

Modelo matemático preliminar de una columna de absorción química de CO₂ con aminas

Preliminary mathematical model for a CO₂ chemical absorption column with amines

Doctorando/a:

Daira A. Longo

<https://orcid.org/0009-0007-8255-4144>

Centro de Aplicaciones Informáticas y Modelado en Ingeniería, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Rosario, Argentina. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina.
dlongo@frro.utn.edu.ar

Director/a:

Patricia L. Mores

Codirector/a:

Juan I. Manassaldi

Resumen

El diseño y optimización de columnas de absorción requieren modelos capaces de representar fenómenos acoplados de transferencia de materia, reacción química, equilibrio líquido-vapor, transferencia de calor e hidrodinámica. En este trabajo se propone una formulación preliminar y teórica de una columna empacada de absorción química de CO₂ con aminas, orientada a su posterior implementación algebraica en el software General Algebraic Modeling System (GAMS). El modelo se construye a partir de balances integrales de materia, cantidad de movimiento, energía mecánica y térmica aplicados sobre un volumen de control. El equilibrio líquido-vapor y la especiación química se calculan mediante el modelo fisicoquímico Electrolyte Non-Random Two-Liquid (e-NRTL) previamente desarrollado y validado para sistemas amina-CO₂-H₂O. Asimismo, se discuten posibles correlaciones disponibles en la literatura para estimar propiedades de las corrientes, coeficientes de transferencia y caída de presión. Finalmente, se plantea que las ecuaciones diferenciales resultantes deben discretizarse transformando el modelo en un sistema algebraico no lineal implementable en GAMS.

Palabras clave: absorción de CO₂; aminas; balances integrales; modelo rate-based; e-NRTL; GAMS.

Abstract

The design and optimization of absorption columns require models capable of representing coupled phenomena of mass transfer, chemical reaction, liquid-vapor equilibrium, heat transfer, and hydrodynamics. In this work, a preliminary and theoretical formulation of a packed column for chemical CO₂ absorption with amines is proposed, oriented toward its subsequent algebraic implementation in the General Algebraic Modeling System (GAMS) software. The model is built from integral balances of mass, momentum, mechanical and thermal energy applied over a control volume. The liquid-vapor equilibrium and chemical speciation are calculated using the Electrolyte Non-Random Two-Liquid (e-NRTL) physicochemical model previously developed and validated for amine-CO₂-H₂O systems. Likewise, possible correlations available in the literature to estimate stream properties, transfer coefficients, and pressure drop are discussed. Finally, it is proposed that the resulting differential equations must be discretized, transforming the model into a nonlinear algebraic system implementable in GAMS.

Keywords: CO₂ absorption; amines; integral balances; rate-based model; e-NRTL; GAMS.

Introducción

La captura de dióxido de carbono mediante absorción química con aminas es una de las tecnologías más consolidadas para mitigar emisiones provenientes de procesos industriales, plantas generación de energía y purificación de gases. A pesar de su madurez tecnológica, el proceso presenta desafíos asociados al consumo energético durante la regeneración, la degradación y la volatilidad de los solventes, la selección de amina o mezcla de aminas y el diseño eficiente de columnas de absorción. Diversos trabajos han evaluado solventes como monoetanolamina (MEA), piperazina (PZ), aminometilpropanol (AMP), metildietanolamina (MDEA) y mezclas de estas mediante modelos termodinámicos y simulación de procesos (Chen et al., 2021; Yi et al., 2024; Longo et al., 2026).

El modelado de columnas de absorción química de CO₂ requiere representar fenómenos simultáneos de transferencia de materia entre fases, reacción química en la fase líquida, equilibrio líquido-vapor, transferencia de calor e hidrodinámica del material de relleno. Los modelos basados únicamente en etapas de equilibrio pueden resultar limitados, ya que suponen que las fases gas y líquida alcanzan el equilibrio termodinámico en cada etapa. En cambio, los modelos rate-based calculan la velocidad de transferencia de masa entre las fases, considerando resistencias a la transferencia, al área interfacial, la reacción química y los balances de materia y energía. Este enfoque continúa siendo utilizado en trabajos recientes para simular columnas de absorción y regeneración de solventes (Plakia et al., 2025; Kopac & Demirel, 2025).

En particular, los modelos rate-based se han integrado con modelos termodinámicos, como el e-NRTL. Morlando et al. (2025) desarrollaron un modelo e-NRTL para mezclas AMP-PZ-H₂O-CO₂ y lo integraron con transferencia de masa y cinética en un modelo rate-based validado con datos de planta piloto. Plakia et al. (2025) también utilizaron e-NRTL como base termodinámica para desarrollar modelos rate-based de procesos de captura de CO₂.

El presente trabajo tiene como objetivo formular un modelo preliminar y teórico de una columna empacada de absorción química de CO₂ con soluciones acuosas de aminas. La formulación se plantea a partir de balances integrales aplicados sobre un volumen de control. Luego, el mismo se integrará con el modelo fisicoquímico e-NRTL previamente desarrollado en el software GAMS y contrastado con datos experimentales extraídos de la literatura para sistemas amina-CO₂-H₂O (Longo et al., 2026).

El desarrollo de dicho modelo se orienta a su posterior implementación en GAMS. Es por ello, que las ecuaciones diferenciales obtenidas a partir de los balances integrales deberán discretizarse axialmente, transformando el modelo en un sistema algebraico no lineal.

Desarrollo

Volumen de control

Se considera una columna empacada operando en contracorriente. La corriente gaseosa ingresa por el fondo y asciende a través del relleno, mientras que el solvente ingresa por la parte superior y desciende, tal como se puede observar en la Figura 1. Se considera que la columna opera en estado estacionario, donde ocurren simultáneamente transferencia de materia, reacción química, intercambio térmico e interacción hidrodinámica con el material de relleno.

La formulación parte de un volumen de control fijo total de la columna. Luego, para obtener los perfiles axiales, el volumen se reduce a un elemento diferencial de altura dz . De esta manera, los balances integrales derivan en ecuaciones diferenciales en la coordenada axial z , que posteriormente podrán discretizarse para su implementación en el software GAMS.

Balance integral de materia

El balance integral de materia total para un volumen de control fijo se expresa mediante la Ec. (1):

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho \, dV + \int_A \rho (v - w) \cdot n \, dA = 0 \quad (1)$$

donde ρ es la densidad, v es la velocidad del fluido, w es la velocidad de la superficie de control y n es el vector normal saliente. Para un volumen de control fijo, $w = 0$. En estado estacionario, el término de acumulación se anula y el balance establece la igualdad entre los flujos másicos que entran y salen (Ec. 2):

$$\dot{m}_{G,in} + \dot{m}_{L,in} = \dot{m}_{G,out} + \dot{m}_{L,out} \quad (2)$$

Equilibrio químico y especiación

La especiación química de la fase líquida se calcula mediante el modelo termodinámico e-NRTL previamente validado para sistemas amina- CO_2 - H_2O . Cada reacción química se caracteriza mediante una constante de equilibrio, la cual permite determinar la distribución de las especies moleculares e iónicas presentes en solución.

En general, tal como se observa en la Figura 1, se consideran la ionización del agua, la formación de bicarbonato y carbonato, la protonación de la amina y, cuando corresponda, la formación de carbamato.

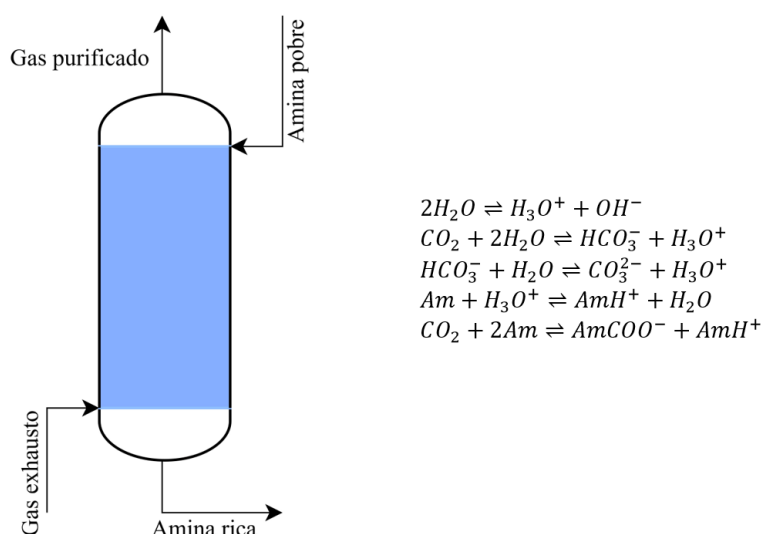


Figura 1. Esquema de una columna empacada de absorción química de CO_2 con aminas y reacciones principales del sistema amina- CO_2 - H_2O .

Transferencia de materia gas-líquido

El modelo se plantea bajo una formulación rate-based, en la cual la transferencia de materia entre las fases gas y líquido se representa mediante una velocidad de transferencia volumétrica basada en la teoría de las dos películas (Ec. 3 y 4). Para cada componente i , puede escribirse:

$$N_i = K_i^G a (y_i - y_i^*) \quad (3)$$

$$N_i = K_i^L a (x_i^* - x_i) \quad (4)$$

En las ecuaciones anteriores, N_i es la velocidad de transferencia molar del componente i entre la fase gas y la fase líquida. Los términos K_i^G y K_i^L son los coeficientes de transferencia de materia referidos a la fase gas y a la fase líquida, respectivamente, mientras que a es el área interfacial efectiva por unidad de volumen. Las variables y_i y x_i representan las fracciones molares reales del componente i en las fases gas y líquida, respectivamente. Por su parte, y_i^* y x_i^* corresponden a las composiciones de equilibrio asociadas a la interfase.

Las composiciones de la fase gaseosa pueden relacionarse con las presiones parciales mediante la Ec. (5):

$$p_i = y_i P \quad (5)$$

donde P es la presión total del sistema. Asimismo, las composiciones de equilibrio y_i^* y x_i^* se obtienen a partir del modelo termodinámico desarrollado previamente, el cual describe el equilibrio gas-líquido del sistema.

Posteriormente, será necesario optar por una correlación para el cálculo de K_i^G y K_i^L . Flagiello et al. (2021) resaltan la importancia de estimar adecuadamente el área efectiva y los coeficientes de transferencia en columnas empacadas de absorción de CO_2 . Entre las alternativas disponibles en la literatura para estimar coeficientes de transferencia de materia y área efectiva de columnas empacadas se encuentran correlaciones tipo Onda, Billet-Schultes y Olujić, cuya selección depende del tipo de empaque, el régimen de operación y el sistema gas-líquido considerado.

Propiedades fisicoquímicas de las corrientes

Cada término de los balances requiere propiedades locales de las fases. La densidad interviene en los balances de materia y cantidad de movimiento; la viscosidad afecta la pérdida de carga y los coeficientes de transferencia; la difusividad aparece en las correlaciones de transferencia de materia; y la tensión superficial influye sobre el mojado del relleno y el área efectiva.

En la literatura existente pueden encontrarse diferentes reglas de mezcla y correlaciones convencionales para gases, correlaciones empíricas o semiempíricas para densidad y viscosidad de soluciones de aminas, y correlaciones como Wilke-Chang, Hayduk-Laudie o Stokes-Einstein para difusividades de líquidos. Karunarathne et al. (2020) resaltan la importancia de propiedades físicas, como la densidad, la viscosidad y volatilidad, ya que son fundamentales para el desempeño del proceso. La selección final de dichas correlaciones deberá ser consistente con el rango de temperatura, concentración de amina y carga de CO_2 de interés, especialmente porque propiedades como viscosidad y difusividad pueden afectar de manera significativa la transferencia y la hidráulica de la columna.

Estas propiedades también permiten calcular números adimensionales, como el número de Reynolds y el número de Schmidt, requeridos comúnmente en diversas correlaciones.

Balance integral de cantidad de movimiento y pérdida de carga

El balance integral de cantidad de movimiento en la dirección axial se plantea mediante la Ec. (6):

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho v_z dV + \int_A \rho v_z (v - w) \cdot n dA = \int_A (-pn_z) dA + \int_A \tau_z dA + \int_V \rho g_z dV \quad (6)$$

En estado estacionario, el término de acumulación se anula. En una columna empacada, los términos de presión, gravedad, transporte convectivo de cantidad de movimiento y fuerzas resistentes del empaque se combinan para dar lugar a la caída de presión axial, representado en forma diferencial según la Ec. (7).

$$\frac{dP}{dz} = -f(\langle v \rangle_G, \langle v \rangle_L, \rho_G, \rho_L, \mu_G, \mu_L, \sigma, \varepsilon, a_p) \quad (7)$$

Donde $\langle v \rangle$ es la velocidad, ρ es la densidad y μ es la viscosidad, del gas o del líquido según corresponda, σ es la tensión superficial del líquido, ε es la porosidad y a_p es el área específica del empaque. Para el cálculo de pérdida de carga existen distintas correlaciones disponibles. Madsen et al. (2023) compararon correlaciones de Ergun, Stichlmair, Billet-Schultes y Rocha-Bravo-Fair para columnas empacadas con el objetivo de investigar si correlaciones más complejas proporcionan mejores predicciones de la caída de presión, concluyendo que correlaciones más complejas para determinar la pérdida de carga no necesariamente ofrecen mejores estimaciones que ecuaciones más simples.

Balance integral de energía mecánica

El balance integral de energía mecánica permite relacionar presión, velocidad, altura y disipación viscosa. Para un volumen de control en estado estacionario puede escribirse en forma general según la Ec. (8):

$$\sum_{out} \dot{m} \left(\frac{\langle v \rangle^2}{2} + gz \right) - \sum_{in} \dot{m} \left(\frac{\langle v \rangle^2}{2} + gz \right) = \dot{W}_{presión} - \Phi_v \quad (8)$$

donde Φ_v representa la disipación viscosa asociada al rozamiento interno y a la interacción con el empaque. Esta disipación se relaciona con la pérdida de carga de la columna.

Balance integral de energía térmica

La absorción química de CO_2 con aminas también tiene efectos térmicos, debido a que el proceso es exotérmico. Por ello, es necesario incorporar el balance de energía térmica:

$$\frac{dH^L}{dz} = A_c a N_i (-\Delta H_{abs}) + Q \quad (9)$$

donde H^L es el flujo entálpico de la fase líquida, ΔH_{abs} es el calor de absorción y Q representa el intercambio de calor entre fases.

Ecuaciones diferenciales y discretización para el modelado en GAMS

A partir de los balances integrales se definen ecuaciones diferenciales que describen la evolución axial de flujos, presión, temperatura y composición. Para implementarlas en GAMS deben transformarse en ecuaciones algebraicas. Entre los métodos posibles se encuentran diferencias finitas, métodos de volumen finito y colocación ortogonal. La elección del método dependerá del grado de detalle requerido. Por ejemplo, para una primera formulación, la columna puede dividirse en N segmentos de altura $\Delta z = H/N$, interpretando cada segmento como un volumen de control.

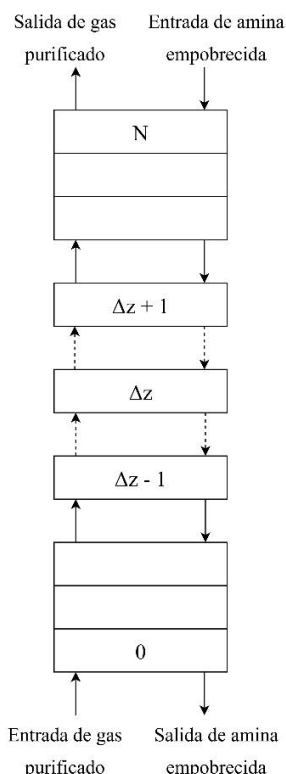


Figura 2. Esquema de discretización axial de la columna empacada en N volúmenes de control.

Conclusiones

El desarrollo teórico preliminar para modelar una columna empacada de absorción química de CO_2 con aminas, permite reconocer las propiedades que deberán calcularse localmente en la columna, entre ellas densidad, viscosidad, difusividad, tensión superficial, capacidad calorífica, entalpía y presión parcial de equilibrio. Como siguiente paso, será necesario seleccionar y validar las correlaciones adecuadas para estimar estas propiedades, los coeficientes de transferencia de materia y la caída de presión, considerando el solvente, el tipo de relleno y el rango operativo.

Por otra parte, la formulación del modelo constituye una base para su implementación en GAMS. Para ello, las ecuaciones diferenciales obtenidas deberán discretizarse mediante un método conveniente para el sistema, transformando el modelo en un sistema algebraico no lineal. Una vez implementado, el modelo permitirá identificar las variables que afectan directamente el desempeño del proceso y avanzar hacia su optimización, buscando maximizar la eficiencia de captura de CO₂, minimizar la pérdida de carga y reducir el consumo energético debido a la regeneración del solvente.

Utilización de IA generativa / herramientas IA

Declaro la utilización de la herramienta Microsoft Copilot como herramienta de asistencia para la organización, redacción preliminar y mejora de estilo del texto. Confirmando que luego de la utilización, los contenidos obtenidos fueron revisados, constatados y editados, asumiendo plena responsabilidad por el contenido presentado en el presente trabajo.

Referencias

- Chen, P.-C., Cho, H.-H., Jhuang, J.-H., & Ku, C.-H. (2021). Selection of mixed amines in the CO₂ capture process. *C, 7*(1), 25. <https://doi.org/10.3390/c7010025>
- Flagiello, D., Parisi, A., Lancia, A., & Di Natale, F. (2021). A review on gas-liquid mass transfer coefficients in packed-bed columns. *ChemEngineering, 5*(3), 43. <https://doi.org/10.3390/chemengineering5030043>
- Karunarathne, S. S., Chhantyal, K., Eimer, D. A., & Øi, L. E. (2020). Artificial neural networks (ANNs) for density and viscosity predictions of CO₂ loaded alkanolamine + H₂O mixtures. *ChemEngineering, 4*(2), 29. <https://doi.org/10.3390/chemengineering4020029>
- Kopac, T., & Demirel, Y. (2025). Optimizing CO₂ capture from biogas: A comparative study of amine-based solvents through Aspen Plus simulations. *Biomass Conversion and Biorefinery, 15*, 21327–21347. <https://doi.org/10.1007/s13399-025-06668-5>
- Longo, D. A., Manassaldi, J. I., & Mores, P. L. (2026). Modelado del ELV en sistemas amina-CO₂-H₂O mediante e-NRTL. En *Memorias del Congreso Latinoamericano de Ingeniería y Ciencias Aplicadas, CLICAP 2026*. San Rafael, Mendoza, Argentina.
- Madsen, E., Neerup, R., Gladis, A., Jørsboe, J. K., von Solms, N., & Fosbøl, P. L. (2023). Pressure drop of structured packing in pilot column and comparison to common correlations. *Chinese Journal of Chemical Engineering, 64*, 281–291. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2023.06.009>
- Morlando, D., Zhang, Y., Wang, S., & Knuutila, H. K. (2025). Development of a validated rate-based model for CO₂ absorption in aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol and piperazine blends using Aspen Plus. *Energy & Fuels, 39*, 19350–19367. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5c03281>
- Plakia, A., Papaioannou, C., & Grammelis, P. (2025). Thermodynamic and process modeling of CO₂ chemical absorption process using aqueous monoethanolamine and enzymatic potassium carbonate solvents: Validation and comparative analysis. *Energies, 18*(11), 2981. <https://doi.org/10.3390/en18112981>
- Yi, N., Herraiz, L., Fang, M., García, S., & van der Spek, M. (2024). Open access, thermodynamically consistent, electrolyte NRTL model for piperazine, AMP, water, CO₂ systems on Aspen Plus. *Separation and Purification Technology, 350*, 127924. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127924>