

PRESIÓN DE VAPOR DE SOLUCIONES ACUOSAS DE ALCANOLAMINAS

Blanca Estela García-Flores, Arturo Trejo
Instituto Mexicano del Petróleo, Programa de Ingeniería Molecular, Área de Investigación en Termofísica,
Eje Lázaro Cárdenas 152, 07730, México D.F.
bgarcia@imp.mx, atrejo@imp.mx
Telephone: +(52)55-9175-8373; Fax: +(52)55-9175-6239

Presión de vapor, alcanolaminas, ebulliómetro

Introducción. La presión de vapor es una propiedad de importancia fundamental, puesto que es necesaria para el diseño de diversas operaciones y procesos de la industria química, petroquímica y petrolera, así como en el diseño del equipo requerido para tales procesos.

La presión de vapor es la presión a la cual las fases líquida y vapor se encuentran en equilibrio a una temperatura dada, su valor es independiente de la cantidad del líquido y vapor presentes. Es importante destacar que en el presente trabajo se determinó la presión total de vapor de mezclas con tres y cuatro, por lo tanto, el diagrama de presión de vapor esperado es similar al mostrado en la Figura 1 para un componente puro. La curva

de vaporización 2-C (marcada con rojo) termina en el punto C, que es el punto crítico, el cual representan la mayor temperatura y presión a las que una especie química puede existir en equilibrio líquido-vapor. Para las mezclas estudiadas en el presente trabajo no fue necesaria la determinación de su presión de vapor hasta el punto crítico, puesto que en los procesos industriales para los que se requiere de estos valores se tienen condiciones específicas, por ello, la medición experimental de la presión total de vapor de mezclas de soluciones acuosas de alcanolaminas se realizó en el intervalo de temperatura de 323-383 K y de 85-930 mmHg.

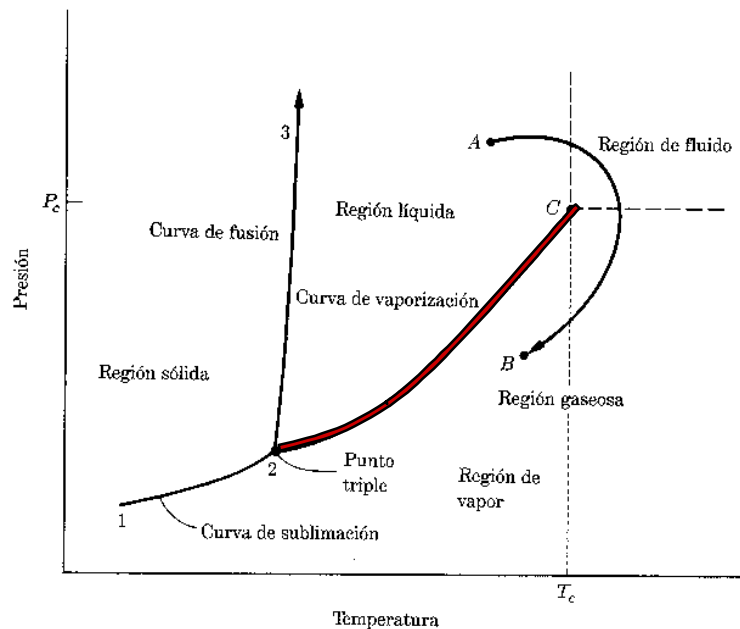


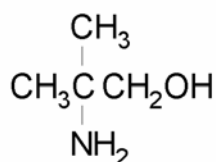
Figura 1. Diagrama esquemático P-T para una sustancia pura.

XXI Congreso Interamericano de Ingeniería Química

El empleo de la tecnología con soluciones acuosas de alcanolaminas, como monoetanolamina (MEA) y dietanolamina (DEA), para remover H_2S y CO_2 de gas natural ha permanecido por varias décadas, sin embargo, el cambio de la amina puede mejorar el funcionamiento de las plantas en la eliminación de gases ácidos. Para ello, se necesitan resultados experimentales de propiedades termodinámicas que permitan conocer el comportamiento de las nuevas alcanolaminas (1). Una propiedad termodinámica importante es la presión de vapor, la cual depende de varios factores pero el más importante es la naturaleza del líquido. Si las moléculas del líquido se enlazan fuertemente

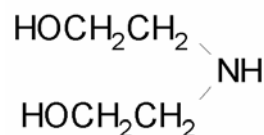
unas con otras, entonces las moléculas tendrán menos tendencias para escapar como vapor y consecuentemente la presión de vapor será baja y a la inversa. El estudio de presión de vapor de soluciones acuosas de alcanolaminas en el proceso de endulzamiento de hidrocarburos gaseosos es de gran utilidad para conocer la pérdida de alcanolamina por evaporación. En este trabajo se estudiaron soluciones acuosas de N-metildietanolamina (MDEA) y dietanolamina (DEA) con 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), ésta última como aditivo. La AMP es una alcanolamina primaria, DEA es secundaria y MDEA es una alcanolamina terciaria cuyas estructuras se muestran en la Figura 2.

2-amino-2-metil-1-propanol (AMP)



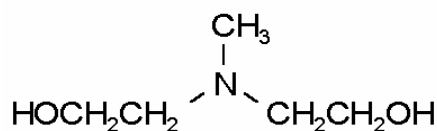
(Alcanolamina primaria)

Dietanolamina (DEA)



(Alcanolamina secundaria)

Metildietanolamina (MDEA)



(Alcanolamina terciaria)

Figura 2. Estructura de alcanolaminas

Metodología. Los resultados experimentales de presión de vapor se obtuvieron con un ebulliómetro Fischer (Figura 3) cuyo funcionamiento se describe ampliamente por García-Flores (2). Dependiendo de las sustancias a estudiar, se determinan las condiciones óptimas de operación, como son la temperatura del condensador, que es controlada con un baño circulador y el tiempo de equilibrio y flujo, debido a que las propiedades de cada

substancia son diferentes. La temperatura se midió con un sensor de resistencia de platino conectado a un termómetro Systemtechnik S1220 con precisión de ± 0.01 K. La presión se midió por medio de un manómetro en forma de U con mercurio, un lado es conectado al sistema y el otro a la atmósfera o a una unidad de vacío. Cuando la presión a medir es menor que la presión atmosférica del laboratorio, se hace vacío en el ebulliómetro utilizando una bomba mecánica

XXI Congreso Interamericano de Ingeniería Química

Alcatel, Modelo 2012 A, la presión se regula por medio de un manostato Vakuum Konstanthalter VK1. En caso de que la presión sea mayor que la atmosférica, se utiliza gas nitrógeno para

aumentar la presión, el flujo y la presión del nitrógeno son regulados, con un controlador de presión Druck DPI 530.

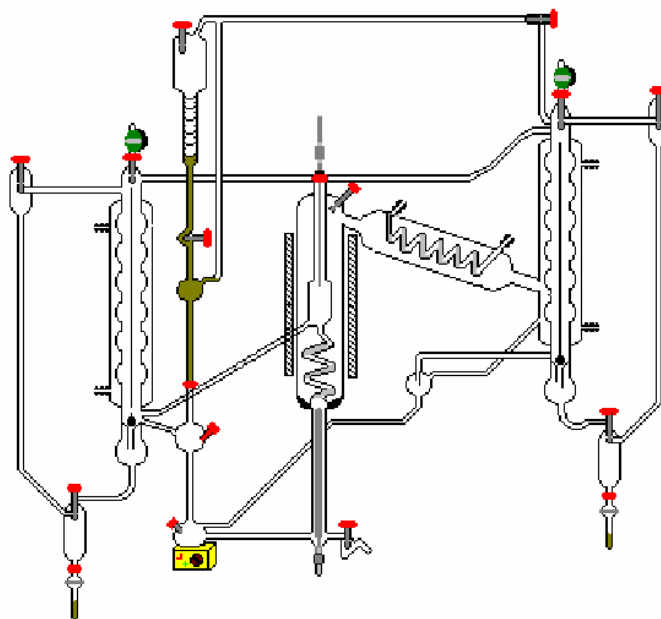


Figura 3. Ebulliómetro Fischer.

Resultados. La presión de vapor de soluciones acuosas de alcanolaminas se determinó para mezclas con concentración total de alcanolamina de 45 % masa con relación MDEA/DEA de 2.6/1 y 3.5/1. También se midió la presión de vapor de vapor de la solución con relación 2.6/1 utilizando

como aditivo una tercera alcanolamina (AMP) en 2 y 10 % masa.

La masa de cada alcanolamina para tener la concentración total de 45% masa en cada relación MDEA/DEA, se reporta en la Tabla 1.

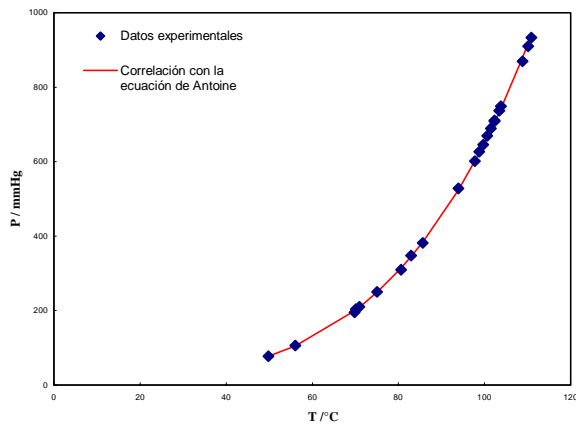
TABLA 1. Concentración de las diferentes soluciones acuosas de alcanolaminas estudiadas.

Relación	MDEA (g)	DEA (g)	H ₂ O (g)	AMP (g)
2.6/1	40.634	15.626	68.75	-
3.5/1	35.0	10.006	55.0	-
2.6/1 con 2% de aditivo	54.170	20.833	91.668	3.339
2.6/1 con 10% de aditivo	32.504	12.505	55.0	10.027

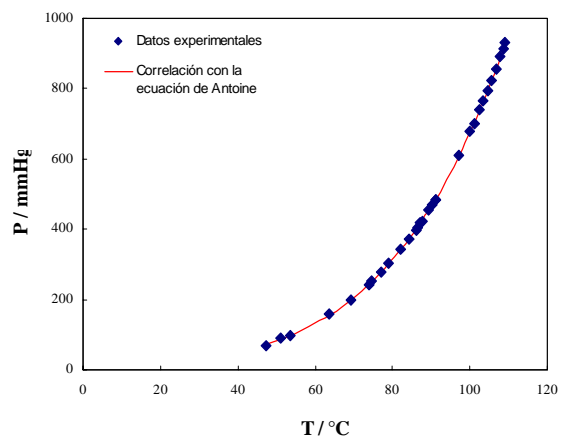
XXI Congreso Interamericano de Ingeniería Química

Cada una de las mezclas acuosas de alcanolaminas a estudiar independientemente se colocó en el ebuliómetro y se midió su presión de vapor a diferentes temperaturas, para lo cual fue necesario suministrar calor por medio de una resistencia eléctrica interna que forma parte del equipo y resistencias eléctricas externas para

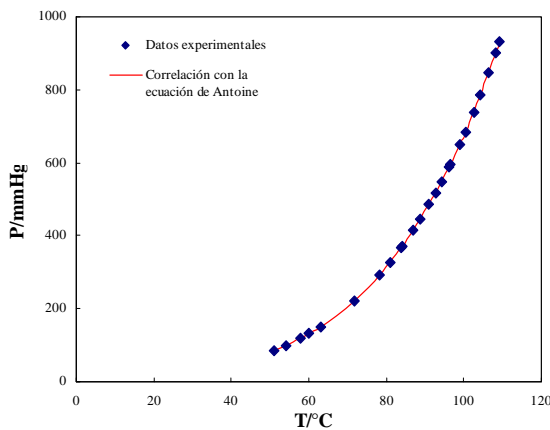
hacer ebullición las sustancias, debido a que las alcanolaminas tienen un punto de ebullición alto. Los resultados experimentales obtenidos para cada una de las mezclas se presentan en las Figuras 4 (a-d), en donde los cuadrados representan los valores experimentales.



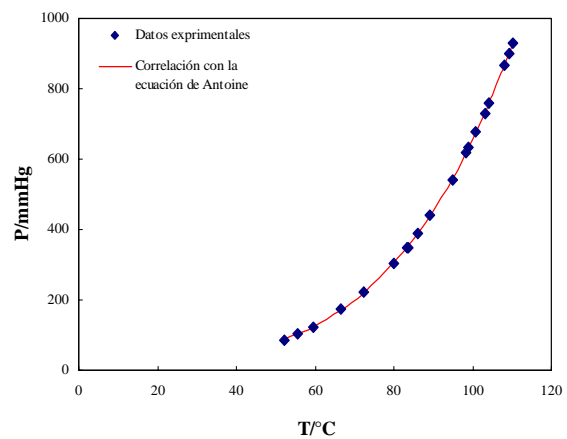
(a): Presión de vapor de alcanolaminas 2.6/1



(b): Presión de vapor de alcanolaminas 3.5/1.



(c): Presión de vapor de alcanolaminas 2.6/1, con 2% de AMP.



(d): Presión de vapor de alcanolaminas 2.6/1 con 10% de AMP.

Figura 4. Diagramas de presión de vapor de soluciones acuosas de alcanolaminas

Se observa de los cuatro diagramas de la Figura 4 que las mezclas estudiadas presentan valores de

presión de vapor similares, independientemente de que si la relación es 2.6/1 ó 3.5/1, aún más, en

presencia de aditivo tampoco se nota un cambio significativo en el comportamiento de la curva de presión de vapor. En la Figura 5 se presenta una comparación de presión de vapor entre las

diferentes mezclas en donde se puede comprobar que el comportamiento es similar para las diferentes concentraciones de alcanolamina.

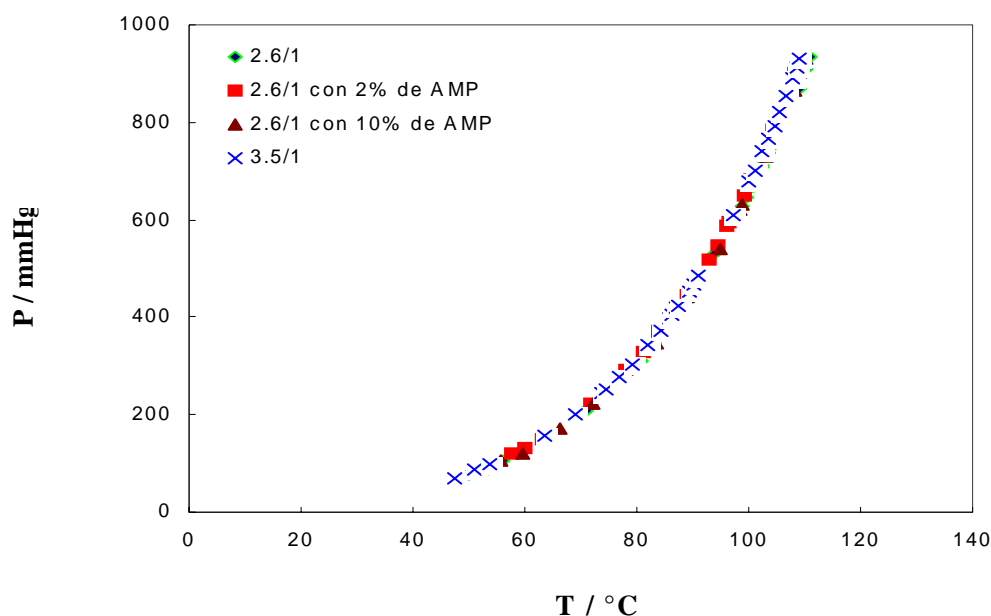


Figura 5. Comparación de presión de vapor de diferentes concentraciones de alcanoaminas

Que el comportamiento de la presión de vapor en las diferentes mezclas de alcanolaminas sea similar es de gran importancia, ya que indica que el funcionamiento de las plantas de endulzamiento será similar con una u otra mezcla y consecuentemente la evaporación también. La importancia de estos resultados es todavía aún mayor debido a que de por sí, la mezcla de alcanolaminas (MDEA/DEA) mejora la absorción de los gases ácidos y ésta incrementa con la presencia del aditivo AMP y si la evaporación es similar entonces en las plantas de endulzamiento, se puede mejorar la absorción de gases ácidos con mezclas de alcanolaminas en lugar de una alcanolamina, sin tener que hacer cambios significativos en el proceso industrial.

Existen diversas ecuaciones empíricas para correlacionar los valores experimentales de presión de vapor dependiendo del intervalo de medición. Una ecuación satisfactoria para uso general es la ecuación de Antoine (ecuación 1)

(3), la cual es aplicable en el intervalo de nuestros resultados.

$$\log P = A - \frac{B}{t + C} \quad (1)$$

donde A, B y C son las constantes de ajuste, P la presión en mmHg y t la temperatura en °C.

Los valores de las constantes A, B y C, obtenidos de la correlación de los resultados experimentales se indican en la Tabla 2 y en la Figuras 4 se exhibe la correlación para cada una de las mezclas mencionadas, representadas por la línea continua en color rojo. Se observa que dicha ecuación correlaciona los datos experimentales con buena precisión, obteniendo desviaciones estándar en milímetros de mercurio (Tabla 2).

XXI Congreso Interamericano de Ingeniería Química

TABLA 2. Constantes de Antoine de las diferentes mezclas acuosas con su respectiva desviación estándar.

Relación de aminas	A	B	C	σ (mmHg)
2.6/1	7.77487	1576.95	218.81	0.96
2.6/1 con 2% de AMP	7.10642	1211.17	182.16	4.58
2.6/1 con 10% de AMP	7.52724	1432.46	204.09	2.18
3.5/1	8.12139	1794.77	239.15	1.46

En el trabajo de Shu Xu et al. (4) se reportan datos de presión de vapor de soluciones acuosas de MDEA en diferentes concentraciones en el intervalo de temperatura de 55 a 108 °C, En ese trabajo se estima la presión de vapor de la solución por medio de la Ley de Raoult con un error absoluto de 2.2%, esto significa que la presión de vapor de las mezclas acuosas de MDEA presenta un comportamiento casi ideal. Esto condujo a calcular datos de presión de vapor con la Ley de Raoult (ecuación 2) de las mezclas estudiadas en el presente trabajo para conocer qué tipo de comportamiento presentan.

$$P = \sum_i x_i P_i^{sat} \quad i=1, \dots, n \quad (2)$$

donde x_i, P_i^{sat} son la fracción molar y la presión de vapor, respectivamente, de cada uno de los componentes. La presión de vapor para MDEA se obtuvo con la ecuación reportada en el trabajo de Shu Xu et al. (4), para DEA y H₂O se calcularon a partir de la ecuación de Antoine con constantes obtenidas en nuestro grupo, y para AMP, después de hacer una búsqueda bibliográfica solo se dispuso de 2 datos reportados, por el Instituto Michener (5).

La concentración de cada mezcla estudiada se reporta en la Tabla 1 y en fracción molar en la Tabla 3.

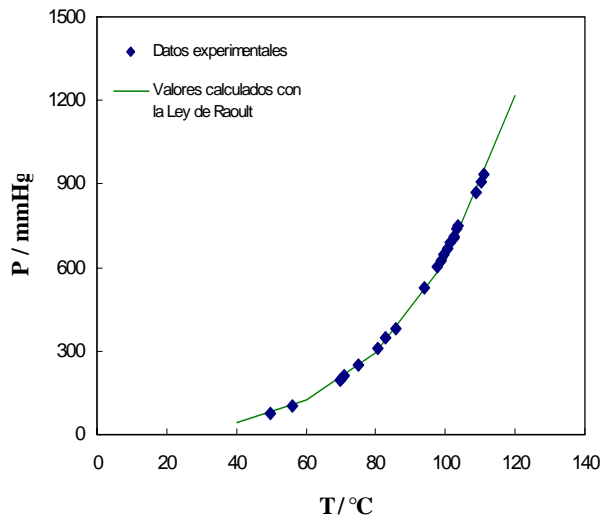
TABLA 3. Fracción molar de las diferentes soluciones acuosas estudiadas

Relación	x_{MDEA}	x_{DEA}	x_{H_2O}	x_{AMP}
2.6/1	0.144	0.032	0.824	0
3.5/1	0.154	0.026	0.820	0
2.6/1 con 2% de aditivo	0.143	0.032	0.819	0.006
2.6/1 con 10% de aditivo	0.139	0.80	0.031	0.029

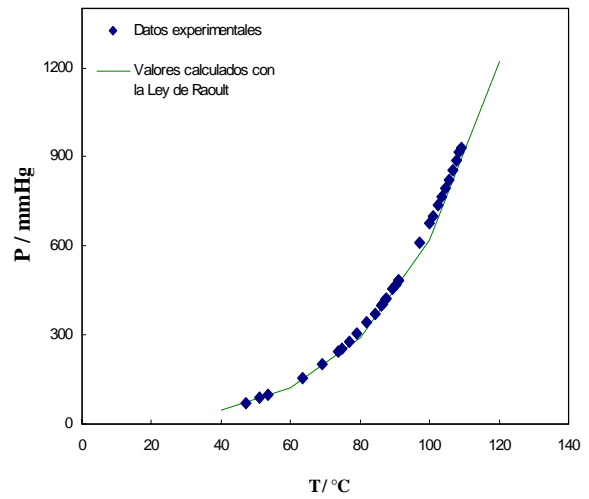
Con estos valores y aplicando la ecuación 2, se determinan los valores de presión de vapor de la solución. En las Figuras 5 (a-d) se muestran tanto

los datos experimentales como los calculados con la Ley de Raoult.

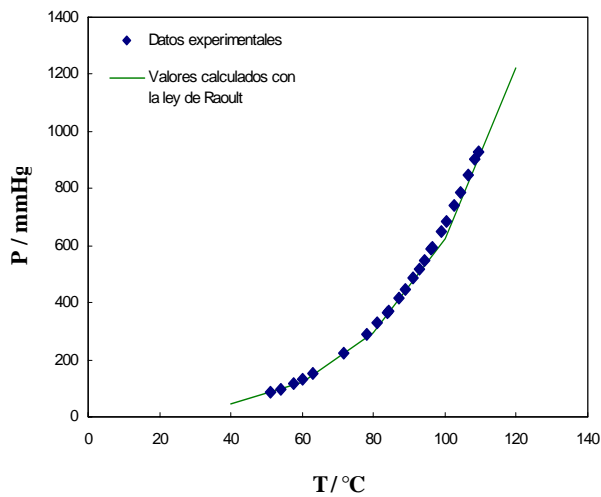
XXI Congreso Interamericano de Ingeniería Química



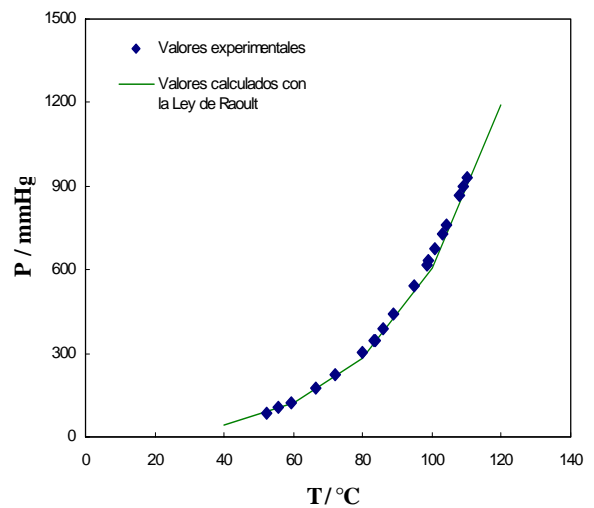
(a): Presión de vapor de alcanolaminas 2.6/1.



(b): Presión de vapor de alcanolaminas 3.5/1.



(c): Presión de vapor de alcanolaminas 2.6/1 con 2% de AMP.



(d): Presión de vapor de alcanolaminas 2.6/1 con 10% de AMP.

Figura 6, Presión de vapor de soluciones acuosas de alcanolaminas experimentales y calculadas con la Ley de Raoult

De las gráficas de la Figura 6, se puede apreciar que las mezclas presentan un comportamiento similar con respecto de la ley de Raoult. Haciendo un análisis numérico la desviación con

respecto a la Ley de Raoult es menor del 10%, esto indica que se desvían ligeramente de un comportamiento ideal.

XXI Congreso Interamericano de Ingeniería Química

En el trabajo de De Oliveira et al. (6) se estudió el equilibrio líquido-vapor de H_2O + dietanolamina, H_2O + monoetanolamina y H_2O + trietanolamina, así como también las mezclas entre las aminas, i.e., monoetanolamina + dietanolamina, monoetanolamina + trietanolamina y dietanolamina + trietanolamina en donde se muestra que presentan desviación negativa de la idealidad para todos los sistemas estudiados; para el sistema H_2O + dietanolamina la desviación es menor del 5%. Una característica importante es que los sistemas con agua presentan desviación de la idealidad mucho menor que entre amina + amina cuya desviación es del doble con respecto a los sistemas con agua.

En el presente estudio de mezclas acuosas de dos y tres alcanolaminas se ha mencionado que los resultados presentan desviaciones menores del 10% con respecto de la Ley de Raoult, entonces de acuerdo a los trabajos descritos, anteriormente mencionados, esta desviación de la idealidad es debida en mayor parte a las interacciones entre las moléculas de alcanolaminas y no a la contribución de las interacciones entre alcanolaminas y agua ya que esta contribución es menor. Sin embargo, a pesar de las diferencias químicas y físicas de las alcanolaminas, la presión de vapor como mezclas

acuosas de alcanolaminas en diferentes concentraciones, presenta un comportamiento similar. De los resultados también se deduce que la presión de vapor de las mezclas acuosas de alcanolaminas son muy cercanas a la presión de vapor del agua y como se reporta en el trabajo de De Oliveira et al. (6) la magnitud de las energías de interacción entre agua + alcanolaminas es pequeña.

Conclusiones. Los resultados muestran que no se presenta un cambio de consideración en los valores de presión de vapor de las diferentes soluciones acuosas de alcanolaminas de MDEA/DEA con relación 2.6/1 % masa sin y con presencia de AMP, además si la relación de las alcanolaminas cambia de 2.6/1 a 3.5/1, el cambio en los valores en presión de vapor no es grande. Estos resultados son importantes, puesto que diferentes relaciones de alcanolaminas no provocarán cambios en el funcionamiento de las plantas de endulzamiento, así mismo, a partir de estos datos, se puede conocer la pérdida de alcanolamina por evaporación y aquella será similar con una u otra mezcla. Las temperaturas estudiadas están muy cercanas a las temperaturas a las cuales se lleva a cabo el proceso industrial de eliminación de gases ácidos.

Referencias

1. Polasek, J. y Bullin, J.A., 1994. Selecting amines for sweetening units. Proceedings GPA Regional Meeting, September.
2. García-Flores B.E., 1994. Tesis, Equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios azeotrópicos: alcanonitrilo + alcano, D.F., México.
3. Smith J.M., Van Ness H.C., Abbott M.M., 1997. Introducción a la termodinámica en ingeniería química, 5ª edición, Mc Graw Hill, México.
4. Xu, S., Qing Sh., Zhen Z. y Zhang Ch., 1991. Vapor pressure measurements of aqueous N-methyldiethanolamine solutions. Fluid Phase Equilibria, 67, pp. 197-201.
5. The Michener Institute, Material Safety Data Sheet.
6. De Oliveira, W., Marconsi, A.F., Chagas, A.P. y Volpe, P.L.O., 1980. Molar excess Gibbs free energies of mixtures of ethanolamines and water. Termochemica Acta, 42, pp. 387-390.