado. Mejoras pueden ser obtenidas para estas dos mezclas cuaternarias sí las E_{ij} s desconocidas, MDEA-cAA^- y $\text{MDEA}^+-\text{cAA}^-$, son ajustadas.

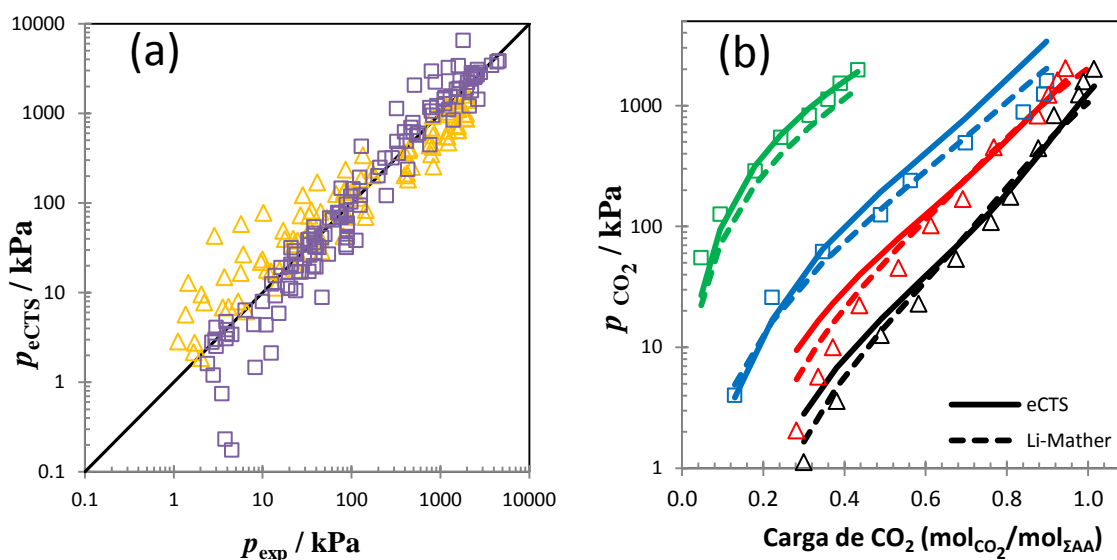


Figura 17. (a) Comparación de la presión (parcial de CO_2 y total) experimental y predicha por la eCTS de mezclas cuaternarias de disoluciones acuosas de alcanolaminas de MEA/MDEA (triángulos) y DEA/MDEA (cuadros). Los datos experimentales fueron tomados de las referencias 93 y 99-102. (b) Presión parcial de CO_2 sobre disoluciones acuosas de MEA/MDEA = 6.0/24.0 wt% @ 313.15 K (líneas negras) y 333.15 K (líneas rojas) y DEA/MDEA = 12.5/32.5 wt% @ 343.15 K (líneas azules) y 393.15 K (líneas verdes). Las líneas continuas son las predicciones de la eCTS y las líneas discontinuas corresponden al modelo de Li-Mather. Los símbolos son datos experimentales de las referencias 99 (triángulos) y 101 (cuadros). ΣAA indica la suma de moles de las alcanolaminas.

7. Análisis y discusión de resultados

La ecuación de estado eCTS es el resultado de la suma de tres contribuciones (no específica, asociación y electrolítica) que le dan gran flexibilidad para describir sistemas que presentan interacciones repulsivas, atractivas dispersivas, asociativas y electrolíticas a través de sus 6 parámetros puros (a_o , b , c_1 , v_{ii} , E_{ii} y σ) y 2 binarios (k_{ij} y E_{ij}). El número de parámetros ajustables dado un sistema puro o multicomponente puede ser reducido fácilmente utilizando las aproximaciones establecidas en la sección 5.

La estructura matemática de la eCTS es simple y adecuada para cálculos ingenieriles ya que puede ser codificada en cualquier lenguaje de programación sin mucho esfuerzo y requiere poco tiempo computacional. El Apéndice A muestra la memoria de cálculo en Mathcad 14 de la ecuación de estado eCTS para obtener las presiones parciales de CO₂ sobre disoluciones acuosas de MEA. La incorporación de la contribución electrolítica a la CTS provoca que ésta pierda su naturaleza polinomial en volumen, situación que no es gran problema ya que la eCTS puede ser resuelta (determinación de sus raíces) con cualquier método numérico tomando como estimados iniciales la solución de la CTS.

Como se estableció al inicio y a lo largo del trabajo, el objetivo primario de este esfuerzo es modelar el equilibrio químico y de fases del sistema agua-alcanolamina-gas ácido a través del uso de la eCTS. Para conseguir este fin fue necesario estimar los parámetros puros y binarios de interacciones iónicas y moleculares que impactan el cálculo de los equilibrios involucrados:

- i) Especies moleculares. 5 parámetros moleculares puros (a_o , b , c_1 , v_{ii} , E_{ii}) de la CTS, sin contribución electrolítica, fueron necesarios para estimar datos experimentales de p_s y ρ_s , obteniéndose desviaciones bajas y buenas correlaciones. La contribución asociativa de la CTS proporciona flexibilidad para reproducir propiedades físicas de especies complejas como lo son las alcanolaminas y agua.
- ii) Mezclas binarias. 2 parámetros moleculares binarios (k_{ij} y E_{ij}) de la CTS produjeron buenas correlaciones de datos experimentales de equilibrio líquido-

vapor. Estos buenos resultados pueden ser atribuidos a las bases teóricas de la contribución de asociación de la CTS.

- iii) Mezclas ternarias. 5 a 8 parámetros iónicos fueron necesarios para generar buenas correlaciones de presión parcial del gas ácido (H_2S o CO_2) y presión total del sistema con buenas desviaciones, alrededor del 10%. El número de parámetros iónicos puros y binarios necesarios depende del número de especies iónicas producidas en la fase líquida. Dicho número pudo ser reducido a través de aproximaciones simples y siguiendo una secuencia de ajuste (ver sección 5). Fue encontrado que el parámetro binario E_{ij} , concebido en un principio para describir interacciones asociativas, juega un papel crucial en el desempeño de la eCTS pues en él recae la responsabilidad adicional de describir las interacciones electrostáticas de corto alcance ión-ión y molécula-ión. Este hecho enfatiza la importancia de la contribución asociativa emanada del modelo TSAM, modelo basado en el principio de dos estados, que dice: una especie i sólo puede estar en uno de los dos estados posibles (asociado o no asociado). Por lo tanto, este enfoque puede ser aplicado a cualquier especie afectada por alguna fuerza difícil de describir como la electrostática.
- iv) Mezclas cuaternarias. Ningún parámetro adicional fue ajustado para describir estos sistemas, sólo aproximaciones simples fueron hechas para estimar interacciones importantes desconocidas para el parámetro E_{ij} . Excepto para las predicciones de presión parcial del CO_2 sobre mezclas acuosas de alcanolaminas, la eCTS produjo buenas predicciones de datos experimentales cuaternarios sobre un rango amplio de temperaturas y concentraciones de alcanolaminas. Como se menciona en la sección anterior, el ajuste de algunos parámetros E_{ij} mejoraría el desempeño de la eCTS.

Probablemente, la mayor desventaja de la eCTS es el número de parámetros iónicos binarios que pueden aparecer en disoluciones acuosas de alcanolaminas (>2) en presencia de CO_2 , pero esta dificultad puede ser enfrentada a través del uso de aproximaciones simples y proponiendo una secuencia de cálculo como las establecidas en la sub-sección 5.3. Adicionalmente, se anexa el Apéndice B que contiene el código fuente escrito para

Fortran 90 para la optimización de n parámetros de ajuste del sistema agua-MEA-CO₂ como una guía para otros sistemas.

Las correlaciones y predicciones generadas por la eCTS de la solubilidad de gases ácidos en disoluciones acuosas de alcanolaminas son comparables o mejores al desempeño predictivo del modelo Li-Mather. La eCTS mostro ser superior, especialmente, a temperaturas bajas y concentraciones altas de AA. A temperaturas bajas las constantes de equilibrio (K_{eq}) de las reacciones de protonación de alcanolaminas y formación de carbamatos aumentan, y las altas concentraciones de AA desplazan el equilibrio hacia la producción de AA⁺ y cAA⁻, trayendo como consecuencia el aumento de la concentración de los iones en fase líquida, es decir, mayor fuerza iónica.

Adicionalmente, para simular y optimizar el proceso de endulzamiento de gas natural, la ecuación de estado eCTS posee ventajas sobre el modelo de Li-Mather: (i) puede describir termodinámicamente tanto la fase líquida como la vapor sin necesidad de modelos adicionales para esta última fase, (ii) posee dependencia con presión por lo que puede ser utilizada para correlacionar y predecir la solubilidad de gases ácidos a altas presiones en donde comúnmente en la industria se encuentra el proceso de endulzamiento (2-70 atm), (iii) puede ser aplicada a cargas de gas ácido ($\text{mol}_{GA}/\text{mol}_{AA}$) mayores a 1 y (iv) tiene menos parámetros ajustables por mezcla ternaria agua-alcanolamina-gas ácido que facilita, matemáticamente hablando, su determinación. 4-8 parámetros ajustables de la eCTS contra 8-12 coeficientes ajustables (4-6 parámetros dependientes de temperatura con 2 coeficientes cada uno) para el modelo de Li-Mather.

8. Conclusión y trabajos futuros

Una extensión de la ecuación de estado Cúbica-dos-Estados (Cubic-Two-State, CTS) fue presentada. La ecuación de estado CTS fue acoplada con el modelo de Debye-Hückel para dar lugar a la ecuación de estado electrolítica CTS (electrolyte Cubic-Two-State, eCTS). La eCTS fue capaz de describir adecuadamente tanto el equilibrio químico como el de fase en sistemas agua–alcanolamina–gas ácido a través del ajuste de los parámetros puros y binarios de especies iónicas y moleculares más importantes en sistemas puros, binarios y ternarios. Finalmente, la capacidad de predicción de la eCTS fue probada en sistemas multicomponente tales como disoluciones acuosas de una alcanolamina con mezclas de gases ácidos $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ o de un gas ácido con mezclas de alcanolaminas. Las correlaciones y predicciones mostraron que las interacciones asociativas y electrolíticas fueron descritas adecuadamente por la ecuación de estado eCTS. Por lo tanto, el modelo puede ser considerado útil y confiable para diseñar y optimizar nuevos procesos relacionados con la quimisorción de gases ácidos.

Algunos trabajos pueden ser establecidos como consecuencia de esta tesis con el fin de conseguir una simulación más completa del proceso de endulzamiento:

1. Mejorar el desempeño de la eCTS para sistemas cuaternarios, mezclas acuosas de alcanolaminas con CO_2 , estimando algunas E_{ij} desconocidas mediante nuevos ajustes.
2. Agregar el gas natural a la simulación y comparar la desviación del modelo con datos experimentales. Probablemente, la eCTS será capaz de predecir sistemas que incluyen hidrocarburos del gas natural ya que estos son moléculas no polares.
3. Evaluar la posibilidad de incorporar las segundas disociaciones de los gases ácidos a la simulación sin agregar parámetros de ajuste a través de aproximaciones simples. Esto podría ser especialmente benéfico para el CO_2 a altas cargas del gas ácido.
4. Obtener experimentalmente las constantes de equilibrio para la formación de carbamatos y aumentar el rango de aplicabilidad de las correspondientes a la protonación de las alcanolaminas. Actualmente en la literatura sólo se tienen estimaciones teóricas de las primeras reacciones y rangos experimentales limitados para las segundas.

5. Comparar las predicciones de la eCTS con datos experimentales de composición en la fase líquida de las especies iónicas y moleculares al equilibrio. Esto permitiría mejorar el modelo y entender mejor la solubilidad de los gases ácidos.
6. Desarrollar la simulación completa del proceso de endulzamiento que incluya los equipos críticos (torre de absorción, torre de regeneración, intercambiadores de calor y bombas) y si es posible comparar con variables de proceso, especialmente, energéticas como el consumo de energía de los equipos.
7. Incorporar la ecuación de estado eCTS a la base de modelos de Aspen Hysys con el fin de poner a disposición del público en general este modelo electrolítico y así introducirlo a la industria del petróleo y del gas natural.

Otra actividad sugerida sería ampliar la aplicación de la ecuación de estado eCTS a otros sistemas electrolíticos de interés para la industria química, por ejemplo, disoluciones acuosas de cloruros, bromuros, yoduros, hidróxidos, nitratos, cloratos, percloratos, bromatos, sulfatos y fosfatos de algún metal (Li, Na, K, Ca, Mg, Co, etc.) utilizando datos experimentales de coeficientes de actividad iónico medio y/o densidades del líquido de la disolución acuosa.

Nomenclatura

Símbolos

A	energía de Helmholtz de una disolución electrolítica
A^{MGI}	energía de Helmholtz de una mezcla de gases ideales
A^{res}	energía de Helmholtz residual
a_i	parámetro dispersivo del término no específico o actividad del componente i
a_{ij}	parámetro dispersivo de la pareja $i-j$
a_o	parámetro ajustable en el término de energía dispersiva
a_m	parámetro dispersivo de la mezcla
b_i	co-volumen de van der Waals del componente i
b_{ij}	co-volumen de van der Waals de la pareja $i-j$
b_m	co-volumen de van der Waals de la mezcla
C_1-C_4	constantes en ecuación 54
c_1	parámetro ajustable en el término de energía dispersiva
d_1, d_2	constantes en ecuación 20
E_{ii}	energía de auto-asociación del componente puro i
E_{ij}	energía de asociación cruzada de la interacción $i-j$
F	grados de libertad en el equilibrio de fases
F_{AA}	función objetivo en las regresiones de las alcanolaminas
F_{GA}	función objetivo en las regresiones de los gases ácidos
$F_{H_2S-CO_2}$	función objetivo en las regresiones del sistema H_2S-CO_2
F_{puro}	función objetivo en las regresiones de un componente puro
F_{obj}	función objetivo en las regresiones de sistemas ternarios
f_i	fugacidad del componente i
f_i^o	fugacidad del componente i en el estado de referencia
f_{ij}	función de Mayer de la interacción $i-j$
G	función objetivo para el cálculo de puntos de burbuja y rocío
G^E	energía de Gibbs en exceso
K_i	razón de equilibrio
K_{eqj}	constante de equilibrio de la reacción j
k_{ij}	parámetro de interacción binaria
N	número de moles totales del sistema
\mathbf{n}	vector de número de moles
N_A	número de Avogadro
N_c	número de componentes en la fase
p	presión
p_s	presión de vapor
p_b	presión de burbuja
p_{GA}	presión parcial del gas ácido
p_{total}	presión total del sistema

q_e	carga del electrón
R	constante universal de los gases
T	temperatura absoluta
T_b	temperatura de burbuja
T_c	temperatura crítica
T_r	temperatura reducida T/T_c
V	volumen total del sistema
v	volumen molar
v_{ii}	volumen característico de auto-asociación de la especie i
v_{ij}	volumen característico de asociación cruzada de la interacción i - j
\mathbf{x}	vector de fracciones mol
x_i	fracción mol del componente i
Z	factor de compresibilidad
z_i	número de cargas del ión i o composición del componente i

Letras griegas

γ_i	coeficiente de actividad del componente i
ΔA	energía de Helmholtz residual
$\Delta A^{ns}, A^{SRK}$	energía de Helmholtz debida a la contribución no específica
$\Delta A^{as}, A^{TSAM}$	energía de Helmholtz debida a la contribución de asociación
$\Delta A^{elec}, A^{DH}$	energía de Helmholtz debida a la contribución electrolítica
Δa	energía de Helmholtz molar residual
$\Delta \mu_i$	potencial químico residual del componente i
$\Delta \mu_i^{ns}, \Delta \mu_i^{SRK}$	potencial químico del componente i debido a la contribución no específica
$\Delta \mu_i^{as}, \Delta \mu_i^{TSAM}$	potencial químico del componente i debido a la contribución de asociación
$\Delta \mu_i^{elec}, \Delta \mu_i^{DH}$	potencial químico del componente i debido a la contribución electrolítica
ε_d	constante dieléctrica del medio
κ	inverso de la longitud de Debye
μ_i	potencial químico del componente i
μ_i^o	potencial químico del componente i en el estado de referencia
μ_i^{MGI}	potencial químico del componente i en una mezcla de gases ideales
ν_{ij}	coeficiente estequiométrico de componente i en la reacción j
ρ_s	densidad del líquido saturado
σ_i	diámetro del ión i
φ_i	coeficiente de fugacidad del componente i
χ_i	cantidad definida en la ecuación 16
Ψ_i	vector de parámetros iónicos puros
Ω_i	vector de parámetros puros de la CTS

Abreviaciones

as	asociación
AA	alcanolamina
AA ⁺	alcanolamina protonada
AMP	2-amino-2-metil-1-propanol
cAA ⁻	anión carbamato
CPA	Cubic-Plus-Association
CTS	Cúbica-dos-Estados (Cubic-Two-State)
eCTS	Cúbica-dos-Estados electrolítica (electrolyte Cubic-Two-State)
DEA	dietanolamina
DH	Debye-Hückel
DIPPR	Design Institute for Physical Properties
ELV	equilibrio líquido-vapor
EoS	ecuación de estado
elec	electrolítica
exp	experimental
GA	gas ácido
HNC	Hypernetted Chain
MSA	Mean Spherical Approximation
MEA	monoetanolamina
MDEA	metildietanolamina
NRTL	Non-Random Two Liquid
ns	no específica
PC-SAFT	Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory
PR	Peng-Robinson
<i>pvT</i>	presión de vapor y densidad del líquido saturado
TSAM	Modelo de Asociación de Dos Estados (Two-State Association Model)
SAFT	Chain Statistical Association Fluid Theory
SRK	Soave-Redlich-Kwong
TEA	trietanolamina
UNIQUAC	Universal Quasichemical
%AAD	Average Absolute Deviation
% wt	por ciento en masa

Lista de objetos

Figuras

Figura 1. Diagrama de flujo simplificado del proceso de endulzamiento de gas natural.

Figura 2. Esquematación del equilibrio químico y de fases en el sistema agua-alcanolamina-gas ácido.

Figura 3. Esquematación de los sitios de asociación de la molécula DEA: pares electrónicos e hidrógenos enlazados a átomos electronegativos.

Figura 4. Correlación de la CTS de propiedades $p\nu T$ para el agua (líneas azules), MEA (líneas verdes), DEA (líneas moradas), MDEA (líneas rojas), H₂S (líneas naranjas) y CO₂ (líneas grises): (a) presión de vapor y (b) densidad de líquido saturado. Los símbolos son datos experimentales de las referencias 57 (diamantes) y 58 (taches).

Figura 5. Correlación de la CTS del ELV: agua-MEA @ 353.15 K (líneas azules), agua-DEA @ 365.15 K (líneas negras) y agua-MDEA @ 373.15 K (líneas rojas). Los símbolos son datos experimentales de las referencias 59 (triángulos) y 63 (diamantes).

Figura 6. Correlación de la CTS del ELV: (a) agua-H₂S @ 303.15 K (líneas negras), 383.15 K (líneas rojas) y 444.16 K (líneas azules). Los símbolos son datos experimentales de las referencias 65 (triángulos) y 66-67 (diamantes). (b) agua-CO₂ a 323.15 K (líneas negras), 393.15 K (líneas rojas) y 473.15 K (líneas azules). Los símbolos son datos experimentales de las referencias 70, 72, 75 y 77 (diamantes), 73, 74, 77 y 78 (triángulos) y 78 y 79 (círculos).

Figura 7. Correlación de la CTS del ELV para el sistema H₂S-CO₂ a 1.38 MPa (líneas negras), 4.05 MPa (líneas rojas) y 7.09 MPa (líneas azules). Los símbolos son datos experimentales de las referencias 80 (diamantes) y 81 (triángulos).

Figura 8. Presión parcial del H₂S sobre disoluciones acuosas de MEA: (a) 3.5 wt% (líneas negras), 8.4 wt% (líneas rojas) y 23.4 wt% (líneas azules) de MEA @ 298.15 K y (b) 15.3 wt% de MEA @ 298.15 K (líneas negras), 313.15 K (líneas rojas), 333.15 K (líneas azules), 353.15 K (líneas verdes) y 393.15 K (líneas moradas). Las líneas sólidas son las correlaciones de la eCTS y las líneas discontinuas corresponden al modelo de Li-Mather. Los símbolos son datos experimentales de las referencias 82 (triángulos) y, 84 y 85 (diamantes).

Figura 9. Presión parcial del H₂S sobre disoluciones acuosas de DEA: (a) 25 wt% (líneas negras) y 50 wt% (líneas rojas) de DEA @ 366.48 K y (b) 25 wt% de DEA @ 299.82 K (líneas negras), 310.93 K (líneas rojas), 338.71 K (líneas azules), 366.48 K (líneas verdes), 394.26 K (líneas moradas) y 422.04 K (líneas naranjas). Las líneas sólidas son las correlaciones de la eCTS y las líneas discontinuas corresponden al modelo de Li-Mather. Los símbolos son datos experimentales de las referencias 83 (triángulos) y 85 (diamantes).

Figura 10. Presión al equilibrio de mezclas acuosas de MDEA con H₂S: (a) 18.7 wt% (líneas negras), 32.2 wt% (líneas rojas) y 46.8 wt% (líneas azules) de MDEA en disolución acuosa @ 313.16 K y (b) 48.8 wt% de MDEA en disolución acuosa @ 313.72 K (líneas negras), 354.39 K (líneas rojas) y 394.99 K (líneas azules). Las líneas sólidas son las

correlaciones de la eCTS y las líneas discontinuas corresponden al modelo de Li-Mather. Los símbolos son datos experimentales de las referencias 86 (diamantes), 87 (círculos) y 88 (triángulos).

Figura 11. Equilibrio de disoluciones acuosas de MDEA con CO₂: (a) Presión parcial de CO₂ sobre disoluciones acuosas de 18.5 wt% (líneas negras), 32.4 wt% (líneas rojas) y 47.6 wt% (líneas azules) de MDEA @ 313.15 K y (b) Presión al equilibrio del sistema en disoluciones acuosas de 25.7 wt% de MDEA @ 298.08 K (líneas negras), 313.17 K (líneas rojas) y 348.17 K (líneas azules). Las líneas sólidas son las correlaciones de la eCTS y las líneas discontinuas corresponden al modelo de Li-Mather. Los símbolos son datos experimentales de las referencias 93 (triángulos) y 94 (diamantes).

Figura 12. Presión parcial del CO₂ sobre disoluciones acuosas de MEA: (a) 15.2 wt% (líneas negras) y 30.0 wt% (líneas rojas) de MEA @ 313.15 K y (b) 30.0 wt% de MEA @ 298.15 K (líneas negras), 333.15 K (líneas rojas), 373.15 K (líneas azules) y 393.15 K (líneas verdes). Las líneas sólidas son las correlaciones de la eCTS y las líneas discontinuas corresponden al modelo de Li-Mather. Los símbolos son datos experimentales de las referencias 85 (círculos), 89 (diamantes) y 90 (triángulos).

Figura 13. Presión parcial del CO₂ sobre disoluciones acuosas de DEA: (a) 25.0 wt% (líneas negras) y 50.0 wt% (líneas rojas) de DEA @ 366.48 K y (b) 25.0 wt% de DEA @ 310.93 K (líneas negras), 338.71 K (líneas rojas), 366.48 K (líneas azules) y 394.26 K (líneas verdes). Las líneas sólidas son las correlaciones de la eCTS y las líneas discontinuas corresponden al modelo de Li-Mather. Los símbolos son datos experimentales de la referencia 85.

Figura 14. Comparación de la presión (parcial y total) experimental y correlacionada por la eCTS para todos los sistemas ternarios que contienen H₂S (a) o CO₂ (b) sobre mezclas acuosas de MEA (cuadros), DEA (triángulos) y MDEA (círculos). Los datos experimentales fueron tomados de las referencias 82 a 96.

Figura 15. Presión parcial de mezclas de gases ácidos (H₂S/CO₂) experimental y la predicción de la eCTS sobre disoluciones acuosas de MEA (cuadros), DEA (triángulos) y MDEA (círculos): (a) presión parcial del H₂S y (b) presión parcial del CO₂ en el sistema cuaternario simultáneamente. Los datos experimentales fueron tomados de las referencias 85, 91 y 97.

Figura 16. (a) Comparación de la presión (parcial de H₂S y total) experimental y predicha por la eCTS de mezclas cuaternarias de disoluciones acuosas de alcanolaminas de DEA/MDEA con H₂S. (b) Presión al equilibrio de mezclas cuaternarias de H₂S en disoluciones acuosas de DEA/MDEA = 7.64/37.73 wt% @ 313.16 K (líneas negras) y presión parcial del H₂S sobre disoluciones acuosas de DEA/MDEA = 12.5/32.5 Wt% @ 393.15 K (líneas rojas). Las líneas continuas son las predicciones de la eCTS y las líneas discontinuas corresponden al modelo de Li-Mather. Los datos experimentales fueron tomados de las referencias 86 y 98. Σ AA indica la suma de moles de las alcanolaminas.

Figura 17. (a) Comparación de la presión (parcial de CO₂ y total) experimental y predicha por la eCTS de mezclas cuaternarias de disoluciones acuosas de alcanolaminas de MEA/MDEA (triángulos) y DEA/MDEA (cuadros). Los datos experimentales fueron tomados de las referencias 93 y 99-102. (b) Presión parcial de CO₂ sobre disoluciones acuosas de MEA/MDEA = 6.0/24.0 wt% @ 313.15 K (líneas negras) y 333.15 K (líneas

rojas) y DEA/MDEA = 12.5/32.5 wt% @ 343.15 K (líneas azules) y 393.15 K (líneas verdes). Las líneas continuas son las predicciones de la eCTS y las líneas discontinuas corresponden al modelo de Li-Mather. Los símbolos son datos experimentales de las referencias 99 (triángulos) y 101 (cuadros). ΣAA indica la suma de moles de las alcanolaminas.

Tablas

Tabla 1. Reacciones químicas en el proceso de endulzamiento usando disoluciones acuosas de alcanolaminas.

Tabla 2. Comparación de las características principales de los modelos más usados para la modelación del sistema agua-alcanolamina-gas ácido.

Tabla 3. Coeficientes de la ecuación 54 para las constantes de equilibrio [38,39].

Tabla 4. Datos experimentales usados en este trabajo.

Tabla 5. Parámetros moleculares puros de la ecuación de estado CTS.

Tabla 6. Parámetros moleculares binarios de la ecuación de estado CTS.

Tabla 7. Secuencia de las regresiones y número de parámetros iónicos puros y binarios ajustables de la ecuación de estado eCTS en cada paso.

Tabla 8. Parámetros iónicos puros de la ecuación de estado eCTS.

Tabla 9. Parámetros iónicos binarios de la ecuación de estado eCTS para mezclas acuosas de una alcanolamina con H₂S.

Tabla 10. Parámetros iónicos binarios de la ecuación de estado eCTS para mezclas acuosas de una alcanolamina con CO₂.

Tabla 11. Energías de asociación cruzada *desconocidas* con carbamatos para predicciones de sistemas cuaternarios.

Referencias

- [1] H. K. Abdel-Aal, M. Aggour, M.A. Fahim, "Petroleum and gas field processing". Edit. Marcel Dekker, Inc. New York, USA, 2003.
- [2] J. R. Loehe, M. D. Donohue, *AIChE J.* 43 (1997) 180–195.
- [3] L. F. Cameretti, G. Sadowski, J. M. Mollerup, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 3355–3362.
- [4] S.P. Tan, H. Adidharma, M. Radosz, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 4442–4452.
- [5] Y. Liu, S. Watanasiri, *Chem. Eng. Prog.* 10 (1999) 25.
- [6] D.A. McQuarrie, "Statistical Mechanics". New York, Harper and Row, 1976.
- [7] L. Blum, *Mol. Phys.* 30 (1975) 1529–1535.
- [8] L. Blum, J. S. Høye, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 1311–1316.
- [9] D. Wei, L. Blum, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4342–4343.
- [10] H. R. Corti, P. R. Fernandez, L. Blum, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 3052–3055.
- [11] P. Debye, E. Hückel, *Physik. Z.* 24 (1923) 185–206.
- [12] J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, "Modern Electrochemistry" Vol. I. 2nd Edition. Kluwer Academic Publishers. New York, USA, 2002.
- [13] K. S. Pitzer, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 268–277.
- [14] C. C. Chen, H. I. Britt, J. F. Boston, L. B. Evans. *AIChE J.* 28 (1982) 588–596.
- [15] C. C. Chen, L. B. Evans, *AIChE J.* 32 (1986) 444–454.
- [16] B. Sander, A. Fredenslund, P. Rasmussen, *Chem. Eng. Sci.* 41 (1986) 1171–1183.
- [17] K. Thomsen, "Aqueous electrolytes: model parameters and process simulation". PhD Thesis. Copenhagen, Denmark. Technical University of Denmark, 1997.
- [18] K. Thomsen, P. Rasmussen, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 1787–1802.
- [19] M. Iliuta, K. Thomsen, P. Rasmussen, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 2673–2686.
- [20] H. Planche, H. Renon, *J. Phys. Chem.* 5 (1981) 3924–3929.
- [21] G. Jin, M. D. Donohue, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 1073–1084.
- [22] G. Jin, M. D. Donohue, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 1737–1743.
- [23] G. Jin, M. D. Donohue, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 240–248.
- [24] W. Fürst, H. Renon, *AIChE J.* 39 (1993) 335–343.
- [25] J. Y. Zuo, D. Zhang, W. Fürst, *AIChE J.* 46 (2000) 2318–2328.

- [26] J. Wu, J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 1634–1643.
- [27] J. A. Myers, S. I. Sandler, R. H. Wood, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 3282–3297.
- [28] A. Galindo, A. Gil-Villegas, G. Jackson, A. N. Burgess, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 10272–10281.
- [29] Z. Liu, W. Wang, Y. Li, *Fluid Phase Equilibria.* 227 (2005) 147–156.
- [30] Y. Lin, K. Thomsen, H. Jean-Charles, American Institute of Chemical Engineers. 53(4) (2007) 989-1005.
- [31] G. Soave, *Chem. Eng. Sci.* 27 (1972) 1197.
- [32] D. Y. Peng, D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1976) 59.
- [33] I. G. Economou, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 953–962.
- [34] M. Born, *Zeitschrift für Physik.* 1 (1920) 45–49.
- [35] M. Medeiros, P. Téllez-Arredondo, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 5723–5733.
- [36] R. Reynoso-Lopez, M. Medeiros, P. Téllez-Arredondo, *Fluid Phase Equilibria.* 297 (2010) 98–106.
- [37] R. L. Kent, B. Eisenberg, *Hydrocarb. Process.* 55 (1976) 87-90.
- [38] D. M. Austgen, G. T. Rochelle, X. Peng, C. C. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 28 (1989) 1060.
- [39] D. M. Austgen, G. T. Rochelle, C. C. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 543.
- [40] Y. G. Li, A. E. Mather, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 2006-2015.
- [41] W.M. Qian, Y.G. Li, A. E. Mather, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 2545-2550.
- [42] Y. G. Li, A. E. Mather, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 4804-4809.
- [43] Y. G. Li, A. E. Mather, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 2760-2765.
- [44] Y. G. Li, A. E. Mather, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 3098-3104.
- [45] A. Haghtalab, M. D. Tafti, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 6053-6060.
- [46] G. Vallée, P. Mougin, S. Jullian, W. Fürst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 3473-3480.
- [47] P. Huttenhuis, N. J. Agrawal, E. Solbraa, G. F. Versteeg, *Fluid Phase Equilibria.* 264 (2008) 99–112.
- [48] N. M. Dowell, F. Llovel, C. S. Adjiman, G. Jackson, A. Galindo, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 1883–1899.
- [49] J. K. Button, K. E. Gubbins, *Fluid Phase Equilibria.* 158–160 (1999) 175–181.

- [50] C. Held, L. F. Cameretti, G. Sadowski, *Fluid Phase Equilibria*. 270 (2008) 87–96.
- [51] C. Held, G. Sadowski, *Fluid Phase Equilibria*. 279 (2009) 141–148.
- [52] C. A. Cerdeiriña, J. Troncoso, D. González-Salgado, G. García-Miaja, G. O. Hernández-Segura, D. Bessiéres, M. Medeiros, L. Romaní, M. Costas, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 1119.
- [53] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, “Numerical Recipes in Fortran: The Art of Scientific Computing”, Cambridge, Massachusetts. Cambridge University, 1992.
- [54] W. B. Floriano, M. A. Nascimento, *Braz. J. Phys.* 34 (2004) 38-41.
- [55] J. M. Smith, H. C. Van Ness, M. M. Abbott, “Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química”, Edit. McGraw Hill 6ª edición, 2003.
- [56] J. Prausnitz, T. Anderson, E. Grens, C. Eckert, R. Hsieh, J. O’Connell, “Computer Calculations for multicomponente vapor-liquid and liquid-liquid equilibria”, Edit. Prentice-Hall, Inc. 1980.
- [57] American Institute of Chemical Engineers, Design Institute for Physical Properties, DIADDEM, 2007.
- [58] A. S. Avlund, G. M. Kontogeorgis, M. L. Michelsen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 7441–7446.
- [59] I. Kim, H. F. Svendsen, E. Børresen, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 2521-2531.
- [60] A. Nath, E. Bender, *J. Chem. Eng. Data* 28 (1983) 370-375.
- [61] Z. Cai, R. Xie, Z. Wu, *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996), 1101-1103.
- [62] H. Touhara, S. Okazaki, F. Okino, H. M. Tanaka, K. Ikari, K. Nakanishi, *J. Chem. Thermodyn.* 14 (1982) 145–156.
- [63] S. Horstmann, P. Mougín, F. Lecomte, K. Fischer, J. Gmehling, *J. Chem. Eng. Data* 47 (2002) 1496-1501.
- [64] E. Voutsas, A. Vrachnos, K. Magoulas, *Fluid Phase Equilibria*. 224 (2004) 193–197.
- [65] F. T. Selleck, L. T. Carmichael, B. H. Sage, *Ind. Eng. Chem.* 44 (1952) 2219-2226.
- [66] E. C. Clarke, D. N. Glew, *Can. J. Chem.* 49 (1971) 691-698.
- [67] M. P. Burgess, R. P. Germann, *AIChE J.* 15 (1969) 272-275.
- [68] I. R. Kritschewsky, N. M. Shaworonkoff, V. A. Aepelbaum, *Z. physik. Chem. A.* 175 (1935) 232-238.

- [69] Y. D. Zelvenskii, Zh. Khim. Prom. 14 (1937) 1250-1257.
- [70] R. Wiebe, V. L. Gaddy, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939) 315-8.
- [71] R. Wiebe, V. L. Gaddy, J. Am. Chem. Soc. 62 (1940) 815-7.
- [72] R. Wiebe, V. L. Gaddy, J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 475-7.
- [73] S. D. Malinin, Geokhimiya 3 (1959) 235-245.
- [74] S. Takenouchi, G. C. Kennedy, Am. J. Sci. 262 (1964) 1055-1074.
- [75] J. Matous, J. Sobr, J. P. Novak, J. Pick, Collect. Czech. Chem. Commun. 34 (1969), 3982-3985.
- [76] R. A. Shagiakhmetov, A. A. Tarzimanov, Deposited Doc. 1981, SPSTL 200 khp - D 81, 1982.
- [77] A. Zawisza, B. Malesinska, J. Chem. Eng. Data 26 (1981) 388-91.
- [78] G. Müller, E. Bender, G. Maurer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 92 (1988) 148-160
- [79] W. S. Dodds, L. F. Stutzman B. J. Sollami, Ind. Eng. Chem. Chem. Eng. Data Series, 1 (1956) 92-95.
- [80] D. P. Sobocinski, F. Kurata, AIChE J. 5 (1959) 545-551.
- [81] J. A. Bierlein, W. B. Kay, Ind. Eng. Chem. 45 (1953) 618-624.
- [82] E. Riegger, H. V. Tartar, E. C. Lingafelter, J. Am. Chem. Soc. 66 (1944) 2024 -2027.
- [83] K. Atwood, M. R. Arnold, R. C. Kindrick, Ind. Eng. Chem. 49 (1957) 1439 -1444.
- [84] J. H. Jones, H. R. Froning, E. E. Claytor, J. Chem. Eng. Data 4 (1959) 85- 92.
- [85] J. D. Lawson, A. W. Garst, J. Chem. Eng. Data 21 (1976) 20 -30.
- [86] R. Sidi-Boumedine, S. Horstmann, K. Fisher, Fluid Phase Equilibria. 218 (2004) 149 - 155.
- [87] G. Kuranov, B. Rumpf, N. A. Smirnova, G. Maurer, G., Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 1959 -1966.
- [88] A. Perez-Salado A. Balaban, M. Jodecke, M., Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 696 - 706.
- [89] S. Mamun, R. Nilsen, R., H. Svendsen, J. Chem. Eng. Data 50 (2005) 630 - 634.
- [90] F-Y Jou, A. E. Mather, F. D. Otto, Can. J. Chem. Eng., 73(1995) 140.
- [91] W. J. Rogers, J. A. Bullin, R. R. Davison, AIChE J. 43 (1997) 3223 -3231.
- [92] M. H. Oyevaar, H. J. Fontein, K. R. Westerterp, J. Chem. Eng. Data 34 (1989) 405-408.

- [93] R. Sidi-Boumedine, S. Horstmann, K. Fisher, *Fluid Phase Equilibria*. 218 (2004) 85-94.
- [94] V. Ermatchkov, A. P. S.Kamps, G. Maurer, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 6081-6091.
- [95] M. K. Park, O. C. Sandall, *J. Chem. Eng. Data*. 46 (2001) 166-168.
- [96] D. Silkenbaumer, B. Rumpf, R. N. Lichtenthaler, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 3133-3141.
- [97] F. Y. Jou, J. J. Carroll, A. E. Mather, F. D. Otto, *J. Chem. Eng. Data* 38 (1993), 75.
- [98] M. E. Rebolledo-Libreros, A. Trejo, *Fluid Phase Equilibria*. 224 (2004) 83-88.
- [99] M. Li, K. Shen, *J. Chem. Eng. Data* 37 (1992) 288-290.
- [100] M. Kundu, S. S. Bandyopadhyay, *Fluid Phase Equilibria*. 248 (2006) 158-167.
- [101] M. E. Rebolledo-Libreros, A. Trejo, *Fluid Phase Equilibria*. 218 (2004) 261-267.
- [102] F. Murrieta-Guevara, M. E. Rebolledo-Libreros, A. Romero-Martinez, *Fluid Phase Equilibria*. 150 (1998) 721-729.
- [103] Engineering Suite Aspen HYSYS. Amine Package (Li-Mather model).

Apéndice A. Cálculo del equilibrio químico y líquido-vapor del sistema agua-MEA-CO₂ usando la ecuación de estado eCTS.

0. Constantes

$$R \equiv 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \quad \text{Ang} \equiv 10^{-10} \text{ m} \quad N_A \equiv 6.023 \times 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1} \quad q_e \equiv 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C} \quad \text{Hoja de cálculo realizada en Mathcad 1}$$

1. Especies en el sistema al equilibrio y algunas propiedades físicas:

$\left(\begin{array}{l} \text{"Agua"} \\ \text{"MEA"} \\ \text{"CO}_2\text{"} \\ \text{"MEA+"} \\ \text{"HCO}_3\text{"} \\ \text{"cMEA-"} \\ \text{"H}_3\text{O}^+\text{"} \\ \text{"OH-"} \end{array} \right)$	$N_{c_{\text{cond}}} \equiv 2$	$T_c \equiv \begin{pmatrix} 647.096 \\ 678.2 \\ 304.21 \end{pmatrix} \text{K}$	Agua	$D_{\text{agua}}(T) \equiv \begin{cases} T_e \leftarrow \frac{T}{K} & \text{Constante dieléctrica del agua [54]} \\ \text{EPS}_{1000} \leftarrow 3.4279 \times 10^2 \cdot \exp\left(-5.0866 \times 10^{-3} \cdot T_e + 9.4690 \times 10^{-7} \cdot T_e^2\right) \\ C_e \leftarrow -2.0525 + 3.1159 \times 10^3 \cdot \left(-1.8289 \times 10^2 + T_e\right)^{-1} \\ B_e \leftarrow -8.0325 \times 10^3 + 4.21452 \times 10^6 \cdot T_e^{-1} + 2.1417 T_e \\ \text{ep} \leftarrow \text{EPS}_{1000} + C_e \cdot \ln\left[\left(B_e + 1\right) \cdot \left(B_e + 1000\right)^{-1}\right] \end{cases}$	
	$N_{c_{\text{molec}}} \equiv 3$		MEA		
	$N_{c_{i_{\text{impt}}}} \equiv 3$		CO ₂		
	$N_{c_{\text{iones}}} \equiv 5$				
	$N_{c_{\text{eCTS}}} \equiv N_{c_{\text{molec}}} + N_{c_{i_{\text{impt}}}}$		$\text{PM} \equiv \begin{pmatrix} 18.01528 \\ 61.08308 \\ 44.0095 \end{pmatrix} \frac{\text{g}}{\text{mol}}$		Agua MEA CO ₂
	$N_c \equiv N_{c_{\text{molec}}} + N_{c_{\text{iones}}}$				

2. Parámetros iónicos y moleculares de la ecuación de estado eCTS:

$\begin{matrix} \text{Agua} \\ \text{MEA} \\ \text{CO}_2 \\ \text{MEA}^+ \\ \text{HCO}_3^- \\ \text{cMEA-} \end{matrix}$	$a_o \equiv \begin{pmatrix} 0.3428 \\ 1.4767 \\ 0.3062 \end{pmatrix} \cdot \left[\text{Pa} \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^2 \right]$	$b_i \equiv \begin{pmatrix} 15.213 \\ 54.650 \\ 27.117 \\ 54.650 \\ 42.331 \\ 81.768 \end{pmatrix} \cdot \left(10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)$	$c_i \equiv \begin{pmatrix} 0.5915 \\ 0.8053 \\ 0.7865 \end{pmatrix}$	$d_2 \equiv \begin{pmatrix} 0.1354 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \left[\left(\frac{\text{Pa}}{\text{K}} \right)^{0.5} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right]$	$v_{ii} \equiv \begin{pmatrix} 1.5483 \\ 0.5929 \\ 7.7591 \\ 0.5615 \\ 7.7591 \\ 0.5615 \end{pmatrix} \cdot \left(10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)$	$\sigma_{\text{ion}} \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 3.512 \\ 3.226 \\ 4.017 \end{pmatrix} \cdot \text{Ang}$	$z_q \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}$
$k_{ij} \equiv$	$\begin{pmatrix} 0 & -0.1216 & -0.0952 & -0.1239 & 0 & -0.2593 \\ -0.1216 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -0.0952 & 0 & 0 & 0.4270 & 0 & 0 \\ -0.1239 & 0 & 0.4270 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -0.2593 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$						
$E_{ij} \equiv$	$\begin{pmatrix} 1813.4 & 2417.9 & 1099.7 & 0 & 0 & 0 \\ 2417.9 & 2444.9 & 0 & 2489.3 & 0 & 2710.2 \\ 1099.7 & 0 & 340.1 & 2605.4 & 0 & 0 \\ 0 & 2489.3 & 2605.4 & 2533.7 & 2095.4 & 2864.0 \\ 0 & 0 & 0 & 2095.4 & 0 & 0 \\ 0 & 2710.2 & 0 & 2864.0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{K}$						

3. Variables del modelo:

3.1. Contribución no específica (SRK):

$$T_r(T) \equiv \frac{T}{T_c}$$

$$\alpha(T) \equiv \left[1 + \left[c_1 \cdot \left(1 - \sqrt{T_r(T)} \right) \right] \right]^2$$

$$a_i(T) \equiv \left| \begin{array}{l} \alpha \leftarrow \alpha(T) \\ \text{stack} \left[\left(\overrightarrow{a_0 \cdot \alpha} \right), \left(d_1 - d_2 \cdot T^{0.5} \right)^2 \right] \end{array} \right.$$

$$a(T) \equiv \left| \begin{array}{l} a_i \leftarrow a_i(T) \\ \text{while } i \leq Nc_{eCTS} - 1 \\ \quad \text{while } j \leq Nc_{eCTS} - 1 \\ \quad \quad \left| \begin{array}{l} a_{i,j} \leftarrow \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot \left(1 - k_{i,j} \right) \\ j \leftarrow j + 1 \end{array} \right. \\ \quad \quad i \leftarrow i + 1 \\ \quad \quad j \leftarrow 0 \end{array} \right. \\ a$$

$$b \equiv \left| \begin{array}{l} \text{while } i \leq Nc_{eCTS} - 1 \\ \quad \text{while } j \leq Nc_{eCTS} - 1 \\ \quad \quad \left| \begin{array}{l} b_{i,j} \leftarrow \frac{b_i + b_j}{2} \\ j \leftarrow j + 1 \end{array} \right. \\ \quad \quad i \leftarrow i + 1 \\ \quad \quad j \leftarrow 0 \end{array} \right. \\ b$$

$$a_m(w, T) \equiv \left| \begin{array}{l} a \leftarrow a(T) \\ \sum_{i=0}^{Nc_{eCTS}-1} \sum_{j=0}^{Nc_{eCTS}-1} \left(w_i \cdot w_j \cdot a_{i,j} \right) \end{array} \right.$$

$$b_m(w) \equiv \sum_{i=0}^{Nc_{eCTS}-1} \sum_{j=0}^{Nc_{eCTS}-1} \left(w_i \cdot w_j \cdot b_{i,j} \right)$$

3.2. Contribución de asociación (TSAM):

$$v_{ij} \equiv \left| \begin{array}{l} \text{while } i \leq Nc_{eCTS} - 1 \\ \quad j \leftarrow 0 \\ \quad \text{while } j \leq Nc_{eCTS} - 1 \\ \quad \quad \left| \begin{array}{l} vas_{i,j} \leftarrow \min(v_{ii}, v_{jj}) \text{ if } (v_{ii} \neq 0) \wedge (v_{jj} \neq 0) \\ vas_{i,j} \leftarrow \max(v_{ii}, v_{jj}) \text{ otherwise} \end{array} \right. \\ \quad \quad j \leftarrow j + 1 \\ \quad \quad i \leftarrow i + 1 \end{array} \right. \\ vas$$

$$f(T) \equiv \exp \left(\frac{E_{ij}}{T} \right) - 1$$

$$v_f(T) \equiv \left| \begin{array}{l} f \leftarrow f(T) \\ \left(\overrightarrow{v_{ij} \cdot f} \right) \end{array} \right.$$

3.3. Contribución electrolítica (DH):

$$\varepsilon_d(w, T) \equiv D_{\text{agua}}(T) \cdot 8.8541610^{-12} \cdot \frac{F}{m}$$

$$\kappa(w, T, v) \equiv \varepsilon_d \leftarrow \varepsilon_d(w, T)$$

$$\chi(w, T, v) \equiv \left| \begin{array}{l} \kappa \leftarrow \kappa(w, T, v) \\ \text{cero}(i, j) \leftarrow 1 \\ \chi \leftarrow \text{matrix}(Nc_{eCTS}, 1, \text{cero}) \\ \text{while } i \leq Nc_{eCTS} - 1 \\ \left| \begin{array}{l} \chi_i \leftarrow \frac{3}{(\kappa \cdot \sigma_{ion_i})^3} \left[\frac{3}{2} + \ln(1 + \kappa \cdot \sigma_{ion_i}) - 2 \cdot (1 + \kappa \cdot \sigma_{ion_i}) + \frac{1}{2} \cdot (1 + \kappa \cdot \sigma_{ion_i})^2 \right] \text{ if } \kappa \neq 0 \wedge \sigma_{ion_i} \neq 0 \\ i \leftarrow i + 1 \end{array} \right. \\ \chi \end{array} \right.$$

$$\left| \begin{array}{l} \kappa \leftarrow \left[\frac{N_A^2 \cdot q_e^2}{v \cdot R \cdot T \cdot \varepsilon_d} \cdot \sum_{i=0}^{Nc_{eCTS}-1} \left[(z_{q_i})^2 \cdot w_i \right] \right]^{\frac{1}{2}} \end{array} \right.$$

$$\sigma(w, T, v) \equiv \left| \begin{array}{l} \chi \leftarrow \chi(w, T, v) \\ \kappa \leftarrow \kappa(w, T, v) \\ \sigma \leftarrow -2 \cdot \chi + \frac{3}{1 + \kappa \cdot \sigma_{ion}} \end{array} \right.$$

4. Parámetros adimensionales:

$$A(w, T, p) \equiv \left| \begin{array}{l} a \leftarrow a(T) \\ a_m \leftarrow a_m(w, T) \\ \text{while } i \leq Nc_{eCTS} - 1 \\ \left| \begin{array}{l} A_i \leftarrow \left[2 \cdot \sum_{j=0}^{Nc_{eCTS}-1} (w_j \cdot a_{i,j}) - a_m \right] \cdot \frac{p}{(R \cdot T)^2} \\ i \leftarrow i + 1 \end{array} \right. \\ A \end{array} \right.$$

$$B(w, T, p) \equiv \left| \begin{array}{l} b_m \leftarrow b_m(w) \\ \text{while } i \leq Nc_{eCTS} - 1 \\ \left| \begin{array}{l} B_i \leftarrow \left[2 \cdot \sum_{j=0}^{Nc_{eCTS}-1} (w_j \cdot b_{i,j}) - b_m \right] \cdot \frac{p}{R \cdot T} \\ i \leftarrow i + 1 \end{array} \right. \\ B \end{array} \right.$$

$$C(w, T, p) \equiv \left| \begin{array}{l} v_f \leftarrow v_f(T) \\ \text{while } i \leq Nc_{eCTS} - 1 \\ \left| \begin{array}{l} C_i \leftarrow \sum_{j=0}^{Nc_{eCTS}-1} (w_j \cdot v_{f,i,j}) \cdot \frac{p}{R \cdot T} \\ i \leftarrow i + 1 \end{array} \right. \\ C \end{array} \right.$$

$$A_m(w, T, p) \equiv a_m(w, T) \cdot \frac{p}{(R \cdot T)^2}$$

$$B_m(w, T, p) \equiv b_m(w) \cdot \frac{p}{R \cdot T}$$

$$Y(T, p) \equiv v_f(T) \cdot \frac{p}{R \cdot T}$$

5. Ecuación de estado eCTS y CTS

$$\begin{aligned}
 P_{\text{SRK}}(w, T, v) &\equiv \begin{cases} a_m \leftarrow a_m(w, T) \\ b_m \leftarrow b_m(w) \\ \frac{R \cdot T}{v - b_m} - \frac{a_m}{v \cdot (v + b_m)} \end{cases} & P_{\text{as}}(w, T, v) &\equiv \begin{cases} v_f \leftarrow v_f(T) \\ -R \cdot T \cdot \sum_{i=0}^{N_{\text{eCTS}}-1} \left[w_i \cdot \frac{\sum_{j=0}^{N_{\text{eCTS}}-1} (w_j \cdot v_{f,i,j})}{v \cdot \left[v + \sum_{j=0}^{N_{\text{eCTS}}-1} (w_j \cdot v_{f,i,j}) \right]} \right] \end{cases} \\
 P_{\text{elec}}(w, T, v) &\equiv \begin{cases} \sigma \leftarrow \sigma(w, T, v) \\ \varepsilon_d \leftarrow \varepsilon_d(w, T) \\ P_{\text{elec}} \leftarrow -\frac{\kappa(w, T, v) \cdot N_A \cdot q_e^2}{24 \pi \cdot \varepsilon_d \cdot v} \cdot \sum_{j=0}^{N_{\text{eCTS}}-1} \left[w_j \cdot (z_{q_j})^2 \cdot \sigma_j \right] \end{cases} & & P_{\text{CTS}}(w, T, v) &\equiv P_{\text{SRK}}(w, T, v) + P_{\text{as}}(w, T, v) \\
 & & & & P_{\text{eCTS}}(w, T, v) &\equiv P_{\text{SRK}}(w, T, v) + P_{\text{as}}(w, T, v) + P_{\text{elec}}(w, T, v)
 \end{aligned}$$

6. Coeficientes de la ecuación polinomial CTS

$$\begin{aligned}
 P_0(w, T, p) &\equiv \begin{cases} m \leftarrow N_{\text{eCTS}} - 1, C \leftarrow C(w, T, p), P_{0,0} \leftarrow 1 \\ P_{0,1} \leftarrow \left(\sum_{i_1=0}^m C_{i_1} \right) \text{ if } (N_{\text{eCTS}} \geq 1) \\ P_{0,2} \leftarrow \sum_{i_2=0}^{m-1} \sum_{i_1=i_2+1}^m (C_{i_1} \cdot C_{i_2}) \text{ if } N_{\text{eCTS}} \geq 2 \\ P_{0,3} \leftarrow \sum_{i_3=0}^{m-2} \sum_{i_2=i_3+1}^{m-1} \sum_{i_1=i_2+1}^m (C_{i_1} \cdot C_{i_2} \cdot C_{i_3}) \text{ if } N_{\text{eCTS}} \geq 3 \\ P_{0,4} \leftarrow \sum_{i_4=0}^{m-3} \sum_{i_3=i_4+1}^{m-2} \sum_{i_2=i_3+1}^{m-1} \sum_{i_1=i_2+1}^m (C_{i_1} \cdot C_{i_2} \cdot C_{i_3} \cdot C_{i_4}) \text{ if } N_{\text{eCTS}} \geq 4 \\ P_{0,5} \leftarrow \sum_{i_5=0}^{m-4} \sum_{i_4=i_5+1}^{m-3} \sum_{i_3=i_4+1}^{m-2} \sum_{i_2=i_3+1}^{m-1} \sum_{i_1=i_2+1}^m (C_{i_1} \cdot C_{i_2} \cdot C_{i_3} \cdot C_{i_4} \cdot C_{i_5}) \text{ if } N_{\text{eCTS}} \geq 5 \\ P_{0,6} \leftarrow \sum_{i_6=0}^{m-5} \sum_{i_5=i_6+1}^{m-4} \sum_{i_4=i_5+1}^{m-3} \sum_{i_3=i_4+1}^{m-2} \sum_{i_2=i_3+1}^{m-1} \sum_{i_1=i_2+1}^m (C_{i_1} \cdot C_{i_2} \cdot C_{i_3} \cdot C_{i_4} \cdot C_{i_5} \cdot C_{i_6}) \text{ if } N_{\text{eCTS}} \geq 6 \\ P_0 \end{cases}
 \end{aligned}$$

Procedimiento de LaGuerre [53]

$$\begin{aligned}
 P_i(w, T, p) &\equiv \begin{cases} C \leftarrow C(w, T, p) \\ \text{cero}(i, j) \leftarrow 1 \\ P_{i,0} \leftarrow \text{matrix}(N_{\text{eCTS}}, 1, \text{cero}) \\ P_0 \leftarrow P_0(w, T, p) \\ k \leftarrow 1 \\ \text{while } k \leq N_{\text{eCTS}} \\ \left[\begin{array}{l} P_{i,k} \leftarrow P_{0,k} - \overrightarrow{C \cdot (P_{i,k-1})} \\ k \leftarrow k + 1 \end{array} \right] \\ P_i \end{cases}
 \end{aligned}$$

$\text{coef}_2(w, T, p) \equiv$

```

while  $i \leq N_{c\text{CTS}} - 1$ 
|
|    $\text{Cero}_1 \leftarrow 0$ 
|    $i \leftarrow i + 1$ 
|    $Po \leftarrow Po(w, T, p), Pi \leftarrow Pi(w, T, p), A_m \leftarrow A_m(w, T, p), B_m \leftarrow B_m(w, T, p), C \leftarrow C(w, T, p), m \leftarrow N_{c\text{CTS}}$ 
|   while  $j \leq m + 3$ 
|   |
|   |    $k_1 \leftarrow m + 3 - j, k_2 \leftarrow m + 2 - j, k_3 \leftarrow m + 1 - j, k_4 \leftarrow m - j, k_5 \leftarrow m + 1 - j, k_6 \leftarrow m - 1 - j$ 
|   |    $K_1 \leftarrow 0$  if  $(k_1 < 0) \vee (k_1 > m)$ 
|   |    $K_1 \leftarrow Po_{k_1}$  otherwise
|   |    $K_2 \leftarrow 0$  if  $(k_2 < 0) \vee (k_2 > m)$ 
|   |    $K_2 \leftarrow Po_{k_2}$  otherwise
|   |    $K_3 \leftarrow 0$  if  $(k_3 < 0) \vee (k_3 > m)$ 
|   |    $K_3 \leftarrow Po_{k_3}$  otherwise
|   |    $K_4 \leftarrow 0$  if  $(k_4 < 0) \vee (k_4 > m)$ 
|   |    $K_4 \leftarrow Po_{k_4}$  otherwise
|   |    $K_5 \leftarrow \text{Cero}$  if  $(k_5 < 0) \vee (k_5 > m)$ 
|   |    $K_5 \leftarrow Pi_{k_5}$  otherwise
|   |    $K_6 \leftarrow \text{Cero}$  if  $(k_6 < 0) \vee (k_6 > m)$ 
|   |    $K_6 \leftarrow Pi_{k_6}$  otherwise
|   |    $P_j \leftarrow K_1 - K_2 - [B_m \cdot (B_m + 1) - A_m] \cdot K_3 - A_m \cdot B_m \cdot K_4 + \sum_{i=0}^{m-1} \left[ w_i \cdot C_i \cdot (K_{5_i} - B_m^2 \cdot K_{6_i}) \right]$ 
|   |    $j \leftarrow j + 1$ 
|   P

```

7. Factor de compresibilidad y volumen molar del líquido y vapor

7.1. Usando la CTS:

$$z_{L_{CTS}}(x, T, p) \equiv \begin{cases} \text{coef}_z \leftarrow \text{coef}_z(x, T, p) \\ \text{roots} \leftarrow \text{polyroots}(\text{coef}_z) \\ N_{\text{roots}} \leftarrow \text{rows}(\text{roots}) \\ z_L \leftarrow \text{roots}_{N_{\text{roots}}-1} \text{ if } \text{Im}(\text{roots}_{N_{\text{roots}}-3}) \neq 0 \\ z_L \leftarrow \text{roots}_{N_{\text{roots}}-3} \text{ otherwise} \\ z_L \end{cases}$$

$$z_{V_{CTS}}(y, T, p) \equiv \begin{cases} \text{coef}_z \leftarrow \text{coef}_z(y, T, p) \\ \text{roots} \leftarrow \text{polyroots}(\text{coef}_z) \\ N_{\text{roots}} \leftarrow \text{rows}(\text{roots}) \\ \text{roots}_{N_{\text{roots}}-1} \end{cases}$$

$$v_{L_{CTS}}(x, T, p) \equiv z_{L_{CTS}}(x, T, p) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

$$v_{V_{CTS}}(y, T, p) \equiv z_{V_{CTS}}(y, T, p) \cdot \frac{R \cdot T}{p}$$

7.2. Usando la eCTS:

$$z_{eCTS}(w, T, v) \equiv \frac{P_{eCTS}(w, T, v) \cdot v}{R \cdot T}$$

$$F_{\text{obj-}z_{eCTS}}(w, T, p, v) \equiv \frac{p \cdot v}{R \cdot T} - z_{eCTS}(w, T, v)$$

$$v_L(x, T, p) \equiv \begin{cases} v_{L_0} \leftarrow v_{L_{CTS}}(x, T, p) \\ \text{root}(F_{\text{obj-}z_{eCTS}}(x, T, p, v_{L_0}), v_{L_0}) \end{cases}$$

$$v_V(y, T, p) \equiv v_{V_{CTS}}(y, T, p)$$

8. Potenciales químico y coeficientes de fugacidad

$$\mu_{\text{SRK}}(w, T, p, v) \equiv \begin{cases} z \leftarrow \frac{p \cdot v}{R \cdot T} \\ A \leftarrow A(w, T, p) \\ B \leftarrow B(w, T, p) \\ A_m \leftarrow A_m(w, T, p) \\ B_m \leftarrow B_m(w, T, p) \\ \ln\left(\frac{z}{z - B_m}\right) + \frac{B}{B_m} \cdot \left(\frac{B_m}{z - B_m} - \frac{A_m}{z + B_m}\right) \dots \\ + \frac{A_m}{B_m} \cdot \left(1 + \frac{A}{A_m} - \frac{B}{B_m}\right) \cdot \ln\left(\frac{z}{z + B_m}\right) \end{cases}$$

$$\mu_{\text{as}}(w, T, p, v) \equiv \begin{cases} z \leftarrow \frac{p \cdot v}{R \cdot T} \\ C \leftarrow C(w, T, p) \\ Y \leftarrow Y(T, p) \\ \text{while } i \leq N_{eCTS} - 1 \\ \left| \begin{aligned} \text{Sumatoria}_1 &\leftarrow \sum_{j=0}^{N_{eCTS}-1} \frac{w_j \cdot Y_{j,i}}{z + C_j} \\ i &\leftarrow i + 1 \end{aligned} \right. \\ \ln\left(\frac{z}{z + C}\right) - \text{Sumatoria} \end{cases}$$

$$\mu_{\text{elec}}(w, T, p, v) \equiv \left\{ \begin{array}{l} \sigma \leftarrow \sigma(w, T, v) \\ \kappa \leftarrow \kappa(w, T, v) \\ \chi \leftarrow \chi(w, T, v) \\ \varepsilon_d \leftarrow \varepsilon_d(w, T) \\ \\ \text{cociente} \leftarrow \frac{\sum_{j=0}^{N_{\text{eCTS}}-1} \left[w_j \cdot (z_{q_j})^2 \cdot \sigma_j \right]}{\sum_{j=0}^{N_{\text{eCTS}}-1} \left[w_j \cdot (z_{q_j})^2 \right]} \\ \\ \text{sumatoria} \leftarrow \sum_{j=0}^{N_{\text{eCTS}}-1} \left[w_j \cdot (z_{q_j})^2 \cdot (\sigma_j + 2 \cdot \chi_j) \right] \\ \\ \text{while } i \leq N_{\text{eCTS}} - 1 \\ \left\{ \begin{array}{l} \mu_{\text{elec}_i} \leftarrow -\frac{\kappa \cdot N_A \cdot (q_e \cdot z_{q_i})^2}{24 \pi \cdot \varepsilon_d \cdot R \cdot T} \cdot (\text{cociente} + 2 \cdot \chi_i) \text{ if } \kappa \neq 0 \\ \mu_{\text{elec}_i} \leftarrow 0 \text{ otherwise} \\ i \leftarrow i + 1 \end{array} \right. \\ \mu_{\text{elec}} \end{array} \right.$$

$$\phi_L(x, T, p) \equiv \left\{ \begin{array}{l} v_L \leftarrow v_L(x, T, p) \\ z_L \leftarrow \frac{p \cdot v_L}{R \cdot T} \\ \exp(\mu_{\text{SRK}}(x, T, p, v_L) + \mu_{\text{as}}(x, T, p, v_L) + \mu_{\text{elec}}(x, T, p, v_L) - \ln(z_L)) \end{array} \right.$$

$$\phi_V(y, T, p) \equiv \left\{ \begin{array}{l} v_V \leftarrow v_V(y, T, p) \\ z_V \leftarrow \frac{p \cdot v_V}{R \cdot T} \\ \exp(\mu_{\text{SRK}}(y, T, p, v_V) + \mu_{\text{as}}(y, T, p, v_V) + \mu_{\text{elec}}(y, T, p, v_V) - \ln(z_V)) \end{array} \right.$$

9. Razón de equilibrio:

$$K(x, y, T, p) \equiv \frac{\phi_L(x, T, p)}{\phi_V(y, T, p)}$$

10. p_s y T_s experimental y calculadas con la CTS:

$$\Theta_{P_s} \equiv \begin{pmatrix} 73.649 & -7258.2 & -7.3037 & 4.1653\text{E-}06 & 2 \\ 92.624 & -10367 & -9.4699 & 1.9000\text{E-}18 & 6 \\ 85.53 & -3481.3 & -11.336 & 2.1505\text{E-}02 & 1 \end{pmatrix} \begin{array}{l} \text{Agua} \\ \text{MEA} \\ \text{CO}_2 \end{array}$$

Correlación del DIPPR [57]

$$P_{s_{\text{exp}}}(T, i) \equiv e^{\Theta_{P_{s,0}} + \frac{\Theta_{P_{s,1}}}{T \cdot K^{-1}} + \Theta_{P_{s,2}} \cdot \ln(T \cdot K^{-1}) + \Theta_{P_{s,3}} \cdot (T \cdot K^{-1})^{\Theta_{P_{s,4}}}} \cdot (\text{Pa})$$

$$T_{s_{\text{exp}}}(p, i) \equiv \left\{ \begin{array}{l} T_0 \leftarrow 400\text{K} \\ T_s \leftarrow \text{root}(p - P_{s_{\text{exp}}}(T_0, i), T_0) \end{array} \right.$$

$$z_p \equiv \begin{cases} \text{cero}(i,j) \leftarrow 0 \\ m_{\text{cero}} \leftarrow \text{matrix}(Nc, 1, \text{cero}) \\ \text{while } j \leq Nc - 1 \\ \quad \left| \begin{array}{l} m_{\text{puro}} \leftarrow m_{\text{cero}} \\ m_{\text{puro},j} \leftarrow 1, z_{p,j} \leftarrow m_{\text{puro},j} \leftarrow j + 1 \end{array} \right. \\ z_p \end{cases}$$

$$Ps_{\text{CTS}}(T,i) \equiv \begin{cases} p_0 \leftarrow Ps_{\text{exp}}(T,i) \\ Ps \leftarrow \text{root}\left(K(z_{p_i}, z_{p_i}, T, p_0)^i - 1, p_0\right) \end{cases}$$

$$Ts_{\text{CTS}}(p,i) \equiv \begin{cases} T_0 \leftarrow Ts_{\text{exp}}(p,i) \\ Ts \leftarrow \text{root}\left(K(z_{p_i}, z_{p_i}, T_0, p)^i - 1, T_0\right) \end{cases}$$

11. Presión de burbuja y presión parcial del gas ácido (ELV):

$$F_{\text{pb}}(x,y,T,\text{inv}_p) \equiv \begin{cases} K \leftarrow K\left(x,y,T,\frac{1}{\text{inv}_p}\right) \\ \sum_{i=0}^{Nc_{\text{molec}}-1} (K_i \cdot x_i) - 1 \end{cases}$$

$$P_{\text{bu}}(T,x) \equiv \begin{cases} x_{\text{molec}} \leftarrow \text{submatrix}(x,0,Nc_{\text{molec}}-1,0,0) \\ \text{inv}_p \leftarrow Ps_{\text{exp}}(T,0)^{-1} \\ \text{while } i \leq Nc_{\text{molec}} - 1 \\ \quad y_i \leftarrow Ps_{\text{exp}}(T,i) \cdot x_i \cdot \text{inv}_p, i \leftarrow i + 1 \\ \text{cero}(i,j) \leftarrow 0 \\ y_{\text{iones}} \leftarrow \text{matrix}(Nc - Nc_{\text{molec}}, 1, \text{cero}), y \leftarrow \text{stack}(y, y_{\text{iones}}) \\ y \leftarrow \frac{y}{\sum y} \\ \text{while } |F_{\text{pb}}(x,y,T,\text{inv}_p)| \geq 1 \cdot 10^{-6} \\ \quad \left| \begin{array}{l} \text{inv}_p \leftarrow \text{Re}(\text{root}(F_{\text{pb}}(x,y,T,\text{inv}_p), \text{inv}_p)) \\ K \leftarrow K\left(x,y,T,\frac{1}{\text{inv}_p}\right) \\ K \leftarrow \text{submatrix}(K,0,Nc_{\text{molec}}-1,0,0) \\ y \leftarrow \overrightarrow{(x_{\text{molec}} \cdot K)}, y \leftarrow \text{stack}(y, y_{\text{iones}}) \\ y \leftarrow \frac{y}{\sum y} \end{array} \right. \\ \left[(\text{inv}_p \cdot \text{bar})^{-1} \ y \right]^T \end{cases}$$

$$P_{\text{b}}(T,x) \equiv P_{\text{bu}}(T,x) \cdot \text{bar}$$

$$y_{\text{Pb}}(T,x) \equiv P_{\text{bu}}(T,x)_1$$

$$P_{\text{gas}}(T,x) \equiv \begin{cases} P_{\text{bu}} \leftarrow P_{\text{bu}}(T,x) \\ P_{\text{total}} \leftarrow P_{\text{bu}_0} \cdot \text{bar} \\ y \leftarrow P_{\text{bu}_1} \\ P_{\text{gas}} \leftarrow P_{\text{total}} \cdot y_2 \end{cases}$$

12. Coeficientes de actividad

12.1. Para solventes: agua y AA

$$f_{Lpuro}(T,p) \equiv \left| \begin{array}{l} \text{while } i \leq N_{c_{cond}} - 1 \\ \left| \begin{array}{l} f_{Lpuro,i} \leftarrow \phi_L(z_{p_i}, T, p) \cdot p \\ i \leftarrow i + 1 \end{array} \right. \\ f_{Lpuro} \end{array} \right.$$

$$\gamma_{Lpuro}(x,T,p) \equiv \left| \begin{array}{l} \phi_L \leftarrow \phi_L(x, T, p) \\ \phi_L \leftarrow \text{submatrix}(\phi_L, 0, N_{c_{cond}} - 1, 0, 0) \\ \phi_L \cdot p \\ \hline f_{Lpuro}(T, p) \end{array} \right.$$

12.2. Para solutos: GA, AA, GA⁻ y cAA⁻

$$H(x,T,p) \equiv \left| \begin{array}{l} \phi_{L_{d_inf}} \leftarrow \phi_L(z_{p_0}, T, p) \\ \phi_{L_{d_inf}} \leftarrow \text{submatrix}(\phi_{L_{d_inf}}, N_{c_{cond}}, N_{c_{CTS}} - 1, 0, 0) \\ \phi_{L_{d_inf}} \cdot p \end{array} \right.$$

$$f_{LH}(x,T,p) \equiv H(x,T,p)$$

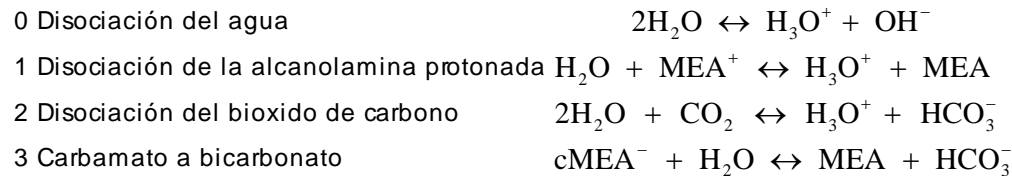
$$\gamma_{LH}(x,T,p) \equiv \left| \begin{array}{l} \phi_L \leftarrow \phi_L(x, T, p) \\ \phi_L \leftarrow \text{submatrix}(\phi_L, N_{c_{cond}}, N_{c_{CTS}} - 1, 0, 0) \\ \phi_L \cdot p \\ \hline f_{LH}(x, T, p) \end{array} \right.$$

12.3. Matriz de coeficientes de actividad:

$$\gamma(T,p,x) \equiv \left| \begin{array}{l} \gamma_{Lpuro} \leftarrow \gamma_{Lpuro}(x, T, p) \\ \gamma_{LH} \leftarrow \gamma_{LH}(x, T, p) \\ \gamma_{iones_desp} \leftarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \\ \text{stack}(\gamma_{Lpuro}, \gamma_{LH}, \gamma_{iones_desp}) \end{array} \right.$$

13. Equilibrio químico

13.1. Reacciones químicas, constantes de equilibrio y coeficientes estequiométricos



$$\Theta \equiv \begin{pmatrix} 132.899 & -13445.9 & -22.4773 & 0 \\ 2.1211 & -8189.38 & 0 & -0.007484 \\ 231.465 & -12092.1 & -36.7816 & 0 \\ 2.8898 & -3635.09 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Coefficientes de las constantes de equilibrio [38,;

$$\begin{pmatrix} \text{"Agua"} \\ \text{"MEA"} \\ \text{"CO2"} \\ \text{"MEA+"} \\ \text{"HCO3-"} \\ \text{"cMEA-"} \\ \text{"H3O+"} \\ \text{"OH-"} \end{pmatrix}
 \begin{matrix} R_0 \equiv \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{matrix}
 \begin{pmatrix} -2 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}
 \begin{matrix} R_1 \equiv \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{matrix}
 \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}
 \begin{matrix} R_2 \equiv \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{matrix}
 \begin{pmatrix} -2 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}
 \begin{matrix} R_3 \equiv \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{matrix}
 \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}
 \begin{matrix} R_{2_0} \equiv R_2 - R_0 \\ R_{2_1} \equiv R_2 - R_1 \\ R_{23_0} \equiv R_2 + R_3 - R_0 \end{matrix}
 \begin{matrix} v \equiv \frac{1}{16} \cdot \text{augment}(R_{2_0}, -R_2, R_{2_1}, R_{23_0}) \\ n_R \equiv \text{cols}(v) \end{matrix}$$

$$K_{\text{primarias}}(T) \equiv \begin{cases} \text{while } i \leq n_R - 1 \\ \left| \begin{array}{l} K_{p_i} \leftarrow \exp \left[\Theta_{i,0} + \left(\frac{\Theta_{i,1}}{T \cdot K^{-1}} \right) + \left(\Theta_{i,2} \cdot \ln(T \cdot K^{-1}) \right) + \Theta_{i,3} \cdot T \cdot K^{-1} \right] \\ i \leftarrow i + 1 \end{array} \right. \\ K_p \end{cases}$$

$$K_{\text{eq}}(T) \equiv \begin{cases} K_p \leftarrow K_{\text{primarias}}(T) \\ \left[\left(\frac{K_{p_2}}{K_{p_0}} \quad \frac{1}{K_{p_2}} \quad \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} \quad \frac{K_{p_2} \cdot K_{p_3}}{K_{p_0}} \right)^T \right]^{1/16} \end{cases}$$

13.2. Número de moles y composición del líquido al equilibrio:

$$N(\varepsilon, N_o) \equiv \begin{cases} \text{cero}(i, j) \leftarrow 0 \\ \text{No}_{\text{iones}} \leftarrow \text{matrix}(\text{Nc} - \text{Nc}_{\text{molec}}, 1, \text{cero}) \\ \text{No} \leftarrow \text{stack}(N_o, \text{No}_{\text{iones}}) \\ \text{while } i \leq \text{Nc} - 1 \\ \left| \begin{array}{l} N_i \leftarrow \text{No}_i + \sum_{j=0}^{n_R-1} (v_{i,j} \cdot \varepsilon_j) \\ i \leftarrow i + 1 \end{array} \right. \\ N \end{cases}$$

$$N_{\text{totales}}(\varepsilon, N_o) \equiv \sum N(\varepsilon, N_o)$$

$$x_{\text{eq}}(\varepsilon, N_o) \equiv \frac{N(\varepsilon, N_o)}{N_{\text{totales}}(\varepsilon, N_o)}$$

14. Coeficiente de actividad en función del avance de reacción y actividades:

$$\gamma_{\varepsilon}(T, \varepsilon, N_o) \equiv \begin{cases} p_o \leftarrow 1 \text{ bar} \\ x_{\text{eq}} \leftarrow x_{\text{eq}}(\varepsilon, N_o) \\ \gamma(T, p_o, x_{\text{eq}}) \end{cases}$$

$$a_{\text{ideal}}(\varepsilon, N_o) \equiv x_{\text{eq}}(\varepsilon, N_o)$$

$$a_{\text{real}}(T, \varepsilon, N_o) \equiv \begin{cases} \gamma_{\varepsilon} \leftarrow \gamma_{\varepsilon}(T, \varepsilon, N_o) \\ x_{\text{eq}} \leftarrow x_{\text{eq}}(\varepsilon, N_o) \\ \overrightarrow{(\gamma_{\varepsilon} \cdot x_{\text{eq}})} \end{cases}$$

15. Cálculo del avance y composición del líquido al equilibrio:

Given

$$\begin{aligned}
 & a_{\text{real}} \leftarrow a_{\text{real}}(T, \varepsilon, N_O) && = 1 \\
 & K_{\text{eq}} \leftarrow K_{\text{eq}}(T) \\
 & \left[\frac{\prod_{i=0}^{\text{rows}(v)-1} (a_{\text{real}_i})^{v_{i,0}}}{K_{\text{eq}_0}} \quad \frac{\prod_{i=0}^{\text{rows}(v)-1} (a_{\text{real}_i})^{v_{i,1}}}{K_{\text{eq}_1}} \quad \frac{\prod_{i=0}^{\text{rows}(v)-1} (a_{\text{real}_i})^{v_{i,2}}}{K_{\text{eq}_2}} \quad \frac{\prod_{i=0}^{\text{rows}(v)-1} (a_{\text{real}_i})^{v_{i,3}}}{K_{\text{eq}_3}} \right]^T && \varepsilon_{\text{real}}(T, N_O, \varepsilon) := \text{Find}(\varepsilon)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 x_O(Wt\%, \alpha_O) := & \left\{ \begin{aligned}
 x\%_{\text{AlAm}} & \leftarrow \frac{Wt\% \cdot 100}{PM_1 + \frac{PM_1}{PM_0} \cdot (100 - Wt\%)} \\
 x_0 & \leftarrow \frac{100 - x\%_{\text{AlAm}}}{100 + x\%_{\text{AlAm}} \cdot \alpha_O} \\
 x_1 & \leftarrow \frac{x\%_{\text{AlAm}}}{100 + x\%_{\text{AlAm}} \cdot \alpha_O} \\
 x_2 & \leftarrow \frac{x\%_{\text{AlAm}} \cdot \alpha_O}{100 + x\%_{\text{AlAm}} \cdot \alpha_O} \\
 x_O & \leftarrow x
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 x_{\text{eq}\alpha}(T, Wt\%, \alpha_O) := & \left\{ \begin{aligned}
 x_O & \leftarrow x_O(Wt\%, \alpha_O) \\
 \varepsilon_O & \leftarrow \left(\begin{array}{c} 0.9 \times 10^{-10} \\ -1 \times 10^{-15} \\ 0.999999 \min(x_{O_1}, x_{O_2}) \\ -1 \times 10^{-10} \end{array} \right) \cdot 16 \\
 \varepsilon_{\text{real}} & \leftarrow \varepsilon_{\text{real}}(T, x_O, \varepsilon_O) \\
 x_{\text{eq}} & \leftarrow x_{\text{eq}}(\varepsilon_{\text{real}}, x_O)
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

16. Datos experimentales [89,90]

DE = [P_{CO2}(bar) a]

0.07354	0.155
0.09314	0.1766
0.09045	0.1843
0.1551	0.2085
0.1962	0.2326
0.252	0.2381
0.2771	0.256
0.3918	0.2901
0.404	0.2967
0.4349	0.3004
0.5182	0.3125
0.5857	0.3191
0.6288	0.3298
0.7759	0.3424
0.7495	0.3424
0.8361	0.35
0.9279	0.3594
1.379	0.3882
1.22	0.403
1.919	0.4182
2.22	0.444
4.22	0.473
8.22	0.536
28.04	0.644
58.09	0.719
97.7	0.78

T_{cte} ≡ 393.15 K

Wt%_{cte} ≡ 30

P_{gas_exp} ≡ DE^{<0>} · bar

α_{exp} ≡ DE^{<1>}

n_{exp} ≡ rows(DE)

n_{exp} = 26

DE ≡

17. Gráficas de presión parcial y concentración en la fase líquida:

$$P_{cal_{eCTS}} := \begin{cases} \text{for } i \in 0..n_{exp} - 1 \\ \left| \begin{array}{l} x_{eq_{real}_i} \leftarrow x_{eq_{\alpha}}(T_{cte}, Wt\%_{cte}, \alpha_{exp_i}) \\ P_{cal_{real}_i} \leftarrow P_{gas}(T_{cte}, x_{eq_{real}_i}) \end{array} \right. \\ P_{cal_{real}} \end{cases}$$

$$\%AAD_{P_{CO2}} := \frac{100}{n_{exp}} \cdot \sum_{i=0}^{n_{exp}-1} \left| \frac{P_{gas_{exp_i}} - P_{cal_{eCTS}_i}}{P_{gas_{exp_i}}} \right| \quad \%AAD_{P_{CO2}} = 7.8$$

$$\alpha_{calc} := \begin{cases} pp \leftarrow 30 \\ \alpha_i \leftarrow 0.05 \\ \alpha_f \leftarrow 1.1 \\ \alpha_{calc_0} \leftarrow \alpha_i \\ \Delta\alpha \leftarrow \frac{\alpha_f - \alpha_i}{pp - 1} \\ n \leftarrow 1 \\ \text{while } n \leq pp - 1 \\ \left| \begin{array}{l} \alpha_{calc_n} \leftarrow \alpha_{calc_{n-1}} + \Delta\alpha \\ n \leftarrow n + 1 \end{array} \right. \\ \alpha_{calc} \end{cases}$$

$$\begin{cases} x_{eq_{calc}} := \begin{cases} pp \leftarrow 30 \\ \text{while } n \leq pp - 1 \\ \left| \begin{array}{l} x_{eq_{calc_n}} \leftarrow x_{eq_{\alpha}}(T_{cte}, Wt\%_{cte}, \alpha_{calc_n}) \\ n \leftarrow n + 1 \end{array} \right. \\ x_{eq_{calc}} \end{cases} \\ P_{cal} := \begin{cases} pp \leftarrow 30 \\ \text{while } n \leq pp - 1 \\ \left| \begin{array}{l} P_{cal_n} \leftarrow P_{gas}(T_{cte}, x_{eq_{calc_n}}) \\ n \leftarrow n + 1 \end{array} \right. \\ P_{cal} \end{cases} \\ n := 0, 1..rows(\alpha_{calc}) - 1 \end{cases}$$

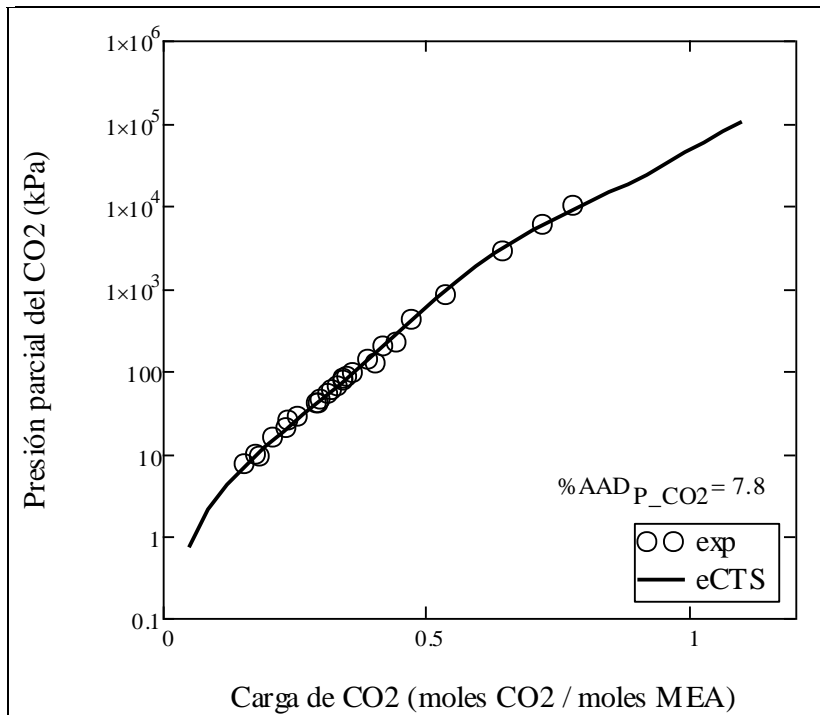


Figura A1 Presión parcial del CO_2 en una disolución acuosa de 30.0 wt% MEA @ 393.15 K. La línea sólida es la correlación de la ecuación de estado eCTS y los símbolos son datos experimentales de las referencias 89 y 90.

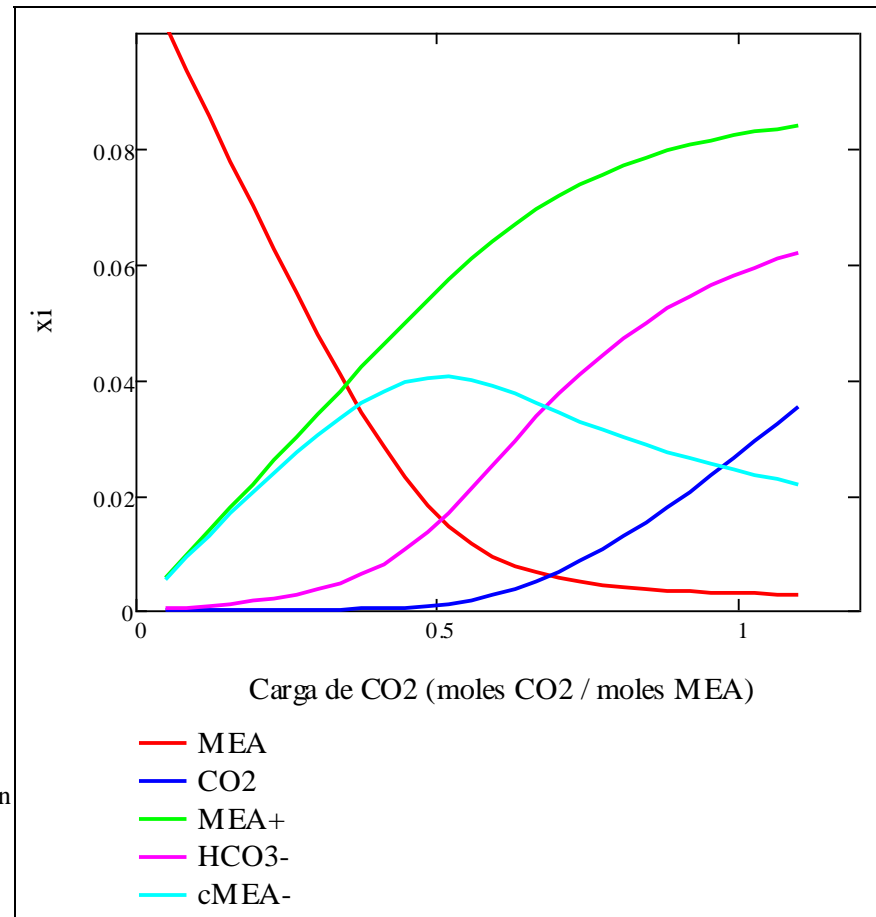


Figura A2 Especiación de la mezcla agua-MEA- CO_2 en la fase líquida: disolución acuosa de 30.0 wt% MEA @ 393.15 K. Las líneas sólidas son las predicciones de la ecuación de estado eCTS.

Apéndice B. Código fuente para la optimización de los parámetros iónicos puros y binarios de la ecuación de estado eCTS.

```

!*****!
!                               !
!       Apéndice B. Código fuente para la optimización           !
!       de los parámetros iónicos puros y binarios de la ecuación de estado eCTS !
!                               !
!               **Sistema agua-MEA-CO2**                          !
!*****!
!Realizado por: Pablo Téllez Arredondo (tellezap@yahoo.com)      !
!Dirigido por: Milton Thadeu Garcia Medeiros de Oliveira (milton.medeiros@unam.mx)!
!Año: 2012                                                       !
!Lenguaje de programación: Fortran 90                            !
!*****!

module Nglobal
  implicit none
  integer, parameter :: Nf=7 !parámetros iónicos puros y binarios a optimizar
  integer, parameter :: Nc_ionicos=3,nR=4
  integer, parameter :: Na=3,Nb=3,Nc=3,Ns=3,Nv=3,Ne=16,Nk=13
  integer, parameter :: Nc_cond=2,Nc_nocond=1,Nc_ionicosD=2
  integer, parameter :: Nc_molec=Nc_cond+Nc_nocond,&
    Nc_eCTS=Nc_molec+Nc_ionicos,Ncom=Nc_eCTS+Nc_ionicosD
end
module Nparametros
  use Nglobal
  implicit none
  real, dimension(Nc_eCTS) :: Tc,ao,bo,co,vas,Eas,zq,sigma
  real, dimension(Nc_eCTS,Nc_eCTS) :: vasi,j,eij,kij
  real, dimension(Nc_molec) :: aPs,bPs,cPs,dPs,ePs,aDC,bDC,Eiacuosa,kiacuosa
  real, dimension(Ncom,nR) :: Nu
  real thetaR(nR,4)
end
module Nmarco
  implicit none
  integer opt_EQ,opt_DC,opt_aij,opt_Fobj
end
subroutine Optimo(factor,a_opt,b_opt,c_opt,s_opt,v_opt,e_opt,k_opt,Kc_opt)
  use Nparametros
  implicit none
  real factor(Nf)
  real a(Na),b(Nb),c(Nc),s(Ns),v(Nv),e(Ne),k(Nk),Kc(2)
  real a_opt(Na),b_opt(Nb),c_opt(Nc),s_opt(Ns),v_opt(Nv),e_opt(Ne),&
    k_opt(Nk),Kc_opt(2)
  common / iniciales / a,b,c,s,v,e,k,Kc
  a_opt=a;b_opt=b;c_opt=c;s_opt=s;v_opt=v;e_opt=e;k_opt=k;Kc_opt=Kc

  !!!Parámetro iónico puro
  a_opt(3)=dsqrt(factor(1)**2)*a(3)      !d1(cAA-)
  !!!Parámetros iónicos binarios
  e_opt(7)=dsqrt(factor(2)**2)*e(7)      !Eij(AA+,GA)
  e_opt(9)=dsqrt(factor(3)**2)*e(9)      !Eij(AA+,GA-)
  e_opt(12)=dsqrt(factor(4)**2)*e(12)    !Eij(AA,cAA-)
  e_opt(14)=dsqrt(factor(5)**2)*e(14)    !Eij(AA+,cAA-)
  k_opt(5)=factor(6)*k(5)                !kij(AA+,GA)
  k_opt(9)=factor(7)*k(9)                !kij(cAA-,agua)

  return
end

```

```

program codigo
  use Nparametros
  use Nmarco
  implicit none
  real, parameter :: R=8.314
  real po,zL_puro,Pcal
  character (len=40) MolecFile,PsDCFile,NuFile,KpFile,ExpFile,OptFile,&
    IniFile,CalFile,InterFile
  real a(Na),b(Nb),c(Nc),s(Ns),v(Nv),e(Ne),k(Nk),Kc(2)
  real a_inic(Na),b_inic(Nb),c_inic(Nc),s_inic(Ns),v_inic(Nv),e_inic(Ne),&
    k_inic(Nk),Kc_inic(2)
  real LthetaR(nR*4)
  real factor(Nf),Fobj_Global,Error_opt
  integer Ri(Ncom,nR),LRi(Ncom*nR)
  real, dimension(Nc_cond) :: xcond,xcond_vL
  real, dimension(Nc_molec) :: PM,xmolec,xmolec_vL,vLp
  integer*8 Nexpp
  character (len=8), dimension(1000) :: kindP
  real, dimension(1000) :: wtexp,Temp,Pexp,aexp,sigma_p,xAA
  real, dimension(1000,Nc_molec) :: Noexp,fhivol_exp
  common / experimentales / Nexpp,kindP,Temp,Noexp,Pexp,sigma_p,fhivol_exp
  common / iniciales / a_inic,b_inic,c_inic,s_inic,v_inic,e_inic,k_inic,&
    Kc_inic

  character option
  integer i,j
  !!!Definición de archivos de entrada
  !Parámetros moleculares
  MolecFile='moleculares' // '.txt'
  !Propiedades físicas
  PsDCFile='psDC' // '.txt'
  !Coeficientes estequiométricos y constantes de equilibrio
  NuFile='Nuprimarias' // '.txt'
  KpFile='Kprimarias' // '.txt'
  !Datos experimentales de presión parcial del gas ácido
  ExpFile='experimentales' // '.txt'
  !Opciones de la optimización
  OptFile='opciones' // '.txt'
  !Estimados iniciales (aquí se re-escribirán los parámetros optimizados)
  IniFile='iniciales' // '.txt'
  !!!Definición de archivo de salida de resultados
  CalFile='calculos' // '.xls'
  !!!Lectura de parámetros moleculares y opciones de optimización
  Open(Unit=1, File = MolecFile, Status = 'old')
  do i=1,Nc_molec
    read(1,*) PM(i),Tc(i),ao(i),bo(i),co(i),vas(i),Eas(i),Eiacuosa(i),&
      kiacuosa(i)
  enddo
  Close (1)
  bo=bo*1E-6
  vas=vas*1E-6
  Open(Unit=1, File = PsDCFile, Status = 'old')
  do i=1,Nc_molec
    read(1,*) aPs(i),bPs(i),cPs(i),dPs(i),ePs(i),aDC(i),bDC(i)
  enddo
  Close (1)
  Open(Unit=2, File = KpFile, Status = 'old')
  do i=1,nR*4
    read(2,*) LthetaR(i)

```

```

enddo
Close (2)
thetaR=reshape(LthetaR, (/nR,4/),order=(/2,1/))
Open(Unit=3, File = NuFile, Status = 'old')
do i=1,Ncom*nR
  read(3,*) LRi(i)
enddo
Close (3)
Ri=reshape(LRi, (/Ncom,nR/))
Nu(:,1)=Ri(:,3)-Ri(:,1)
Nu(:,2)=-Ri(:,3)
Nu(:,3)=Ri(:,3)-Ri(:,2)
Nu(:,4)=Ri(:,3)+Ri(:,4)-Ri(:,1)
Nu=Nu/16.0
Nexp=0
Open(Unit=4, File = ExpFile, Status = 'old')
do while(.not.EOF(4))
  Nexp=Nexp+1
  read(4,*) kindP(Nexp), wtemp(Nexp), Texp(Nexp), Pexp(Nexp), aexp(Nexp), &
    sigma_p(Nexp)
  xAA(Nexp)=wtemp(Nexp)*100/(wtemp(Nexp)+PM(2)/PM(1)*(100-wtemp(Nexp)))
  Noexp(Nexp,1)=(100-xAA(Nexp))/(100+xAa(Nexp)*aexp(Nexp))
  Noexp(Nexp,2)=xAa(Nexp)/(100+xAa(Nexp)*aexp(Nexp))
  Noexp(Nexp,3)=xAa(Nexp)*aexp(Nexp)/(100+xAa(Nexp)*aexp(Nexp))
  !Base 100 moles
end do
Close (4)
Pexp=Pexp*1E5
Open(Unit=5, File = OptFile, Status = 'old')
  read(5,*) opt_EQ,opt_DC,opt_aij,opt_Fobj
Close (5)
!!!Lectura de estimados iniciales de los parámetros a optimizar
zq=0
zq(Nc_molec+1:Nc_eCTS)=1
Tc(Nc_molec+1:Nc_eCTS)=650.0
Open(Unit=6, File = IniFile, Status = 'old')
do i=1,Na+Nb+Nc+Ns+Nv+Ne+Nk
  if(i.le.Na) then
    j=i; read(6,*) a_inic(j)
  else if(i.le.Na+Nb) then
    j=i-Na; read(6,*) b_inic(j)
  else if(i.le.Na+Nb+Nc) then
    j=i-Na-Nb; read(6,*) c_inic(j)
  else if(i.le.Na+Nb+Nc+Ns) then
    j=i-Na-Nb-Nc; read(6,*) s_inic(j)
  else if(i.le.Na+Nb+Nc+Ns+Nv) then
    j=i-Na-Nb-Nc-Ns; read(6,*) v_inic(j)
  else if(i.le.Na+Nb+Nc+Ns+Nv+Ne) then
    j=i-Na-Nb-Nc-Ns-Nv; read(6,*) e_inic(j)
  else if(i.le.Na+Nb+Nc+Ns+Nv+Ne+Nk) then
    j=i-Na-Nb-Nc-Ns-Nv-Ne; read(6,*) k_inic(j)
  endif
enddo
do i=1,2
  read(6,*) Kc_inic(i)
enddo
Close (6)
b_inic=b_inic*1E-6
s_inic=s_inic*1E-10
v_inic=v_inic*1E-6
po=1E5
fhivol_exp=0
select case (opt_DC)
  case(0)
    fhivol_exp(1:Nexp,1)=1

```

```

case(1)
  do i=1,Nexp
    do j=1,Nc_cond
      vLp(j)=zL_puro(j,Texp(i),po)*R*Texp(i)/po
    enddo
    xcond=Noexp(i,1:Nc_cond)/sum(Noexp(i,1:Nc_cond))
    xcond_vL=xcond*vLp(1:Nc_cond)
    fhivol_exp(i,1:Nc_cond)=xcond_vL/sum(xcond_vL)
  enddo
case(2)
  do i=1,Nexp
    do j=1,Nc_molec
      vLp(j)=zL_puro(j,Texp(i),po)*R*Texp(i)/po
    enddo
    xmolec=Noexp(i,:)
    xmolec_vL=xmolec*vLp
    fhivol_exp(i,:)=xmolec_vL/sum(xmolec_vL)
  enddo
end select
!!!Optimización
InterFile='intermedio' // '.txt'
Open(Unit=123, File = InterFile, Status = 'old')
call Optimiza(factor)
Close (123)
!!!Cálculo del error para reportar
call Optimo(factor,a,b,c,s,v,e,k,Kc)
format(5/,25x,'Error optimizado: ',f20.14)
Error_opt=Fobj_Global(a,b,c,s,v,e,k,Kc)
print 100,Error_opt
!!!Resguardo de datos de la optimización
format(3/,3x,'Desea guardar los parametros optimizados (s/n)? ',\ )
format(/,3x,A40)
print 200
format(f7.3,x,f6.2,x,f8.5,x,f16.11,x,f16.11)
read(*,*)option
select case(option)
  case('s','S')
    Open(Unit=7, File = CalFile, Status = 'old')
    write(7, '(A7,x,A6,x,A8,x,A16,x,A16)') 'Wt%', 'T(K)', 'alfa', &
      'Pexp(bar)', 'Pcal(bar)'
    do i=1,Nexp
      write(7,500) wtemp(i),Texp(i),aexp(i),Pexp(i)/1E5,&
        Pcal(Texp(i),Pexp(i),&
        Noexp(i,:),a,b,c,s,v,e,k,Kc,kindP(i))/1E5
    enddo
  case(7)
    b=b*1E6;s=s*1E10;v=v*1E6
    Open(Unit=8, File = IniFile, Status = 'old')
    do i=1,Na+Nb+Nc+Ns+Nv+Ne+Nk
      if(i.le.Na) then
        j=i; write(8,*) a(j)
      else if(i.le.Na+Nb) then
        j=i-Na; write(8,*) b(j)
      else if(i.le.Na+Nb+Nc) then
        j=i-Na-Nb; write(8,*) c(j)
      else if(i.le.Na+Nb+Nc+Ns) then
        j=i-Na-Nb-Nc; write(8,*) s(j)
      else if(i.le.Na+Nb+Nc+Ns+Nv) then
        j=i-Na-Nb-Nc-Ns; write(8,*) v(j)
      else if(i.le.Na+Nb+Nc+Ns+Nv+Ne) then
        j=i-Na-Nb-Nc-Ns-Nv; write(8,*) e(j)
      else if(i.le.Na+Nb+Nc+Ns+Nv+Ne+Nk) then
        j=i-Na-Nb-Nc-Ns-Nv-Ne; write(8,*) k(j)
      endif
    enddo
  enddo

```

```

do i=1,2
  write(8,*) Kc(i)
enddo
write(8,*)
write(8,*) Error_opt
close(8)
print 300, '***Decidio "SI" guardar***'
case('n', 'N')
  print 300, '***Decidio "NO" guardar***'
case default
  print 300, '-Opcion no valida, intentelo de nuevo.'
  goto 400
end select
format(3/, 3x, 'FIN DEL PROGRAMA.')
print 600
pause 'Presione cualquier tecla para continuar.'
end

subroutine w_puro(wpi, ap, bp, cp, sp, vp, ep, kp)
  use Nglobal
  implicit none
  real ap(Na), bp(Nb), cp(Nc), sp(Ns), vp(Nv), ep(Ne), kp(Nk)
  real, dimension(Ncom) :: puro
  real, dimension(Ncom, Ncom) :: wpi
  integer i
  do i=1, Ncom
    puro=0.0; wpi(i, :)=puro(:)
  enddo
  ap=0; bp=0; cp=0; sp=0; vp=0; ep=0
  return
end

subroutine Sustituye_ns(a, b, c, k)
  use Nparametros
  implicit none
  real a(Na), b(Nb), c(Nc), k(Nk)
  ao(4)=a(1); ao(5)=a(2); ao(6)=a(3)
  bo(4)=b(1); bo(5)=b(2); bo(6)=b(3)
  co(4)=c(1); co(5)=c(2); co(6)=c(3)
  kij=0.0; kij(1,2)=kiacuosa(2); kij(2,1)=kij(1,2); kij(1,3)=kiacuosa(3)
  kij(3,1)=kij(1,3); kij(1,4)=k(1); kij(4,1)=kij(1,4); kij(1,5)=k(2)
  kij(5,1)=kij(1,5)
  kij(1,6)=k(9); kij(6,1)=kij(1,6)
  kij(2,3)=k(8); kij(3,2)=kij(2,3); kij(2,4)=k(3); kij(4,2)=kij(2,4)
  kij(2,5)=k(4)
  kij(5,2)=kij(2,5); kij(2,6)=k(10); kij(6,2)=kij(2,6)
  kij(3,4)=k(5); kij(4,3)=kij(3,4); kij(3,5)=k(6); kij(5,3)=kij(3,5)
  kij(3,6)=k(11); kij(6,3)=kij(3,6)
  kij(4,5)=k(7); kij(5,4)=kij(4,5); kij(4,6)=k(12); kij(6,4)=kij(4,6)
  kij(5,6)=k(13); kij(6,5)=kij(5,6)
  return
end

subroutine Sustituye_as(v, e)
  use Nparametros
  implicit none
  real v(Nv), e(Ne)
  integer i, j
  vas(4)=v(1); vas(5)=v(2); vas(6)=v(3)
  do i=1, Nc_eCTS
    do j=1, Nc_eCTS
      if((vas(i).ne.0).and.(vas(j).ne.0)) then
        vasij(i, j)=dmin1(vas(i), vas(j))
      else
        vasij(i, j)=dmax1(vas(i), vas(j))
      end if
    end do
  end do

```

```

enddo
endif
enddo
eij(1,1)=Eas(1); eij(1,2)=Eiacuosa(2); eij(2,1)=eij(1,2); eij(1,3)=Eiacuosa(3)
eij(3,1)=eij(1,3); eij(1,4)=e(2); eij(4,1)=eij(1,4); eij(1,5)=e(3)
eij(5,1)=eij(1,5)
eij(1,6)=e(11); eij(6,1)=eij(1,6)
eij(2,2)=Eas(2); eij(2,3)=e(4); eij(3,2)=eij(2,3); eij(2,4)=e(5)
eij(4,2)=eij(2,4)
eij(2,5)=e(6); eij(5,2)=eij(2,5); eij(2,6)=e(12); eij(6,2)=eij(2,6)
eij(3,3)=Eas(3); eij(3,4)=e(7); eij(4,3)=eij(3,4); eij(3,5)=e(8)
eij(5,3)=eij(3,5)
eij(3,6)=e(13); eij(6,3)=eij(3,6)
eij(4,4)=e(1); eij(4,5)=e(9); eij(5,4)=eij(4,5); eij(4,6)=e(14)
eij(6,4)=eij(4,6)
eij(5,5)=e(10); eij(5,6)=e(15); eij(6,5)=eij(5,6); eij(6,6)=e(16)
return
end

subroutine Sustituye_elec(s)
  use Nparametros
  implicit none
  real s(Ns)
  sigma=0.0; sigma(4)=s(1); sigma(5)=s(2); sigma(6)=s(3)
  return
end

subroutine noespecifica(w, T, a, b, c, k, am, bm)
  use Nparametros
  use Nmarco
  implicit none
  real w(Ncom), T
  real a(Na), b(Nb), c(Nc), k(Nk), am, bm
  real, dimension(Nc_eCTS) :: Tr, alfa, ai
  real, dimension(Nc_eCTS, Nc_eCTS) :: aij, bij, suma_am, suma_bm
  common / c_ns / aij, bij
  integer i, j
  call Sustituye_ns(a, b, c, k)
  Tr=T/Tc
  alfa=(1+(co*(1-dsqrt(Tr))))**2
  ai=ao*alfa
  do i=1, Nc_eCTS
    do j=1, Nc_eCTS
      aij(i, j)=dsqrt(ai(i)*ai(j))*(1-kij(i, j))
      bij(i, j)=(bo(i)+bo(j))/2
      select case (opt_ajj)
      case(0)
        ! a(i, j)
        aij(i, j)=aij(i, j)
      case(1)
        ! a(ion, ion)=0
        if((i.gt.Nc_molec).and.(j.gt.Nc_molec)) then
          aij(i, j)=0
        endif
      case(2)
        ! a(ion, ion)=0 excepción (AA+, AA+)
        if((i.gt.Nc_molec.and.j.gt.Nc_eCTS-Nc_nocond).or.&
          (i.gt.Nc_eCTS-Nc_nocond.and.j.gt.Nc_molec)) then
          aij(i, j)=0
        endif
      case(3)
        ! a(GA-, ió j)=0 excepción i=Agua, y a(AA+, AA+)=0
        if((i.gt.1.and.j.gt.Nc_eCTS-Nc_nocond).or.&
          (i.gt.Nc_eCTS-Nc_nocond.and.j.gt.1)) then
          aij(i, j)=0
        end if
      end select
    end do
  end do

```

```

endif
aij(4,4)=0
case(4)
! a(GA-,iój)=0 excepción i=Agua
if((i.gt.1.and.j.gt.Nc_eCTS-Nc_nocond).or.&
(i.gt.Nc_eCTS-Nc_nocond.and.j.gt.1)) then
aij(i,j)=0
endif
case(5)
! a(ion,iój)=0 excepción i=Agua
if((i.gt.1.and.j.gt.Nc_molec).or.(i.gt.Nc_molec.and.j.gt.1)) then
aij(i,j)=0
endif
case(6)
aij(5,5)=0
end select
enddo
do i=1,Nc_eCTS
suma_am(i,:)=w(i)*w(1:Nc_eCTS)*aij(i,:)
suma_bm(i,:)=w(i)*w(1:Nc_eCTS)*bij(i,:)
enddo
am=sum(suma_am);bm=sum(suma_bm)
return
end

subroutine noespecifica_adim(w,T,p,a,b,c,k,mAm,Ai,mBm,Bi)
use Nglobal
implicit none
real, parameter :: R=8.314
real w(Ncom),T,p
real a(Na),b(Nb),c(Nc),k(Nk),am,mAm,bm,mBm
real, dimension(Nc_eCTS) :: Ai,Bi
real, dimension(Nc_eCTS,Nc_eCTS) :: aij,bij,suma_Ai,suma_Bi
common / c_ns / aij,bij
integer i
call noespecifica(w,T,a,b,c,k,am,bm)
mAm=am*p/(R*T)**2
mBm=bm*p/(R*T)
do i=1,Nc_eCTS
suma_Ai(i,:)=w(1:Nc_eCTS)*aij(i,:)
suma_Bi(i,:)=w(1:Nc_eCTS)*bij(i,:)
enddo
Ai=(2*sum(suma_Ai,dim=2)-am)*p/(R*T)**2
Bi=(2*sum(suma_Bi,dim=2)-bm)*p/(R*T)
return
end

subroutine asociacion(T,v,e,v_f)
use Nparametros
implicit none
real T,v(Nv),e(Ne)
real, dimension(Nc_eCTS,Nc_eCTS) :: fij,v_f
call Sustituye_as(v,e)
fij=dexp(eij/T)-1;v_f=vasij*fij
return
end

subroutine asociacion_adim(w,T,p,v,e,Ci,Y)
use Nglobal
implicit none
real, parameter :: R=8.314
real w(Ncom),T,p,v(Nv),e(Ne)
real, dimension(Nc_eCTS) :: Ci
real, dimension(Nc_eCTS,Nc_eCTS) :: v_f,Y,suma_Ci

```

```

integer i
call asociacion(T,v,e,v_f)
do i=1,Nc_eCTS
suma_Ci(i,:)=w(1:Nc_eCTS)*v_f(i,:)
enddo
Ci=sum(suma_Ci,dim=2)*p/(R*T)
Y=v_f*p/(R*T)
return
end

subroutine Po_Pi(w,T,p,v,e,Po,Pi)
use Nglobal
implicit none
real w(Ncom),T,p,v(Nv),e(Ne)
real, dimension(Nc_eCTS) :: Ci
real, dimension(Nc_eCTS,Nc_eCTS) :: Y
real Pg(0:7),suma
real Po(0:Nc_eCTS),Pi(0:Nc_eCTS,1:Nc_eCTS)
integer i1,i2,i3,i4,i5,i6,i7,i
call asociacion_adim(w,T,p,v,e,Ci,Y)
Pg(0)=1
if(Nc_eCTS.ge.1) then
suma=0
do i1=1,Nc_eCTS
suma=suma+Ci(i1)
enddo
Pg(1)=suma
endif
if(Nc_eCTS.ge.2) then
suma=0
do i2=1,Nc_eCTS-1
do i1=i2+1,Nc_eCTS
suma=suma+Ci(i1)*Ci(i2)
enddo
enddo
Pg(2)=suma
endif
if(Nc_eCTS.ge.3) then
suma=0
do i3=1,Nc_eCTS-2
do i2=i3+1,Nc_eCTS-1
do i1=i2+1,Nc_eCTS
suma=suma+Ci(i1)*Ci(i2)*Ci(i3)
enddo
enddo
enddo
Pg(3)=suma
endif
if(Nc_eCTS.ge.4) then
suma=0
do i4=1,Nc_eCTS-3
do i3=i4+1,Nc_eCTS-2
do i2=i3+1,Nc_eCTS-1
do i1=i2+1,Nc_eCTS
suma=suma+Ci(i1)*Ci(i2)*Ci(i3)*Ci(i4)
enddo
enddo
enddo
enddo
Pg(4)=suma
endif
if(Nc_eCTS.ge.5) then
suma=0
do i5=1,Nc_eCTS-4
do i4=i5+1,Nc_eCTS-3

```

```

do i3=i4+1,Nc_eCTS-2
do i2=i3+1,Nc_eCTS-1
do i1=i2+1,Nc_eCTS
suma=suma+Ci(i1)*Ci(i2)*Ci(i3)*Ci(i4)*Ci(i5)
enddo
enddo
enddo
enddo
Pg(5)=suma
endif
if(Nc_eCTS.ge.6) then
suma=0
do i6=1,Nc_eCTS-5
do i5=i6+1,Nc_eCTS-4
do i4=i5+1,Nc_eCTS-3
do i3=i4+1,Nc_eCTS-2
do i2=i3+1,Nc_eCTS-1
do i1=i2+1,Nc_eCTS
suma=suma+Ci(i1)*Ci(i2)*Ci(i3)*Ci(i4)*Ci(i5)*Ci(i6)
enddo
enddo
enddo
enddo
enddo
Pg(6)=suma
endif
if(Nc_eCTS.ge.7) then
suma=0
do i7=1,Nc_eCTS-6
do i6=i7+1,Nc_eCTS-5
do i5=i6+1,Nc_eCTS-4
do i4=i5+1,Nc_eCTS-3
do i3=i4+1,Nc_eCTS-2
do i2=i3+1,Nc_eCTS-1
do i1=i2+1,Nc_eCTS
suma=suma+Ci(i1)*Ci(i2)*Ci(i3)*Ci(i4)*Ci(i5)*&
Ci(i6)*Ci(i7)
enddo
enddo
enddo
enddo
enddo
Pg(7)=suma
endif
!Aumentar la matriz Pg para equilibrio con más de 7 componentes
do i=0,Nc_eCTS
Po(i)=Pg(i)
enddo
Pi(0,:)=1
do i=1,Nc_eCTS
Pi(i,:)=Po(i)-Ci*Pi(i-1,:)
enddo
return
end

subroutine m_coef(w,T,p,a,b,c,v,e,k,coeficientes)
use Nglobal
implicit none
integer, parameter :: Nroots=3+Nc_eCTS
real w(Ncom),T,p
real a(Na),b(Nb),c(Nc),k(Nk),v(Nv),e(Ne)

```

```

real Po(0:Nc_eCTS),Pi(0:Nc_eCTS,1:Nc_eCTS)
real mAm,mBm
real, dimension(Nc_eCTS) :: Ai,Bi,Ci
real, dimension(Nc_eCTS,Nc_eCTS) :: Y
complex coeficientes(0:Nroots)
real Q(4),S(5:6,1:Nc_eCTS)
integer i,j,m,n(6)
call noespecifica_adim(w,T,p,a,b,c,k,mAm,Ai,mBm,Bi)
call asociacion_adim(w,T,p,v,e,Ci,Y)
call Po_Pi(w,T,p,v,e,Po,Pi)
m=Nc_eCTS
do j=0,m+3
n(1)=m+3-j;n(2)=m+2-j;n(3)=m+1-j;n(4)=m-j;n(5)=m+1-j;n(6)=m-1-j
do i=1,4
if((n(i).lt.0).or.(n(i).gt.m)) then
Q(i)=0
else
Q(i)=Po(n(i))
endif
enddo
do i=5,6
if((n(i).lt.0).or.(n(i).gt.m)) then
S(i,:)=0
else
S(i,:)=Pi(n(i),:)
endif
enddo
coeficientes(j)=Q(1)-Q(2)-Q(3)*(mBm*(mBm+1)-mAm)-mAm*mBm*Q(4)+&
sum(w(1:Nc_eCTS)*Ci*(S(5,:)-mBm**2*S(6,:)))
enddo

return
end

SUBROUTINE LAGUER(A,M,X,EPS,POLISH)
COMPLEX A(*),X,DX,X1,B,D,E,G,H,SQ,GP,GM,G2,ZERO
LOGICAL POLISH
PARAMETER (ZERO=(0.,0.),EPSS=6.E-8,MAXIT=100)
DXOLD=CABS(X)
DO 12 ITER=1,MAXIT
B=A(M+1)
ERR=CABS(B)
D=ZERO
F=ZERO
ABX=CABS(X)
DO 11 J=M,1,-1
F=X*F+D
D=X*D+B
B=X*B+A(J)
ERR=CABS(B)+ABX*ERR
CONTINUE
ERR=EPSS*ERR
IF(CABS(B).LE.ERR) THEN
DX=ZERO
RETURN
ELSE
G=D/B
G2=G*G
H=G2-2.*F/B
SQ=CSQRT((M-1)*(M*H-G2))
GP=G+SQ
GM=G-SQ
IF(CABS(GP).LT.CABS(GM)) GP=GM
DX=M/GP
ENDIF

```

11


```

X1=X-DX
IF (X.EQ.X1) RETURN
X=X1
CDX=CABS (DX)
IF (ITER.GT.6.AND.CDX.GE.DXOLD) RETURN
DXOLD=CDX
IF (.NOT.POLISH) THEN
  IF (CABS (DX) .LE.EPS*CABS (X)) RETURN
ENDIF
12 CONTINUE
PAUSE 'LAGUER too many iterations'
RETURN
END

SUBROUTINE ZROOTS (A,M,ROOTS,POLISH)
PARAMETER (EPS=1.E-6,MAXM=101)
COMPLEX A (*),ROOTS (M),AD (MAXM),X,B,C
LOGICAL POLISH
DO 11 J=1,M+1
  AD (J)=A (J)
11 CONTINUE
DO 13 J=M,1,-1
  X=CMPLX (0.,0.)
  CALL LAGUER (AD,J,X,EPS,.FALSE.)
  IF (ABS (AIMAG (X)) .LE.2.*EPS**2*ABS (REAL (X))) X=CMPLX (REAL (X),0.)
  ROOTS (J)=X
  B=AD (J+1)
  DO 12 JJ=J,1,-1
    C=AD (JJ)
    AD (JJ)=B
    B=X*B+C
12 CONTINUE
13 CONTINUE
IF (POLISH) THEN
  DO 14 J=1,M
    CALL LAGUER (A,M,ROOTS (J),EPS,.TRUE.)
14 CONTINUE
ENDIF
DO 16 J=2,M
  X=ROOTS (J)
  DO 15 I=J-1,1,-1
    IF (REAL (ROOTS (I)) .LE.REAL (X)) GO TO 10
    ROOTS (I+1)=ROOTS (I)
15 CONTINUE
  I=0
10 ROOTS (I+1)=X
16 CONTINUE
RETURN
END

real function zL_CTS (x,T,p,a,b,c,v,e,k)
use Nglobal
implicit none
integer, parameter :: Nroots=3+Nc_eCTS
real x (Ncom),T,p
real a (Na),b (Nb),c (Nc),v (Nv),e (Ne),k (Nk)
complex coeficientes (0:Nroots),roots (Nroots)
call m_coef (x,T,p,a,b,c,v,e,k,coeficientes)
call ZROOTS (coeficientes,Nroots,roots,.true.)
if (dabs (imag (roots (Nroots-2))) .gt.1E-9) then
  zL_CTS=roots (Nroots)
else
  zL_CTS=roots (Nroots-2)
endif
return

```

```

end
real function zV_CTS (y,T,p,a,b,c,v,e,k)
use Nglobal
implicit none
integer, parameter :: Nroots=3+Nc_eCTS
real y (Ncom),T,p
real a (Na),b (Nb),c (Nc),v (Nv),e (Ne),k (Nk)
complex coeficientes (0:Nroots),roots (Nroots)
call m_coef (y,T,p,a,b,c,v,e,k,coeficientes)
call ZROOTS (coeficientes,Nroots,roots,.true.)
zV_CTS=roots (Nroots)
return
end

subroutine electrolitica (w,T,vm,s,DCm,kappa,chi,sig)
use Nparametros
use Nmarco
implicit none
real, parameter :: R=8.314,Nav=6.023E23,qe=1.6022E-19
real w (Ncom),T,vm,s (Ns)
real DCm,kappa,fi,k_s
real, dimension (Nc_molec) :: fhivol,DCr,DC
real, dimension (Nc_eCTS) :: suma_FI,chi,sig
integer*8 Nexp
character (len=8), dimension (1000) :: kindP
real, dimension (1000) :: Texp,Pexp,sigma_p
real, dimension (1000,Nc_molec) :: Noexp,fhivol_exp
common / experimentales / Nexp,kindP,Texp,Noexp,Pexp,sigma_p,fhivol_exp
integer i
call Sustituye_elec (s)
fhivol=0
select case (opt_DC)
case (0)
  fhivol (1)=1
case (1,2)
  do i=1,Nexp
    if (T.eq.Texp (i)) then
      fhivol=fhivol_exp (i,:)
      goto 600
    endif
  enddo
end select
DCr=0
DCr (1)=3.4279E2*dexp (-5.0866E-3*T+9.4690E-7*T**2)+(-2.0525+3.1159E3/&
(-1.8289E2+T))*dlog ((-8.0325E3+4.21452E6/T+2.1417*T+1)/&
(-8.0325E3+4.21452E6/T+2.1417*T+1000))
do i=2,Nc_molec
  DCr (i)=aDC (i)+bDC (i)*(1.0/T-1.0/273.15)
enddo
DC=DCr*8.85416E-12;DCm=sum (fhivol*DC)
suma_FI=zq**2*w (1:Nc_eCTS)
FI=sum (suma_FI)
kappa=dsqrt (Nav**2*qe**2/(vm*R*T*DCm))*FI
chi=1
do i=1,Nc_eCTS
  if ((kappa.ne.0).and.(sigma (i).ne.0)) then
    k_s=kappa*sigma (i)
    chi (i)=3.0/k_s**3*(3.0/2.0+dlog (1+k_s)-2.0*(1+k_s)+1.0/2.0*(1+k_s)**2)
  endif
enddo
sig=-2.0*chi+3.0/(1.0+kappa*sigma)
return
end
real function PeCTS (w,T,vm,a,b,c,s,v,e,k)

```

```

use Nparametros
implicit none
real, parameter :: R=8.314,Nav=6.023E23,qe=1.6022E-19,pi=3.141592653589793
real w(Ncom),T,vm,DCm
real a(Na),b(Nb),c(Nc),s(Ns),v(Nv),e(Ne),k(Nk)
real am,bm,kappa
real, dimension(Nc_eCTS) :: sig,chi,wvfi
real, dimension(Nc_eCTS,Nc_eCTS) :: v_f,suma_wvfi
real Pns,Pas,Pelec
integer i
call noespecifica(w,T,a,b,c,k,am,bm)
call asociacion(T,v,e,v_f)
call electrolitica(w,T,vm,s,DCm,kappa,chi,sig)
do i=1,Nc_eCTS
    suma_wvfi(i,:)=w(1:Nc_eCTS)*v_f(i,:)
enddo
wvfi=sum(suma_wvfi,dim=2)
Pns=R*T/(vm-bm)-am/(vm*(vm+bm))
Pas=-R*T*sum(w(1:Nc_eCTS)*wvfi/(vm*(vm+wvfi)))
Pelec=-kappa*Nav*qe**2/(24*pi*DCm*vm)*sum(w(1:Nc_eCTS)*zq**2*sig)
PeCTS=Pns+Pas+Pelec
return
end

real function Fobj_eCTS(vm)
use Nglobal
implicit none
real, parameter :: R=8.314
real w(Ncom),T,p,vm
real a(Na),b(Nb),c(Nc),s(Ns),v(Nv),e(Ne),k(Nk)
common / cFobj_eCTS / w,T,p,a,b,c,s,v,e,k
real PeCTS
Fobj_eCTS=(p-PeCTS(w,T,vm,a,b,c,s,v,e,k))*vm/(R*T)
return
end

real function vL(x,T,p,a,b,c,s,v,e,k)
use Nglobal
implicit none
real, parameter :: R=8.314
real x(Ncom),T,p
real a(Na),b(Nb),c(Nc),s(Ns),v(Nv),e(Ne),k(Nk)
real vo,v1,v2,zL_CTS,RTSEC,zL_puro
real, external :: Fobj_eCTS
real c_x(Ncom),c_T,c_p
real c_a(Na),c_b(Nb),c_c(Nc),c_s(Ns),c_v(Nv),c_k(Nk),c_e(Ne)
common / cFobj_eCTS / c_x,c_T,c_p,c_a,c_b,c_c,c_s,c_v,c_e,c_k
integer i,j
c_x=x; c_T=T; c_p=p; c_a=a; c_b=b; c_c=c; c_s=s; c_v=v; c_e=e; c_k=k
i=0
do j=1,Nc_molec
    if(x(j).eq.1) then
        i=j
    endif
enddo
if(i.eq.0) then
    vo=zL_CTS(x,T,p,a,b,c,v,e,k)*R*T/p
    v1=vo*0.99;v2=vo*1.01
    vL=RTSEC(Fobj_eCTS,vo,v1,1E-12)
else
    vL=zL_puro(i,T,p)*R*T/p
endif
return
end
end

```

```

real function zL_puro(i,T,p)
use Nglobal
implicit none
real T,p
real, dimension(Ncom,Ncom) :: wpi
real ap(Na),bp(Nb),cp(Nc),sp(Ns),vp(Nv),ep(Ne),kp(Nk)
real mAm,mBm
real, dimension(Nc_eCTS) :: Ai,Bi,Ci
real, dimension(Nc_eCTS,Nc_eCTS) :: Yij
integer, parameter :: Nroots=3+1
complex coeficientes(0:Nroots),roots(Nroots)
integer i
call w_puro(wpi,ap,bp,cp,sp,vp,ep,kp)
call noespecifica_adim(wpi(i,:),T,p,ap,bp,cp,kp,mAm,Ai,mBm,Bi)
call asociacion_adim(wpi(i,:),T,p,vp,ep,Ci,Yij)
coeficientes(0) = - Bi(i) * Ci(i) * (Ai(i) + Bi(i))
coeficientes(1) = Ci(i) * (Ai(i) - Bi(i) * (Bi(i) + 1)) - Ai(i) * Bi(i)
coeficientes(2) = Ai(i) - Bi(i) * (Bi(i) + 1)
coeficientes(3) = Ci(i) - 1
coeficientes(4) = 1
call ZROOTS(coeficientes,Nroots,roots,.true.)
if(dabs(imag(roots(Nroots-2))).gt.1E-9) then
    zL_puro=roots(Nroots)
else
    zL_puro=roots(Nroots-2)
endif
return
end

real function vV(y,T,p,a,b,c,v,e,k)
use Nglobal
implicit none
real, parameter :: R=8.314
real y(Ncom),T,p,zV_CTS
real a(Na),b(Nb),c(Nc),v(Nv),e(Ne),k(Nk)
vV=zV_CTS(y,T,p,a,b,c,v,e,k)*R*T/p
return
end

FUNCTION RTSEC(FUNC,X1,X2,XACC)
PARAMETER (MAXIT=30)
FL=FUNC(X1)
F=FUNC(X2)
IF (ABS(FL).LT.ABS(F)) THEN
    RTSEC=X1
    XL=X2
    SWAP=FL
    FL=F
    F=SWAP
ELSE
    XL=X1
    RTSEC=X2
ENDIF
DO 11 J=1,MAXIT
    DX=(XL-RTSEC)*F/(F-FL)
    XL=RTSEC
    FL=F
    RTSEC=RTSEC+DX
    F=FUNC(RTSEC)
    IF (ABS(DX).LT.XACC.OR.F.EQ.0.) RETURN
CONTINUE
PAUSE 'RTSEC exceed maximum iterations'
END

FUNCTION RTSEC_pb(FUNC,X1,X2,XACC)

```

11

```

PARAMETER (MAXIT=30)
FL=FUNC(X1)
F=FUNC(X2)
IF (ABS(FL).LT.ABS(F)) THEN
  RTSEC_pb=X1
  XL=X2
  SWAP=FL
  FL=F
  F=SWAP
ELSE
  XL=X1
  RTSEC_pb=X2
ENDIF
DO 11 J=1,MAXIT
  DX=(XL-RTSEC_pb)*F/(F-FL)
  XL=RTSEC_pb
  FL=F
  RTSEC_pb=RTSEC_pb+DX
  F=FUNC(RTSEC_pb)
  IF (ABS(DX).LT.XACC.OR.F.EQ.0.) RETURN
11 CONTINUE
PAUSE 'RTSEC_pb exceed maximum iterations'
END

subroutine potencial(w,T,p,vm,a,b,c,s,v,e,k,mu)
  use Nparametros
  implicit none
  real, parameter :: R=8.314,Nav=6.023E23,qe=1.6022E-19,pi=3.141592653589793
  real w(Ncom),T,p,vm,DCm
  real a(Na),b(Nb),c(Nc),s(Ns),v(Nv),e(Ne),k(Nk)
  real mAm,mBm,kappa
  real, dimension(Nc_eCTS) :: Ai,Bi,Ci,sig,chi,mu_ns,mu_as,mu_elec,mu
  real, dimension(Nc_eCTS,Nc_eCTS) :: Yij,suma_asi
  real z
  integer i
  call noespecifica_adim(w,T,p,a,b,c,k,mAm,Ai,mBm,Bi)
  call asociacion_adim(w,T,p,v,e,Ci,Yij)
  call electrolitica(w,T,vm,s,DCm,kappa,chi,sig)
  z=p*vm/(R*T)
  mu_ns=dlog(z/(z-mBm))+Bi/mBm*(mBm/(z-mBm)-mAm/(z+mBm))+mAm/mBm*&
  (1+Ai/mAm-Bi/mBm)*dlog(z/(z+mBm))
  do i=1,Nc_eCTS
    suma_asi(i,:)=w(1:Nc_eCTS)*Yij(:,i)/(z+Ci(:))
  enddo
  mu_as=dlog(z/(z+Ci))-sum(suma_asi,dim=2)
  do i=1,Nc_eCTS
    if (kappa.ne.0) then
      mu_elec(i)=-kappa*Nav*(qe*zq(i))**2/(24.0*pi*DCm*R*T)*&
      (sum(w(1:Nc_eCTS)*zq**2*sig)/sum(w(1:Nc_eCTS)*zq**2)+2.0*chi(i))
    else
      mu_elec(i)=0
    endif
  enddo
  mu=mu_ns+mu_as+mu_elec
  return
end

subroutine fugacidad_L(x,T,p,a,b,c,s,v,e,k,phiL)
  use Nglobal
  implicit none
  real, parameter :: R=8.314
  real x(Ncom),T,p
  real a(Na),b(Nb),c(Nc),s(Ns),v(Nv),e(Ne),k(Nk)
  real vL,vLiq
  real, dimension(Nc_eCTS) :: muL,phiL

```

```

  vLiq=vL(x,T,p,a,b,c,s,v,e,k)
  call potencial(x,T,p,vLiq,a,b,c,s,v,e,k,muL)
  phiL=dexp(muL-dlog(p*vLiq/(R*T)))
  return
end

subroutine fugacidad_V(y,T,p,a,b,c,s,v,e,k,phiV)
  use Nglobal
  implicit none
  real, parameter :: R=8.314
  real y(Ncom),T,p
  real a(Na),b(Nb),c(Nc),s(Ns),v(Nv),e(Ne),k(Nk)
  real vV,vVap
  real, dimension(Nc_eCTS) :: muV,phiV
  vVap=vV(y,T,p,a,b,c,v,e,k)
  call potencial(y,T,p,vVap,a,b,c,s,v,e,k,muV)
  phiV=dexp(muV-dlog(p*vVap/(R*T)))
  return
end

subroutine razon(x,y,T,p,a,b,c,s,v,e,k,KLV)
  use Nglobal
  implicit none
  real x(Ncom),y(Ncom),T,p
  real a(Na),b(Nb),c(Nc),s(Ns),v(Nv),e(Ne),k(Nk)
  real, dimension(Nc_eCTS) :: phiL,phiV,KLV
  call fugacidad_L(x,T,p,a,b,c,s,v,e,k,phiL)
  call fugacidad_V(y,T,p,a,b,c,s,v,e,k,phiV)
  KLV=phiL/phiV
  return
end

real function Fobj_puro(p)
  use Nglobal
  implicit none
  real T,p,wp(Ncom)
  real, dimension(Ncom,Ncom) :: wpi
  real ap(Na),bp(Nb),cp(Nc),sp(Ns),vp(Nv),ep(Ne),kp(Nk)
  real, dimension(Nc_eCTS) :: KLV
  integer i
  common / cFobj_puro / T,i
  call w_puro(wp1,ap,bp,cp,sp,vp,ep,kp)
  wp=wpi(i,:)
  call razon(wp,wp,T,p,ap,bp,cp,sp,vp,ep,kp,KLV)
  Fobj_puro=KLV(i)-1
  return
end

real function Ps_eCTS(T,i)
  use Nparametros
  implicit none
  real T
  real c_T,Ps_exp,p1,p2,RTSEC
  real, external :: Fobj_puro
  integer i,c_i
  common / cFobj_puro / c_T,c_i
  c_T=T; c_i=i
  Ps_exp=dexp(aPs(i)+bPs(i)/T+cPs(i)*dlog(T)+dPs(i)*T**(ePs(i)))
  p1=Ps_exp*0.9;p2=Ps_exp*1.1
  Ps_eCTS=RTSEC(Fobj_puro,p1,p2,1E-6)
  return
end

real function Fobj_pb(inv_p)
  use Nglobal

```

```

implicit none
real x(Ncom), y(Ncom), T, inv_p
real a(Na), b(Nb), c(Nc), s(Ns), v(Nv), e(Ne), k(Nk)
real, dimension(Nc_eCTS) :: KLV
common / cFobj_pb / x, y, T, a, b, c, s, v, e, k
call razon(x, y, T, 1/inv_p, a, b, c, s, v, e, k, KLV)
Fobj_pb=sum(KLV(1:Nc_molec)*x(1:Nc_molec))-1
return
end

subroutine Pbu(T, p_o, x, a, b, c, s, v, e, k, Pb, yPb)
use Nparametros
implicit none
real x(Ncom), y(Ncom), T, p, inv_p, p_o
real a(Na), b(Nb), c(Nc), s(Ns), v(Nv), e(Ne), k(Nk)
real, dimension(Nc_eCTS) :: KLV
real RTSEC_pb
real Pb, yPb(Ncom)
integer i, j
real, external :: Fobj_pb
real c_x(Ncom), c_T
real c_a(Na), c_b(Nb), c_c(Nc), c_s(Ns), c_v(Nv), c_k(Nk), c_e(Ne)
common / cFobj_pb / c_x, y, c_T, c_a, c_b, c_c, c_s, c_v, c_e, c_k
c_x=x; c_T=T; c_a=a; c_b=b; c_c=c; c_s=s; c_v=v; c_e=e; c_k=k
p=p_o; inv_p=1/p; y=0; y(1)=x(3); y(2)=x(2); y(3)=x(1); y=y/sum(y); j=0
do while (dabs(F_pb(inv_p)).ge.1E-6)
  inv_p=dabs(RTSEC_pb(Fobj_pb, inv_p*1.0, inv_p*0.9, 1E-6))
  call razon(x, y, T, 1/inv_p, a, b, c, s, v, e, k, KLV)
  do i=1, Nc_molec
    y(i)=x(i)*KLV(i)
  enddo
  y=y/sum(y)
  j=j+1
  if(j.ge.30) then
    pause 'Pbu exceed maximum iterations'
    goto 10
  endif
end do
10 Pb=1/inv_p
yPb=y
return
contains
real function F_pb(inv_p)
implicit none
real Fobj_pb, inv_p
F_pb=Fobj_pb(inv_p)
return
end function F_pb
end

subroutine gammaLiqx(x, T, p, a, b, c, s, v, e, k, gammax)
use Nglobal
implicit none
real x(Ncom), T, p, wp(Ncom)
real a(Na), b(Nb), c(Nc), s(Ns), v(Nv), e(Ne), k(Nk)
real, dimension(Nc_eCTS) :: phiL, phiLpuro, phiLH
real, dimension(Ncom, Ncom) :: wpi
real ap(Na), bp(Nb), cp(Nc), sp(Ns), vp(Nv), ep(Ne), kp(Nk)
real, dimension(Ncom) :: gammax
integer i
gammax=1
call w_puro(wpi, ap, bp, cp, sp, vp, ep, kp)
call fugacidad_L(x, T, p, a, b, c, s, v, e, k, phiL)
call fugacidad_L(wpi(1,:), T, p, a, b, c, s, v, e, k, phiLH)
do i=1, Nc_cond

```

```

  wp=wpi(i, :)
  call fugacidad_L(wp, T, p, ap, bp, cp, sp, vp, ep, kp, phiLpuro)
  gammax(i)=phiL(i)*p/(phiLpuro(i)*p)
enddo
gammax(Nc_cond+1:Nc_eCTS)=phiL(Nc_cond+1:Nc_eCTS)*p/&
(phiLH(Nc_cond+1:Nc_eCTS)*p)
return
end

subroutine constantesEQ(T, Kc, Keq)
use Nparametros
implicit none
real T, Kc(2)
real, dimension(nR) :: Kp, Keq
Kp(:)=dexp(thetaR(:,1)+thetaR(:,2)/T+thetaR(:,3)*dlog(T)+thetaR(:,4)*T)
Kp(4)=dexp(Kc(1)+Kc(2)/T)
Keq(1)=Kp(3)/Kp(1)
Keq(2)=1.0/Kp(3)
Keq(3)=Kp(3)/Kp(2)
Keq(4)=Kp(3)*Kp(4)/Kp(1)
Keq=Keq**(1.0/16.0)
return
end

subroutine composicion(eR, No, xeq)
use Nparametros
implicit none
real, dimension(nR) :: eR
real, dimension(Nc_molec) :: No
real, dimension(Ncom) :: N, Noi, xeq
real, dimension(Ncom, nR) :: suma_e
integer i
do i=1, Ncom
  suma_e(i, :)=Nu(i, :)*eR
enddo
Noi=0
Noi(1:Nc_molec)=No
N=Noi+sum(suma_e, dim=2); xeq=N/sum(N)
return
end

subroutine gammaLiqe(eR, No, T, a, b, c, s, v, e, k, gammae)
use Nglobal
implicit none
real T, po
real a(Na), b(Nb), c(Nc), s(Ns), v(Nv), e(Ne), k(Nk)
real, dimension(nR) :: eR
real, dimension(Nc_molec) :: No
real, dimension(Ncom) :: xeq, gammae
po=1E5
call composicion(eR, No, xeq)
call gammaLiqx(xeq, T, po, a, b, c, s, v, e, k, gammae)
return
end

subroutine actividades(eR, No, T, a, b, c, s, v, e, k, actividad)
use Nglobal
use Nmarco
implicit none
real T
real a(Na), b(Nb), c(Nc), s(Ns), v(Nv), e(Ne), k(Nk)
real, dimension(nR) :: eR
real, dimension(Nc_molec) :: No
real, dimension(Ncom) :: xeq, gammae, actividad
call composicion(eR, No, xeq)

```

```

select case (opt_EQ)
  case(0)
    actividad=xeq
  case(1)
    call gammaLige (eR,No,T,a,b,c,s,v,e,k,gammae)
    actividad=gammae*xeq
end select
return
end

subroutine avances (No,T,a,b,c,s,v,e,k,Kc,eRo,eR,check)
  use Nglobal
  implicit none
  real T
  real a (Na),b (Nb),c (Nc),s (Ns),v (Nv),e (Ne),k (Nk),Kc (2)
  real, dimension (nR) :: eRo,eR
  real, dimension (Nc_molec) :: No
  real c_No (Nc_molec),c_T
  real c_a (Na),c_b (Nb),c_c (Nc),c_s (Ns),c_v (Nv),c_k (Nk),c_e (Ne),c_Kc (2)
  common / cfuncv / c_No,c_T,c_a,c_b,c_c,c_s,c_v,c_e,c_k,c_Kc
  logical check
  c_No=No; c_T=T; c_a=a; c_b=b; c_c=c; c_s=s; c_v=v; c_e=e; c_k=k; c_Kc=Kc
  eR=eRo
  call newt (eR,nR,check)
  return
end

subroutine funcv (n,x,f)
  use Nparametros
  implicit none
  integer n,i,j
  real x (n),f (n)
  real, dimension (nR) :: eR,Keq
  real, dimension (Ncom) :: actividad
  real producto (0:Ncom)
  real No (Nc_molec),T
  real a (Na),b (Nb),c (Nc),s (Ns),v (Nv),e (Ne),k (Nk),Kc (2)
  common / cfuncv / No,T,a,b,c,s,v,e,k,Kc
  eR=x
  call constantesEQ (T,Kc,Keq)
  call actividades (eR,No,T,a,b,c,s,v,e,k,actividad)
  do j=1,nR
    producto (0)=1
    do i=1,Ncom
      producto (i)=producto (i-1)*actividad (i)**Nu (i,j)
    enddo
    f (j)=producto (i-1)/Keq (j)-1.0
  enddo
  return
end

SUBROUTINE newt (x,n,check)
  INTEGER n,nn,NP,MAXITS
  LOGICAL check
  REAL x (n),fvec,TOLF,TOLMIN,TOLX,STPMX
  PARAMETER (NP=40,MAXITS=200,TOLF=1.E-12,TOLMIN=1.E-8,TOLX=1.E-12,STPMX=100.)
  COMMON /newtv / fvec (NP),nn
  SAVE /newtv/
  INTEGER i,its,j,indx (NP)
  REAL d,den,f,fold,stpmax,sum,temp,test,fjac (NP,NP),g (NP),p (NP),xold (NP),fmin
  EXTERNAL fmin
  nn=n
  f=fmin (x)
  test=0.
  do i=1,n

```

```

    if (abs (fvec (i)) .gt. test) test=abs (fvec (i))
  enddo
  if (test.lt..01*TOLF) then
    check=.false.
    return
  endif
  sum=0.
  do i=1,n
    sum=sum+x (i)**2
  enddo
  stpmax=STPMX*max (sqrt (sum),float (n))
  do its=1,MAXITS
    call fdjac (n,x,fvec,NP,fjac)
    do i=1,n
      sum=0.
      do j=1,n
        sum=sum+fjac (j,i)*fvec (j)
      enddo
      g (i)=sum
    enddo
    do i=1,n
      xold (i)=x (i)
    enddo
    fold=f
    do i=1,n
      p (i)=-fvec (i)
    enddo
    call ludcmp (fjac,n,NP,indx,d)
    call lubksb (fjac,n,NP,indx,p)
    call lnsrc (n,xold,fold,g,p,x,f,stpmax,check,fmin)
    test=0.
    do i=1,n
      if (abs (fvec (i)) .gt. test) test=abs (fvec (i))
    enddo
    if (test.lt.TOLF) then
      check=.false.
      return
    endif
    if (check) then
      test=0.
      den=max (f,.5*n)
      do i=1,n
        temp=abs (g (i))*max (abs (x (i)),1.)/den
        if (temp.gt.test) test=temp
      enddo
      if (test.lt.TOLMIN) then
        check=.true.
      else
        check=.false.
      endif
      return
    endif
    test=0.
    do i=1,n
      temp=(abs (x (i)-xold (i)))/max (abs (x (i)),1.)
      if (temp.gt.test) test=temp
    enddo
    if (test.lt.TOLX) return
  enddo
  pause 'MAXITS exceeded in newt'
END

FUNCTION fmin (x)
  INTEGER n,NP
  REAL fmin,x (*),fvec

```

```

PARAMETER (NP=40)
COMMON /newtv/ fvec(NP),n
SAVE /newtv/
INTEGER i
REAL sum
call funcv(n,x,fvec)
sum=0.
do i=1,n
    sum=sum+fvec(i)**2
enddo
fmin=0.5*sum
return
END

SUBROUTINE fdjac(n,x,fvec,np,df)
INTEGER n,np,NMAX
REAL df(np,np),fvec(n),x(n),EPS
PARAMETER (NMAX=40,EPS=1.e-10)
INTEGER i,j
REAL h,temp,f(NMAX)
do j=1,n
    temp=x(j)
    h=EPS*abs(temp)
    if (h.eq.0.) h=EPS
    x(j)=temp+h
    h=x(j)-temp
    call funcv(n,x,f)
    x(j)=temp
    do i=1,n
        df(i,j)=(f(i)-fvec(i))/h
    enddo
enddo
return
END

SUBROUTINE ludcmp(a,n,np,indx,d)
INTEGER n,np,indx(n),NMAX
REAL d,a(np,np),TINY
PARAMETER (NMAX=500,TINY=1.0e-20)
INTEGER i,imax,j,k
REAL aamax,dum,sum,vv(NMAX)
d=1.
do i=1,n
    aamax=0.
    do j=1,n
        if (abs(a(i,j)).gt.aamax) aamax=abs(a(i,j))
    enddo
    if (aamax.eq.0.) pause 'singular matrix in ludcmp'
    vv(i)=1./aamax
enddo
do j=1,n
    do i=1,j-1
        sum=a(i,j)
        do k=1,i-1
            sum=sum-a(i,k)*a(k,j)
        enddo
        a(i,j)=sum
    enddo
    aamax=0.
    do i=j,n
        sum=a(i,j)
        do k=1,j-1
            sum=sum-a(i,k)*a(k,j)
        enddo
        a(i,j)=sum
        dum=vv(i)*abs(sum)
        if (dum.ge.aamax) then
            imax=i
            aamax=dum
        endif
    enddo
    if (j.ne.imax) then
        do k=1,n
            dum=a(imax,k)
            a(imax,k)=a(j,k)
            a(j,k)=dum
        enddo
        d=-d
        vv(imax)=vv(j)
    endif
    indx(j)=imax
    if (a(j,j).eq.0.) a(i,j)=TINY
    if (j.ne.n) then
        dum=1./a(j,j)
        do i=j+1,n
            a(i,j)=a(i,j)*dum
        enddo
    endif
enddo
return
END

SUBROUTINE lubksb(a,n,np,indx,b)
INTEGER n,np,indx(n)
REAL a(np,np),b(n)
INTEGER i,ii,j,ll
REAL sum
ii=0
do i=1,n
    ll=indx(i)
    sum=b(ll)
    b(ll)=b(i)
    if (ii.ne.0) then
        do j=ii,i-1
            sum=sum-a(i,j)*b(j)
        enddo
    else if (sum.ne.0.) then
        ii=i
    endif
    b(i)=sum
enddo
do i=n,1,-1
    sum=b(i)
    do j=i+1,n
        sum=sum-a(i,j)*b(j)
    enddo
    b(i)=sum/a(i,i)
enddo
return
END

SUBROUTINE lnsrch(n,xold,fold,g,p,x,f,stpmax,check,func)
INTEGER n
LOGICAL check
REAL f,fold,stpmax,g(n),p(n),x(n),xold(n),func,ALF,TOLX
PARAMETER (ALF=1.E-4,TOLX=1.E-15)
EXTERNAL func
INTEGER i
REAL a,alam,alam2,alamin,b,disc,f2,rhs1,rhs2,slope,sum,temp,test,tmplam
check=.false.

```

```

sum=0.
do i=1,n
  sum=sum+p(i)*p(i)
enddo
sum=sqrt(sum)
if(sum.gt.stpmax) then
  do i=1,n
    p(i)=p(i)*stpmax/sum
  enddo
endif
slope=0.
do i=1,n
  slope=slope+g(i)*p(i)
enddo
if(slope.ge.0.) pause 'roundoff problem in lnsrch'
test=0.
do i=1,n
  temp=abs(p(i))/max(abs(xold(i)),1.)
  if (temp.gt.test)test=temp
enddo
alamin=TOLX/test
alam=1.
1 continue
do i=1,n
  x(i)=xold(i)+alam*p(i)
enddo
f=func(x)
if(alam.lt.alamin) then
  do i=1,n
    x(i)=xold(i)
  enddo
  check=.true.
  return
else if(f.le.fold+ALF*alam*slope) then
  return
else
  if(alam.eq.1.) then
    tmlam=-slope/(2.*(f-fold-slope))
  else
    rhs1=f-fold-alam*slope
    rhs2=f2-fold-alam2*slope
    a=(rhs1/alam**2-rhs2/alam2**2)/(alam-alam2)
    b=(-alam2*rhs1/alam**2+alam*rhs2/alam2**2)/(alam-alam2)
    if(a.eq.0.) then
      tmlam=-slope/(2.*b)
    else
      disc=b*b-3.*a*slope
      if(disc.lt.0.) then
        tmlam=.5*alam
      else if(b.le.0.) then
        tmlam=(-b+sqrt(disc))/(3.*a)
      else
        tmlam=-slope/(b+sqrt(disc))
      endif
    endif
    if(tmlam.gt..5*alam) tmlam=.5*alam
  endif
endif
alam2=alam
f2=f
alam=max(tmlam,.1*alam)
goto 1
END

subroutine eRinicial(No,eRo)

```

```

  use Nglobal
  implicit none
  real, dimension(Nc_molec) :: No
  real, dimension(nR) :: eRo
  eRo(1)=0.9E-10;eRo(2)=-1.0E-15
  eRo(3)=0.9999*min(No(2),No(3))
  eRo(4)=-1.0E-10;eRo=eRo*16.0
  return
end

real function Pcal(T,p_o,No,a,b,c,s,v,e,k,Kc,kindP)
  use Nglobal
  implicit none
  real T,p_o,Pb
  real, dimension(Nc_molec) :: No
  real a(Na),b(Nb),c(Nc),s(Ns),v(Nv),e(Ne),k(Nk),Kc(2)
  character(len=8) kindP
  real, dimension(nR) :: eRo,eR
  real, dimension(Ncom) :: xeq,yPb
  logical check
  call eRinicial(No,eRo)
  call avances(No,T,a,b,c,s,v,e,k,Kc,eRo,eR,check)
  call composicion(eR,No,xeq)
  call Pbu(T,p_o,xeq,a,b,c,s,v,e,k,Pb,yPb)
  if(kindP.eq.'Pparcial') then
    Pcal=Pb*yPb(Nc_cond+1)
  else if(kindP.eq.'Ptotal') then
    Pcal=Pb
  end if
  return
end

real function Fobj_Global(a,b,c,s,v,e,k,Kc)
  use Nglobal
  use Nmarco
  implicit none
  real a(Na),b(Nb),c(Nc),s(Ns),v(Nv),e(Ne),k(Nk),Kc(2)
  integer*8 NexP
  character(len=8), dimension(1000) :: kindP
  real, dimension(1000) :: Texp,Pexp,sigma_p,suma_error
  real, dimension(1000,Nc_molec) :: Noexp,fhivol_exp
  common / experimentales / NexP,kindP,Texp,Noexp,Pexp,sigma_p,fhivol_exp
  real Pcal,Pcalculada
  integer i
  do i=1,NexP
    Pcalculada=Pcal(Texp(i),Pexp(i),Noexp(i,:),a,b,c,s,v,e,k,Kc,kindP(i))
    select case (opt_Fobj)
      case(0)
        suma_error(i)=dabs((Pexp(i)-Pcalculada)/Pexp(i))
      case(1)
        suma_error(i)=dabs((Pexp(i)-Pcalculada)/1E5)
      case(2)
        suma_error(i)=dabs(dlog(Pexp(i)/Pcalculada))
    end select
  enddo
  Fobj_Global=100.0*sum(suma_error)/NexP
  return
end

real function Fobj_Gf(factor)
  use Nglobal
  implicit none
  real factor(Nf)
  real a_opt(Na),b_opt(Nb),c_opt(Nc),s_opt(Ns),v_opt(Nv),e_opt(Ne),&
    k_opt(Nk),Kc_opt(2)
  real Fobj_Global

```

```

    call Optimo(factor,a_opt,b_opt,c_opt,s_opt,v_opt,e_opt,k_opt,Kc_opt)
    Fobj_Gf=Fobj_Global(a_opt,b_opt,c_opt,s_opt,v_opt,e_opt,k_opt,Kc_opt)
    return
end

subroutine Optimiza(factor)
    use Nglobal
    implicit none
    real factor(Nf),lambda(Nf),Fobj_Gf
    real p(0:Nf,Nf),y(0:Nf)
    integer i
    print*,'Iniciando la optimizacion, estimados iniciales:'
    lambda=1.03
    do i=0,Nf
        if(i.eq.0) then
            p(i,:)=1
        else
            p(i,:)=p(0,:)
            p(i,i)=p(i,i)*lambda(i)
        endif
        y(i)=Fobj_Gf(p(i,:))
        print*,y(i)
    enddo
    print*,'Minimizacion iniciada...'
    call amoeba(p,y,Nf+1,Nf,Nf,1.4E-7,Fobj_Gf)
    do i=1,Nf
        factor(i) = p(0,i)
    enddo
    return
end

SUBROUTINE amoeba(p,y,mp,np,ndim,ftol,funk)
    INTEGER iter,mp,ndim,np,NMAX,ITMAX
    REAL ftol,p(mp,np),y(mp),funk,TINY
    PARAMETER (NMAX=20,ITMAX=50000,TINY=1.e-10)
    EXTERNAL funk
    INTEGER i,ih,i,ilo,inhi,j,m,n
    REAL rtol,sum,swap,ysave,ytry,psum(NMAX),amotry
    iter=0
1   do n=1,ndim
        sum=0.
        do m=1,ndim+1
            sum=sum+p(m,n)
        enddo
        psum(n)=sum
    enddo
2   ilo=1
    if(y(1).gt.y(2)) then
        ih=1
        inhi=2
    else
        ih=2
        inhi=1
    endif
    do i=1,ndim+1
        if(y(i).le.y(ilo)) ilo=i
        if(y(i).gt.y(ihi)) then
            inhi=ihi
            ih=i
        else if (y(i).gt.y(inhi)) then
            if(i.ne.inhi) inhi=i
        endif
    enddo
    rtol=2.*abs(y(ihi)-y(ilo))/(abs(y(ihi))+abs(y(ilo))+TINY)
    print*,ITER

```

```

        write(*,*)rtol, amax1(y(1), y(2), y(3)),amin1(y(1), y(2), y(3))
    if (rtol.lt.ftol) then
        swap=y(1)
        y(1)=y(ilo)
        y(ilo)=swap
        do n=1,ndim
            swap=p(1,n)
            p(1,n)=p(ilo,n)
            p(ilo,n)=swap
        enddo
        return
    endif
    if (iter.ge.ITMAX) pause 'ITMAX exceeded in amoeba'
    iter=iter+2
    ytry=amotry(p,y,psum,mp,np,ndim,funk,ih,-1.0)
    if (ytry.le.y(ilo)) then
        ytry=amotry(p,y,psum,mp,np,ndim,funk,ih,2.0)
    else if (ytry.ge.y(inhi)) then
        ysave=y(ihi)
        ytry=amotry(p,y,psum,mp,np,ndim,funk,ih,0.5)
        if (ytry.ge.ysave) then
            do i=1,ndim+1
                if(i.ne.ilo) then
                    do j=1,ndim
                        psum(j)=0.5*(p(i,j)+p(ilo,j))
                        p(i,j)=psum(j)
                    enddo
                    y(i)=funk(psum)
                endif
            enddo
            iter=iter+ndim
            goto 1
        endif
    else
        iter=iter-1
    endif
    goto 2
END

FUNCTION amotry(p,y,psum,mp,np,ndim,funk,ih, fac)
    INTEGER ih,mp,ndim,np,NMAX
    REAL amotry,fac,p(mp,np),psum(np),y(mp),funk
    PARAMETER (NMAX=20)
    EXTERNAL funk
    INTEGER j
    REAL fac1,fac2,ytry,ptry(NMAX)
    fac1=(1.-fac)/ndim
    fac2=fac1-fac
    do j=1,ndim
        ptry(j)=psum(j)*fac1-p(ih,j)*fac2
    enddo
    ytry=funk(ptry)
    if (ytry.lt.y(ih)) then
        y(ih)=ytry
        do j=1,ndim
            psum(j)=psum(j)-p(ih,j)+ptry(j)
            p(ih,j)=ptry(j)
        enddo
    endif
    amotry=ytry
    return
END

```