

Modelo simplificado de predicción de coeficientes de actividad del sistema



NH₃ – CO₂ – NaCl – H₂O system activity coefficients simplified prediction model

Nicolás Esterlizzi, Martina Serra

Centro de Aplicaciones Informáticas y Modelado en Ingeniería (CAIMI), Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Rosario.

nesterlizzi@frro.utn.edu.ar, mserra@frro.utn.edu.ar

Resumen

El estudio de sistemas de captura de CO₂ de gases de combustión y reducción simultánea del contenido de Na⁺ de la salmuera de rechazo de plantas de doble propósito para generación de agua y energía tiene un creciente interés. Este trabajo consiste en la obtención de correlaciones sencillas para la estimación de coeficientes de actividad del sistema NH₃ – CO₂ – NaCl – H₂O. Primeramente, considerando concentraciones y temperaturas representativas de estos procesos, se simula el equilibrio líquido – vapor utilizando el modelo eNRTL en el software Aspen Plus. Luego, para obtener un modelo simple, se propone el ajuste de los valores de coeficientes de actividad a una función polinómica multivariable de segundo grado con parámetros a determinar mediante la implementación de un problema de optimización en el software GAMS. Las correlaciones obtenidas para las 10 especies en solución presentan coeficientes de determinación elevados (> 0.99), lo que es aceptable para su aplicación.

Palabras clave: Coeficientes de actividad, salmuera de rechazo, captura de CO₂, equilibrio líquido-vapor.

Abstract

The study of CO₂ capture systems from flue gases and simultaneous reduction of the Na⁺ content of rejection brine from dual-purpose plants for water and energy generation is of growing interest. This work consists of obtaining simple correlations for the estimation of NH₃ – CO₂ – NaCl – H₂O system activity coefficients. Firstly, considering temperatures and concentrations representative of these processes, the vapor – liquid equilibrium is simulated using the eNRTL model in Aspen Plus software. Then, to obtain a simple model, the adjustment of the activity coefficient values to a second-degree multivariable polynomial function with parameters to be determined by implementing an optimization problem in GAMS software is proposed. The correlations obtained for the 10 species in solution present high determination coefficients (> 0.99) which is acceptable for its application.

Keywords: Activity coefficients, rejection brine, CO₂ capture, vapor – liquid equilibrium.

Introducción

El equilibrio líquido – vapor (ELV) de sistemas electrolíticos es una condición que se establece en importantes segmentos de la industria química, como ser, en los procesos de absorción de gases de efecto invernadero en corrientes gaseosas y la cristalización extractiva para la precipitación de sales empleando disolventes orgánicos (Rosa et al., 2021). Una mejor comprensión del ELV permite la integración energética hacia procesos autosuficientes, ya que se requieren predicciones precisas de las entalpías de las corrientes del proceso, y una reducción en el gasto de energía al diseñar condensadores y absorbedores puesto que la temperatura y composición de equilibrio son predichas con mayor precisión (Ramasamy, 1998; Rosa et al., 2021). El estudio de los equilibrios del sistema $\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ resulta sustancial en el actual contexto medioambiental dado que este tipo de sistemas permiten capturar CO_2 , reduciendo significativamente las emisiones a la atmósfera y disminuyendo así su huella de carbono (Cichosz et al., 2022). Los datos experimentales a escala industrial rara vez están disponibles debido a que el proceso de muestreo suele ser complejo, ya que en el sistema están presentes tanto especies iónicas como moleculares dando como resultado una mezcla altamente no ideal. Por lo tanto, los modelos termodinámicos capaces de describir las condiciones de equilibrio de este tipo de mezclas son de suma importancia para el diseño y operación del proceso (Rosa, 2021). Es claro que el modelado del ELV del sistema no es trivial, siendo necesario primero determinar los coeficientes de actividad de cada una de las especies presentes (Fosbøl et al., 2017). Los modelos pertinentes (Debye –Hückel, Truesdell-Jones, Pitzer, eUNIQUAC, eNRTL, MSE) son complejos y, mientras más riguroso sea el modelo, este requerirá de una mayor cantidad de parámetros a estimar, dependiendo estos de las condiciones de operación (temperatura y composición de las corrientes de entrada) (Jaworski et al., 2011).

Verificada la representatividad del modelo eNRTL para el sistema descrito por Serra et al. (2021), el presente trabajo se centra en la obtención de correlaciones sencillas de los coeficientes de actividad del sistema $\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ en el rango de temperaturas 20 – 50 °C y para concentraciones molales de NaCl de 0.65 a 0.95 y de CO_2 de 1.7 m, definidas con base en las condiciones en las que se encuentran las salmueras de rechazo y los gases de combustión de un ciclo combinado de gas natural típicas de una planta de doble propósito para la generación de electricidad y agua potable (Rodríguez, 2015). A partir de la simulación del ELV en Aspen Plus®, adoptando el modelo eNRTL (electrolyte Non-Random, Two Liquids), se obtienen los coeficientes de actividad de las especies en solución. Luego, en función de las tendencias observadas para cada una de las especies, se propone una función polinómica multivariable de segundo grado con parámetros a determinar, que es implementada en GAMS® (General Algebraic Modeling System) y resuelta maximizando los coeficientes de correlación. De esta manera, se obtienen los parámetros que mejor ajustan a los coeficientes de actividad obtenidos de las simulaciones para cada una de las especies intervinientes.

Metodología

Descripción del modelo equilibrio – vapor del sistema $\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$

La caracterización precisa del sistema mencionado requiere de la descripción de las reacciones que ocurren en la fase líquida. El método electrolítico propuesto por Edwards et al. (1978) considera que los equilibrios

químicos y de fase ocurren simultáneamente siendo el primero debido a la disociación de las especies en solución acuosa y verificándose el segundo entre las especies moleculares restantes en la fase líquida y las especies en la fase gaseosa y que, a elevadas temperaturas, incluso sugiere la presencia de electrolitos en la fase de vapor.

La complejidad del modelo, desde el punto de vista del fenómeno, ya ha sido abordado en un trabajo anterior (Serra et al., 2021) y las reacciones principales se listan en la Figura 1. Considerando dichas reacciones se distingue que, en fase acuosa, se encuentran en forma molecular las especies CO_2 , NH_3 y H_2O , mientras que se verifica la presencia de especies iónicas no volátiles como NH_2COO^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , NH_4^+ , HO^- , H^+ , Na^+ y Cl^- . Las reacciones R_1 a R_5 se encuentran gobernadas por una constante de equilibrio químico, la cual se define de acuerdo a la ecuación (1), en donde K_i es la constante de disociación química de la reacción i , v_i es el coeficiente estequiométrico del componente i , NP es el número de especies formadas en la reacción, NR es el número de especies en los reactivos de las reacciones, m es la molalidad de las especies moleculares e iónicas ($\frac{\text{moles de } i}{\text{kg H}_2\text{O}}$) y γ_i es el coeficiente de actividad de las especies moleculares e iónicas.

$$K_i(T) = \frac{\prod_{i=1}^{NP} (\gamma_i m_i)^{v_i}}{\prod_{i=1}^{NR} (\gamma_i m_i)^{v_i}}, i = 1, \dots, 5 \quad (1)$$

El equilibrio químico se computa mediante el balance de masa y carga de los componentes expresados en función de las concentraciones molales m_i de las especies en solución y las concentraciones iniciales de CO_2 , NH_3 y NaCl ($m_{\text{CO}_2}^0$, $m_{\text{NH}_3}^0$ y m_{NaCl}^0 respectivamente) según lo descrito por las ecuaciones (2 – 5).

$$m_{\text{CO}_2}^0 = m_{\text{CO}_2} + m_{\text{NH}_2\text{COO}^-} + m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{HCO}_3^-} \quad (2)$$

$$m_{\text{NH}_3}^0 = m_{\text{NH}_3} + m_{\text{NH}_2\text{COO}^-} + m_{\text{NH}_4^+} \quad (3)$$

$$m_{\text{NaCl}}^0 = m_{\text{Cl}^-} + m_{\text{Na}^+} \quad (4)$$

$$m_{\text{NH}_2\text{COO}^-} + m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{OH}^-} + m_{\text{Cl}^-} = m_{\text{NH}_4^+} + m_{\text{Na}^+} + m_{\text{H}^+} \quad (5)$$

Para describir el equilibrio de fases en los sistemas electrolíticos, la temperatura y la concentración de los solutos debe especificarse en la alimentación. En primera instancia se llevó a cabo la simulación del ELV del sistema $\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ en un separador flash en Aspen Plus® empleando el modelo eNRTL para la estimación de los coeficientes de actividad, considerando condiciones representativas de las salmueras de rechazo para las concentraciones iniciales de NaCl (Rodríguez, 2015), variándolas paramétricamente entre 0.65 y 0.95 molal. Se asume además una carga constante de CO_2 (1.7 molal) con el objeto de operar con concentraciones típicas de gases de combustión de un ciclo combinado de gas natural (Rodríguez, 2015). Con el fin de continuar trabajando con un sistema equivalente al reportado por Serra et al. (2021), las concentraciones de NaCl y NH_3 se asumen iguales y tanto la fracción de vapor como la presión total del sistema se mantienen constantes e iguales a 3% y 0.0148 MPa, respectivamente. Por último, para cada una de las condiciones descritas se varía paramétricamente la temperatura de la corriente de ingreso al separador flash al igual que la temperatura de operación del mismo, de 20 a 50°C. El modelo en su conjunto se encuentra representado en la Figura 1.

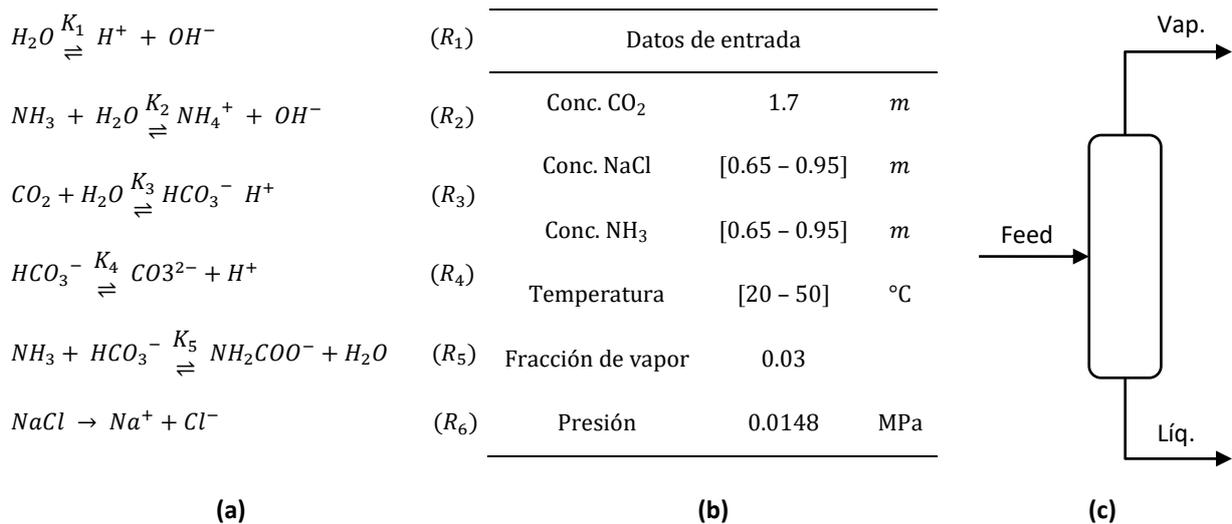


Figura 1. Consideraciones realizadas para la simulación del ELV del sistema $\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ en Aspen Plus® donde se distinguen: **(a)** equilibrios considerados para el modelado del sistema, **(b)** datos de entrada y **(c)** diagrama del evaporador flash junto con las corrientes de alimentación (feed) y salida (liq. y vap.).

A partir de los coeficientes de actividad obtenidos en la simulación y de un análisis previo de las tendencias de cada uno de los coeficientes de actividad, se propone una función polinómica multivariable de segundo grado, según se indica en la ecuación (6). Mediante la implementación de un problema NLP en GAMS® se determinan los parámetros óptimos que mejor ajustan a la función propuesta.

$$\begin{aligned} \gamma_{i(T)}(\gamma_{i(E)}, T_i, C_i) &= \alpha(\gamma_{i(E)}, a_0) + \alpha(\gamma_{i(E)}, a_1) \times T_i + \alpha(\gamma_{i(E)}, a_2) \times C_i + \alpha(\gamma_{i(E)}, a_3) \times T_i^2 \\ &+ \alpha(\gamma_{i(E)}, a_4) \times C_i^2 + \alpha(\gamma_{i(E)}, a_5) \times T_i \times C_i \end{aligned} \quad (6)$$

En donde $\gamma_i(T)$ es el coeficiente de actividad “teórico” de la especie i obtenido a partir del modelado del sistema en GAMS® (variable dependiente), $\gamma_i(E)$ es el coeficiente de actividad “experimental” de la especie i obtenido en la simulación del sistema en Aspen Plus®, T_i es la temperatura del sistema en °C, C_i es la concentración molal inicial de NaCl considerada, α es una función de $\gamma_i(E)$ y de a_k , siendo este último el parámetro a determinar para obtener las expresiones que ajustan de forma óptima (maximizando el coeficiente de determinación R^2) a los coeficientes de actividad estimados, y la expresión resultante es la que se detalla a continuación (ecuación (7)).

$$\gamma_i(T) (T_i, C_i) = a_0 + a_1 \times T_i + a_2 \times C_i + a_3 \times T_i^2 + a_4 \times C_i^2 + a_5 \times T_i \times C_i \quad (7)$$

Resultados

La simulación del ELV en Aspen Plus® arrojó un total de 169 coeficientes de actividad para cada una de las especies mencionadas en función de las condiciones de operación descritas. Para entender la naturaleza de dicho comportamiento, se procedió a analizar la distribución de los coeficientes de actividad obtenidos en función de la temperatura para las distintas especies mediante un gráfico de dispersión. La Figura 2 muestra que, para un sistema con $m_{NaCl}^0 = 0.8 \text{ molal}$, los coeficientes de actividad del CO_3^{2-} en función de la temperatura presentan un comportamiento no lineal. Este comportamiento ha sido verificado para las otras especies intervinientes en el rango de concentraciones previamente considerado por lo que se propone una función polinómica multivariable (temperatura y concentración) de segundo grado para realizar el ajuste.

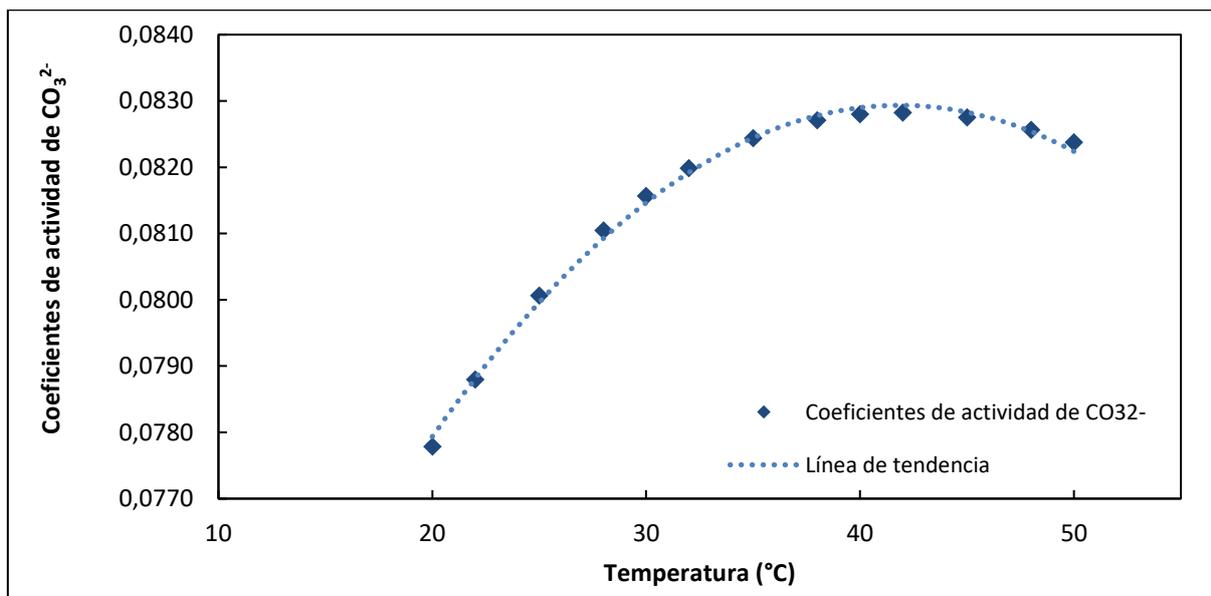


Figura 2. Coeficientes de actividad del CO_3^{2-} en función de la temperatura para $m_{NaCl}^0 = 0.8 \text{ molal}$.

La optimización en GAMS® da como resultado, los parámetros óptimos para cada una de las especies intervinientes y se listan en la Tabla 1 junto con los coeficientes de regresión R^2 . Como puede apreciarse, el R^2 obtenido para cada especie resulta muy cercano a 1 con lo cual se concluye que existe una buena concordancia entre los datos tomados como referencia (simulación) y los valores estimados por la función propuesta.

Especie	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	R^2
H_2O	$9.9704 \cdot 10^{-1}$	$1.7600 \cdot 10^{-6}$	$2.4360 \cdot 10^{-2}$	$4.4179 \cdot 10^{-7}$	$-9.9579 \cdot 10^{-3}$	$-1.1838 \cdot 10^{-4}$	0.99991
NH_3	$5.0926 \cdot 10^{-2}$	$1.3489 \cdot 10^{-3}$	$4.4788 \cdot 10^{-3}$	$1.1693 \cdot 10^{-5}$	$2.0366 \cdot 10^{-2}$	$1.2930 \cdot 10^{-3}$	0.99999
NH_4^+	$5.7304 \cdot 10^{-1}$	$1.0631 \cdot 10^{-3}$	$-3.1848 \cdot 10^{-1}$	$-8.7464 \cdot 10^{-6}$	$1.4657 \cdot 10^{-1}$	$8.4060 \cdot 10^{-4}$	0.99994
HO^-	$5.6314 \cdot 10^{-1}$	$1.1034 \cdot 10^{-3}$	$-2.7476 \cdot 10^{-1}$	$-8.8518 \cdot 10^{-6}$	$1.7656 \cdot 10^{-1}$	$1.5291 \cdot 10^{-3}$	0.99998
CO_2	$1.3365 \cdot 10^{-1}$	$-1.1083 \cdot 10^{-2}$	$8.4115 \cdot 10^{-3}$	$4.4384 \cdot 10^{-3}$	$9.6276 \cdot 10^{-2}$	$-8.1268 \cdot 10^{-3}$	0.99848
HCO_3^-	$6.0246 \cdot 10^{-1}$	$3.2951 \cdot 10^{-4}$	$-3.3968 \cdot 10^{-1}$	$-5.7376 \cdot 10^{-6}$	$1.2982 \cdot 10^{-1}$	$5.9338 \cdot 10^{-4}$	0.99994
H^+	$6.1468 \cdot 10^{-1}$	$6.6182 \cdot 10^{-5}$	$-2.1286 \cdot 10^{-1}$	$-2.9254 \cdot 10^{-6}$	$1.1990 \cdot 10^{-1}$	$6.0527 \cdot 10^{-4}$	0.99952
CO_3^{2-}	$1.3853 \cdot 10^{-1}$	$7.4217 \cdot 10^{-4}$	$-1.3949 \cdot 10^{-1}$	$-1.0419 \cdot 10^{-5}$	$5.8736 \cdot 10^{-2}$	$1.5949 \cdot 10^{-4}$	0.99935
NH_2COO^-	$6.2508 \cdot 10^{-1}$	$5.0172 \cdot 10^{-4}$	$-2.0192 \cdot 10^{-1}$	$-7.5837 \cdot 10^{-6}$	$9.4920 \cdot 10^{-2}$	$3.1129 \cdot 10^{-4}$	0.99966
Na^+	$6.1536 \cdot 10^{-1}$	$7.6934 \cdot 10^{-4}$	$-1.7604 \cdot 10^{-1}$	$-1.4106 \cdot 10^{-5}$	$9.9038 \cdot 10^{-2}$	$9.7178 \cdot 10^{-4}$	0.99918
Cl^-	$5.9450 \cdot 10^{-1}$	$1.3829 \cdot 10^{-3}$	$-1.7177 \cdot 10^{-1}$	$-1.5871 \cdot 10^{-5}$	$9.7719 \cdot 10^{-2}$	$1.1592 \cdot 10^{-3}$	0.99992

Tabla 1. Coeficientes de ajuste óptimos para cada una de las especies intervinientes en el equilibrio líquido – vapor del sistema $NH_3 - CO_2 - NaCl - H_2O$ junto con sus respectivos coeficientes de determinación (R^2).

Conclusiones

Fueron obtenidas satisfactoriamente las correlaciones óptimas de los coeficientes de actividad del sistema en estudio para las condiciones de operación descritas. Los valores predichos en GAMS muestran un ajuste adecuado del coeficiente R^2 con lo que estas correlaciones serían apropiadas para la obtención de los coeficientes de actividad de las especies estudiadas en el rango de temperaturas y concentraciones adoptado. A partir de los parámetros obtenidos, se prevé la inclusión de estas correlaciones en el modelo del equilibrio líquido – vapor descrito en el software GAMS para la estimación de las concentraciones de las especies en el equilibrio.

Reconocimientos

Este trabajo fue realizado en el marco del proyecto PPB8453: “Modelado para el desarrollo y diseño de tecnologías sustentables: procesos de separación/purificación y re-uso de gases industriales.”, en el Centro de Aplicaciones Informáticas y Modelado en Ingeniería (CAIMI), de la UTN – Facultad Regional Rosario.

Referencias

- Cichosz, M., Kiełkowska, U., Skowron, K., Kiedzik, Ł., Łazarski, S., Szkudlarek, M., Kowalska B. y Żurawski, D. (2022). Changes in Synthetic Soda Ash Production and Its Consequences for the Environment. *Materials*, 15 (14), 4828. <https://doi.org/10.3390/ma15144828>
- Edwards, T. J., Maurer, G., Newman, J., & Prausnitz, J. M. (1978). Vapor – liquid equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes. *AIChE Journal*, 24 (6), 966-976. <https://doi.org/10.1002/aic.690240605>
- Fosbøl, P., von Solms, N., Gladis, A., Thomsen, K., y Kontogeorgis, G. M. (2017). Methods and Modelling for Post-combustion CO₂ Capture. *Process Systems and Materials for CO₂ Capture: Modelling, Design, Control and Integration*, 243.
- Jaworski, Z., Czernuszewicz, M., y Gralla, Ł. (2011). A comparative study of thermodynamic electrolyte models applied to the Solvay soda system. *Chemical and Process Engineering*, 32(2), 135-154.
- Ramasamy, K. (1988). *A study of the vapour – liquid equilibria of the system ammonia – carbon dioxide – water in relation to the synthesis of urea*, Tesis (Doctorado en Ingeniería), University of Technology, Faculty of Industrial and Design Engineering, Holanda.
- Rodríguez N. H. (2015). *Síntesis de Procesos Complejos Minimizando el Impacto Ambiental por Captura de CO₂. Aplicación a Procesos de Cogeneración de Vapor y Energía Eléctrica Acoplados a Sistemas de Desalación de Aguas de Mar por Evaporación Flash Múltiple Etapa (EFME)*, Tesis (Doctorado en Ingeniería mención Química), Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional de Córdoba, Córdoba, 298. <http://hdl.handle.net/20.500.12272/6980>
- Rosa, L., Cruz, N., Costa, G. y Pontes, K. (2022). *A comparative study of thermodynamic models to describe the VLE of the ternary electrolytic mixture H₂O – NH₃ – CO₂*. *Chemical Product and Process Modeling*, 17(3), 255-271. <https://doi.org/10.1515/cppm-2020-0101>
- Serra, M. A., Mores, P. L. y Arias, A. M. (2021). “Simulación del equilibrio Líquido – Vapor de la mezcla NH₃ – CO₂ – NaCl – H₂O”, *JIT 2021 – Jornadas Jóvenes Investigadores Tecnológicos, Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN*, (13), Argentina, 6 al 7 de octubre de 2021, 154-158. <https://doi.org/10.33414/ajea.891.2021>