

Comparación de un Modelo Matemático eNRTL para el Equilibrio Líquido-Vapor de CO₂-NH₃-NaCl-H₂O con datos experimentales.

Comparison of an eNRTL Mathematical Model for the CO₂-NH₃-NaCl-H₂O Liquid-Vapour Equilibrium with experimental data.

Presentación: 26/10/2023

Emiliano Candussi Baez

Centro de Aplicaciones Informáticas y Modelado en Ingeniería, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Rosario, Argentina

emilianocandussibaez@gmail.com

Alejo Bernardo Sebria

Centro de Aplicaciones Informáticas y Modelado en Ingeniería, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Rosario, Argentina

alejosebria95@gmail.com

Rocío León

Centro de Aplicaciones Informáticas y Modelado en Ingeniería, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Rosario, Argentina

rocioleon2607@gmail.com

Resumen

El objetivo de este trabajo consiste en validar un modelo matemático eNRTL riguroso, desarrollado en GAMS (General Algebraic Modelling System), para describir el equilibrio líquido-vapor del sistema CO₂-NH₃-NaCl-H₂O. Este proceso se lleva a cabo mediante la comparación de los resultados obtenidos con datos experimentales y con información extraída de un simulador comercial. Los resultados evidencian excelente concordancia con los valores obtenidos mediante simulación en todo el rango analizado, pero no presentan una buena aproximación respecto a los datos experimentales evaluados cuando la relación entre la concentración de CO₂ y NH₃ es mayor a 0,25. El objetivo principal de esta investigación es contribuir al avance en el desarrollo de una planta que integre la absorción de dióxido de carbono en agua amoniacal con la utilización de salmuera concentrada para la recuperación de estos efluentes, con el propósito de agregar valor a dicho proceso.

Palabras clave: Equilibrio líquido-vapor; Modelado matemático; Datos experimentales; Salmuera; Dióxido de carbono

Abstract

The aim of this works is to validate an eNRTL rigorous mathematical model, developed in GAMS (General Algebraic Modelling System), to describe the liquid-vapor equilibrium of a CO₂-NH₃-NaCl-H₂O system. The validation process is carried out by comparing the results obtained with experimental data and information extracted from a commercial simulator. The results show a good approximation in most of the evaluated experimental data and excellent agreement with the values obtained by simulation.

The main objective of this research is to contribute to the advancement in the development of a plant that integrates the absorption of carbon dioxide in ammoniacal water with the use of concentrated brine for the recovery of these effluents, with the purpose of adding value to the process.

Keywords: Liquid-vapor equilibrium; Mathematical modelling; Experimental data; Brine; Carbon dioxide.

Introducción

En el marco de la agenda 2030, se busca optimizar los procesos para lograr un equilibrio entre la producción y el consumo energético, minimizando el impacto en el medio (Sanahuja y Tezanos Vázquez, 2017).

Las plantas de doble propósito que producen energía eléctrica y agua potable son una opción atractiva para regiones costeras con escasez de agua dulce. Sin embargo, se generan residuos que pueden afectar negativamente el ecosistema donde se descargan/ liberan (Rodríguez, 2015). Específicamente, el proceso de desalación de agua de mar para la producción de agua potable genera salmueras concentradas que modifican la salinidad y temperatura del curso en la que se descargan afectando la vida acuática, pero que poseen un potencial valor agregado (Bang et al., 2022). Por otro lado, los gases de combustión exhaustos producto de la generación de energía eléctrica contienen dióxido de carbono, causante del efecto invernadero, por lo que sería conveniente su tratamiento antes de la liberación a la atmósfera (El-Naas et al., 2017).

En torno a la filosofía de una economía circular, se debe, entonces, agregar valor a los residuos de los procesos anteriormente mencionados. Con dicho fin, en la bibliografía se plantea la posibilidad de captura y mineralización simultánea de CO₂ a partir de salmueras de desecho. La absorción química del CO₂ presente en los gases de combustión se puede llevar a cabo a partir de una solución acuosa de amoníaco, disminuyendo así la cantidad de CO₂ liberado al ambiente. Al mismo tiempo, se evalúa la posibilidad de utilizar esta corriente rica en CO₂ junto con los productos del proceso de desalación (salmuera) para precipitar compuestos de interés (carbonatos; bicarbonatos) y posteriormente reinsertarlos en la cadena productiva (Rodríguez, 2015).

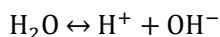
Las solubilidades del NH₃ y el CO₂ son fuertemente influenciadas por la presencia de electrolitos en solución acuosa y para abordar el diseño de cualquier proceso que involucre tales especies, se requiere conocer la distribución de las mismas en diferentes fases. En este trabajo se comparan los resultados de un modelo eNRTL para el equilibrio líquido vapor de la mezcla CO₂-NH₃-NaCl-H₂O (implementado en GAMS) con los obtenidos mediante el simulador comercial ASPEN Plus 2019 y con datos experimentales (Kurz et al., 1996).

Metodología

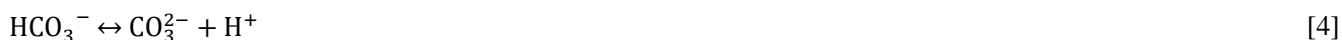
Descripción del modelo eNRTL

El modelo está basado en las siguientes hipótesis:

- Estado de referencia para los componentes iónicos: asimétrico y dilución infinita.
- Estado de referencia para el agua: líquido puro.
- No se incluye la formación de sales.
- Se incluye la reacción de disociación del agua.
- Los iones en equilibrio presentes en la fase acuosa del sistema cuaternario CO₂-NaCl-NH₃-H₂O son H⁺, NH₄⁺, Na⁺, NH₂COO⁻ (carbamato), HCO₃³⁻, OH⁻, Cl⁻ y CO₃²⁻.
- Las reacciones de equilibrio son las siguientes:



[1]



Se determina el coeficiente de actividad de cada especie a través de la Energía Libre de Gibbs en Exceso, teniendo en cuenta dos contribuciones: la de las interacciones entre especies de largo rango, que se calcula a través del modelo extendido de Pitzer-Debye-Hückel; y de las interacciones locales, que se obtiene según el modelo asimétrico eNRTL, empleando los factores binarios de no aleatoriedad y los estados de referencia antes mencionados según la especie en el centro de la interacción es molecular, catiónica o aniónica.

Necesariamente se incluyen además balances de masa, de cargas, la determinación de fugacidades según el equilibrio líquido-vapor para el agua y la Ley de Henry para el CO_2 y NH_3 y constantes de equilibrio para las reacciones mencionadas anteriormente.

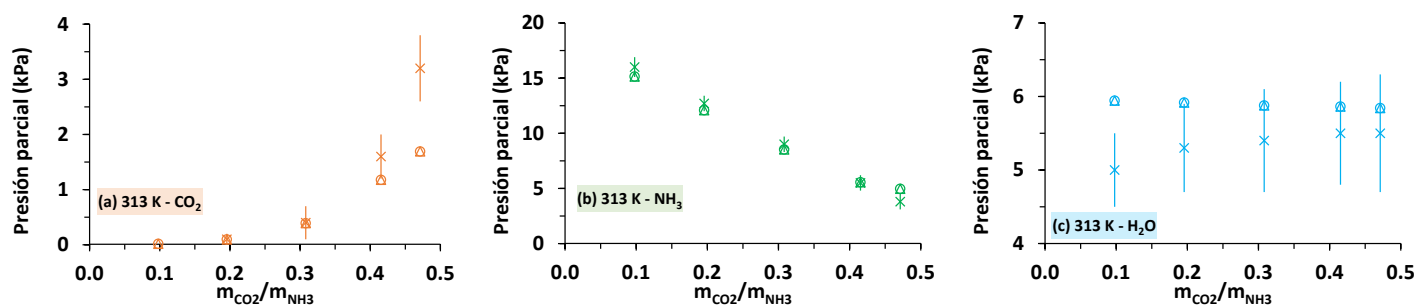
El modelo cuenta con 1008 ecuaciones y 1071 variables. Se resuelve con CONOPT en un tiempo de 0.031 segundos.

Descripción del procedimiento para la comparación de resultados

El proceso de validación del modelo constó de tres etapas. En primer lugar, a partir de los datos experimentales reportados en Kurz et al. (1996), se definió un conjunto de casos de estudio que se corrieron tanto en un simulador comercial como en el modelo presentado. Específicamente, Kurz et al. (1996) presentan los datos de equilibrio líquido-vapor (ELV) y equilibrio líquido-vapor-sólido (ELVS) para el sistema CO_2 - NaCl - NH_3 - H_2O a 313, 353, 373 y 393 K para diferentes composiciones de la mezcla. La composición global de NaCl se mantiene aproximadamente constante (4 mol/kg) mientras que las de CO_2 y NH_3 varían entre 0-4 mol/kg. En este trabajo se analizan todos los datos de ELV para las mezclas cuaternarias en el rango de temperaturas presentado, lo que da un conjunto de 43 casos de los 69 casos reportados.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se reúnen los resultados obtenidos tanto en GAMS (triángulos) como en ASPEN Plus 2019 (círculos) graficando la presión parcial de cada componente en función de la relación entre las concentraciones globales, expresadas en molalidad, de CO_2 y NH_3 . Además, se presentan los datos experimentales (cruces) con las incertidumbres de medición indicadas en la publicación de referencia. Los cuadrados indican aquellos datos para los que no fue posible obtener resultados factibles en el simulador y/o mediante el modelo matemático propuesto.



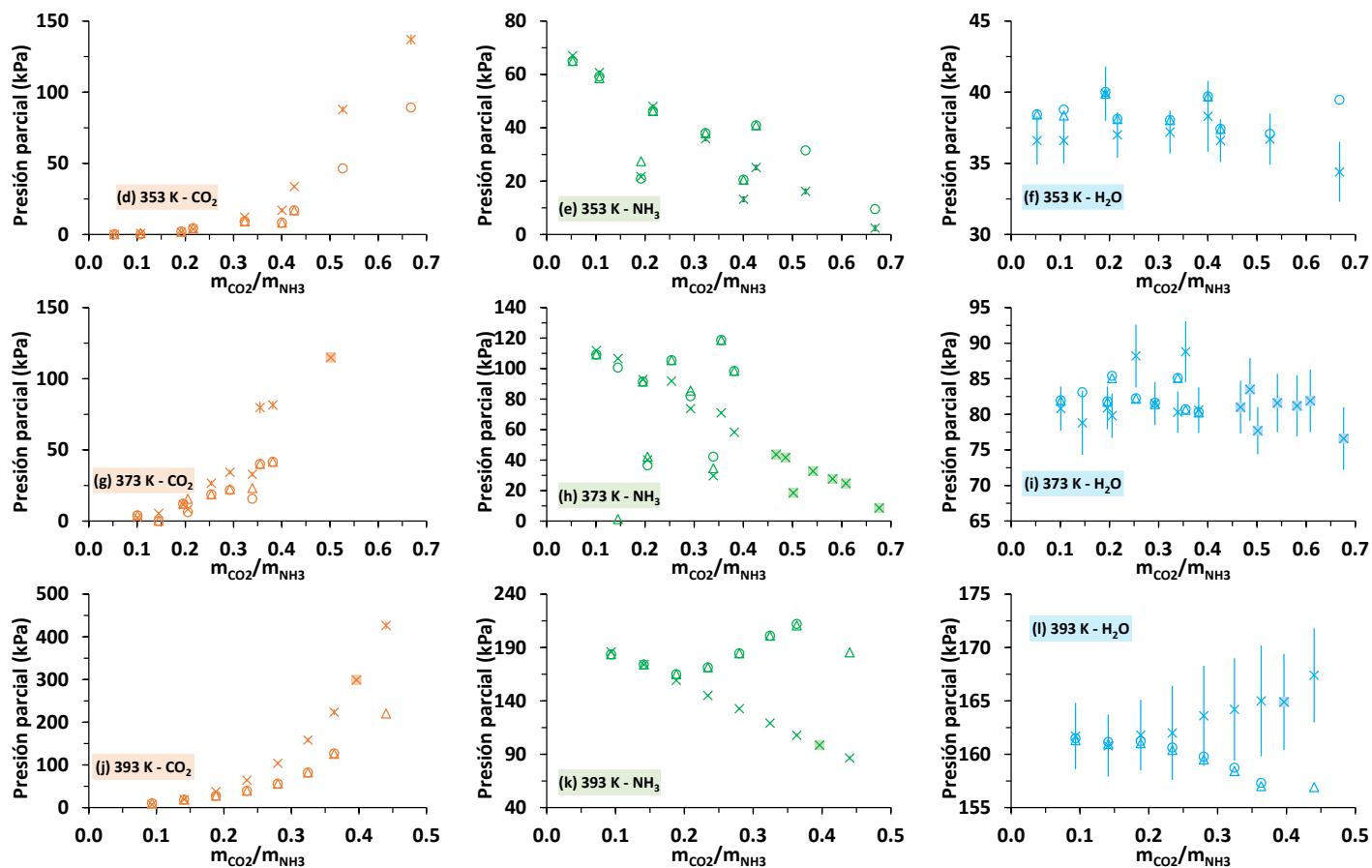


Figura 1: comparación de los resultados obtenidos mediante simulación (GAMS y ASPEN Plus 2019) con datos experimentales reportados en Kurz et al. (1996).

En la mayoría de los casos, los valores obtenidos mediante la simulación con ASPEN Plus y GAMS son muy similares, inclusive las situaciones en las que no se encontraron resultados factibles. Sin embargo, se observan importantes desvíos con los datos experimentales para relaciones de concentraciones (m_{CO_2}/m_{NH_3}) mayores a 0.25. Esos desvíos son más importantes a mayores temperaturas. En este sentido, y considerando que se han adoptado valores para los parámetros de interacción entre las especies iónicas y moleculares de distintas fuentes bibliográficas, se debería realizar un ajuste de dichos parámetros considerando mayor variedad de datos experimentales. Además, se espera que al reducir la concentración de NaCl a 0.8 m, que es característica de una salmuera de rechazo, se pueda ampliar el rango de aplicación del modelo desarrollado.

Conclusiones

Los resultados obtenidos a partir del modelo implementado en GAMS evidencian excelente concordancia con los obtenidos en ASPEN Plus en todo el rango de temperaturas y composiciones analizado. Por el contrario, se ajustan a los datos experimentales en un rango acotado de relaciones de composición ($m_{CO_2}/m_{NH_3} < 0.25$) para una solución acuosa 4 m de NaCl. Se propone para próximos trabajos realizar un análisis más detallado de las diferentes variables que intervienen en los modelos, entre las cuales el pH y la fuerza iónica son clave. Además, se requiere de otros trabajos con datos experimentales que contemplen otras relaciones de composición. En este sentido, no se han encontrado publicaciones recientes con información de la mezcla de interés. Un paso más ambicioso es considerar el equilibrio sólido-líquido-vapor para una composición típica de salmuera de rechazo.

Agradecimientos

Los autores agradecemos la oportunidad brindada por nuestra Facultad Regional Rosario de la Universidad Tecnológica Nacional de formarnos en nuestra carrera académica y a los docentes investigadores Dra. Patricia Mores, Dra. Ana Arias y Dr. Juan Ignacio Manassaldi por acompañarnos y guiarnos durante el desarrollo de este proyecto.

Referencias bibliográficas

Kurz Friedhelm, Bernd Rumpf, Rudolf Sing, and Gerd Maurer (1996). "Vapor-liquid and vapor-liquid- solid equilibria in the system ammonia-carbon dioxide-sodium chloride-water at temperatures from 313 to 393K and pressures up to 3 MPa". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(10), 3795-3802.

Jun-Hwan Bang, Kyungsun Song, Seung-Woo Lee & Soo-Chun Chae (2021). "Optimizing experimental parameters in sequential CO₂ mineralization using seawater desalination brine". *Desalination*, 519 (2022) 115309.

Muftah H. El-Naas, Ameera F. Mohammad, Mabruk I. Suleiman, Mohamed Al Musharfy, Ali H. Al-Marzouqi (2017). "A new process for the capture of CO₂ and reduction of water salinity". *Desalination*, 411 (2017), 69-75.

Rodríguez, N. H., "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 doctoral, UTN FRC, Córdoba, 298, (2015).

Sanahuja, J. A. y Tezanos Vázquez, S. (2017). "Del milenio a la sostenibilidad: retos y perspectivas de la Agenda 2030 para el desarrollo sostenible", *Política y Sociedad*, 54 (2), 533-555.