



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 está 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.

INDICE GENERAL

	PAG.
LISTA DE TABLAS.....	1
LISTA DE FIGURAS.....	2
ABSTRACT.....	3
RESÚMEN.....	4
INTRODUCCIÓN.....	6
ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE ELV.....	18
PARTE EXPERIMENTAL.....	26
RESULTADOS.....	43
VARIABLES DERIVADAS DE DATOS DE SOLUBILIDAD.....	70
CONCLUSIONES.....	84
REFERENCIAS.....	86
APENDICE 1.....	89
APENDICE 2.....	93

LISTA DE TABLAS

TABLA	PAG.
1 CUADRO DE DISTRIBUCIÓN DE GAS NATURAL.....	11
2 CALIBRACIÓN DEL TRANSDUCTOR CILINDRO I.....	28
3 CALIBRACIÓN DEL TRANSDUCTOR CELDA DE EQUILIBRIO.....	31
4 CALIBRACIÓN DEL SISTEMA ELG.....	33
5 INDICE DE REFRACCIÓN Y DENSIDAD DE LOS SOLVENTES.....	34
6 COMBINACIONES SOLUTO-SOLVENTE ESTUDIADAS.....	43
7 CONSTANTES DE LOS COMPONENTES PUROS.....	51
8 CONSTANTES DE HENRY.....	71
9 CALORES DE SOLUCIÓN.....	75
10 PARAMETRO KIJ PARA LA ECUACIÓN SRK.....	78

LISTA DE FIGURAS

2

FIGURA

PAG.

1	APARATO PARA LA MEDICION DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-GAS..	38
2	CELDA DE VIDRIO PARA DEGASADO.....	39
3	CELDA DE EQUILIBRIO.....	40
4	SISTEMA DE DEGASADO.....	41
5	SECUENCIA DE OPERACION DEL APARATO.....	42
6	DIAGRAMA DE FLUJO PARA EL CALCULO DEL ELG.....	90
7	CO2 EN CARBONATO DE PROPILENO A 40 Y 100 C.....	59
8	CO2 EN N-METILPIRROLIDONA A 25, 50 Y 100 C.....	60
9	H2S EN N-METILPIRROLIDONA A 25, 50 Y 100 C.....	61
10	CO2 EN SOLVENTES FISICOS A 25 C.....	62
11	H2S EN SOLVENTES FISICOS A 25 C.....	63
12	H2S Y CO2 EN NMP-MEA (15% PESO MEA) A 25 Y 100 C.....	64
13	H2S Y CO2 EN NMP-DEA (30% PESO DEA) A 25 Y 100 C.....	65
14	CO2 EN NMP-MEA Y EN H2O-MEA (15% P.MEA) A 50 Y 100 C..	66
15	H2S EN SOLVENTES FISICOS + QUIMICOS A 25 Y 100 C.....	67
16	H2S EN AMINAS A 50 C.....	68
17	H2S EN AMINAS A 100 C.....	69
18	CONSTANTES DE HENRY.....	80
19	ENTALPIA DE SOLUCION DE CO2 Y H2S.....	81
20	PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD.....	82
21	CO2 + H2S EN N-METILPIRROLIDONA A 25 C.....	83

ABSTRACT

THE PRESENT INTEREST IN ENERGY CONSERVATION AND POLLUTION CONTROLS HAS LED TO THE SEARCH FOR MORE EFFICIENT AND ECONOMICAL METHODS OF REMOVING ACID GASES FROM INDUSTRIAL AND NATURAL GASES. CHEMICAL SOLVENTS ARE USED EXTENSIVELY IN INDUSTRY FOR THE REMOVAL OF ACID GASES FROM GAS MIXTURES. HOWEVER, THE USE OF PHYSICAL SOLVENTS MAY OFFER SOME ADVANTAGES OVER THE USE OF CHEMICAL SOLVENTS TO REMOVE CO₂, H₂S AND OTHERS SULFUR COMPOUNDS. IT IS ALSO POSSIBLE TO COMBINE THE ADVANTAGES OF USING BOTH TYPES OF SOLVENTS TO REMOVE ACID GASES WITH GREAT EFFICIENCY.

IN THIS WORK SOLUBILITY DATA HAVE BEEN DETERMINED FOR CO₂ AND H₂S IN PURE PHYSICAL SOLVENTS AND MIXTURES OF A PHYSICAL SOLVENT WITH A CHEMICAL SOLVENT AS A PART OF A STUDY TO EVALUATED MIXTURES OF SOLVENTS WHICH COULD BE USED AS SUBSTITUTES FOR THE ONES TRADITIONALLY USED IN INDUSTRY. THE PHYSICAL SOLVENTS CONSIDERED HERE ARE N-METHYLPYRROLIDONE, TETRAMETHYLENE SULFONE OR SULFOLANE AND PROPYLENE CARBONATE WHEREAS THE CHEMICAL SOLVENTS ARE MONOETHANOLAMINE AND DIETHANOLAMINE. THE MIXTURES STUDIED WERE N-METHYLPYRROLIDONE WITH MONOETHANOLAMINE (15% WEIGHT MEA) AND WITH DIETHANOLAMINE (15% AND 30% WEIGHT DEA). THE DATA WERE OBTAINED AT 25, 50 AND 100 C IN A RANGE OF PRESSURE OF 0.2 TO 22.0 ATM.

THE RESULTS OBTAINED SHOW THAT THE MIXTURE OF A PHYSICAL SOLVENT (N-METHYLPYRROLIDONE) WITH A CHEMICAL SOLVENT (DIETHANOLAMINE) MAY BE A GOOD ALTERNATIVE TO SWEETENING GAS PROCESSES.

THE SOLUBILITY DATA FOR CO₂ AND H₂S IN THE PURE PHYSICAL SOLVENTS WERE CORRELATED WITH THE SOAVE-REDLICH-KWONG EQUATION OF STATE TO CALCULATE THE BINARY INTERACTION PARAMETER K_{1J}.

VALUES OF THE ENTHALPY OF SOLUTION ΔH_s FOR CO₂ AND H₂S IN THE SYSTEMS MENTIONED ABOVE WERE DERIVED FROM THE EXPERIMENTAL SOLUBILITY DATA.

LA ELIMINACIÓN DE GASES ÁCIDOS (CO_2 Y H_2S) DEL GAS NATURAL O DE GAS DE SÍNTESIS, GENERALMENTE SE LLEVA A CABO POR LA ABSORCIÓN DE DICHS GASES CON SOLVENTES FÍSICOS O QUÍMICOS. AUNQUE LOS SOLVENTES BASADOS EN LA ABSORCIÓN QUÍMICA (REACCIONAN CON EL GAS) HAN SIDO MUY UTILIZADOS EN LA ELIMINACIÓN DE GASES ÁCIDOS, EL USO DE SOLVENTES FÍSICOS (NO REACCIONAN CON EL GAS) OFRECE EN LA ACTUALIDAD UN GRAN NÚMERO DE VENTAJAS.

EL DISEÑO, OPERACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS DE ABSORCIÓN DE GASES REQUIERE DE DATOS CONFIABLES DEL EQUILIBRIO DE FASES, POR LO QUE EN ESTE TRABAJO SE PRESENTAN DATOS EXPERIMENTALES DE LA SOLUBILIDAD DEL CO_2 Y H_2S EN SOLVENTES FÍSICOS PUROS: N-METILPIRROLIDONA (NMP), CARBONATO DE PROPILENO (CP) Y SULFOLANO (THSO_2) ASÍ COMO EN MEZCLAS DE NMP CON MONOETANOLAMINA (MEA) AL 15% EN PESO Y CON DIETANOLAMINA (DEA) AL 15 Y 30% EN PESO. LOS DATOS DE SOLUBILIDAD FUERON OBTENIDOS A 25, 50 Y 100 C EN EL INTERVALO DE PRESIÓN DE 0.20 A 22 ATM, Y SE REPORTAN COMO LA PRESIÓN PARCIAL DEL GAS (P) EN FUNCIÓN DE SU FRACCIÓN MOL EN LA FASE LÍQUIDA (X) PARA UNA TEMPERATURA DADA (T).

DE LOS DATOS P,T,X SE DERIVARON DATOS DE LA ENTALPÍA DE SOLUCIÓN PARA TODOS LOS SISTEMAS ESTUDIADOS ASÍ COMO LA CONSTANTE DE LA LEY DE HENRY PARA LOS SOLVENTES PUROS. LA ENTALPÍA DE SOLUCIÓN SE REPORTA COMO FUNCIÓN DE LA FRACCIÓN MOL DEL GAS EN EL LÍQUIDO MIENTRAS QUE LA CONSTANTE DE LA LEY DE HENRY COMO FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.

COMO COMIENZO EN EL DESARROLLO DE UN MODELO TERMODINÁMICO QUE PERMITA PREDECIR EL EQUILIBRIO GAS-LÍQUIDO DE MEZCLAS DE GASES ÁCIDOS E HIDROCARBUROS LIGEROS EN UN SOLVENTE DADO, LOS DATOS DE LA SOLUBILIDAD DEL CO₂ Y H₂S EN NMP, CP Y TMSO₂ FUERÓN CORRELACIONADOS CON LA ECUACIÓN DE SOAVE-REDLICH-KWONG (SRK)

LOS SISTEMAS ESTUDIADOS SON DE INTERÉS INDUSTRIAL YA QUE LA MEZCLA DE UN SOLVENTE FÍSICO CON UN QUÍMICO (NMP-DEA) OFRECE VENTAJAS SOBRE LOS SOLVENTES TRADICIONALMENTE USADOS EN LA ELIMINACIÓN DE GASES ÁCIDOS COMO LO SON LAS SOLUCIONES ACUOSAS DE ALCANOLAMINAS, POR LO QUE DICHA MEZCLA PODRÍA CONSIDERARSE COMO UNA ALTERNATIVA PARA PROCESOS DE ABSORCIÓN DE DICHOS GASES.

INTRODUCCION

LAS DIFERENTES FASES NECESARIAS PARA LA REALIZACIÓN DE UN PROYECTO INDUSTRIAL SE AGRUPAN DENTRO DE LA INGENIERÍA DE PROYECTOS. ESTAS FASES SE PUEDEN DIVIDIR EN LOS SIGUIENTES GRUPOS:

- 1.- INGENIERÍA DE PROCESO
- 2.- INGENIERÍA DE DETALLE
- 3.- INGENIERÍA DE COSTOS
- 4.- ADMINISTRACIÓN DEL PROYECTO
- 5.- CONSTRUCCIÓN Y ARRANQUE DE LA PLANTA
- 6.- OPERACIÓN DE LA PLANTA

LAS ETAPAS DE LA ING. DE PROCESO SE PUEDEN DIVIDIR EN DOS GRANDES AREAS: INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO Y LA CONOCIDA GENERICAMENTE COMO DISEÑO DE PROCESOS. DE ESTAS DOS CLASIFICACIONES LA PRIMERA SE DEDICA A LA BUSQUEDA DE LA FORMA DE LA RELACIÓN FUNCIONAL, RECURRIENDOSE PARA ÉSTO AL EMPLEO DE MODELOS FÍSICOS, ESTABLECIMIENTO DE MODELOS MATEMATICOS, ETC., ESTUDIANDO TAMBIEN LAS TÉCNICAS FÍSICAS O MATEMATICAS PARA RESOLVER ESTOS MODELOS. LA SEGUNDA CLASIFICACIÓN SE DEDICA AL EMPLEO Y APLICACIÓN DE LAS RELACIONES FUNCIONALES Y TÉCNICAS PARA SU RESOLUCIÓN ORIENTADAS A PROBLEMAS ESPECÍFICOS EN AREAS DE EVALUACIÓN, DISEÑO, SIMULACIÓN U OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS.

UNA FASE DE LA INGENIERÍA DE PROCESO EN LA QUE LAS DOS RAMAS ANTES MENCIONADAS SE ENCUENTRAN AMPLIAMENTE RELACIONADAS ES EL DESARROLLO DE LA TECNOLOGIA DE NUEVOS PROCESOS, EN LA QUE SE REQUIERE DE ACTIVIDADES TENDIENTES TANTO AL ESTABLECIMIENTO DE LAS RELACIONES FUNCIONALES DE LAS VARIABLES INVOLUCRADAS COMO A LA APLICACIÓN DE LAS MISMAS CON PROPÓSITOS FUNDAMENTALES DE EVALUACIÓN DEL PROCESO DESARROLLADO.

LOS REQUERIMIENTOS DE DESARROLLO, EN LO QUE A HERRAMIENTAS DE CÁLCULO SE REFIERE, DEPENDE DE LA NATURALEZA DEL PROCESO CONSIDERADO. ASÍ, CUANDO SE INVESTIGA UN NUEVO PROCESO EN EL QUE INTERVIENEN COMPUESTOS QUE NO HAN SIDO CONSIDERADOS CON ANTERIORIDAD, SE TENDRÁ UN REQUERIMIENTO DE MÉTODOS DE PREDICCIÓN DE PROPIEDADES TERMOFÍSICAS ADECUADOS PARA ESTOS COMPUESTOS, POR LO QUE FRECUENTEMENTE ES NECESARIO RECURRIR A TÉCNICAS Y MODELOS ESPECÍFICOS PARA DICHS COMPUESTOS CUYOS PARAMETROS TIENEN QUE SER AJUSTADOS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES. TAL ES EL CASO DEL PRESENTE TRABAJO, EN DONDE SE ESTUDIA LA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE VARIOS SOLVENTES POR EL BIÓXIDO DE CARBONO (CO_2) Y EL ÁCIDO SULFÚDRICO (H_2S) CON EL FIN DE PROPONER UNA ALTERNATIVA PARA LOS PROCESOS DE ABSORCIÓN DE GASES ÁCIDOS UTILIZADOS ACTUALMENTE. EL ALCANCE DEL ESTUDIO SE LIMITA A CUBRIR LA PRIMERA ETAPA EN EL DESARROLLO DE LA TECNOLOGIA DE NUEVOS PROCESOS, LA CUAL ES LA EVALUACIÓN DE PROPIEDADES TERMOFÍSICAS DE LOS COMPUESTOS INVOLUCRADOS NO INCLUYENDOSE LA PREDICCIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE EQUIPOS E INTEGRACIÓN DEL PROCESO, ASÍ COMO LA EVALUACIÓN DE COSTOS DE INVERSIÓN Y OPERACIÓN.

LAS ACTIVIDADES REALIZADAS EN ESTE TRABAJO CAEN DENTRO DE LA ETAPA DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO DE LA ING. DE PROCESOS Y POR LO TANTO EN LA ETAPA INICIAL DE LA ING. DE PROYECTOS.

LA SEPARACIÓN DE LOS DIFERENTES COMPONENTES DE UNA MEZCLA ES UN PROCESO HABITUAL EN LA INDUSTRIA QUÍMICA Y PETROQUÍMICA, OCURRE CUANDO DOS FASES SE PONEN EN CONTACTO Y TIENDEN A INTERCAMBIAR SUS COMPONENTES HASTA QUE LA COMPOSICIÓN DE CADA FASE ALCANZE UN VALOR CONSTANTE, ES DECIR, CUANDO LAS FASES ESTEN EN EQUILIBRIO. LAS COMPOSICIONES DE EQUILIBRIO DE LAS DOS FASES SON FRECUENTEMENTE MUY DIFERENTES UNA DE LA OTRA Y ES PRECISAMENTE ESTA DIFERENCIA LA QUE PERMITE SEPARAR MEZCLAS MEDIANTE LAS DIFERENTES OPERACIONES UNITARIAS QUE EXISTEN (EJ. DESTILACIÓN, ABSORCIÓN, EXTRACCIÓN, ETC), EL ENTENDIMIENTO DE CADA UNA DE ELLAS ESTA BASADO, EN PARTE, EN EL CONOCIMIENTO DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES.

EN OCASIONES SE REALIZA UNA SEPARACIÓN PARA OBTENER UN PRODUCTO DE ALTO VALOR COMERCIAL Y EN OTRAS PARA ELIMINAR CONTAMINANTES DE UNA CORRIENTE PRINCIPAL. EN ESTE SEGUNDO CASO SE PUEDE MENCIONAR LA ELIMINACIÓN DE GASES ÁCIDOS (CO_2 Y H_2S) DEL GAS NATURAL O DE GASES DE SÍNTESIS. LA ELIMINACIÓN DE GASES ÁCIDOS ES UNA ÁREA IMPORTANTE EN LA TECNOLOGÍA DE PROCESOS DE LA INDUSTRIA PETROQUÍMICA, POR EJEMPLO, EL ÁCIDO SULFÚDRICO (H_2S) SE ELIMINA DEL GAS NATURAL DEBIDO A QUE ES ALTAMENTE VENENOSO Y PUEDE INCREMENTAR LA CONTAMINACIÓN ATMOSFERICA SI NO SE TIENEN CONTROLES ADECUADOS DURANTE EL PROCESO DE COMBUSTIÓN, ASÍ COMO PARA EVITAR PROBLEMAS DE CORROSIÓN EN LAS TUBERIAS DE TRANSPORTE. COMO OTRO EJEMPLO EL BIÓXIDO DE CARBONO (CO_2) SE RECUPERA DE GASES DE SÍNTESIS PARA SER UTILIZADO COMO MATERIA PRIMA EN LA

FABRICACIÓN DE UREA, HIELO SECO, REFRESCOS, ETC. EN ALGUNOS CASOS ES NECESARIO ELIMINAR SELECTIVAMENTE EL H₂S DE UNA CORRIENTE GASEOSA QUE CONTIENE COMO IMPUREZAS AL H₂S Y CO₂, ESTO SE HACE TANTO PARA PURIFICAR DICHA CORRIENTE COMO PARA DISMINUIR LA CANTIDAD DE H₂S SIN CAMBIAR LA CANTIDAD DEL CO₂ PRESENTE, EL CUAL, POSTERIORMENTE PUEDE EMPLEARSE COMO MATERIA PRIMA EN OTRO PROCESO. UN EJEMPLO EN EL CUAL LA ELIMINACIÓN SELECTIVA DE H₂S ES DESEABLE ES CUANDO ÉSTE VA A SER ALIMENTADO A UNA UNIDAD DEL TIPO CLAUS PARA LA PRODUCCIÓN DE AZUFRE ELEMENTAL.

LOS PRINCIPALES COMPONENTES DEL GAS NATURAL APARTE DE LOS GASES ÁCIDOS (CO₂ Y H₂S PRINCIPALMENTE) SON METANO, ETANO, PROPANO E HIDROCARBUROS MÁS PESADOS. EL CONSTITUYENTE PREDOMINANTE ES METANO, ENCONTRÁNDOSE EN UN INTERVALO DE 60 A 95% EN VOLUMEN. LOS GASES ÁCIDOS DEBEN ELIMINARSE DEL GAS NATURAL PARA EVITAR PROBLEMAS DE CORROSIÓN Y BAJO VALOR CALORÍFICO DEL GAS. EL PROCESO PARA LA ELIMINACIÓN DE LOS GASES ÁCIDOS SE CONOCE, GENERALMENTE, CON EL NOMBRE DE ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL. EL CONTENIDO MÁXIMO DE CO₂ Y H₂S PERMITIDO EN EL GAS DULCE ES 3% MOL Y 5.7 MG/M³ (ROSUM, 1986) RESPECTIVAMENTE. EL GAS DULCE SE SEPARA EN DOS CORRIENTES, UNA FORMADA POR ETANO E HIDROCARBUROS MÁS PESADOS Y LA OTRA POR METANO. DE LOS DERIVADOS DEL METANO, DESTACAN POR SU IMPORTANCIA ECONOMICA EL AMONIACO Y EL METANOL DE LOS CUALES SE OBTIENEN MUCHOS OTROS PRODUCTOS.

UN BALANCE DE GAS NATURAL (MONTANO, 1983) MUESTRA QUE CASI TODO EL GAS QUE SE PRODUCE EN MÉXICO ESTA ASOCIADO A LA PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO CRUDO; EN 1980 LA RELACIÓN FUÉ DE 824 M³ DE GAS POR M³ DE CRUDO. EL GAS NATURAL QUE NO SE APROVECHA SE QUEMA EN LA ATMÓSFERA POR FALTA DE GASEODUCTOS Y/O PLANTAS DE

TRATAMIENTO DE GAS.

COMO PUEDE OBSERVARSE EN EL CUADRO DE DISTRIBUCIÓN DE GAS NATURAL QUE SE ANEXA (TABLA 1), PEMEX CONSUME CADA AÑO UNA PROPORCIÓN CRECIENTE DE GAS NATURAL, PERO LA MAYORÍA DE ESTE CONSUMO SE HACE COMO ENERGÉTICO O BIEN EN LA RECUPERACIÓN PRIMARIA DE LOS YACIMIENTOS DE CRUDO. PARA USO COMO MATERIA PRIMA EN LA PETROQUÍMICA BÁSICA EN 1982 SE USO EL 6.5% DEL GAS NATURAL JUNTO CON PARTE DEL ETANO E HIDROCARBUROS MÁS PESADOS QUE SE EXTRAEN DEL GAS NATURAL.

LOS DOS SUBPRODUCTOS DEL GAS NATURAL QUE SE MUESTRAN EN EL CUADRO, CO₂ Y AZUFRE, PRESENTAN LA SITUACIÓN SIGUIENTE: EL CO₂ DEBIDO A SU BAJO PRECIO, A LA RELATIVA DIFICULTAD DE TRANSPORTARLO Y A SU PRODUCCIÓN MÁS O MENOS SENCILLA, TIENE UN MERCADO MUY LIMITADO, POR LO MENOS EN RELACIÓN A LOS GRANDES VOLUMENES QUE SE OBTIENEN COMO SUBPRODUCTO EN LA PRODUCCIÓN DE AMONIACO. LA SITUACIÓN DEL AZUFRE, EN CAMBIO, ES MUY DIFERENTE. SU PRODUCCIÓN PETROQUÍMICA SE INCREMENTÓ ENTRE 1975 A 1982 A UN RITMO MAYOR QUE LA DEMANDA NACIONAL, SE USA PRINCIPALMENTE EN (MONTANO,1983) LA FABRICACIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO EN UN PORCENTAJE DE 42.8%, PARA DISULFURO DE CARBONO 1.2%, EN HULE 1.9 %, EN AGRICULTURA Y OTROS PRODUCTOS QUÍMICOS 2.8%, PULPA Y PAPEL 1.4% Y PARA EXPORTACIÓN 49.0%. SUS METODOS DE FABRICACIÓN SON POR EL PROCESO FRASH DE LOS DEPOSITOS UBICADOS EN EL ITSMO DE TEHUANTEPEC Y POR RECUPERACIÓN DEL ÁCIDO SULFHÍDRICO DE LOS GASES AMARGOS EN EL PROCESO DE ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL.

T A B L A 1
DISTRIBUCION DEL GAS NATURAL EN MEXICO

	<u>Millones de m³ al año</u>				<u>Porcientos</u>			
	<u>1970</u>	<u>1975</u>	<u>1980</u>	<u>1982</u>	<u>1970</u>	<u>1975</u>	<u>1980</u>	<u>1982</u>
<u>Producción total de gas natural</u>	18 831	22 270	36 772	43 863	100.0	100.0	100.0	100.0
Ventas interiores	8 813	9 643	14 304	14 152	46.8	43.3	38.9	32.3
Exportación	640	-	3 052	2 821	3.4	-	8.3	6.4
Encogimiento por extracción de licuables y gases ácidos	1 092	1 782	3 420	4 990	5.8	8.0	9.3	11.4
Limpieza de ductos, llenado de líneas, inyección a yacimientos	113	378	368	4 978	0.6	1.7	1.0	11.3
Enviado a la atmósfera	4 708	5 345	4 413	6 591	25.0	24.0	12.0	15.0
<u>Consumo en Pemex (en refinación y petroquímica)</u>	<u>3 465</u>	<u>5 122</u>	<u>11 215</u>	<u>10 329</u>	<u>18.4</u>	<u>23.0</u>	<u>30.5</u>	<u>23.6</u>
Para la producción de amoníaco materia prima solamente (810 m ³ /ton.)	368	649	1 525	2 716				
Para la producción de metanol materia prima solamente (590 m/ton.)	11	19	102	113				
Subtotal gas natural (mat. prima)	379	668	1 627	2 829	2.0	3.0	4.4	6.5
Subtotal como energético	3 086	4 454	9 588	7 500	16.4	20.0	26.1	17.1
	<u>Miles de ton/año</u>							
<u>Producción total de CO₂ (Subproducto del amoníaco)</u>	<u>631</u>	<u>1 092</u>	<u>2 407</u>	<u>3 552</u>	<u>100.0</u>	<u>100.0</u>	<u>100.0</u>	<u>100.0</u>
Subtotal vendido	130	322	412	694	20.6	29.5	17.1	19.5
Para fabricar urea	66	139	361					
Para otros usos	64	183	51					
Capacidad de prod. de azufre (recuperación)	93	202	495	908				
Producción vendida	60	90	408	365	4.3	4.3	19.4	n.d
Producción nac. de azufre	1 381	2 074	2 102	n.d	100.0	100.0	100.0	n.d

PARA LA ELIMINACIÓN DE GASES ÁCIDOS EXISTEN UNA VARIEDAD DE PROCESOS DISCUTIDOS EN LA LITERATURA (MADDOX,1977) Y QUE ACTUALMENTE SE UTILIZAN INDUSTRIALMENTE. ALGUNOS DE ELLOS SE BASAN EN LA ADSORCIÓN (VOLKER,1984), EMPLEO DE MEMBRANAS (RUSELL,1984), REACCIONES CATALÍTICAS (VOLKER,1984) Y EN LA ABSORCIÓN (VOLKER,1984). LOS PROCESOS BASADOS EN LA ABSORCIÓN SON LOS MÁS COMUNES. LAS PRINCIPALES TÉCNICAS DE ABSORCIÓN SON LAS SIGUIENTES:

- 1.- ABSORCIÓN QUÍMICA
- 2.- ABSORCIÓN FÍSICA
- 3.- COMBINACIÓN DE AMBAS TÉCNICAS

EN LA ABSORCIÓN QUÍMICA, LA CAPACIDAD DEL SOLVENTE PARA ELIMINAR LOS GASES ÁCIDOS SE DETERMINA POR LA REACCIÓN DEL GAS ÁCIDO CON EL SOLVENTE, SATURÁNDOSE ÉSTE A BAJAS PRESIONES, POR LO QUE, EL FLUJO DEL SOLVENTE EN LA COLUMNA DE ABSORCIÓN ES APROXIMADAMENTE PROPORCIONAL A LA PRESIÓN TOTAL DEL GAS ALIMENTADO. POR OTRA PARTE, LA SOLUBILIDAD DE LOS CONSTITUYENTES PRINCIPALES (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8) DE LA CORRIENTE GASEOSA ES MUY PEQUEÑA, SIN EMBARGO, LA CONDENSACIÓN DE HIDROCARBUROS PESADOS (EJ. BUTANOS) DEBE EVITARSE PARA DISMINUIR LOS PROBLEMAS DE FORMACIÓN DE ESPUMA EN LA COLUMNA DE ABSORCIÓN.

UNO DE LOS PROCESOS MÁS IMPORTANTE, BASADO EN LA ABSORCIÓN QUÍMICA, PARA EL ENDULZAMIENTO DEL GAS NATURAL ES EL QUE UTILIZA SOLUCIONES ACUOSAS DE ALCANOLAMINAS. ESTE PROCESO ES USADO PARA ELIMINAR AL H_2S Y AL CO_2 A MUY BAJOS NIVELES. LAS ALCANOLAMINAS UTILIZADAS SON, ESENCIALMENTE, LA MONOETANOLAMINA (MEA)

(GPA,1978) Y LA DIETANOLAMINA (DEA) (WENDT,1967). LAS CUALES SE CONSIDERAN COMO NO SELECTIVAS PARA EL H₂S Y CO₂ YA QUE ABSORBEN A AMBOS CASI EN LA MISMA CANTIDAD.LA DIISOPROPANOLAMINA (DIPA) (MADDOX,1977) Y SOBRE TODO LA METILDIETANOLAMINA (MDEA) (MADDOX,1977) EXPERIMENTAN EN LA ACTUALIDAD UNA REANUDACIÓN DEL INTERÉS QUE PRESENTAN EN LA DESACIDIFICACIÓN SELECTIVA. LAS CONCENTRACIONES DE MEA Y DEA QUE NORMALMENTE SE USAN EN PLANTAS INDUSTRIALES SON DE 15 Y 30 % EN PESO RESPECTIVAMENTE. TÍPICAMENTE LOS PROCESOS CON SOLUCIONES ACUOSAS DE ALCANOLAMINAS SE HAN EMPLEADO EN EL ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL CONTENIENDO UNA PRESIÓN PARCIAL BAJA Y UN PORCIENTO EN VOLUMEN ELEVADO DE GASES ÁCIDOS.

EL PRINCIPIO BÁSICO DE TODOS LOS SOLVENTES EMPLEADOS EN LA ABSORCIÓN FÍSICA ES LA LEY DE HENRY (PRAUZNITZ,1969)LA CUAL INDICA QUE LA CANTIDAD DE GAS DISUELTO EN UN LÍQUIDO ES PROPORCIONAL A SU PRESIÓN PARCIAL E INVERSAMENTE PROPORCIONAL A UN COEFICIENTE ADICIONAL (CONSTANTE DE HENRY) EL CUAL, TEÓRICAMENTE, DEPENDE ÚNICAMENTE DE LA TEMPERATURA Y GENERALMENTE DISMINUYE CON UNA DISMINUCIÓN DE ESTA. EN REALIDAD LA DEPENDENCIA CON LA PRESIÓN, EN ALGUNOS CASOS, NO DEBE DESPRECIARSE. ALGUNAS CARACTERÍSTICAS QUE DEBE TENER UN SOLVENTE PARA SER USADO EN LA PURIFICACIÓN DE GASES MEDIANTE ABSORCIÓN FÍSICA SON LAS SIGUIENTES (VOLKER,1984):

- 1.- ALTO PUNTO DE EBULLICIÓN
- 2.- BAJO PUNTO DE FUSIÓN

3.- BAJA VISCOSIDAD

4.- SELECTIVIDAD ENTRE LOS COMPONENTES A SER ELIMINADOS

5.- NO CORROSIVO

6.- NO FORME ESPUMA

7.- DISPONIBILIDAD

LA ABSORCIÓN FÍSICA SE CARACTERIZA PORQUE LOS GASES ÁCIDOS NO REACCIONAN CON EL SOLVENTE Y EL INTERVALO DE FLUJO ES, APROXIMADAMENTE, INVERSAMENTE PROPORCIONAL A LA PRESIÓN CON LA QUE SE ALIMENTA LA CORRIENTE GASEOSA A LA COLUMNA DE ABSORCIÓN. ESTE TIPO DE ABSORCIÓN RARAMENTE SE USA EN EL ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL CONTENIENDO HIDROCARBUROS PESADOS YA QUE ESTOS SON MUY SOLUBLES. POR EJEMPLO, LA SOLUBILIDAD DE N-BUTANO EN LA MAYORÍA DE LOS SOLVENTES FÍSICOS ES SIMILAR A LA DEL H₂S, POR LO QUE, UNA ELIMINACIÓN SELECTIVA DE H₂S DE UN GAS NATURAL QUE CONTIENE HIDROCARBUROS PESADOS NO ES POSIBLE.

COMO EJEMPLO DE LA APLICACIÓN DE LOS SOLVENTES FÍSICOS EN LA INDUSTRIA DEL GAS NATURAL, EXISTEN MUCHOS PROCESOS COMERCIALMENTE USADOS TALES COMO:

RECTISOL (METANOL) (HOCHGESAND,1970), PURISOL (N-METIL-2-PIRROLIDONA) (HOCHGESAND,1970), FLUOR SOLVENT (CARBONATO DE PROPILENO) (BUCKINGHA, 1964), PROCESO ESTASOLVAN (TRI-N-BUTILFOSFATO) (BOURBONNEUX,1979), ETC. TODOS LOS PROCESOS ANTERIORES SE APLICAN EN LA PURIFICACIÓN DE GASES CON UNA PRESIÓN PARCIAL ALTA DE LOS GASES ÁCIDOS CONTENIDOS.

LAS PLANTAS INDUSTRIALES BASADAS EN LA ABSORCIÓN FÍSICA EMPLEAN UN DISEÑO MÁS COMPLICADO QUE LAS BASADAS EN LAS ABSORCIÓN QUÍMICA, POR LO QUE SON MÁS CARAS. POR CONSECUENCIA, PARA FLUJOS RELATIVAMENTE PEQUEÑOS DE GAS NATURAL LA ABSORCIÓN QUÍMICA PUEDE SER MÁS ECONÓMICA QUE LA ABSORCIÓN FÍSICA, SIN EMBARGO, DESPUES DE CIERTA CAPACIDAD DE PLANTA, EL AHORRO EN EL CONSUMO DE SERVICIOS AUXILIARES QUE SE TIENE CON LA ABSORCIÓN FÍSICA PUEDE SER UN FACTOR DETERMINANTE EN LA SELECCIÓN DE ALGUNO DE ESTOS DOS SISTEMAS.

UNA ALTERNATIVA EN LOS PROCESOS DE PURIFICACIÓN DE GASES ES EL USO DE MEZCLAS DE SOLVENTES, UN FÍSICO Y UN QUÍMICO. EL PROCESO DE MEZCLAS DE SOLVENTES ES EN ALGUNOS ASPECTOS COMPARABLE AL PROCESO BASADO EN LA ABSORCIÓN QUÍMICA. SIN EMBARGO, LA PRESENCIA DEL SOLVENTE FÍSICO REALZA LA CAPACIDAD DE LA SOLUCIÓN PARA ABSORBER GASES ÁCIDOS, ESPECIALMENTE CUANDO EL FLUJO DE GAS A SER TRATADO SE OBTIENE A UNA PRESIÓN ALTA Y EL PORCIENTO EN VOLUMEN DE LOS GASES ÁCIDOS ES ELEVADO.

POR LO ANTERIORMENTE EXPUESTO, LA SELECCIÓN APROPIADA DE UNA SISTEMA DE ABSORCIÓN PARA LA PURIFICACIÓN DE GASES ES COMPLICADA. ALGUNOS CRITERIOS UTILIZADOS EN LA SELECCIÓN DE ÉSTE TIPO DE PROCESOS SON LOS SIGUIENTES (VOLKER, 1984):

- 1.- PRESIÓN Y COMPOSICIÓN DEL GAS EN LA ALIMENTACIÓN
- 2.- PUREZA DE LOS PRODUCTOS
- 3.- ESTABILIDAD Y DISPONIBILIDAD DEL SOLVENTE

- 4.- CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DEL SOLVENTE
- 5.- MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN
- 6.- COSTO DE LOS SERVICIOS AUXILIARES
- 7.- INVERSIÓN REQUERIDA

UNO DE LOS FACTORES MÁS IMPORTANTES PARA ESTABLECER LA FACTIBILIDAD DE UN PROCESO DE ENDULZAMIENTO DE GASES ES LA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DEL SOLVENTE, LA CUAL, SE DETERMINA POR MEDIO DE DATOS DE SOLUBILIDAD DE GASES EN LÍQUIDOS QUE GENERALMENTE SE OBTIENEN EN EL LABORATORIO POR UN MÉTODO ESTÁTICO (BATTINO,1966), EN DONDE LA CONCENTRACIÓN DEL GAS EN EQUILIBRIO CON EL SOLVENTE PERMANECE CONSTANTE CON RESPECTO AL TIEMPO.

MUY POCOS DATOS DE SOLUBILIDAD DE GASES ÁCIDOS (CO₂ Y H₂S) EN DISOLVENTES DE INTERÉS INDUSTRIAL SE ENCUENTRAN REPORTADOS EN LA LITERATURA. POR LO QUE EL OBJETIVO DEL PRESENTE ESTUDIO ES DETERMINAR EXPERIMENTALMENTE LA SOLUBILIDAD DE CO₂ Y H₂S EN SOLVENTES DE INTERÉS INDUSTRIAL PARA LA PURIFICACIÓN DEL GAS NATURAL, ASÍ COMO EL DESARROLLO DE UN MODELO TERMODINÁMICO QUE DESCRIBA EL COMPORTAMIENTO DE LOS SISTEMAS ESTUDIADOS.

EN UN ESTUDIO ANTERIOR (MURRIETA,1982), SE CONSTRUYÓ UN APARATO DE VIDRIO PARA LA MEDICIÓN DE LA SOLUBILIDAD DE GASES EN LÍQUIDOS A BAJAS PRESIONES. EL INTERVALO DE OPERACIÓN FUÉ DE 25 A 50 °C Y DE 0.2 A 2 ATM . EL ENFOQUE DE DICHO ESTUDIO FUÉ DETERMINAR LA SOLUBILIDAD DEL BIÓXIDO DE CARBONO (CO₂) Y METANO (CH₄) EN DISOLVENTES FÍSICOS Y SUS MEZCLAS CON DISOLVENTES QUÍMICOS. LOS SISTEMAS MEDIDOS FUERON : CO₂ Y CH₄ EN N-METILPIRROLIDONA (NMP), CARBONATO DE PROPILENO (CP) Y SUS

MEZCLAS CON MONOETANOLAMINA (5 Y 15 % EN PESO MEA) Y DIETANOLAMINA (15 % EN PESO DE DEA). LOS RESULTADOS MOSTRARON QUE AL MEZCLAR UN SOLVENTE FÍSICO CON UN QUÍMICO LA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN POR EL GAS ÁCIDO (CO₂) AUMENTA NOTABLEMENTE, MIENTRAS QUE PARA EL CH₄, EN ALGUNOS SISTEMAS, DISMINUYA.

EL PRESENTE TRABAJO ES UNA CONTINUACIÓN DEL ANTERIOR. EN ESTE ESTUDIO SE MODIFICARON LOS INTERVALOS DE PRESIÓN Y TEMPERATURA PARA OBTENER DATOS DE LA SOLUBILIDAD DE GASES EN LÍQUIDOS A CONDICIONES DE INTERÉS INDUSTRIAL. PARA REALIZAR LO ANTERIOR, FUÉ NECESARIO CONSTRUIR UN APARATO EMPLEANDO ACERO INOXIDABLE 316 COMO MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN. LOS NUEVOS INTERVALOS DE PRESIÓN Y TEMPERATURA SON 0.2 A 22 ATM Y DE -10 A 120 C RESPECTIVAMENTE. LOS SISTEMAS ESTUDIADOS FUERON CO₂ Y H₂S EN SOLVENTES FÍSICOS PUROS: SULFOLANO (TMSO₂), N-METILPIRROLIDONA (NMP) Y CARBONATO DE PROPILENO (CP) ASÍ COMO LAS MEZCLAS DE NMP CON MONOETANOLAMINA (15 % EN PESO MEA) Y CON DIETANOLAMINA (15 Y 30 % EN PESO DEA). LAS TEMPERATURAS DE MEDICIÓN FUERON 25, 50 Y 100 C . LOS RESULTADOS OBTENIDOS MUESTRAN QUE LA MEZCLA DE UN SOLVENTE FÍSICO (NMP) CON UN QUÍMICO (DEA) PUEDE CONSIDERARSE COMO UNA ALTERNATIVA PARA EL PROCESO DE ENDULZAMIENTO DEL GAS NATURAL.

ASPECTOS TERMODINAMICOS DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

LA ECUACIÓN BÁSICA DEL EQUILIBRIO ENTRE DOS FASES, A Y B, ESTA DADA POR LA IGUALDAD DE LAS FUGACIDADES DE CADA COMPONENTE I EN AMBAS FASES:

$$f_i^A = f_i^B \dots\dots\dots(1)$$

EN LA MAYORÍA DE LOS CASOS DE INTERÉS UNA DE LAS FASES ES VAPOR Y LA OTRA LÍQUIDA. EXISTEN DOS MÉTODOS PARA EL CÁLCULO DE LAS FUGACIDADES, UNO ES CALCULAR LAS FUGACIDADES DE LA FASE LÍQUIDA Y VAPOR A PARTIR DE DATOS VOLUMÉTRICOS USANDO LA SIGUIENTE RELACIÓN EXACTA:

$$\ln f_i = \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \frac{V}{n_i RT} \dots\dots(2)$$

DONDE:

- R = CONSTANTE UNIVERSAL DE LOS GASES
- T = TEMPERATURA
- P = PRESIÓN TOTAL
- V = VOLUMEN TOTAL
- n_i = CANTIDAD DE SUSTANCIA I
- f_i = FUGACIDAD DEL COMPONENTE I

LA ECUACIÓN (2) PUEDE RESOLVERSE CUANDO LOS DATOS VOLUMÉTRICOS SE DAN EN FORMA EXPLÍCITA EN PRESIÓN, LO QUE, GENERALMENTE ES LO MAS COMÚN:

$$P = f(T, V) \dots\dots\dots(3)$$

A LA RELACIÓN MATEMÁTICA ENTRE LA PRESIÓN, VOLUMEN Y TEMPERATURA SE LE DENOMINA ECUACIÓN DE ESTADO. EL EMPLEO DE UNA SOLA ECUACIÓN DE ESTADO PARA EL CÁLCULO DE LAS FUGACIDADES DE AMBAS FASES ES DESEABLE POR SU SIMPLICIDAD, AUNQUE ÉSTE MÉTODO ES CORRECTO PARA CUALQUIER TIPO DE FLUIDO, ALGUNOS AUTORES (BASS,1978) RECOMIENDAN USARLO ÚNICAMENTE PARA FLUIDOS NORMALES (EJ. NO POLARES, LIGERAMENTE POLARES, NO FORMEN ASOCIACIONES) EN LOS CUALES LA ECUACIÓN DE ESTADO SERÁ ADECUADA PARA CUMPLIR LOS LÍMITES DE INTEGRACIÓN.

EL SEGUNDO MÉTODO PARA EL CÁLCULO DE LAS FUGACIDADES ES CONSIDERAR CADA FASE POR SEPARADO Y USAR DIFERENTES RELACIONES TERMODINÁMICAS O ECUACIONES EMPÍRICAS PARA EL CÁLCULO DE LA FUGACIDAD DE CADA FASE. LA FUGACIDAD EN LA FASE VAPOR SE EXPRESA EN TÉRMINOS DEL COEFICIENTE DE FUGACIDAD Y LA FUGACIDAD EN LA FASE LÍQUIDA EN TÉRMINOS DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD.

$$f_i^v = \gamma_i \phi_i P \dots\dots\dots(4)$$

$$f_i^l = x_i \gamma_i f_i^* \dots\dots\dots(5)$$

DONDE:

XI = FRACCIÓN MOLAR EN LA FASE LÍQUIDA

YI = FRACCIÓN MOLAR EN LA FASE VAPOR

ϕ_i = COEFICIENTE DE FUGACIDAD
 γ_i = COEFICIENTE DE ACTIVIDAD
 f_i^o = FUGACIDAD DE REFERENCIA DEL COMP. PURO

ESTE MÉTODO ES MUY FLEXIBLE Y PUEDE APLICARSE A MEZCLAS CONTIENIENDO COMPUESTOS POLARES O COMPUESTOS QUE SE ASOCIEN.

EL COEFICIENTE DE FUGACIDAD DE LA FASE VAPOR ϕ_i SE DEFINE COMO:

$$\phi_i = \frac{f_i}{\gamma_i P} \quad \dots\dots\dots(6)$$

PUEDE SER CALCULADO EMPLEANDO UNA ECUACIÓN DE ESTADO CON ALGUNA DE LAS SIGUIENTES RELACIONES EXACTAS:

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left[\left(\frac{\partial v}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} - \frac{RT}{P} \right] dP \quad \dots\dots\dots(7)$$

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_v^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, v, n_j} - \frac{RT}{v} \right] dv - \ln Z \dots\dots\dots(8)$$

DONDE:

Z = FACTOR DE COMPRESIBILIDAD

UNA ECUACIÓN DE ESTADO EXPLÍCITA EN VOLUMEN ES NECESARIA PARA RESOLVER LA ECUACIÓN (7) Y UNA EXPLÍCITA EN PRESIÓN PARA RESOLVER LA ECUACIÓN (8). ALGUNAS DE LAS ECUACIONES EXPLÍCITAS EN PRESIÓN SON LAS SIGUIENTES: REDLICH-KWONG-SOAVE, PENG-ROBINSON, VIRIAL Y VAN DER WAALS, MIENTRAS QUE EXPLÍCITA EN VOLUMEN LA ECUACIÓN DE BENEDICT-WEBB-RUBBIN (WALAS, 1985).

EN LA FUGACIDAD DE LA FASE LÍQUIDA EL VALOR DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD A CUALQUIER COMPOSICIÓN, DEPENDE DEL ESTADO DE REFERENCIA QUE SE ESCOJA PARA LA FUGACIDAD DE REFERENCIA Y EL VALOR NUMÉRICO DE γ_i NO TIENE SIGNIFICADO AL MENOS QUE EL VALOR NUMÉRICO DE f_i^o SEA ESPECIFICADO.

DADO QUE EL ESTADO DE REFERENCIA ES ARBITRARIO, ES CONVENIENTE ELEGIR UN ESTADO TAL QUE γ_i ASUMA VALORES CERCANOS A LA UNIDAD. CUANDO γ_i ES EXACTAMENTE IGUAL A 1 SE DICE QUE LA SOLUCIÓN ES IDEAL AUNQUE ESTA DEFINICIÓN SIEMPRE DEBE COMPLETARSE INDICANDO CLARAMENTE EL ESTADO DE REFERENCIA.

PARA UN COMPONENTE PURO EN CONDICIONES SUBCRÍTICAS, LA f_i^o PUEDE CALCULARSE EMPLEANDO UNA RELACIÓN TERMODINÁMICA EXACTA:

$$f_i^o = P_i^o(T) \phi_i^o(T) \exp \int_{P_i^o}^P \frac{V_i^L(T,P) dP}{RT} \dots\dots\dots(9)$$

DONDE:

P_i^o = PRESIÓN DE VAPOR

$\phi_i^o(T)$ = COEF. DE FUGACIDAD A COND. SATURACIÓN
 V_i^L = VOLUMEN MOLAR FASE LÍQUIDA

SELECCIONANDO EL ESTADO DE REFERENCIA COMO EL LÍQUIDO PURO A LA MISMA TEMPERATURA Y PRESIÓN DEL SISTEMA, EL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD γ_i SE APROXIMA A UNO CUANDO LA FRACCIÓN MOL x_i SE APROXIMA A UNO ES DECIR γ_i SE DEFINE CON REFERENCIA A UNA SOLUCIÓN IDEAL EN EL SENTIDO DE LA LEY DE RAULT (PRAUSNITZ, 1969):

$$\gamma_i \longrightarrow 1 \quad \text{CUANDO } x_i \longrightarrow 1 \quad \dots\dots\dots(10)$$

DADO QUE LA NORMALIZACIÓN ANTERIOR FUNCIONA TANTO PARA EL SOLUTO COMO PARA EL SOLVENTE LA CONDICIÓN (10) ES NOMBRADA LA CONVENCION SIMÉTRICA. ESTE ESTADO DE REFERENCIA ES HIPOTÉTICO PARA UN COMPONENTE EL CUAL ESTA ARRIBA DE SU TEMPERATURA CRÍTICA O A UNA PRESIÓN ABAJO DE SU PRESIÓN DE VAPOR. LA FUGACIDAD DE REFERENCIA PUEDE ESTIMARSE POR UNA ECUACIÓN QUE PERMITA LA EXTRAPOLACIÓN DE DATOS DE PRESIÓN DE VAPOR COMO FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA O PUEDE CONOCERSE A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES.

SI EL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD SE DEFINE CON REFERENCIA A UNA SOLUCIÓN IDEAL DILUIDA, ENTONCES:

$$\begin{aligned} \gamma_1 &\longrightarrow 1 \quad \text{CUANDO } x_1 \longrightarrow 1 \quad (\text{SOLVENTE}) \\ &\dots\dots\dots(11) \\ \gamma_2 &\longrightarrow 1 \quad \text{CUANDO } x_2 \longrightarrow 0 \quad (\text{SOLUTO}) \end{aligned}$$

DADO QUE EL SOLUTO Y SOLVENTE NO SON NORMALIZADOS EN EL MISMO SENTIDO, LA CONDICIÓN (11) SE CONOCE COMO LA CONVENCION ASIMÉTRICA. SI LA CONSTANTE DE HENRY (PRAUSNITZ, 1969) SE EMPLEA

COMO EL ESTADO DE REFERENCIA PARA f_2^0 DE UN COMPONENTE EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS, EL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD ESTARÁ NORMALIZADO DE ACUERDO A LA CONVENCION ASIMÉTRICA. DEBIDO A QUE LA CONSTANTE DE HENRY ESTA DADA PARA UN SOLUTO EN UN SOLVENTE EN PARTICULAR, ESPECIAL CUIDADO DEBE TENERSE EN ESPECIFICAR LAS CONDICIONES BAJO LAS CUALES γ_2 SE APROXIMA A UNO EN UN SISTEMA MULTICOMPONENTE.

EN GENERAL LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD PUEDEN PREDECIRSE CON POCA EXACTITUD A PARTIR DE TEORÍA DE SOLUCIONES POR LO QUE DEBEN DETERMINARSE DE DATOS EXPERIMENTALES DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR. ALGUNAS DE LAS ECUACIONES DISPONIBLES PARA LA CORRELACIÓN DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD SON LAS SIGUIENTES: WILSON, MARGULES, UNIQUAC, NRTL Y VAN LAAR, CADA UNA DE ELLAS, TIENEN VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEPENDIENDO DEL SISTEMA EN EL QUE SE ESTEN EMPLEANDO.

POR OTRA PARTE, SE HA OBSERVADO QUE LA SOLUBILIDAD DE UN GAS EN UN LÍQUIDO ES FRECUENTEMENTE PROPORCIONAL A LA PRESIÓN PARCIAL DEL GAS EN LA FASE GASEOSA, SIEMPRE Y CUANDO LA PRESIÓN NO SEA MUY GRANDE. LA ECUACIÓN QUE DESCRIBE EL COMPORTAMIENTO ANTERIOR SE CONOCE COMO LA LEY DE HENRY (PRAUSNITZ, 1969), LA CUAL, ES LA ECUACIÓN DE EQUILIBRIO DE UN GAS (SOLUTO) CUANDO SE ABSORBE EN UN SOLVENTE FÍSICO.

$$P_i = Y_i P = K_{xi} \dots \dots \dots (12)$$

DONDE K ES UNA CONSTANTE DE PROPORCIONALIDAD, LA CUAL PARA UN SOLUTO Y SOLVENTE DADO, DEPENDE DE LA TEMPERATURA Y EN MENOR GRADO DE LA PRESIÓN. LA ECUACIÓN (12) ES UNA EXCELENTE APROXIMACIÓN CUANDO LA PRESIÓN Y SOLUBILIDAD DEL SOLUTO SON PEQUEÑAS Y CUANDO LA TEMPERATURA DEL SOLVENTE ES MUCHO MENOR QUE SU TEMPERATURA CRÍTICA. EL ORDEN DE MAGNITUD EN LA PRESIÓN Y SOLUBILIDAD PARA QUE SE CUMPLA LA LEY DE HENRY VARÍA DE UN SISTEMA A OTRO, SIN EMBARGO, PARA MUCHOS SISTEMAS COMUNES LA PRESIÓN PARCIAL DEL GAS NO DEBE EXCEDER DE 5 A 10 ATM Y SU SOLUBILIDAD NO DEBE SER MAYOR QUE 3% MOL, AUNQUE HAY SISTEMAS QUE PRESENTAN UNA SOLUBILIDAD MUY GRANDE Y SIGUEN OBEDECIENDO LA LEY DE HENRY (GONZALEZ,1987).

LAS BASES SOBRE LA CUAL SE FUNDAMENTA LA ECUACIÓN (12) PUEDEN DEDUCIRSE FÁCILMENTE SI COMPARAMOS ESTA CON LAS ECUACIONES (4) Y (5) DADAS EN EL INICIO DE ÉSTE CAPÍTULO. LA COMPARACIÓN CON LA ECUACIÓN (4) MUESTRA QUE LA LEY DE HENRY ASUME IDEALIDAD EN LA FASE GASEOSA POR LO QUE LA FUGACIDAD ES EQUIVALENTE A LA PRESIÓN PARCIAL DEL GAS, MIENTRAS QUE LA COMPARACIÓN CON LA ECUACIÓN (5) MUESTRA QUE LA FUGACIDAD EN LA FASE LÍQUIDA ES PROPORCIONAL A LA FRACCIÓN MOLAR (XI) Y QUE LA CONSTANTE DE PROPORCIONALIDAD (K) ES UN FACTOR EMPÍRICO EL CUAL DEPENDE DEL SOLUTO, SOLVENTE Y TEMPERATURA. LA IMPORTANCIA TERMODINÁMICA DE ESTA CONSTANTE PUEDE ESTABLECERSE COMPARANDO LA FUGACIDAD DE LA FASE LÍQUIDA DADA POR LA LEY DE HENRY CON LA QUE SE OBTIENE USANDO EL CONCEPTO DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD γ_i :

$$f_2^L = K x_2 = H_{2,1} x_2 = \gamma_2 x_2 f_2^\circ \quad \dots\dots\dots(13)$$

$$K = H_{2,1} = \gamma_2^\infty f_2^\circ \quad \dots\dots\dots(14)$$

DONDE EL SUBSCRIPTO 1 ES PARA EL SOLVENTE Y EL 2 PARA EL SOLUTO. PARA UNA TEMPERATURA Y PRESIÓN DADAS, LA FUGACIDAD DE REFERENCIA (f_2^0) ES UNA CONSTANTE Y NO DEPENDE DE LA FRACCIÓN MOLAR DEL SOLUTO EN LA FASE LÍQUIDA. DADO QUE K NO DEPENDE DE LA FRACCIÓN MOLAR (x_2) ENTONCES, SE DEDUCE DE LA ECUACIÓN (14) QUE γ_2^{∞} DEBE SER TAMBIÉN INDEPENDIENTE DE x_2 . EL γ_2 DE UN SOLUTO ES SIEMPRE INDEPENDIENTE DE SU FRACCIÓN MOLAR (x_2) SIEMPRE Y CUANDO ESTA SEA LO SUFICIENTEMENTE PEQUEÑA (DILUSIÓN INFINITA), LO QUE GENERALMENTE SUCEDE A PRESIONES PARCIALES BAJAS DEL SOLUTO (TREJO, 1984). ESTA CONCLUSIÓN ES LA BASE PRINCIPAL DE LA LEY DE HENRY.

PARA EL CASO PARTICULAR DE ÉSTE ESTUDIO EL EQUILIBRIO LÍQUIDO-GAS SE DETERMINÓ EXPERIMENTALMENTE. LOS SISTEMAS ESTUDIADOS FUERON CO₂ Y H₂S EN SOLVENTES FÍSICOS (EJ. N-METILPIRROLIDONA) Y SUS MEZCLAS CON SOLVENTES QUÍMICOS (EJ. MEA O DEA). LA TÉCNICA EXPERIMENTAL EMPLEADA SE DETALLA EN EL CAPÍTULO SIGUIENTE.

PARTE EXPERIMENTAL

LA ENORME VARIEDAD DE APARATOS QUE ACTUALMENTE EXISTEN PARA DETERMINAR LA SOLUBILIDAD DE GASES EN LÍQUIDOS ES UN ADECUADO TESTIMONIO DEL INGENIO DEL HOMBRE. EL EQUIPO EMPLEADO VARÍA EN COMPLEJIDAD, INTERVALOS DE MEDICIÓN, PRECISIÓN Y COSTO, Y LOS RESULTADOS PUEDEN OBTENERSE EN MINUTOS O EN VARIAS HORAS. BÁSICAMENTE EXISTEN DOS MÉTODOS (BATTINO,1966) EN LOS CUALES SE BASAN LA MAYORÍA DE LOS DISEÑOS DE LOS APARATOS: MÉTODOS FÍSICOS Y MÉTODOS QUÍMICOS. GENERALMENTE LOS MÉTODOS QUÍMICOS SON ESPECÍFICOS PARA UN GAS EN PARTICULAR POR LO QUE SU APLICABILIDAD NO ES GENERAL MIENTRAS QUE LOS MÉTODOS FÍSICOS TIENEN UNA APLICACIÓN MÁS GENERAL. LOS MÉTODOS FÍSICOS PUEDEN DIVIDIRSE EN DOS GRANDES ÁREAS: MÉTODOS DE SATURACIÓN Y MÉTODOS DE EXTRACCIÓN. LOS DOS PUEDEN SER ESTÁTICOS O DINÁMICOS. EN EL MÉTODO DE SATURACIÓN UN SOLVENTE PREVIAMENTE DESGASADO SE SATURA CON UN GAS BAJO CONDICIONES DONDE LA PRESIÓN, VOLUMEN Y TEMPERATURA PUEDAN DETERMINARSE. EN EL MÉTODO DE EXTRACCIÓN EL GAS DISUELTO EN UNA SOLUCIÓN PREVIAMENTE SATURADA SE EXTRAE BAJO CONDICIONES DE PRESIÓN, VOLUMEN Y TEMPERATURA CONOCIDAS.

EL MÉTODO EN EL CUAL SE BASÓ EL DISEÑO DEL APARATO CONSTRUIDO EN ÉSTE TRABAJO ES EL MÉTODO DE SATURACIÓN ESTÁTICO CON RECIRCULACIÓN DE LA FASE GASEOSA. EL APARATO ES UNA MODIFICACIÓN AL REPORTADO ANTERIORMENTE (MURRIETA,1982,1984*) LAS MODIFICACIONES PRINCIPALES SE LLEVARON A CABO EN LOS INSTRUMENTOS PARA MEDICIÓN Y CONTROL DE TEMPERATURA Y PRESIÓN, Y EN LA SUSTITUCIÓN DE LA CELDA DE EQUILIBRIO DE VIDRIO Y TUBERÍA DE PLÁSTICO POR UNA CELDA Y TUBERÍA DE ACERO INOXIDABLE 316. EL INTERVALO DE OPERACIÓN DEL NUEVO APARATO ES DE -10 A 120 C Y DE

0.2 a 55 ATM. A CONTINUACIÓN SE DA UNA DESCRIPCIÓN DETALLADA.

LA FIGURA 1 MUESTRA EL APARATO USADO EN ÉSTE TRABAJO PARA DETERMINAR LA SOLUBILIDAD DE GASES PUROS O MEZCLAS BINARIAS EN SOLVENTES PUROS O MEZCLADOS. CONSTA, PRINCIPALMENTE, DE LAS SIGUIENTES SECCIONES:

1.- SECCIÓN DE ALMACENAMIENTO DE GASES.

2.- SECCIÓN DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-GAS (ELG).

SECCIÓN DE ALMACENAMIENTO DE GASES.- CONSTA DE DOS CILINDROS DE ACERO INOXIDABLE 316, CADA UNO CON INDICADOR DE PRESIÓN. EL VOLUMEN DE LOS CILINDROS Y CONEXIONES SE CALIBRÓ EMPLEANDO MERCURIO COMO SE INDICA EN LA REFERENCIA (MURRIETA,1982). EL VOLUMEN DEL CILINDRO I ES DE 484.2 ± 0.5 CENTÍMETROS CÚBICOS MIENTRAS QUE EL DEL CILINDRO II ES DE 175.1 ± 0.4 CENTÍMETROS CÚBICOS. LOS INDICADORES DE PRESIÓN SON UN TRANSDUCTOR DE RELUCTANCIA VARIABLE CON INDICADOR DIGITAL PARA EL CILINDRO I Y UN MANÓMETRO DE CARÁTULA PARA EL CILINDRO II. EL TRANSDUCTOR DE RELUCTANCIA VARIABLE, MARCA VALIDYNE, CONSTA DE DOS CAMARAS DIVIDIDAS ENTRE SI POR UN DIAFRAGMA DE ACERO INOXIDABLE QUE PUEDE CAMBIARSE POR UNO DE MAYOR O MENOR INTERVALO DE PRESIÓN SEGÚN SEAN LAS NECESIDADES EXPERIMENTALES. EL DIAFRAGMA EMPLEADO EN ÉSTE TRABAJO TIENE UN INTERVALO DE 0 A 500 PSIA. EL MANÓMETRO DE CARÁTULA, MARCA MENSOR, TIENE UN INTERVALO DE 0 A 500 PSIG Y UNA PRECISIÓN DE 0.1 % DE LA ESCALA TOTAL. EL FABRICANTE ADJUNTA UNA TABLA DE CALIBRACIÓN SEGUN CERTIFICADO 00207. ESTE MANÓMETRO SE USÓ PARA CALIBRAR EL TRANSDUCTOR DE PRESIÓN DE ACUERDO AL PROCEDIMIENTO DESCRITO EN LA REFERENCIA (MURRIETA,1982). LA TABLA 2 MUESTRA ESTA CALIBRACIÓN. A LA LECTURA DE PRESIÓN EN EL

T A B L A 2

Calibración del transductor de presión cilindro I

Lectura Transductor	Lectura Manómetro/Psig	Lectura Transductor	Lectura Manómetro/Psig
2.12	0	63.1	310
4.08	10	65.1	320
6.05	20	67.0	330
8.01	30	69.0	340
9.96	40	70.9	350
11.44	50	72.9	360
13.92	60	74.8	370
15.89	70	76.8	380
17.85	80	78.7	390
19.80	90	80.7	400
21.8	100	82.6	410
23.8	110	84.6	420
25.7	120	86.6	430
27.7	130	88.5	440
29.7	140	90.5	450
31.6	150	92.4	460
33.6	160	94.4	470
35.6	170	96.4	480
37.5	180	98.3	490
39.5	190	100.3	500
41.5	200		
43.5	210		
45.5	220		
47.5	230		
49.4	240		
51.4	250		
53.4	260		
55.3	270		
57.3	280		
59.2	290		
61.2	300		

MANÓMETRO SE LE SUMÓ LA PRESIÓN ATMOSFÉRICA CON LO QUE SE OBTUVIERÓN LECTURAS DE PRESIÓN ABSOLUTA. LOS DATOS SE AJUSTARON A UNA RECTA, POR EL MÉTODO DE MÍNIMOS CUADRADOS, OBTENIÉNDOSE UN COEFICIENTE DE CORRELACIÓN DE 0.999. LA ECUACIÓN DE LA RECTA ES LA SIGUIENTE:

$$Y = 5.092 * X + 0.284 \dots\dots\dots(1)$$

DONDE:

Y = VALORES DE PRESION EN EL MANOMETRO

X = VALORES DE PRESION EN EL TRANSDUCTOR

LA DESVIACIÓN ESTANDAR DEL AJUSTE REALIZADO ES DE 0.6 PSIA.

EL CONTROL DE TEMPERATURA SE LLEVA A CABO CON UN BAÑO CIRCULADOR, MARCA HAKE, EL CUAL TIENE UN INTERVALO DE OPERACIÓN DE -30 A 150 C CON UNA PRECISIÓN DE $\pm .02$ C. LA TEMPERATURA DE OPERACIÓN PARA ESTA SECCIÓN FUE DE $25 \pm .02$ C Y SU MEDICIÓN SE LLEVÓ A CABO CON UN TERMÓMETRO DIGITAL CON SENSOR DE CUARZO MARCA HEWLET-PACKARD EL CUAL PUEDE USARSE EN UN INTERVALO DE -80 A 250 C CON UNA EXACTITUD DE .07 C.

SECCIÓN DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-GAS (ELG).- CONSTA DE UNA CELDA DE VIDRIO PYREX, UNA CELDA DE ACERO INOXIDABLE 316, UN INDICADOR DE PRESIÓN, UNA BOMBA DE RECIRCULACIÓN MAGNÉTICA Y UN CONTROLADOR DE TEMPERATURA. LA FIGURA 2 MUESTRA LA CELDA DE VIDRIO PYREX LA CUAL TIENE UN VOLUMEN APROXIMADO DE 95 ML. SE USA PARA DESGASAR UNA CANTIDAD CONOCIDA DE SOLVENTE POR MEDIO DE CICLOS DE EVACUACIÓN-CONGELACIÓN-FUSIÓN. ÉSTE MÉTODO SE

SELECCIONÓ DEBIDO A QUE LOS SOLVENTES UTILIZADOS SON ESENCIALMENTE NO VOLÁTILES POR LO QUE LAS PERDIDAS DE SOLVENTE POR EVAPORACIÓN SON DESPRECIABLES.

LA CELDA DONDE SE LLEVA A CABO EL EQUILIBRIO LÍQUIDO-GAS SE MUESTRA EN LA FIGURA 3, EL MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN ES ACERO INOXIDABLE 316, SU CIERRE ES POR MEDIO DE UNA JUNTA BRIDADA CON UN O'RING DE VYTON COMO SELLO. LA CELDA Y CONEXIONES SE PROBARON HASTA UNA PRESIÓN DE 40 ATM Y 100 C DURANTE 5 HORAS SIN EXISTIR VARIACIONES EN LA PRESIÓN. EN SU INTERIOR TIENE UN TUBO BURBUJEADOR PARA MEJORAR EL CONTACTO LÍQUIDO-GAS Y ASÍ DISMINUIR LOS TIEMPOS DE EQUILIBRIO. EL SOLVENTE SE INTRODUCE A LA CELDA ABRIENDO LA VÁLVULA DE ALIMENTACIÓN LA CUAL A SU VEZ SIRVE PARA DESFOGAR EL SISTEMA CUANDO FINALIZA LA CORRIDA EXPERIMENTAL. ESTA CELDA FUÉ DONADA POR EL ING. BENITO NUÑEZ R.

EL INDICADOR DE PRESIÓN ES IDÉNTICO AL MENCIONADO EN LA SECCIÓN DE ALMACENAMIENTO DE GASES, SOLO QUE EL DIAFRAGMA EMPLEADO ES DE 0 A 320 PSIA. LA TABLA 3 MUESTRA LOS RESULTADOS DE LA CALIBRACIÓN DEL TRANSDUCTOR, ESTA SE REALIZÓ CON EL MISMO MANÓMETRO UTILIZADO EN LA CALIBRACIÓN DEL TRANSDUCTOR DEL CILINDRO I. LOS DATOS SE AJUSTARON A UNA RECTA OBTENIENDOSE UN COEFICIENTE DE CORRELACIÓN DE 0.999, LA ECUACIÓN DE LA RECTA ES LA SIGUIENTE:

$$Y = 3.322 \cdot X + 1.082 \dots\dots\dots(2)$$

T A B L A 3

Calibración del transductor de la celda de equilibrio

Lectura Transductor	Lectura Manómetro/Psig	Lectura Transductor	Lectura Manómetro/Psig
3.61	0	49.4	155
5.80	5	50.9	160
6.55	10	52.3	165
8.05	15	53.9	170
9.51	20	55.4	175
11.03	25	56.9	180
12.44	30	58.4	185
13.90	35	59.9	190
15.34	40	61.4	195
16.84	45	63.0	200
18.30	50	64.5	205
19.80	55	66.0	210
21.2	60	67.5	215
22.7	65	69.1	220
24.2	70	70.6	225
25.7	75	72.2	230
27.1	80	73.7	235
28.6	85	75.3	240
30.0	90	76.8	245
31.5	95	78.4	250
33.0	100	79.9	255
34.5	105	81.4	260
36.0	110	82.9	265
37.5	115	84.5	270
38.9	120	86.1	275
40.4	125	87.6	280
42.0	130	89.2	285
43.5	135	90.7	290
44.9	140	92.3	295
46.4	145	93.8	300
47.9	150	95.4	305
		96.9	310
		98.5	315
		100.0	320

LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR DEL AJUSTE REALIZADO ES DE 0.6 PSIA. LA ECUACIÓN (2) FUÉ TAMBIÉN UTILIZADA PARA EXTRAPOLAR VALORES DE PRESIÓN MENORES A LA PRESIÓN ATMOSFÉRICA.

LA BOMBA DE RECIRCULACIÓN MAGNÉTICA, MARCA RUSKA, ESTÁ DISEÑADA PARA OPERAR A UNA PRESIÓN HASTA DE 12000 PSIA EN UN INTERVALO DE -75 A 660 C. SU FUNCIÓN PRINCIPAL ES RECIRCULAR LA FASE GASEOSA E INYECTARLA EN EL SENO DEL LÍQUIDO. LA RECIRCULACIÓN DE LA FASE GASEOSA ES UNA VENTAJA MUY IMPORTANTE QUE TIENE ÉSTE APARATO CON RESPECTO A OTROS REPORTADOS EN LA LITERATURA (RIVAS, 1978, LAWSON, 1976) CON ESTA, LA VELOCIDAD DE ABSORCIÓN DEL SOLVENTE POR EL SOLUTO SE INCREMENTA NOTABLEMENTE DISMINUYENDOSE EL TIEMPO NECESARIO PARA ALCANZAR EL EQUILIBRIO LÍQUIDO-GAS.

EL CONTROL DE TEMPERATURA EN LA CELDA DE EQUILIBRIO SE REALIZA POR MEDIO DE UN BAÑO CIRCULADOR O POR MEDIO DE UN CONTROLADOR PROPORCIONAL DEPENDIENDO DEL INTERVALO DE TEMPERATURA QUE SE DESEE CONTROLAR. DE 25 A 70 C SE EMPLEA EL BAÑO CIRCULADOR EL CUAL ES IDÉNTICO AL MENCIONADO EN LA SECCIÓN DE ALMACENAMIENTO DE GASES. LA ESTABILIDAD EN EL CONTROL DE TEMPERATURA ES DE ± 0.02 C. DE 70 A 120 C SE UTILIZA EL CONTROLADOR PROPORCIONAL, MARCA YSI, EL CUAL PERMITE FIJAR LA TEMPERATURA DE OPERACIÓN CON UNA PRECISIÓN DE .01 C. SU ESTABILIDAD TÉRMICA ES DE .01 C Y UTILIZA UN SENSOR DE LA SERIE YSI 700 CON UN TIEMPO DE RESPUESTA DE 0.6 SEG EN UN INTERVALO DE -40 A 150 C. LA POTENCIA ES CONTINUAMENTE REGULADA EN PROPORCIÓN AL CALOR NECESARIO PARA MANTENER CONSTANTE LA TEMPERATURA. LA FUENTE DE CALOR ES UN HORNO ELÉCTRICO CON UNA POTENCIA TOTAL DE 600 WATTS. EL CONTROL DE TEMPERATURA ES DE ± 0.5 C. LA MEDICIÓN

DE LA TEMPERATURA SE HACE CON UN TERMÓMETRO DIGITAL MARCA FLUKE CON RESOLUCIÓN DE .01 C. CON SENSOR DE PLATINO Y UNA EXACTITUD DE .05 C EN EL INTERVALO DE -183 A 204 C.

EL VOLUMEN DE ELG SE CALCULÓ POR MEDIO DE DATOS PVT DE ACUERDO AL PROCEDIMIENTO DESCRITO EN LA REFERENCIA (MURRIETA,1982). LOS RESULTADOS SE REPORTAN EN LA TABLA 4:

TABLA 4

CALIBRACION ELG

VOLUMEN/CM	TEMPERATURA/C
195.60 ± 0.80	30
196.83 ± 0.96	50
203.51 ± 0.81	70
208.18 ± 0.72	100

UNA VEZ DESCRITO EL APARATO UTILIZADO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DE GASES EN LÍQUIDOS, SE PROCEDERÁ A DESCRIBIR LOS REACTIVOS UTILIZADOS ASÍ COMO LA TÉCNICA EXPERIMENTAL.

REACTIVOS

LOS SOLVENTES EMPLEADOS FUERON MONOETANOLAMINA (MEA) (J.T. BAKER) CON UNA PUREZA REPORTADA DE 99.56% MOL, DIETANOLAMINA (DEA) (J.T BAKER) CON UNA PUREZA REPORTADA DE 98.5% MOL, CARBONATO DE PROPILENO (CP) (MERCK-SCHUCHARDT) CON UNA PUREZA REPORTADA DE 99% MOL, N-METILPIRROLIDONA (NMP) (MATHESON COLEMAN BELL) CON UNA PUREZA REPORTADA DE 98% MOL Y SULFOLANO (TMSO2)

(FLUKA) CON UNA PUREZA REPORTADA DE 99.5% MOL. TODOS LOS SOLVENTES SE ALMACENARON SOBRE MALLA MOLECULAR 4 Å PARA ELIMINAR TRAZAS DE HUMEDAD. EN LA TABLA 5 SE COMPARAN EL ÍNDICE DE REFRACCIÓN ND Y LA DENSIDAD, DETERMINADAS EN ÉSTE TRABAJO PARA CADA UNA DE LAS SUSTANCIAS ANTERIORES CON LAS REPORTADAS EN LA LITERATURA. LA CONCORDANCIA ENTRE LOS VALORES REPORTADOS Y LOS DETERMINADOS EN ÉSTE TRABAJO INDICA QUE LA PUREZA DE LOS SOLVENTES EMPLEADOS ES ADECUADA Y SATISFACE LAS NECESIDADES DEL PRESENTE ESTUDIO.

TABLA 5

 INDICE DE REFRACCION Y DENSIDAD DE LOS SOLVENTES ESTUDIADOS A 25 C

SOLVENTE	ÍNDICE DE REFRACCION		REF	DENSIDAD		REF
	TRABAJO	LITERATURA		TRABAJO	LITERATURA	
MEA	1.4525	1.4521	1	1.0127	1.0115	1
DEA	1.4721	1.4747	1	1.0909	1.0899	1
CP	1.4199	1.4193	2	1.1951	1.1980	2
NMP	1.4675	1.4680	1	1.0259	1.0279	1
TMSO2	1.4833	1.4834	1	1.2604	1.2614	1

1 = RIDDICK (1970)

2 = LAGOWSKI (1976)

LOS GASES EMPLEADOS FUERON : BIÓXIDO DE CARBONO (CO₂) Y ÁCIDO SULFHÍDRICO (H₂S). EL CO₂ FUÉ PROPORCIONADO POR INFRA S.A. CON UNA PUREZA REPORTADA DE 99.7 % MOL. EL H₂S FUÉ POR MATHESON CON UNA PUREZA REPORTADA DE 99.5 % MOL.

TECNICA EXPERIMENTAL

EL EXPERIMENTO COMIENZA PESANDO EN LA CELDA DE DESGASADO UNA CANTIDAD DETERMINADA DE LOS SOLVENTES PUROS PARA FORMAR LA MEZCLA O EL SOLVENTE PURO, SEGÚN SEA EL CASO. ESTO SE REALIZA EN UNA BALANZA ANALÍTICA, MARCA SARTORIUS, LA CUAL TIENE UNA PRECISIÓN DE 1 MG. LA CELDA DE DESGASADO SE CONECTA A UNA LÍNEA DE VACÍO PARA QUE ATRAVÉS DE CICLOS DE EVACUACIÓN-CONGELACIÓN-FUSIÓN SE DESGASE EL SOLVENTE. LA CONGELACIÓN SE REALIZA CON NITRÓGENO LÍQUIDO Y LA FUSIÓN CON LA AYUDA DE UNA PISTOLA DE AIRE CALIENTE. EL VACÍO SE REALIZA POR MEDIO DE UNA BOMBA MECÁNICA, MARCA EDWARDS, EL VACÍO QUE SE ALCANZA EN LA LÍNEA ES DE 10^{-2} TORR. EN LA FIGURA 4 PUEDE OBSERVARSE EL SISTEMA DE VACÍO PARA DESGASAR SOLVENTES. LA ETAPA DE DESGASADO SE DA POR TERMINADA CUANDO POR OBSERVACIÓN VISUAL NO EXISTEN DESPRENDIMIENTOS DE BURBUJAS AL CAMBIAR DEL ESTADO SÓLIDO AL LÍQUIDO O CUANDO LA LECTURA EN EL INDICADOR DE VACÍO PIRANI, MARCA EDWARDS, NO CAMBIA DE UN CICLO A OTRO. ESTA ETAPA ES UNA DE LAS MÁS IMPORTANTES EN LA OBTENCIÓN DE DATOS DE SOLUBILIDAD DE GASES EN LÍQUIDOS YA QUE LA MAYOR FUENTE DE ERROR DE ESTOS SE DEBEN A UN MAL DESGASADO DEL SOLVENTE (HILDEBRAND, 1970). EL SOLVENTE DESGASADO SE ALIMENTA A LA SECCIÓN DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-GAS ATRAVÉS DE LA VÁLVULA 17 (VER FIGURA 1). LA SECCIÓN DE EQUILIBRIO HA SIDO PREVIAMENTE EVACUADA HASTA UN VACÍO DE 10^{-2} TORR POR MEDIO DE UNA BOMBA MECÁNICA PARA VACÍO, MARCA EDWARDS, ESTO SE REALIZA ABRIENDO LA VÁLVULA 16. POR OTRA PARTE, SI LOS CILINDROS DE ALMACENAMIENTO DE GASES NO ESTAN PRESURIZADOS ES NECESARIO EVACUARLOS ANTES DE ALIMENTARLES LOS GASES CO_2 Y H_2S . UNA VEZ ALMACENADOS LOS GASES SE PRENDEN LOS CONTROLADORES DE TEMPERATURA Y SE FIJAN LAS

TEMPERATURAS DE OPERACIÓN DE 25 C PARA LA SECCIÓN DE ALMACENAMIENTO Y DE 25, 50 O 100 C, SEGUN SEA EL CASO, PARA LA SECCIÓN DE EQUILIBRIO. AL ALCANZARSE LA ESTABILIDAD TÉRMICA, APROXIMADAMENTE EN UNA HORA, SE EFECTUÁN LOS SIGUIENTES PASOS:

1.- SE ANOTAN LAS LECTURAS DE PRESIÓN DE LAS SECCIONES DE ALMACENAMIENTO DE GASES, ASÍ COMO DE LA SECCIÓN DE EQUILIBRIO. LA PRESIÓN DE LA SECCIÓN DE EQUILIBRIO CORRESPONDE A LA PRESIÓN DE VAPOR DE LA MEZCLA DE SOLVENTES O DEL SOLVENTE PURO A LA TEMPERATURA DE MEDICIÓN.

2.- ABRIENDO LA VÁLVULA 18 Y/O 19, DEPENDIENDO DEL GAS QUE SE ESTE ESTUDIANDO, SE INYECTA CIERTA CANTIDAD DE GAS HASTA ALCANZAR UNA PRESIÓN DETERMINADA EN EL SISTEMA DE EQUILIBRIO.

3.- SE ANOTA LA LECTURA DE PRESIÓN DE LA SECCIÓN DE ALMACENAMIENTO DE GASES. POSTERIORMENTE, SE PRENDE LA BOMBA MAGNÉTICA PARA BURBUJEAR LA FASE GASEOSA EN LA FASE LÍQUIDA HASTA QUE LA PRESIÓN EN EL SISTEMA NO CAMBIE CON RESPECTO AL TIEMPO, ES DECIR, CUANDO EL SISTEMA ESTE EN EQUILIBRIO. EN ÉSTE MOMENTO, SE ANOTA LA LECTURA DE PRESIÓN.

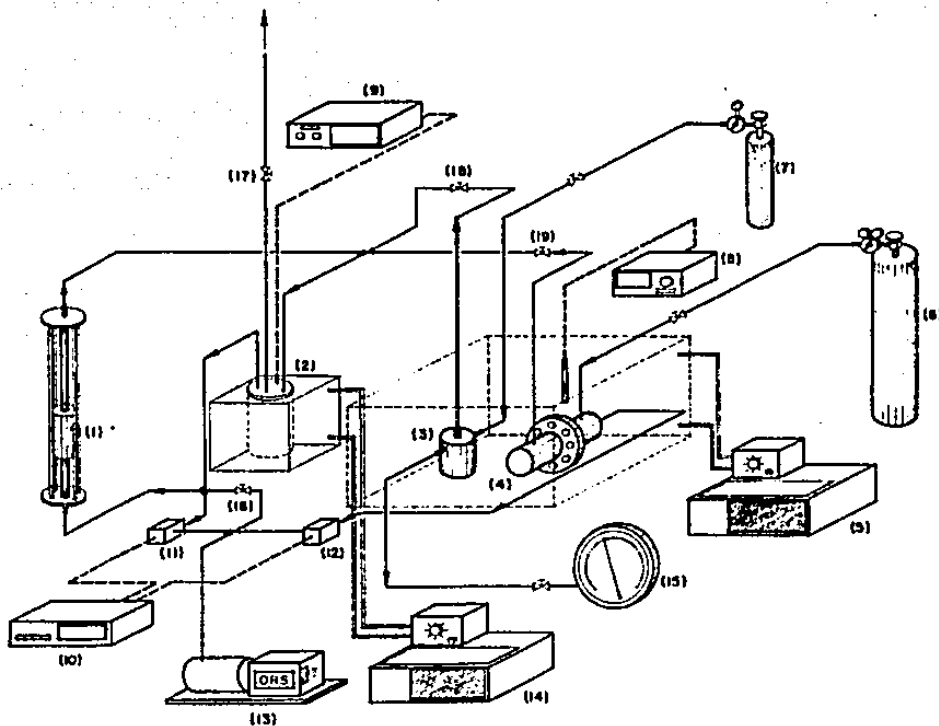
4.- CON UNA NUEVA INYECCIÓN DE GAS SE ROMPE EL EQUILIBRIO, REPITIENDOSE EL PROCEDIMIENTO ANTERIOR. DE ESTA MANERA SE OBTIENEN DATOS DE SOLUBILIDAD COMO FUNCIÓN DE LA PRESIÓN A TEMPERATURA CONSTANTE.

LA SECUENCIA ANTERIOR SE REPRESENTA CON UN DIAGRAMA DE BLOQUES MOSTRADO EN LA FIGURA 5. AL ALCANZARSE EL LÍMITE SUPERIOR EN PRESIÓN LA CORRIDA EXPERIMENTAL FINALIZA. PARA LIBERAR LA PRESIÓN EN LA SECCIÓN DE ELG SE ABRE LA VÁLVULA 17

DESFOGANDOSE LOS GASES HACIA UN RECIPIENTE CON UNA SOLUCIÓN DE HIDRÓXIDO DE SODIO (30% PESO DE NaOH) PARA EVITAR LA CONTAMINACIÓN AL MEDIO AMBIENTE QUE PROVOCARÍA PRINCIPALMENTE EL H₂S.

EL TIEMPO EN EL QUE SE ALCANZA EL EQUILIBRIO PARA LOS SISTEMAS ESTUDIADOS EN ÉSTE TRABAJO ES DE 45 MINUTOS POR PUNTO, LO QUE PERMITE REALIZAR EN UN SOLO DÍA UNA CORRIDA COMPLETA. ESTO CONTRASTA CON ALGUNOS INVESTIGADORES (LAWSON, 1976) QUE HAN REPORTADO TIEMPOS DE EQUILIBRIO POR PUNTO DE HASTA 8 HORAS PARA SISTEMAS AFINES COMO LO SON CO₂ Y H₂S EN SOLUCIONES ACUOSAS DE AMINAS. ESTA DIFERENCIA, EN TIEMPOS DE EQUILIBRIO, SE DEBE A LA EFICIENCIA DEL CONTACTO ENTRE LA FASE GASEOSA Y LÍQUIDA HACIENDOSE EVIDENTE QUE UN MEJOR CONTACTO ENTRE ESTAS DOS FASES TRAE COMO CONSECUENCIA MENORES TIEMPOS DE EQUILIBRIO. LA RECIRCULACIÓN DE LA FASE GASEOSA PARA BURBUJEARLA EN LA FASE LÍQUIDA ES LA PRINCIPAL CARACTERÍSTICA Y VENTAJA DEL APARATO CONSTRUIDO EN ÉSTE TRABAJO.

DE LA INFORMACIÓN DE PRESIÓN, VOLUMEN Y TEMPERATURA TANTO DE LA SECCIÓN DE ALMACENAMIENTO COMO DE LA SECCIÓN DE EQUILIBRIO SE DETERMINA LA SOLUBILIDAD DEL GAS EN EL SOLVENTE. LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES SE REPORTAN EN EL CAPÍTULO SIGUIENTE.



LISTA DE EQUIPO :

- 1 BOMBA DE RECIRCULACION
- 2 CELDA EQUILIBRIO LIQUIDO-GAS
- 3 CILINDRO ALMACENAMIENTO H₂S
- 4 " " " " CO₂
- 5 BAÑO CONTROLADOR DE TEMP.
- 6 CILINDRO DE CO₂
- 7 CILINDRO DE H₂S
- 8 TERMOMETRO
- 9 " " " "
- 10 INDICADOR DE PRESION
- 11 TRANSDUCTOR 0-320 PSIA
- 12 TRANSDUCTOR 0-800 PSIA
- 13 BOMBA DE VACIO
- 14 BAÑO CONTROLADOR DE TEMP.
- 15 MANOMETRO 0-800 PSIG.
- 16 VALVULA PARA VACIO
- 17 VALVULA DE ALIMENTACION DE SOLVENTE Y VENTEO.
- 18 VALV. DE ALIMENT. DE H₂S A ELG
- 19 VALV. DE ALIMENT. DE CO₂ A ELG

FIG. 1: APARATO PARA LA MEDICION DE LA SOLUBILIDAD DE GASES EN LIQUIDOS

CELDA DE VIDRIO PARA DESGASADO

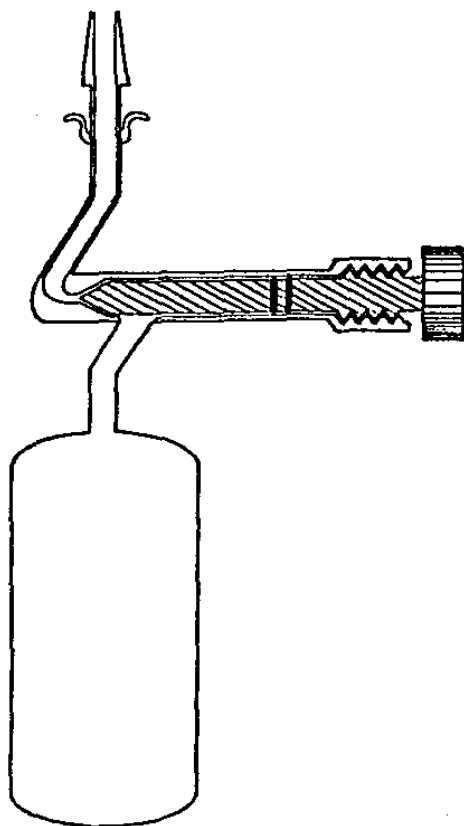


FIG. 2

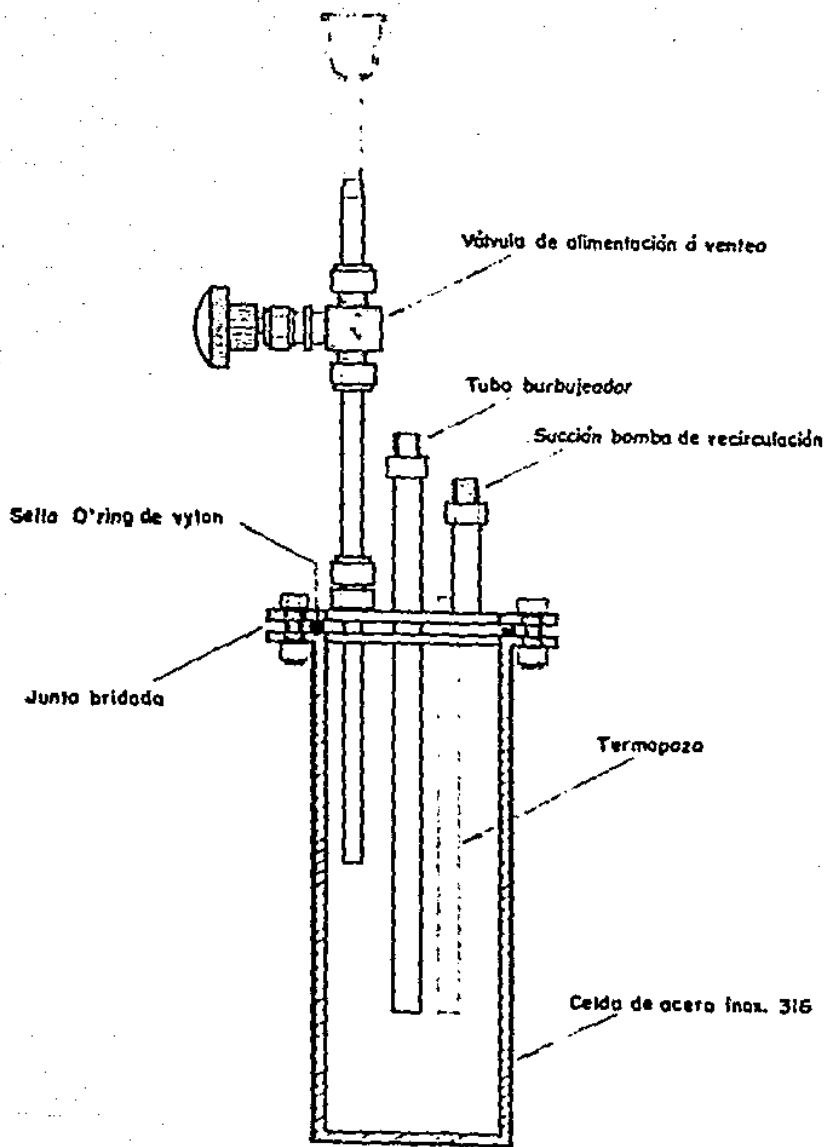


FIG. 3 CELDA DE EQUILIBRIO

FIG. 3

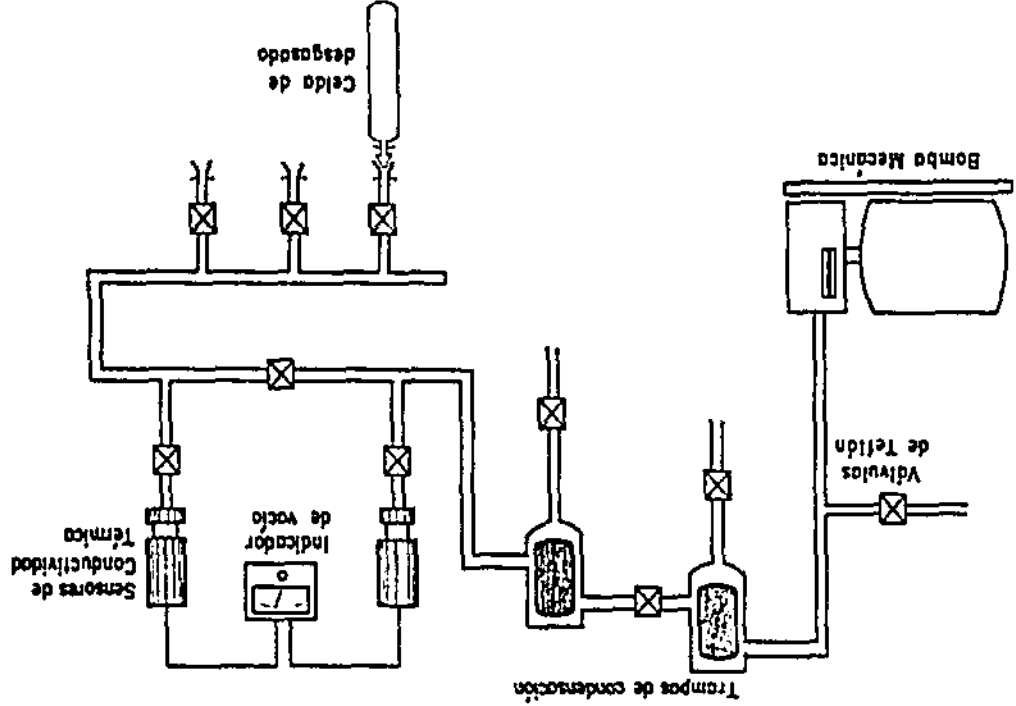


FIG. 4 SISTEMA DE DESGASADO

SECUENCIA DE OPERACION PARA LA OBTENCION DE DATOS DE SOLUBILIDAD DE GASES EN LIQUIDOS.

42

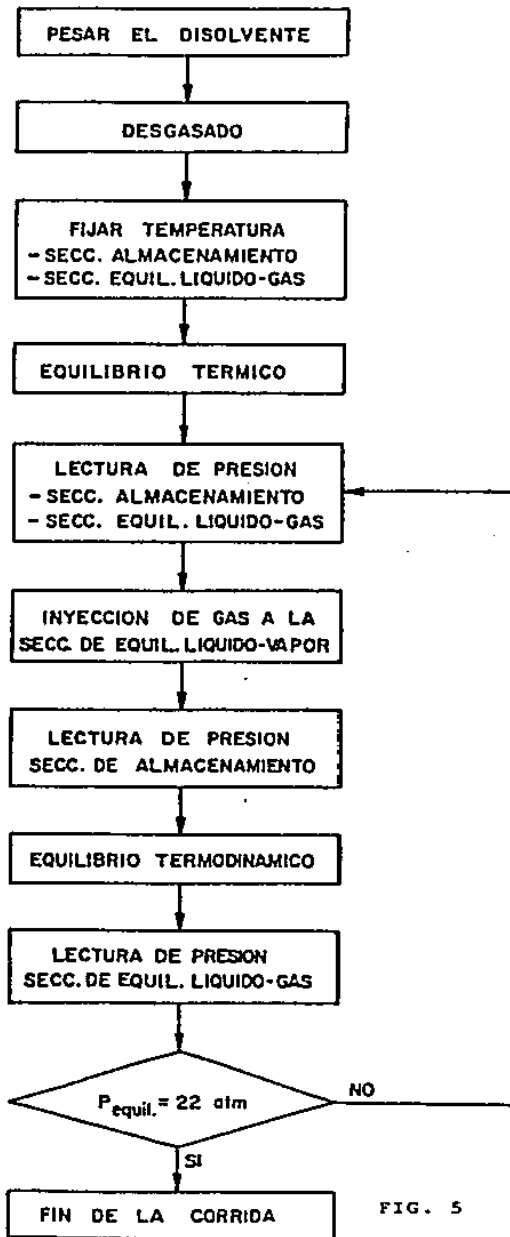


FIG. 5

RESULTADOS

LA TABLA 6 MUESTRA LAS COMBINACIONES SOLUTO-SOLVENTE QUE FUERON ESTUDIADAS EN ESTE TRABAJO.

TABLA 6

SOLVENTE	CO2	H2S	PRESION/ATM	TEMP/C
NMP	X	X	0.5 - 15	25.50.100
TMSO2	X	X	0.5 - 23	30.50.100
CP	X	X	0.5 - 23	25.40.50.100
NMP-MEA(15%)	X	X	0.5 - 23	25.50.100
NMP-DEA(15%)	X	X	0.5 - 14	25.50.100
NMP-DEA(30%)	X	X	0.5 - 23	25.50.100

NMP = N-METILPIRROLIDONA

MEA = MONOETANOLAMINA

TMSO2 = SULFOLANO

DEA = DIETANOLAMINA

CP = CARBONATO DE PROPILENO

LAS VARIABLES QUE EXPERIMENTALMENTE SE DETERMINAN SON: PRESIÓN TOTAL EN EL EQUILIBRIO PARA CADA PUNTO (Pt), PRESIÓN DE VAPOR DEL SOLVENTE (Psat), TEMPERATURA (T), COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA DE SOLVENTES, VOLUMEN DE LOS CILINDROS I Y II Y SU PRESIÓN

ANTES Y DESPUÉS DE CADA INYECCIÓN DE SOLUTO Y EL VOLUMEN DE LA CELDA DE EQUILIBRIO.

PARA EL CÁLCULO DE LOS DATOS DE SOLUBILIDAD SE NECESITA CONOCER LOS MOLES EXISTENTES EN EL CILINDRO ANTES Y DESPUÉS DE INYECTAR GAS HACIA LA CELDA DE EQUILIBRIO. ESTO SE REALIZA CON LA ECUACIÓN DEL VIRIAL (WALAS,1985) TRUNCADA EN EL SEGUNDO COEFICIENTE, LA CUAL, GENERALMENTE SE APLICA EN DENSIDADES MENORES A 0,5 LA DENSIDAD CRÍTICA O EN EL SIGUIENTE INTERVALO (PRAUSNITZ,1980):

$$P = \frac{T \sum_{i=1}^n \gamma_i P_i}{2 \sum_{i=1}^n \gamma_i T_{ci}} \dots\dots\dots(1)$$

LA CONDICIÓN (1) SE CUMPLE PARA LOS INTERVALOS DE PRESIÓN Y TEMPERATURA ESTUDIADOS EN ESTE TRABAJO . LA ECUACIÓN DEL VIRIAL ES LA SIGUIENTE:

$$n_i = \frac{P_i V_i}{RT + B_i(T) P_i} \dots\dots\dots(2)$$

DONDE:

NI = MOLES ANTES Y DESPUÉS DE INYECTAR
EN EL CILINDRO DE ALMACENAMIENTO

PI = PRESIÓN ANTES Y DESPUÉS DE INYEC-
TAR EN EL CILINDRO DE ALMACENAMIENTO,
ATM.

VI = VOLUMEN DEL CILINDRO (I Y II), LT

T = TEMPERATURA, K

R = CONSTANTE DEL GAS, LT ATM/MOL K

B_{12} = SEGUNDO COEF. VIRIAL DEL GAS, LT/MOL

LA CANTIDAD DE MOLES INYECTADOS HACIA LA CELDA DE EQUILIBRIO ES LA DIFERENCIA ENTRE LOS MOLES EXISTENTES EN EL CILINDRO ANTES (N1) Y DESPUES DE INYECTAR (N2):

$$N_3 = N_1 - N_2 \dots \dots \dots (3)$$

DONDE:

N3 = MOLES INYECTADOS HACIA LA CELDA

LOS MOLES EN LA FASE GAS EN EQUILIBRIO CON EL SOLVENTE FUERÓN CALCULADOS, TAMBIÉN, CON LA ECUACIÓN DEL VIRIAL:

$$n_4 = \frac{P_a V_g}{RT + B_{MIX} P_a} \dots \dots \dots (4)$$

DONDE:

N4 = MOLES DE SOLUTO EN EQUILIBRIO EN LA FASE GAS

B_{MIX} = COEF. VIRIAL DE LA MEZCLA GASEOSA CM³/MOL

P_e = PRESIÓN PARCIAL DEL SOLUTO, ATM

V_g = VOLUMEN DE LA FASE GASEOSA, CM³

EL SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL DE UNA MEZCLA GASEOSA ESTÁ RELACIONADO CON LA COMPOSICIÓN POR MEDIO DE LA ECUACIÓN:

$$B_{MIX} = (Y_1 Y_2 B_{12}) \dots \dots \dots (5)$$

DONDE Y SE EMPLEA PARA REPRESENTAR LA FRACCIÓN MOLAR EN LA FASE GASEOSA. LOS INDICES I Y J INDICAN COMPONENTES, EL COEFICIENTE B_{IJ} CARACTERIZA UNA INTERACCIÓN BIMOLECULAR ENTRE UNA MOLÉCULA I Y UNA MOLÉCULA J ; POR LO TANTO $B_{IJ} = B_{JI}$. PARA EL CASO DE ESTE TRABAJO LA FASE LÍQUIDA SE CONSIDERÓ COMO UN COMPONENTE PURO TENIENDO EN LA FASE GASEOSA UNA MEZCLA BINARIA, POR LO QUE:

$$B_{MIX} = y_1^2 B_{11} + 2y_1y_2B_{12} + y_2^2 B_{22} \dots (6)$$

EL SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL PARA CO₂ Y H₂S SE OBTUVO DE LA COMPILACIÓN DE DYAMOND (1969) MIENTRAS QUE EL DE LOS SOLVENTES SE CALCULÓ CON LA CORRELACIÓN DE O'CONNELL (1975). EL COEFICIENTE B₁₂ CONOCIDO COMO EL VIRIAL CRUZADO SE CALCULÓ EMPLEANDO LA SIGUIENTE REGLA DE MEZCLADO:

$$B_{12} = (B_{11} + B_{22}) / 2 \dots (7)$$

LA FRACCIÓN MOLAR EN LA FASE GASEOSA SE CONOCE CON:

$$y_i = P_i / P_T \dots (8)$$

DONDE:

P_i = PRESIÓN PARCIAL DEL COMPONENTE I, ATM

P_T = PRESIÓN TOTAL EN LA CELDA, ATM

LA PRESIÓN PARCIAL DE EQUILIBRIO (PE), ES LA DIFERENCIA ENTRE LA PRESIÓN TOTAL EN EL SISTEMA (PT) Y LA PRESIÓN PARCIAL DEL SOLVENTE (PJ):

$$PE = PT - PJ \dots \dots \dots (9)$$

PT SE CONOCE EXPERIMENTALMENTE MIENTRAS QUE LA PRESIÓN PARCIAL DEL SOLVENTE ESTA DADA POR:

$$P_1 = \frac{P_{SAT} \gamma_2 x_2 \phi_2^S}{\phi_2} \dots \dots \dots (10)$$

DONDE:

PSAT = PRESIÓN DE VAPOR DEL SOLVENTE, ATM

γ_2 = COEF. DE ACTIVIDAD DEL SOLVENTE

x_2 = FRACCIÓN MOLAR DEL SOLVENTE

ϕ_2^S = COEF. DE FUGACIDAD DEL SOLVENTE A CONDICIONES DE SATURACIÓN.

ϕ_2 = COEF. DE FUGACIDAD DEL SOLVENTE EN LA FASE VAPOR.

PSAT ES UN DATO EXPERIMENTAL, LOS COEFICIENTES DE FUGACIDAD ϕ_2 Y ϕ_2^S SE CALCULAN CON LA ECUACIÓN DEL VIRIAL TRUNCADA EN SU SEGUNDO COEFICIENTE:

$$\phi_2 = \exp \frac{P}{RT} \left\{ B_{22} \right\} \dots \dots \dots (11)$$

$$\phi_2^S = \exp \frac{P_{SAT}}{RT} \left\{ B_{22} \right\} \dots \dots \dots (12)$$

$$f_{12} = 2 B_{12} - B_{11} - B_{22} \dots \dots \dots (13)$$

EL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD γ_2 Y LA FRACCIÓN MOLAR DEL SOLVENTE ESTAN DADOS POR:

$$\gamma_2 = \frac{\gamma_2 P_r \phi_2}{x_2 P_{SAT} \phi_2^s} \dots\dots\dots(14)$$

$$x_2 = 1 - x_1 \dots\dots\dots(15)$$

DONDE:

x_1 = FRACCIÓN MOLAR DEL SOLUTO EN LA FASE LÍQUIDA

EL VOLUMEN DE LA FASE GASEOSA V_G SE DETERMINA DE ACUERDO A LA SIGUIENTE EXPRESIÓN:

$$V_G = V_T - [V_L - n\bar{V}_2] \dots\dots\dots(16)$$

DONDE:

V_T = VOLUMEN TOTAL DE LA CELDA, LT

V_L = VOLUMEN DEL SOLVENTE, LT

\bar{V}_2 = VOLUMEN PARCIAL MOLAR DEL GAS, LT/MOL

EL VOLUMEN DEL SOLVENTE SE CALCULA CON DATOS DE DENSIDAD:

$$V_L = M_i / \rho_i \dots\dots\dots(17)$$

DONDE:

M_i = MASA DEL SOLVENTE PURO O MEZCLADO, G

ρ_i = DENSIDAD DEL SOLVENTE, G/CM³

LOS DATOS DE DENSIDAD PARA LOS SOLVENTES PUROS FUERON TOMADOS DE UN TRABAJO ANTERIOR (MURRIETA,1984), EN EL QUE SE DETERMINÓ EXPERIMENTALMENTE LA DENSIDAD COMO FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA PARA N-METILPIRROLIDONA, CARBONATO DE PROPILENO, SULFOLANO, MONOETANOLAMINA Y DIETANOLAMINA EN UN INTERVALO DE 25 - 60 C. LOS DATOS DE DENSIDAD SE CORRELACIONARON CON LA ECUACIÓN DE RACKET (SPENCER,1972), CON LA QUE, SE OBTUVIERON DATOS DE DENSIDAD POR EXTRAPOLACIÓN PARA LA TEMPERATURA DE 100 C. LA DENSIDAD DE LA MEZCLA DE SOLVENTES SE CALCULÓ PROMEDIANDO LA DENSIDAD EN FRACCIÓN MOLAR DE CADA SOLVENTE PURO (SOLUCIÓN IDEAL) :

$$\rho_m = X_1 \rho_1 + X_2 \rho_2 \dots\dots\dots(18)$$

DONDE :

ρ_m = DENSIDAD DE LA MEZCLA DE SOLVENTES

X_1 = FRACCIÓN MOLAR SOLVENTE UNO

X_2 = FRACCIÓN MOLAR SOLVENTE DOS

EL VOLUMEN PARCIAL MOLAR DEL GAS SE ESTIMÓ POR MEDIO DE LA CORRELACIÓN DE LYCKMAN ET AL. (LYCKMAN,1965):

$$\frac{\bar{v}_2 P_{c2}}{R T_{c2}} = F \left(\frac{P_{c2} T}{C_2 T_{c2}} \right) \dots\dots\dots(19)$$

DONDE :

F = FUNCIÓN UNIVERSAL

\bar{v}_2 = VOLUMEN PARCIAL MOLAR DEL GAS

P_{C2} = PRESIÓN CRÍTICA DEL GAS

T_{C2} = TEMP. CRÍTICA DEL GAS

T = TEMPERATURA DEL SOLVENTE

R = CONSTANTE UNIVERSAL DE LOS GASES

$C_1 = \frac{\Delta U_1}{\bar{v}_1}$, ENERGÍA DE COHESIÓN DEL SOLVENTE

ΔU_1 = ENERGÍA DE VAPORIZACIÓN (A PRESIÓN CERO)
A LA TEMPERATURA T DEL SOLVENTE.

\bar{v}_1 = VOLUMEN MOLAR DEL SOLVENTE A T

LA PRESIÓN Y TEMPERATURA CRÍTICAS PARA EL CO₂ Y H₂S SE OBTUVIERON DE AMBROSE (1980). LA ENERGÍA DE VAPORIZACIÓN, SE ESTIMÓ CON UNA CORRELACIÓN DESCRITA EN LA REFERENCIA (REID, 1977).

$$\frac{\Delta U_1}{RT_c} = 7.08(1 - T_r)^{0.354} + 10.95 \omega (1 - T_r)^{0.456} \dots\dots(20)$$

DONDE :

T_c = TEMPERATURA CRÍTICA DEL SOLVENTE

ω = FACTOR ACENTRICO DE PITZER

$T_r = T / T_c$ TEMPERATURA REDUCIDA DEL SOLVENTE

LA TEMPERATURA Y PRESIÓN CRÍTICAS ASÍ COMO EL FACTOR ACENTRICO DE PITZER PARA LOS SOLVENTES SE TOMARON DE LA REFERENCIA (MURRIETA, 1984). EN LA TABLA 7 SE MUESTRAN LAS DIFERENTES CONSTANTES DE LOS SOLVENTES, ASÍ COMO LA DE LOS

TABLA 7
CONSTANTES DE LOS COMPUESTOS PUROS

COMPONENTE	Pc/ATM	Tc/ K	Vc/cm ³ MOL ⁻¹	RD/A	/DEBYE
BIOXIDO DE CARBONO	72.8(1)	304.2(1)	94.0(2)	.225(2)	0.99(3) 0.18(5)
ACIDO SULFHIDRICO	88.2(1)	373.2(1)	98.5(1)	.100(2)	0.60(2) 0.90(5)
N-METILPIRROLIDONA	47.2(6)	724.1(6)	310.5(6)	.356(6)	3.50(4) 4.09(5)
CARB. DE PROPILENO	53.4(6)	775.4(6)	251.5(6)	.434(6)	3.25(4) 4.98(5)
SULFOLANO	49.6(6)	849.5(6)	245.0(6)	.378(6)	3.60(4) 4.81(5)
MONOETANOLAMINA	67.8(6)	363.7(6)	196.0(6)	.836(6)	-- --
DIETANOLAMINA	46.5(6)	706.6(6)	333.0(6)	1.063(6)	-- --

(1) AMBROSE (1977)

(2) REID (1977)

(3) PRAUSNITZ (1980)

(4) ESTIMADO (PRAUSNITZ (1980))

(5) MACLELLAN 1963)

(6) MURRIETA (1984)

SOLUTOS.

CONOCIENDO LOS MOLES DE SOLUTO EN EQUILIBRIO (n_4) Y LOS MOLES INYECTADOS HACIA LA CELDA DE EQUILIBRIO (n_3), LOS MOLES ABSORBIDOS POR EL SOLVENTE, A LAS CONDICIONES DE PRESIÓN Y TEMPERATURA EXISTENTES EN EL SISTEMA, SE CALCULAN CON LA SIGUIENTE ECUACIÓN:

$$n_5 = n_3 - n_4 \dots\dots\dots(21)$$

DONDE :

n_5 = MOLES DEL GAS ABSORBIDOS POR EL SOLVENTE

LOS DATOS DE SOLUBILIDAD SE REPORTAN COMO LA PRESIÓN PARCIAL DEL SOLUTO EN FUNCIÓN DE SU FRACCIÓN MOLAR EN LA FASE LÍQUIDA O EN FUNCIÓN DE LA RELACIÓN DE LOS MOLES ABSORBIDOS DE SOLUTO POR MOLES DE SOLVENTE (α). LA FRACCIÓN MOLAR DEL SOLUTO (x_1) Y α SE CONOCEN DE ACUERDO A :

$$x_1 = \frac{n_5}{n_5 + n_6} \quad \alpha = \frac{n_5}{n_6} \dots\dots\dots(22)$$

DONDE :

$n_6 = \sum W_i / P_{MI}$ MOLES DEL SOLVENTE

W_i = PESO DEL SOLVENTE, G

P_{MI} = PESO MOLECULAR DEL SOLVENTE, G/GMOL

LA CORRECCIÓN A LA PRESIÓN DE VAPOR DEL SOLVENTE DADA POR LA ECUACIÓN (10) PUEDE CONSIDERARSE DESPRECIABLE YA QUE ESENCIALMENTE LOS SOLVENTES ESTUDIADOS SON NO VOLÁTILES. LA PRESIÓN DE VAPOR DE NMP A 100 C ES DE 24 MMHG (HERNANDEZ,1987). SIN EMBARGO, LA CORRECCIÓN SE REALIZÓ PARA QUE EL METODO DE CÁLCULO SEA GENERAL.

EL MÉTODO DESCRITO ES ITERATIVO . SU DIAGRAMA DE FLUJO (FIG.6) JUNTO CON EL LISTADO DEL PROGRAMA DE COMPUTADORA DENOMINADO GASLIO SE ANEXAN EN EL APÉNDICE 1. CABE MENCIONAR QUE LA MISMA SECUENCIA SE REALIZÓ EMPLEANDO EN LUGAR DE LA ECUACIÓN DEL VIRIAL LA ECUACIÓN DE SOAVE-REDLICH-KWONG (WALAS,1985), OBTENIENDOSE RESULTADOS SIMILARES. LA VENTAJA DE UTILIZAR LA ECUACIÓN DEL VIRIAL RADICA EN LA FACILIDAD DE PROGRAMARLA.

PARA COMPROBAR LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL ASÍ COMO LA SECUENCIA DE CÁLCULO, SE MIDIÓ UN SISTEMA REPORTADO EN LA LITERATURA (ISAACS,1977). EL SISTEMA SELECCIONADO FUÉ CO₂ EN CARBONATO DE PROPILENO A LAS TEMPERATURAS DE 40 Y 100 C. LA COMPARACIÓN SE MUESTRA EN LA FIGURA 7, LOS DATOS SE REPORTAN COMO LA PRESIÓN PARCIAL DE EQUILIBRIO DEL GAS EN FUNCIÓN DE SU FRACCIÓN MOL EN LA FASE LÍQUIDA. PUEDE OBSERVARSE QUE LOS DATOS OBTENIDOS EN ESTE TRABAJO COMPARAN MUY BIEN CON LOS REPORTADOS EN LA LITERATURA, LA MAXIMA DIFERENCIA OBTENIDA FUÉ DE 2.8% LO CUAL CAE DENTRO DEL ERROR EXPERIMENTAL, EL CUAL, CALCULADO POR MEDIO DE UN ANALISIS DE ERRORES (PARRA,1986) ES DEL 3%. POR OTRA PARTE LOS DATOS DE LA SOLUBILIDAD DEL CO₂ EN NMP Y SUS MEZCLAS CON MEA O DEA, OBTENIDOS ANTERIORMENTE, EN EL INTERVALO DE 0.2 A 2 ATM A 25 Y 50 C (MURRIETA,1984*) SON CONSISTENTES CON LOS OBTENIDOS EN ESTE TRABAJO. LO ANTERIORMENTE EXPUESTO CONFIRMA QUE TANTO LA

TÉCNICA EXPERIMENTAL COMO LA SECUENCIA DE CÁLCULO SON CORRECTAS.

LAS FIGURAS 8 Y 9 MUESTRAN DATOS DE EQUILIBRIO P.X.T DE CO₂ Y H₂S EN N-METILPIRROLIDONA A 25, 50 Y 100 C. SE PUEDE OBSERVAR QUE LA SOLUBILIDAD DEL H₂S ES MAYOR QUE LA DEL CO₂ POR UN FACTOR APROXIMADO DE 5 POR LO QUE LA NMP PODRÍA CONSIDERARSE COMO SELECTIVA HACIA EL H₂S. EL EFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA PRESIÓN SOBRE LA SOLUBILIDAD DEL CO₂ Y H₂S EN NMP PUEDE CONSIDERARSE COMO NORMAL YA QUE CON UN AUMENTO DE TEMPERATURA LA SOLUBILIDAD DISMINUYE MIENTRAS QUE CON UN AUMENTO DE PRESIÓN AUMENTA. LA DISMINUCIÓN DE LA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE UN SOLVENTE POR UN GAS COMO FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA ES UN EFECTO MUY IMPORTANTE EN PROCESOS DE ABSORCIÓN DE GASES YA QUE PERMITE REGENERAR (ELIMINAR LOS GASES ABSORBIDOS) LOS SOLVENTES UTILIZADOS EN LA ETAPA DE ABSORCIÓN. ESTE EFECTO NO ES GENERAL Y EN ALGUNOS SISTEMAS COMO METANO EN 1-METILNAFTELENO REPORTADO POR CHAPELOW (1974) UN INCREMENTO DE TEMPERATURA TRAE CONSIGO UN AUMENTO EN LA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN. POR LO QUE ES EVIDENTE LA IMPORTANCIA DE EVALUAR EXPERIMENTALMENTE LA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE UN SOLVENTE POR UN GAS DADO.

LAS FIGURAS 10 Y 11 MUESTRAN UNA COMPARACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL CO₂ Y H₂S EN NMP, CP Y THSO₂ A 25 C. LA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE LA NMP ES MAYOR TANTO PARA CO₂ COMO PARA H₂S QUE LA DEL SULFOLANO Y CARBONATO DE PROPILENO A CUALQUIER TEMPERATURA Y PRESIÓN DADAS EN LOS INTERVALOS ESTUDIADOS. LA SOLUBILIDAD DE H₂S O CO₂ ES MAYOR POR UNA FACTOR DE 1.4 Y 1.5 CON RESPECTO A SULFOLANO Y POR UN FACTOR DE 1.5 Y 1.2 CON RESPECTO A CARBONATO DE PROPILENO. ESTOS RESULTADOS INDICAN QUE EN LA SELECCIÓN DE SOLVENTES PARA LA PURIFICACIÓN DE

UNA CORRIENTE GASEOSA CONTAMINADA CON GASES ÁCIDOS (E.J. ENDULZAMIENTO DEL GAS NATURAL) LA NMP TENDRÍA UNA EFICIENCIA MAYOR QUE CP Y TMSO₂.

COMO SE MENCIONO ANTERIORMENTE, MUY POCOS DATOS DE LA SOLUBILIDAD DE GASES ÁCIDOS EN MEZCLAS DE SOLVENTES SE ENCUENTRAN REPORTADOS EN LA LITERATURA, POR LO QUE EN ESTE TRABAJO SE DETERMINÓ LA SOLUBILIDAD DEL CO₂ Y H₂S EN MEZCLAS DE UN SOLVENTE FÍSICO CON UN QUÍMICO. EL OBJETIVO DE ESTUDIAR LA SOLUBILIDAD DEL CO₂ Y H₂S EN ESTE TIPO DE MEZCLAS ES DETERMINAR SU CAPACIDAD DE ABSORCIÓN POR ESTOS GASES Y COMPARARLA CON LA DE SOLUCIONES ACUOSAS DE ALCANOLAMINAS LAS CUALES SE HAN UTILIZADO TRADICIONALMENTE EN LA PURIFICACIÓN DE CORRIENTES GASEOSAS CONTAMINADAS CON GASES ÁCIDOS (E.J. ENDULZAMIENTO DEL GAS NATURAL). LAS MEZCLAS DE CARBONATO DE PROPILENO CON ALCANOLAMINAS (MEA O DEA) SE ESTUDIARON EN UN TRABAJO ANTERIOR (MURRIETA,1984**) Y EL RESULTADO OBTENIDO FUÉ QUE TIENEN UNA MENOR CAPACIDAD DE ABSORCIÓN QUE EL CP PURO. YA QUE LA NMP TIENE UNA MAYOR CAPACIDAD DE ABSORCIÓN PARA CO₂ Y H₂S QUE TMSO₂, SE SELECCIONÓ PARA CONTINUAR EL ESTUDIO DE LA SOLUBILIDAD DE GASES ÁCIDOS EN LA MEZCLA DE UN SOLVENTE FÍSICO CON UN QUÍMICO (MEA O DEA).

LAS FIGURAS 12 Y 13 MUESTRAN DATOS DE LA SOLUBILIDAD DEL CO₂ Y H₂S EN MEZCLAS DE NMP-MEA (15% EN PESO MEA) Y EN NMP-DEA (30% EN PESO DEA) A 25 Y 100 C. LA SOLUBILIDAD DEL H₂S ES SIEMPRE MAYOR QUE LA DEL CO₂ POR UN FACTOR DE 2.5 POR LO QUE ESTAS MEZCLAS PODRÍAN CONSIDERARSE COMO SELECTIVAS PARA EL H₂S. PARA UNA MISMA CONCENTRACIÓN DE ALCANOLAMINA LA SOLUBILIDAD DE LOS GASES ÁCIDOS ES MAYOR, POR UN FACTOR APROXIMADO DE 2, EN LAS

MEZCLAS DE MEA QUE EN LAS DE DEA, SIN EMBARGO LA DEA SE HA UTILIZADO CON MAYOR FRECUENCIA EN PROCESOS DE ABSORCIÓN DE GASES (MADDOX,1977) DEBIDO A QUE TIENE UNA PRESIÓN DE VAPOR MENOR QUE LA MEA PO LO QUE LAS PERDIDAS POR EVAPORACIÓN SON MENORES.

YA QUE EL ENFOQUE DE ESTE ESTUDIO ES ENCONTRAR UNA MEZCLA DE SOLVENTES QUE PUEDA SER CONSIDERADA COMO ALTERNATIVA PARA EL ENDULZAMIENTO DEL GAS NATURAL. DATOS DE LA SOLUBILIDAD DE LOS GASES ÁCIDOS EN LAS MEZCLAS DE NMP-ALCANOLAMINAS SE COMPARAN CON DATOS PARA SOLUCIONES ACUOSAS DE ALCANOLAMINAS REPORTADAS EN LA LITERATURA. LA FIGURA 14 ES UNA COMPARACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN, PARA CO₂, ENTRE NMP-MEA (15% PESO MEA) Y H₂O-MEA (15.2% PESO MEA) A DIFERENTES TEMPERATURAS. LOS DATOS DE CO₂ EN LA SOLUCIÓN ACUOSA DE MEA SON REPORTADOS POR LAWSON (1976), SE PUEDE OBSERVAR QUE LA SOLUBILIDAD DEL CO₂ ES MAYOR EN NMP-MEA QUE EN H₂O-MEA POR UN FACTOR DE 1.2, AÚN CUANDO LAS TEMPERATURAS A LAS QUE SE REALIZA LA COMPARACIÓN NO SON IGUALES, 50 Y 40 C RESPECTIVAMENTE. A LA TEMPERATURA DE 100 C Y EN LA REGIÓN DE 0.2 A 10 ATM LA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE NMP-MEA ES MENOR QUE LA DE H₂O-MEA, ESTE DATO ES MUY IMPORTANTE YA QUE GENERALMENTE EN LOS PROCESOS DE ABSORCIÓN DE GASES, EL SOLVENTE SE REGENERA EN UN DESORBEDOR QUE OPERA A BAJA PRESIÓN Y A TEMPERATURA ELEVADA, POR LO QUE PARA NMP-MEA LA ETAPA DE REGENERACIÓN PODRÍA SER MÁS EFICIENTE QUE PARA H₂O-MEA.

LA FIGURA 15 ES UNA COMPARACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DE H₂S EN NMP-DEA (30% EN PESO DEA) Y EN H₂O-DEA (35% EN PESO DEA) (LEE,1973) A LAS TEMPERATURAS DE 25 Y 100 C. PUEDE OBSERVARSE QUE LA MEZCLA NMP-DEA TIENE MAYOR CAPACIDAD DE ABSORCIÓN (POR UN FACTOR DE 4) QUE LA DE H₂O-DEA Y QUE LA DISMINUCIÓN DE LA

SOLUBILIDAD DEL H₂S CON UN INCREMENTO DE TEMPERATURA ES NOTABLE PARA LA MEZCLA NMP-DEA. PARA UN MISMO INCREMENTO DE TEMPERATURA (25 A 100 C) LA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE NMP-DEA SE REDUCE POR UN FACTOR APROXIMADO DE 5 MIENTRAS QUE LA DE H₂O-DEA APENAS POR UN FACTOR DE 1.2. TAMBIÉN, EN LA FIGURA SE OBSERVA COMO LA SOLUCIÓN ACUOSA DE DEA SE SATURA RAPIDAMENTE EN LA REGIÓN DE BAJA PRESIÓN AUMENTANDO MUY LENTAMENTE SU CAPACIDAD DE ABSORCIÓN COMO FUNCIÓN DE LA PRESIÓN. NO ASÍ LA MEZCLA DE NMP-DEA LA CUAL, AL MENOS EN EL INTERVALO DE PRESIÓN DE ESTE TRABAJO, AUMENTA CONSIDERABLEMENTE SU CAPACIDAD DE ABSORCIÓN COMO FUNCIÓN DE LA PRESIÓN. EL COMPORTAMIENTO DE H₂O-DEA ES EL QUE TÍPICAMENTE PRESENTAN LOS SOLVENTES BASADOS EN LA ABSORCIÓN QUÍMICA MIENTRAS QUE EL DE NMP-DEA LOS BASADOS EN LA ABSORCIÓN FÍSICA.

EN LAS FIGURAS 16 Y 17 SE COMPARAN DATOS DE LA SOLUBILIDAD DEL H₂S EN NMP-DEA (30% PESO DEA) Y NMP-MEA (15% PESO MEA) CON DATOS REPORTADOS PARA VARIAS SOLUCIONES ACUOSAS DE ALCANOLAMINAS. LAS SOLUCIONES DE ALCANOLAMINAS SON: DIISOPROPANOLAMINA (15% EN PESO) (ISAACS,1977), DIGLICOLAMINA (60% EN PESO) (MÁRTIN,1978) Y SULFINOL (40% EN PESO DIISOPROPANOLAMINA, 40% EN PESO SULFOLANO, 20% EN PESO H₂O) (ISAACS, 1977*). A LA TEMPERATURA DE 50 C, FIG.16. LA SOLUBILIDAD DE H₂S ES MAYOR EN LAS MEZCLAS DE NMP-MEA Y NMP-DEA QUE EN LAS SOLUCIONES ACUOSAS DE ALCANOLAMINAS, SIN EMBARGO, A 100C Y EN LA REGIÓN DE BAJA PRESIÓN, FIG. 17, EL ORDEN DE MAGNITUD DE LA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN ES EL MISMO PARA LOS SOLVENTES EN COMPARACIÓN. LA DIFERENCIA EN LA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE LAS MEZCLAS DE NMP-ALCANOLAMINAS, CON H₂O-ALCANOLAMINAS ES UN FACTOR DETERMINANTE EN LA CANTIDAD DEL FLUJO DE SOLVENTE NECESARIO PARA ABSORBER UNA CANTIDAD DADA DE

GAS ÁCIDO. PARA LAS MEZCLAS DE NMP-ALCANOLAMINAS SE TENDRÍA UN FLUJO MENOR QUE PARA H₂O-ALCANOLAMINAS.

DE LAS COMPARACIONES ANTERIORES SE PUEDE RESUMIR QUE LAS MEZCLAS DE NMP-MEA O DEA TIENEN VENTAJAS MUY IMPORTANTES SOBRE LAS SOLUCIONES ACUOSAS DE ALCANOLAMINAS QUE TRADICIONALMENTE SE HAN UTILIZADO EN LA PURIFICACIÓN DE CORRIENTES GASEOSAS CONTAMINADAS CON GASES ÁCIDOS (E.J. ENDULZAMIENTO DEL GAS NATURAL). TENIENDO EN CUENTA QUE EN LA SELECCIÓN DE UN PROCESO PARA TRATAMIENTO DE GASES LA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN ES UNO DE LOS FACTORES MAS IMPORTANTES A SER CONSIDERADO, LAS MEZCLAS DE NMP-MEA O DEA PODRIAN REPRESENTAR UNA EXCELENTE ALTERNATIVA PARA EL ENDULZAMIENTO DEL GAS NATURAL.

EN EL APENDICE 2 SE REPORTAN LOS DATOS EXPERIMENTALES P.T.X.₂ PARA LOS SISTEMAS REPORTADOS EN LA TABLA 5.

CO₂ EN CARBONATO DE PROPILENO

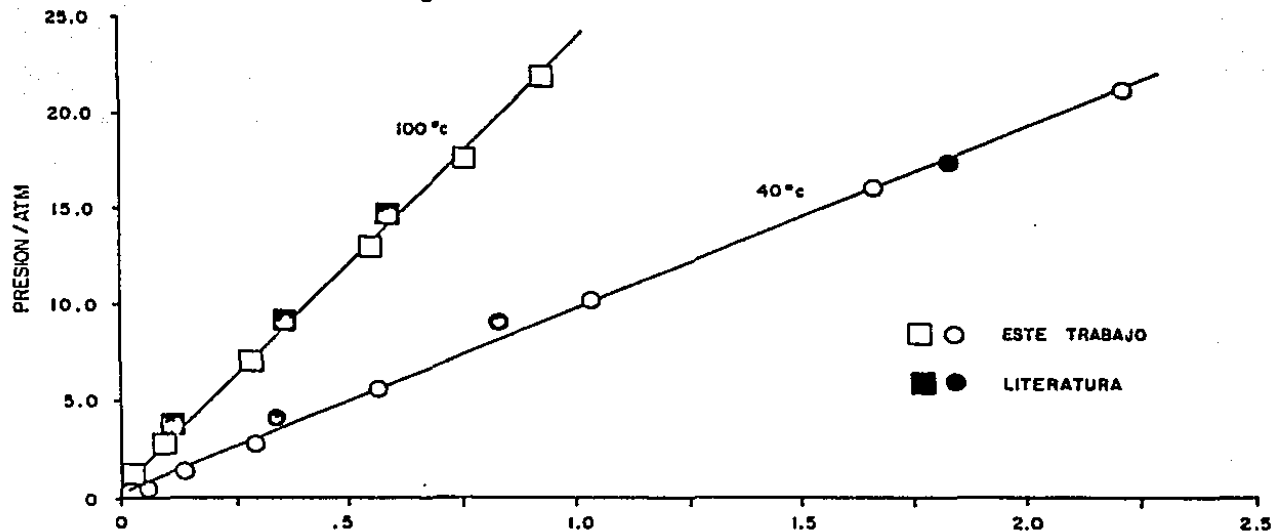


FIG. 7 ALFA n-CO₂ / n-CP

CO₂ EN N-METIL PIRROLIDONA

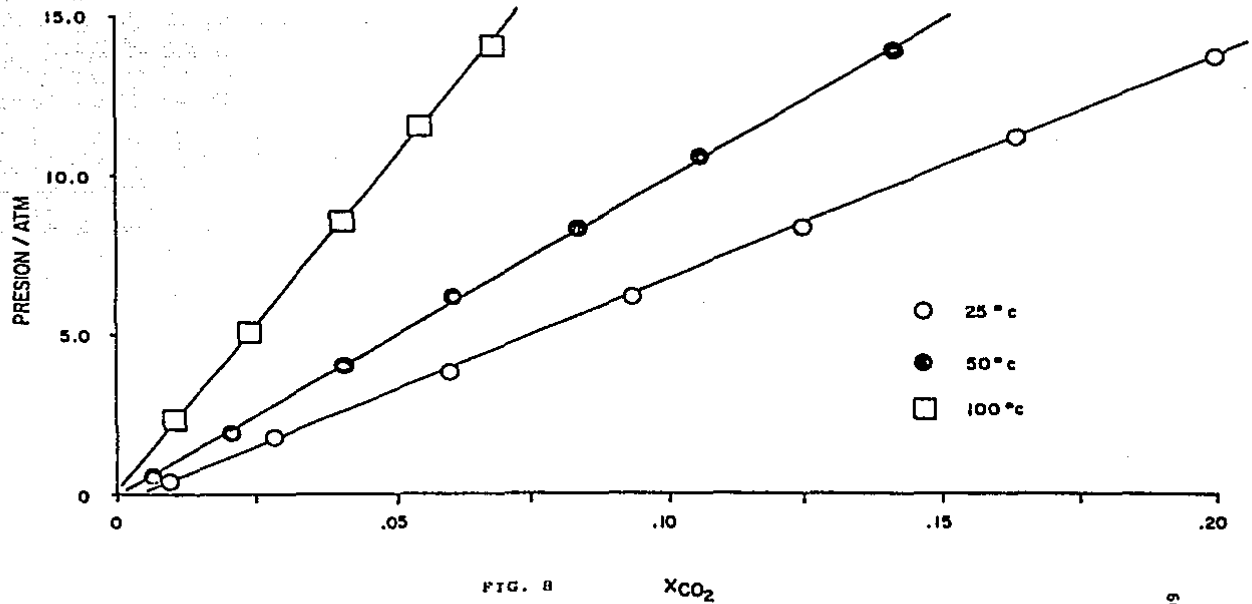


FIG. 8

H₂S EN N-METILPIRROLIDONA

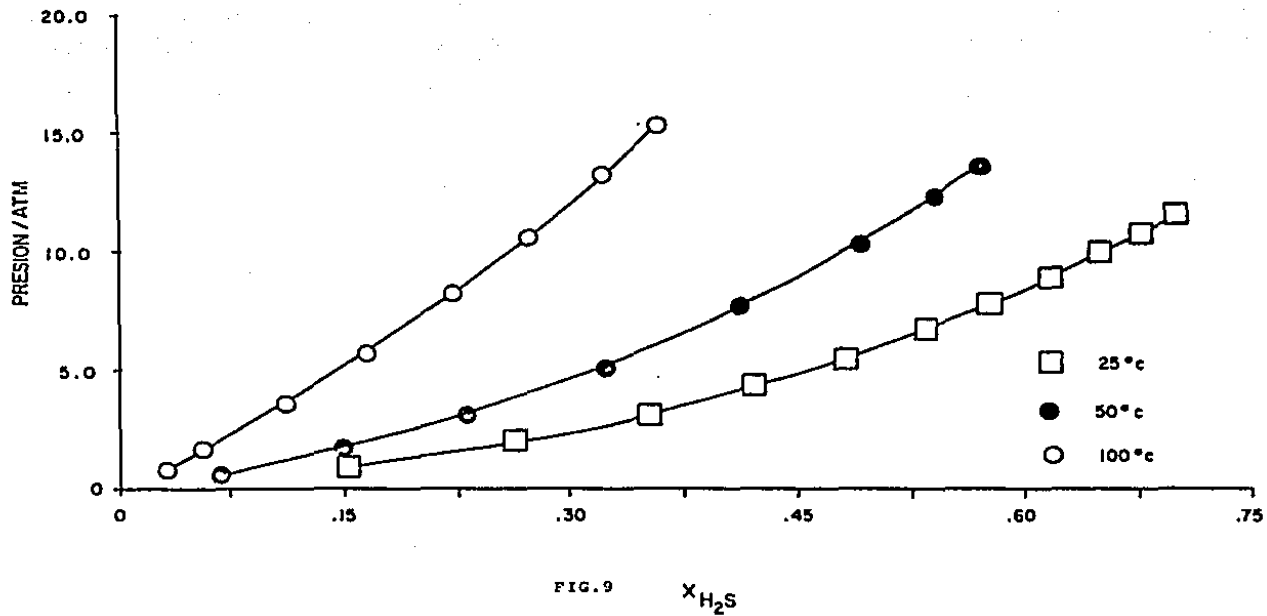


FIG. 9 X_{H_2S}

CO₂ EN SOLVENTES FISICOS 25 °C

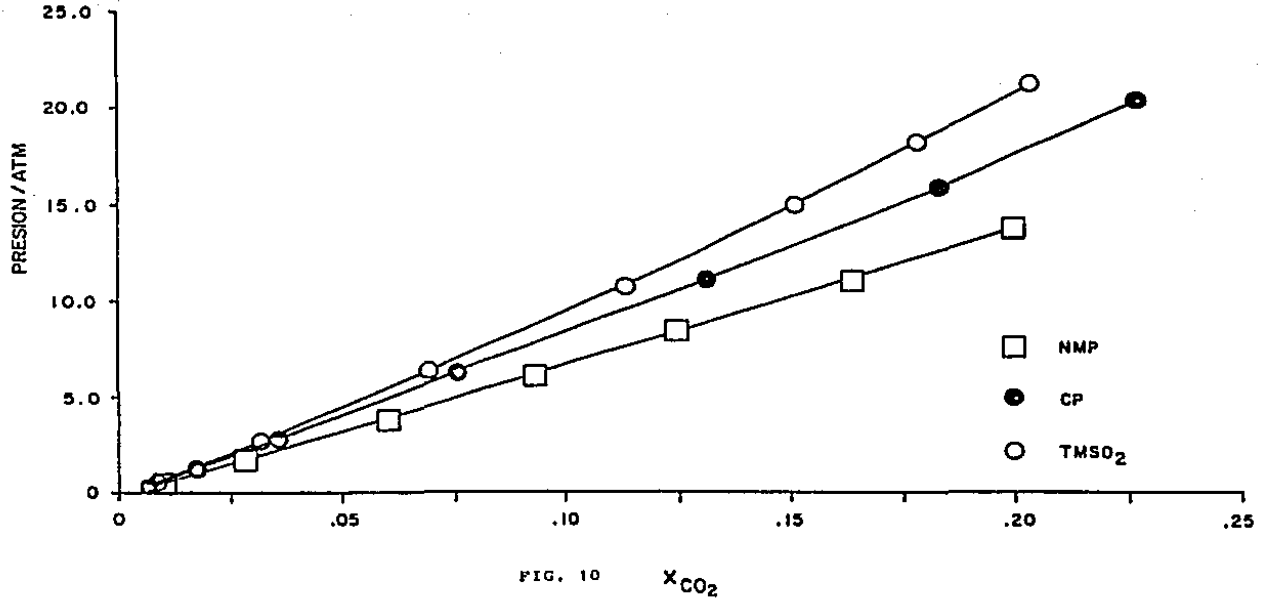


FIG. 10 X_{CO₂}

H₂S EN SOLVENTES FISICOS 25 °c

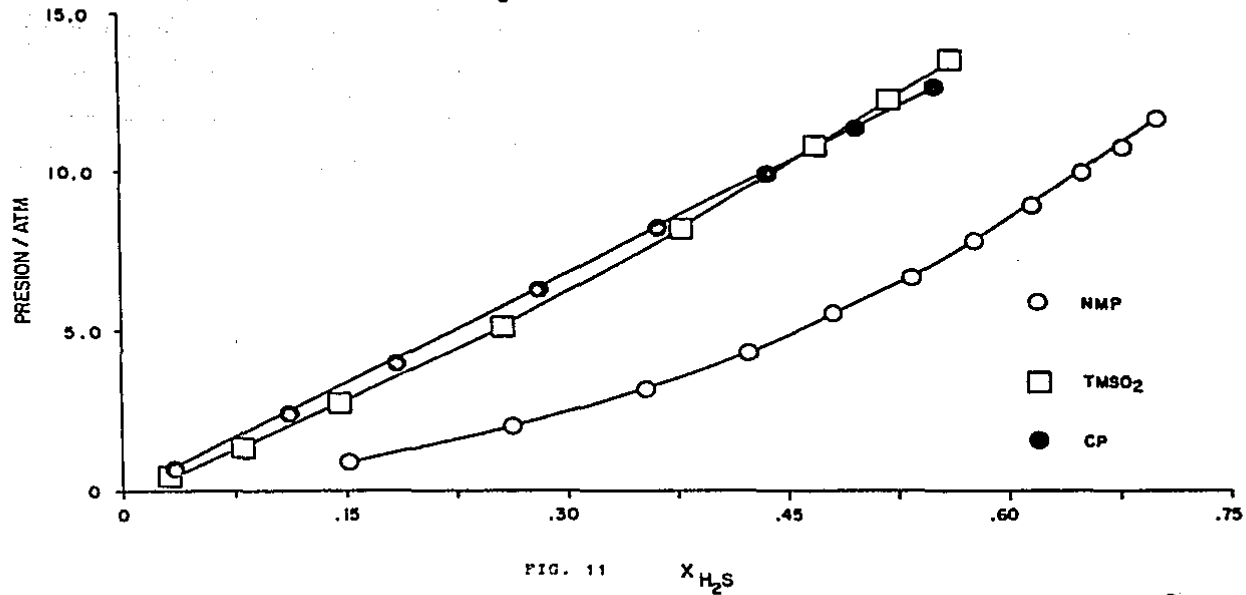


FIG. 11

X H₂S

H₂S Y CO₂ EN NMP-MEA (15% MEA)

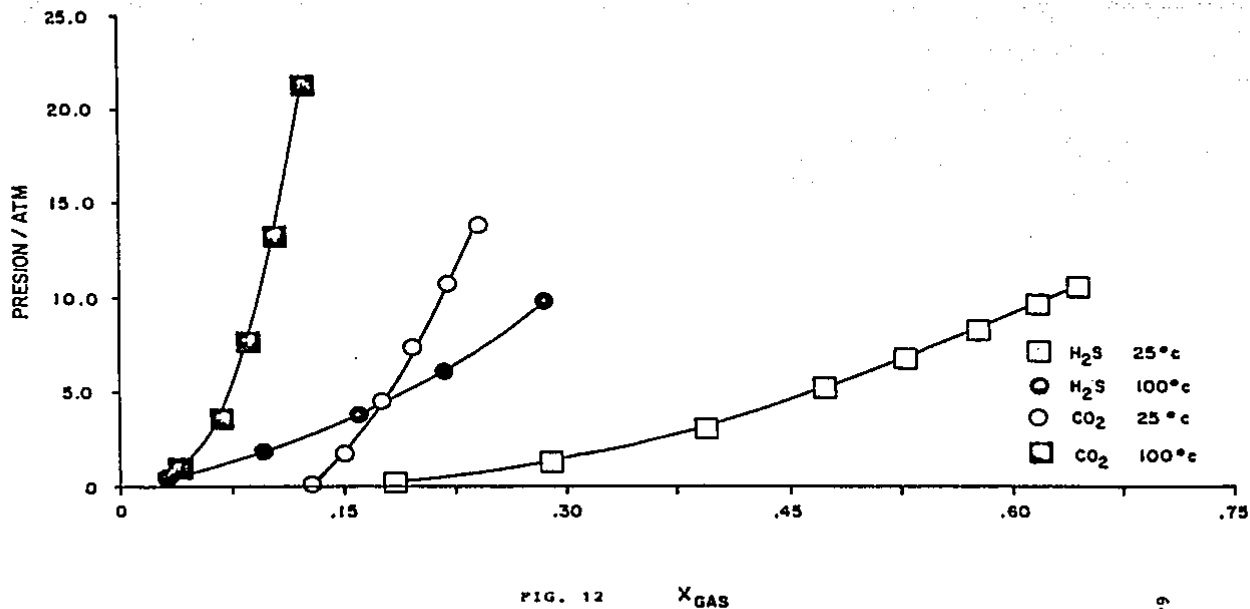


FIG. 12 X_{GAS}

H₂S Y CO₂ EN NMP-DEA (30%DEA)

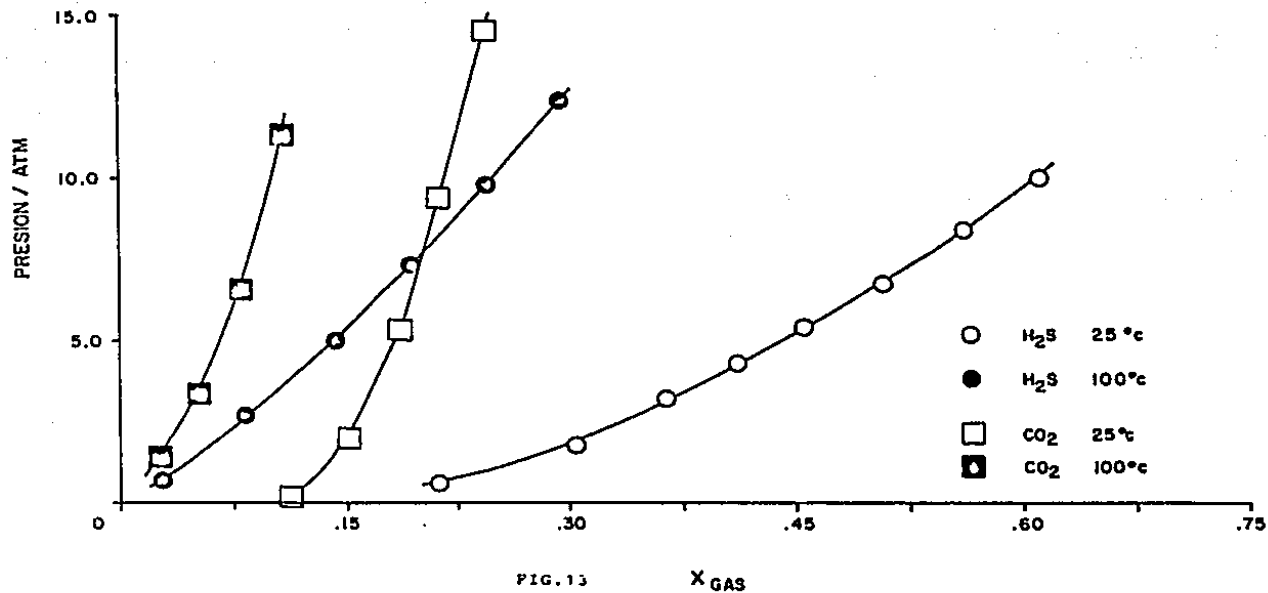


FIG. 13

X_{GAS}

CO₂ EN NMP - MEA Y EN H₂O - MEA (15% MEA)

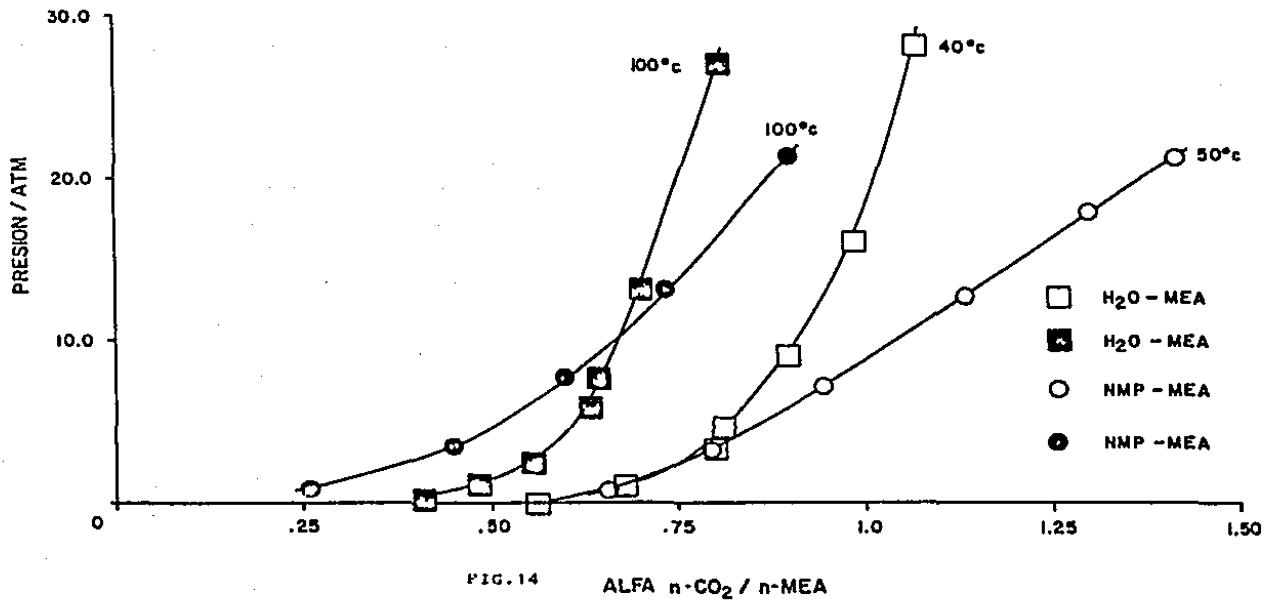


FIG. 14

ALFA n-CO₂ / n-MEA

H₂S EN SOLVENTES FISICOS + QUIMICOS 25 y 100 °c

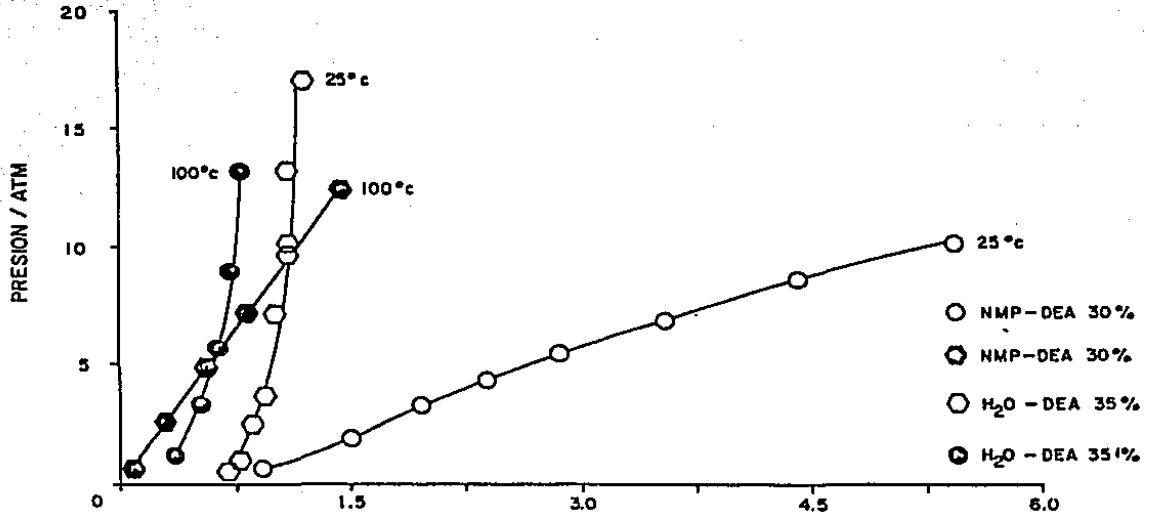


FIG. 15 ALFA n_{H_2S} / n_{AMINA}

SOLUBILIDAD DE H₂S EN AMINAS T = 50 ºC

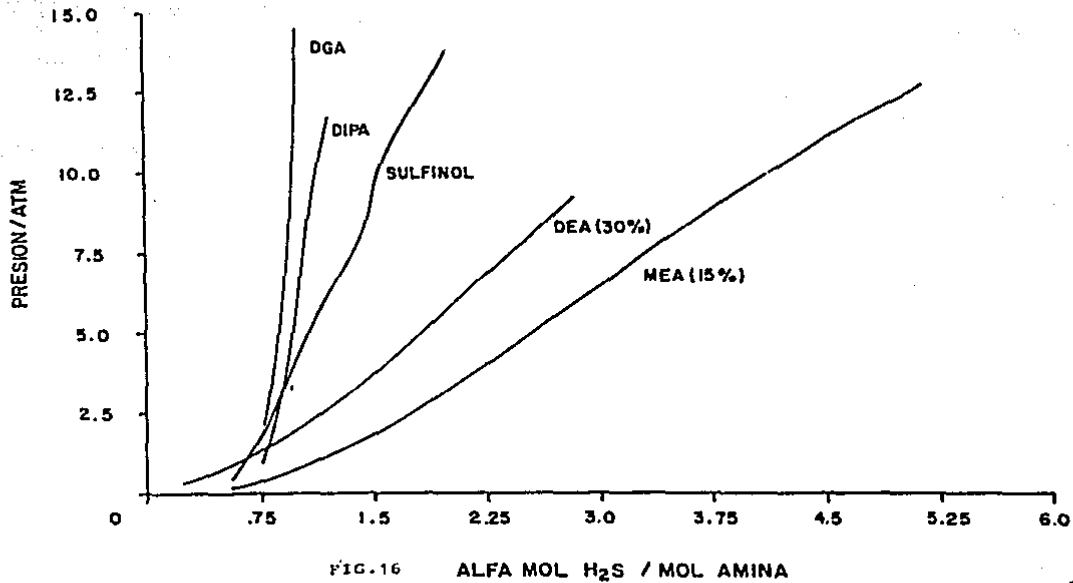


FIG.16 ALFA MOL H₂S / MOL AMINA

SOLUBILIDAD DEL H₂S EN AMINAS T = 100°C

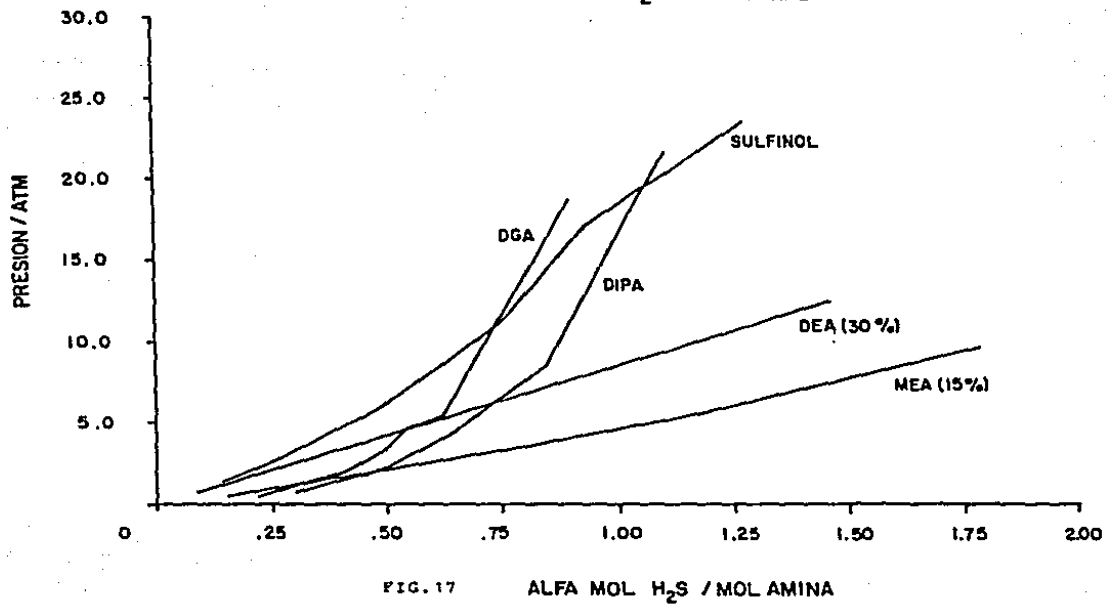


FIG. 17

ALFA MOL H₂S / MOL AMINA

VARIABLES DERIVADAS DE DATOS DE SOLUBILIDAD DE GASES

A PARTIR DE LA INFORMACIÓN EXPERIMENTAL DE DATOS DE SOLUBILIDAD DE GASES EN LÍQUIDOS ES POSIBLE DERIVAR VARIABLES DE GRAN IMPORTANCIA TERMODINÁMICA. UNA DE ESTAS, ES LA CONSTANTE DE HENRY LA CUAL SE DETERMINA CON DATOS DE EQUILIBRIO P.T.X EN DONDE LA RELACIÓN P/X DEBE SER CONSTANTE PARA PRESIONES PARCIALES BAJAS. PARA EL CASO DE ESTE ESTUDIO LA CONSTANTE DE HENRY SE CALCULÓ EMPLEANDO LA RELACIÓN SIGUIENTE:

$$H_{i,s} = \frac{\phi_i \gamma_i P_T}{x_i} \dots\dots\dots(1)$$

EL COEFICIENTE DE FUGACIDAD ϕ_i SE CALCULÓ CON LA ECUACIÓN DEL VIRIAL TRUNCADA EN SU SEGUNDO COEFICIENTE. EN LA TABLA 8 SE REPORTAN CONSTANTES DE HENRY PARA CO₂ Y H₂S EN NMP, CP Y TMSO₂ A 25, 50 Y 100 C, ASÍ COMO DATOS REPORTADOS EN LA LITERATURA. AL REALIZAR LA COMPARACIÓN, EL ERROR PROMEDIO OBTENIDO FUÉ DE 2.9% LO CUAL ES EXCELENTE SI CONSIDERAMOS QUE EN OCASIONES EXISTEN DIFERENCIAS ENTRE AUTOR A AUTOR HASTA DE UN 50% . LA FIGURA 18 MUESTRA LA VARIACIÓN DE LA CONSTANTE DE HENRY CON LA TEMPERATURA, ASÍ COMO UNA COMPARACIÓN ENTRE LOS SOLVENTES ESTUDIADOS. PUEDE OBSERVARSE QUE PARA CUALQUIER TEMPERATURA LA CONSTANTE DE HENRY DEL CO₂ O H₂S ES MENOR EN NMP QUE EN CP Y TMSO₂, YA QUE LA CONSTANTE DE HENRY ES INVERSAMENTE PROPORCIONAL A LA FRACCIÓN MOLAR DEL SOLUTO EN LA FASE LÍQUIDA, SE PUEDE CONCLUIR QUE LA NMP TIENE UNA MAYOR CAPACIDAD DE ABSORCIÓN QUE CP Y TMSO₂.

TABLA 8
CONSTANTES DE HENRY

SOLVENTE	TEMP/ C	SOLUTO	H _{1,2} /ATM	REPORTADA	% ERROR
NMP	25	CO ₂	67.1	66.0 (1)	1.2
	50	CO ₂	99.7	99.7 (1)	0.0
	100	CO ₂	180.5	180.2 (1)	0.2
	25	H ₂ S	7.2	7.5 (1)	4.2
	50	H ₂ S	13.0	13.3 (1)	2.3
	100	H ₂ S	31.7	31.7 (1)	0.0
CP	25	CO ₂	82.6	82.8 (1)	0.2
	40	CO ₂	104.2	-	-
	100	CO ₂	256.9	265.0 (2)	3.2
	25	H ₂ S	22.3	25.3 (1)	13.5
	50	H ₂ S	35.4	38.6 (1)	9.0
	100	H ₂ S	76.0	73.8 (1)	2.9
TMSO ₂	30	CO ₂	91.6	91.4 (1)	0.2
	50	CO ₂	130.5	131.3 (1)	0.6
	100	CO ₂	238.2	247.4 (1)	3.9
	30	H ₂ S	20.3	20.4 (1)	0.5
	50	H ₂ S	29.3	30.3 (1)	3.4
	100	H ₂ S	64.5	62.5 (1)	3.1

(1) RIVAS (1978)

(2) ISAACS (1977)

EN PROCESOS DE ABSORCIÓN DE GASES LA ENTALPÍA DE SOLUCIÓN (ΔH_{SI}) ES UNA VARIABLE BÁSICA PARA EL CÁLCULO DEL CALOR TOTAL DE REACCIÓN, EL CUAL ES MUY IMPORTANTE PARA REALIZAR EL BALANCE TOTAL DE ENERGÍA. CUANDO ΔH_{SI} ES PEQUEÑA, LO CUAL SUCEDE EN SISTEMAS QUÍMICAMENTE SIMILARES (NO HAY EFECTOS DE SOLVATACIÓN O IONIZACIÓN), PUEDE DESPRECIARSE, SIN EMBARGO PARA SISTEMAS DONDE EXISTEN ESTOS EFECTOS (COMO LOS REPORTADOS EN ESTE TRABAJO) LA ENTALPÍA DE SOLUCIÓN ES UNA VARIABLE MUY IMPORTANTE PARA DETERMINAR CON PRECISIÓN EL BALANCE TOTAL DE ENERGÍA. UNO DE LOS MÉTODOS PARA EL CÁLCULO DE ΔH_{SI} ES DERIVANDO DATOS DE SOLUBILIDAD DE GASES EN LÍQUIDOS.

LA ENTALPÍA DE SOLUCIÓN DE UN GAS EN UNA SOLUCIÓN SE DEFINE COMO:

$$\Delta H_{SI} = H_i^* - \bar{H}_i^l \dots\dots\dots(2)$$

DONDE:

ΔH_{SI} = ENTALPÍA DE SOLUCIÓN DEL COMP. 1
EN EL LÍQUIDO.

H_i^* = ENTALPÍA DEL GAS IDEAL DEL COMP. 1
A LA TEMPERATURA DEL SISTEMA.

\bar{H}_i^l = ENTALPÍA MOLAR PARCIAL DEL COMP. 1
EN EL LÍQUIDO.

LA ENTALPÍA DE SOLUCIÓN DEL GAS, PUEDE APROXIMARSE A PARTIR DE LA ECUACIÓN BÁSICA DE EQUILIBRIO:

$$\frac{\Delta H_{SI}}{R} = \left[\frac{\partial \ln f_i}{\partial (1/T)} \right] x_i \dots\dots\dots(3)$$

EXPRESANDO LA FUGACIDAD, P_i , CON EL CRITERIO DEL COEFICIENTE DE FUGACIDAD ϕ_i TENEMOS QUE:

$$\frac{\Delta H_{SI}}{R} = \left[\frac{\partial \ln (\phi_i P_i)}{\partial (1/T)} \right]_{x_i} \dots\dots\dots(4)$$

LA ECUACIÓN (4) PERMITE ESTIMAR LA ENTALPÍA DE SOLUCIÓN A PARTIR DE DATOS DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA. SIN EMBARGO, UNA DESVENTAJA DE ESTE MÉTODO ES QUE REQUIERE ADEMÁS DE UNA BUENA PRECISIÓN EN LA PRESIÓN PARCIAL P_i , UNA BUENA EXACTITUD EN LA PENDIENTE, YA QUE LA SENSIBILIDAD DE ÉSTA DETERMINA LA EXACTITUD DE LA ESTIMACIÓN. CON EL PROBLEMA DE SENSIBILIDAD, LA INCLUSIÓN DEL COEFICIENTE DE FUGACIDAD NO SE JUSTIFICA, POR LO QUE ES POSIBLE IGUALAR LA FUGACIDAD DE LA FASE GASEOSA CON LA PRESIÓN PARCIAL DEL GAS, POR LO QUE LA ECUACIÓN (4) PUEDE SIMPLIFICARSE DE LA SIGUIENTE MANERA:

$$\frac{\Delta H_{SI}}{R} = \left[\frac{\partial \ln P_i}{\partial (1/T)} \right]_{x_i, \alpha_i} \dots\dots\dots(5)$$

PARA ESTE TRABAJO ΔH_{SI} SE CALCULÓ EMPLEANDO LA ECUACIÓN (5). LOS DATOS EXPERIMENTALES P, T, x, α SE AJUSTARON POR MÍNIMOS CUADRADOS A UN POLINOMIO DE LA FORMA:

$$\ln P_i = \sum_{i=0}^n a_i x_i^i \dots\dots\dots(6)$$

EL GRADO DEL POLINOMIO PARA EL AJUSTE FUÉ EL QUE DIÓ LA MENOR DESVIACIÓN ESTANDAR. EMPLEANDO LA ECUACIÓN (5) ES POSIBLE INTERPOLAR O EXTRAPOLAR DATOS DE α PARA DIFERENTES TEMPERATURAS. LOS DATOS DE α COMO FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA FUERON AJUSTADOS, POR EL MÉTODO DE MÍNIMOS CUADRADOS, A UNA RECTA OBTENIENDOSE UN COEFICIENTE DE CORRELACIÓN PROMEDIO DE 0.967. LA PENDIENTE DE LA RECTA MULTIPLICADA POR LA CONSTANTE DE LOS GASES (R) DA COMO RESULTADO VALORES DE ΔH_{SI} . LA TABLA 9 CONTIENE DATOS DE ΔH_{SI} PARA CO₂ Y H₂S EN NMP-DEA (15 Y 30% EN PESO DEA), NMP-MEA (15% EN PESO MEA) Y EN LOS SOLVENTES FÍSICOS PUROS NMP, CP Y TMSO₂. EL ERROR ESTIMADO PARA ΔH_{SI} ES DE 15%. PARA LOS SOLVENTES FÍSICOS PUROS LA ENTALPÍA DE SOLUCIÓN NO DEPENDE DE LA CONCENTRACIÓN DEL GAS EN EL LÍQUIDO, SIN EMBARGO, PARA NMP-ALCANOLAMINAS ES UNA FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN. LA FIGURA 19 ES UNA COMPARACIÓN DEL ΔH_{SI} DEL CO₂ Y H₂S EN NMP-DEA (30% EN PESO DEA) Y EN H₂O-DEA (35% EN PESO DEA) (LEE, 1972, 1973). COMO PUEDE OBSERVARSE ΔH_{SI} DEL CO₂ EN NMP-DEA VARÍA RÁPIDAMENTE COMO FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL GAS EN EL LÍQUIDO (α) SIENDO MAYOR QUE EL DE H₂O-DEA SOLO PARA VALORES DE α HASTA 0.35. PARA EL H₂S ΔH_{SI} ES MENOR EN NMP-DEA QUE EN H₂O-DEA SOLO PARA α MENORES A 0.8. LA ENTALPÍA DE SOLUCIÓN DEL CO₂ ES MAYOR QUE EL DE H₂S TANTO PARA NMP-DEA COMO PARA H₂O-DEA.

COMO COMIENZO EN EL DESARROLLO DE UN MODELO TERMODINÁMICO QUE PERMITA PREDECIR EL EQUILIBRIO LÍQUIDO-GAS DE MEZCLAS DE GASES ÁCIDOS E HIDROCARBUROS EN UN SOLVENTE DADO (E.J. ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL). LOS DATOS DE LA SOLUBILIDAD DEL CO₂ Y H₂S EN NMP, CP Y TMSO₂ FUERON CORRELACIONADOS CON LA ECUACIÓN DE SOAVE-REDLICH-KWONG (SRK) (SOAVE, 1972).

T A B L A 9

CALORES DE SOLUCION Ha KJ/g. mol Físico+Químico

S I S T E M A	gas/ amina										
	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9	1.0	1.5
CO ₂											
NMP+MEA (15% MEA)					-78.0	-52.5	-36.7	-27.5	-22.3	-19.0	
NMP+DEA (15% DEA)	-86.3	-74.2	-61.2	-49.9	-41.2	-35.5	-29.3				
NMP+DEA (30% DEA)	-149.6	-108.0	-77.0	-54.8	-48.3	-32.4	-30.8				
H ₂ S											
NMP+MEA (15% MEA)					-45.1					-36.0	-25.8
NMP+DEA (30% DEA)					-34.5					-29.0	-23.4

T A B L A 9.1

CALORES DE SOLUCION Ha KJ/g.mol Físico Puro.

	(.005 - .07)		gas/ solvente		(.05 - .3)		gas/ solvente	
	CO ₂							
N-Metil-Pirrolidona				15.1				
Carbonato de Propileno				14.3				
Sulfolano				13.2				
H ₂ S								
N-Metil-Pirrolidona								18.1
Carbonato de Propileno								15.4
Sulfolano								14.1

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a a}{V(V+b)} \dots\dots\dots(7)$$

DONDE LAS CONSTANTES A, B Y α ESTAN DETERMINADAS POR LAS SIGUIENTES RELACIONES:

$$a = 0.42747 R^2 T_c^2 / P_c \dots\dots\dots(7A)$$

$$b = 0.8664 R T_c / P_c \dots\dots\dots(7B)$$

$$\alpha = \left[1 + \left\{ 0.48508 + 1.55171 \omega - 0.15613 \omega^2 \right\} \left\{ 1 - (T/T_c)^{0.5} \right\} \right]^2 \dots(7C)$$

PARA UNA MEZCLA LAS SIGUIENTES REGLAS DE MEZCLADO SE APLICAN:

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \gamma_i \gamma_j a_{ij} \dots\dots\dots(7D)$$

$$a_{ij} a_{is} = (a_{ijs} a_{is})^{1/2} (1 - k_{ij}) \dots\dots\dots(7E)$$

$$b = \sum_{i=1}^n \gamma_i b_i \dots\dots\dots(7F)$$

EL PARÁMETRO DE INTERACCIÓN (k_{ij}) SE AJUSTÓ CON LOS DATOS EXPERIMENTALES P,T,X MINIMIZANDO LA DIFERENCIA ENTRE LA PRESIÓN CALCULADA Y LA PRESIÓN EXPERIMENTAL. EL PROGRAMA PARA CORRELACIONAR LOS DATOS (PAINT B) DESARROLLADO POR HERNÁNDEZ

(1981) FORMA PARTE DE UNA BIBLIOTECA DE PROGRAMAS ENFOCADOS AL EQUILIBRIO DE FASES EXISTENTES EN LA SUBDIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN BÁSICA DE PROCESOS DEL INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO.

EN UN TRABAJO ANTERIOR (MURRIETA,1982) SE REPORTARON DATOS P,T,X DE CO₂ Y METANO (CH₄) EN NMP Y CP EN UN INTERVALO DE 0.2 A 2 ATM A 25 Y 50 C. ESTOS DATOS FUERON AJUSTADOS CON SRK OBTENIENDOSE VALORES DE K_{IJ}. CONOCIENDO K_{IJ} SE EXTRAPOLARON LOS DATOS HASTA UNA PRESIÓN DE 25 ATM Y SE COMPARARON CON LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN ESTE TRABAJO. LA FIGURA 20 MUESTRA ESTA COMPARACIÓN Y SE PUEDE OBSERVAR LA EXCELENTE CONCORDANCIA ENTRE LOS VALORES CALCULADOS Y LOS EXPERIMENTALES, EL ERROR MÁXIMO OBTENIDO ES DE 6% EL CUAL ES REALMENTE BAJO CONSIDERANDO QUE EL INTERVALO DE PRESIÓN DONDE SE AJUSTÓ K_{IJ} ES MENOR QUE EL DE LA COMPARACIÓN, POR LO QUE SE CONCLUYE QUE LA ECUACIÓN DE SOAVE-REDLICH-KWONG PREDICE CORRECTAMENTE LOS SISTEMAS ESTUDIADOS.

YA QUE K_{IJ} DEPENDE DEL INTERVALO DE PRESIÓN DONDE SEA AJUSTADO, LOS DATOS P,T,X DE ESTE TRABAJO SE CORRELACIONARON CON SRK. LA TABLA 10 CONTIENE VALORES DE K_{IJ} JUNTO CON EL ERROR PROMEDIO OBTENIDO, ASÍ MISMO, SE INCLUYE EL K_{IJ} DE METANO (CH₄) EN NMP A 25 C.

CONOCIENDO EL K_{IJ} DE UN GAS EN UN SOLVENTE DADO ES POSIBLE PREDECIR LA SOLUBILIDAD DE MEZCLAS DE GASES EN ESE SOLVENTE. LA FIGURA 21 MUESTRA LA SOLUBILIDAD DE CO₂+H₂S EN NMP A LA TEMPERATURA DE 25 C. PUEDE OBSERVARSE COMO LA SOLUBILIDAD DEL CO₂ DISMINUYE A MEDIDA QUE LA FRACCIÓN MOLAR DEL H₂S EN LA FASE LÍQUIDA AUMENTA. ESTA CLASE DE INFORMACIÓN ES LA BASE PARA EL

TABLA 10

78

PARAMETRO DE INTERACCION BINARIA SOAVE-REDLICH-KWONG

COMPONENTE	KIJ/CO ₂	% ERROR	KIJ/H ₂ S	% ERROR	TEMP/C
N-METILPIRROLIDONA	.0083	4.1	-.1111	9.7	25
	.0057	3.9	-.1243	10.8	50
	.0302	6.6	-.1270	5.2	100
CARB. DE PROPILENO	-.0036	3.8	.0078	2.5	25
	-.0101	4.6	.0019	2.3	40 CO ₂ 50 H ₂ S
	.0184	8.6	-.0037	2.4	100
SULFOLANO	.0009	7.0	-.0172	7.9	30
	.0165	4.7	-.0240	5.8	50
	.0068	7.9	-.0227	3.8	100
CH ₄ -NMP	-.0178	13.3			25

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

79

**CÁLCULO DE LOS BALANCES DE MATERIA EN EQUIPOS DE SEPARACIÓN (E.J.
COLUMNAS DE ABSORCIÓN DE GASES).**

CO₂ Y H₂S EN SOLVENTES FISICOS

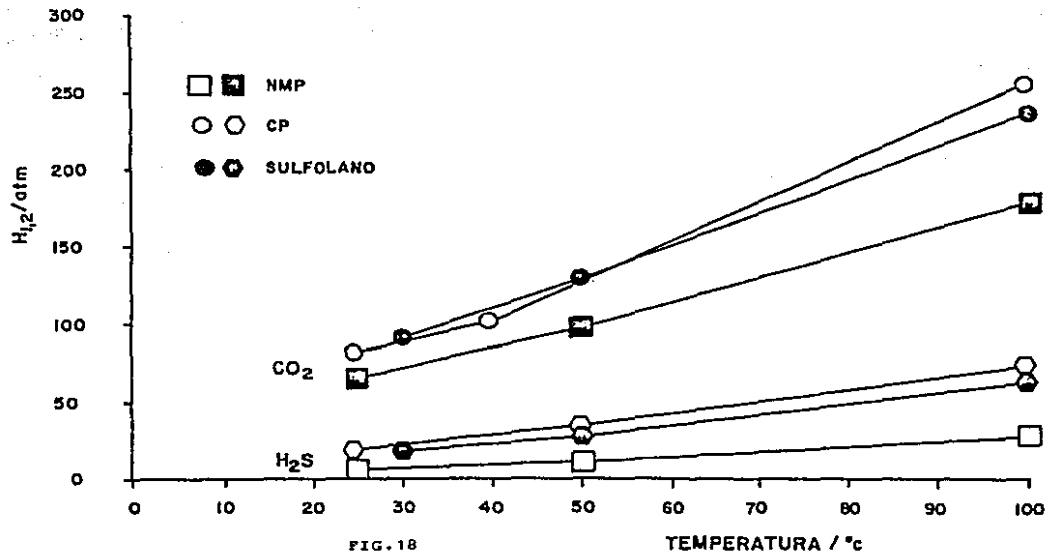


FIG. 18

ENTALPIA DE SOLUCION DE CO₂ Y H₂S

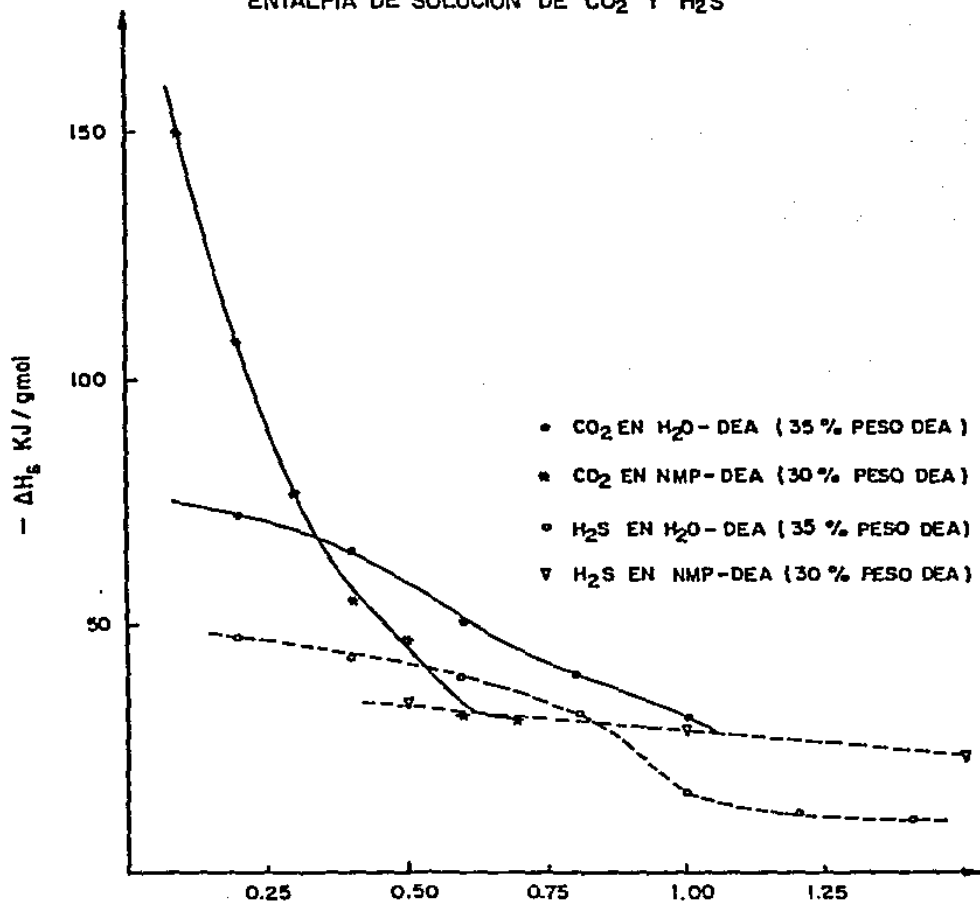


FIG. 19

$\alpha \eta_{\text{GAS}} / \eta_{\text{AMINA}}$

PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DE CO₂ EN NMP Y CP

T = 25 °c

B2

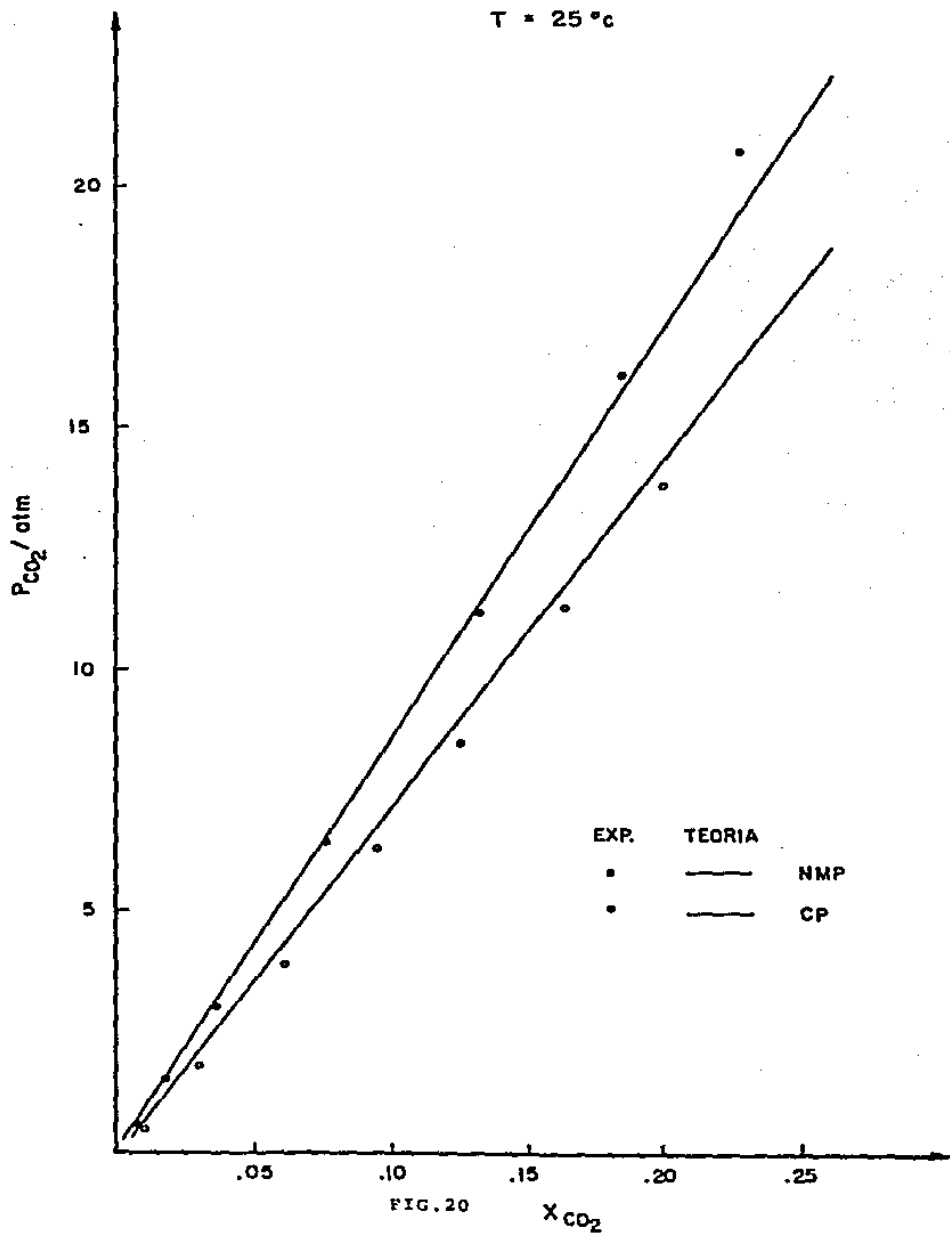


FIG. 20

$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ EN n-METILPIRROLIDONA

T = 25 °c

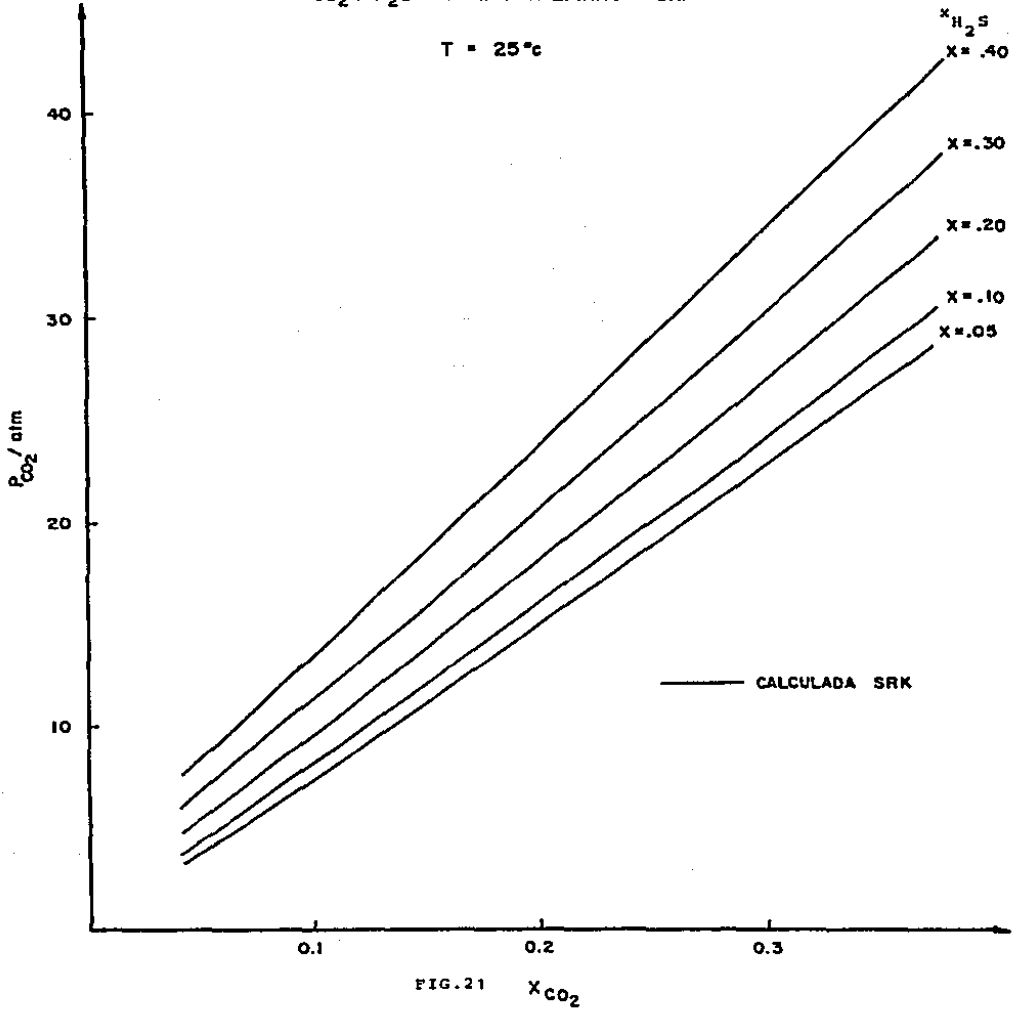


FIG. 21

EN BASE A LA INFORMACIÓN EXPERIMENTAL OBTENIDA SE PUEDE DECIR QUE EL APARATO CONSTRUIDO EN ESTE TRABAJO PROPORCIONA DATOS CONFIABLES DE LA SOLUBILIDAD DE GASES EN LÍQUIDOS.

EL COMPORTAMIENTO OBSERVADO DE LOS SISTEMAS ESTUDIADOS ES EL QUE GENERALMENTE PRESENTAN DATOS DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-GAS CON UN AUMENTO DE PRESIÓN LA SOLUBILIDAD AUMENTA MIENTRAS QUE CON UN AUMENTO DE TEMPERATURA DISMINUYE. LA SOLUBILIDAD DE CO₂ EN NMP+ALCANOLAMINAS, A CUALQUIERA DE LAS TEMPERATURAS ESTUDIADAS, NO AUMENTA SUSTANCIALMENTE AL AUMENTAR SU PRESIÓN PARCIAL, MIENTRAS QUE LA SOLUBILIDAD DEL H₂S SE INCREMENTA NOTABLEMENTE COMO FUNCIÓN DE SU PRESIÓN PARCIAL. LO ANTERIOR PUEDE ESTABLECERSE, TAMBIÉN, PARA LA SOLUBILIDAD DE CO₂ Y H₂S EN SOLUCIONES ACUOSAS DE ALCANOLAMINAS REPORTADA EN LA LITERATURA. LA SOLUBILIDAD DEL H₂S ES MAYOR QUE LA DEL CO₂ EN TODOS LOS SISTEMAS ESTUDIADOS POR LO QUE PODRÍAN CONSIDERARSE SELECTIVOS HACIA EL H₂S.

LA MEZCLA DE UN SOLVENTE FÍSICO (NMP) CON UN QUÍMICO (DEA) TIENE UNA MAYOR CAPACIDAD DE ABSORCIÓN QUE LAS SOLUCIONES ACUOSAS DE ALCANOLAMINAS (DIISOPROPANOLAMINA, DIGLICOLAMINA, MONOETANOLAMINA, DIETANOLAMINA, ETC) LAS CUALES SE HAN UTILIZADO TRADICIONALMENTE EN LA PURIFICACIÓN DE CORRIENTES GASEOSAS CONTAMINADAS CON GASES ÁCIDOS COMO PUEDEN SER GASES DE SÍNTESIS, GASES DE COMBUSTIÓN, GAS NATURAL, ETC. POR LO QUE DICHA MEZCLA PODRÍA CONSIDERARSE COMO UNA ALTERNATIVA EN PROCESOS DE ABSORCIÓN DE GASES ÁCIDOS.

LOS DATOS P.T.X REPORTADOS EN ESTE TRABAJO SE UTILIZARÁN EN EL DESARROLLO DE LA ING. BASICA DE UN PROCESO PARA ABSORCIÓN DE GASES ÁCIDOS UTILIZANDO COMO SOLVENTE LA MEZCLA NMP+DEA. CON EL DESARROLLO DE LA ING. BASICA SERÁ POSIBLE REALIZAR UN ESTUDIO DE FACTIBILIDAD TECNICO-ECONOMICO Y DEL RESULTADO QUE SE OBTENGA SE DARÁ ORIGEN O NO A UN PROCESO PARA ABSORCIÓN DE GASES ÁCIDOS CON TECNOLOGIA I.M.P. LO CUAL CONFIRMARÍA QUE CON RECURSOS NACIONALES Y PARTIENDO DE UNA INVESTIGACIÓN BASICA ES POSIBLE DISMINUIR LA DEPENDENCIA TECNOLOGICA CON EL EXTERIOR, CREANDO NUESTRA PROPIA TECNOLOGIA.

REFERENCIAS

86

1. AMBROSE D; 1980. VAPOR-LIQUID CRITICAL PROPERTIES; NATIONAL PHYSICAL LABORATORY; REPORT CHEM.107; TEDDINGTON.
2. BASS GARREN DENNIS., 1978. THE SOLUBILITY OF ACID GASES IN METHANOL; M. SC. THESIS NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY.
3. BATTINO R. AND CLEVER H. L; 1966. CHEM. REV., 66,395.
4. BOURBONNEUX G.; 1979. TRATAMIENTO DEL GAS NATURAL;TECHNIP NOVIEMBRE.
5. BUCKINGHA P.A.; 1964. FLUOR SOLVENTS PROCESS PLANTS: HOW THEY ARE WORKING; HYDROCARBON PROCESSING PETROLEUM REFINER; VOL.43, No.4, APRIL.
6. CHAPPELOW C. C. III AND PRAUSNITZ M. J; 1974. SOLUBILITIES OF GASES IN HIGH-BOILING HYDROCARBON SOLVENTS; AIChE JOURNAL, VOL.20, No.6.
7. DYMOND H. J. AND SMITH B.E; 1969. THE VIRIAL COEFFICIENTS OF GASES; OXFORD UNIVERSITY.
8. HAYDEN J. GOERGE AND O'CONNELL P. JHON; 1975. A GENERALIZED METHOD FOR PREDICTING SECOND VIRIAL COEFFICIENTS; IND. ENG. CHEM., PROCESS DES. DEV., VOL.14, No.13.
9. GONZALEZ RAFAEL, MURRIETA-GUEVARA FLORENTINO, PARRA OCTAVIO AND TREJO RODRIGUEZ ARTURO; 1987. SOLUBILITY OF PROPANE AND BUTANE IN MIXTURES OF N-ALKANES;FLUID PHASE EQUILIBRIA., VOL. 34, PP.69-81.
10. GPA EXPLORES H₂S REMOVAL METHODS; 1978. THE OIL AND GAS JOURNAL; JULY 17.
11. HILDEBRAND J. H, PRAUSNITZ M. J, AND SCOTT L. R; 1970. REGULAR AND RELATED SOLUTIONS; VAN NOSTRAND REINHOLD COMPANY.
12. HERNANDEZ GALVAN M; 1987. LABORATORIO DE TERMODINAMICA; SUBDIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN BÁSICA DE PROCESOS; INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO; RESULTADO SIN PUBLICAR.
13. HERNANDEZ GARDUZA OTILIO Y LEIVA Y NUNCIO MIGUEL A; 1981. DESARROLLO DE TÉCNICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE PARAMETROS DE INTERACCIÓN. REPORTE F-3220(1).1 INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO.
14. HOCHGESAND G; 1970. RECTISOL AND PURISOL; INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY; VOL.62, No.7, JULY
15. ISAACS E. E, OTTO D. F AND MATHER E. A; 1977. SOLUBILITY OF H₂S AND CO₂ IN PROPYLENE CARBONATE SOLVENT; THE CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING 55, DECEMBER,PP.751-752.

16. ISAACS E. E, OTTO D. F AND MATHER E. A; 1977*. SOLUBILITY OF HYDROGEN SULFIDE AND CARBON DIOXIDE IN A SULFINOL SOLUTION. JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING DATA; VOL.22, NO.3. PP.317-319.
17. LAGOWSKI J.J; 1976. THE CHEMISTRY OF NONAQUEOUS SOLVENTS; ACADEMIC PRESS, NEW YORK; VOL. IV.
18. LAWSON DAVID J AND GARST W. A; 1976. GAS SWEETENING DATA; JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING DATA; VOL.21, NO.1. PP.20-30.
19. LEE J, OTTO D. F AND MATHER E. A; 1973. SOLUBILITY OF HYDROGEN SULFIDE IN AQUEOUS DIETHANOLAMINE SOLUTIONS AT HIGH PRESSURE; JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING DATA; VOL.18, NO.2. PP 71-73.
20. LYCKMAN W. E, ECKERT A. C AND PRAUSNITZ M. J; 1965. GENERALIZED REFERENCE FUGACITIES FOR PHASE EQUILIBRIUM THERMODYNAMICS; CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE; VOL.20, PP 685-691.
21. MARTIN L. J, OTTO D. F AND MATHER E. A; 1978. SOLUBILITY OF HYDROGEN SULFIDE AND CARBON DIOXIDE IN A DIGLYCOLAMINE SOLUTION. JOURNAL OF CHEMICAL AND ENGINEERING DATA; VOL. 23, NO.2. PP.163-164.
22. MADDOX R. N; 1977. GAS AND LIQUID SWEETENING; CAMPBELL PETROLEUM SERIES.
23. MONTAÑO A. E; 1983. PERFILES QUIMICO-TECNOLOGICOS (SEGUNDA EDICIÓN); CUADERNOS DE POSGRADO 8; FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS; UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.
24. MURRIETA GUEVARA FLORENTINO; 1982. ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA SOLUBILIDAD DE GASES EN SOLVENTES PUROS Y SUS MEZCLAS; TESIS DE LICENCIATURA; FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS, UNIVERSIDAD VERACRUZANA.
25. MURRIETA-GUEVARA F AND TREJO-RODRIGUEZ A; 1984. LIQUID DENSITY AS A FUNCTION OF TEMPERATURE OF FIVE ORGANIC SOLVENTS; JORNAL OF CHEMICAL ENGINEERING DATA; No.29,204.
26. MURRIETA-GUEVARA F AND TREJO-RODRIGUEZ A; 1984*. SOLUBILITY OF CARBON DIOXIDE, HYDROGEN SULFIDE AND METHANE IN PURE AND MIXED SOLVENTS; JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING DATA; No.29,456.
27. MURRIETA-GUEVARA F Y TREJO-RODRIGUEZ A; 1984**. SOLUBILIDAD DEL BIÓXIDO DE CARBONO EN DISOLVENTES PUROS Y EN MEZCLAS BINARIAS; REVISTA DEL INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO; VOL.XVI, NO.1, ENERO, PAG.32-38.
28. PARRA TABLA OCTAVIO; 1986. SOLUBILIDAD DE PROPANO Y N-BUTANO EN MEZCLAS DE ALCANOS; TESIS DE LICENCIATURA, FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS, UNIVERSIDAD AUTONOMA DE PUEBLA.

29. PRAUSNITZ M. J; MOLECULAR THERMODYNAMICS OF FLUID-PHASE EQUILIBRIA; 1969. PRENTICE HALL.
30. PRAUSNITZ J, ANDERSON T, GRENS E, ECKERT C, HSIEH R AND O'CONNELL J; 1980. COMPUTER CALCULATIONS FOR MULTICOMPONENT VAPOR-LIQUID AND LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA; PRENTICE HALL.
31. RIDDICK A. J. AND BUNGER B. W; 1970. TECHNIQUES OF CHEMISTRY, VOL. II: ORGANIC SOLVENTS; JHON WILEY AND SONS.
32. REID C. R; PRAUSNITZ M. J AND SHERWOOD K. T; 1977. THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS; Mc. GRAW-HILL.
33. RIVAS ORLANDO RAFAEL; 1978. PH.D. THESIS; UNIVERSITY OF CALIFORNIA BERKELEY.
34. RUSSELL G. F; 1984. APPLICATIONS OF THE DESLEP MEMBRANE SYSTEM; CHEMICAL ENGINEERING PROGRESS; OCTOBER. PP. 48-52.
35. SOAVE GIORGIO; 1972. EQUILIBRIUM CONSTANTS FROM A MODIFIED REDLICH-KWONG EQUATION OF STATE; CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE. VOL.27. PP. 1197-1203.
36. SPENCER CALVIN F AND DANNER RONALD P; 1972. IMPROVED EQUATION FOR PREDICTION OF SATURED LIQUID DENSITY; JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING DATA; VOL.17, NO.2. PP.236-241.
37. TREJO RODRIGUEZ ARTURO AND PATTERSON DONALD; 1984. PREDICTION OF ACTIVITY COEFFICIENTS AND HENRY'S CONSTANTS AT INFINITE DILUTION FOR MIXTURES OF N-ALKANES; FLUID PHASE EQUILIBRIA. VOL.17, 265-279.
38. WALAS STANLEY M; 1985. PHASE EQUILIBRIA IN CHEMICAL ENGINEERING; BUTTERWORTH PUBLISHERS.
39. WENDT JR. J. L AND DAILEY W. L; 1967. THE SNPA PROCESS; HYDROCARBON PROCESSING; VOL.46, NO.10, OCTOBER.
40. VOLKER AND MHOR H; 1984. ACID AND SOUR GAS TREATING PROCESSES; CHEMICAL ENGINEERING PROGRESS; OCTOBER. PP.27-34.

APENDICE 1

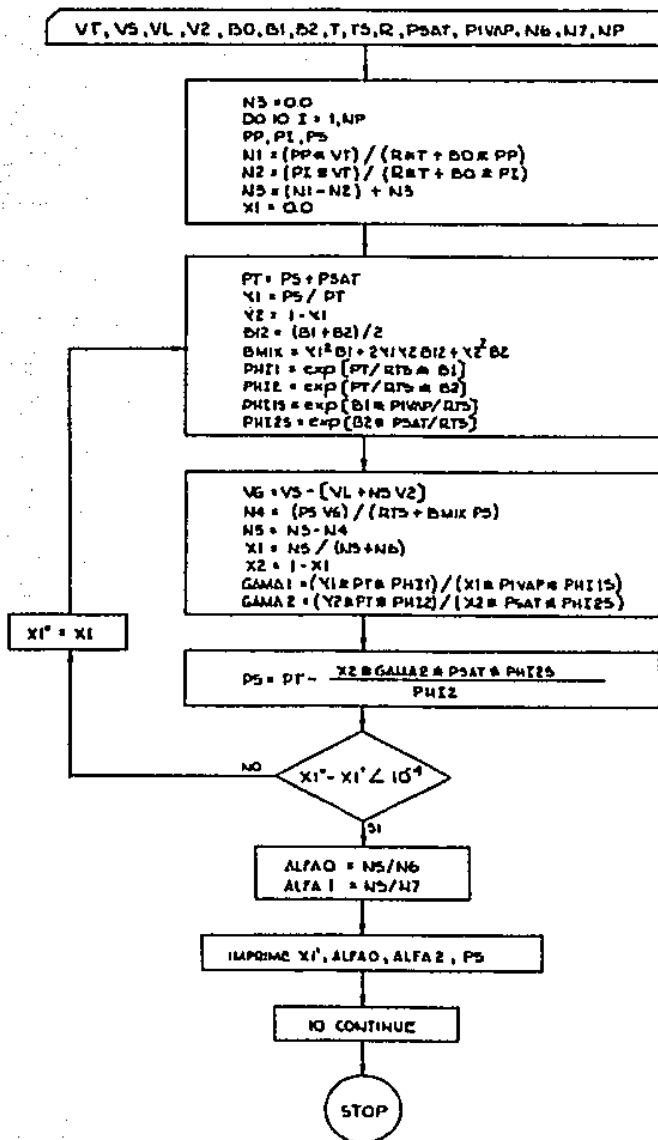


FIG.6 Diagrama de flujo para el cálculo de la solubilidad de gases en líquidos empleando la ecuación del virial.

DONDE :

- VT = VOLÚMEN DEL CILINDRO I O II, LT
- VS = VOLUMEN DEL SISTEMA LÍQUIDO-GAS, LT
- V2 = VOLUMEN PARCIAL MOLAR DEL GAS, LT/MOL
- B0 = SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL DEL GAS A T, LT/MOL
- B1 = SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL DEL GAS A TS, LT/MOL
- B2 = SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL DEL SOLVENTE A TS, LT/MOL
- T = TEMPERATURA DEL CILINDRO I O II, K
- TS = TEMPERATURA DEL SISTEMA LÍQUIDO-GAS, K
- R = CONSTANTE DE LOS GASES, LT ATM/MOL K
- PSAT = PRESIÓN DE VAPOR DEL SOLVENTE A TS, ATM
- PIVAP = PRESIÓN DE VAPOR DEL GAS A TS, ATM
- N6 = MOLES DE SOLVENTE FÍSICO
- N7 = MOLES DE SOLVENTE QUÍMICO
- NP = NUMERO DE PUNTOS

PROGRAMA CAS-10 (100) ABRIL 1957
PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA SOLUBILIDAD DE GASES EN LIQUIDOS
EMPLEANDO LA ECUACION DEL VIRIAL
COEFICIENTE REAL (CA-H, P-Z)
DEBERIA USAR TITULO 20)

```

PROGRAMA CAS-10 (100) ABRIL 1957
PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA SOLUBILIDAD DE GASES EN LIQUIDOS
EMPLEANDO LA ECUACION DEL VIRIAL
COEFICIENTE REAL (CA-H, P-Z)
DEBERIA USAR TITULO 20)
CARGA * NS151
DO 100 KKL = 1, NS151
READ 1, (TITLE1), I = 1, 20
PRINT 2, (TITLE1), I = 1, 20
READ 3, TS, T, BO, B1, VT, V2, VL, VS, XN6, NDAT
READ 4, B2, PSAT, P1VAP, XN7
PRINT 1, TS, T, BO, B1, VT, V2, VL, VS, XN6, NDAT, B2, PSAT, P1VAP, XN7
PRINT 1
H = 0.020500
XN5 = 0.00
X11 = 0.00
DO 10 JJ = 1, NDAT
READ *, PP, P1, PT
XN1 = PP*VT/(R*T + BO*PP)
XN2 = PP*VT/(R*T + BO*PI)
XN3 = XN1 - XN2 + XN5
XN4 = 0.00
X12 = 0.00
PS = PT - PSAT
DO 20 KK = 1, 50
Y1 = PS/PT
B12 = (B1 + B2)/2.00
BMIX = Y1*B1 + B2 + 2.00*Y1*Y2*B12 + Y2*Y2*B2
RTS = R*TS
PHI1 = DEXP(PT*B1/RTS)
PHI2 = DEXP(PT*B2/RTS)
PHI5 = DEXP(B2*PSAT/RTS)
PHI15 = DEXP(B1*P1VAP/RTS)
V6 = VS - (VL + XN5*V2)
XN4 = PS*V6/(R*TS + BMIX*PS)
XN5 = XN3 - XN4
X11 = XN3/(XN3 + XN4)
X2 = 1.00 - X11
GAMA1 = Y1*PI*PHI1/(X11*P1VAP*PHI15)
GAMA2 = Y2*PI*PHI2/(X2*PSAT*PHI25)
PS = PT - X2*GAMA2*PSAT*PHI25/PHI2
DELTA = DABS(X11 - X12)
DEL = DABS(1.00 - X12/X11)
IF( (DELTA.LE.1.E-06).OR.(DEL.LE.1.E-05) ) GO TO 30
X12 = X11
CONTINUE
PRINT *, 'NO HAY CONVERGENCIA EN 50 ITERACIONES X11, X12 = ', X11, X12
30 ALFA = XN5/XN6
ALFA1 = XN5/XN7
PRINT 3, PP, P1, PS, X11, ALFA, ALFA1, PT, PHI2, PHI25, GAMA1, GAMA2
10 CONTINUE
PRINT 101
100 CONTINUE
1
FORMAT(/, 10X, 'TEMPERATURA K = ', F10.3, //, 10X,
< 'TS, BO, B1, VT, V2, VL, VS, XN6, NDAT, BO, PSAT, P1VAP, XN7 = '
< /, 10X, F10.3, 3F10.6, /, 10X, 4F10.6, 2X, 13, /, 10X, 4F10.6)
2
FORMAT(///
< /, 10X, ' P ATM PI ATM PS ATM', //) X ALFA ALFA1'
3
FORMAT(10X, 11F10.4, //)
4
FORMAT(20A4)
5
FORMAT(///, 10X, 20A4)
101
FORMAT(1H1)
STOP
END

```

APPENDICE 2

APENDICE 2 : DATOS EXPERIMENTALES DE LOS SISTEMAS
ESTUDIADOS EN ESTE TRABAJO

1.- CO_2 - n-Metilpirrolidona T = 25 C

P/atm	x_{CO_2}	alfa $n\text{CO}_2/n\text{MPP}$
0.536	.0096	.0097
1.824	.0299	.0297
3.905	.0611	.0651
6.331	.0948	.1047
8.487	.1272	.1456
11.304	.1675	.2013
13.874	.2048	.2576

2.- CO_2 - n-Metilpirrolidona T = 50 C

P/atm	x_{CO_2}	alfa $n\text{CO}_2/n\text{MPP}$
0.612	.0064	.0064
2.014	.0206	.0210
4.135	.0412	.0430
6.309	.0615	.0655
8.511	.0841	.0918
10.697	.1071	.1159
14.024	.1435	.1661

3.- CO_2 - n-Metilpirrolidona T = 100 C

P/atm	x_{CO_2}	alfa $n\text{CO}_2/n\text{MPP}$
0.819	.0045	.0046
2.480	.0105	.0106
5.150	.0240	.0245
8.715	.0410	.0428
11.675	.0562	.0595
14.197	.0700	.0753

4.- CO₂-n-Metilpirrolidona-MEA (15% peso MEA) T = 25 C

p/atm	x _{CO₂}	alfa nCO ₂ /nMEA
0.336	.1280	0.659
1.807	.1513	0.798
4.615	.1769	0.957
7.373	.1986	1.098
10.864	.2254	1.281
13.923	.2474	1.438

5.- CO₂-n-Metilpirrolidona-MEA (15% peso MEA) T = 50 C

p/atm	x _{CO₂}	alfa nCO ₂ /nMEA
1.123	.1293	0.656
3.576	.1506	0.795
7.470	.1756	0.994
12.940	.2065	1.137
17.958	.2301	1.302
21.507	.2468	1.414

6.- CO₂-n-Metilpirrolidona-MEA (15% peso MEA) T = 100 C

p/atm	x _{CO₂}	alfa nCO ₂ /nMEA
0.981	.0390	0.267
3.732	.0673	0.455
7.789	.0871	0.597
13.372	.1062	0.737
21.532	.1283	0.901

7.- CO₂-n-Metilpirrolidona-DEA (15% peso DEA) T = 25 C

p/atm	x _{CO₂}	alfa nCC ₂ /nDEA
0.659	.0812	0.617
2.467	.1092	0.853
4.488	.1336	1.068
7.122	.1611	1.324
9.281	.1821	1.528
11.628	.2047	1.758
13.743	.2249	1.975

8.- CO₂-n-Metilpirrolidona-DEA (15% peso DEA) T = 50 C

p/atm	x _{CO₂}	alfa nCC ₂ /nDEA
0.605	.0525	0.387
2.281	.0789	0.597
4.773	.1019	0.787
7.536	.1245	0.982
10.329	.1445	1.160
13.351	.1658	1.358

9.- CO₂-n-Metilpirrolidona-DEA (15% peso DEA) T = 100 C

p/atm	x _{CO₂}	alfa nCC ₂ /nDEA
0.737	.0070	0.051
2.395	.0200	0.149
5.485	.0407	0.308
8.465	.0567	0.434
11.505	.0724	0.561
14.441	.0859	0.672

10.- CO₂-n-Metilpirrolidona-DEA (30% peso DEA) T = 25 C

p/atm	x _{CO₂}	alfa nCO ₂ /nDEA
0.239	.1120	0.439
2.122	.1529	0.627
5.390	.1870	0.794
9.436	.2158	0.942
14.612	.2501	1.130
18.319	.2724	1.258
21.461	.2901	1.364

11.- CO₂-n-Metilpirrolidona-DEA (30% peso DEA) T = 50 C

p/atm	x _{CO₂}	alfa nCO ₂ /nDEA
0.484	.1020	0.393
2.446	.1375	0.549
5.459	.1625	0.665
9.685	.1882	0.788
13.822	.2089	0.891
18.049	.2263	0.978
21.823	.2400	1.048

12.- CO₂-n-Metilpirrolidona-DEA (30% peso DEA) T = 100 C

p/atm	x _{CO₂}	alfa nCO ₂ /nDEA
1.552	.0262	0.094
3.455	.0521	0.190
6.651	.0825	0.310
11.420	.1117	0.430
17.071	.1378	0.541

13.- CO_2 - Sulfolano T = 30 C

p/atm	x_{CO_2}	alfa $n_{\text{CO}_2}/n_{\text{TMSO}_2}$
0.747	.0110	.0111
2.750	.0321	.0332
6.425	.0704	.0757
10.927	.1157	.1309
15.092	.1550	.1834
18.289	.1833	.2245
21.508	.2106	.2662

14.- CO_2 - Sulfolano T = 50 C

p/atm	x_{CO_2}	alfa $n_{\text{CO}_2}/n_{\text{TMSO}_2}$
0.801	.0056	.0057
2.749	.0220	.0225
7.384	.0572	.0606
11.158	.0842	.0919
15.015	.1082	.1213
18.257	.1278	.1465
21.926	.1491	.1752

15.- CO_2 - Sulfolano T = 100 C

p/atm	x_{CO_2}	alfa $n_{\text{CO}_2}/n_{\text{TMSO}_2}$
0.930	.0045	.0045
3.273	.0148	.0150
6.355	.0265	.0272
11.015	.0449	.0470
18.286	.0714	.0769
22.338	.0831	.0906

16.- CO₂ - Carbonato de Propileno T = 25 C 99

p/atm	x _{CO₂}	alfa nCO ₂ /nCP
0.556	.0064	.0064
1.456	.0178	.0181
2.950	.0359	.0373
6.366	.0770	.0835
11.194	.1341	.1549
16.110	.1878	.2313
20.766	.2343	.3059

17.- CO₂ - Carbonato de Propileno T = 4) C

p/atm	x _{CO₂}	alfa nCO ₂ /nCP
0.497	.0057	.0057
0.540	.0056	.0056
1.381	.0137	.0139
1.749	.0168	.0171
2.866	.0281	.0289
4.006	.0371	.0385
5.651	.0541	.0572
6.813	.0631	.0674
10.138	.0933	.1029
10.217	.0955	.1056
13.664	.1253	.1432
16.116	.1462	.1713
21.337	.1869	.2298

18.- CO₂ - Carbonato de Propileno T = 100 C

p/atm	x _{CO₂}	alfa nCO ₂ /nCP
0.812	.0018	.0018
1.279	.0026	.0026
2.165	.0075	.0076
4.235	.0146	.0149
6.386	.0236	.0242
7.184	.0277	.0285
8.595	.0333	.0344
12.165	.0464	.0487
13.217	.0531	.0560
14.108	.0561	.0555
17.854	.0721	.0777
21.596	.0876	.0960

19.- H₂S - n-metilpirrolidona T = 25 C

p/atm	x _{H₂S}	alfa nH ₂ S/nkAP
0.901	.1529	.1805
2.085	.2646	.3602
3.280	.3557	.5521
4.430	.4250	.7391
5.610	.4853	.9430
6.814	.5380	1.1643
7.940	.5814	1.3888
9.054	.6207	1.6366
10.034	.6539	1.8895
10.900	.6812	2.1363
11.711	.7057	2.3982

20.- H₂S - n-Metilpirrolidona T = 50 C

p/atm	x _{H₂S}	alfa nH ₂ S/nkAP
0.709	.0682	.0732
1.812	.1499	.1764
3.201	.2316	.3014
5.236	.3267	.4852
7.735	.4192	.7219
10.435	.4992	.9969
12.372	.5491	1.2177
13.667	.5798	1.3798

21.- H₂S - n-Metilpirrolidona T = 100 C

p/atm	x _{H₂S}	alfa nH ₂ S/nkAP
0.912	.0320	.0331
1.729	.0566	.0602
3.633	.1112	.1251
5.797	.1673	.2009
8.291	.2255	.2911
10.677	.2778	.3847
13.334	.3287	.4896
15.382	.3662	.5777

22.- H_2S - n-Metilpirrolidona-NEA (15% peso NEA) T = 25 C

p/atm	x_{H_2S}	alfa $nH_2S/nNEA$
0.277	.1849	1.014
1.389	.2916	1.840
3.253	.3941	2.907
5.198	.4734	4.018
6.852	.5301	5.042
8.395	.5780	6.121
9.768	.6184	7.244
10.713	.6463	8.166

23.- H_2S - n-Metilpirrolidona-NEA (15% peso NEA) T = 50 C

p/atm	x_{H_2S}	alfa $nH_2S/nNEA$
0.198	.1054	0.531
0.675	.1779	0.974
2.195	.2649	1.617
5.189	.3660	2.577
8.453	.4486	3.611
11.132	.5059	4.521
12.843	.5398	5.142

24.- H_2S - n-Metilpirrolidona-NEA (15% peso NEA) T = 100 C

p/atm	x_{H_2S}	alfa $nH_2S/nNEA$
0.459	.0325	0.150
2.100	.0961	0.472
3.960	.1615	0.853
6.274	.2212	1.253
9.809	.2896	1.789

25.- H_2S - n-metilpirrolidona-DEA (30% peso DEA) T = 25 C

p/atm	x_{H_2S}	alfa $nH_2S/nDEA$
0.723	.2117	0.929
1.864	.3038	1.507
3.402	.3651	1.979
4.381	.4118	2.406
5.491	.4571	2.887
6.931	.5105	3.566
8.597	.5657	4.438
10.210	.6166	5.461

26.- H_2S - n-metilpirrolidona-DEA (30% peso DEA) T = 50 C

p/atm	x_{H_2S}	alfa $nH_2S/nDEA$
0.292	.0512	0.219
0.606	.1089	0.424
1.553	.1975	0.853
3.172	.2807	1.349
6.227	.3775	2.089
8.802	.4450	2.744

27.- H_2S - n-metilpirrolidona-DEA (30% peso DEA) T = 50 C.

p/atm	x_{H_2S}	alfa $nH_2S/nDEA$
0.783	.1358	0.543
2.751	.2665	1.254
6.252	.3574	1.992
9.723	.4559	2.858

28.- H_2S - n-metilpirrolidona-DEA (30% peso DEA) T = 100 C.

p/atm	x_{H_2S}	alfa $nH_2S/nDEA$
0.801	.0774	0.098
2.759	.0943	0.319
5.040	.1441	0.581
7.348	.1956	0.836
9.503	.2471	1.123
12.592	.3012	1.468

29.- H_2S - Sulfolano T = 30 C

p/atm	x_{H_2S}	alfa n_{H_2S}/n_{TMSO_2}
0.545	.0314	.0324
1.454	.0821	.0895
2.764	.1477	.1734
5.191	.2588	.3492
8.253	.3820	.6182
10.887	.4767	.9110
12.372	.5263	1.1112
13.511	.5669	1.3087

30.- H_2S - Sulfolano T = 50 C

p/atm	x_{H_2S}	alfa n_{H_2S}/n_{TMSO_2}
0.750	.0267	.0274
1.686	.0590	.0627
3.402	.1166	.1320
5.977	.1999	.2499
9.455	.3015	.4316
11.279	.3504	.5394
13.575	.4093	.6930

31.- H_2S - Sulfolano T = 100 C

p/atm	x_{H_2S}	alfa n_{H_2S}/n_{TMSO_2}
1.015	.0177	.0180
2.382	.0383	.0398
4.352	.0676	.0725
7.708	.1155	.1306
10.770	.1600	.1905
12.953	.1690	.2331
16.330	.2344	.3061

32.- H_2S - Carbonato de propileno T = 25 C

p/atm	x_{H_2S}	alfa nH_2S/nCP
0.806	.0367	.0381
2.519	.1147	.1295
4.131	.1866	.2294
6.439	.2546	.3976
8.330	.3668	.5794
10.043	.4418	.7913
11.495	.5032	1.0130
12.756	.5573	1.2587

33.- H_2S - Carbonato de propileno T = 50 C

p/atm	x_{H_2S}	alfa nH_2S/nCP
0.952	.0274	.0281
2.317	.0665	.0713
4.023	.1148	.1296
6.754	.1862	.2288
9.545	.2580	.3477
11.594	.3102	.4496
14.272	.3781	.6081

34.- H_2S - Carbonato de propileno T = 100 C

p/atm	x_{H_2S}	alfa nH_2S/nCP
0.923	.0134	.0136
2.301	.0305	.0315
4.636	.0609	.0649
8.071	.1052	.1176
10.772	.1402	.1637
12.933	.1672	.2008
15.747	.2341	.2564