



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**MODELAMIENTO DE UNA TORRE RECUPERADORA DE ÁCIDO
SULFHÍDRICO DE LA AMINA RICA DE LA TORRE
ENDULZADORA DE GAS NATURAL**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
I N G E N I E R O Q U Í M I C O
P R E S E N T A :
FERNANDO DE JESÚS ROSAS RAMÍREZ**



MÉXICO, D.F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

Agradecimientos.

A esos seres que no puedo ver pero que siempre han estado cerca de mí y que puedo sentirlos día a día.

A mis padres Demetria y Fernando. Por la oportunidad de vivir, por su apoyo, por estar conmigo siempre, por respetar mis sueños y mi forma de ser, y sobre todo, por este presente que les agradeceré toda mi vida.

A mis hermanas Karina y Darinka. Por crecer con ustedes y ayudarme incondicionalmente en todo momento creyendo siempre en mí.

A mi sobrino Missael. Por esta nueva oportunidad que me diste al nacer y la responsabilidad que con gusto tengo contigo.

A mi cuñado Alberto. Por ser parte ahora de mi familia y agradecerte tu apoyo y responsabilidad con toda mi familia.

A mis abuelos Martina, Isabel y Fernando por su cariño y afecto.

A mis tíos, tías y primos. Por los buenos momentos que tenemos y que no debemos perder si somos una verdadera familia unida.

Al Dr. Javier Cruz Gómez. Por la oportunidad de realizar éste logro profesional, por su apoyo y buenos consejos. Gracias Doctor.

Al Dr. Néstor Noé López Castillo. Por tu amistad, tus consejos, incluso tus regaños y bromas, y claro, por tu valiosa ayuda en este trabajo.

A todos los integrantes del laboratorio 212. Gracias por su amistad y por demostrar ser un buen grupo juntos.

A las amigas que me han brindado su apoyo y buenos detalles, y a los amigos que aunque estén lejos, sé que me apoyan, en especial a Alma, Jessica, Tábata, Gina, Oswaldo, César, Juan, Paco, Israel y Gus.

A Lety. Por ser como eres, por contar siempre contigo y por todo lo que me expresas momento a momento. Gracias por existir.

A todas aquellas personas que de alguna manera me apoyaron o colaboraron para realizar este trabajo. Gracias.



ÍNDICE	i
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Planteamiento del problema.	3
1.2 Objetivo general.	4
1.2.1 Objetivos particulares.	4
1.3 Alcance del trabajo.	4
2. MARCO TEÓRICO	5
2.1 Definición, uso y procesamiento del gas natural.	5
2.2 Gases ácidos.	8
2.3 Endulzamiento de gas natural.	9
2.4 Sistemas de absorción física.	11
2.5 Sistemas de absorción química.	13
2.6 Endulzamiento con amina.	14
2.6.1 Descripción del proceso.	15
2.6.2 Regeneración de la amina, etapa de desorción.	17
2.7 Aminas: selectividad, elección y tipos más utilizadas.	20
2.8 Grados de libertad.	26
2.8.1 Caso especial: Torre de desorción.	26
2.9 Modelo de etapa en equilibrio.	31
2.10 Fenómeno de transferencia de masa y energía.	35
2.11 Transferencia de Energía.	39
2.12 Ley de Fick y ecuaciones de Maxwell- Stefan.	41
2.13 Transferencia de masa interfacial y equilibrio.	43
2.13.1 Distribución entre fases: Leyes de Henry y Raoult.	44
2.14 Teoría de las dos resistencias.	47
2.15 Coeficientes de transferencia de masa: individuales y globales.	49
2.16 Modelo de etapa en no equilibrio.	54
2.17 Método de Newton Raphson.	57



3. DESARROLLO DEL MODELO	59
3.1 Descripción del proceso modelado.	59
3.2 Balance de materia.	61
3.3 Balance por componente.	64
3.4 El avance de reacción	66
3.5 Reacciones químicas.	68
3.6 Expresiones de las fracciones molares en función del avance de reacción.	71
3.7 Equilibrio de fases.	74
3.8 Coeficientes de transferencia de masa: individuales y global.	76
3.9 Balance de energía.	81
3.10 Coeficientes de transferencia de calor: individuales y global.	84
3.11 Propiedades fisicoquímicas de las fases.	86
4. RESULTADOS	93
4.1 Grados de libertad y conjunto de ecuaciones que describen el comportamiento termodinámico de una etapa de separación en no equilibrio.	93
4.2 Grados de libertad y conjunto de ecuaciones que describen el comportamiento termodinámico de un rehervidor parcial en no equilibrio.	98
4.3 Grados de libertad de la columna desorbedora.	102
4.4 Conjunto de ecuaciones y variables que describen cuál es el comportamiento termodinámico de la columna desorbedora de gases ácidos.	104
4.4.1 Ecuaciones para la matriz de resolución del modelo de una etapa de separación en no equilibrio con reacción química (para cada una de las N etapas).	105
4.4.2 Variables para el vector de resolución del modelo de una etapa de separación en no equilibrio con reacción química (para cada una de las N etapas).	111



4.4.3 Ecuaciones para la matriz de resolución del modelo del rehervidor parcial en no equilibrio con reacción química.	111
4.4.4 Variables para el vector de resolución del modelo de un rehervidor en no equilibrio con reacción química.	118
4.5 Algoritmo genérico para la resolución del modelo.	118
4.6 Diagrama de flujo del algoritmo de resolución propuesto por etapa.	125
4.7 Newton Raphson Multivariable del modelo planteado.	126
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	128
6. BIBLIOGRAFÍA	130



Introducción

En México y en especial en PEMEX existe la preocupación de que los procesos cumplan con diferentes requisitos para que éstos sean económicamente rentables, y además, adecuados para operar. Persiguiendo la eficiencia y mejora continua en la producción y optimización de dichos procesos, seguido de la seguridad en las instalaciones, trabajadores y el cuidado del medio ambiente.

En la problemática existente, se encuentra el poco uso de herramientas informáticas y softwares de simulación capaces de aportar soluciones para mejorar la operación de los procesos de producción y además de reutilización, esto debido a su poca disponibilidad y confiabilidad ya que los modelos utilizados son ineficientes debido a problemas a la hora de plantear correctamente todo el modelo termodinámico; algunas ocasiones debido a las consideraciones de equilibrio u omitiendo reacciones químicas cuando en realidad son los rasgos más importantes que deberían de considerarse para obtener un buen modelo.

Existen diversos procesos en petroquímica y de refinación del petróleo, muchos de ellos enfocados en la producción de hidrocarburos de alto valor agregado, pero pocos procesos tienen adjunto un proceso que les permite regenerar o reutilizar cierto reactivo o sustancia que les permita operar el proceso principal.

Tal es el caso del tratamiento de gas natural que consta de dos pasos esenciales, el endulzamiento del gas natural por medio de una amina y el otro paso que es la regeneración continua de ésta y la recuperación de dichos gases ácidos.

La mayoría de artículos publicados o estudios a cerca del procesamiento de gas natural, están básicamente enfocados al primer paso, que es la etapa de absorción de gases ácidos, mientras que la regeneración de la amina (desorción de gases



ácidos) es casi nula; por consecuencia la información a cerca de este proceso ha quedado un tanto abandonado.

Es bien sabido que ambos son procesos inversos (absorción-desorción) y que la metodología de estudio es prácticamente la misma pero contraria, siendo un tanto más complicado a la hora de llevarlo a la práctica, ya que mientras la torre de absorción opera solamente con platos de separación, la columna de desorción además de contener platos de separación, requiere de un rehervidor parcial; este proceso además de que operativamente es más complicado, resulta más complejo a la hora del modelar.

Con lo anterior es claro entonces que la etapa de regeneración de la amina gastada, es un buen objeto de estudio y por su poco desarrollo, un blanco ideal para modelar termodinámicamente para su futura simulación.

Esto permitiría un avance significativo y sustancial, pues con el desarrollo de un buen modelamiento teórico y posteriormente, el uso de un software capaz de predecir y arrojar datos confiables a cerca de lo que sucede internamente dentro de la columna, se tendrían como consecuencias: mejoras operativas, económicas, de seguridad y el cuidado al medio ambiente. Además, por la ventaja del uso de equipos informáticos más complejos, se tiene la posibilidad de que con el desarrollo de nuevos softwares mejores modelados, se tengan mejoras continuas más notorias en el proceso.

Sabemos que los modelamientos termodinámicos son complicados al buscar la forma de resolverlos, por lo que recurrimos a ciertas consideraciones, ecuaciones o correlaciones sencillas en el cálculo de propiedades, coeficientes o parámetros; esto en ocasiones no es tan benéfico a la hora de hacer el cálculo para el modelo, ya que nos dan resultados un tanto erróneos o quizá hasta no válidos debido a la sencillez de las mismas, no se debe dejar a un lado que un modelo tiene cuestiones inherentes y por lo mismo es necesario tomarlos en cuenta, es decir se requiere de modelos mejorados y más completos.



El modelo que se persigue obtener deberá ser capaz de calcular las variables de operación de la unidad en el proceso de tratamiento de gas y posteriormente con el algoritmo de optimización predecir, para las condiciones actuales del proceso, la combinación óptima de las variables de control que satisfagan objetivos operacionales, económicos y otros más.

Para el modelado de la columna de desorción se emplea un modelo de no equilibrio que implica considerar en las ecuaciones del modelo, el fenómeno de la transferencia de masa y de reacción química; por ello es que predice de manera más precisa el comportamiento real del proceso.

Para este trabajo se presentan los antecedentes más notables a cerca del modelado del procesamiento de gas, en el marco teórico se sustenta el planteamiento del modelo de equilibrio, no equilibrio, las reacciones químicas, grados de libertad, así como los temas del equilibrio químico y la transferencia de masa y energía sin faltar las generalidades del gas natural y su procesamiento. Posteriormente se desarrolla el modelo de no equilibrio para la columna de desorción de gas natural, se explica y se presentan las ecuaciones propias del modelo y del cálculo de las propiedades, coeficientes y parámetros de la columna; más adelante se presentan los grados de libertad de la torre, el método y algoritmo de solución del mismo. Finalmente se discute y se dan las conclusiones y recomendaciones acerca del modelamiento.



1.1 Planteamiento del problema

En la actualidad se han desarrollado herramientas de simulación de procesos, basados en modelamientos teóricos que dan estimaciones muy cercanas en las condiciones de operación en los equipos de separación. En los casos de los procesos con reacción química como la absorción y desorción, los modelos existentes en los simuladores de procesos comerciales presentan desviaciones importantes, ya que no toman en cuenta los efectos del no equilibrio por la presencia de reacciones químicas y el fenómeno de transferencia de masa, este trabajo se realizará con la finalidad de establecer un modelo termodinámico bien sustentado, que considere los efectos del no equilibrio en la columna de desorción de gases ácidos y de esta manera plantear las bases sólidas para una futura simulación por computadora.



1.2 Objetivo general

Mediante las ecuaciones de balance de materia, equilibrio físico, equilibrio químico y las ecuaciones de transporte plantear un modelo matemático para una torre de platos con rehervidor parcial utilizada para la eliminación de gases ácidos de una corriente de amina rica.

1.2.1 Objetivos particulares

- Plantear un modelo para el proceso de desorción de gases ácidos de una corriente de amina rica.
- Mencionar las ecuaciones fisicoquímicas, cinéticas y de transporte que permitan la completa resolución del modelo matemático.
- Plantear un algoritmo genérico de resolución del modelo.

1.3 Alcance del trabajo

Plantear adecuadamente un modelo capaz de reproducir lo que sucede en el proceso de desorción de gases ácidos de una corriente de amina rica, para posteriormente ser simulado y programado por computadora y emplearlo como una herramienta en beneficio del proceso.



Marco teórico

2.1 Definición, uso y procesamiento del gas natural

El gas natural extraído de los yacimientos, es un producto incoloro e inodoro, no tóxico y más ligero que el aire. Procede de la descomposición de los sedimentos de materia orgánica atrapada entre estratos rocosos y es una mezcla de hidrocarburos ligeros en la que el metano (CH_4) se encuentra en grandes proporciones (representa habitualmente entre el 75% y el 95% del volumen total de la mezcla, razón por la cual se suele llamar metano al gas natural), acompañado de otros hidrocarburos y gases (etano, propano, butano, entre otros constituyentes distintos a los hidrocarburos como el nitrógeno, el dióxido de carbono, el sulfuro de hidrógeno, el helio y el argón) cuya concentración depende de la localización del yacimiento; es un combustible que se obtiene de rocas porosas del interior de la corteza terrestre y se encuentra mezclado con el petróleo crudo cerca de los yacimientos.

Como se trata de un gas, puede encontrarse sólo en yacimientos separados. La manera más común en que se encuentra este combustible es atrapado entre el petróleo y una capa rocosa impermeable.

No existe una composición o mezcla que se pueda tomar para generalizar la composición del gas natural. Cada gas tiene su propia composición, de hecho dos pozos de un mismo yacimiento pueden tener una composición diferente entre sí.

También, la composición del gas varía conforme el yacimiento va siendo explotado, es por eso que debe hacerse un análisis periódico al gas que es extraído, para adecuar los equipos de explotación a la nueva composición y evitar problemas operacionales.

El término “gas natural” se aplica hoy en sentido estricto a las mezclas de gases combustibles, hidrocarburos o no, que se encuentran en el subsuelo donde, en



ocasiones, se hallan asociados con petróleo líquido. El gas natural puede ser “húmedo” si contiene hidrocarburos líquidos en suspensión o “seco” si no los contiene.

El gas natural es una energía eficaz, rentable y limpia, y por sus precios competitivos y su eficiencia como combustible, permite alcanzar considerables economías a sus utilizadores. Por ser el combustible más limpio de origen fósil, contribuye decisivamente en la lucha contra la contaminación atmosférica, y es una alternativa energética que destacará en el siglo XXI por su creciente participación en los mercados mundiales de la energía.

Se utiliza como combustible y materia prima en la industria petroquímica, además de emplearse por su gran poder calorífico, por ser de combustión fácilmente regulable, limpia y producir poca contaminación. Como materia prima es la más adecuada para la fabricación de amoníaco (producto base de toda la industria de abonos nitrogenados) y también del metanol (producto que se utiliza en la fabricación de plásticos y proteínas sintéticas). A partir del gas natural se obtienen materias primas básicas en la industria petroquímica (como el etileno y propileno).

Es una de las energías primarias de utilización más reciente, puesto que hasta la segunda década del siglo anterior no comenzó su comercialización en los Estados Unidos (país pionero en su producción y consumo) no extendiéndose su empleo a Europa Occidental hasta después de la Segunda Guerra Mundial.

La demora en la utilización comercial del gas natural respecto al petróleo se explica básicamente por la existencia de importantes problemas técnicos en su transporte y distribución, que frenaron su empleo a mediados del siglo anterior. Europa, por el contrario, permaneció totalmente al margen del empleo del gas natural hasta la segunda mitad del siglo pasado ⁽²⁸⁾.



Las causas que explican este retraso fueron la carencia de producción propia, la imposibilidad del transporte intercontinental del gas por medios marítimos y por último, porque el papel del gas natural en el consumo doméstico y en otros usos comerciales lo desempeñaría durante casi cien años. El gas manufacturado obtenido de la destilación de crudo en general era abundante en casi todos los países europeos.

La importancia que adquiere el petróleo a partir de la Segunda Guerra Mundial propició una gran oleada de prospecciones en suelo europeo, con resultados mucho más brillantes en lo que se refiere al descubrimiento de bolsas de gas que en lo relativo a crudos de petróleo. Aunque se sabe que la distribución natural desigual de reservas petroleras y gas natural condiciona el crecimiento económico del país que lo posea y a la dependencia de este recurso, al país que no lo tenga.

La explotación a gran escala de esta fuente energética natural cobró especial relevancia tras los importantes hallazgos registrados en distintos lugares del mundo a partir de los años cincuenta. Gracias a los avances tecnológicos desarrollados, sus procesos de producción, transporte, distribución y utilización no presentan riesgos ni causan impacto ambiental apreciable.

El desarrollo del empleo del gas natural se ha realizado con posterioridad al uso del petróleo. El gas natural, que aparecía en casi todos los yacimientos petrolíferos, se quemaba a la salida del pozo como un residuo más. Únicamente en Estados Unidos de Norteamérica y siempre en lugares muy próximos a las zonas petrolíferas, se utilizaba como combustible doméstico por su gran poder calorífico (9,000-12,000 kcal/m³).

La necesidad de nuevas fuentes hizo descubrir nuevos yacimientos que poseían enormes reservas de gas natural acompañadas de pequeñas cantidades de petróleo. Pero seguía existiendo el problema de su almacenamiento y transporte. La solución a ambos problemas llegó, al poner a punto unas técnicas destinadas a la licuefacción



de los gases y procedimientos para producir y soldar tuberías capaces de resistir altas presiones. En la licuefacción, el gas natural se somete a unas temperaturas muy bajas, próximas a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ bajo cero, a las cuales el gas se comprime hasta transformarse en líquido. En este estado se introduce en grandes depósitos de forma esférica capaces de soportar la alta presión que se origina cuando el gas vuelve a su temperatura ambiente.

Su procesamiento consiste principalmente en:

- La eliminación de compuestos ácidos (H_2S y CO_2) mediante el uso de tecnologías que se basan en sistemas de absorción - agotamiento utilizando un solvente selectivo. El gas alimentado se denomina “amargo”, el producto “gas dulce” y el proceso se conoce como endulzamiento.
- La recuperación de etano e hidrocarburos licuables mediante procesos criogénicos (uso de bajas temperaturas para la generación de un líquido separable por destilación fraccionada) previo proceso de deshidratación para evitar la formación de sólidos.
- Recuperación del azufre de los gases ácidos que se generan durante el proceso de endulzamiento.
- Fraccionamiento de los hidrocarburos líquidos recuperados, obteniendo corrientes ricas en etano, propano, butanos y gasolina; en ocasiones, también resulta conveniente separar el isobutano del n-butano para usos muy específicos.

2.2 Gases ácidos

El gas natural arrastra desde los yacimientos componentes indeseables como nitrógeno (N_2), ácido sulfhídrico (H_2S), bióxido de carbono (CO_2) y agua en fase gaseosa, por lo que se dice que el gas que se recibe es un gas húmedo, amargo e hidratado; amargo por los componentes ácidos que contiene, húmedo por la



presencia de hidrocarburos líquidos e hidratado por la presencia de agua que arrastra desde los yacimientos. Al H_2S y al CO_2 se les denomina gases ácidos del gas natural. En muchos campos petrolíferos de donde es extraído el gas natural la presencia de estos compuestos es elevada, por lo cual se le da la denominación de “amargo” al gas natural.

Cuando en el gas natural hay H_2S a un nivel por encima de 4 ppm por cada pie cúbico de gas, se dice que es un gas “amargo” y cuando la composición desciende a menos de 4 ppm, se dice que es un gas “dulce”⁽¹⁸⁾.

El ácido sulfhídrico, también conocido como sulfuro de hidrógeno, tiene la característica de tener un desagradable olor y ser muy tóxico. Cuando es separado del gas natural mediante el proceso de endulzamiento, es enviado a plantas recuperadoras de azufre en donde es vendido en forma líquida para sus diversos usos industriales (producción de pólvora o usos médicos).

Por su parte, el dióxido de carbono es un gas incoloro e inodoro, que a concentraciones bajas no es tóxico, pero en concentraciones elevadas incrementa la frecuencia respiratoria y puede llegar a producir sofocación. Se puede licuar fácilmente por compresión, sin embargo, cuando se enfría a presión atmosférica se condensa como sólido en lugar de hacerlo como líquido.

El dióxido de carbono es soluble en agua y la solución resultante puede ser ácida como resultado de la formación de ácido carbónico, he aquí la propiedad corrosiva que el CO_2 presenta en presencia de agua. Estas sustancias son indeseables y deben eliminarse del gas natural antes de su comercialización.

2.3 Endulzamiento de gas natural

Como ya se mencionó la corriente de gas natural posee, impurezas o contaminantes como nitrógeno (N_2), dióxido de carbono (CO_2), sulfuro de hidrógeno (H_2S) y agua. El



N_2 es un gas inerte que solo afecta el poder calorífico del gas y también el costo de transporte.

El CO_2 y el H_2S , forman ácidos o soluciones ácidas en presencia del agua contenida en el gas, lo que ocasiona contaminación, corrosión y restan poder calorífico al gas.

Para que este combustible pueda ser utilizado es conveniente que pase por un proceso de purificación, que es denominado endulzamiento ya que el gas tal como es extraído de los yacimientos está contaminado.

En el proceso de endulzamiento de gas se remueven los contaminantes H_2S (ácido sulfhídrico) y CO_2 (dióxido de carbono) del gas húmedo amargo recibido de los pozos productores.

El sulfuro de hidrógeno debe reducirse hasta concentraciones muy bajas cuando el gas se emplea para la síntesis de amoníaco, metanol, metano, o de hidrocarburos líquidos, puesto que a los catalizadores de estos procesos los envenena y sinteriza. Si el gas se usa para la obtención de energía por combustión, se debe eliminar debido a las restricciones en las emisiones, para prevenir la contaminación ambiental.

Generalmente, es más económico eliminar el H_2S del gas, que el SO_2 de los productos de combustión, mientras que la eliminación del CO_2 es importante para poder aumentar el poder calorífico del gas y al “sacar” carbono del sistema reducir el costo de transporte. Por lo anterior, se considera que las condiciones del gas que deben ser tratadas son las siguientes ⁽²⁷⁾:

- Concentración de impurezas.
- Temperatura y presión disponible.
- Volumen de gas a procesar.
- Composición de hidrocarburos.



- Selectividad de los gases ácidos por remover.
- Especificaciones del gas ácido residual.

Los procesos de endulzamiento los podemos clasificar principalmente de acuerdo al tipo de reacción que presente:

Absorción Química (proceso de amina)

Absorción Física (solventes)

Combinación de ambas técnicas (solución mixta)

2.4 Sistemas de absorción física

No hay reacción química entre los gases y la disolución. La absorción depende únicamente de la solubilidad del gas, y por lo tanto, de la presión parcial del mismo. A baja presión parcial, la capacidad de absorción de los absorbentes físicos es considerablemente inferior a la de los químicos, pero la situación cambia cuando la presión parcial es suficiente.

Por lo tanto, la absorción física se suele emplear en procesos a alta presión, pero también, hay que tener en cuenta que la temperatura influye en la solubilidad de los gases en líquidos, siendo mayor a menor temperatura.

Una ventaja de los procesos de absorción física es la selectividad, dado que el H_2S es mucho más soluble que el CO_2 , puede ser eliminado selectivamente de un gas que los contenga a ambos. Por otro lado, todos los gases presentan cierta solubilidad, por lo que siempre se producen pérdidas de los gases del producto, por lo que, la desorción se realiza por etapas, reciclándose las primeras al absorbedor.

Otra ventaja de la absorción física es su habilidad para eliminar trazas de otros compuestos no deseados, tales como hidrocarburos de alto peso molecular, HCN y



compuestos orgánicos sulfurados, sin la formación de productos de reacción no deseados.

La desventaja es que el proceso de absorción física puede complicarse debido a la presencia de absorción selectiva en etapas, desorción en varias etapas, los reciclos, etc. Pero las bajas temperaturas de operación, la no corrosividad, hacen que el material de construcción pueda ser acero al carbono. Por otro lado, dado que no existe reacción química entre el solvente y el soluto, se necesita un menor consumo de energía para desorber los gases ácidos.

La elección del proceso depende también de la presencia de otras impurezas en el gas. El disulfuro de carbono (CS_2), y el sulfuro de carbonilo (COS), pueden afectar de forma adversa a la eliminación de H_2S .

Debido a la débil interacción del soluto con el solvente, la regeneración puede hacerse utilizando aire o nitrógeno. Una característica de estos solventes físicos es que absorben también el CO_2 y los compuestos orgánicos de azufre (COS, CS_2 , mercaptanos, tiofeno), en función de las solubilidades correspondientes.

En la tabla 2.1 se muestran los diferentes tipos de absorbentes físicos utilizados para este proceso.

Tabla 2.1 Diferentes tipos de absorbentes físicos

Proceso	Absorbente
Estasolván (Friedrich Uhde GMBH)	n-tributil-fosfato
Fluor Solvent (Fluor Corp.)	carbonato de propileno
Purisol (Lurgi M.)	n-metil 2 pirrolidina
Rectisol (Linde AG.)	metanol
Selexol (Norton Ch. P.)	éter dimetílico de polietilenglicol
Sepasolv (BASF AG.)	éteres metilisopropílicos de etilenglicol



2.5 Sistemas de absorción química

Estos tipos de sistemas utilizan un reactivo alcalino que reacciona químicamente con los gases ácidos. El diagrama de flujos puede ser muy simple, consistente en un absorbedor, un desorbedor, una bomba de recirculación, un reboiler y un condensador.

La mayoría están basados en el carbonato de potasio o en una alcanolamina. La monoetanolamina (MEA) y la dietanolamina (DEA) son álcalis más fuertes que el carbonato de potasio, por lo que reducen en mayor grado el contenido de los gases ácidos. La capacidad de absorción es también mayor para las alcanolaminas. Se suelen utilizar aditivos para incrementar la capacidad de absorción de las soluciones de K_2CO_3 .

Por otro lado, se necesita más energía térmica para regenerar la solución de MEA o DEA debido a la mayor afinidad por los ácidos.

También ocurre que las alcanolaminas pueden dar lugar a reacciones químicas no deseadas (especialmente la metanolamina), formándose productos que degradan la solución e incrementan la corrosión.

Aunque las soluciones alcalinas tienen mayor afinidad por el H_2S que por el CO_2 , la diferencia no es suficiente para que se puedan considerar separaciones selectivas de uno de ellos. Las aminas terciarias exhiben una mayor selectividad para el H_2S , que además con la utilización de un mayor número de etapas de separación, permite incrementar la eficiencia del proceso.

La elección del proceso de limpieza está afectado por la presencia de otras impurezas en el gas: NH_3 , COS , CS_2 y mercaptanos de más difícil separación, que pueden condicionarlo. En la tabla 2.2 se muestran los diferentes tipos de absorbentes químicos empleados para este proceso.

**Tabla 2.1 Diferentes tipos de absorbentes químicos**

Proceso	Absorbente (en solución acuosa)
Con aminas	
Adip (Shell Dev. Co.)	Diisopropanolamina
Amine Guard (Union Carbide)	MEA+inhibidores de corrosión
DEA	Dietanolamina
Econamine (Fluor Corp.)	Diglicolamina
Con carbonatos	
Benfield (Union Carbide)	K ₂ CO ₃ +aditivos
Catacarb (Eickmeyer & Ass.)	K ₂ CO ₃ +aditivos
Gianmarco-Vetrocoke (Gianmarco.)	K ₂ CO ₃ +aditivos

2.6 Endulzamiento con amina

Uno de los procesos más importantes en el endulzamiento de gas natural es la eliminación de gases ácidos por absorción química con soluciones acuosas de alcanolaminas ⁽²⁶⁾.

De los solventes disponibles para remover H₂S y CO₂ de una corriente de gas natural, las alcanolaminas son generalmente las más aceptadas y mayormente usadas que los otros solventes existentes en el mercado.

Este proceso consiste en la absorción selectiva de los contaminantes mediante una solución acuosa a base de aminas, la cual circula en un circuito cerrado donde es regenerada para su utilización continua, como se observa en la figura 2.1:

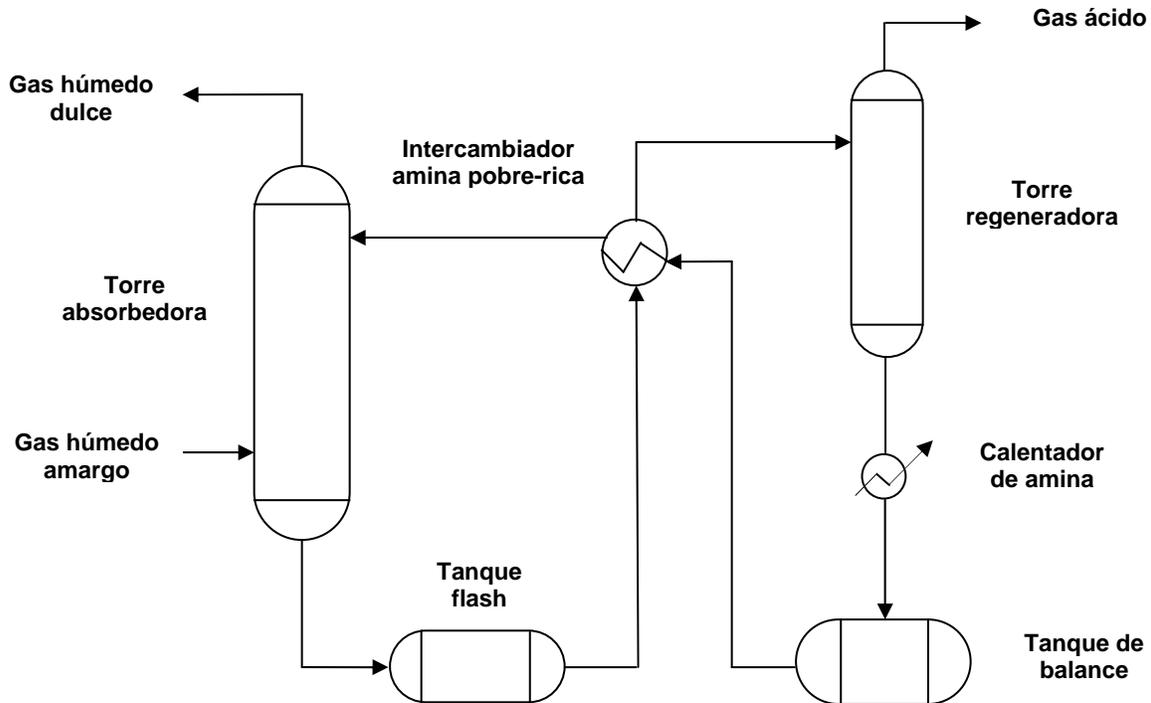


Figura 2.1 Proceso genérico del endulzamiento del gas natural

2.6.1 Descripción del proceso

Este proceso consta de dos etapas:

- Absorción de gases ácidos. Es la parte del proceso donde se lleva a cabo la retención del ácido sulfhídrico y el bióxido de carbono de una corriente de gas natural amargo utilizando una solución acuosa de dietanolamina a baja temperatura y alta presión.
- Regeneración de la solución absorbente. Es el complemento del proceso donde se lleva a cabo la desorción de los compuestos ácidos, diluidos en la solución mediante la adición de calor a baja presión, reutilizando la solución en el mismo proceso.

La sección de absorción cuenta con los siguientes equipos:



- Torre absorbedora de gases ácidos
- Separador de gas combustible

En esta sección se alimentan dos corrientes, una de gas amargo proveniente de los módulos de compresión y otra de solución acuosa de dietanolamina (suponiendo una amina).

El gas amargo es alimentado por el fondo de la torre absorbedora en un intervalo de presión de 82 y 86 Kg/cm² y temperatura de 32 y 38°C, para ponerse en contacto a contracorriente con la solución de dietanolamina regenerada (DEA POBRE), misma que es alimentada por el primer plato de la torre.

Antes de entrar a la torre absorbedora la DEA POBRE pasa por un enfriador tipo soloaire donde se abate la temperatura hasta unos 40°C aproximadamente.

La torre absorbedora de gas amargo, cuenta con 20 platos en los cuales la solución de DEA POBRE se pone en contacto íntimo con el gas, absorbiéndoles casi la totalidad de los gases ácidos presentes en la corriente de gas amargo alimentada a la planta endulzadora.

El gas dulce abandona la torre por el domo dirigiéndose al separador del gas combustible, el cual, cuenta con una malla separadora para asegurar la recuperación de la DEA que el gas haya podido arrastrar.

El gas dulce después de pasar por la válvula de control que, regula la presión a esta sección, es enviado a la red de gas combustible.

La DEA recuperada sale del separador de gas combustible y se une a la corriente de DEA proveniente del fondo de la torre absorbedora (DEA RICA), que se envía de nivel a la sección de regeneración de la dietanolamina.



2.6.2 Regeneración de la amina, etapa de desorción

La sección de regeneración que es la parte central en este trabajo cuenta con los siguientes equipos:

- Torre regeneradora de DEA
- Intercambiador DEA RICA/DEA POBRE
- Rehervidor de la torre regeneradora
- Enfriador de DEA y gas ácido
- Tanque de balance de DEA
- Tanque de desorción de hidrocarburos
- Acumulador de reflujo de la torre regeneradora
- Bombas de reflujo de la torre regeneradora
- Filtros de DEA POBRE Y DEA RICA
- Bombas de DEA POBRE

La solución de DEA RICA proveniente del fondo de la torre absorbadora se alimenta al tanque de desorción (o de flasheo) con el fin de eliminar los hidrocarburos líquidos y parte de los gases ácidos retenidos por la DEA que por efecto de presión se encuentren disueltos en esta solución.

La amina rica acumulada en el tanque de desorción, se envía por diferencia de presiones al intercambiador de calor DEA RICA / DEA POBRE, donde se calienta a contracorriente con DEA pobre procedente del rehervidor de la torre regeneradora.

Una vez precalentada, la amina rica pasa al filtro de DEA RICA tipo cartucho, con la finalidad de eliminar los sólidos y partículas de sulfuro presentes en la solución de DEA, formados por el ensuciamiento de la amina con el gas. Una vez filtrada la solución continúa hacia la torre regeneradora.



La DEA rica procedente del filtro es alimentada al plato No. 3 de la torre regeneradora, la cual, consta de 20 platos; de los cuales, los 18 de la parte inferior son para efectuar la regeneración de la solución absorbente y en los dos restantes, fluye agua a contracorriente con los gases ácidos con el fin de llevar a cabo el lavado de éstos y evitar pérdidas por arrastre de DEA.

El gas ácido saturado con agua sale del domo de la torre regeneradora fluyendo hacia el enfriador tipo soloaire donde se disminuye la temperatura hasta unos 49°C aproximadamente condensándose de esta manera los vapores de agua.

Una corriente de inhibidor de corrosión es suministrada a la línea de alimentación del enfriador, con la finalidad de minimizar la corrosión en este equipo.

La mezcla de ácidos-agua condensada, entran al acumulador de reflujo de la torre regeneradora donde se lleva a cabo la separación de esta mezcla, los gases ácidos son enviados al quemador a control de presión y el agua acumulada en este recipiente, se retorna al plato superior de la torre regeneradora en forma de reflujo siendo utilizado para determinar y eliminar el calor de la parte superior de la columna, para que se condensen los compuestos más pesados.

La solución de dietanolamina regenerada que sale por el fondo de la torre, entra al rehervidor que actúa como un plato más de la misma torre; la solución es enviada al rehervidor con la finalidad de elevarle la temperatura produciéndose de esta manera los vapores necesarios para el agotamiento de los gases ácidos.

El tanque de balance actúa como tanque de carga para las bombas de inyección de dietanolamina. En este tanque se tiene una alimentación de gas combustible para mantener una presión interna constante y proporcionar una carga neta positiva a las bombas.



La DEA POBRE, es succionada del tanque de balance por las bombas de amina tipo reciprocante de tres pistones, con el fin de mandar la solución al domo de la torre absorbadora, la presión de descarga de las bombas es de 84.1 Kg/cm^2 , en la descarga de las bombas se cuenta con un cartucho que sirve para inyectar agente antiespumante, que controle la formación de espuma en la torre absorbadora ⁽¹⁴⁾.

Las características más importantes de la torre de desorción son las siguientes:

- Columna de platos con DI de 7ft.
- Dependiendo de las especificaciones, las más comunes son de 18 platos de contacto de desorción y 2 para evitar pérdidas por arrastre de vapor de la amina.
- Opera en la parte del fondo (reboiler) a 24 psia (1.65 bar) - 240 °F (115.6 °C) y en el domo a 20 psia (1.38 bar) - 208 °F (97.8 °C), presión promedio 12 psig.

Quizá la particularidad del proceso es la importancia del calor en el ebullidor, el cual, deberá ser capaz de:

- Dar calor sensible a la corriente de amina para elevarle la temperatura y después retorne a la torre.
- Proveer calor de reacción para disociar los compuestos amina/gases ácidos.
- Evaporar el agua que ingresa para lavar los gases ácidos y evitar la pérdida de amina por arrastre.

Estos procesos deben lograr que las corrientes de gases tratadas cumplan con las normas de calidad del gas natural comercial en cuanto al contenido de CO_2 y, deben cumplir con la economía del proceso; es decir, que la sustancia absorbente usada pueda ser recuperada y reutilizada en circuito cerrado.

Se encuentra muy poca información en la literatura sobre las características de los procesos de endulzamiento de gas natural, dado que al ser desarrollados los



mismos, en su mayoría por compañías que realizan este trabajo, los datos no están disponibles.

En estos casos el uso de paquetes interactivos de simulación de procesos resulta sumamente útil, tanto para analizar problemas de operación en plantas existentes, como también para diseñar nuevas plantas.

Como en todos los procesos que abarca la industria química, la necesidad de reducir en las plantas los costos operativos y aumentar la producción dentro de los estándares de calidad que rigen el mercado, han llevado al desarrollo de nuevos procesos y a optimizar los yacimientos ya establecidos.

El aumento en la demanda de gas natural obliga a mejorar los procesos de endulzamiento, con el incremento de la producción de gas dulce y la disminución de los costos de operación.

Estudios realizados en esta área se encaminan a la reducción de pérdidas de amina, mediante la manipulación de las variables operativas e implementación de dispositivos, obteniéndose excelentes resultados en el ahorro de recursos sin alterar la capacidad ni la calidad de endulzamiento.

2.7 Aminas: selectividad, elección y tipos más utilizadas

Las aminas se consideran como derivados del amoníaco y resultan de la sustitución de los hidrógenos de la molécula por los radicales alquilo o bien según sea el número de sustituyentes alquilos o arilos unidos al nitrógeno, las aminas serán primarias, secundarias o terciarias, respectivamente. En la figura 2.2 se observa esquemáticamente una representación de los tipos de amina.

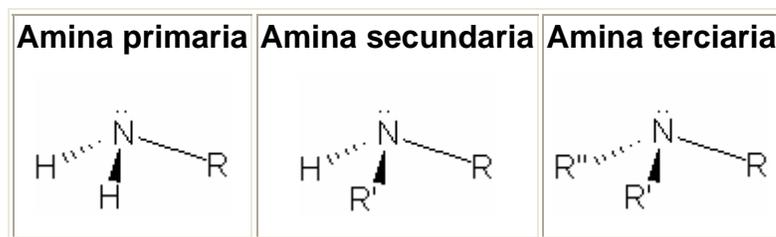


Figura 2.2 Tipos de aminas

Las aminas son simples cuando los grupos alquilo son iguales y mixtas si estos son diferentes.

Las aminas son compuestos muy polares, por ejemplo, las aminas primarias y secundarias pueden formar puentes de hidrógeno. Las aminas terciarias puras no pueden formar puentes de hidrógeno, sin embargo, pueden aceptar puentes de hidrógeno con moléculas que tengan enlaces O-H ó N-H.

Como el nitrógeno es menos electronegativo que el oxígeno, el enlace N-H es menos polar que el enlace O-H. Por lo tanto, las aminas forman puentes de hidrógeno más débiles que los alcoholes de pesos moleculares semejantes.

Las aminas primarias y secundarias tienen puntos de ebullición menores que los de los alcoholes, pero mayores que los de los éteres de peso molecular semejante. Las aminas terciarias, tienen puntos de ebullición más altos que las aminas primarias y secundarias de pesos moleculares semejantes.

Las soluciones acuosas de alcanolaminas son los disolventes más empleados para la absorción de H₂S y CO₂. Las alcanolaminas son caracterizadas por la presencia de un grupo hidroxil, -OH y el grupo amino, -NH₂. El grupo hidroxilo reduce la presión de vapor de la amina e incrementa su solubilidad en agua, mientras que el grupo amino da la reactividad necesaria con los gases ácidos.



Las aminas que son comúnmente usadas en el acondicionamiento de gas son MEA (monoetanolamina), DEA (dietanolamina), DIPA (diisopropanolamina) y MDEA (metildietanolamina).

Cada amina tiene sus propias ventajas y desventajas en términos de su química con los gases ácidos. Por ejemplo, MEA, es una amina primaria de mejor elección para la absorción debido a que presenta una absorción muy alta. Sin embargo, se debe de pagar por la ventaja de absorción en el regenerador, ya que la MEA se enlaza fuertemente con los gases ácidos por lo que se requiere más energía para regenerarla.

Una amina terciaria como MDEA es una buena elección para la absorción de H_2S en gas natural, pero el costo de la amina es más alto, además de que no retira grandes cantidades de CO_2 .

La MEA y DEA reaccionan rápidamente con el H_2S y el CO_2 . Estas alcanolaminas, al igual que otras alcanolaminas primarias y secundarias reaccionan directamente con el CO_2 para formar el carbamato de la alcanolamina correspondiente ⁽¹⁷⁾.

Estos disolventes son utilizados en aplicaciones donde se necesita eliminar la mayor parte de H_2S y CO_2 . Recientes investigaciones sugieren una pequeña cantidad de alguna alcanolamina primaria o secundaria como la MEA o DEA mezclada con MDEA puede incrementar substancialmente la capacidad de la mezcla para absorber el CO_2 sin incrementar demasiado los requerimientos de energía en el regenerador.

La MEA es una amina primaria, siendo la base más fuerte de las diferentes aminas, y ha tenido un uso difundido especialmente en concentraciones bajas de gas ácido. No es recomendable cuando están presentes el COS y el CS_2 . Por su bajo peso molecular tiene la capacidad de transporte para gases ácidos, lo que se traduce en un menor flujo de amina para remover una determinada cantidad de gas ácido.



Sin embargo, la MEA se enlaza fuertemente con los gases ácidos, especialmente CO_2 , por lo que se requiere mayor cantidad para separarlos en la columna de regeneración, además de ser la más corrosiva.

La DEA por su parte es una amina secundaria, mucho menos corrosiva que la MEA, que reacciona muy lentamente por ejemplo, con el COS y el CS_2 .

En años recientes, las plantas de DEA han sido construidas para operar con concentraciones de disolución entre 30 a 35 % en peso.

Por muchos años, debido a la corrosión en los equipos, se empleó una mezcla de aminas en solución, frecuentemente un 18 % de MEA y 25 % de DEA en agua, no obstante, se ha determinado en los últimos años que la DEA no es corrosiva a niveles inferiores de 35%.

La MDEA es una amina terciaria, que ofrece gran selectividad hacia el H_2S en presencia de CO_2 .

Cuando la composición de alimentación del gas amargo presenta una alta relación de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$, se puede emplear MDEA para mejorar la calidad de la corriente de gases de cola que van hacia la Planta Claus, con el fin de recuperar el azufre.

La reacción de la MDEA con el CO_2 es lenta comparada con el H_2S , además de tener un enlace débil el producto de la reacción, por lo que se requiere menor cantidad de energía para su separación.

La MDEA se usa en concentraciones del 30 – 50 % en peso de amina. A continuación se muestra en la tabla 2.3 las características de dichas aminas⁽¹⁹⁾:



Tabla 2.3 Características de las alcanolaminas más utilizadas en el proceso de endulzamiento del gas natural

Propiedad	MEA	DEA	TEA
Apariencia	Líquido coloreado de olor amoniacal higroscópico	Líquido coloreado viscoso	Líquido viscoso de color amarillo pálido
Peso molecular	61.08	105.14	149.19
Punto de ebullición (°C)	170	269	360
Punto de fusión (°C)	10.5	28	21.2
Flash point (°C)	93.3	152	179
Densidad (g/cm ³)	1.018 a 20/4	1.0919 a 30/20	1.1258 a 20/20
Presión de vapor (mm de Hg)	6 a 60 °C	5 a 138 °C	10 a 205 °C
Viscosidad a 25 °C (cp)	18.9	351.9	600.7
Constante de Henry (atm*m ³ /mol)	2.45*10 ⁻⁷	5.35*10 ⁻¹⁴	3.38*10 ⁻¹⁹
pH (sol. acuosa al 10% a 25°C)	12	11.45	10.8
pKa	9.68	9.01	7.92
Solubilidad en agua (mg/L a 20°C)	2.465*10 ⁵ miscible	3.180*10 ⁵ miscible	6.273*10 ⁵ miscible
Peligro	Su explosión daña a la salud, por vía oral, intraperitoneal y subcutánea	La exposición causa daño a la salud vía oral	Al calentarse se descompone emitiendo vapores tóxicos
Peligro de fuego	Al exponer al calor o flama	Al exponer al calor o flama	Al exponer al calor o flama



Reacciona con	Ácido acético, ácido acrílico, HCl, HF, HNO ₃ y H ₂ SO ₄	Reacciona violentamente con materiales oxidándolos	Reacciona violentamente con materiales oxidándolos
Combatir fuego con	Espuma de alcohol y químicos	Espuma de alcohol, H ₂ O y CO ₂	Espuma de alcohol o CO ₂

En años recientes, la mezcla de aminas ha demostrado ser mejor sobre el empleo de soluciones con un solo tipo de amina. Una de sus ventajas es que la mezcla puede ser formulada para dar exactamente la separación deseada a un costo mínimo. El desempeño de la mezcla de aminas, al contrario de las soluciones de sólo una amina, depende no sólo de cómo se comporte termodinámicamente, sino también de la cinética de las reacciones de los gases ácidos con las aminas.

La selección del disolvente depende de los requerimientos de pureza del gas tratado, los contaminantes en la alimentación y temperatura de operación y presión en la columna. La absorción del H₂S de una mezcla gaseosa de gases ácidos, es frecuente que sea necesario para dar una corriente concentrada de H₂S para ser procesada en una planta de tratamiento para obtener azufre.

El H₂S reacciona instantáneamente con cualquier tipo de amina, por lo que la rapidez de absorción es alta y se encuentra controlada por la fase gaseosa, en tanto la rapidez del CO₂ depende mucho de la velocidad de reacción entre el CO₂ disuelto y la amina libre, por tanto la absorción del CO₂ es relativamente baja y controlada en mayor parte por la fase líquida; por lo que el tiempo de contacto es importante para determinar la efectividad del proceso de remoción, ya que entre más cortos sean los tiempos de contacto y las columnas contengan menor número de platos de separación, entonces se maximiza la absorción selectiva de H₂S sobre CO₂.



2.8 Grados de libertad

De manera general y muy simple los grados de libertad nos expresan lo siguiente ⁽¹¹⁾:

- Son las variables que deben ser conocidas o establecidas para tener correctamente especificado un sistema y poder modelarlo (resolverlo).
- Se define como el número total de variables que intervienen en el proceso u operación menos el número de ecuaciones totales.
- Es el paso clave para conocer las características del modelo matemático para una operación.

La ecuación puede ser establecida como:

$$\text{Grados de libertad} = \text{Número de Variables} - \text{Número de Ecuaciones}$$

2.8.1 Caso especial: Torre de desorción

Para poder obtener los grados de libertad en una torre de desorción es necesario obtener los grados individuales de una torre completa de N platos y conjuntarlos con los grados obtenidos para un rehervidor parcial. Debido a lo anterior tenemos el siguiente análisis:

Para una corriente de proceso se tienen las siguientes variables:

- Flujo de alimentación (F).
- Temperatura (T).
- Presión (P).
- Relación vapor-alimentación (V/F).



El número total de variables son $C+3$, de donde:

- C componentes,
- $F \dots (1)$,
- $\{T, P\}$ o $\{T \text{ y } V/F\}$ o $\{P \text{ y } V/F\} \dots (2)$

El número total de ecuaciones para este caso es sólo una la cual es:

$$\sum_{i=1}^C z_i = 1$$

Por tanto, los grados de libertad para este caso son:

$$\mathbf{GL = C+3-1 = C+2}$$

Para el caso de una etapa en equilibrio no adiabática; se puede representar con el modelo de la figura 2.3.

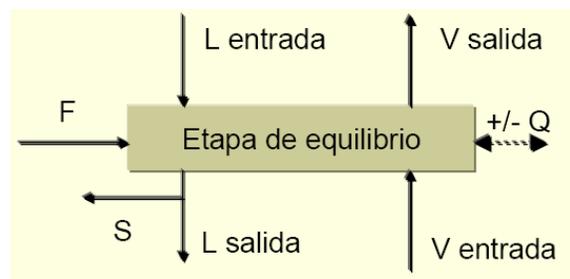


Figura 2.3.- Modelo de una etapa en equilibrio no adiabática

Para este modelo el número de variables son $4(C+3)+1= 4C+13$ (cuatro corrientes, más calor que entra o sale).

El número de ecuaciones es $2C + 7$, donde ellas están definidas como:

$$\begin{aligned}P_v^{\text{out}} &= P_L^{\text{out}} \dots 1 \\T_v^{\text{out}} &= T_L^{\text{out}} \dots 1 \\y_i &= K_i x_i \dots C \\L^{\text{in}} x_i + V^{\text{in}} y_i &= L^{\text{out}} x_i + V^{\text{out}} y_i \dots C - 1 \\L^{\text{in}} + V^{\text{in}} &= L^{\text{out}} + V^{\text{out}} \dots 1 \\L^{\text{in}} H_L^{\text{in}} + V^{\text{in}} H_V^{\text{in}} + Q &= L^{\text{out}} H_L^{\text{out}} + V^{\text{out}} H_V^{\text{out}} \dots 1 \\ \sum x_i^{\text{corriente}} &= 1 \dots 4\end{aligned}$$

Por tanto, los grados de libertad para este sistema son:

$$GL = 4C + 13 - (2C + 7) = 2C + 6$$

Para el caso de un rehervidor parcial como el que se observa en la figura 2.4, se establece:

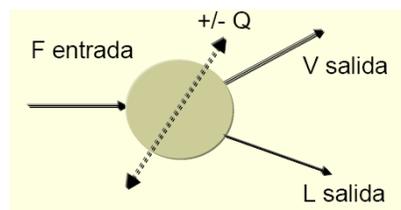


Figura 2.4.- Modelo de un rehervidor parcial en equilibrio



El número de variables para este sistema es $3(C+3)+1 = 3C+10$ (tres corrientes más el calor).

El número de ecuaciones para el mismo es $2C+6$, de donde:

$$\begin{aligned}
 P_v^{\text{out}} &= P_L^{\text{out}} \dots 1 \\
 T_v^{\text{out}} &= T_L^{\text{out}} \dots 1 \\
 y_i &= K_i x_i \dots C \\
 L^{\text{in}} x_i + V^{\text{in}} y_i &= L^{\text{out}} x_i + V^{\text{out}} y_i \dots C - 1 \\
 L^{\text{in}} + V^{\text{in}} &= L^{\text{out}} + V^{\text{out}} \dots 1 \\
 L^{\text{in}} H_L^{\text{in}} + V^{\text{in}} H_V^{\text{in}} + Q &= L^{\text{out}} H_L^{\text{out}} + V^{\text{out}} H_V^{\text{out}} \dots 1 \\
 \sum x_i^{\text{corriente}} &= 1 \dots 3
 \end{aligned}$$

Entonces, los grados de libertad para este sistema son:

$$\mathbf{GL = 3C+10(2C+6) = C+4}$$

Para N etapas de equilibrio no adiabáticas, como se observa en la figura 2.5, se obtiene que:

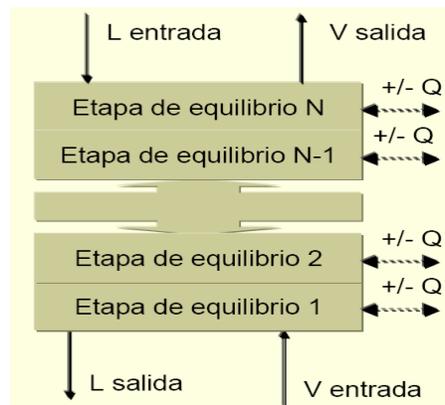


Figura 2.5.- Modelo para N etapas en equilibrio no adiabáticas



El número de variables es $N(4C+13)-[2(N-1)](C+3)+1 = 7N+2NC+2C+7$.

Para este sistema el número de ecuaciones es $N(2C+7)-2(N-1) = 5N+2NC+2$.

Por consiguiente los grados de libertad son:

$$GL = 2N+2C+5$$

Para este caso se puede observar que se deben eliminar las corrientes redundantes y agregar la nueva variable (N).

La conjunción de las N etapas de equilibrio no adiabáticas más un rehervidor parcial nos permite modelar los grados de libertad de la torre desorbedora. En la tabla 2.4 se puede observar la distribución del número de variables y ecuaciones; para cada parte del sistema.

Tabla 2.4 Distribución de variables y ecuaciones para una columna de N platos con rehervidor parcial en equilibrio

	Número de variables.	Número de ecuaciones.
N etapas no adiabáticas en equilibrio.	$7N+2NC+2C+7$	$5N+2NC+2$
Rehervidor parcial.	$3C+10$	$2C+6$
Total.	$7N+2NC+5C+17$	$5N+2NC+2C+8$

Por tanto los grados de libertad para este sistema son:



$$GL = (7N+2NC+5C+17-(2C+6)) - (5N+2NC+2C+8-2) = 2N+C+5$$

La distribución de dichos grados de libertad podría ser el siguiente ⁽¹¹⁾:

- La corriente de alimentación... (C+2)
- El perfil de presión...(N)
- El calor por etapa...(N)
- El número de etapas...(1)
- La corriente de salida (fondo de la columna)...(1)
- El calor del ebullidor parcial...(1)

Con la información anterior se puede concluir el análisis de grados de libertad para una torre desorbedora como la que se pretende modelar en este trabajo y aunque en el caso especial del modelamiento realizado se considera un proceso en no equilibrio y además con reacción química, la temática de obtención de grados de libertad es la misma.

2.9 Modelo de etapa en equilibrio

Este modelo fue presentado por Sorel para estudiar la rectificación del alcohol, desde entonces se han hecho muchas contribuciones al modelo, en este se toma en cuenta las siguientes consideraciones:

- La operación llega al estado estacionario.
- El sistema alcanza el equilibrio mecánico.
- El vapor y el líquido están perfectamente mezclados y se considera que están en equilibrio termodinámico.
- El calor de mezclado puede ser despreciado.



El modelo de etapa en equilibrio se basa principalmente en los balances de materia y energía alrededor de una etapa ideal, además de termodinámica para la fase de equilibrio ⁽⁸⁾. Frecuentemente, un intento para incluir la cinética de reacción es por modelado empírico mediante un parámetro ajustable (eficiencia de plato) que forzan a la simulación por computadora a reproducir columnas operadas convencionalmente.

Las operaciones como la desorción, absorción, destilación entre otras, se llevan a cabo en columnas, que pueden estar constituidas por platos o pueden estar empacadas aleatoriamente o estructuradamente, cuya función en ambos casos es que el líquido y el vapor entren en contacto para que se pueda llevar a cabo la transferencia de masa.

Cuando se usa el modelo de equilibrio se considera que las composiciones de los flujos que salen de la etapa de equilibrio están en equilibrio, y que las temperaturas de los flujos que abandonan las etapas es la misma (lo anterior ocasiona un problema porque en realidad los flujos nunca se encuentran en equilibrio termodinámico).

Una forma en la que se puede tomar en cuenta que los flujos no están en equilibrio cuando abandonan las etapas es por medio del uso de eficiencias, que sirven para cuantificar que tan alejado del equilibrio opera el proceso, para un sistema binario varía de 0 a 1 y es la misma para ambos.

Para multicomponentes las eficiencias son diferentes y varían desde menos infinito a hasta infinito. La eficiencia que se usa comúnmente en columna de platos es la eficiencia de Murphee, en cambio en columnas empacadas el concepto de eficiencia lo absorbe el término del número de unidades de transferencia (NTU), ya que es función, además de la separación deseada, del alejamiento termodinámico ⁽¹¹⁾.

La columna está constituida por etapas, cada etapa tiene entradas y salidas laterales de masa y energía, además a la etapa entra líquido de la etapa superior y vapor de la inferior y salen vapor a la superior y líquido a la etapa inferior. Como se puede observar en el siguiente esquema 2.6:

En una columna de platos, cada plato es una etapa como se muestra en la figura 2.6, y las ecuaciones que representan el modelo de una etapa ideal en equilibrio en un proceso de separación son.

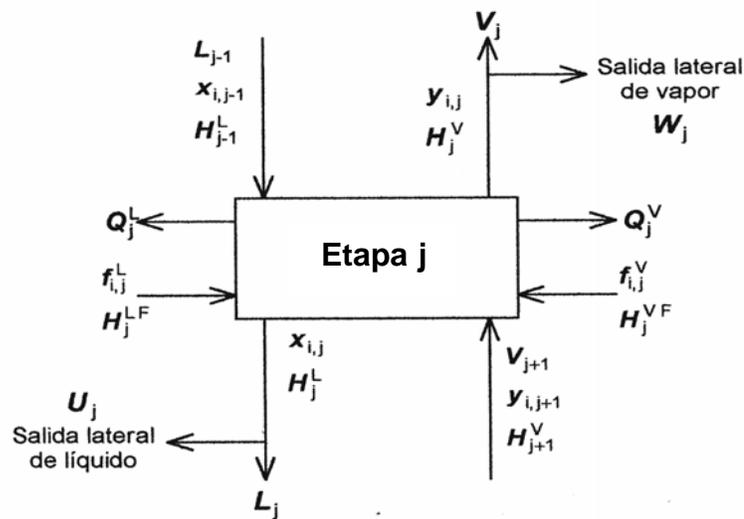


Figura 2.6.- Modelo de una etapa ideal

- Balance de materia por componente y balance total.

$$M_{ij} = (1 + r_j^V)V_j y_{i,j} + (1 + r_j^L)L_j x_{i,j} - V_{j+1} y_{i,j+1} - L_{j-1} x_{i,j-1} - f_{i,j}^V - f_{i,j}^L = 0 \dots (C)$$

$$M_j^T = (1 + r_j^V)V_j + (1 + r_j^L)L_j - V_{j+1} - L_{j-1} - F_{i,j}^V - F_{i,j}^L = 0 \dots (1)$$

Donde:

$$r_j^V = \frac{W_j}{V_j} \quad r_j^L = \frac{U_j}{L_j}$$



- Las relaciones de equilibrio.

$$E_{i,j} = K_{i,j}x_{i,j} - y_{i,j} = 0$$

- La suma de las fracciones mol del vapor y líquido:

$$S_j^L = \sum_{i=1}^C x_{i,j} - 1 = 0 \quad S_j^V = \sum_{i=1}^C y_{i,j} - 1 = 0$$

- El balance de energía:

$$H_j = (1+r_j^V)V_jH_j^V + (1+r_j^L)L_jH_j^L - V_{j+1}H_{j+1}^V - L_{j-1}H_{j-1}^L - F_j^VH_j^V - F_j^LH_j^L + Q_j^V + Q_j^L = 0$$

Sumando dichas ecuaciones se tiene un total de $2C+3$ ecuaciones, que se conocen como ecuaciones MESH, debido al balance de materia, las relaciones de equilibrio, las sumatorias de las fracciones mol y por el balance de energía.

Para una etapa, si se especifican todas las corrientes de alimentación, presión, cargas térmicas y el flujo de las corrientes laterales hay un total de $2C+3$ variables en cada etapa "j", las cuales son:

- La composición del vapor $y_{i,j}$ (C)
- La composición del líquido $x_{i,j}$ (C)
- Flujo del vapor V_j (1)
- Flujo del líquido L_j (1)
- Temperatura de la etapa T_j

Es decir, para una columna de N platos, se deben resolver $N(2C+3)$ ecuaciones con las correspondientes ecuaciones MESH.



Si se incorporan las eficiencias a las ecuaciones entonces los resultados que se obtienen son más reales, pero en los sistemas multicomponente hay que tomar en cuenta que dichas eficiencias pueden tomar cualquier valor.

La importancia del modelo en etapa ideal en equilibrio es la gran cantidad de algoritmos y programas que se han desarrollado para resolver las ecuaciones y obtener el valor de las variables que se están evaluando.

2.10 Fenómeno de transferencia de masa y energía

Los procesos de transferencia de masa son importantes ya que la mayoría de los procesos químicos requieren de la purificación inicial de las materias primas o de la separación final de productos y subproductos.

Con frecuencia, el costo principal de un proceso deriva de las separaciones (transferencia de masa). Los costos por separación o purificación dependen directamente de la relación entre la concentración inicial y final de las sustancias separadas; si esta relación es elevada, también lo serán los costos de producción.

La ley de Fick es el modelo matemático que describe la transferencia molecular de masa, en sistemas o procesos donde puede ocurrir sólo difusión o bien difusión más convección.

La transferencia de masa cambia la composición de soluciones y mezclas mediante métodos que no implican necesariamente reacciones químicas y se caracteriza por transferir una sustancia a través de otra u otras a escala molecular. Cuando se ponen en contacto dos fases que tienen diferente composición, la sustancia que se difunde abandona un lugar de una región de alta concentración y pasa a un lugar de baja concentración ⁽⁸⁾.



El proceso de transferencia molecular de masa, al igual que la transferencia de calor y de momento está caracterizado por el mismo tipo general de ecuación.

La ecuación de rapidez de transferencia de masa depende de una fuerza impulsora (diferencia de concentración) sobre una resistencia, que indica la dificultad de las moléculas para transferirse en el medio. Esta resistencia se expresa como una constante de proporcionalidad entre la velocidad de transferencia y la diferencia de concentraciones denominado: "difusividad de masa". Un valor elevado de este parámetro significa que las moléculas se difunden fácilmente en el medio.

El mecanismo de transferencia de masa, depende de la dinámica del sistema en que se lleva a cabo.

Hay dos modos de transferencia de masa; que son:

- Molecular: La masa puede transferirse por medio del movimiento molecular fortuito en los fluidos (movimiento individual de las moléculas), debido a una diferencia de concentraciones. La difusión molecular puede ocurrir en sistemas de fluidos estancados o en fluidos que se están moviendo.
- Convectiva: La masa puede transferirse debido al movimiento global del fluido. Puede ocurrir que el movimiento se efectúe en régimen laminar o turbulento. El flujo turbulento resulta del movimiento de grandes grupos de moléculas y es influenciado por las características dinámicas del flujo y sus propiedades como densidad, viscosidad, etc.

Como ya se explicó, la difusión provoca que los componentes del fluido se muevan para que la composición sea homogénea en cualquier punto; si consideramos que la



velocidad media del componente “i” en la dirección “x” con respecto a un sistema de coordenadas estacionarias es u_i a una concentración c_i y la velocidad de referencia es u_r entonces el flux molar difusivo es:

$$J_i = c_i(u_i - u_r)$$

Similarmente y considerando que ρ_i es la densidad del componente, el flux másico difusivo es:

$$j_i = \rho_i(u_i - u_r)$$

Dicha velocidad de referencia puede ser la velocidad promedio molar, másica o volumétrica, propia del sistema.

Debido al movimiento del fluido se define un flux molar y másico convectivo, siendo respectivamente:

$$I_i = (c_i u_r)$$

$$i_i = (\rho_i u_r)$$

Si se añaden ambas contribuciones se obtiene entonces el flux molar total, definido como la cantidad de moles de la especie “i” que cruzan una unidad de área por unidad de tiempo, similarmente para el flux másico total se conceptualiza como la cantidad de masa que igualmente cruza una unidad de área por unidad de tiempo del componente “i”. Representados con las siguientes ecuaciones:



$$\mathbf{N}_i = \mathbf{J}_i + \mathbf{I}_i = \mathbf{c}_i(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_r) + \mathbf{c}_i\mathbf{u}_r$$

$$\mathbf{N}_i = (\mathbf{c}_i\mathbf{u}_i)$$

$$\mathbf{n}_i = \mathbf{j}_i + \mathbf{i}_i = \rho_i(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_r) + \rho_i\mathbf{u}_r$$

$$\mathbf{n}_i = (\rho_i\mathbf{u}_i)$$

Ahora si se definen dos velocidades de referencia, una para los casos donde la concentración está en moles en la cual la velocidad de referencia u_r es la velocidad molar promedio.

$$\mathbf{u}_r = \mathbf{u} = \frac{1}{\mathbf{c}_t} \sum_{i=1}^n \mathbf{c}_i\mathbf{u}_i = \sum_{i=1}^n \mathbf{x}_i\mathbf{u}_i$$

Y otra en donde la concentración esté en masa, y donde la velocidad de referencia u_r es la velocidad másica promedio.

$$\mathbf{u}_r = \mathbf{v} = \frac{1}{\rho_t} \sum_{i=1}^n \rho_i\mathbf{u}_i = \sum_{i=1}^n \mathbf{w}_i\mathbf{u}_i$$

Donde “n” es el número de componentes presentes; para obtener el flux molar total se suman los fluxes molares de todos los componentes.

$$\mathbf{N}_t = \sum_{i=1}^n \mathbf{N}_i = \mathbf{c}_t\mathbf{u}$$



Similarmente para el flux másico total, se suman los fluxes másicos de todos los componentes.

$$\mathbf{n}_t = \sum_{i=1}^n \mathbf{n}_i = \rho_t \mathbf{v}$$

Si para todos los fluxes difusivos molares se suman las contribuciones individuales de todos los componentes se obtiene:

$$\mathbf{J}_i = \mathbf{c}_i (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}) = \mathbf{c}_i \mathbf{u}_i - \mathbf{c}_i \mathbf{u}$$

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i = \mathbf{N}_t - \mathbf{N}_t = \mathbf{0}$$

Esto implica por lo tanto, que los compuestos que se difunden lo hacen a expensas de otros de tal forma que sus fluxes difusivos se anulan.

Generalmente, ambos mecanismos actúan simultáneamente. Sin embargo, uno puede ser cuantitativamente dominante y por lo tanto, para el análisis de un problema en particular, es necesario considerar solo a dicho mecanismo. La transferencia de masa en sólidos porosos, líquidos y gases sigue el mismo principio, descrito por la ley de Fick.

2.11 Transferencia de Energía

La transferencia de energía puede llevarse a cabo por medio de convección y conducción. Si se considera el equilibrio mecánico en el sistema, el balance de energía se puede establecer como:



$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{i=1}^n c_i H_i = -\nabla \cdot \left\{ \mathbf{q} + \sum_{i=1}^n H_i \mathbf{N}_i \right\}$$

Donde q es el flux de calor conductivo. En la interfase tiene que haber continuidad, lo que se representa mediante: $E^x = E^y$

Donde E^x y E^y son los fluxes de energía de las fases adyacentes a la interfase. La ecuación anterior establece que la componente normal de los fluxes de energía debe ser continua a través de la interfase. El flux de energía “E” en cualquiera de las fases se puede expresar mediante:

$$\mathbf{E} = \mathbf{q} + \sum_{i=1}^n H_i \mathbf{N}_i$$

En la interfase entre el líquido y el vapor se tiene que cumplir la continuidad de los fluxes molares por componente y la de los fluxes molares totales, lo que se representa como:

$$N_i^L = J_i^L + x_i N_t^L = N_i = J_i^V + y_i N_t^V = N_i^V$$

$$N_t^L = N_t = N_t^V$$

Donde la transferencia ocurre de la fase vapor “V” a la fase líquida “L”. En la interfase además debe existir la continuidad del flux de energía, lo que se representa por la ecuación:

$$E^V = E = E^L$$

Donde E^V y E^L son las componentes normales del flux de energía en la interfase, es decir, igualando ambos flux de las fases queda:



$$q^V + \sum_{i=1}^n N_i^V H_i^V = q^L + \sum_{i=1}^n N_i^L H_i^L$$

Donde los fluxes de calor están dados por

$$q^V = h_v (T^V - T^I)$$

$$q^L = h_L (T^I - T^L)$$

Donde h_v y h_L representan los coeficientes de transferencia de calor en fase gas y líquido respectivamente y T^I corresponde a la temperatura de la interfase.

2.12 Ley de Fick y ecuaciones de Maxwell- Stefan

La ley de Fick es una expresión matemática que describe cómo la especie “A” se mueve a través de un medio por causa de mecanismos moleculares, es decir, cómo se mueven las moléculas de “A” por causa de los gradientes de concentración ⁽⁵⁾.

Sistemas binarios:

Las expresiones generales de la Ley de Fick para un sistema de 2 componentes son:

$$J_A = -c_t D_{AB} \nabla x_A$$

$$j_A = -\rho_t D_{AB} \nabla w_A$$

En donde D_{AB} es el coeficiente de difusión de Fick binario para el sistema A-B.



Para el cálculo de la difusión J_i , además de la Ley de Fick se puede emplear las ecuaciones de Maxwell- Stefan.

Las ecuaciones de Maxwell-Stefan establecen que como resultado del movimiento de las moléculas del fluido en el proceso de difusión, las moléculas chocan entre si, lo que provoca una resistencia por fricción.

Considérese un volumen de control donde se aplica un balance de cantidad de movimiento, donde la suma de las fuerzas que actúan sobre el sistema es proporcional a la rapidez de cambio de momentum en el sistema.

Σ Fuerzas actuando en el sistema \propto Rapidez de cambio del momentum del Sistema

A través del volumen de control, el momentum puede entrar o salir como producto del movimiento de las moléculas a través de las paredes, y dentro del volumen de control las moléculas de la especie i pueden ganar o perder momentum debido al choque con otras moléculas de otras especies.

Si el volumen de control se mueve a la velocidad molar promedio u , entonces existe un equilibrio entre las moléculas que entran y las que salen, como resultado no hay cambio neto en el momentum.

La rapidez del cambio de momentum del sistema se calcula mediante la estimación del número de choques entre las moléculas 1 y 2, que depende proporcionalmente de la cantidad de moléculas presentes de cada especie, por lo que mientras más moléculas estén presentes, mayor será el número de choques⁽¹¹⁾.

La fuerza neta por unidad de volumen ejercida por las moléculas de la especie 1 queda representada por $-\nabla p_1$.



Sustituyendo en donde la suma de las fuerzas es proporcional al cambio del momentum del sistema, y quitando la constante de proporcionalidad mediante la multiplicación de una constante resulta:

$$-\nabla p_1 = -f_{12} x_1 x_2 (u_1 - u_2)$$

Por lo que:

$$d_1 = \left(\frac{1}{P} \right) \nabla p_1 = - \frac{x_1 x_2 (u_1 - u_2)}{D_{MS12}}$$

Donde x_1 y x_2 es la fracción mol de las especies 1 y 2 en el sistema respectivamente, $D_{MS12} = P/f_{12}$ es el coeficiente de difusividad de Maxwell-Stefan y d_1 es el gradiente de difusión de la especie 1 en un gas ideal a temperatura y presión constantes, para la especie 2 se tiene que:

$$d_2 = \left(\frac{1}{P} \right) \nabla p_2 = - \frac{x_1 x_2 (u_2 - u_1)}{D_{MS21}}$$

2.13 Transferencia de masa interfacial y equilibrio

En algunas situaciones, la transferencia de masa se realiza a través de una interfase, por lo que se deben considerar los procesos que suceden en el seno del fluido y en la misma interfase ⁽¹¹⁾.

La transferencia de masa ya sea por mecanismo de transporte molecular o por convección, depende del gradiente de concentración de la especie que se difunde dentro de una sola fase, cuando se establece el equilibrio, el gradiente y la rapidez



de difusión neta se hacen cero; notando que la transferencia entre las dos fases requiere una desviación del equilibrio que pudiera existir entre las concentraciones aparentes dentro de cada fase, puesto que dicha desviación promueve el gradiente de concentración, dentro de cada fase es necesario considerar los equilibrios en las interfases.

Suponiendo la absorción o desorción de un gas, por ejemplo, cuando se disuelve un gas en una mezcla con aire en agua líquida, ahora se toma en cuenta que se pone una cantidad de líquido junto con la mezcla gaseosa a temperatura y presión constantes; además, el gas es muy soluble en el líquido, entonces una parte de las moléculas del gas se transferirán instantáneamente al líquido cruzando un área interfacial que separa ambas fases, parte de las moléculas del gas regresarán al gas con una rapidez proporcional a su concentración en el líquido⁽²¹⁾.

Así, conforme más gas entre al líquido y por lo tanto mayor sea la concentración del componente gaseoso en el líquido, mayor será la rapidez con la que dicho gas regrese a su fase, es decir, llegará un momento en el que la rapidez con la cual el gas entra al líquido será exactamente igual a la rapidez con la que éste abandone dicha fase, al mismo tiempo mediante el mecanismo de difusión las concentraciones en ambas fases se vuelven uniformes, existiendo un equilibrio dinámico aún cuando las moléculas del gas se estén transfiriendo de una fase a otra, pues dicha transferencia neta es cero, lo que indica que las concentraciones dentro de cada fase ya no cambia, pues aparentemente la difusión se ha detenido.

2.13.1 Distribución entre fases: Leyes de Henry y Raoult

Como se mencionó, los sistemas de dos fases insolubles se pueden modelar en una gráfica de distribución, que muestra la relación entre la concentración del soluto en la fase líquida y la de la fase gaseosa ⁽²¹⁾.



Existen varias representaciones, de los datos de equilibrio debido a las varias representaciones en que se puede expresar las concentraciones de las fases, por ejemplo concentración contra presión parcial (figura 2.7), o fracción mol contra fracción mol, etc.

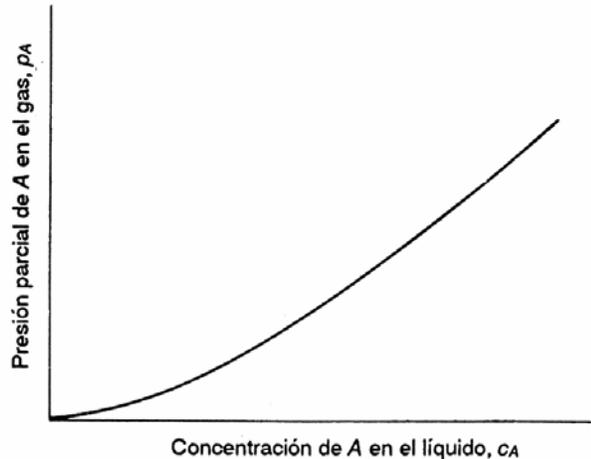


Figura 2.7.- Curva de equilibrio gas-líquido

Existen varias ecuaciones que relacionan las concentraciones de equilibrio en las dos fases; por ejemplo, para el caso de fases gaseosa no ideales y líquida, las relaciones son complejas, pero cuando existen fases de gas ideal y líquido se conocen algunas relaciones sencillas como la Ley de Raoult que se ve en la siguiente ecuación:

$$p_A = x_A P_A^0$$

Donde p_A es la presión parcial de equilibrio del componente "A" en la fase vapor sobre la líquida, x_A es la fracción molar del componente "A" en la fase líquida y P_A^0 es la presión de vapor del componente "A" puro a la temperatura de equilibrio; cuando la fase gaseosa es ideal puede aplicarse la ley de Dalton, que se representa en la siguiente ecuación:

$$p_A = y_A P$$



Donde y_A es la fracción molar del componente “A” en la fase gas y P es la presión total del sistema, cuando ambas son ideales, se pueden combinar para dar una relación entre los términos de concentración, o sea, las fracciones mol en cada fase a presión y temperatura constantes, dicha ley combinada predice:

$$y_A P = x_A P_A$$

Otra relación que se utiliza cuando las soluciones son diluidas es la Ley de Henry, expresada como:

$$p_A = H c_A$$

Donde la H es la constante de Henry y c_A es la concentración de equilibrio de “A” en la fase líquida.

Los principios que son comunes a todos los sistemas en que ocurra distribución de sustancias entre dos fases insolubles son:

- En un conjunto fijo de condiciones existe con respecto a la temperatura y presión, una serie de relaciones de equilibrio que se pueden mostrar en una gráfica de distribución en el equilibrio.
- Para un sistema en equilibrio no hay difusión neta de componentes entre las fases.
- Para un sistema en no equilibrio la difusión de los componentes entre las fases sucede hasta alcanzar dicho equilibrio, permaneciendo por último si no hay tiempo, las concentraciones al equilibrio.

2.14 Teoría de las dos resistencias

Puesto que el soluto se difunde de la fase gas a la líquida, debe existir un gradiente de concentraciones en el sentido de la transferencia de masa dentro de cada fase⁽¹¹⁾.

En la figura 2.8 se muestra la sección entre ambas fases, la concentración de "A" en la concentración global de la fase gaseosa es $p_{A,G}$ y desciende hasta $p_{A,i}$ en la interfase; por el lado del líquido la concentración desciende de $c_{A,i}$ a $c_{A,L}$ en la en la concentración global de la fase líquida.

Es decir tuvo que haber un gradiente de presión parcial de la composición en el seno de la fase gas y la interfase y un gradiente de concentración en el líquido de la interfase y al seno de la fase líquida, donde $p_{A,i}$ y $c_{A,i}$ son concentraciones en equilibrio cuyos valores equivaldrían a aquellas donde ambas fases estuvieran en contacto por tiempo infinito, ambas se relacionan con las relaciones termodinámicas como las expuestas anteriormente.

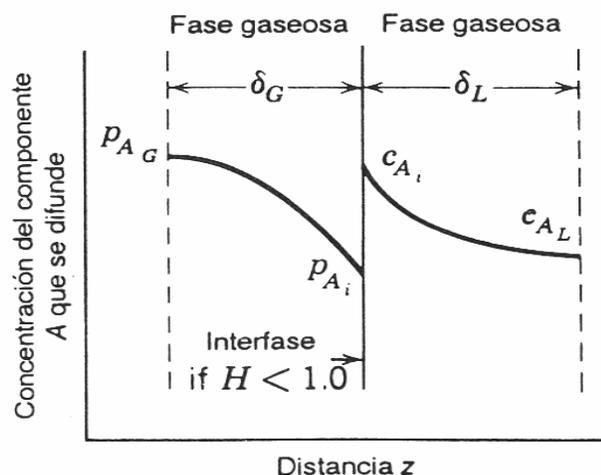


Figura 2.8.- Teoría de las dos resistencias

La presión parcial o concentración en la interfase puede ser mayor, menor o igual entre sí; todo depende de las condiciones de equilibrio a la temperatura y presión del sistema, como se puede ver en la figura 2.9:

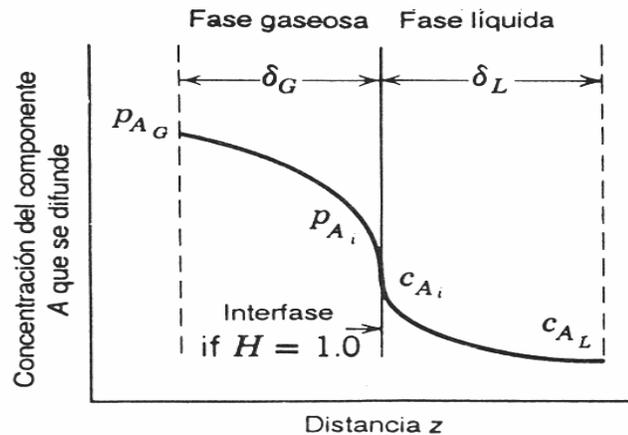


Figura 2.9.- Teoría de las dos resistencias (constante de Henry igual a 1)

Dicha transferencia implica tres etapas, la transferencia de masa desde las condiciones en el seno de una fase hasta la superficie interfacial, la transferencia a través de la interfase hasta la segunda fase y finalmente la transferencia de la interfase hasta las condiciones globales de la segunda fase.

Lewis y Whitman para 1924 supusieron que las únicas resistencia a la difusión son las que presentan los fluidos; por lo que no hay resistencia a la transferencia de masa a través de la interfase y por lo tanto las concentraciones del gas y líquido en ella están en equilibrio.

Las concentraciones en las condiciones globales no son valores en el equilibrio puesto que si lo fueran no habría difusión, por ello es que no se pueden utilizar con un coeficiente de transferencia de masa para describir la rapidez de transferencia



pues ambas concentraciones están relacionadas de manera distinta con el potencial químico, el cual es la fuerza motriz real de la transferencia de masa.

2.15 Coeficientes de transferencia de masa: individuales y globales

Para la transferencia de masa en estado estacionario, la rapidez con la cual A alcanza la interfase del gas debe ser igual a aquella con la cual se difunde en el líquido, de tal forma que no haya acumulación o agotamiento de A en la interfase, por lo que el flux de A se puede escribir en función de coeficientes de transferencia de masa y de los cambios de concentración que existen respecto de cada fase, es decir:

$$N_{A,Z} = k_G(p_{A,G} - p_{A,i})$$

$$N_{A,Z} = k_L(c_{A,i} - c_{A,L})$$

Donde k_G y k_L son los coeficientes individuales convectivos de transferencia de masa en la fase gaseosa y líquida respectivamente, dependiendo de las unidades de concentración, serán las unidades de dichos coeficientes, como se muestran en las tablas 2.5 y 2.6 ⁽¹¹⁾.

Tabla 2.5 Coeficientes individuales de transferencia de masa en fase gas

Fase gaseosa		
Ecuación de rapidez		Unidades del coeficiente
Difusión de A a través de B que no se difunde	Contradifusión equimolar	
$N_A = k_G \Delta p_A$	$N_A = k_G^0 \Delta p_A$	$\frac{\text{moles de } A \text{ transferidas}}{(\text{tiempo})(\text{área})(\text{presión})}$
$N_A = k_c \Delta c_A$	$N_A = k_c^0 \Delta c_A$	$\frac{\text{moles de } A \text{ transferidas}}{(\text{tiempo})(\text{área})(\text{volumen})}$
$N_A = k_y \Delta y_A$	$N_A = k_y^0 \Delta y_A$	$\frac{\text{moles de } A \text{ transferidas}}{(\text{tiempo})(\text{área})(\text{fracción mol})}$

**Tabla 2.5 Coeficientes individuales de transferencia de masa en fase líquida**

Fase líquida		
Ecuación de rapidez		Unidades del coeficiente
Difusión de <i>A</i> a través de <i>B</i> que no se difunde	Contradifusión equimolar	
$N_A = k_L \Delta c_A$	$N_A = k_L^0 \Delta c_A$	$\frac{\text{moles de } A \text{ transferidas}}{(\text{tiempo})(\text{área})(\text{mol/volumen})}$
$N_A = k_x \Delta x_A$	$N_A = k_x^0 \Delta x_A$	$\frac{\text{moles de } A \text{ transferidas}}{(\text{tiempo})(\text{área})(\text{fracción mol})}$

Dichos coeficientes dependen de la naturaleza del componente de difusión, la naturaleza de la fase a través de la cual se está difundiendo el componente y de las condiciones de flujo de la fase.

Como ya se mencionó, la fuerza impulsora en ambas expresiones son los gradientes de presión y concentración. Ahora tomando en cuenta el sistema como estacionario, el flujo de masa en una fase debe ser la de la otra fase, es decir:

$$N_{A,Z} = k_G(p_{A,G} - p_{A,i}) = -k_L(c_{A,L} - c_{A,i})$$

La relación de dichos coeficientes nos muestra la pendiente, es decir, si se conocen los coeficientes de transferencia de masa, pueden determinarse las concentraciones en la interfase (en la fase gas presión parcial) y por tanto el flux; como se muestra en la figura 2.10:

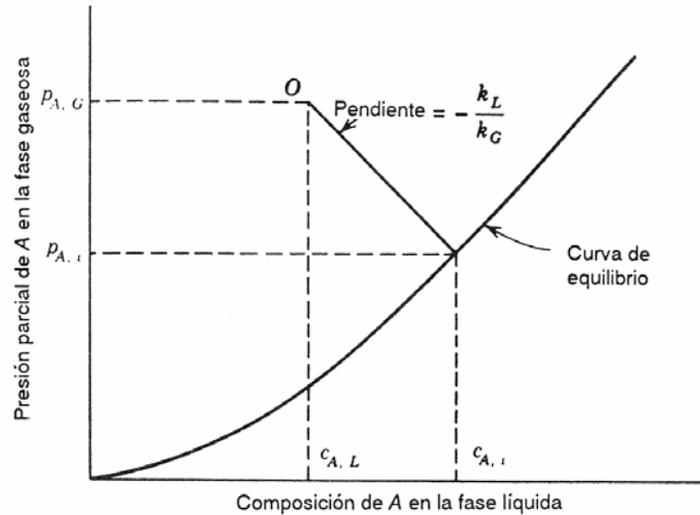


Figura 2.10.- Relación de los coeficientes individuales convectivos de transferencia de masa

Se sabe que mediante métodos analíticos las concentraciones en condiciones globales como la presión parcial en el gas y la concentración en el líquido pueden conocerse, ¿pero las condiciones de interfase?

Debido a que en el gradiente entre la fuerza motriz del líquido o gas tiene lugar en distancias pequeñísimas, es casi imposible realizar el análisis de las mismas, por tanto es conveniente utilizar coeficientes de transferencia de masa globales, que tome en cuenta sólo las condiciones globales de las fases.

Definimos entonces K_G como el coeficiente de transferencia de masa global basado en una fuerza impulsora de presión parcial y p_A^* como la presión parcial de A en equilibrio con la composición aparente en la fase líquida $c_{A,L}$ entonces el efecto completo de la transferencia de masa de ambas fases puede medirse con dicho coeficiente, mediante la ecuación:

$$N_A = K_G (p_{A,G} - p_A^*)$$

De la misma forma podemos definir un coeficiente de transferencia total (K_L) en la que incluya la resistencia de difusión en ambas fases en términos de la fuerza impulsora de la concentración (en este caso para la fase líquida), definiéndose ahora una c_A^* como la concentración de A en equilibrio con la presión parcial aparente en la fase gaseosa $p_{A,G}$, con la ecuación:

$$N_A = K_L (c_A^* - c_{A,L})$$

En la figura 2.11 se observa el efecto de las fuerzas impulsoras totales que toman en cuenta el efecto de ambas fases.

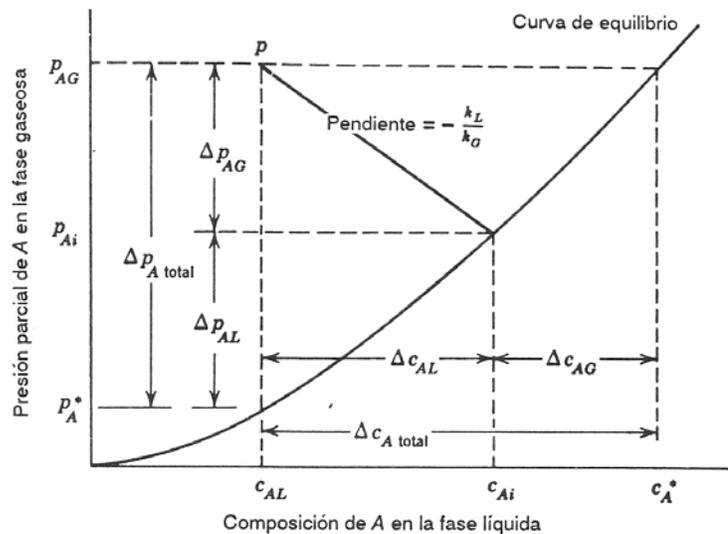


Figura 2.11.- Fuerzas impulsoras en ambas fases

Y reordenando las ecuaciones y por las relaciones de equilibrio como la ley de Henry se tiene:



$$\frac{1}{K_G} = \frac{(p_{A,G} - p_A^*)}{N_{A,Z}} = \frac{(p_{A,G} - p_{A,i})}{N_{A,Z}} + \frac{(p_{A,i} - p_A^*)}{N_{A,Z}}$$

Tomando en consideración la relación de equilibrio (ley de Henry), se puede poner en función de H (constante de Henry) de la siguiente forma:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{(p_{A,G} - p_{A,i})}{N_{A,Z}} + \frac{H(c_{A,i} - c_{A,L})}{N_{A,Z}}$$

Con la expresión anterior, se pueden relacionar los coeficientes de transferencia individuales de ambas fases como sigue:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L}$$

El mismo análisis hecho para el coeficiente global de transferencia de masa en la fase gaseosa, también se puede realizar para la fase líquida y quedaría de la siguiente manera:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{(c_A^* - c_{A,L})}{N_{A,Z}} = \frac{(p_{A,G} - p_{A,i})}{HN_{A,Z}} + \frac{(c_{A,i} - c_{A,L})}{N_{A,Z}}$$

Y relacionando el coeficiente global con los individuales, se tiene la expresión:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{Hk_G} + \frac{1}{k_L}$$



Dichas ecuaciones establecen que las magnitudes relativas de las fases individuales dependen de la solubilidad del gas, pues así lo indica en este caso la constante de Henry; pues por ejemplo si en la expresión anterior H fuese pequeña, el primer término crecería en mayor magnitud con respecto al segundo, esto significaría que la transferencia de masa se ve regida por la fase gaseosa y la líquida es despreciable; pues la fase gas ofrece mayor resistencia y por lo tanto controla la transferencia de masa, así si fuese muy grande, entonces sucedería lo contrario y la fase que controlaría la transferencia sería la fase líquida.

2.16 Modelo de etapa en no equilibrio

Este modelo se basa en los fenómenos fundamentales por lo que es más riguroso, es decir aquí, se considera que los flujos que abandonan las etapas en una operación de separación no están en equilibrio termodinámico, el único lugar donde prevalece el equilibrio es en la interfase.

Además, el modelo se basa en las ecuaciones de transporte de masa y calor, el hecho de utilizar dichas ecuaciones hace que el modelo sea más estricto y considere las interacciones posibles en la operación.

Las ecuaciones en las que se basa son las ecuaciones de conservación de materia y energía, de rapidez de transferencia de masa y las ecuaciones de interfase, dichos modelos se clasifican por generaciones, que se distinguen por aspectos que son considerados para modelar el comportamiento de las etapas, todos ellos usan las mismas ecuaciones, pero los términos considerados dependen de las características inherentes al modelo ⁽⁸⁾.

A continuación se enuncian de manera muy general dichos modelos:



- **Modelo de primera generación:** es el más sencillo de todos porque no toma en cuenta la caída de presión en las etapas ni la existencia de flujos cruzados.
- **Modelo de segunda generación:** éste no considera las caídas de presión, los flujos cruzados y el arrastre, que son factores importantes que se presentan en la operación de la columna, se hizo con el propósito de tomar en cuenta estos factores para tener un modelo más exacto en comparación con el de primera generación, es decir, sólo añade términos necesarios a las ecuaciones de primera generación.

Las ecuaciones del modelo de primera generación serían las siguientes:

- C ecuaciones de balance de materia del vapor.
- C ecuaciones de balance de materia del líquido.
- 1 ecuación de balance de energía del vapor.
- 1 ecuación de balance de energía del líquido.
- 1 ecuación de balance de energía interfacial.
- C-1 ecuaciones de rapidez de transferencia de masa en el vapor.
- C-1 ecuaciones de rapidez de transferencia de masa en el líquido.
- C ecuaciones de equilibrio en la interfase.

Lo que da un total de $5C+1$ ecuaciones que se conocen con el nombre de MERQ (por las iniciales del tipo de ecuaciones, es decir, M del conjunto de ecuaciones del balance de masa, E de energía, R de rapidez de transferencia y Q de la relación de equilibrio), determinándose entonces:

- C variables del flujo de vapor.
- C variables del flujo del líquido.
- C-1 composición del vapor en la interfase.
- C-1 composición del líquido en la interfase.



- C fluxes molares.
- 1 temperatura del vapor.
- 1 temperatura del líquido.
- 1 temperatura de la interfase.

Usando este primer modelo se puede observar que se calculan los fluxes y tres temperaturas, mientras que en el modelo de etapa en equilibrio, no se calculan fluxes y sólo se calcula una temperatura.

Las ecuaciones del modelo de primera generación serían las siguientes:

- C ecuaciones de balance de materia por componente para el vapor.
- 1 ecuación de balance de materia total para el vapor.
- C ecuaciones de balance de materia por componente para el líquido.
- 1 ecuación de balance de materia total para el líquido.
- 1 ecuación de balance de energía para el vapor.
- 1 ecuación de balance de energía para el líquido.
- 1 ecuación de balance de energía interfacial.
- C-1 ecuaciones de rapidez de transferencia de masa para el vapor.
- C-1 ecuaciones de rapidez de transferencia de masa para el líquido.
- 1 ecuación de suma de fracciones mol en la interfase del vapor.
- 1 ecuación de suma de fracciones mol en la interfase del líquido.
- 1 ecuación hidráulica de la forma $P_j = p_{j-1} - (\Delta p_{j-1})$
- C ecuaciones de equilibrio en la interfase.

Lo que da un total de $5C+6$ ecuaciones que se conocen con el nombre de MERSHQ (donde S es el conjunto de las sumas de las fracciones molares y H es referente a la ecuación hidráulica) determinándose entonces:

- 1 flujo de vapor.
- 1 flujo del líquido.



- C composición del seno del vapor.
- C composición del seno del líquido.
- C fluxes molares.
- 1 temperatura del vapor.
- 1 temperatura del líquido.
- 1 temperatura de la interfase.
- 1 presión de la etapa.
- C composición de la interfase del vapor.
- C composición de la interfase del líquido.

Si se comparan las variables que se obtienen en este modelo con el de primera generación la diferencia es que este modelo calcula el dato adicional que es la presión, pero como las ecuaciones que se usan consideran los términos adicionales también los resultados son distintos.

2.17 Método de Newton Raphson

El método de Newton Raphson esta basado en la linearización mediante la expansión de $[F(X)] = 0$ mediante una serie de Taylor truncada alrededor de algún punto inicial X_0 y despreciando todas las derivadas de segundo y ordenes mayores.

El conjunto de ecuaciones lineales obtenido del conjunto de ecuaciones no lineales se puede representar como:

$$\mathbf{J}^{(k)} \mathbf{s}^{(k)} = -\mathbf{F}^{(k)}$$

La matriz de las derivadas parciales $\mathbf{J}^{(k)}$, se refiere a la matriz del Jacobiano y $\mathbf{s}^{(k)}$ es el conjunto de correcciones de la variable. El superíndice (k) es el número de iteración. El sistema lineal representado por la ecuación anterior es resuelto para $\mathbf{s}^{(k)}$



y nuevos valores estimados para las variables independientes serán proporcionados por:

$$X^{(k+1)} = X^{(k)} + S^{(k)}$$

Para corregir el método del Newton-Raphson se agrega un factor de amortiguamiento, por lo que los nuevos estimados serán calculados como:

$$X^{(k+1)} = X^{(k)} + t^{(k)} s^{(k)}$$

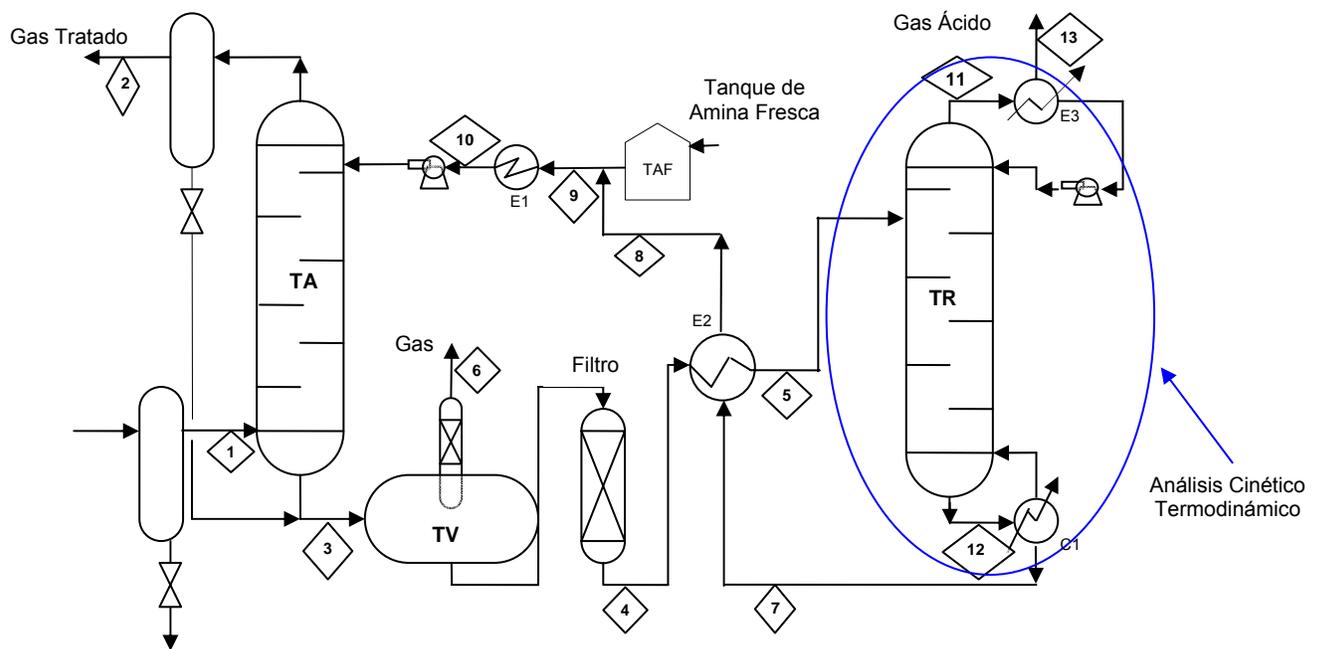
La técnica de solución por Newton Raphson involucra los siguientes pasos ⁽¹⁹⁾:

- 1) Suponer valores iniciales en las variables independientes X_0 .
- 2) El vector de funciones de discrepancia es calculado usando los valores de las variables independientes.
- 3) El criterio de convergencia es revisado; si este criterio es cumplido, la convergencia se ha alcanzado, de otra manera, las iteraciones son realizadas hasta alcanzar la convergencia.
- 4) La matriz del Jacobiano de las derivadas parciales de F con respecto a X es calculado usando la técnica de diferencias finitas.
- 5) La corrección $S^{(k)}$ del vector de variables es obtenido resolviendo la ecuación.
- 6) Nuevos valores estimados son calculados.
- 7) Los cálculos son repetidos del paso (2) hasta que la convergencia sea alcanzada.

Desarrollo del modelo

3.1 Descripción del proceso modelado

El modelamiento que se realizará es el de la torre desorbedora o regeneradora de amina; en el capítulo anterior se explicó a detalle en qué consiste dicha operación. Como se puede observar en la figura 3.1 en el proceso común de endulzamiento de gas natural, el objetivo del trabajo se encuentra enmarcado en el óvalo.



1)	Gas amargo	8)	Amina de intercambiador
2)	Gas dulce	9)	Amina a enfriador
3)	Amina rica	10)	Amina pobre
4)	Amina rica a intercambiador	11)	Gas ácido a condensador
5)	Amina rica a regenerador	12)	Amina a rehervidor
6)	Vapores de flash	13)	Gas ácido
7)	Amina de regenerador		

Figura 3.1 Proceso de desorción de gases ácidos



De manera central se sabe que la función de la torre es precisamente regenerar la amina que ha sido utilizada en el proceso de absorción, para poder entonces reutilizarla y recircularla al proceso de absorción.

Una vez que la carga ingresa, después del procesamiento previo, dentro de la torre existe un proceso de regeneración que consiste en brindarle calor a la corriente de carga de manera que por medio de orientar los productos de las reacciones de los gases ácidos con la amina hacia éstos (reactivos) se puedan separar los gases ácidos de la amina.

Los gases ácidos como ya se mencionaron, son esencialmente H_2S y CO_2 , que se recuperan para su disposición y la amina entonces reingresa a la corriente de proceso de absorción con su respectiva dosificación de amina nueva para compensar la que se haya perdido por evaporación o dentro del mismo proceso.

La corriente de carga al proceso de desorción que se suministra a la torre es esencialmente amina, agua, H_2S y CO_2 solubilizados con el agua (parte que no reaccionó en la etapa de absorción) y el producto de las reacciones entre éstos y la respectiva amina.

El proceso de desorción que se va a modelar es precisamente cuando al suministrar calor a la fase líquida (carga) orienta las reacciones (ver sección 3.5) de los gases ácidos con la amina hacia los reactivos, una vez orientados, entonces se promueve la transferencia de masa de la fase líquida a la fase vapor, y es así como los gases ácidos se desorben para recuperarlos en el domo de la torre y entonces recuperar la amina que ya ha sido utilizada.

El modelo del balance de materia en la etapa de separación en no equilibrio que se pretende modelar es el que se observa en la figura 3.2:

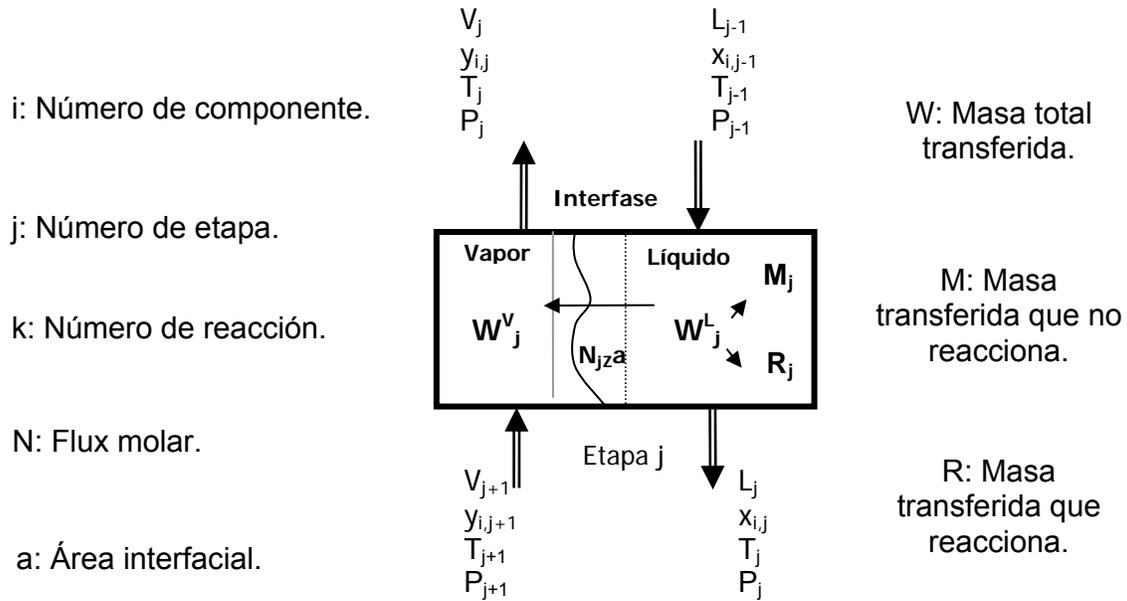


Figura 3.2 Etapa de separación en no equilibrio

Donde se puede observar que por la fase líquida que entra a la etapa tiene un flujo L_{j-1} , una composición $x_{i,j-1}$, una temperatura T_{j-1} y una presión P_{j-1} , asimismo el líquido que saldrá de la etapa de desorción tendrá un flujo L_j , una composición $x_{i,j}$, una temperatura T_j y una presión P_j . Por otra parte la fase gaseosa que entra a la etapa tiene un flujo V_{j+1} , una composición $y_{i,j+1}$, una temperatura T_{j+1} y una presión P_{j+1} , que al salir de la etapa tendrá un flujo V_j , una composición $y_{i,j}$, una temperatura T_j y una presión P_j .

3.2 Balance de materia

El modelo propuesto de balance general de materia es muy simple y común, que se puede expresar como:

$$V_{j+1} + L_{j-1} = V_j + L_j$$

3.1

Esta ecuación expresa que lo que entra a la etapa es igual a lo que sale, no hay más, sin salidas laterales o entradas al proceso.

Contemplando el esquema y lo que sucede de manera general, se comienza a plantear un esquema de cómo se puede explicar el fenómeno de desorción, indispensable para el balance de materia y energía. Como se observa en la figura 3.3 las moléculas “B” representan al H_2S , las “C” al CO_2 , las “A” a la amina y las “D” al H_2O , la suma de “A+C” y “A+B” representan los productos de reacción de dichos gases ácidos con la amina que más adelante se discutirán dichos componentes.

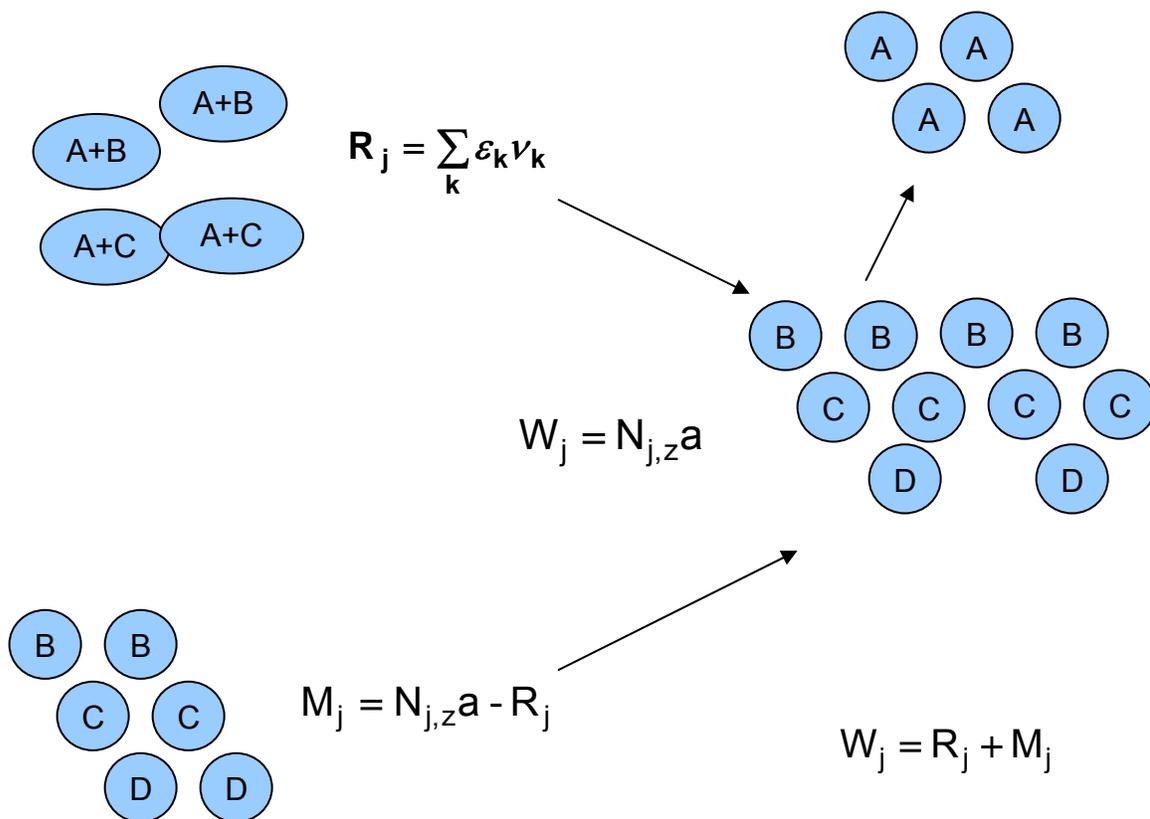


Figura 3.3 Modelo de desorción química



Lo que nos indica que de la fase líquida existe una parte que es producto de la reacción de la amina con los gases ácidos y otra parte que no reaccionó pero que sí se transfirió a la fase líquida, que son gases ácidos solubilizados y agua, al aplicarse energía entonces se desorben los gases ácidos (debido al incremento de la volatilidad) y se liberan al igual que la amina.

R_j representa la cantidad de gases ácidos que reaccionó en la etapa de absorción, caracterizados por la suma del producto del avance de la reacción (ε) en la reacción “k” (más adelante abordaremos el tema de las reacciones reversibles que se orientan hacia los productos) por el coeficiente estequiométrico total de la reacción (ν), es decir, nos expresa el número de moles que por concepto de lo que reaccionó en la absorción de gases existe en la fase líquida y que ahora se pretenden desorber los gases ácidos reaccionados de la amina, para que una vez desorbidos entonces se transfieran a la fase vapor para ser separados. Quizá sea la parte más importante en la desorción, pues aquí se tiene que aplicar calor para poder hacer reversible las reacciones hacia la amina y los gases ácidos.

W_j representa todo lo que se transfiere y además reacciona, es decir, la suma de ambos conceptos, y que es igual tanto en la fase líquida como en la fase gaseosa, o sea $W_j^L = W_j^V$ denotados por el producto del flux N_{jz} por el área interfacial “a”, que se asume es el área de transferencia interfacial igual en ambas fases.

M_j representa aquella parte que sólo se transfirió en la fase de absorción pero que no reaccionó, sean pues los gases ácidos sin reaccionar, sólo solubilizados en el agua, este se puede obtener mediante la diferencia entre W_j y R_j , ya que esta parte se encuentra sujeta al cálculo inicial de éstas últimas.

Es importante notar, que se debe cumplir que lo que se transfiera en una fase, es porque la otra fase se lo cedió, o bien:



$$L_j = L_{j-1} - W_j \quad 3.2$$

$$V_j = V_{j+1} + W_j \quad 3.3$$

Para poder visualizar perfectamente lo que reaccionó, es necesario definir el avance de reacción, así como el coeficiente estequiométrico total de una reacción.

3.3 Balance por componente

El balance por componentes es muy parecido al general, añadiendo lo que se transfiere a cada fase por cada componente:

$$x_{i,j-1}L_{j-1} - w_{i,j} - x_{i,j}L_j = 0 \quad 3.4$$

$$y_{i,j+1}V_{j+1} + w_{i,j} - y_{i,j}V_j = 0 \quad 3.5$$

Donde análogamente con el balance general se cumple lo siguiente para el balance por componente:

$$w_{i,j} = m_{i,j} + r_{i,j} \quad 3.6$$

$$w_{i,j} = N_{i,j}z a_j \quad 3.7$$

$$r_{i,j} = \sum_k \varepsilon_k \nu_{i,k} \quad 3.8$$

$$m_{i,j} = N_{i,j}z a_j - r_{i,j} \quad 3.9$$



Nótese ahora a las variables antes mencionadas pero ahora con minúsculas, cuyo significado en el fenómeno de transferencia es la misma, con la única diferencia de que dicha nomenclatura denota el balance por componente y por ello se cumple igualmente las siguientes ecuaciones:

$$\mathbf{M}_j = \sum_i^n \mathbf{m}_{i,j} \quad 3.10$$

$$\mathbf{W}_j = \sum_i^n \mathbf{w}_{i,j} \quad 3.11$$

Como se sabe las fracciones molares de los componentes son una unidad de concentración muy manejable, ya que se cumple para la fase líquida y gaseosa:

$$\sum \mathbf{x}_{i,j} - 1 = 0 \quad 3.12$$

$$\sum \mathbf{y}_{i,j} - 1 = 0 \quad 3.13$$

Las relaciones anteriores aplican también para la interfase, pues aunque sea un lugar muy pequeño, cumple también el balance de materia y energía, es decir:

$$\sum \mathbf{x}_{i,j}^* - 1 = 0 \quad 3.14$$

$$\sum \mathbf{y}_{i,j}^* - 1 = 0 \quad 3.15$$



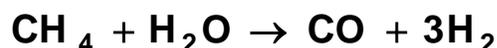
3.4 El avance de reacción

Para poder entender a qué se refiere el grado o avance de reacción, sea la reacción química general:



En donde ν_i son los coeficientes estequiométricos y las A_i , corresponden a los compuestos químicos, es decir, a los productos y reactivos propios de la reacción.

Los ν_i se llaman números estequiométricos, y es importante recordar el signo que por convención, es positivo para los productos y negativo para los reactivos. Por ejemplo en la siguiente reacción:



Entonces los coeficientes estequiométricos de la reacción son:

$$\nu_{\mathbf{CH}_4} = -1 \quad \nu_{\mathbf{H}_2\mathbf{O}} = -1 \quad \nu_{\mathbf{CO}} = 1 \quad \nu_{\mathbf{H}_2} = 3$$

El coeficiente estequiométrico para cualquier especie inerte es cero, pues según la convención, se anularía en la reacción. Por lo tanto, el número o coeficiente estequiométrico total de la reacción sería la suma de los coeficientes individuales de cada componente, es decir, en la reacción anterior sería igual a $2 = -1-1+1+3$. Lo que quiere decir que se producen netamente 2 moles; la expresión general del coeficiente estequiométrico total de la reacción se puede representar como ⁽²⁰⁾:

$$\nu_k = \left(\sum_i \nu_i \right)_k \quad 3.16$$



Donde “k” representa el número de reacción. Los cambios en los números de moles de las especies presentes están en proporción directa con los números estequiométricos, pues se cumple la siguiente relación:

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_4}{\nu_4} = d\varepsilon$$

Puesto que si existe un cambio en el número de moles de una especie es proporcional a las demás especies, por ejemplo si en la reacción del metano con el agua, desaparece $\frac{1}{2}$ mol de metano, entonces pasará lo mismo con $\frac{1}{2}$ mol de agua y se formará $\frac{1}{2}$ mol de monóxido y $1\frac{1}{2}$ mol de hidrógeno.

Entonces se define una nueva variable, denominada coordenada o avance de reacción, caracterizando el cambio en el número de moles de una especie reactiva con respecto a su coeficiente estequiométrico:

$$\frac{dn_i}{\nu_i} = d\varepsilon \Rightarrow dn_i = \nu_i d\varepsilon$$
$$(i = 1, 2, \dots, N)$$

Esta variable caracteriza el grado al cual ha tenido lugar una reacción, relacionado con las condiciones de la reacción, principalmente con la temperatura.

La ecuación anterior se puede integrar y obtenerse la siguiente expresión:

$$\int_{n_{i0}}^{n_i} dn_i = \nu_i \int_0^{\varepsilon} d\varepsilon =$$
$$n_i = n_{i0} + \nu_i \varepsilon$$
$$(i = 1, 2, \dots, N)$$



Generalizando la suma de las especies:

$$n = \sum n_i \quad n_0 = \sum n_{i0} \quad v = \sum v_i$$

Y relacionando la fracción molar del componente "i" con el avance de reacción se tiene la siguiente ecuación:

$$y_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_{i0} + n_i \varepsilon}{n_0 + v \varepsilon}$$

El avance de reacción es para cada reacción, es decir, cuando existen 2 o más reacciones independientes, se puede modelar la relación de la fracción mol de cualquier componente que esté en cualquier reacción o en todas de la siguiente forma:

$$y_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_{i0} + \sum v_{i,k} \varepsilon_k}{n_0 + \sum v_k \varepsilon_k}$$

Debido a que v_i son coeficientes estequiométricos y no tienen unidades, es por lo que ε se expresa en unidades de moles o de flujo molar. Cuando $\Delta \varepsilon = 1$ mol, esto significa que la reacción se efectúa en un grado tal que el cambio en el número de moles de cada reactante y producto es igual a su número estequiométrico, es decir, si se pusieron en el sistema reaccionante una mol de un reactante para reaccionar con dos moles de otro reactante (y se cumple) entonces la estequiometría de la reacción es exactamente la misma, o sea 1:2.

3.5 Reacciones químicas

Tanto las alcanolaminas como los gases ácidos son electrolitos débiles, por lo que se disocian parcialmente en la fase líquida formando una mezcla compleja de disolventes moderadamente volátiles (alcanolaminas y agua) de solutos moleculares muy volátiles (H_2S y CO_2) y de especies iónicas no volátiles.



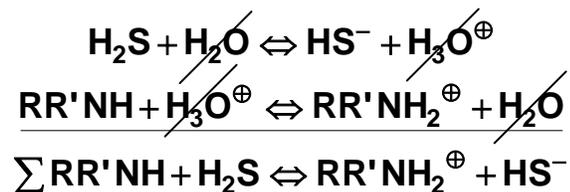
El H_2S , el CO_2 , las alcanolaminas y el H_2O forman un sistema de electrolitos débiles capaces de disociarse parcialmente en disoluciones acuosas mediante un mecanismo amortiguado (búfer) ácido – base; que se puede representar por las reacciones ⁽¹⁹⁾ del esquema 3.4:

Reacción	Estequiometría de la reacción
1.- Ionización del agua	$2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^{\oplus}$
2.- Ionización del dióxido de carbono	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^{\oplus}$
3.- Disociación del bicarbonato	$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^{\oplus}$
4.- Disociación del ácido sulfhídrico	$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{HS}^- + \text{H}_3\text{O}^{\oplus}$
5.- Disociación del bisulfuro	$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{S}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^{\oplus}$
6.- Disociación de la DEA protonada	$\text{RR}'\text{NH}_2^{\oplus} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{RR}'\text{NH} + \text{H}_3\text{O}^{\oplus}$
7.- Reacción reversible de carbamato a bicarbonato	$\text{H}_2\text{O} + \text{RR}'\text{NCOO}^- \Leftrightarrow \text{RR}'\text{NH} + \text{HCO}_3^-$

Figura 3.4 Reacciones reportadas para el proceso de absorción

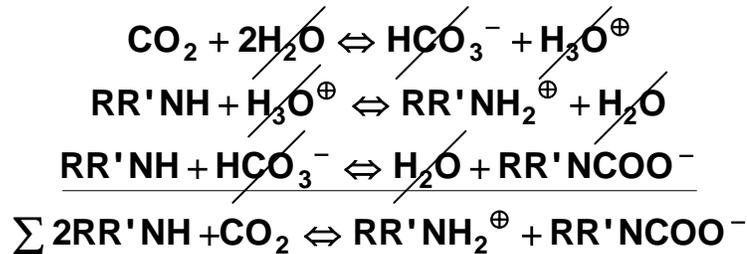
Considerando la información de la tabla anterior, las reacciones que ocurren en este proceso se pueden clasificar en los siguientes grupos, tomando como referencia que la amina empleada para este proceso es la DEA:

1.- Reacciones con el H_2S :

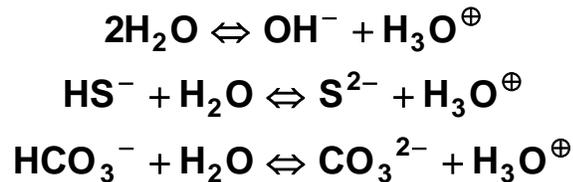




2.- Reacciones con el CO₂:



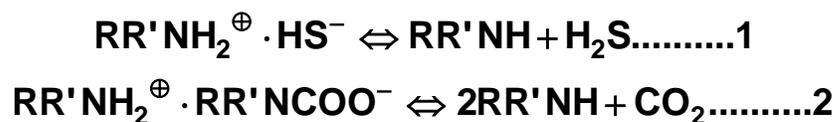
3.- Reacciones instantáneas y no trascendentes:



Con el análisis realizado para los grupos 1 y 2 se observa que las reacciones globales ocurridas en la etapa de absorción de los gases ácidos (CO₂ y H₂S) son las siguientes:



Por lo tanto, por ser el proceso inverso a la absorción, las reacciones que ocurren en el sistema reactivo y que se toman en cuenta en la etapa de desorción son finalmente:





Las especies que se tienen entonces en la carga además del H_2S , CO_2 , la alcanolamina y H_2O , son el sulfhidrato o bisulfuro de dietilamonio (producto de la reacción 1 en la etapa de absorción) y el dietilcarbamato de dietilamonio (producto de la reacción 2 en la etapa de absorción); especies cuyas reacciones anteriores son las que efectivamente tendrán que llevarse a cabo para poder realizarse la desorción y que para fines prácticos más adelante se mencionarán únicamente como bisulfuro y carbamato respectivamente.

Con relación al grupo 3, debido a que son reacciones que ocurren demasiado rápido y por tanto no afectan de manera significativa en la cinética (puesto que las reacciones de la amina con el CO_2 y H_2S son más lentas y por tanto controlan la cinética) sólo son mencionadas, pero no se consideran dentro de las reacciones globales de desorción.

3.6 Expresiones de las fracciones molares en función del avance de reacción

Como se vió en el modelo inicial, es necesario tener expresiones que permitan relacionar la fracción molar del componente que se pretenda simular (todos los que participan en las reacciones que anteriormente se dedujeron) con el avance de reacción de manera que nos permita obtener los valores de éstos avances (una para cada reacción).

La expresión que permite relacionar la fracción molar y el avance de reacción tiene una forma general (considerando el modelo inicial propuesto):

$$\mathbf{x}_{i,j} = \left(\frac{\mathbf{n}_i}{\mathbf{n}} \right)_j = \left[\frac{\left(\mathbf{L}\mathbf{x}_i + \mathbf{m}_i + \sum_k \varepsilon_k \nu_{i,k} \right)}{\mathbf{L} + \mathbf{M} + \mathbf{R}} \right]_j \quad 3.17$$



Para lo anterior se hace un análisis con ayuda de la tabla 3.1 basándose en las reacciones antes discutidas, esto para poder obtener una expresión individual para cada componente que se involucra en el proceso:

Tabla 3.1 Coeficientes estequiométricos totales

i	$RR'NH$	H_2S	$RR'N^+H_2$	HS^-	CO_2	$RR'N^+H_2$	$RR'NCOO^-$		
k								v_k	ε_{kj}
1	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>-1</u>		<u>0</u>		<u>0</u>	<u>1</u>	ε_{1j}
2	<u>2</u>	<u>0</u>	<u>0</u>		<u>1</u>		<u>-1</u>	<u>2</u>	ε_{2j}

Para el mejor manejo de variables, se asigna un número a cada especie como se observa en la tabla 3.1, así ahora se pueden escribir las expresiones correspondientes pero con un número al referirse a la especie en cuestión.

- 1.- Dietanolamina.
- 2.- Ácido sulfhídrico.
- 3.- Bisulfuro.
- 4.- Dióxido de carbono.
- 5.- Carbamato.
- 6.- Agua.

Con la información anterior y con ayuda de la tabla se pueden deducir entonces las siguientes expresiones para cada especie:

$$x_{1,j} = \left(\frac{n_1}{n_T} \right)_j = \left[\frac{Lx_1 + m_1 + \varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}{L + M + R} \right]_j$$



$$x_{2,j} = \left(\frac{n_2}{n_T} \right)_j = \left[\frac{Lx_2 + m_2 + \varepsilon_1}{L + M + R} \right]_j$$

$$x_{3,j} = \left(\frac{n_3}{n_T} \right)_j = \left[\frac{Lx_3 + m_3 - \varepsilon_1}{L + M + R} \right]_j$$

$$x_{4,j} = \left(\frac{n_4}{n_T} \right)_j = \left[\frac{Lx_4 + m_4 + \varepsilon_2}{L + M + R} \right]_j$$

$$x_{5,j} = \left(\frac{n_5}{n_T} \right)_j = \left[\frac{Lx_5 + m_5 - \varepsilon_2}{L + M + R} \right]_j$$

$$x_{6,j} = \left(\frac{n_6}{n_T} \right)_j = \left[\frac{Lx_6 + w_6}{L + M + R} \right]_j$$

Como se puede notar, dichas ecuaciones expresan la composición de la especie dada a cualquier avance de reacción. Ahora, ¿cómo se expresa la constante de equilibrio de las reacciones con el H₂S y CO₂? Pues primero que nada se puede recurrir a la ley de acción de masas para introducir los términos de las concentraciones o composiciones, y después con ayuda de las constantes de equilibrio individuales de la serie de reacciones que inicialmente se trataron, se puede obtener una forma de cálculo para las constantes de equilibrio de las reacciones globales (K₁ y K₂), expresadas a continuación:

Para la reacción con el ácido sulfhídrico:

$$K_1 = \left(\frac{x_1 x_2}{x_3} \right) = \left(\frac{k_4(T)}{k_6(T)} \right) \quad 3.18$$

Para la reacción con el dióxido de carbono:



$$K_2 = \left(\frac{x_1^2 x_4}{x_5} \right) = \left(\frac{k_2(T)}{k_6(T)k_8(T)} \right) \quad 3.19$$

Denotando el subíndice de las k's se pueden conocer los valores de las constantes de reacción (respecto a la serie de reacciones que se presentaron en la figura 3.4), y debido a que dependen de la temperatura se pueden calcular a través de expresiones tales como:

$$\ln k_k = c_1 + \frac{c_2}{T} + c_3 \ln T + c_4 T \quad 3.20$$

3.7 Equilibrio de fases

El modelo de equilibrio entre fases se puede modelar con la siguiente ecuación:

$$y_{i,j}^* = K_{i,j} x_{i,j}^*$$

Dicha relación nos expresa el equilibrio que existe entre la fase líquida y la fase gaseosa, donde $K_{i,j}$ es la constante de proporcionalidad o de distribución, que indica cuánto de cierto componente presente en una fase se distribuye en la otra.

En este caso dicha ecuación la podemos modelar con la Ley de Henry, (aplica pues la solución que se desorbe se encuentra diluida) y por lo tanto, la ecuación anterior se convierte en:

$$y_{i,j}^* = H_{i,j} x_{i,j}^* \quad 3.21$$



Donde H representa la constante de Henry para cada sustancia e igualmente es fuertemente dependiente con la temperatura. Para el caso de desorción, el equilibrio se puede observar en la figura 3.5:

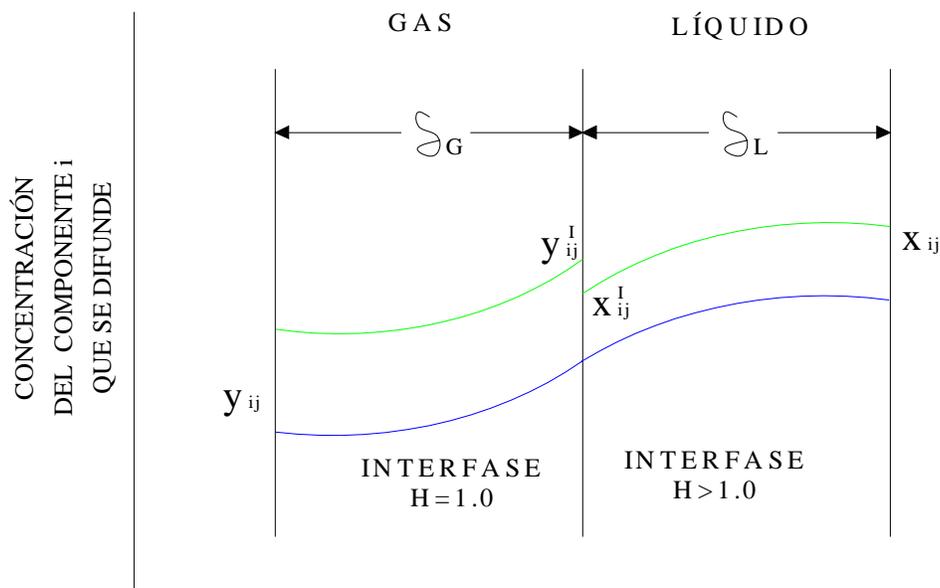


Figura 3.5 Distribución de la concentración entre fases

Donde en la figura anterior el superíndice "I" denota las composiciones o fracciones molares de ambas fases en la interfase, es decir, en equilibrio.

Además se puede apreciar que la fuerza motriz en el líquido está dado por la diferencia entre x_{ij} y x_{ij}^I para que se pueda llevar a cabo el proceso de desorción y luego ya en la interfase la fuerza motriz que lleva a la desorción total es entonces entre y_{ij}^I y y_{ij} , que dependiendo del equilibrio, o sea de cuanto se distribuye una fase en la otra, las gráficas pueden ser:

- Verde: cuando H es mayor que la unidad (que en realidad puede ser también menor) que significa que el componente se distribuye más en la fase gaseosa, si el valor es menor sucede lo contrario.

- b) Azul: cuando H es igual a una y entonces lo que se distribuye es igual en una fase que en la otra.

La gráfica de la figura 3.5 es muy útil para poder entender el fenómeno que está ocurriendo en el proceso.

3.8 Coeficientes de transferencia de masa: individuales y global

El fenómeno de desorción se puede modelar a partir de coeficientes que permitan calcular el flux que se transfiere de la fase líquida a la gaseosa y viceversa, para ello se vió que se pueden utilizar coeficientes de transferencia de masa individuales, pero con el inconveniente de la medición de propiedades en la interfase, se opta por la utilización de los coeficientes globales de transferencia de masa ya sea en la fase líquida o gaseosa, la figura 3.6 ilustra el proceso de desorción:

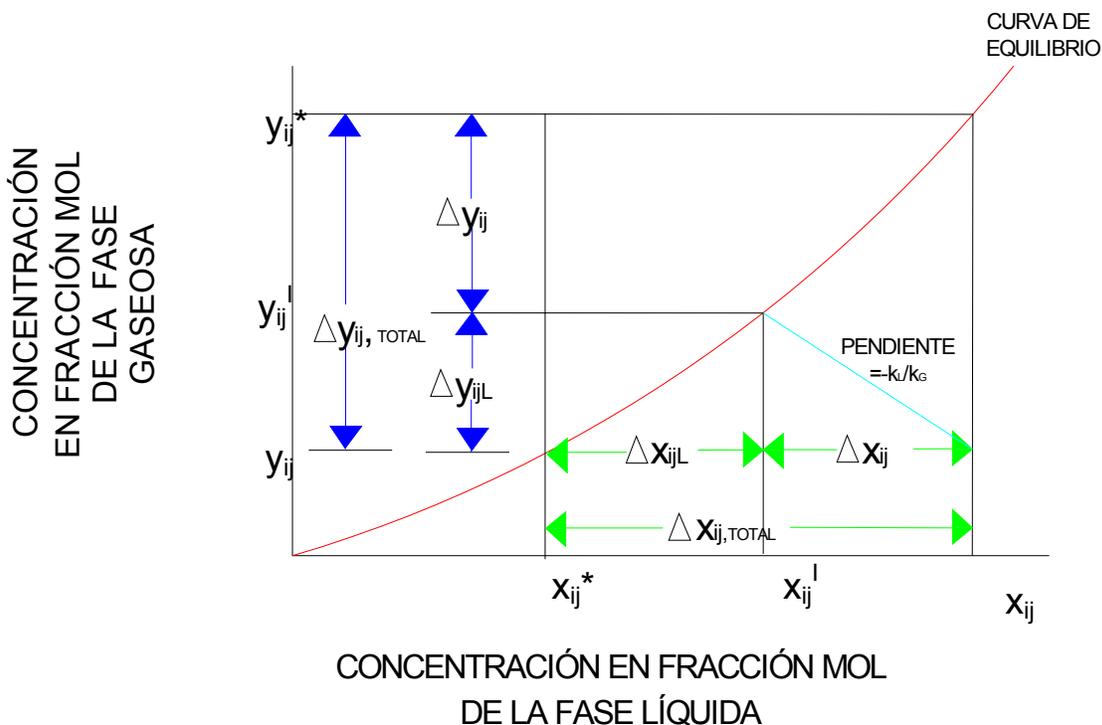


Figura 3.6 Curva de equilibrio de fases



Para el desarrollo de dichos coeficientes es necesario optar por una nomenclatura en las composiciones y coeficientes, como es la siguiente:

$x_{i,j}^l$ = fracción mol de "i" de la fase líquida en la interfase.

$x_{i,j}$ = fracción mol de "i" en el seno de la fase líquida.

K_G = Coeficiente total de transferencia de masa con base en la fase gaseosa.

$y_{i,j}^l$ = fracción mol de "i" de la fase gas en la interfase.

$y_{i,j}$ = fracción mol de "i" en el seno de la fase gaseosa.

K_L = Coeficiente total de transferencia de masa con base en la fase líquida.

$x_{i,j}^*$ = fracción mol de "i" en equilibrio con la fracción mol $y_{i,j}$

$K_{i,j}$ = Coeficiente de equilibrio entre fases.

k_g = Coeficiente individual de transferencia de masa en fase gaseosa.

$y_{i,j}^*$ = fracción mol de "i" en el equilibrio con la fracción mol $x_{i,j}$.

$N_{i,jz}$ = Flux másico.

k_l = Coeficiente individual de transferencia de masa en fase líquida.

La deducción de las ecuaciones es similar a lo visto con anterioridad, sólo que además de la nomenclatura, ahora aplica al proceso de desorción, y por lo tanto las fuerzas motrices cambian, pero no así el cálculo de los mismos, pues las ecuaciones son entonces:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{(y_{i,j}^* - y_{i,j})}{N_{i,jz}} = \frac{(y_{i,j}^* - y_{i,j}^l)}{N_{i,jz}} + \frac{(y_{i,j}^l - y_{i,j})}{N_{i,jz}} = \frac{K_{i,j}(x_{i,j} - x_{i,j}^l)}{N_{i,jz}} + \frac{(y_{i,j}^l - y_{i,j})}{N_{i,jz}}$$



$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_g} + \frac{K_{i,j}}{k_l}$$

Que utilizando la ley de Henry, podemos escribirla de la siguiente forma:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_g} + \frac{H}{k_l} \quad 3.22$$

Como se sabe para poder utilizar cualquier coeficiente global, ya sea en una fase u otra; como por ejemplo, para la fase líquida tenemos:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{(x_{i,j} - x_{i,j}^*)}{N_{i,jz}} = \frac{(x_{i,j} - x_{i,j}^l)}{N_{i,jz}} + \frac{(x_{i,j}^l - x_{i,j}^*)}{N_{i,jz}} =$$
$$\frac{(x_{i,j} - x_{i,j}^l)}{N_{i,jz}} + \frac{(y_{i,j}^l - y_{i,j})}{K_{i,j}N_{i,jz}}$$

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_l} + \frac{1}{K_{i,j}k_g}$$

Es decir, considerando ley de Henry queda:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_l} + \frac{1}{Hk_g} \quad 3.23$$



Entonces el flux de transferencia (que es el mismo en ambas fases) se puede calcular en función de los coeficientes globales de transferencia de masa en las fases líquida y gaseosa con las ecuaciones:

$$N_{i,jz} = K_G (y_{i,j}^* - y_{i,j}) = K_L (x_{i,j} - x_{i,j}^*) \quad 3.24$$

Como podemos notar para poder calcular dicho flux necesitamos de algún coeficiente de transferencia global en cualquier fase, y para poder calcularlo se requiere de los valores de los coeficientes individuales, para lo cual, se utilizan las siguientes correlaciones ⁽²⁴⁾:

$$k_G = C_G D_{AB,G}^{1/2} a_{00} \sqrt{\frac{V_0}{h_w}} \quad 3.25$$

Para el coeficiente de transferencia en la fase líquida tenemos:

$$k_L = C_L D_{AB,L}^{1/2} a_{00} \sqrt{\frac{V_0}{h_w}} \quad 3.26$$

Donde:

$$V_0 = \frac{W_G}{\rho_G A_{open}} \quad 3.27$$

$$a_{00} = (0.2753 \pm 0.0097) \left(\frac{\rho_G V_0 h_w}{\mu_L} \right)^{0.658 \pm 0.038} \left(\frac{\mu_G \rho_L}{\mu_L \rho_G} \right)^{0.420 \pm 0.046} \quad 3.28$$



Como se puede observar, en la ecuación del flux por componente, el flux total sería la suma de todos los fluxes de todos los componentes que intervengan en el proceso de transferencia de masa, es decir:

$$N_{jz} = \sum_i N_{i,jz} \quad 3.29$$

Para el cálculo de W_j se considera el flux total y el área interfacial, que se calcula con la siguiente correlación empírica ⁽⁶⁾:

$$a = 0.7u^{1/2}S^{5/6} \quad 3.30$$

Caracterizando las variables de las ecuaciones anteriores además de las unidades o dimensiones se tiene:

D_{AB} = Difusividad binaria [=] m^2/s .	W_G = Flujo másico [=] kg/s.	a = Área interfacial [=] cm^2 .
C = Concentración [=] $kmol/m^3$.	h_w = Altura del plato [=] m.	U = Velocidad superficial del gas [=] cm/s .
a_{00} = función hidrodinámica [=] adimensional.	ρ = Densidad [=] kg/m^3 .	S = Volumen del líquido en el plato dividido por el área del plato [=] cm .
V_0 = Velocidad del vapor [=] m/s .	μ = Viscosidad [=] kg/ms	k_G = Coeficiente de transferencia de masa en fase gaseosa [=] $kmol/m^2s$.
A_{open} = área libre [=] m^2 .	K_L = Coeficiente de transferencia de masa en fase líquida [=] $kmol/m^2s$.	G = Gas. L = Líquido.

3.9 Balance de energía

El modelo de etapa en no equilibrio de separación en estudio, para el balance de energía se representa en la figura 3.7:

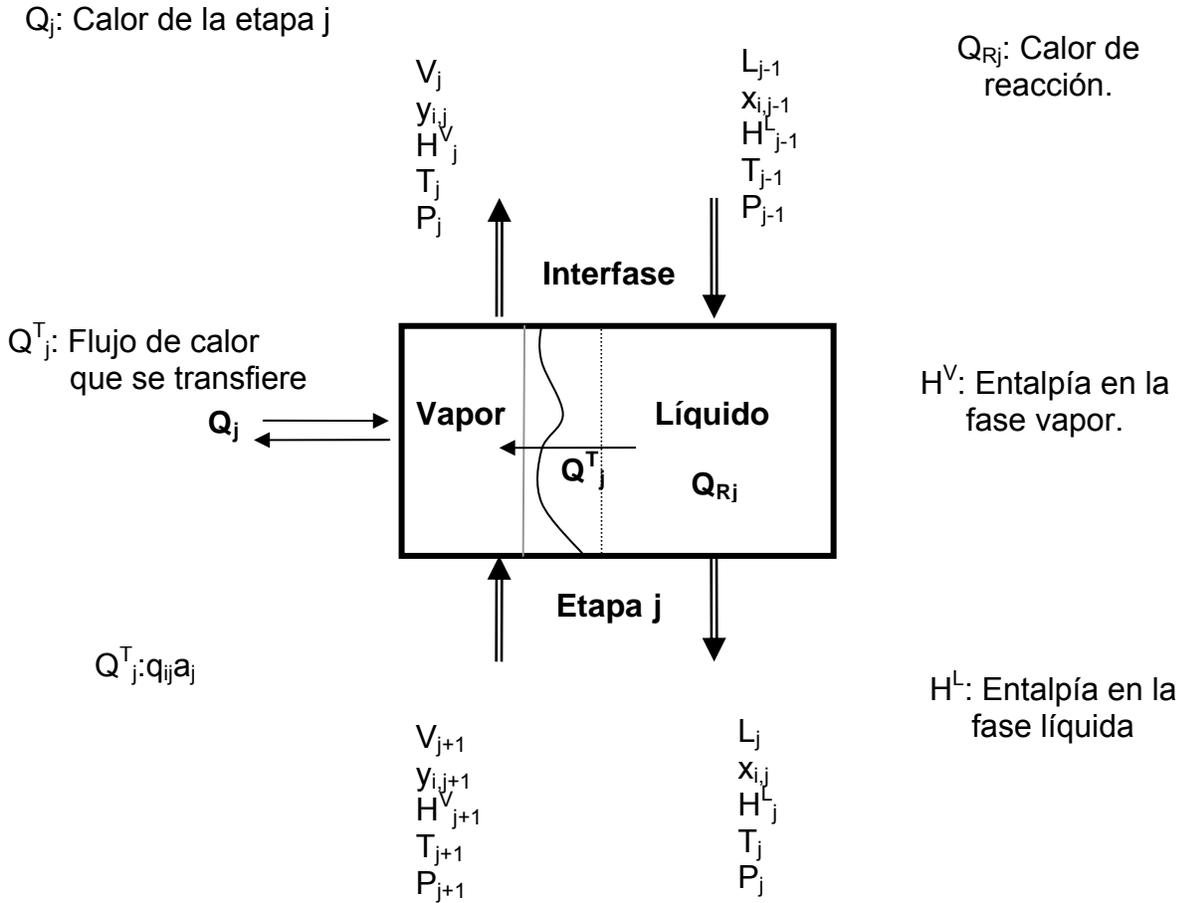


Figura 3.7 Modelo de balance de energía

Sea entonces el balance de energía, establecido por la siguiente ecuación:

$$L_{j-1}H_{j-1}^L + V_{j+1}H_{j+1}^V + Q_j + Q_{R,j} + Q_j^T = L_jH_j^L + V_jH_j^V \quad 3.31$$



Donde la energía que entra es igual a la que sale; la cantidad de energía que tenga la corriente líquida más la que tenga el vapor que ingresa, el calor de reacción que se necesite en la fase líquida para desorber los componentes ácidos, más el calor que comparta con el medio y por último, el calor que entonces se transfiera (que es el calor que nos interesa) será igual a la cantidad de energía que contengan las corrientes líquida y vapor que salgan de la etapa.

Para poder calcular la entalpía del líquido se utiliza entonces ⁽²⁰⁾:

$$H(T) = H(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T C_p(T) dT \quad 3.32$$

Con una expresión para el C_p muy parecida a la ecuación 3.33, que dependa de la temperatura, despreciando para líquidos la contribución por la presión se tiene:

$$C_{p_i}(T) = \alpha_i + \beta_i T + \frac{\gamma_i}{T^2} \quad 3.33$$

Para gases, se aplica una corrección con la entalpía, una expresión que además contemple el efecto inherente de la presión como la ecuación 3.34:

$$C_{p_i}(T,P) = \alpha_i + \beta_i T + \frac{\gamma_i}{T^2} \quad 3.34$$

En cuestión de la carga térmica para calcular el calor de reacción se tiene la siguiente expresión que toma en cuenta el avance de la reacción, en este caso el fenómeno de desorción con respecto a las entalpías de reacción de cada una planteada anteriormente, denotada por el subíndice “k” ⁽²⁰⁾:



$$Q_{R,j} = \sum_k \varepsilon_k \Delta H_k^R \quad 3.35$$

Es muy importante tomar en cuenta dicho calor, pues si no existe la carga térmica suficiente, es imposible que el fenómeno de desorción ocurra.

Para el caso del calor transferido se puede calcular muy similarmente como se maneja el modelo en el balance de masa, con un coeficiente global de transferencia de calor, que tome en cuenta la resistencia de ambas fases al movimiento de calor ⁽⁵⁾, usando la ecuación 3.36:

$$Q_j^T = Ua \Delta T \quad 3.36$$

Siendo el área interfacial la misma que en el transporte de masa y la diferencia de temperaturas entre fases, la fuerza motriz.

La nomenclatura manejada así como las unidades en transferencia de calor son las siguientes:

U = coeficiente total de
transferencia de calor [=]
J/s(m²)(K)

ΔT = diferencia de
temperaturas entre
fases [=] K

H = entalpía de fase [=]
J/mol

Q_j^T = calor transferido
entre fases [=] J/s.

a = área interfacial [=] m²

Cp = capacidad calorífica
másica [=] J/kg K

El modelo de energía se puede expresar fácilmente con la figura 3.8:

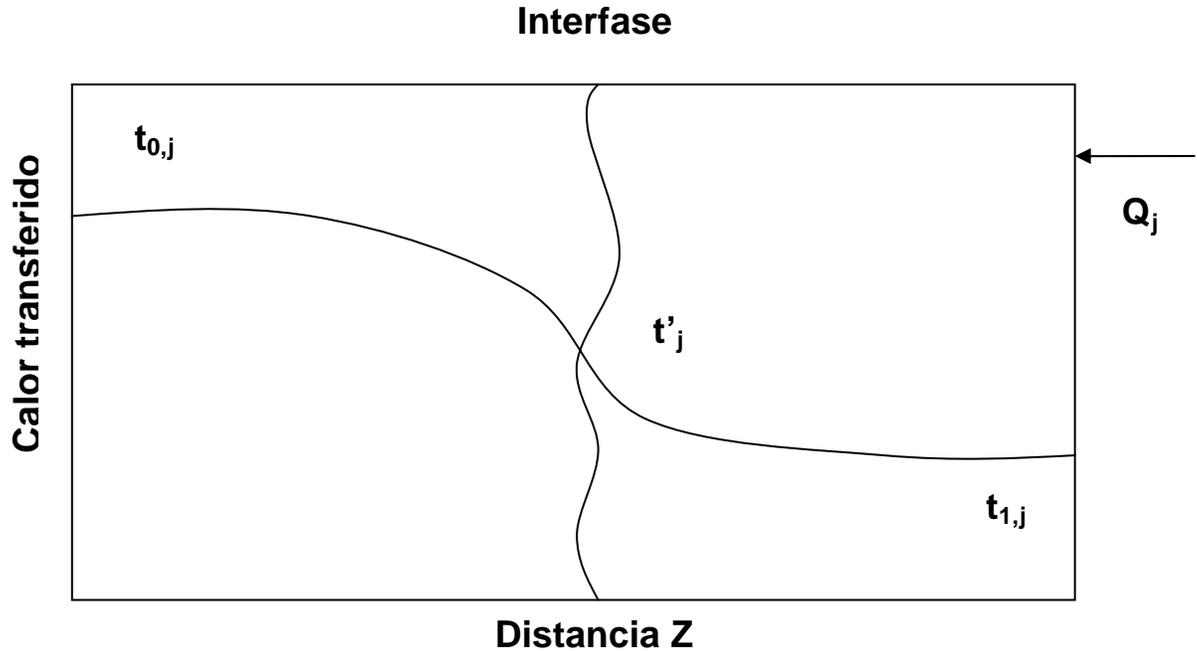


Figura 3.8 Modelo de transferencia de energía

Donde se muestra el comportamiento del calor con respecto a cierta distancia de transporte de calor de una fase u otra a través de la interfase, así como las temperaturas, observando la fuerza motriz desde $t_{0,j}$ a $t_{1,j}$ y la temperatura en la interfase es entonces t'_j .

3.10 Coeficientes de transferencia de calor: individuales y global

Por la similitud tan estrecha con la transferencia de masa, se puede entonces calcular de la misma forma el flux de energía total por medio de las ecuaciones 3.37 y 3.38 en función de la fase a través de la cual se transfiera el calor.

$$Q_{G,j}^T = h_G a (t_{0,j} - t'_j) \quad 3.37$$



Lo expresión anterior en relación a la fase gaseosa y para la fase líquida se tiene:

$$Q_{L,j}^T = h_L a(t'_{j} - t_{1,j}) \quad 3.38$$

Siendo el inverso de los coeficientes convectivos de transferencia de calor la resistencia a la transferencia de energía expresados en las ecuaciones 3.39 y 3.40:

Para el lado de la fase líquida:

$$\frac{1}{h_L} = \frac{a(t'_{j} - t_{1,j})}{Q_{L,j}^T} \quad 3.39$$

Y para la fase gaseosa:

$$\frac{1}{h_G} = \frac{a(t_{0,j} - t'_{j})}{Q_{G,j}^T} \quad 3.40$$

Siendo entonces la resistencia total en función del coeficiente global de transferencia de calor evaluado con la ecuación 3.41.

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_G} + \frac{1}{h_L} \quad 3.41$$

Lo importante de esta ecuación es entonces saber cómo calcular dichos coeficientes individuales para calcular el global, entonces se tiene las siguientes correlaciones para los coeficientes convectivos de transferencia de calor ⁽²⁴⁾ para cada una de las fases; con las ecuaciones 3.42 y 3.43.



$$h_G = \rho_G \hat{Cp}_G \alpha_G^{1/2} a_{00} \sqrt{\frac{V_0}{h_w}} \quad 3.42$$

Siendo esta en función de la fase gaseosa, y para la fase líquida se tiene:

$$h_L = \rho_L \hat{Cp}_L \alpha_L^{1/2} a_{00} \sqrt{\frac{V_0}{h_w}} \quad 3.43$$

Las unidades de las variables manejadas en las expresiones anteriores son:

α = difusividad térmica
[=] m²/s

h = coeficiente convectivo
de transferencia de calor
[=] W/m² K

3.11 Propiedades fisicoquímicas de las fases

Para evaluar los términos difusivos se utiliza en el caso de la difusión gaseosa la ecuación 3.44:

$$D_{AB,G} = \frac{0.001858 T^{3/2} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad 3.44$$

La difusividad o coeficiente de difusión es una propiedad del sistema que depende de la temperatura, presión y de la naturaleza de los componentes, (Hirschfelder, Bird y Spotz) ⁽²¹⁾; utilizando el potencial de Lennard Jones para evaluar la influencia de las fuerzas intermoleculares, encontraron la ecuación 3.44 correspondiente a parejas gaseosas de moléculas no polares, no reactivas a temperaturas y presiones moderadas conocida como la ecuación de Chapman-Enskog.



Cuyos parámetros son los siguientes:

D_{AB} = Difusividad de la masa A que se difunde a través de B ($\text{cm}^2/\text{seg.}$)

T=Temperatura (K)

σ_{AB} = Diámetro de colisión (A).

Ω_D = Integral de colisión correspondiente a la difusión molecular (adimensional).

ε = Energía de interacción molecular.

M_A y M_B = Pesos moleculares de A y B (g/mol).

En el caso del diámetro de colisión se puede evaluar mediante propiedades críticas como se muestra en las ecuaciones 3.45, 3.46 y 3.47:

$$\sigma = 0.841 V_C^{1/3} \quad 3.45$$

$$\sigma = 2.44 \left(\frac{T_C}{P_C} \right)^{1/3} \quad 3.46$$

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad 3.47$$

Y por consecuencia el promedio de la suma del diámetro de colisión de A y B nos resulta un diámetro de colisión promedio.

Para el caso de la integral de colisión correspondiente a la difusión molecular, que es una función adimensional de la temperatura y el campo potencial intermolecular correspondiente a una molécula A Y B, Ω_D se calcula en función de KT/ε_{AB} donde K es la constante de Boltzmann y ε_{AB} es la energía de interacción molecular



correspondiente al sistema binario AB ⁽²¹⁾. La energía de interacción para AB se puede obtener con la ecuación 3.48:

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B} \quad 3.48$$

Hay valores y tablas que dan dichos valores para calcular la integral de colisión.

La teoría cinético-molecular de los líquidos está mucho menos desarrollada que la de los gases. Por esta razón, la mayor parte de los conocimientos referente a las propiedades de transporte se han obtenido experimentalmente. Se han elaborado varias teorías y modelos, pero los resultados de las ecuaciones obtenidas aún presentan desviaciones notables con respecto a los datos experimentales. En la difusión de líquidos, una de las diferencias más notorias con la difusión en gases es que las difusividades suelen ser bastante dependientes de la concentración de los componentes que se difunden. Para el caso de la difusión de líquidos aplicamos la ecuación de Wilke:

$$D_{AB,L} = \frac{7.4 * 10^{-8} T [\phi M_B]^{1/2}}{\mu_B V_A^{0.6}} \quad 3.49$$

Cuyas variables son:

D_{AB} = Difusividad de la masa A que se difunde a través de B
(cm²/seg.)

T=Temperatura (K)

Φ_B = Parámetro de asociación solvente B

μ_B = Viscosidad dinámica de B (cp).

V_A = Volumen molar del soluto en su punto normal de ebullición
(m³/mol kg).

M_B = Masa molar de B (g/mol).



Existen tablas para evaluar tanto el factor de asociación del solvente como el volumen molar del soluto en el punto de ebullición.

Debido a que se va a evaluar la difusión de un componente en una mezcla, se utiliza la ecuación 3.50:

$$D_{1,MEZCLA} = \frac{1}{\frac{y_2'}{D_{1-2}} + \frac{y_3'}{D_{1-3}} + \dots + \frac{y_n'}{D_{1-n}}} \quad 3.50$$

Donde las y'_n son las fracciones mol en la mezcla, puede aplicarse tanto en gases como en líquidos.

En el caso de calor, similar a la difusividad de masa, se tiene la difusividad térmica definida por la ecuación 3.51:

$$\alpha = \frac{k}{\rho C_p} \quad 3.51$$

Como es de esperarse y no sólo en esta ecuación sino en las anteriores, es necesario el cálculo de propiedades en ambas fases, tales como la capacidad calorífica, viscosidad, etc.

Para ello se tienen las ecuaciones propias para cada fase, en el caso de la fase líquida (ecuaciones 3.52 a 3.56):

Concentración:

$$C_L = \sum_i \frac{x_i L}{V_{plato}} \quad 3.52$$

Densidad:

$$\rho = 998 - 0.00403 T^2 + X_m(3.4 - 0.00025 T^{1.45}) - X_m^{1.19} \quad 3.53$$



Viscosidad:

$$\mu = \exp \left[\frac{0.067666 X_m - 6.820867}{1 - 0.004395 X_m} - \frac{T(0.014066 + 0.000105 X_m)}{1 - 0.004395 X_m} \right] \quad 3.54$$

Conductividad térmica:

$$k = (0.4675 - 0.0062 X_m^{0.8538}) T^{0.08} \quad 3.55$$

Capacidad calorífica:

$$C_p = 4.176 + 0.00046T - 0.001837X_m + 0.000054X_mT \quad 3.56$$

Dichas correlaciones fueron desarrolladas por Chakma (1984) y Cheng (1996), para soluciones acuosas de DEA (dietanolamina), con bajas concentraciones de gases ácidos ⁽⁶⁾.

Cuyas unidades según la fuente de información son las siguientes:

T = Temperatura [°C]

X_m = Fracción peso en la disolución de la amina

ρ = Densidad [Kg/m³]

M = Viscosidad [Pa s]

C_p = Capacidad calorífica [J/g °C]

k = Conductividad térmica [W/m °C]

Muy similar que en la fase líquida, para la fase gaseosa se cuentan con las ecuaciones 3.57 a la 3.61:



Concentración:

$$C_G = \sum_i \frac{y_i P}{RT} \quad 3.57$$

Densidad:

$$\rho = \frac{MP}{ZRT} \quad 3.58$$

Viscosidad:

$$\mu = \frac{\sum_{A=1}^n x_A \mu_A}{\sum_{B=1}^n x_B \theta_{AB}} \quad 3.59$$

$$\theta_{AB} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[1 + \frac{M_A}{M_B} \right]^{-1/2} \left[1 + \left[\frac{\mu_A}{\mu_B} \right]^{1/2} \left[\frac{M_B}{M_A} \right]^{1/4} \right]^2$$

Conductividad térmica:

$$k = \frac{\sum_{A=1}^n x_A k_A}{\sum_{B=1}^n x_B \theta_{AB}} \quad 3.60$$

Capacidad calorífica:

$$C_p = \sum_i y_i C_{p_i} \quad 3.61$$
$$C_{p_i} = L + MT + NT^2 + OT^3$$



Donde se tiene:

n = Número de especies químicas.

A, B = Especies químicas.

θ_{AB} = Número adimensional.

M_A y M_B = Pesos moleculares de la especie A y B.

Z = Factor de compresibilidad.

Dependiendo de las unidades en que se desee trabajar y posteriormente programar, se deberán cambiar las unidades para que sean consistentes a la hora de realizar el cálculo; pues algunas ecuaciones son correlaciones (como la ecuación 3.42), por lo que sus unidades son distintas a otras correlaciones utilizadas (pues se encuentran reportadas en artículos distintos). Para este trabajo no es de vital importancia que todas las unidades de todas las ecuaciones y correlaciones estén consistentes pero es necesario advertir este detalle.

Resultados

4.1 Grados de libertad y conjunto de ecuaciones que describen el comportamiento termodinámico de una etapa de separación en no equilibrio

Para obtener los grados de libertad considerando el modelo ya descrito, es necesario visualizar las variables y las ecuaciones que integran el modelo; para ello en la figura 4.1 se muestra el esquema de una etapa de separación en no equilibrio no adiabática con reacción química en donde se lleva a cabo la desorción de gases ácidos y a la cual se le ha desarrollado dicho modelo.

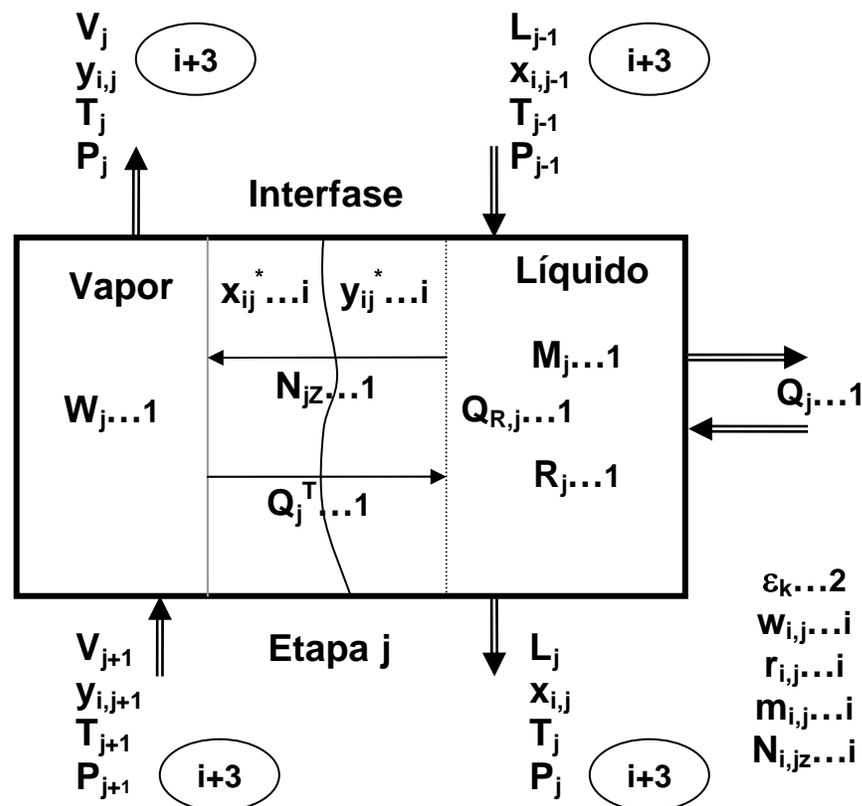


Figura 4.1 Modelo obtenido para una etapa de separación en no equilibrio



El número de variables netas que describen correcta y de manera general al modelo propuesto son las siguientes:

- $4(i+3)$ (temperatura, presión, flujo y composición de las 4 corrientes).
- $6i$ (las fracciones molares en la interfase en fase líquida y vapor, lo que se transfiere totalmente, lo que se transfiere pero no reacciona, lo que reacciona y el flux másico todos por componente).
- 9 (el calor transferido entre fases, el calor de reacción, el calor de la etapa, los avances de reacción (2), todo lo que se lo que se transfiere, lo que se transfiere pero no reacciona, lo que reacciona y el flux másico todos de manera total)

$$N_{\text{Variables}} = 4(i + 3) + 6i + 9 = 10i + 21$$

Considerando que se tienen 6 componentes totales en el proceso (amina, ácido sulfhídrico, dióxido de carbono, agua, sal carbamato y sal sulfamida) se tiene entonces por plato:

$$N_{\text{Variables}} = 10(6) + 21 = 81$$

Ahora las ecuaciones que describen unívocamente el modelo son las siguientes:

$$W_j = N_{jz} a_j \quad 1$$

$$M_j = N_{jz} a_j - R_j \quad 1$$

$$R_j = \sum_k \varepsilon_k v_k \quad 1$$



$$N_{jz} = \sum_i N_{i,jz} \quad 1$$

$$L_j = L_{j-1} - W_j \quad 1$$

$$V_j = V_{j+1} + W_j \quad 1$$

$$x_{i,j-1}L_{j-1} - w_{i,j} - x_{i,j}L_j = 0 \quad i-1$$

$$y_{i,j+1}V_{j+1} + w_{i,j} - y_{i,j}V_j = 0 \quad i-1$$

$$w_{i,j} = N_{i,jz}a_j \quad i$$

$$N_{i,jz} = K_{G_{i,j}}(y_{i,j}^* - y_{i,j}) \quad i$$

$$r_{i,j} = \sum_k \varepsilon_k v_{i,k} \quad i$$

$$m_{i,j} = N_{i,jz}a_j - r_{i,j} \quad i$$

$$\sum y_{i,j} - 1 = 0 \quad 1$$

$$\sum x_{i,j} - 1 = 0 \quad 1$$

$$\sum y_{i,j}^* - 1 = 0 \quad 1$$

$$\sum x_{i,j}^* - 1 = 0 \quad 1$$

$$\sum y_{i,j+1} - 1 = 0 \quad 1$$

$$\sum x_{i,j-1} - 1 = 0 \quad 1$$



$$y_{i,j}^* = K_{i,j} x_{i,j}^* \quad i$$

$$x_{i,j} = \frac{L_{j-1} x_{i,j-1} + m_{i,j} + \varepsilon_k v_{i,k}}{L_{j-1} + M_j + R_j} \quad i-1$$

$$\frac{x_{\text{Ami},j} x_{\text{H}_2\text{S},j}}{x_{\text{Sulf},j}} = \frac{k_6}{k_4} \quad 1$$

$$\frac{x_{\text{Ami},j}^2 x_{\text{CO}_2,j}}{x_{\text{Carb},j}} = \frac{k_6 k_8}{k_2} \quad 1$$

$$L_j H_j^L = L_{j-1} H_{j-1}^L + Q_{R,j} + Q_j^T + Q_j \quad 1$$

$$V_j H_j^V = V_{j+1} H_{j+1}^V - Q_j^T \quad 1$$

$$Q_j^T = U_j a_j (T_j^L - T_j^V) \quad 1$$

$$Q_{R,j} = \sum_k \varepsilon_k \Delta H_k^R \quad 1$$

El número de ecuaciones que describe al modelo propuesto son las siguientes:

- 3(i+1) (balance de materia por componente en ambas fases y cálculo de la fracción molar del líquido).



- $5i$ (la relación de equilibrio entre fases, lo que se transfiere totalmente, lo que se transfiere pero no reacciona, lo que reacciona y el flux másico todos por componente).
- 18 (balances de materia total por fase, las restricciones de las fracciones molares por fase, el balance de calor por fase, el calor transferido entre fases, el calor de reacción, las relaciones de las fracciones molares con las constantes de equilibrio, todo lo que se transfiere, lo que se transfiere pero no reacciona, lo que reacciona y el flux másico todos de manera total)

$$N_{\text{Ecuaciones}} = 3(i - 1) + 5i + 18 = 3i - 3 + 5i + 18 = 8i + 15$$

Considerando que se tienen 6 componentes totales en el proceso (amina, ácido sulfhídrico, dióxido de carbono, agua, sal carbamato y sal sulfamida) se tiene entonces por plato:

$$N_{\text{Ecuaciones}} = 8(6) + 15 = 63$$

Los grados de libertad que se obtienen para dicha etapa en no equilibrio serían entonces:

$$N_{\text{GL}} = N_{\text{Variables}} - N_{\text{Ecuaciones}}$$

$$N_{\text{GL}} = 10i + 21 - (8i + 15) = 2i + 6$$

Para lo cual se especifican ambas corrientes de entrada, es decir:

- **Flujo vapor ($V_{j+1}, y_{i,j+1}, T_{j+1}, P_{j+1}$)... $i+3$**
- **Flujo líquido ($L_{j-1}, x_{i,j-1}, T_{j-1}, P_{j-1}$)... $i+3$**

4.2 Grados de libertad y conjunto de ecuaciones que describen el comportamiento termodinámico de un rehervidor parcial en no equilibrio

En el caso del rehervidor parcial en no equilibrio con reacción química que permitirá el agotamiento en la desorción de gases ácidos, se puede emplear el mismo modelo termodinámico de etapa de separación anterior puesto que dicho equipo actúa como otra etapa más a la columna, pero con dos principales diferencias, se elimina la entrada de vapor a la etapa, pues como es un rehervidor parcial, tiene una entrada de flujo líquido y dos salidas, una corriente líquida y una vapor (agotamiento de gases ácidos); es decir, la corriente de líquido que sale del plato anterior es la alimentación al rehervidor, la salida de vapor es la corriente de entrada a la etapa anterior y la del líquido es la corriente de amina pobre ya regenerada; la otra diferencia es que el valor de la carga térmica es diferente de cero. Es decir, como se observa en la figura 4.2 el modelo de separación puede ser representado:

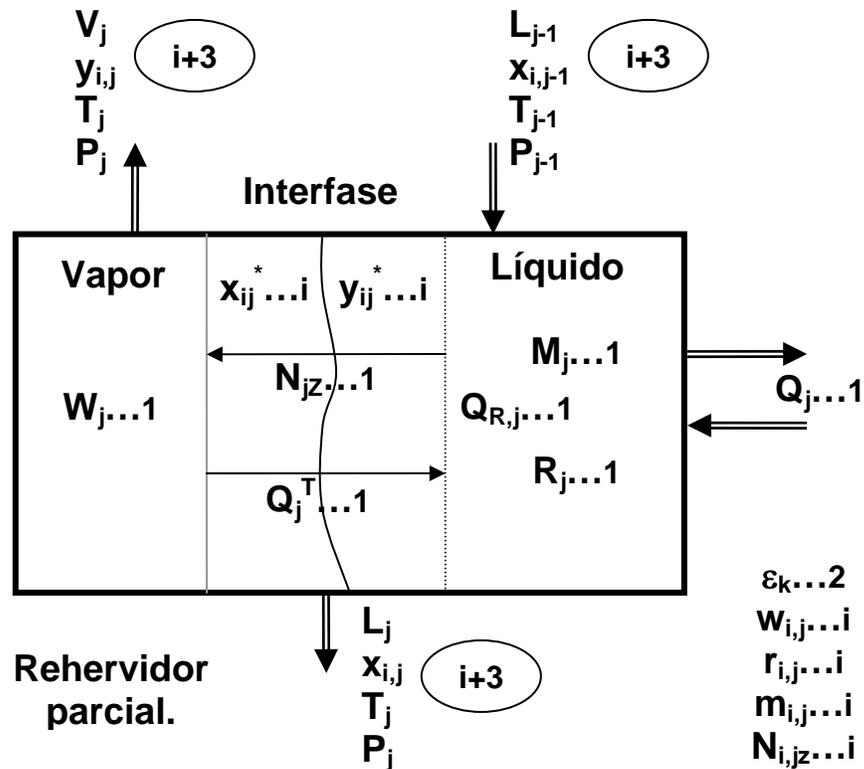


Figura 4.2 Modelo obtenido para el rehervidor parcial en no equilibrio



El número de variables netas que describen correcta y de manera general al modelo propuesto para el rehervidor son las siguientes:

- $3(i+3)$ (temperatura, presión, flujo y composición de las 3 corrientes).
- $6i$ (las fracciones molares en la interfase en fase líquida y vapor, lo que se transfiere totalmente, lo que se transfiere pero no reacciona, lo que reacciona y el flux másico todos por componente).
- 9 (el calor transferido entre fases, el calor de reacción, el calor de la etapa, los avances de reacción (2), todo lo que se lo que se transfiere, lo que se transfiere pero no reacciona, lo que reacciona y el flux másico todos de manera total)

$$N_{\text{Variables}} = 3(i + 3) + 6i + 9 = 9i + 18$$

Considerando que se tienen 6 componentes totales en el proceso (amina, ácido sulfhídrico, dióxido de carbono, agua, sal carbamato y sal sulfamida) se tiene entonces para el rehervidor:

$$N_{\text{Variables}} = 9(6) + 18 = 72$$

Ahora las ecuaciones que describen unívocamente el modelo del rehervidor con sus restricciones son las siguientes:

$$W_j = N_{jz} a_j \quad 1$$

$$M_j = N_{jz} a_j - R_j \quad 1$$

$$R_j = \sum_k \varepsilon_k v_k \quad 1$$

$$N_{jz} = \sum_i N_{i,jz} \quad 1$$



$$L_j = L_{j-1} - W_j \quad 1$$

$$V_j = W_j \quad 1$$

$$x_{i,j-1}L_{j-1} - w_{i,j} - x_{i,j}L_j = 0 \quad i-1$$

$$w_{i,j} - y_{i,j}V_j = 0 \quad i-1$$

$$w_{i,j} = N_{i,jz}a_j \quad i$$

$$N_{i,jz} = K_{G_{i,j}}(y_{i,j}^* - y_{i,j}) \quad i$$

$$r_{i,j} = \sum_k \varepsilon_k v_{i,k} \quad i$$

$$m_{i,j} = N_{i,jz}a_j - r_{i,j} \quad i$$

$$\sum y_{i,j} - 1 = 0 \quad 1$$

$$\sum x_{i,j} - 1 = 0 \quad 1$$

$$\sum y_{i,j}^* - 1 = 0 \quad 1$$

$$\sum x_{i,j}^* - 1 = 0 \quad 1$$

$$\sum x_{i,j-1} - 1 = 0 \quad 1$$

$$y_{i,j}^* = K_{i,j}x_{i,j}^* \quad i$$



$$x_{i,j} = \frac{L_{j-1}x_{i,j-1} + m_{i,j} + \varepsilon_k v_{i,k}}{L_{j-1} + M_j + R_j} \quad i - 1$$

$$\frac{x_{\text{Ami},j} x_{\text{H}_2\text{S},j}}{x_{\text{Sulf},j}} = \frac{k_6}{k_4} \quad 1$$

$$\frac{x_{\text{Ami},j}^2 x_{\text{CO}_2,j}}{x_{\text{Carb},j}} = \frac{k_6 k_8}{k_2} \quad 1$$

$$L_j H_j^L = L_{j-1} H_{j-1}^L + Q_{R,j} + Q_j^T + Q_j \quad 1$$

$$V_j H_j^V = -Q_j^T \quad 1$$

$$Q_j^T = U_j a_j (T_j^L - T_j^V) \quad 1$$

$$Q_{R,j} = \sum_k \varepsilon_k \Delta H_k^R \quad 1$$

El número de ecuaciones que describe al modelo del rehervidor son las siguientes:

- 3(i+1) (balance de materia por componente en ambas fases y cálculo de la fracción molar del líquido).
- 5i (la relación de equilibrio entre fases, lo que se transfiere totalmente, lo que se transfiere pero no reacciona, lo que reacciona y el flux másico todos por componente).
- 17 (balances de materia total por fase, las restricciones de las fracciones molares por fase exceptuando la del vapor de entrada, el balance de calor por



fase, el calor transferido entre fases, el calor de reacción, las relaciones de las fracciones molares con las constantes de equilibrio, todo lo que se transfiere, lo que se transfiere pero no reacciona, lo que reacciona y el flux másico todos de manera total).

$$N_{\text{Ecuaciones}} = 3(i - 1) + 5i + 17 = 3i - 3 + 5i + 17 = 8i + 14$$

Nuevamente considerando que se tienen 6 componentes totales en el proceso (amina, ácido sulfhídrico, dióxido de carbono, agua, sal carbamato y sal sulfamida) se tiene para el rehervidor:

$$N_{\text{Ecuaciones}} = 8(6) + 14 = 62$$

Los grados de libertad que se obtienen para el rehervidor serían entonces:

$$N_{\text{GL}} = 9i + 18 - (8i + 14) = i + 4$$

Para lo cual se especifican la corriente de líquido de entrada y el calor del rehervidor, es decir:

- Calor (Q_j)... 1
- Flujo líquido (L_{j-1} , $x_{i,j-1}$, T_{j-1} , P_{j-1})... $i+3$

4.3 Grados de libertad de la columna desorbedora

La torre de desorción se compone de 18 platos de separación, por lo que es necesario una vez obtenidas las variables y ecuaciones por plato de separación y el rehervidor integrar dichas etapas y el rehervidor y entonces obtener los grados de libertad de la columna completa. Primero se obtiene el número de variables y



ecuaciones para los N platos, calculado como anteriormente en el marco teórico se presentó para los N platos en equilibrio (recordando que se hace un tratamiento especial, pues se eliminan corrientes redundantes de interconexión entre el plato N y N-1):

N platos de separación en no equilibrio con reacción química.

$$N_{\text{Variables}} = N(10i + 21) - [2(N - 1)](i + 3) + 1 = 10iN + 21 - [(2N - 2)(i - 3)] + 1 = 10iN + 21N - 2iN - 6N + 2i + 6 + 1 = 8iN + 15N + 2i + 7$$

$$N_{\text{Ecuaciones}} = N(8i + 15) - 2(N - 1) = 8iN + 15N - 2N + 2 = 8iN + 13N + 2$$

Integrando ahora las variables y ecuaciones de las N etapas y el rehervidor, se tiene entonces:

	Variables	Ecuaciones
N platos en no equilibrio.	8iN+15N+2i+7	8iN+13N+2
Rehervidor.	9i+18	8i+14
Torre desorbedora.	8iN+15N+11i+25	8iN+13N+8i+16

Igualmente quitando las corrientes redundantes tanto en el número de variables como en ecuaciones, quedan entonces:

$$N_{\text{Variables}} = 8iN + 15N + 11i + 25 - 2(i + 3) = 8iN + 15N + 11i + 25 - 2i - 6 = 8iN + 15N + 9i + 19$$

$$N_{\text{Ecuaciones}} = 8iN + 13N + 8i + 16 - 2 = 8iN + 13N + 8i + 14$$

Entonces los grados de libertad de la columna desorbedora de gases ácidos quedan:



$$N_{GL} = 8iN + 15N + 9i + 19 - (8iN + 13N + 8i + 14) = 2N + i + 5$$

Cuyos grados de libertad se distribuyen de la siguiente manera:

- **Perfil de calor... N**
- **Perfil de presión ... N**
- **Alimentación a la columna... i+3**
 - **Número de etapas...1**
 - **Calor del rehervidor... 1**

4.4 Conjunto de ecuaciones y variables que describen el comportamiento termodinámico de la columna desorbedora de gases ácidos

Una vez obtenidos los grados de libertad para la columna, a continuación se muestran las ecuaciones y variables que describen el modelo termodinámico de la torre desorbedora (N platos de separación en no equilibrio con reacción química y un rehervidor en no equilibrio con reacción química) de manera desarrollada para cada componente, ordenada y con la nomenclatura para ser resuelta por el método de Newton Rhapsion Multivariable ya descrito anteriormente.

Esta es la parte cumbre y esencial de este trabajo de tesis, puesto que el modelamiento termodinámico desarrollado, se resume en el conjunto de ecuaciones y variables presentados. Aquí es donde termina la parte teórica del modelo y comienza la parte práctica, pues con las ecuaciones es susceptible de ser manipulado matemáticamente, y al resolverlo se puedan obtener valores numéricos, que es lo que se requiere en realidad para la buena operación de la columna desorbedora y en general, en el campo laboral.



4.4.1 Ecuaciones para la matriz de resolución del modelo de una etapa de separación en no equilibrio con reacción química (para cada una de las N etapas)

Las ecuaciones finales y desarrolladas para cada componente que deberán considerarse a la hora de simular el modelo propuesto de desorción para cada etapa de separación en no equilibrio son las siguientes:

$$\mathbf{N}_{jz} \mathbf{a}_j - \mathbf{W}_j = 0$$

$$\mathbf{N}_{jz} \mathbf{a}_j - \mathbf{R}_j - \mathbf{M}_j = 0$$

$$\varepsilon_1 \nu_1 + \varepsilon_2 \nu_2 - \mathbf{R}_j = 0$$

$$\mathbf{N}_{\text{Ami},jz} + \mathbf{N}_{\text{H}_2\text{O},jz} + \mathbf{N}_{\text{CO}_2,jz} + \mathbf{N}_{\text{H}_2\text{S},jz} + \mathbf{N}_{\text{Carb},jz} + \mathbf{N}_{\text{Sulf},jz} - \mathbf{N}_{jz} = 0$$

$$\mathbf{L}_{j-1} - \mathbf{W}_j - \mathbf{L}_j = 0$$

$$\mathbf{V}_{j+1} + \mathbf{W}_j - \mathbf{V}_j = 0$$

$$\mathbf{x}_{\text{Ami},j-1} \mathbf{L}_{j-1} - \mathbf{w}_{\text{Ami},j} - \mathbf{x}_{\text{Ami},j} \mathbf{L}_j = 0$$

$$\mathbf{y}_{\text{Ami},j+1} \mathbf{V}_{j+1} + \mathbf{w}_{\text{Ami},j} - \mathbf{y}_{\text{Ami},j} \mathbf{V}_j = 0$$



$$x_{\text{H}_2\text{O},j-1}L_{j-1} - w_{\text{H}_2\text{O},j} - x_{\text{H}_2\text{O},j}L_j = 0$$

$$y_{\text{H}_2\text{O},j+1}V_{j+1} + w_{\text{H}_2\text{O},j} - y_{\text{H}_2\text{O},j}V_j = 0$$

$$x_{\text{CO}_2,j-1}L_{j-1} - w_{\text{CO}_2,j} - x_{\text{CO}_2,j}L_j = 0$$

$$y_{\text{CO}_2,j+1}V_{j+1} + w_{\text{CO}_2,j} - y_{\text{CO}_2,j}V_j = 0$$

$$x_{\text{H}_2\text{S},j-1}L_{j-1} - w_{\text{H}_2\text{S},j} - x_{\text{H}_2\text{S},j}L_j = 0$$

$$y_{\text{H}_2\text{S},j+1}V_{j+1} + w_{\text{H}_2\text{S},j} - y_{\text{H}_2\text{S},j}V_j = 0$$

$$x_{\text{Carb},j-1}L_{j-1} - w_{\text{Carb},j} - x_{\text{Carb},j}L_j = 0$$

$$y_{\text{Carb},j+1}V_{j+1} + w_{\text{Carb},j} - y_{\text{Carb},j}V_j = 0$$

$$N_{\text{Ami},jZ} a_j - w_{\text{Ami},j} = 0$$

$$N_{\text{H}_2\text{O},jZ} a_j - w_{\text{H}_2\text{O},j} = 0$$

$$N_{\text{CO}_2,jZ} a_j - w_{\text{CO}_2,j} = 0$$

$$N_{\text{H}_2\text{S},jZ} a_j - w_{\text{H}_2\text{S},j} = 0$$



$$N_{\text{Carb},j} a_j - w_{\text{Carb},j} = 0$$

$$N_{\text{Sulf},j} a_j - w_{\text{Sulf},j} = 0$$

$$K_{G_{\text{Ami},j}} (y_{\text{Ami},j}^* - y_{\text{Ami},j}) - N_{\text{Ami},j} = 0$$

$$K_{G_{\text{H}_2\text{O},j}} (y_{\text{H}_2\text{O},j}^* - y_{\text{H}_2\text{O},j}) - N_{\text{H}_2\text{O},j} = 0$$

$$K_{G_{\text{CO}_2},j} (y_{\text{CO}_2,j}^* - y_{\text{CO}_2,j}) - N_{\text{CO}_2,j} = 0$$

$$K_{G_{\text{H}_2\text{S},j}} (y_{\text{H}_2\text{S},j}^* - y_{\text{H}_2\text{S},j}) - N_{\text{H}_2\text{S},j} = 0$$

$$K_{G_{\text{Carb},j}} (y_{\text{Carb},j}^* - y_{\text{Carb},j}) - N_{\text{Carb},j} = 0$$

$$K_{G_{\text{Sulf},j}} (y_{\text{Sulf},j}^* - y_{\text{Sulf},j}) - N_{\text{Sulf},j} = 0$$

$$\varepsilon_1 U_{\text{Ami},1} + \varepsilon_2 U_{\text{Ami},2} - r_{\text{Ami},j} = 0$$

$$\varepsilon_1 U_{\text{H}_2\text{O},1} + \varepsilon_2 U_{\text{H}_2\text{O},2} - r_{\text{H}_2\text{O},j} = 0$$



$$\varepsilon_1 U_{\text{CO}_2,1} + \varepsilon_2 U_{\text{CO}_2,2} - r_{\text{CO}_2,j} = 0$$

$$\varepsilon_1 U_{\text{H}_2\text{S},1} + \varepsilon_2 U_{\text{H}_2\text{S},2} - r_{\text{H}_2\text{S},j} = 0$$

$$\varepsilon_1 U_{\text{Carb},1} + \varepsilon_2 U_{\text{Carb},2} - r_{\text{Carb},j} = 0$$

$$\varepsilon_1 U_{\text{Sulf},1} + \varepsilon_2 U_{\text{Sulf},2} - r_{\text{Sulf},j} = 0$$

$$N_{\text{Ami},jZ} a_j - r_{\text{Ami},j} - m_{\text{Ami},j} = 0$$

$$N_{\text{H}_2\text{O},jZ} a_j - r_{\text{H}_2\text{O},j} - m_{\text{H}_2\text{O},j} = 0$$

$$N_{\text{CO}_2,jZ} a_j - r_{\text{CO}_2,j} - m_{\text{CO}_2,j} = 0$$

$$N_{\text{H}_2\text{S},jZ} a_j - r_{\text{H}_2\text{S},j} - m_{\text{H}_2\text{S},j} = 0$$

$$N_{\text{Carb},jZ} a_j - r_{\text{Carb},j} - m_{\text{Carb},j} = 0$$

$$N_{\text{Sulf},jZ} a_j - r_{\text{Sulf},j} - m_{\text{Sulf},j} = 0$$

$$y_{\text{Ami},j} + y_{\text{H}_2\text{O},j} + y_{\text{CO}_2,j} + y_{\text{H}_2\text{S},j} + y_{\text{Carb},j} + y_{\text{Sulf},j} - 1 = 0$$

$$x_{\text{Ami},j} + x_{\text{H}_2\text{O},j} + x_{\text{CO}_2,j} + x_{\text{H}_2\text{S},j} + x_{\text{Carb},j} + x_{\text{Sulf},j} - 1 = 0$$



$$y_{Ami,j}^* + y_{H_2O,j}^* + y_{CO_2,j}^* + y_{H_2S,j}^* + y_{Carb,j}^* + y_{Sulf,j}^* - 1 = 0$$

$$x_{Ami,j}^* + x_{H_2O,j}^* + x_{CO_2,j}^* + x_{H_2S,j}^* + x_{Carb,j}^* + x_{Sulf,j}^* - 1 = 0$$

$$y_{Ami,j+1} + y_{H_2O,j+1} + y_{CO_2,j+1} + y_{H_2S,j+1} + y_{Carb,j+1} + y_{Sulf,j+1} - 1 = 0$$

$$x_{Ami,j-1} + x_{H_2O,j-1} + x_{CO_2,j-1} + x_{H_2S,j-1} + x_{Carb,j-1} + x_{Sulf,j-1} - 1 = 0$$

$$K_{Ami,j} x_{Ami,j}^* - y_{Ami,j}^* = 0$$

$$K_{H_2O,j} x_{H_2O,j}^* - y_{H_2O,j}^* = 0$$

$$K_{CO_2,j} x_{CO_2,j}^* - y_{CO_2,j}^* = 0$$

$$K_{H_2S,j} x_{H_2S,j}^* - y_{H_2S,j}^* = 0$$

$$K_{Carb,j} x_{Carb,j}^* - y_{Carb,j}^* = 0$$

$$K_{Sulf,j} x_{Sulf,j}^* - y_{Sulf,j}^* = 0$$



$$\frac{L_{j-1}x_{\text{Ami},j-1} + m_{\text{Ami},j} + \varepsilon_1 U_{\text{Ami},1} + \varepsilon_2 U_{\text{Ami},2}}{L_{j-1} + M_j + R_j} - x_{\text{Ami},j} = 0$$

$$\frac{L_{j-1}x_{\text{H}_2\text{O},j-1} + m_{\text{H}_2\text{O},j} + \varepsilon_1 U_{\text{H}_2\text{O},1} + \varepsilon_2 U_{\text{H}_2\text{O},2}}{L_{j-1} + M_j + R_j} - x_{\text{H}_2\text{O},j} = 0$$

$$\frac{L_{j-1}x_{\text{CO}_2,j-1} + m_{\text{CO}_2,j} + \varepsilon_1 U_{\text{CO}_2,1} + \varepsilon_2 U_{\text{CO}_2,2}}{L_{j-1} + M_j + R_j} - x_{\text{CO}_2,j} = 0$$

$$\frac{L_{j-1}x_{\text{H}_2\text{S},j-1} + m_{\text{H}_2\text{S},j} + \varepsilon_1 U_{\text{H}_2\text{S},1} + \varepsilon_2 U_{\text{H}_2\text{S},2}}{L_{j-1} + M_j + R_j} - x_{\text{H}_2\text{S},j} = 0$$

$$\frac{L_{j-1}x_{\text{Carb},j-1} + m_{\text{Carb},j} + \varepsilon_1 U_{\text{Carb},1} + \varepsilon_2 U_{\text{Carb},2}}{L_{j-1} + M_j + R_j} - x_{\text{Carb},j} = 0$$

$$\frac{x_{\text{Ami},j} x_{\text{H}_2\text{S},j}}{x_{\text{Sulf},j}} - \frac{k_6}{k_4} = 0$$

$$\frac{x_{\text{Ami},j}^2 x_{\text{CO}_2,j}}{x_{\text{Carb},j}} - \frac{k_6 k_8}{k_2} = 0$$

$$L_{j-1}H_{j-1}^L + Q_{R,j} + Q_j^T + Q_j - L_j H_j^L = 0$$



$$\mathbf{V}_{j+1} \mathbf{H}_{j+1}^V - \mathbf{Q}_j^T - \mathbf{V}_j \mathbf{H}_j^V = 0$$

$$\mathbf{U}_j \mathbf{a}_j (\mathbf{T}_j^L - \mathbf{T}_j^V) - \mathbf{Q}_j^T = 0$$

$$\varepsilon_1 \Delta \mathbf{H}_1^R + \varepsilon_2 \Delta \mathbf{H}_2^R - \mathbf{Q}_{R,j} = 0$$

4.4.2 Variables para el vector de resolución del modelo de una etapa de separación en no equilibrio con reacción química (para cada una de las N etapas)

Para cada una de las etapas de separación en no equilibrio, el conjunto de variables primero propuestas e iteradas para después ser calculadas por el modelo al resolverlo son las siguientes:

$$\begin{aligned} & \mathbf{W}_j, \mathbf{M}_j, \mathbf{R}_j, \mathbf{N}_{jZ}, \mathbf{L}_j, \mathbf{V}_j, \mathbf{N}_{\text{Ami},jZ}, \mathbf{N}_{\text{H}_2\text{O},jZ}, \mathbf{N}_{\text{CO}_2,jZ}, \mathbf{N}_{\text{H}_2\text{S},jZ}, \mathbf{N}_{\text{Carb},jZ}, \mathbf{N}_{\text{Sulf},jZ}, \mathbf{r}_{\text{Ami},j}, \\ & \mathbf{r}_{\text{H}_2\text{O},j}, \mathbf{r}_{\text{CO}_2,j}, \mathbf{r}_{\text{H}_2\text{S},j}, \mathbf{r}_{\text{Carb},j}, \mathbf{r}_{\text{Sulf},j}, \mathbf{m}_{\text{Ami},j}, \mathbf{m}_{\text{H}_2\text{O},j}, \mathbf{m}_{\text{CO}_2,j}, \mathbf{m}_{\text{H}_2\text{S},j}, \mathbf{m}_{\text{Carb},j}, \mathbf{m}_{\text{Sulf},j}, \\ & \mathbf{W}_{\text{Ami},j}, \mathbf{W}_{\text{H}_2\text{O},j}, \mathbf{W}_{\text{CO}_2,j}, \mathbf{W}_{\text{H}_2\text{S},j}, \mathbf{W}_{\text{Carb},j}, \mathbf{W}_{\text{Sulf},j}, \mathbf{X}_{\text{Ami},j}, \mathbf{X}_{\text{H}_2\text{O},j}, \mathbf{X}_{\text{CO}_2,j}, \mathbf{X}_{\text{H}_2\text{S},j}, \mathbf{X}_{\text{Carb},j}, \\ & \mathbf{X}_{\text{Sulf},j}, \mathbf{y}_{\text{Ami},j}, \mathbf{y}_{\text{H}_2\text{O},j}, \mathbf{y}_{\text{CO}_2,j}, \mathbf{y}_{\text{H}_2\text{S},j}, \mathbf{y}_{\text{Carb},j}, \mathbf{y}_{\text{Sulf},j}, \mathbf{x}_{\text{Ami},j}^*, \mathbf{x}_{\text{H}_2\text{O},j}^*, \mathbf{x}_{\text{CO}_2,j}^*, \mathbf{x}_{\text{H}_2\text{S},j}^*, \\ & \mathbf{x}_{\text{Carb},j}^*, \mathbf{x}_{\text{Sulf},j}^*, \mathbf{y}_{\text{Ami},j}^*, \mathbf{y}_{\text{H}_2\text{O},j}^*, \mathbf{y}_{\text{CO}_2,j}^*, \mathbf{y}_{\text{H}_2\text{S},j}^*, \mathbf{y}_{\text{Carb},j}^*, \mathbf{y}_{\text{Sulf},j}^*, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \mathbf{P}_j^V, \mathbf{P}_j^L, \\ & \mathbf{T}_j^V, \mathbf{T}_j^L, \mathbf{Q}_j, \mathbf{Q}_{R,j}, \mathbf{Q}_j^T \end{aligned}$$

4.4.3 Ecuaciones para la matriz de resolución del modelo del rehervidor parcial en no equilibrio con reacción química

Las ecuaciones finales y desarrolladas para cada componente que deberán considerarse a la hora de simular el modelo propuesto de desorción para el rehervidor parcial en no equilibrio son las siguientes:



$$N_{jz} a_j - W_j = 0$$

$$N_{jz} a_j - R_j - M_j = 0$$

$$\varepsilon_1 v_1 + \varepsilon_2 v_2 - R_j = 0$$

$$N_{Ami,jz} + N_{H_2O,jz} + N_{CO_2,jz} + N_{H_2S,jz} + N_{Carb,jz} + N_{Sulf,jz} - N_{jz} = 0$$

$$L_{j-1} - W_j - L_j = 0$$

$$W_j - V_j = 0$$

$$x_{Ami,j-1} L_{j-1} - w_{Ami,j} - x_{Ami,j} L_j = 0$$

$$w_{Ami,j} - y_{Ami,j} V_j = 0$$

$$x_{H_2O,j-1} L_{j-1} - w_{H_2O,j} - x_{H_2O,j} L_j = 0$$

$$w_{H_2O,j} - y_{H_2O,j} V_j = 0$$

$$x_{CO_2,j-1} L_{j-1} - w_{CO_2,j} - x_{CO_2,j} L_j = 0$$



$$w_{\text{CO}_2,j} - y_{\text{CO}_2,j} V_j = 0$$

$$x_{\text{H}_2\text{S},j-1} L_{j-1} - w_{\text{H}_2\text{S},j} - x_{\text{H}_2\text{S},j} L_j = 0$$

$$w_{\text{H}_2\text{S},j} - y_{\text{H}_2\text{S},j} V_j = 0$$

$$x_{\text{Carb},j-1} L_{j-1} - w_{\text{Carb},j} - x_{\text{Carb},j} L_j = 0$$

$$w_{\text{Carb},j} - y_{\text{Carb},j} V_j = 0$$

$$N_{\text{Ami},jZ} a_j - w_{\text{Ami},j} = 0$$

$$N_{\text{H}_2\text{O},jZ} a_j - w_{\text{H}_2\text{O},j} = 0$$

$$N_{\text{CO}_2,jZ} a_j - w_{\text{CO}_2,j} = 0$$

$$N_{\text{H}_2\text{S},jZ} a_j - w_{\text{H}_2\text{S},j} = 0$$

$$N_{\text{Carb},jZ} a_j - w_{\text{Carb},j} = 0$$

$$N_{\text{Sulf},jZ} a_j - w_{\text{Sulf},j} = 0$$



$$K_{G_{\text{Ami},j}} (y_{\text{Ami},j}^* - y_{\text{Ami},j}) - N_{\text{Ami},j} = 0$$

$$K_{G_{\text{H}_2\text{O},j}} (y_{\text{H}_2\text{O},j}^* - y_{\text{H}_2\text{O},j}) - N_{\text{H}_2\text{O},j} = 0$$

$$K_{G_{\text{CO}_2,j}} (y_{\text{CO}_2,j}^* - y_{\text{CO}_2,j}) - N_{\text{CO}_2,j} = 0$$

$$K_{G_{\text{H}_2\text{S},j}} (y_{\text{H}_2\text{S},j}^* - y_{\text{H}_2\text{S},j}) - N_{\text{H}_2\text{S},j} = 0$$

$$K_{G_{\text{Carb},j}} (y_{\text{Carb},j}^* - y_{\text{Carb},j}) - N_{\text{Carb},j} = 0$$

$$K_{G_{\text{Sulf},j}} (y_{\text{Sulf},j}^* - y_{\text{Sulf},j}) - N_{\text{Sulf},j} = 0$$

$$\varepsilon_1 U_{\text{Ami},1} + \varepsilon_2 U_{\text{Ami},2} - r_{\text{Ami},j} = 0$$

$$\varepsilon_1 U_{\text{H}_2\text{O},1} + \varepsilon_2 U_{\text{H}_2\text{O},2} - r_{\text{H}_2\text{O},j} = 0$$

$$\varepsilon_1 U_{\text{CO}_2,1} + \varepsilon_2 U_{\text{CO}_2,2} - r_{\text{CO}_2,j} = 0$$

$$\varepsilon_1 U_{\text{H}_2\text{S},1} + \varepsilon_2 U_{\text{H}_2\text{S},2} - r_{\text{H}_2\text{S},j} = 0$$

$$\varepsilon_1 U_{\text{Carb},1} + \varepsilon_2 U_{\text{Carb},2} - r_{\text{Carb},j} = 0$$



$$\varepsilon_1 v_{\text{Sulf},1} + \varepsilon_2 v_{\text{Sulf},2} - r_{\text{Sulf},j} = 0$$

$$N_{\text{Ami},jZ} a_j - r_{\text{Ami},j} - m_{\text{Ami},j} = 0$$

$$N_{\text{H}_2\text{O},jZ} a_j - r_{\text{H}_2\text{O},j} - m_{\text{H}_2\text{O},j} = 0$$

$$N_{\text{CO}_2,jZ} a_j - r_{\text{CO}_2,j} - m_{\text{CO}_2,j} = 0$$

$$N_{\text{H}_2\text{S},jZ} a_j - r_{\text{H}_2\text{S},j} - m_{\text{H}_2\text{S},j} = 0$$

$$N_{\text{Carb},jZ} a_j - r_{\text{Carb},j} - m_{\text{Carb},j} = 0$$

$$N_{\text{Sulf},jZ} a_j - r_{\text{Sulf},j} - m_{\text{Sulf},j} = 0$$

$$y_{\text{Ami},j} + y_{\text{H}_2\text{O},j} + y_{\text{CO}_2,j} + y_{\text{H}_2\text{S},j} + y_{\text{Carb},j} + y_{\text{Sulf},j} - 1 = 0$$

$$x_{\text{Ami},j} + x_{\text{H}_2\text{O},j} + x_{\text{CO}_2,j} + x_{\text{H}_2\text{S},j} + x_{\text{Carb},j} + x_{\text{Sulf},j} - 1 = 0$$

$$y_{\text{Ami},j}^* + y_{\text{H}_2\text{O},j}^* + y_{\text{CO}_2,j}^* + y_{\text{H}_2\text{S},j}^* + y_{\text{Carb},j}^* + y_{\text{Sulf},j}^* - 1 = 0$$

$$x_{\text{Ami},j}^* + x_{\text{H}_2\text{O},j}^* + x_{\text{CO}_2,j}^* + x_{\text{H}_2\text{S},j}^* + x_{\text{Carb},j}^* + x_{\text{Sulf},j}^* - 1 = 0$$



$$x_{\text{Ami},j-1} + x_{\text{H}_2\text{O},j-1} + x_{\text{CO}_2,j-1} + x_{\text{H}_2\text{S},j-1} + x_{\text{Carb},j-1} + x_{\text{Sulf},j-1} - 1 = 0$$

$$K_{\text{Ami},j} x_{\text{Ami},j}^* - y_{\text{Ami},j}^* = 0$$

$$K_{\text{H}_2\text{O},j} x_{\text{H}_2\text{O},j}^* - y_{\text{H}_2\text{O},j}^* = 0$$

$$K_{\text{CO}_2,j} x_{\text{CO}_2,j}^* - y_{\text{CO}_2,j}^* = 0$$

$$K_{\text{H}_2\text{S},j} x_{\text{H}_2\text{S},j}^* - y_{\text{H}_2\text{S},j}^* = 0$$

$$K_{\text{Carb},j} x_{\text{Carb},j}^* - y_{\text{Carb},j}^* = 0$$

$$K_{\text{Sulf},j} x_{\text{Sulf},j}^* - y_{\text{Sulf},j}^* = 0$$

$$\frac{L_{j-1} x_{\text{Ami},j-1} + m_{\text{Ami},j} + \varepsilon_1 v_{\text{Ami},1} + \varepsilon_2 v_{\text{Ami},2}}{L_{j-1} + M_j + R_j} - x_{\text{Ami},j} = 0$$

$$\frac{L_{j-1} x_{\text{H}_2\text{O},j-1} + m_{\text{H}_2\text{O},j} + \varepsilon_1 v_{\text{H}_2\text{O},1} + \varepsilon_2 v_{\text{H}_2\text{O},2}}{L_{j-1} + M_j + R_j} - x_{\text{H}_2\text{O},j} = 0$$

$$\frac{L_{j-1} x_{\text{CO}_2,j-1} + m_{\text{CO}_2,j} + \varepsilon_1 v_{\text{CO}_2,1} + \varepsilon_2 v_{\text{CO}_2,2}}{L_{j-1} + M_j + R_j} - x_{\text{CO}_2,j} = 0$$



$$\frac{L_{j-1}x_{H_2S,j-1} + m_{H_2S,j} + \varepsilon_1 U_{H_2S,1} + \varepsilon_2 U_{H_2S,2}}{L_{j-1} + M_j + R_j} - x_{H_2S,j} = 0$$

$$\frac{L_{j-1}x_{Carb,j-1} + m_{Carb,j} + \varepsilon_1 U_{Carb,1} + \varepsilon_2 U_{Carb,2}}{L_{j-1} + M_j + R_j} - x_{Carb,j} = 0$$

$$\frac{x_{Ami,j}x_{H_2S,j}}{x_{Sulf,j}} - \frac{k_6}{k_4} = 0$$

$$\frac{x_{Ami,j}^2 x_{CO_2,j}}{x_{Carb,j}} - \frac{k_6 k_8}{k_2} = 0$$

$$L_{j-1}H_{j-1}^L + Q_{R,j} + Q_j^T + Q_j - L_jH_j^L = 0$$

$$Q_j^T + V_jH_j^V = 0$$

$$U_j a_j (T_j^L - T_j^V) - Q_j^T = 0$$

$$\varepsilon_1 \Delta H_1^R + \varepsilon_2 \Delta H_2^R - Q_{R,j} = 0$$



4.4.4 Variables para el vector de resolución del modelo de un rehervidor en no equilibrio con reacción química

El rehervidor parcial en no equilibrio tendrá el conjunto de variables siguiente, igualmente como en la etapa de separación, primero propuestas e iteradas para ser calculadas posteriormente.

$$\begin{aligned} &W_j, M_j, R_j, N_{jZ}, L_j, V_j, N_{Ami,jZ}, N_{H_2O,jZ}, N_{CO_2,jZ}, N_{H_2S,jZ}, N_{Carb,jZ}, N_{Sulf,jZ}, r_{Ami,j}, \\ &r_{H_2O,j}, r_{CO_2,j}, r_{H_2S,j}, r_{Carb,j}, r_{Sulf,j}, m_{Ami,j}, m_{H_2O,j}, m_{CO_2,j}, m_{H_2S,j}, m_{Carb,j}, m_{Sulf,j}, \\ &W_{Ami,j}, W_{H_2O,j}, W_{CO_2,j}, W_{H_2S,j}, W_{Carb,j}, W_{Sulf,j}, X_{Ami,j}, X_{H_2O,j}, X_{CO_2,j}, X_{H_2S,j}, X_{Carb,j}, \\ &X_{Sulf,j}, Y_{Ami,j}, Y_{H_2O,j}, Y_{CO_2,j}, Y_{H_2S,j}, Y_{Carb,j}, Y_{Sulf,j}, X_{Ami,j}^*, X_{H_2O,j}^*, X_{CO_2,j}^*, X_{H_2S,j}^*, \\ &X_{Carb,j}^*, X_{Sulf,j}^*, Y_{Ami,j}^*, Y_{H_2O,j}^*, Y_{CO_2,j}^*, Y_{H_2S,j}^*, Y_{Carb,j}^*, Y_{Sulf,j}^*, \varepsilon_1, \varepsilon_2, P_j^V, P_j^L, \\ &T_j^V, T_j^L, Q_{R,j}, Q_j^T \end{aligned}$$

4.5 Algoritmo genérico para la resolución del modelo

El modelo que se ha planteado para resolverse por medio del método de iteración Newton Raphson multivariable posee 63 ecuaciones con 63 variables a resolverse iterativamente por plato, la columna se compone de 18 platos de separación, lo que se atribuye por tanto 1134 ecuaciones con sus respectivas variables, además del rehervidor que tiene 62 ecuaciones con 62 variables, lo que da un total de 1196 ecuaciones con 1196 variables resolviéndose simultáneamente, especificando sólo los grados de libertad que son la corriente de entrada, el perfil de calor y de presión, el número de platos y el calor del rehervidor. ¿Cómo puede ser esto posible?

De manera muy general la forma de resolución es la siguiente: las variables que se estarán iterando continuamente en la resolución del modelo serán todo el vector de



variables supuestos para cada plato, es decir, se propone un valor para cada variable razonablemente aceptable (se sabe que las fracciones molares se encuentran entre 0 y 1) y con ello se calculan todas las propiedades fisicoquímicas de todos los componentes que se tienen (principalmente las temperaturas en ambas fases), después se evalúan las demás constantes como las de equilibrio químico y físico y los coeficientes de transferencia de masa y calor globales que al introducirse al modelo, por medio del Newton Raphson iterará dichas variable y arrojará otros valores que nuevamente con ellos se volverán a recalcular todas las propiedades y constantes antes mencionadas (variables inherentes) y así sucesivamente hasta llegar a la convergencia entre los valores supuestos y los calculados que obviamente tendrán cierto intervalo de error.

Antes de explicar el algoritmo de resolución cabe recordar que la resolución propuesta a pesar de que todas las ecuaciones de los platos de la columna se resuelven simultáneamente (por la velocidad de resolución matemática del procesador), en realidad el simulador dará solución al primer plato y con los resultados arrojados por éste se resuelven sucesivamente los demás (ya que los resultados de salida del primer plato serán los datos de entrada para el plato siguiente). Al inicio de la simulación es recomendable analizar los resultados arrojados por el primer plato antes de dar solución a los subsecuentes.

El modelamiento propuesto tiene además de sus variables a calcular, las siguientes variables inherentes a este que deberán eventualmente calcularse como ya se mencionó en el desarrollo del modelo, para completarlo y entonces resolver satisfactoriamente el modelo:

- Área interfacial (a_j).
- Coeficiente estequiométrico total por reacción (v_k).
- Coeficiente global de transferencia de masa en la fase gaseosa ($K_{G,ij}$).
- Constante de equilibrio físico ($K_{i,j}$).
- Coeficiente global de transferencia de calor (U_j).



- Entalpía de reacción química (ΔH_k^R).
- Constantes de equilibrio químico (reacciones propuestas) ($k_{2,4,6,8}$).
- Entalpías de las corrientes del vapor y del líquido (H^L , H^V).

A continuación se definen las ecuaciones descritas en el desarrollo del modelo para la resolución de éste:

$$a = 0.7u^{1/2}S^{5/6} \quad 1.1$$

$$V_0 = \frac{W_G}{\rho_G A_{open}} \quad 1.2$$

$$a_{00} = (0.2753 \pm 0.0097) \left(\frac{\rho_G V_0 h_w}{\mu_L} \right)^{0.658 \pm 0.038} \left(\frac{\mu_G \rho_L}{\mu_L \rho_G} \right)^{0.420 \pm 0.046} \quad 1.3$$

$$\ln k_k = c_1 + \frac{c_2}{T} + c_3 \ln T + c_4 T \quad 1.4$$

$$\ln K_{i,j} = c_1 + \frac{c_2}{T} + c_3 \ln T + c_4 T \quad 1.5$$

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_g} + \frac{K_{i,j}}{k_l} \quad 2.1$$

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_G} + \frac{1}{h_L} \quad 2.2$$

$$k_G = C_G D_{AB,G}^{1/2} a_{00} \sqrt{\frac{V_0}{h_w}} \quad 2.3$$



$$k_L = C_L D_{AB,L}^{1/2} a_{00} \sqrt{\frac{V_0}{h_w}} \quad 2.4$$

$$h_G = \rho_G \hat{C}_{pG} \alpha_G^{1/2} a_{00} \sqrt{\frac{V_0}{h_w}} \quad 2.5$$

$$h_L = \rho_L \hat{C}_{pL} \alpha_L^{1/2} a_{00} \sqrt{\frac{V_0}{h_w}} \quad 2.6$$

$$D_{AB,L} = \frac{7.4 * 10^{-8} T [\phi M_B]^{1/2}}{\mu_B V_A^{0.6}} \quad 3.1$$

$$D_{1,MEZCLA} = \frac{1}{\frac{y_2'}{D_{1-2}} + \frac{y_3'}{D_{1-3}} + \dots + \frac{y_n'}{D_{1-n}}} \quad 3.2$$

$$\alpha_L = \frac{k}{\rho C_p} \quad 3.3$$

$$C_L = \sum_i \frac{x_i L}{V_{plato}} \quad 3.4$$

$$\rho = 998 - 0.00403T^2 + X_m(3.4 - 0.00025T^{1.45}) - X_m^{1.19} \quad 3.5$$

$$\mu = \exp \left[\frac{0.067666X_m - 6.820867}{1 - 0.004395X_m} - \frac{T(0.014066 + 0.000105X_m)}{1 - 0.004395X_m} \right] \quad 3.6$$

$$k = (0.4675 - 0.0062 X_m^{0.8538}) T^{0.08} \quad 3.7$$



$$C_p = 4.176 + 0.00046T - 0.001837X_m + 0.000054X_mT \quad 3.8$$

$$H(T) = H(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T C_p(T) dT \quad 3.9$$

$$D_{AB,G} = \frac{0.001858 T^{3/2} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad 4.1$$

$$C_G = \sum_i \frac{y_i P}{RT} \quad 4.2$$

$$\rho = \frac{MP}{ZRT} \quad 4.3$$

$$\mu = \frac{\sum_{A=1}^n x_A \mu_A}{\sum_{B=1}^n x_B \theta_{AB}} \quad 4.4$$

$$k = \frac{\sum_{A=1}^n x_A k_A}{\sum_{B=1}^n x_B \theta_{AB}} \quad 4.5$$

$$C_p = \sum_i y_i C_{p_i} \quad 4.6$$

A continuación se plantea el algoritmo de resolución paso a paso, considerando que en el desarrollo del modelo ya se explicaron las ecuaciones y las variables que definen todo el modelo así como todas las expresiones anteriormente escritas, calculadas previamente antes de resolverlo por Newton Rhapson.



El algoritmo genérico propuesto es el siguiente:

1. Se introducen los datos o parámetros propios de la columna (tamaño de mampara, diámetro del plato, área libre del plato, número de platos) con ello se calcula el área interfacial con la ecuación 1.1.
2. Se dan las condiciones de la amina rica (temperatura, flujo, fracciones mol de todos los componentes involucrados).
3. Se proporcionan los pesos moleculares de todos los componentes así como las propiedades críticas, de las reacciones se introducen los coeficientes estequiométricos totales de cada reacción (en el desarrollo del modelo) y las entalpías de reacción de cada una considerando que son constantes en toda la columna.
4. Se propone la temperatura en la fase líquida y se calculan:
 - Las constantes de equilibrio de cada reacción con la ecuación 1.4, tomando en consideración que las constantes de dicha correlación son distintas y propias para cada reacción; así como las constantes de equilibrio físico (en este caso se puede optar por calcular las constantes de Henry y utilizar la ecuación 1.5, igualmente considerando que para cada componente existen constantes distintas).
 - Propiedades fisicoquímicas tales como:
 - & Difusividad binaria de masa con la ecuación 3.1 y de un componente en mezcla con la ecuación 3.2.
 - & Difusividad térmica de la mezcla con la ecuación 3.3.
 - & Concentración de un componente en la mezcla líquida con la ecuación 3.4.

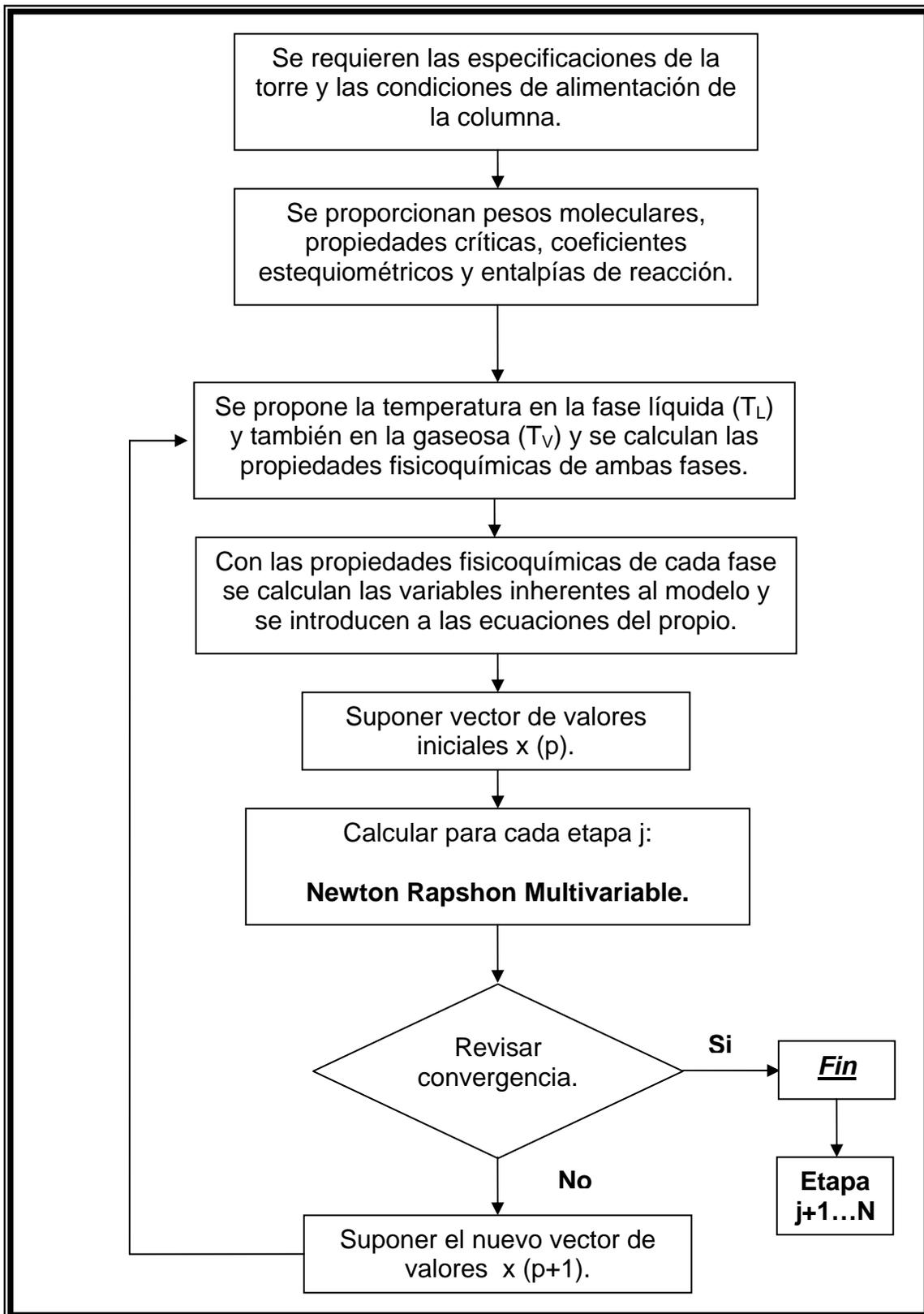


& Densidad, viscosidad, conductividad térmica y capacidad calorífica de la mezcla en la fase líquida, con las ecuaciones 3.5, 3.6, 3.7 y 3.8 respectivamente.

& Entalpía del líquido con la ecuación 3.9.

5. Se propone la temperatura en la fase vapor y similar a la fase líquida se calculan las propiedades fisicoquímicas: difusividad binaria con la ecuación 4.1 y para un componente en la mezcla gaseosa se utiliza la ecuación similar a la 3.2; la concentración de un componente en la mezcla con la ecuación 4.2; la densidad, viscosidad, conductividad térmica y capacidad calorífica de la mezcla gaseosa se calculan con las ecuaciones 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6; y finalmente la entalpía con una ecuación análoga a la 3.9.
6. Se calculan los coeficientes de transferencia de calor y masa globales con las ecuaciones 2.1 y 2.2 respectivamente, iniciando el cálculo con los coeficientes de transferencia individuales de masa y calor en fase gas (ecuaciones 2.3 y 2.5) y análogo en la líquida (ecuaciones 2.4 y 2.6) utilizando los valores calculados de propiedades fisicoquímicas y parámetros de la torre e hidrodinámicos propios del sistema evaluados con las ecuaciones 1.2 y 1.3.
7. Con las variables inherentes al modelo ya calculados (área interfacial, coeficientes de transferencia de calor y masa, etc) se introducen en las respectivas ecuaciones del modelo para entonces resolverlo por medio del Newton Raphson.
8. Resolución por método de iteración **Newton Raphson Multivariable**, hasta que el error entre las “x” iteraciones sea igual al fijado inicialmente.
9. Una vez que se tienen los resultados arrojados por el primer plato, serán los datos de entrada para el plato siguiente siguiendo la misma temática de resolución (paso 2), así sucesivamente hasta resolver por último el rehervidor parcial.

4.6 Diagrama de flujo del algoritmo de resolución propuesto por etapa





4.7 Newton Raphson Multivariable del modelo planteado

En una forma general y sencilla, este método expresado multivariable, es decir, “n” ecuaciones con “n” variables se puede expresar como sigue:

$$\mathbf{X}_{p+1} = \mathbf{X}_p - \mathbf{J}_p^{-1} \mathbf{f}_p$$

- \mathbf{X}_{p+1} : vector de variables en la iteración p+1, que representa el grupo de valores que resulta de la primera iteración p y que eventualmente se irán iterando hasta que la diferencia o error entre $[\mathbf{X}_{p+1} - \mathbf{X}_p]$ sea casi cero.
- \mathbf{X}_p : vector de variables en la iteración p, que representa el grupo de valores iniciales para comenzar la primera iteración p.
- \mathbf{J}_p^{-1} : es la matriz jacobiana inversa que contiene las derivadas parciales del grupo de ecuaciones con respecto a cada variable y evaluadas en la iteración p con los valores del vector \mathbf{X}_p .
- \mathbf{f}_p : es el vector de ecuaciones evaluadas en la iteración p con los valores del vector \mathbf{X}_p .

Notamos que el número de iteraciones estará forzado al error que se fije entre las iteraciones (“p+1” – “p”); conforme sea más pequeño dicho valor, las soluciones serán más exactas, pero el cálculo más complejo debido al número de iteraciones que se requieran para llegar a la diferencia (error).

Con una notación simbólica y matemáticamente más explícita, dicha ecuación del método de Newton Raphson Multivariable puede expresarse de la siguiente forma (12).



$$\begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ \vdots \\ \vdots \\ X_n \end{bmatrix}^{p+1} = \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ \vdots \\ \vdots \\ X_n \end{bmatrix}^p - \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial X_1} & \frac{\partial f_1}{\partial X_2} & \frac{\partial f_1}{\partial X_3} & \frac{\partial f_1}{\partial X_4} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial X_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial X_1} & \frac{\partial f_2}{\partial X_2} & \frac{\partial f_2}{\partial X_3} & \frac{\partial f_2}{\partial X_4} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial X_n} \\ \frac{\partial f_3}{\partial X_1} & \frac{\partial f_3}{\partial X_2} & \frac{\partial f_3}{\partial X_3} & \frac{\partial f_3}{\partial X_4} & \dots & \frac{\partial f_3}{\partial X_n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial X_1} & \frac{\partial f_n}{\partial X_2} & \frac{\partial f_n}{\partial X_3} & \frac{\partial f_n}{\partial X_4} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial X_n} \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} f_1(X_1, X_2, X_3, X_4 \dots X_n) \\ f_2(X_1, X_2, X_3, X_4 \dots X_n) \\ f_3(X_1, X_2, X_3, X_4 \dots X_n) \\ \vdots \\ \vdots \\ f_n(X_1, X_2, X_3, X_4 \dots X_n) \end{bmatrix}$$

En el caso del modelamiento propuesto como ya se mencionó “n” sería igual a 63 en el caso de la etapa de separación y 62 para el caso del rehervidor parcial y análogamente $X_1, X_2, X_3, X_4, \dots, X_n$ correspondería al vector de variables ($W_j, M_j, R_j, N_{jz}, \dots, Q_j^T$ en el caso de la etapa de separación por ejemplo) y $f_1, f_2, f_3, f_4, \dots, f_n$ pertenecería al conjunto de ecuaciones ($N_{i,z}a_j - W_j = 0, N_{i,z}a_j - R_j - M_j = 0, \varepsilon_1 v_1 + \varepsilon_2 v_2 - R_j = 0, \dots$ etc) y en el caso del jacobiano, se van derivando parcialmente cada ecuación con respecto a cada variable del vector.

Debido a que todas las ecuaciones son no lineales, pueden ser resueltas óptimamente por este método iterativo, no obstante la convergencia es complicada pues no sólo debe converger una variable sino 63 variables distintas en cada plato (en el caso de la etapa de separación ó 62 en el rehervidor parcial) simultáneamente lo que hace una operación difícil a la hora de hacer el cálculo.



Conclusiones y recomendaciones

Lo más importante en este trabajo es precisamente que los objetivos además del alcance y visión se completaron satisfactoriamente, pues aún cuando el modelo no ha sido probado numéricamente, explica detallada y matemáticamente en ecuaciones, el comportamiento termodinámico de la columna desorbedora de gases ácidos, donde intervienen procesos de fenómenos de transporte como masa y calor, además de un factor muy importante y complicado de ser tratado como lo es la cinética de reacciones químicas, el modelo plantea claramente cómo se comporta la columna de desorción una vez que la amina ha atrapado químicamente a los gases ácidos y ahora es regenerada para ser utilizada nuevamente.

Una virtud que es muy importante destacar en el presente trabajo es el fenómeno dinámico que se trató de reproducir en las ecuaciones del modelo, que es la transferencia de masa, ya que en dichas ecuaciones se incluye la aportación de la transferencia por las reacciones químicas, ya que la masa total que se transfiere de una fase a otra, una parte reacciona y otra no (aún cuando ya fue transferida); pero esa parte que reacciona y ya ha sido desorbida permite que nuevas moléculas ocupen sus lugares y entonces haya un mecanismo de transferencia dinámica más activa.

Es relevante observar además el vínculo que tienen todas las variables del sistema, pues es notorio ver como conforme cambia la temperatura por ejemplo, la cinética es distinta, por tanto el avance de reacción y así sucesivamente, es decir, si movemos una variable de operación en la columna es seguro que las demás cambien ya sea simultánea o paulatinamente, es por ello que el no equilibrio es muy claro, pero no por ello deja de ser susceptible a ser modelado, obviamente con su error intrínseco.

Este trabajo además de darnos una idea más clara de cómo se comporta la materia y energía dentro de una caja negra, pretende con su futura simulación por



computadora dar una herramienta muy útil en el campo del tratamiento de gas natural, pues una problemática que se tiene es que la composición del gas de extracción y la del gas natural obtenido de la refinación del petróleo es cambiante (ya que el crudo cada vez es más pesado y los yacimientos de extracción de gas varían entre sí), y al obtenerse una composición más rica del gas, pero más compleja en su tratamiento, el proceso (el que sea que se tenga, en este caso la columna de regeneración de amina rica) debe ser tan autosuficiente como para llevar a cabo su función aún con dichos problemas; lográndose precisamente con desarrollo tecnológico bien sustentado, como el manejo y manipulación de variables de operación ya en campo para un exitoso procesamiento.

De lo anterior se rescata trabajo para un futuro que es la programación del modelo que permita dar una respuesta matemática a lo sucedido en la columna, así será posible:

- Saber que variables son susceptible de moverse para lograr una mejor separación, en función de la concentración de los componentes en la corriente de entrada a la torre.
- Qué separación se espera aproximadamente con las condiciones de operación.
- Qué energía necesita el sistema en forma de calor, y optimizar en general el proceso hasta donde sea posible y reproducible en la realidad.

Con el modelamiento teórico propuesto está hecho ya el trabajo básico pero también más importante que encierra el porqué de dicha tesis, ya que un mal o dudoso planteamiento de lo que se pretende reproducir en la realidad puede traer más adelante problemas en la simulación.

En estudios posteriores se pretende darle seguimiento al trabajo que ahora ha quedado planteado, pero con bases mucho más sólidas en el ámbito de la simulación e ingeniería de procesos.



Bibliografía

1. Andrew, S. P. S.; "Alta Tecnología Química"; Volver Tray Design Manual, New Cork, (1961).
2. Austgen D. M., y Rochelle G.T., "Model Vapor-Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas- Alcanolamine Systems". Ind Eng. Chem. Res. ,30, 543 (1991).
3. Azrak A. "The gas phase mass transfer coefficient and interfacial area in an absorption column equipped with glitsch valve trays", International Chemical Engineering Vol 31, pag 273. 1991.
4. Bishnoi Sanjay, Rochelle T Gary. "Physical and chemical solubility of CO₂ in and aqueous methyldiethanolamine". Fluid Phase Equilibria. 168 (2000) 241-258.
5. Bird, R.B., W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, "Transport Phenomena", John Wiley and Sons, New Cork (1960).
6. Danckwerts, P. V., "Gas liquid reactions", McGraw Hill Book Company, New York (1970).
7. Deshmukh, R.D., y A. E. Mather, "A mathematical model for equilibrium solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in aqueous alkanolamine solutions", Chem. Eng. Sci., 36, 355 (1981).
8. Diaz Mendoza Juan Rosendo. "El modelo de etapa en no equilibrio, un avance en la simulación de operaciones de separación". Tesis licenciatura. Facultad de Química. UNAM. 2001.
9. F. Y. Jou, A. E. Mather "Solubility of Carbon Dioxide in an Aqueous Mixture of



Methyldiethanolamine and n-methylpyrrolidone at Elevated Pressures”
Science@direct el sevier. fluid phase equilibria 2005.

10. Haimour N., Bidarin A. y Sandall O., “Kinetics of the Reaction Between Carbon Dioxide and Methyldiethanolamine”, Chem, Eng. Sci., 42, (6), 1393-1398,(1987).

11. Henley, E. J., y J. D. Seader, “Equilibrium–Stage Separation Operations in Chemical Engineering”, John Wiley and Sons, New York (1981).

12. Holland Charles D. Fundamentos y Modelos de Procesos de Separación. Prentice Hall, Colombia (1981).

13. J.L. Bravo, J.A. Rocha and J. R. Fair. ”Mass Transfer in Gauze Packings” Hydrocarbon Processing, January, 1985.

14. Kohl A. L.; Riesenfeld, F. C., “Gas Purification”, 4th ed. Gula Publishing C4., Houston, TX, (1985).

15. Krishnamurthy, R., y R. Taylor, “A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes: Model Description and Method of Solution”, AIChE J, 31, 449 (1985).

16. Kuranov George, Rumpf Bernd et al. “VLE modeling for aqueous systems containing methyldiethanolamine, CO₂ and H₂S.”. Fluid Phase Equilibria. 137 147-162. (1997).

17. Lemoine B et al. “Partial vapor pressure of CO₂ and H₂S over aqueous methyldiethanolamine solutions”. Fluid Phase Equilibria. 172 261-277. (2000).

18. Pacheco, M. A. y Rochelle G. A., “Rate- Based Modeling of Reactive Absorption of CO₂ and H₂S into Aqueous Methyldiethanolamine”, Ind. Eng. Chem. Res. 37,



(1998).

19. Rodríguez Cervantes, José Manuel. “Desarrollo de un modelo termodinámico para la optimización de la planta de endulzamiento de gas natural de PEMEX exploración-producción”. Tesis de maestría. Facultad de Química. UNAM. 2005.

20. Smith J. M. Y Van Ness H. C. “Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química”. Ed Mc. Graw Hill. 6ta ed. México 2003.

21. Treybal, R. E., “Mass Transfer Operations”, McGraw Hill Book Company, Nueva York (1980).

22. Van Krevelen, D. W., y P. J. Hoftijzer, “Kinetics of Simultaneous Absorption and Chemical Reactions”, Chem. Eng. Prog., 44 (7), 529 (1948).

23. Xu, Zhang, Cheng- Fang Zhang y Yi Liu, “Kinetics of Absorption of CO₂ into Aqueous Solution of MDEA Blended with DEA”, Ind. Eng. Chem. Res. 41, (2002).

24. Young Thomas and Warren E. Stewart. “Concise Correlation of Sieve Tray Heat and Mass Transfer”, AIChE. 41 (5) (1995).

25. http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec_8.htm

26. http://www.gas.pemex.com/PEMEX_Gas/Conozca+Pemex+Gas/Infraestructura/Producción/Plantas+de+Proceso/Endulzamiento/

27. <http://elpetroleo.aop.es/Tema9/CAPITULO%2009.pdf>