

Introducción, objetivo e hipótesis

Aprovechar los residuos industriales generados en una planta de doble propósito de generación de agua y energía, y, así, darles un valor agregado resulta atractivo tanto económica como ambientalmente. En este contexto, en este trabajo se evalúa la posibilidad de obtención de NaHCO₃ por el proceso Solvay Tradicional en el que el amoníaco reacciona con el dióxido de carbono que resulta de la combustión de una planta generadora de energía y el cloruro de sodio de la salmuera de rechazo originada en una planta de desalinización de agua. El primer paso consiste en la determinación de las concentraciones de las especies en equilibrio (NH₃, CO₂, NH₄⁺, NH₂COO⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, Na⁺, Cl⁻, H⁺, OH⁻) del sistema NH₃ – CO₂ – NaCl – H₂O. Sin embargo, dada la presencia de elevadas concentraciones de iones en solución, el modelado del equilibrio líquido – vapor no es trivial, siendo necesario estimar los coeficientes de actividad de cada una de las especies. Los modelos pertinentes (Debye – Hückel; Truesdell – Jones; Pitzer; UNIQUAC extendido; eNRTL; MSE) son complejos y requieren de una gran cantidad de parámetros que dependen de las condiciones de operación (temperatura y composición de las corrientes de entrada). En este trabajo se propone obtener correlaciones sencillas de los coeficientes de actividad para el sistema cuaternario de interés, en un rango variable de temperaturas (20 a 50 °C), concentraciones de NaCl (0.65 a 0.95 molal) definido en base a las condiciones en las que se encuentra la salmuera de rechazo y una concentración de gases de combustión de un ciclo combinado de gas natural (1.7 molal) típicas. Se utilizó el simulador Aspen Plus® y el modelo eNRTL para simular el equilibrio líquido – vapor y obtener los valores de los coeficientes de actividad de cada una de las especies en solución para 169 escenarios. Luego, a partir de una función polinómica multivariable genérica, implementada en el software GAMS®, se obtuvieron los parámetros óptimos que mejor ajustan a los obtenidos en las simulaciones para cada una de las especies. Dichas correlaciones permitirán abordar el modelado de una columna de absorción-desorción y analizar de esta manera, las condiciones óptimas de operación que maximicen la eficiencia de obtención de bicarbonato de sodio a partir de corrientes de desecho.

Metodología

Descripción del modelo equilibrio líquido – vapor del sistema NH₃ – CO₂ – NaCl – H₂O

La caracterización precisa del sistema mencionado requiere de la descripción de las reacciones que ocurren en la fase líquida. Se considera que los equilibrios químicos y de fase ocurren simultáneamente siendo el primero debido a la disociación de las especies en solución acuosa y verificándose el segundo entre las especies moleculares restantes en la fase líquida y las especies en la fase gaseosa.

Considerando las reacciones representadas en la Figura 1 (a) se distingue que, en fase acuosa, se encuentran en forma molecular las especies CO₂, NH₃ y H₂O, mientras que se verifica la presencia de especies iónicas no volátiles como NH₂COO⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻, NH₄⁺, HO⁻, H⁺, Na⁺ y Cl⁻. Las reacciones R₁ a R₅ se encuentran gobernadas por una constante de equilibrio químico que depende fuertemente de la concentración (expresada en molalidad) de la especie en solución y su coeficiente de actividad.

Se trabaja con un rango variable de temperaturas, concentraciones de NaCl definidas en base a las condiciones típicas en las que se encuentra una salmuera de rechazo y una concentración típica de CO₂ en los gases de combustión de un ciclo combinado de gas natural, resumidos en la Figura 1 (b) junto con las condiciones de operación del separador flash. Adoptando el modelo eNRTL, se simula en Aspen Plus® el equilibrio líquido – vapor del sistema cuaternario de interés en un separador flash, representado en la Figura 1 (c).

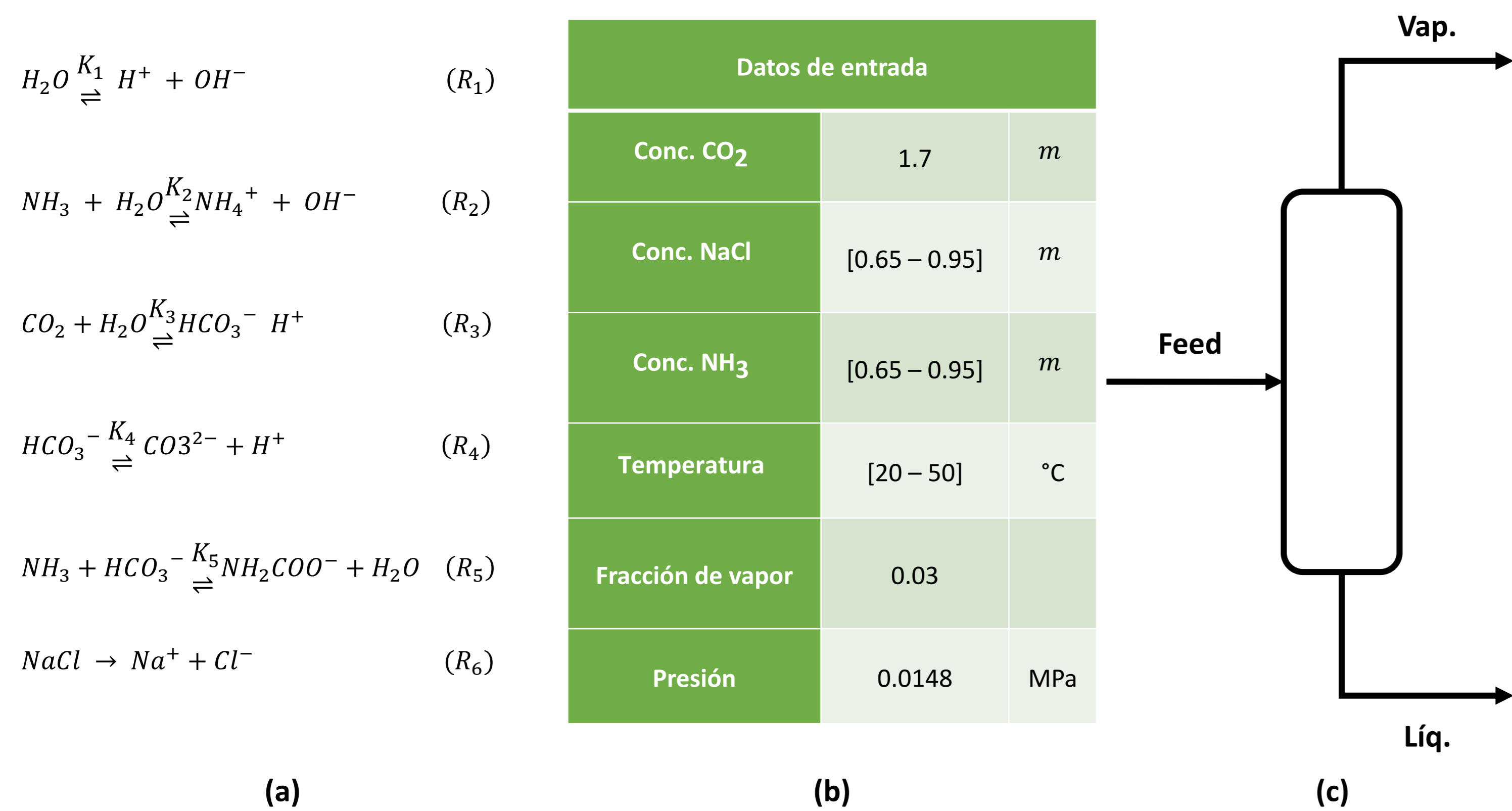


Figura 1. Consideraciones realizadas para la simulación del ELV del sistema NH₃ – CO₂ – NaCl – H₂O en Aspen Plus® donde se distinguen: (a) equilibrios considerados para el modelado del sistema, (b) datos de entrada y (c) diagrama del evaporador flash junto con las corrientes de alimentación (Feed) y salida (Liq. y Vap.).

A partir de los coeficientes de actividad obtenidos en la simulación y un análisis previo de las tendencias de cada uno de los coeficientes de actividad, se propone una función polinómica multivariable de segundo grado, según se indica en la siguiente ecuación.

$$\gamma_i(T) (\gamma_{i(E)}, T_i, C_i) = \alpha (\gamma_{i(E)}, a_0) + \alpha (\gamma_{i(E)}, a_1) \times T_i + \alpha (\gamma_{i(E)}, a_2) \times C_i + \alpha (\gamma_{i(E)}, a_3) \times T_i^2 + \alpha (\gamma_{i(E)}, a_4) \times C_i^2 + \alpha (\gamma_{i(E)}, a_5) \times T_i \times C_i$$

En donde $\gamma_{i(T)}$ es el coeficiente de actividad “teórico” de la especie i obtenido a partir del modelado del sistema en GAMS® (variable dependiente), $\gamma_{i(E)}$ es el coeficiente de actividad “experimental” de la especie i obtenido en la simulación del sistema en Aspen Plus®, T_i es la temperatura del sistema en °C, C_i es la concentración molal inicial de NaCl considerada, α es una función de $\gamma_{i(E)}$ y de a_k , siendo este último el parámetro a determinar para obtener las expresiones que ajusten de forma óptima (maximizando el coeficiente de determinación R²) a los coeficientes de actividad estimados.

Mediante la implementación de un problema NLP en GAMS® se determinan los parámetros óptimos que mejor ajustan a la función propuesta, obteniéndose para cada especie en solución una expresión como la que sigue

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

Resultados

La simulación del ELV en Aspen Plus® arrojó un total de 169 coeficientes de actividad para cada una de las especies mencionadas en función de las condiciones de operación descritas. Para entender la naturaleza de dicho comportamiento, se procedió a analizar la distribución de los coeficientes de actividad obtenidos en función de la temperatura para las distintas especies mediante un gráfico de dispersión. Las Figuras 2, 3 y 4 muestran que, para un sistema con $m_{NaCl} = 0.8 \text{ molal}$, los coeficientes de actividad en función de la temperatura presentan un comportamiento no lineal. Este comportamiento ha sido verificado para las otras especies intervinientes en el rango de concentraciones previamente considerado por lo que se propone una función polinómica multivariable (temperatura y concentración) de segundo grado para realizar el ajuste.

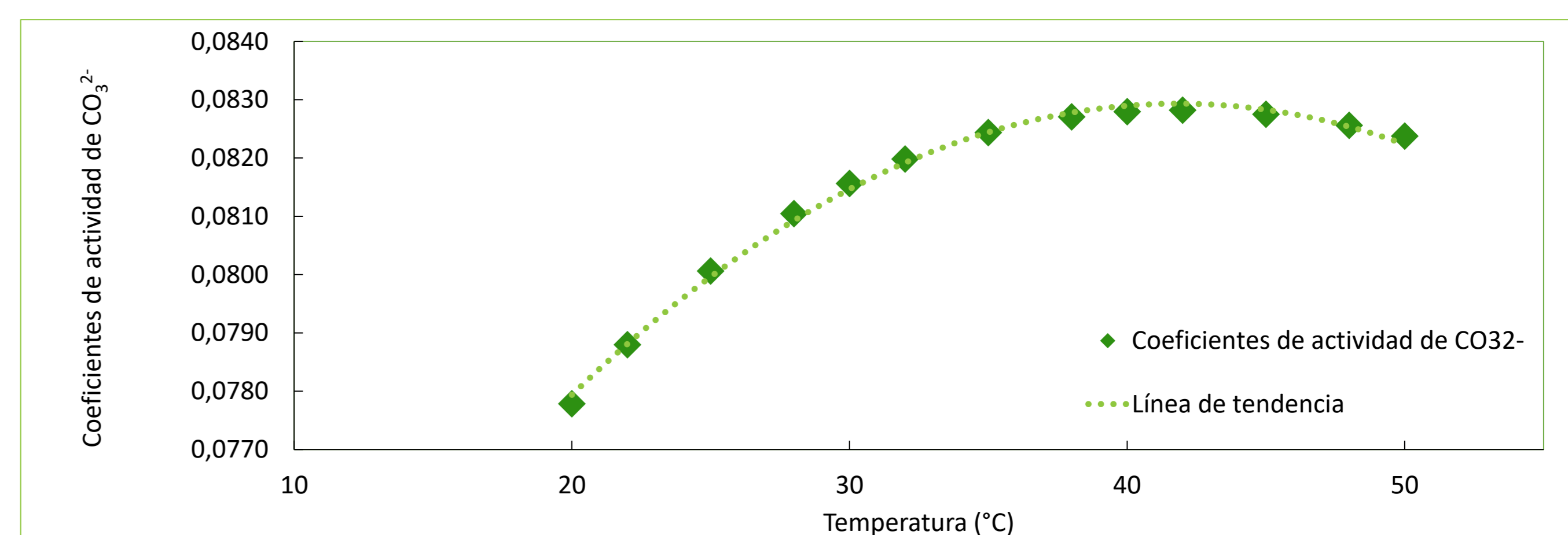


Figura 2. Coeficientes de actividad del CO₃²⁻ en función de la temperatura para $m_{NaCl} = 0.8 \text{ molal}$.

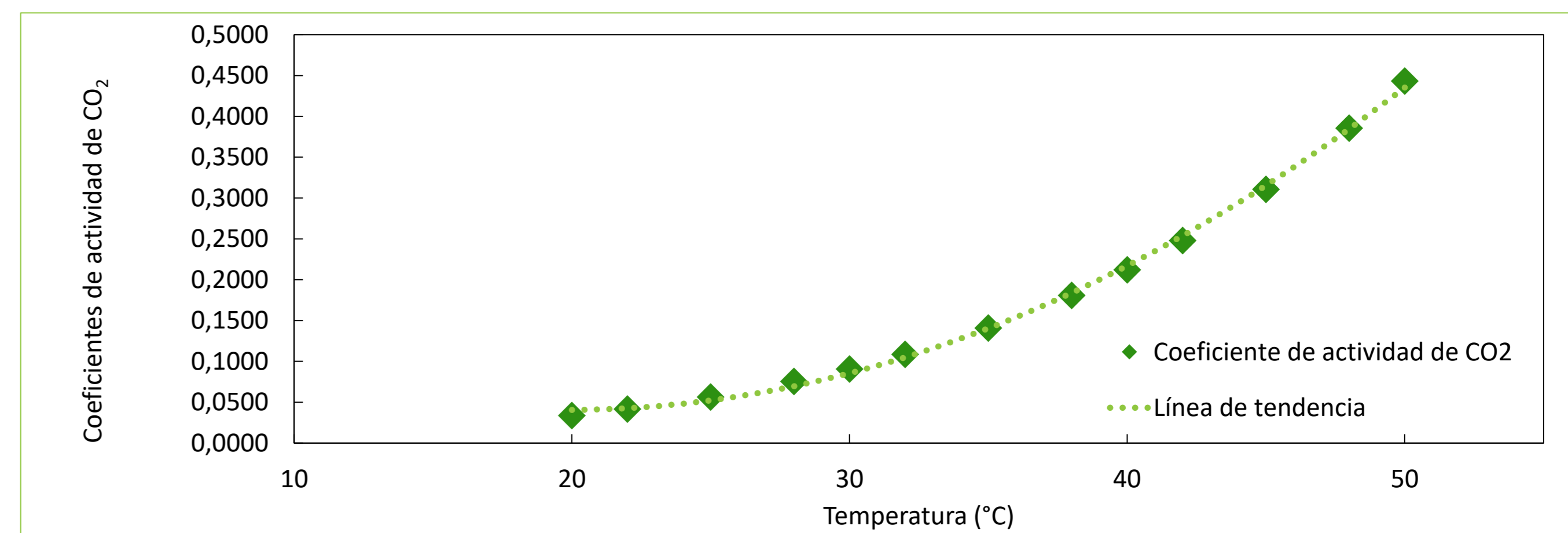


Figura 3. Coeficientes de actividad del CO₂ en función de la temperatura para $m_{NaCl} = 0.8 \text{ molal}$.

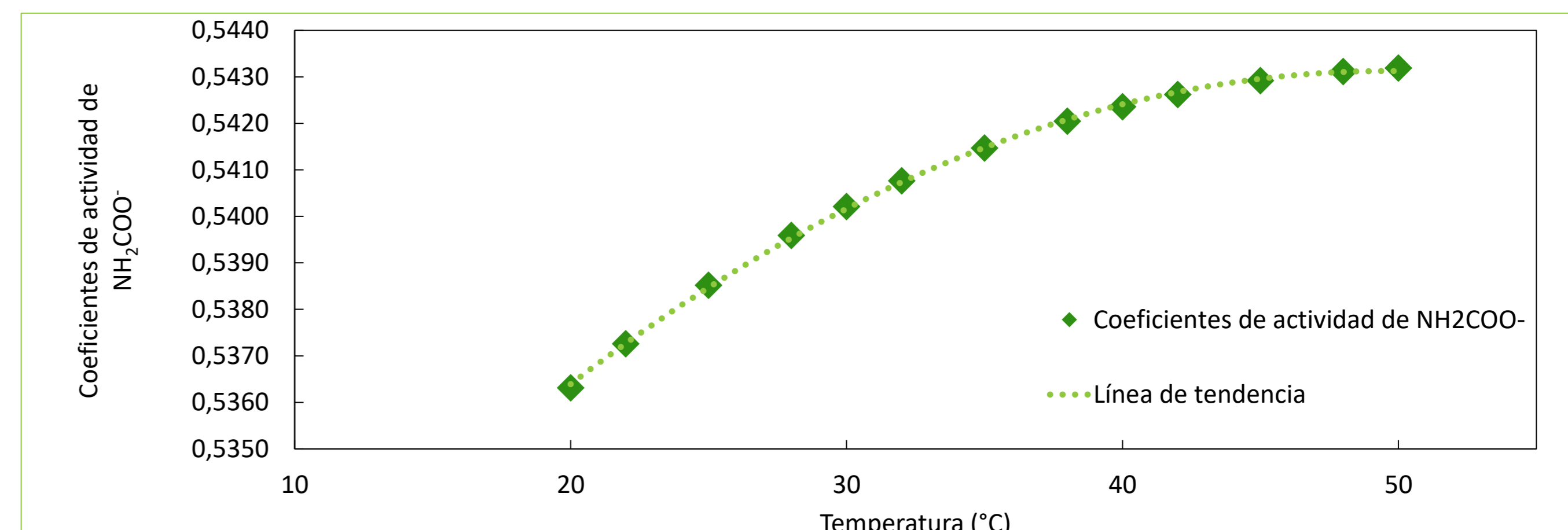


Figura 4. Coeficientes de actividad del NH₂COO⁻ en función de la temperatura para $m_{NaCl} = 0.8 \text{ molal}$.

La optimización en GAMS® da, como resultado, los parámetros óptimos para cada una de las especies intervinientes y se listan en la Tabla 1 junto con los coeficientes de regresión R². Como puede apreciarse, el R² obtenido para cada especie resulta muy cercano a 1 con lo cual se concluye que existe una buena concordancia entre los datos tomados como referencia (simulación) y los valores estimados por la función propuesta.

Especie	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	R ²
H ₂ O	9.9704 10 ⁻¹	1.7600 10 ⁻⁶	2.4360 10 ⁻²	4.4179 10 ⁻⁷	-9.9579 10 ⁻³	-1.1838 10 ⁻⁴	0.99991
NH ₃	5.0926 10 ⁻²	1.3489 10 ⁻³	4.4788 10 ⁻³	1.1693 10 ⁻⁵	2.0366 10 ⁻²	1.2930 10 ⁻³	0.99999
NH ₄ ⁺	5.7304 10 ⁻¹	1.0631 10 ⁻³	-3.1848 10 ⁻¹	-8.7464 10 ⁻⁶	1.4657 10 ⁻¹	8.4060 10 ⁻⁴	0.99994
HO ⁻	5.6314 10 ⁻¹	1.1034 10 ⁻³	-2.7476 10 ⁻¹	-8.8518 10 ⁻⁶	1.7656 10 ⁻¹	1.5291 10 ⁻³	0.99998
CO ₂	1.3365 10 ⁻¹	-1.1083 10 ⁻²	8.4115 10 ⁻³	4.4384 10 ⁻³	9.6276 10 ⁻²	-8.1268 10 ⁻³	0.99848
HCO ₃ ⁻	6.0246 10 ⁻¹	3.2951 10 ⁻⁴	-3.3968 10 ⁻¹	-5.7376 10 ⁻⁶	1.2982 10 ⁻¹	5.9338 10 ⁻⁴	0.99994
H ⁺	6.1468 10 ⁻¹	6.6182 10 ⁻⁵	-2.1286 10 ⁻¹	-2.9254 10 ⁻⁶	1.1990 10 ⁻¹	6.0527 10 ⁻⁴	0.99952
CO ₃ ²⁻	1.3853 10 ⁻¹	7.4217 10 ⁻⁴	-1.3949 10 ⁻¹	-1.0419 10 ⁻⁵	5.8736 10 ⁻²	1.5949 10 ⁻⁴	0.99935
NH ₂ COO ⁻	6.2508 10 ⁻¹	5.0172 10 ⁻⁴	-2.0192 10 ⁻¹	-7.5837 10 ⁻⁶	9.4920 10 ⁻²	3.1129 10 ⁻⁴	0.99966
Na ⁺	6.1536 10 ⁻¹	7.6934 10 ⁻⁴	-1.7604 10 ⁻¹	-1.4106 10 ⁻⁵	9.9038 10 ⁻²	9.7178 10 ⁻⁴	0.99918
Cl ⁻	5.9450 10 ⁻¹	1.3829 10 ⁻³	-1.7177 10 ⁻¹	-1.5871 10 ⁻⁵	9.7719 10 ⁻²	1.1592 10 ⁻³	0.99992

Tabla 1. Coeficientes de ajuste óptimos para cada una de las especies intervinientes en el equilibrio líquido – vapor del sistema NH₃ – CO₂ – NaCl – H₂O junto con sus respectivos coeficientes de determinación (R²).

Conclusiones

Fueron obtenidas satisfactoriamente las correlaciones óptimas de los coeficientes de actividad del sistema en estudio para las condiciones de operación descritas. Los valores predichos en GAMS muestran un ajuste adecuado del coeficiente R² con lo que estas correlaciones serían apropiadas para la obtención de los coeficientes de actividad de las especies estudiadas en el rango de temperaturas y concentraciones adoptado. A partir de los parámetros obtenidos, se prevé la inclusión de estas correlaciones en el modelo del equilibrio líquido – vapor descrito en el software GAMS para la estimación de las concentraciones de las especies en el equilibrio.

Reconocimientos

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