

Modelo Matemático de Equilibrio Líquido Vapor de CO₂ en una Solución de PZ-MDEA-H₂O

Patricia Mores¹, Gregorio Pettone¹, Nicolás Scenna¹ y Sergio Mussati^{1,2}

¹ CAIMI, UTN FRRO, Zeballos 1341, (S2000BQA) Rosario, Argentina, Tel.: +54 341 4480102, patricia.mores@gmail.com

² INGAR/CONICET - Instituto de Desarrollo y Diseño, Avellaneda 3657, (3000) Santa Fe, Arg., Tel.: +54 342 4534451, Fax: +54 342 4553439

Resumen - Se considera que la absorción química con aminas es la tecnología con mayor potencial de aplicación a mediano plazo para la reducción de emisiones de CO₂ en plantas de generación. Desde el punto de vista del fenómeno la absorción química de CO₂ implica un sistema complejo de reacciones serie-paralelo que se producen en la fase líquida y en donde la distribución de concentraciones de las especies en ambas fases (líquida y vapor) está fuertemente influenciada por las condiciones de operación.

En este trabajo se presenta un modelo matemático de equilibrio líquido vapor de CO₂ en una mezcla de piperazina/N-metildietanolamina/agua (PZ/MDEA/H₂O). Los resultados del modelo se comparan con datos experimentales reportados por otros autores. Se analiza la influencia de la temperatura en la distribución de las concentraciones de las especies para diferentes concentraciones de CO₂ en la solución.

Palabras claves: captura de CO₂, PZ-MDEA-CO₂-H₂O, absorción química, equilibrio líquido-vapor, programación matemática, GAMS

Mathematical Model of the Vapor Liquid Equilibrium of CO₂ into PZ-MDEA-H₂O Solution

Abstract - Chemical absorption using amine aqueous solution is the more promising alternative for the CO₂ capture from fossil fuel power plants. The mechanisms of the chemical reactions involved by CO₂/H₂O/amines is complex and the reactions take place in parallel and series and the concentrations of the chemical species in both phases (liquid and vapor) depend strongly on the operating conditions.

This work presents a mathematical model to describe and simulate the liquid-vapor equilibrium system for PZ/MDEA/CO₂/H₂O. Output results obtained by the proposed model are compared with experimental data taken from the literature. For several initial concentrations of CO₂ in the solution, the influence of the temperature on the distribution of the chemical species is investigated and discussed.

Keywords: CO₂ capture, PZ-MDEA-CO₂-H₂O, chemical absorption, vapor-liquid equilibrium, mathematical programming, GAMS

INTRODUCCIÓN

Las aminas y sus mezclas son ampliamente utilizadas para la remoción de CO₂ de corrientes de gases ácidos. En particular la separación de este gas de efecto invernadero de los gases de combustión exhaustos generados en plantas de potencia conlleva un elevado consumo de energía térmica para la regeneración del solvente. A pesar de esto se considera que la absorción química con aminas es la tecnología con mayor potencial de aplicación a mediano plazo en plantas de generación basadas en combustibles fósiles.

En particular resulta indispensable diseñar el proceso de captura de CO_2 en forma óptima determinando las condiciones de diseño y operación que permitan reducir significativamente tanto el tamaño de las columnas de absorción y desorción como los requerimientos de consumo de servicios auxiliares disminuyendo de esta manera los costos de inversión y operación.

Para tal fin el empleo de herramientas de modelado, simulación y optimización en conjunto con pruebas experimentales a diferentes escalas juegan un papel fundamental.

Según el estado del arte actual el solvente más empleado para la remoción de CO_2 es la Monoetanolamina (MEA) en concentraciones que varían entre 15 y 30% p/p. Si bien el empleo de este solvente a mayores concentraciones incrementa la capacidad de absorción y disminuye el flujo de solvente reduciendo consecuentemente la energía requerida para su regeneración, se torna en una solución fuertemente corrosiva y se incrementa su velocidad de degradación.

El objetivo de muchas de las tareas de investigación que se están llevando a cabo actualmente consiste en hallar un solvente con una gran capacidad de absorción, bajo calor de absorción y que a su vez reaccione rápidamente y por último que sea amigable con el medio ambiente.

Estudios recientes muestran que cada uno de los diferentes tipos de aminas (primarias, secundarias, terciarias y modificadas) tienen ventajas que, si se mezclan en proporciones apropiadas, logran soluciones con características mejoradas respecto a su empleo como solvente puro.

En particular, si a una solución de N-metildietanolamina (MDEA) que presenta una elevada capacidad de absorción y un bajo requerimiento energético para su recuperación se le agrega Piperazina (PZ) en pequeñas proporciones se incrementa la velocidad de reacción y la resistencia a la degradación térmica y oxidativa.

La solubilidad de CO_2 en tales soluciones (MDEA-PZ- H_2O) ha sido estudiada experimentalmente por diferentes autores (Liu et al., 1999; Derks et al., 2010; Bishnoi y Rochelle, 2002b, 2002a; Idem et al., 2009; Vahidi et al., 2009; Ermatchkov y Maurer, 2011; Najibi y Maleki, 2013; Pinto et al., 2013) abarcando un amplio rango de composiciones de solvente, temperaturas y cargas de CO_2 .

Por otro lado, con el fin de representar el comportamiento termodinámico de CO_2 en soluciones acuosas de amina/s, caracterizadas por una fuerte no idealidad, se han empleado diversos tipos de modelos. Algunos de ellos basados en coeficientes de actividad como UNIQUAC (UNIversal QUAsi Chemical), e-NRTL (Electrolyte Non-Random Two-Liquid), Debye-Huckel, EoS (Electrolyte Equations of States) y modelos de regresión como el sugerido por Kent y Eisenberg (1976).

Los modelos matemáticos más rigurosos (tales como e-NRTL, EoS, UNIQUAC, etc.), son los más apropiados para representar el comportamiento de los electrolitos en solución. Sin embargo dichos modelos están asociados a varios parámetros, los cuales deben ser estimados por regresión utilizando datos experimentales. Bishnoi y Rochelle, (2002a) y Pinto et al. (2013) presentaron modelos de tipo e-NRTL; Derks et al. (2010) emplearon un modelo de ecuaciones de estado para electrolitos (EoS), Liu et al. (1999); Najibi y Maleki (2013) y Vahidi et al., (2009) ajustaron sus datos experimentales al modelo extendido de Debye-Hückel.

Bishnoi y Rochelle (2000, 2002a); Edali et al. (2010) e Idem et al. (2009) desarrollaron modelos de transferencia de materia combinados con modelos de equilibrio para hacer predicciones de la cinética de reacción, velocidades de absorción, factor de Enhancement, etc. En particular, Bishnoi y Rochelle (2000) desarrollaron un modelo simplificado de equilibrio (Kent y Eisenberg, 1976) para una solución acuosa de Piperazina.

El desarrollo de modelos matemáticos que permitan describir el fenómeno de transferencia de materia con reacción química de manera realista es esencial en la etapa de diseño de equipos.

En particular abordar el modelado del proceso de captura de CO_2 mediante programación matemática implica el planteo de balances de materia, energía, cantidad de movimiento, correlaciones para la estimación de propiedades físico químicas y de transporte, restricciones para representar el equilibrio de fases, ecuaciones de diseño de equipos (columna de absorción, columna de regeneración, equipos de intercambio térmico, bombas, compresores, sopladores, etc.), ecuaciones de costos operativos y de inversión, entre otras. De esta manera la representación del sistema resulta en un problema altamente no lineal y de gran dimensión según se desarrolló en detalle en Mores et al. (2012).

Existe una fuerte relación de compromiso entre la rigurosidad del modelo y el esfuerzo computacional para su resolución, en especial si se aspira optimizar todas las variables en forma simultánea.

De esta manera el objetivo de este trabajo consiste en presentar un modelo de equilibrio líquido vapor del sistema PZ-MDEA-CO₂-H₂O que sea lo suficientemente sencillo y a la vez exacto, evitando introducir no idealidades que resulten en posibles problemas de convergencia y presencia de óptimos locales.

El modelo propuesto, el cual se basa en las hipótesis presentadas por Kent y Eisenberg (1976), es implementado en GAMS (General Algebraic Modeling System) y se emplea CONOPT como resolvidor del sistema NLP resultante. Los valores obtenidos se comparan con datos experimentales reportados por otros autores así como con resultados de modelos ELV más rigurosos. Además se analiza la influencia de la temperatura en la distribución de las concentraciones de las especies iónicas y moleculares para diferentes concentraciones de CO₂ en la solución.

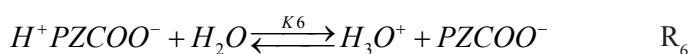
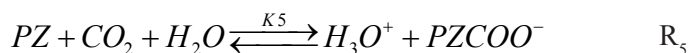
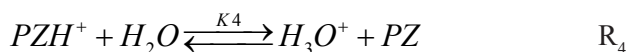
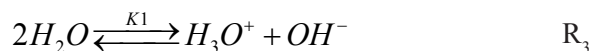
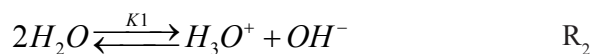
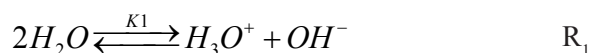
DESCRIPCIÓN DEL MODELO

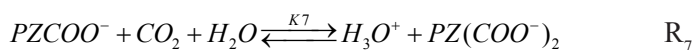
Desde el punto de vista del fenómeno la absorción química de CO₂ implica un sistema complejo de reacciones que se producen en la fase líquida en forma paralela y consecutiva y en donde la distribución de concentraciones de las especies en las fases fluidas (líquida y vapor) está fuertemente influenciada por las condiciones de operación.

En la fase líquida se puede prever la presencia de H⁺, OH⁻, H₂O, CO₂, HCO₃⁻, CO₃²⁻, PZ, PZH⁺, PZH₂²⁺, PZCOO⁻, H⁺PZCOO⁻, PZ(COO⁻)₂, MDEA y MDEAH⁺.

En los rangos típicos de operación algunas especies en solución pueden considerarse despreciables debido a su baja concentración (dada por constantes de equilibrio muy bajas o por competencia con otros iones). De esta manera se observaron diferentes hipótesis en el planteo de los modelos de ELV. Derks et al. (2010) consideraron despreciable la presencia de H⁺, CO₃²⁻ y PZH₂²⁺. Liu et al. (1999) ignoraron la formación de H⁺PZCOO⁻, PZCOO⁻ y PZ(COO⁻)₂ mientras que Bishnoi y Rochelle (2002a, 2002b) despreciaron la formación de PZH₂²⁺.

Al igual que los últimos autores, este trabajo considera despreciable la presencia de piperazina diprotonada (PZH₂²⁺) por lo que el sistema queda definido por el conjunto de reacciones (R₁ a R₆) que se listan a continuación:





La constante de equilibrio (K) de cada reacción (j), se describe mediante las Ec. (1) y (2). En el modelo de Kent y Eisenberg (1976) las constantes de equilibrio dependen solo de la temperatura (T) y se asume que los coeficientes de actividad (γ) de cada especie (i) en fase líquida son iguales a 1. De esta manera la actividad (a) es igual a la fracción molar (x) de la especie (i) en solución.

$$K_j = \prod_i a_i^{v_j} = \prod_i (\gamma_i x_i)^{v_j} = \prod_i (x_i)^{v_j} \quad (1)$$

$$\ln(K_j) = c_1 + c_2/T + c_3 \ln(T) \quad (2)$$

Los coeficientes c_1 a c_3 que se emplean en la Ec. (2) se adoptaron de la bibliografía (Bishnoi y Rochelle, 2002a) y se listan en la Tabla 1.

	c_1	c_2	c_3
K_1	132.9	-13446	-22.48
K_2	231.4	-12092	-36.78
K_3	216.0	-12432	-35.48
K_4	4.964	-9714.2	0.0
K_5	-41.583	9288.2	0.0
K_6	-13.041	-3961.6	0.0
K_7	-44.7	9288.2	0.0
K_8	-9.4165	-4234.98	0.0

Tabla 1 - Dependencia de las constantes de equilibrio con la temperatura definidos en términos de fracciones molares

Los balances de materia y electroneutralidad quedan definidos según las Ec. (3) a (6):

$$[MDEA]^0 = [MDEA] + [MDEAH^+] \quad (3)$$

$$[PZ]^0 = [PZ] + [PZH^+] + [PZCOO^-] + [H^+PZCOO^-] + [PZ(COO^-)_2] \quad (4)$$

$$\alpha([PZ]^0 + [MDEA]^0) = [CO_2] + [PZCOO^-] + [H^+PZCOO^-] + 2[PZ(COO^-)_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (5)$$

$$[MDEAH^+] + [PZH^+] + [H_3O^+] = [OH^-] + [PZCOO^-] + 2[PZ(COO^-)_2] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad (6)$$

donde el supraíndice 0 indica concentración inicial, α es la carga de CO₂ en la solución e $[i]$ representa la concentración de la especie i expresada en kmol/m³.

La presión parcial de vapor de cada especie molecular (p_i) es proporcional a su concentración en la solución, según se indica en la Ec. (7).

$$p_i = x_i \gamma_i H_i = x_i H_i \quad (7)$$

donde H denota la solubilidad de la especie (i) en la solución. La constante de Henry para CO₂ (HCO₂) se determina en función de la temperatura y la concentración inicial de MDEA (expresada en fracción másica, XMDEA) según se indica en las Ec. (8) y (9) desarrolladas por Al-Ghawas et al. (1989).

$$\ln(H_{CO_2}) = a_1 + a_2/T + a_3 / T^2 \quad (8)$$

$$a_k = c_{4k} + c_{5k} \dot{x}_{MDEA} + c_{6k} \dot{x}_{MDEA}^2 + c_{7k} \dot{x}_{MDEA}^3 \quad (9)$$

Los valores de los coeficientes empleados en la Ec. (9) se listan en la Tabla 2.

	c_5	c_6	c_7	c_8
a_1	2.02E+0	-2.34E+1	2.90E+2	-4.80E+2
a_2	3.14E+3	1.55E+4	-1.84E+5	3.01E+5
a_3	-8.14E+5	-2.48E+6	2.92E+7	-4.71E+7

Tabla 2 - Coeficientes para determinar la solubilidad de CO₂ en la solución de amina

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En general se emplean datos experimentales de presiones parciales de CO₂ para estimar los parámetros necesarios en modelos termodinámicos de ELV. Sin embargo la capacidad del modelo para predecir las presiones parciales no necesariamente implica que pueda predecir correctamente la distribución de las especies en solución, las cuales son fundamentales para el desarrollo de modelos rigurosos de columnas de absorción/

desorción utilizados generalmente en la industria para la evaluación/optimización del diseño y operación de procesos (Derks et al., 2010).

De esta manera la distribución de concentraciones y los valores de presiones parciales obtenidas a partir del modelo propuesto se comparan con datos experimentales medidos a diferentes condiciones de temperatura, composición del solvente y carga de CO₂ (α).

En las Figs. 1, 2 y 3 se presentan los valores de presión parcial, el pH y la distribución de concentraciones en fase líquida de una solución 0.6 M de PZ- 4 M de MDEA.

Se observa que la presión parcial (Fig. 1) y el pH de la solución (Fig. 2) concuerdan en forma más o menos aproximada con los datos experimentales reportados por Bishnoi y Rochelle (2002a, 2002b) y Derks et al. (2010).

En la Fig. 3 se observa que a medida que se incrementa la carga de CO₂ en el solvente disminuyen las concentraciones de piperazina (PZ) y de N-metildietanolamina (MDEA) libres y aumentan las concentraciones de los iones HCO₃⁻, H⁺PZCOO⁻ y MDEAH⁺ (que son los productos de reacción principales). La fracción de piperazina libre es despreciable para $\alpha > 0.35$ y $\alpha > 0.65$ a 313 K y 343 K, respectivamente.

La formación de dicarbamato de piperazina (PZ(COO⁻)₂) es ínfima (menor a 1.1%) a 343 K mientras que alcanza un valor máximo de 12.6% cuando $\alpha = 0.405$.

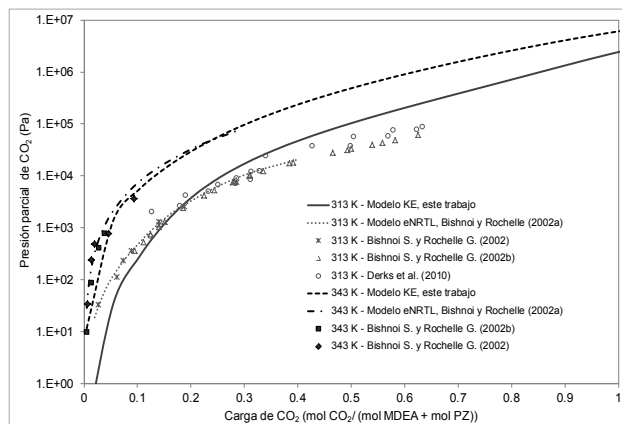


Figura 1 - Dependencia de la presión parcial de CO₂ con la composición del solvente y con la temperatura. Solución 0.6 M de PZ-4 M de MDEA

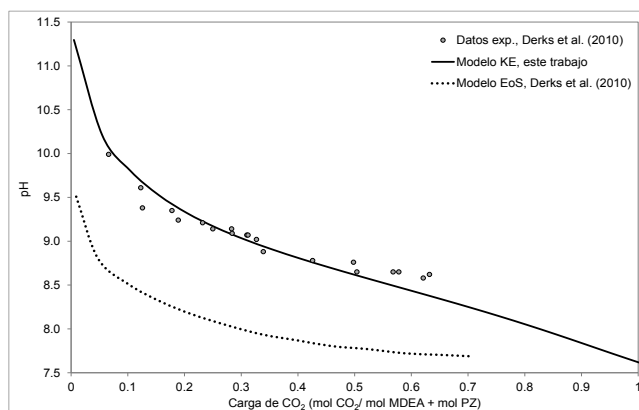


Figura 2 - pH de una solución 0.6 M de PZ-4 M de MDEA

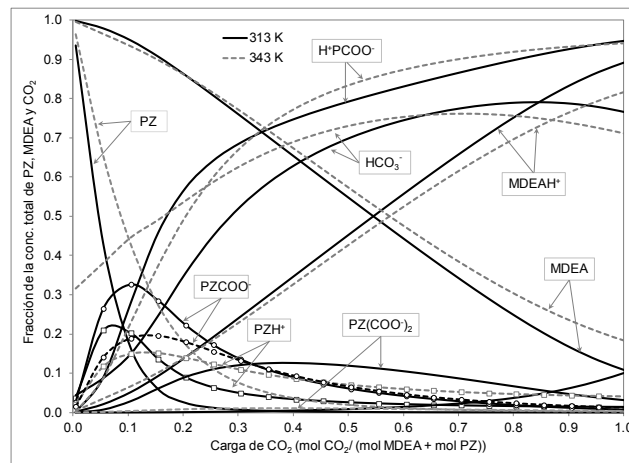


Figura 3 - Distribución de las especies en fase líquida. Solución 0.6 M de PZ-4 M de MDEA a 313 K y 343 K

En la Fig. 4 se presenta la distribución de concentraciones en fase líquida obtenidas a partir del modelo propuesto y se comparan con datos experimentales y resultados de un modelo de tipo EoS. Como se puede observar, en el rango reportado la distribución de concentraciones se ajusta bien a los datos experimentales y en forma más precisa que el modelo propuesto por Derks et al. (2010), aun cuando este último considera el cálculo de los coeficientes de actividad.

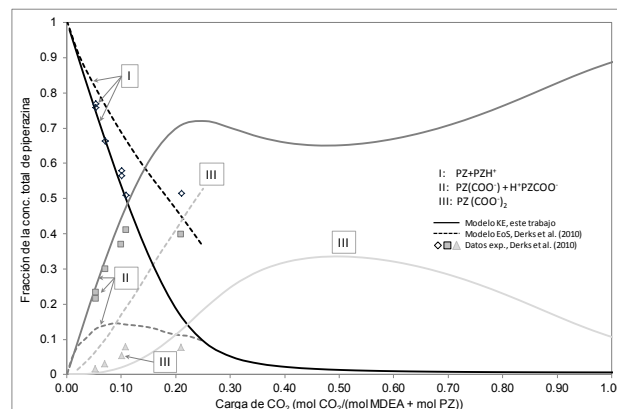


Figura 4 - Distribución de las especies en fase líquida. Solución 1 M de PZ y 4 M de MDEA a 298 K

En la Fig. 5 se observa que la distribución de concentraciones para una solución 0.5 M de PZ y 4 M de MDEA presenta un perfil similar al reportado por Bishnoi y Rochelle (2002b) en todo el rango de carga de CO₂ analizado. Si bien cualitativamente los resultados son similares, el modelo simplificado sobreestima sustancialmente la presencia de H⁺PZCOO⁻ mientras que subestima las cantidades de PZ(COO⁻)₂ y PZH⁺.

En las Figs. 6, 7 y 8 se observa que la presión parcial calculada a partir del modelo propuesto es similar a los valores experimentales para concentraciones 1.5 M de PZ - 0.5 M de MDEA y disminuye la precisión en soluciones 1.36 M de PZ - 2 M de MDEA y 0.7 M de PZ - 2.8 M de MDEA para diferentes temperaturas. En particular, para la última composición los valores son siempre sobre-estimados.

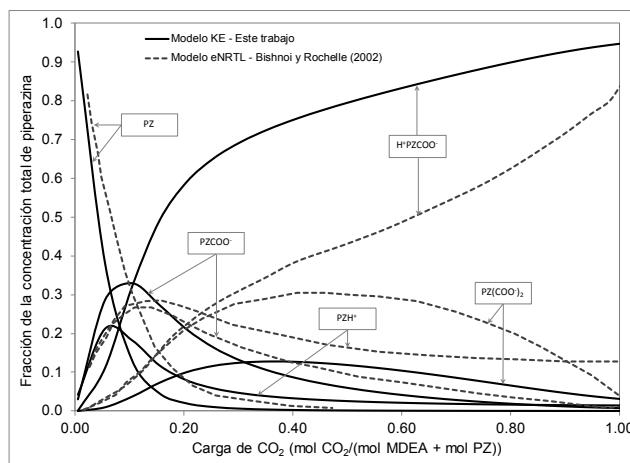


Figura 5 - Distribución de las especies en fase líquida.
 Solución 0.5 M de PZ y 4 M de MDEA a 298 K. Comparación con los resultados de un modelo eNRTL

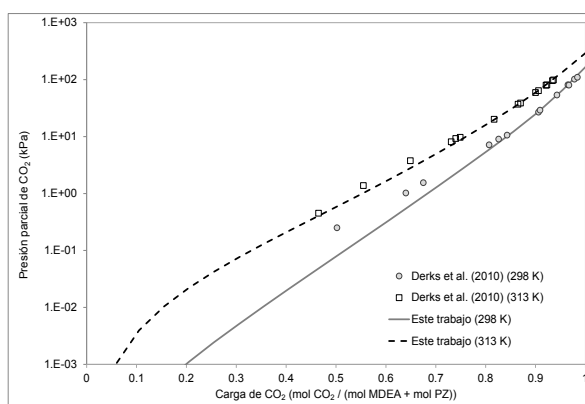


Figura 6 - Dependencia de la presión parcial de CO₂ con la composición del solvente y con la temperatura.
 Solución 1.5 M de PZ-0.5 M de MDEA

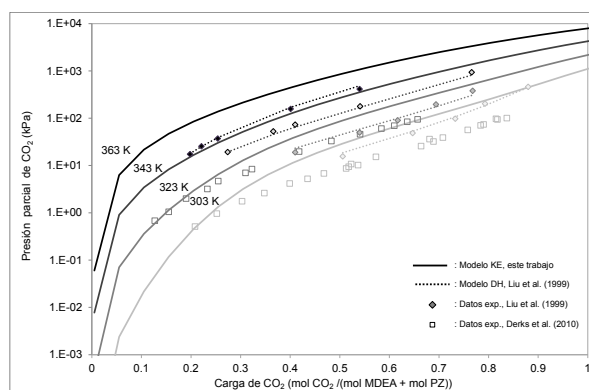


Figura 7 - Dependencia de la presión parcial de CO₂ con la composición del solvente y con la temperatura.
 Solución 0.7 M de PZ-2.8 M de MDEA

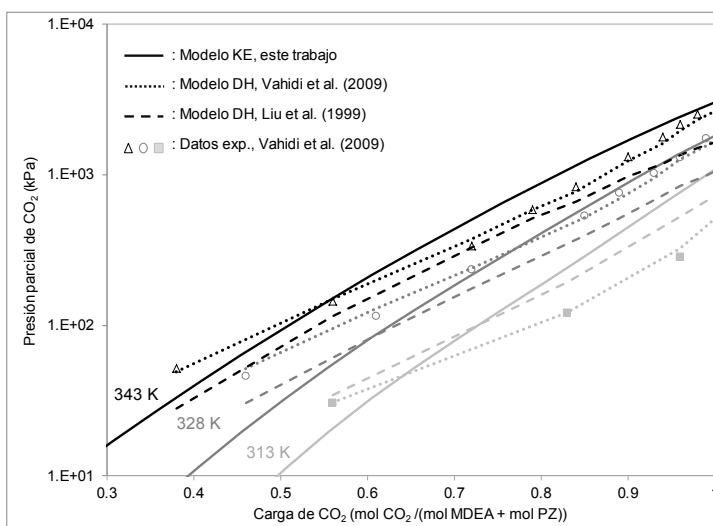


Figura 8 - Dependencia de la presión parcial de CO_2 con la composición del solvente y con la temperatura. Solución 1.36 M de PZ-2 M de MDEA

En las Figs. 1, 2, 7 y 8 se presentan además los datos obtenidos a partir de modelos desarrollados por otros autores. En líneas generales se observa una similitud aceptable entre los perfiles de presión parcial para diferentes composiciones y temperaturas. Como es de esperar el ajuste de los resultados de modelos desarrollados por otros autores a sus propios datos experimentales es más preciso dado que los parámetros del modelo se regresionan en base a los valores medidos.

CONCLUSIONES

Se presentó un modelo simplificado (KentEisenberg) para describir el equilibrio líquido vapor del sistema MDEA-PZ- H_2O - CO_2 en el cual se asumió como principales hipótesis de modelado despreciar la presencia de piperazina diprotonada (PZH_2^{2+}) y considerar el coeficiente de actividad (γ) de cada especie (i) en fase líquida igual a la unidad ($\gamma_i=1$). Bajo estas hipótesis se observó que los resultados obtenidos mediante el modelo propuesto ajustan los datos experimentales reportados por otros autores únicamente en rangos específicos de operación sin cubrir el rango de interés requerido para poder efectuar optimizaciones.

De esta manera, y considerando que el objetivo más general consiste en desarrollar un modelo riguroso de las columnas de absorción/desorción y determinar el diseño y condiciones óptimas de operación como la temperatura y composición del solvente (MDEA-PZ- H_2O) que minimicen las penalidades térmicas y, consecuentemente, los costos totales de operación, se concluye que no es posible despreciar el efecto de la piperazina diprotonada (PZH_2^{2+}) y asumir los coeficientes de actividad iguales a 1 ($\gamma_i=1$). Así, en función del objetivo final perseguido (optimización simultánea de todas las variables de diseño y operación del proceso de captura completo), es necesario continuar trabajando para mejorar las predicciones del modelo. Precisamente se prevé reconsiderar las hipótesis asumidas, esto es, incluir tanto el efecto de piperazina diprotonada como el cálculo de todos los coeficientes de actividad.

AGRADECIMIENTOS

Los autores del trabajo desean agradecer a CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas) y a la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Rosario por el apoyo financiero recibido.

REFERENCIAS

- Liu, Zhang and Xu, "A study on equilibrium solubility for carbon dioxide in methyl-diethanolamine - piperazine - water solution", *Ind. Eng. Chem. Res.*; 38, 4032–4036, (1999).
- Derks, Hogendoorn and Versteeg, "Experimental and theoretical study of the solubility of carbon dioxide in aqueous blends of piperazine and N-methyl-diethanolamine", *J. Chem. Thermodyn.*; 42, 151–163, (2010).
- Bishnoi and Rochelle, "Thermodynamics of piperazine/ methyl-diethanolamine/ water/ carbon dioxide", *Ind. Eng. Chem. Res.*; 41, 604–612, (2002b).
- Bishnoi and Rochelle, "Absorption of carbon dioxide in aqueous piperazine / methyl-diethanolamine", *AIChE J.*; 48, 2788–2799, (2002a).
- Idem, Edali and Aboudheir, "Kinetics, modeling, and simulation of the experimental kinetics data of carbon dioxide absorption into mixed aqueous solutions of MDEA and PZ using laminar jet apparatus with a numerically solved absorption-rate/kinetic model", *Energy Procedia*; 1343–1350, (2009).
- Vahidi, Matin, Goharrokhi, Jenab, Abdi and Najibi, "Correlation of CO₂ solubility in N-methyl-diethanolamine + piperazine aqueous solutions using extended Debye-Hückel model", *J. Chem. Thermodyn.*; 41, 1272–1278, (2009).
- Ermatchkov and Maurer, "Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of N-methyl-diethanolamine and piperazine: Prediction and correlation", *Fluid Phase Equilibria*; 302, 338–346, (2011).
- Najibi and Maleki, "Equilibrium solubility of carbon dioxide in N-methyl-diethanolamine + piperazine aqueous solution: Experimental measurement and prediction", *Fluid Phase Equilibria*; 354, 298–303, (2013).
- Pinto, Monteiro, Bersås, Haug-Warberg and Svendsen, "eNRTL Parameter fitting procedure for blended amine systems: MDEA-PZ Case study", *Energy Procedia*; 37, 1613–1620, (2013).
- Kent and Eisenberg, "Better data for amine treating", *Hydrocarb. Process*; 55, 87–90, (1976).
- Bishnoi and Rochelle, "Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine: Reaction kinetics, mass transfer and solubility", *Chem. Eng. Sci.*; 55, 5531–5543, (2000).
- Edali, Idem and Aboudheir, "1D and 2D absorption-rate/kinetic modeling and simulation of carbon dioxide absorption into mixed aqueous solutions of MDEA and PZ in a laminar jet apparatus", *Int. J. Greenh. Gas Control*; 4, 143–151, (2010).
- Mores, Rodríguez, Scenna and Mussati, "CO₂ capture in power plants: Minimization of the investment and operating cost of the post-combustion process using MEA aqueous solution", *Int. J. Greenh. Gas Control*; 10, 148–163, (2012).