



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

**“MODELAMIENTO DE UNA TORRE ENDULZADORA
DE GAS NATURAL”**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA**

P R E S E N T A :

ESTELA HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

ASESOR: DR. M. JAVIER CRUZ GÓMEZ



MÉXICO, D.F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

JURADO ASIGNADO

Presidente.	Prof.	M. en I. Pablo Eduardo Valero Tejeda
Vocal.	Prof.	Dr. M. Javier Cruz Gómez
Secretario.	Prof.	Dr. Néstor Noé López Castillo
1er. Suplente.	Prof.	M. en I. Cresenciano Echavarieta Albíter
2o. Suplente.	Prof.	I.Q. Fausto Calderas García

SITIO DONDE SE REALIZÓ EL TEMA:

Laboratorio E-212, Conjunto E, Facultad de Química, UNAM.

Asesor

Dr. Modesto Javier Cruz Gómez.

Sustentante

Estela Hernández Hernández

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis se la dedico a todas las personas que he conocido a lo largo de mi vida, en especial a las personas que me han acompañado en momentos difíciles y en momentos de alegría, así como en mis fracasos y en mis éxitos:

Le agradezco a Dios por darme la vida.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme permitido seguir estudiando para realizar mi sueño de tener esta carrera.

Al Dr. Javier Cruz por su ayuda económica, sus consejos y experiencias de la vida.

A mis padres por darme la oportunidad de seguir estudiando.

A mi mamá por apoyarme, por creer en mí y estar con migo en los momentos difíciles.

A mi hermana claudia por sus consejos y por su ayuda económica y moral que me permitieron terminar la carrera.

A mi hermano Juan J. por darme un ejemplo a seguir.

A mi hermano Omar por su cariño.

A Mónica Rosas Farias por ser una de mis mejores amigas por más de 10 años.

A Jennifer Evelyn Flores Martínez por su apoyo incondicional y por ser una de mis mejores amigas.

A Laura Angélica Sánchez Olmedo por su valiosa amistad y acompañarme durante toda la carrera.

A mis amigos de la FES: Javier, Naschielli, Juan, Omar, David, Dalia, Alejandro, Pablo, Ismael, Manuel, Raúl, Maurilio, Jaime, Luís, Marco, Alex, Edgar, Victorino, Noe, Mauro, Fernando, Chucho, Roberto, Enrique, Alfonso, Obed, Víctor, José Luís, Sandra y Eduardo.

A los profesores: Hilda, Genaro, Everardo, Galas, Cresenciano, Cuahutemoc y Néstor por ser mis maestros y mis amigos.

A mis amigos del laboratorio 212: Mónica, Lupita, Chucho, Fer, Alma, Vero, Lucia, Uriel, Naschielli, Juan, Rodolfo, Daniel, Marco, Claudia, Martín, José, Orlando, Israel, Miriam y Mari Carmen.

A mis otros padres, Naschielli y Juan por ser mis amigos, por permitirme ser parte de esa preciosa familia y por brindarme su amistad y cariño.

A las brujas de Claudia y Mónica, por esos momentos maravillosos que pasamos juntas, por su valiosa amistad y cariño, pero sobre todo les agradezco sus consejos.

A Néstor y Fernando por compartir sus conocimientos para asesorarme y por dedicarme un poco de su tiempo.



1. INTRODUCCIÓN.	1
1.1. Objetivo general.	3
1.2. Objetivos particulares.	3
1.3. Hipótesis.	3
1.4. Alcance.	3
2. MARCO TEÓRICO.	5
2.1. ¿Qué es el gas natural?	5
2.2. Componentes del gas natural.	6
2.3. ¿Que son los gases ácidos?	6
2.4. Procesamiento del gas natural.	7
2.5. Descripción del proceso.	7
2.6. Aminas utilizadas en el endulzamiento de gas natural.	11
2.7. Selección del disolvente.	15
2.8. Modelo teórico para una etapa de equilibrio.	16
2.9. Modelo teórico para una etapa de no-equilibrio.	18
2.10. Grados de libertad.	19
2.11. Equilibrio vapor-líquido.	23
2.12. Transferencia de masa y energía.	23
2.13. Ley de Fick.	24
2.14. Modelos de coeficiente de transferencia de masa.	25
2.14.1 Modelo de película.	26
2.14.1 Modelo de penetración.	28
2.15. Transferencia de masa con reacción química.	30
2.16. Equilibrio químico.	30
2.17. Grados de avance o de reacción.	32
2.18. Torres de platos.	34
2.19. Características de los platos.	37
2.20. Transferencia de calor.	40
2.20.1. Mecanismos de transferencia de calor.	40



2.20.1.1. Conducción.	40
2.20.1.2. Convección.	41
2.20.1.3. Radiación.	43
2.20.1.3.1. Ley de Stephan-Buitzman.	43
2.21. Calor de reacción.	43
2.21.1. Variación del calor de reacción con la temperatura.	45
2.21.2. Variación del calor de reacción con la presión.	45
3.0 ESTABLECIMIENTO DEL MODELO.	47
3.1. Planteamiento del modelo.	47
3.2. Balance de materia y energía.	47
3.3. Composición del gas natural.	52
3.4. Modelo para el balance de materia en una etapa de separación en no equilibrio.	53
3.5. Teoría de las dos resistencias aplicadas a el modelo.	54
3.6. Coeficientes individuales de transferencia de masa.	56
3.7. Coeficientes totales de transferencia de masa.	56
3.8. Área interfacial.	59
3.9. Platos de capucha.	59
3.10. Transferencia interfacial de masa y energía.	60
3.11. Reacciones presentes en la fase líquida.	62
3.12. Transferencia de calor.	64
3.13. Calor de reacción.	66
3.14. Grado de avance o de reacción.	66
3.15. Especificaciones de la torre absorbadora.	68
3.16. Grados de libertad.	69
3.17. Método de Newton Raphson.	76
4. ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.	80
4.1. Cálculo de los coeficientes de transferencia de masa.	80
4.2. Cálculo de los coeficientes de transferencia de calor.	81



UNAM

ÍNDICES



ZARAGOZA

4.3. Cálculo de las constantes de equilibrio.	81
4.4. Cálculo de las constantes de Henry.	84
4.5. Cálculo de propiedades en cada fase.	84
4.5.1. Propiedades de la fase gas.	85
4.5.2. Propiedades de la fase líquida.	87
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	89
BIBLIOGRAFÍA.	91
INDICE.	PAG.
ÍNDICE DE FIGURAS.	iv
ÍNDICE DE TABLAS.	vi
ABREVIATURAS.	vii



FIG. 2.1. PROCESO DE ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL.	8
FIG. 2.2. ETAPA J DE LA TORRE ABSORBEDORA.	16
FIG. 2.3. ETAPA DE NO-EQUILIBRIO.	18
FIG. 2.4. ETAPA DE EQUILIBRIO CON ADICIÓN DE CALOR.	21
FIG. 2.5. ESQUEMA REPRESENTANDO EN FORMA MACROSCÓPICA EL MODELO DE PELÍCULA.	27
FIG. 2.6. TEORÍA DE LA PENETRACIÓN.	29
FIG. 2.7. SECCIÓN ESQUEMÁTICA A TRAVÉS DE UNA TORRE DE PLATOS PERFORADOS.	35
FIG. 2.8. ARREGLO DE PLATOS INDICANDO POR MEDIO DE FLECHAS LA DIRECCIÓN DEL FLUJO.	38
FIG. 2.9. ARREGLOS DE PLATOS PERFORADOS COMUNES, INDICANDO CON FLECHAS LA DIRECCIÓN DEL FLUJO.	38
FIG. 2.10. DISPERSORES DE PLATO DE VÁLVULA.	39
FIG. 2.11. PLATO A CONTRACORRIENTE.	39
FIG. 3.1. MODELO DE LA ETAPA DE SEPARACIÓN DE UNA TORRE ABSORBEDORA.	48
FIG. 3.2. MODELO PARA EL BALANCE DE MATERIA EN UNA ETAPA DE SEPARACIÓN EN NO-EQUILIBRIO.	54
FIG. 3.3. PROPIEDADES DE INTERFASE EN FUNCIÓN DE PROPIEDADES GLOBALES.	55
FIG. 3.4. FUERZAS IMPULSORAS DE CONCENTRACIÓN PARA LA TEORÍA DE LAS DOS RESISTENCIAS.	57
FIG. 3.5. ETAPA DE LA TORRE ABSORBEDORA MOSTRANDO LA TRANSFERENCIA DE MASA Y ENERGÍA.	60
FIG. 3.6. ESQUEMA DE TRANSFERENCIA DE MASA EN CADA ETAPA.	61
FIG. 3.7. TRANSFERENCIA DE CALOR EN LA INTERFASE.	64



UNAM

ÍNDICES



ZARAGOZA

FIG. 3.8. ESQUEMA DE UNA ETAPA DE NO-EQUILIBRIO.	68
FIG. 3.9. TORRE DE ABSORCIÓN CON “N” ETAPAS.	70
FIG. 3.10. INTERPRETACIÓN GEOMÉTRICA DEL MÉTODO DE NEWTON.	75
FIG. 3.11. PENDIENTE DEFINIDA Y UNA ÚNICA LÍNEA TANGENTE EN CADA PUNTO EN (A, B).	76
FIG. 3.12. SISTEMA DE ECUACIONES NO LINEALES.	77

ÍNDICE DE TABLAS

PAG.



ÍNDICES



UNAM

ZARAGOZA

TABLA 2.1. FORMULA ESTRUCTURAL DE LAS AMINAS.	12
TABLA 2.2. PROPIEDADES DE LAS AMINAS.	13
TABLA 2.3. PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS AMINAS.	14
TABLA 3.1. COMPOSICIÓN DEL GAS NATURAL.	53
TABLA 3.2. CARÁCTERÍSTICAS DE LA TORRE ABSORBEDORA.	67
TABLA 3.3. TOTAL DE ECUACIONES PRESENTES EN EL SISTEMA.	72
TABLA 3.4. TOTAL DE VARIABLES PRESENTES EN EL SISTEMA.	73
TABLA 4.1. CÁLCULO DEL COEFICIENTE ESTEQUIOMÉTRICO DE AMBAS REACCIONES.	81
TABLA 4.2. COEFICIENTES PARA CALCULAR LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO.	83
TABLA 4.3. COEFICIENTES PARA CALCULAR LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO.	83
TABLA 4.4. VOLUMEN MOLAR DE ALGUNOS COMPUESTOS.	86

ABREVIATURAS



UNAM

ÍNDICES



V_{j+1}	Flujo del vapor de entrada a la etapa j.
L_{j-1}	Flujo de líquido de entrada a la etapa j.
V_j	Flujo del vapor de salida de la etapa j.
L_j	Flujo de líquido de salida de la etapa j.
R_j	Masa transferida que reacciona.
ε_k	Avance de la reacción.
ν_k	Coefficiente estequiométrico total de la reacción k.
W_j	Masa total transferida.
$N_{j,z}$	Flux másico.
a_j	Área interfacial.
M_j	Masa transferida que no reacciona.
$(x_{i,j-1})$	Fracción mol de i en la fase líquida a la entrada de la etapa j.
$(y_{i,j+1})$	Fracción mol de i en la fase vapor a la entrada de la etapa j.
$(w_{i,j})$	Masa que se transfiere por componente.
$(x_{i,j})$	Fracción mol de i en la fase líquida a la salida de la etapa j.
$(y_{i,j})$	Fracción mol de i en la fase gaseosa a la salida de la etapa j.
$(m_{i,j})$	Masa de i transferida que no reacciona.
$(r_{i,j})$	Masa de i transferida que reacciona.
$(N_{i,jz})$	Flux másico por componente.
$(x_{i,j}^*)$	Fracción mol de "i" en equilibrio con la fracción mol $y_{i,j}$.



UNAM

ÍNDICES



$(y_{i,j}^*)$	Fracción mol de “i” en el equilibrio con la fracción mol $x_{i,j}$.
$(k_{i,j})$	Coefficiente de equilibrio entre fases.
H_{j-1}^L	Entalpía de la fase líquida en la entrada de la etapa j.
H_{j+1}^V	Entalpía de la fase vapor en la entrada de la etapa j.
Q_j	Calor de la etapa j.
Q_{Rj}	Calor de reacción.
Q_j^T	Calor transferido entre fases.
H_j^L	Entalpía de la fase líquida a la salida de la etapa j.
H_j^V	Entalpía de la fase gaseosa a la salida de la etapa j.
K_1	Constante de equilibrio de reacciones globales.
K_2	Constante de equilibrio de reacciones globales.
k'_2	Constante de equilibrio en función de la temperatura.
k'_4	Constante de equilibrio en función de la temperatura.
k'_6	Constante de equilibrio en función de la temperatura.
k'_8	Constante de equilibrio en función de la temperatura.
$K_{G,ij}$	Coefficiente total de transferencia de masa en fase gas.
$K_{l,ij}$	Coefficiente total de transferencia de masa en fase líquida.
$K_{g,ij}$	Coefficiente individual de transferencia de masa en fase gas.
$K_{l,ij}$	Coefficiente individual de transferencia de masa en fase líquida.
h_G	Coefficiente de transferencia de calor en la fase gas.



UNAM

ÍNDICES



h_L	Coeficiente de transferencia de calor en la fase líquida.
A_{00}	Función hidrodinámica adimensional.
a_j	Área interfacial, [cm ²].
A_{open}	Área libre, [m ²].
C	Número de componentes.
cm	Centímetro, unidad de longitud.
C_p	Capacidad calorífica, [J/g °C].
\hat{C}_p	Capacidad calorífica a presión constante, [J/kg/K].
D_{AB}	Difusividad de la masa A (H ₂ S y CO ₂) que se difunde a través de B (Gas natural) [m ² /seg.].
DEA	Dietanolamina.
dm	Densidad molar, [mol/cm ³].
FV	Flujo volumétrico, [cm ³ /s].
G	Gas.
H	Entalpía.
h	Coeficiente de transferencia de calor, [W/m ² /K].
hw	Altura del plato, [m].
J	Joule, unidad de energía.
K	Constante de equilibrio.
k	Conductividad térmica, [W/m °C].
kg	Kilogramo, unidad de masa.
$K_{G,ij}$	Coeficiente total de transferencia de masa basado en una fuerza impulsora de presión parcial, [kmol/m ² s].
k_{ij}	Constante de proporcionalidad.
L	Líquido.



UNAM

ÍNDICES



m	Constante de Henry.
M_A , M_B	Pesos moleculares de A y B [g/mol].
MDEA	Metildietanolamina.
MEA	Monoetanolamina.
mg	Miligramos, unidad de masa.
N	Número de etapas.
n	Número de especies químicas.
NOM	Norma Oficial Mexicana.
°C	Grados celsius, unidad de temperatura.
P	Presión.
Pa	Pascal, unidad de presión.
P_c	Presión crítica.
ppm	Partes por millón, unidad de concentración.
Q	Calor.
s	Segundos, unidad de tiempo.
T	Temperatura, (K).
T_c	Temperatura crítica.
u	Velocidad superficial del gas, [cm. /s].
U	Coefficiente total de transferencia de calor, [J/s(m ²)(K)].
V_A	Volumen molar del soluto en su punto normal de ebullición, [m ³ /kg mol].
Vol.	Volumen.
W	Watts, unidades de potencia.
W_G	Flujo másico, [kg/s].
x_i	Fracción mol de i en la fase líquida.
X_m	Fracción peso en la disolución de la amina.



y_i	Fracción mol de i en la fase gas.
y_{ij}	Composición global en la fase gaseosa del componente i en el plato j .
y_{ij}^*	Composición en equilibrio con la composición global de la fase líquida del componente i en el plato j .
Z	Factor de compresibilidad.
α	Difusividad térmica, [m^2/s].
ΔT	Diferencia de temperaturas, [K].
ε	Avance de la reacción.
η	Número de moles.
μ	Viscosidad, [Pa s].
ν	Coefficiente estequiométrico.
ρ	Densidad, [Kg/m^3].
σ_{AB}	Diámetro de colisión.
Ω_D	Integral de colisión correspondiente a la difusión molecular.
Φ_B	Parámetro de asociación del solvente B.
θ_{AB}	Número adimensional.

SINOPSIS

En el presente trabajo se establece el modelo de una torre absorbedora para el proceso de endulzamiento de gas natural. Planteando en el *capítulo 1* el objetivo general y los objetivos particulares de esta tesis así como la hipótesis y el alcance de la misma.

Posteriormente en el *capítulo 2*, se tiene el marco teórico en donde inicialmente se explica de forma detallada ¿Qué es el gas natural?, sus componentes hasta llegar a la descripción del proceso. Se habla de los tipos de aminas utilizadas, los grados de libertad y las leyes que se tomaron en cuenta para establecer el modelo. En el *capítulo 3*, es el establecimiento del modelo, es aquí en donde se plantea el modelo, se establecen los balances de materia y de energía, además de ser aquí en donde son aplicadas las teorías mencionadas en el capítulo 2. Ya teniendo el modelo, en el *capítulo 4* que es la estimación de propiedades físico-químicas se propone la forma de calcular los coeficientes y constantes así como las propiedades en cada fase. Y finalmente, en el *capítulo 5* están las conclusiones y recomendaciones que se establecieron para este trabajo.

A photograph of an industrial facility, likely a refinery or chemical plant. The scene is dominated by several tall, vertical distillation columns of varying heights. These columns are interconnected by a complex network of pipes, walkways, and structural steel frameworks. The ground is a mix of dirt and gravel. In the background, there are dense green trees under a clear sky. The overall lighting suggests a bright, sunny day.

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN



1. INTRODUCCIÓN.

El gas natural es un recurso no renovable, que se obtiene de cavernas o yacimientos del interior de la corteza terrestre mezclado con el petróleo crudo, agua, H_2S en otros compuestos.

Algunas veces el gas se obtiene de pozos gaseros mezclado con otros gases y agua. El gas natural que contiene agua recibe el nombre de gas húmedo y si no la contiene se le llama gas seco. Por otro lado si el gas natural obtenido esta “contaminado” con H_2S recibe el nombre de gas amargo.

En nuestro país mucho del gas natural obtenido es gas amargo. Cuando se elimina el H_2S el gas natural se llama gas dulce.

Es muy importante eliminar el H_2S ya que produce corrosión a equipos, tuberías y los gases de combustión son muy contaminantes.

Debido a sus características combustibles se le ha dado una amplia gama de aplicaciones tanto domésticas como industriales. Pero para que eso sea posible es necesario pasar por un proceso de purificación, que es denominado endulzamiento, como todos los procesos de la industria química se han desarrollado nuevos procesos con la finalidad de optimizar los yacimientos ya perforados.

Al aumentar la demanda de gas natural obliga a mejorar el proceso, incrementando la producción de gas dulce.

Cuando el gas natural es extraído de los yacimientos presenta impurezas (ácido sulfhídrico, bióxido de carbono y agua) las cuales se deben eliminar ya que pueden provocar daños al medio ambiente, corrosión en equipos o disminuir el valor comercial del gas.

El proceso de endulzamiento de gas natural consiste 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.

Con el modelo propuesto de la torre del proceso de endulzamiento de gas natural al establecer el flujo de alimentación a la torre y analizando detalladamente lo que sucede en el interior de esta a través de sus etapas, se observa que al entrar el gas en la primera etapa de la torre y ponerse en contacto con la amina se desplazan las moléculas hacia la fase líquida cruzando la interfase realizando una transferencia de masa. Es en esta interfase donde se llevan a cabo los equilibrios físico y químico.

Al estar en la fase líquida el H_2S y el CO_2 reaccionan con la dietanolamina formando $RR'N^{\oplus}H_2$ HS^- sulfuro ácido de amina y $RR'N^{\oplus}H_2$ $RR'NCOO^-$ carbamato que es el nombre que se les da a los productos de cada reacción, logrando así reducir estas impurezas en cada etapa.

También se considera que se lleva a cabo una transferencia de calor en la etapa al ponerse en contacto ambas fases en la interfase, además de que en la fase líquida se tiene calor de reacción, que es el calor liberado por las reacciones que se llevan a cabo en dicha fase. Por último, se considera una transferencia de calor del medio ambiente a la torre.

El modelo fue desarrollado a partir de una etapa de no equilibrio y se especifica que lo mismo sucede en cada una de las etapas, en las cuales se consideran los balances de materia y energía junto con las ecuaciones involucradas en el proceso, con la finalidad de poder predecir la cantidad de gas dulce que sale de la torre.

1.1. Objetivo general.

Determinar un modelo de una torre absorbidora para el proceso de endulzamiento de gas natural logrando disminuir el contenido de H_2S a cantidades permisibles.

1.2. Objetivos particulares

- Describir el proceso de endulzamiento del gas natural, así como las etapas de absorción y regeneración que constituye dicho proceso.
- Utilizando las ecuaciones de balance de materia, equilibrio físico, equilibrio químico y las ecuaciones de transporte plantear un modelo matemático para una torre de absorción de platos para disminuir el contenido de H_2S en una corriente de gas natural a cantidades permisibles, utilizando como absorbente una solución de dietanolamina.

1.3. Hipótesis.

Al elaborar un modelo y al establecer las condiciones cinéticas y de transporte junto con las ecuaciones establecidas que describan el modelo, se podrá predecir el comportamiento de la torre de absorción tomando en cuenta las condiciones de entrada a la misma.

1.4. Alcance.

El propósito de esta tesis es determinar un modelo estableciendo ecuaciones de balance de materia, balance de energía, equilibrio físico, equilibrio químico y de transporte entre otras con el fin de establecer un comportamiento del proceso de endulzamiento de gas natural.

En este modelo se consideraron los siguientes puntos:

- ❖ Existe una transferencia de masa y energía que se ve limitada por una película delgada entre el vapor y el líquido adyacente a la interfase.
- ❖ Es en la interfase donde se da el equilibrio físico y térmico.
- ❖ En el seno de la fase líquida y fase vapor, ambas regiones están bien mezcladas.

- ❖ Únicamente el H_2S y el CO_2 se transfieren para posteriormente reaccionar en la fase líquida.

Partiendo de la información obtenida del proceso del gas natural, en donde se describe la torre absorbedora, se establecen ecuaciones, las cuales, expresan la trayectoria y el comportamiento del gas en cada una de las etapas.

Se estableció el análisis de grados de libertad para una etapa en no-equilibrio y posteriormente para toda la torre.

Se establecieron ecuaciones de balance de materia, tomando en cuenta la transferencia de masa basada en la teoría de las dos resistencias, en donde se explica como se lleva a cabo la transferencia de masa. Las ecuaciones de balance de energía consideran el calor de la etapa, el calor de reacción (producido por las reacciones presentes en la fase líquida) y el calor transferido.

Además de establecer la serie de reacciones presentes en la fase líquida para poder calcular el equilibrio químico, se consideran los cálculos de las fracciones molares, las cuales están en función del avance de la reacción.

Todas las ecuaciones fueron propuestas basadas en la trayectoria del gas desde el momento que entra a la torre, especialmente el proceso de absorción del H_2S y CO_2 por la dietanolamina para posteriormente reaccionar, logrando así una reducción de estos compuestos en la fase gaseosa, lo que significa, que el gas se obtiene sin impurezas o al menos reducidas en su mayoría con la finalidad de disminuir su contenido de azufre hasta 4ppm.



CAPÍTULO II
MARCO TEÓRICO



2. MARCO TEÓRICO.

2.1. ¿Qué es el gas natural?

El gas natural es un combustible de origen fósil que se encuentra en el subsuelo, se suele encontrar en yacimientos de petróleo o cerca de ellos, aunque tomando en cuenta su estado gaseoso, puede presentarse también solo.

El gas natural que se extrae es incoloro e inodoro, 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 mayor proporción, acompañado de otros hidrocarburos y gases.

El gas natural es una fuente de energía eficaz, rentable y limpia, cuyo uso contribuye a la lucha contra la contaminación atmosférica.

El gas natural debe de manejarse con precaución debido a que generalmente está comprimido y es inflamable. Puede formar mezclas explosivas con el aire. El peligro primordial relacionado con escapes de este gas es asfixia por desplazamiento de oxígeno.

El gas natural arrastra desde los yacimientos a componentes indeseables, como son: el 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.

Existen diversas denominaciones que se le dan al gas natural y por lo general se asocia a los compuestos que forman parte de su composición. Por ejemplo, cuando en el gas natural hay H_2S a un nivel por encima de 4 ppm se dice que es un gas “amargo” y cuando la composición desciende a menos de 4 ppm se dice que es un gas “dulce”^{[1][2]}.



2.2. Componentes del gas natural.

El gas natural es una mezcla de diversos hidrocarburos gaseosos los cuales encontramos en el subsuelo (principalmente metano, etano, propano, butano entre otros).

La composición del gas varía conforme el yacimiento va siendo explotado, es por eso que se deberá hacer un análisis periódico al gas que es extraído, para adecuar los equipos de explotación a la nueva composición y evaluar problemas operacionales.

Cuando el gas natural es extraído de los yacimientos presenta impurezas las cuales hay que eliminar ya que pueden provocar daños al medio ambiente, corrosión en equipos o disminuir el valor comercial del gas.

2.3. ¿Que son los gases ácidos?

Como se mencionó anteriormente, el gas natural contiene componentes indeseables considerados impurezas como: el H_2S y el CO_2 también llamados gases ácidos del gas natural. En muchos campos de donde es extraído el gas natural la presencia de estos compuestos es elevada, los cuales, le dan la denominación de “amargo” al gas natural. 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 el producto es vendido en forma líquida para sus diversos usos industriales.

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 (sublimación inversa). 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.



2.4. Procesamiento del gas natural.

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.

2.5. Descripción del proceso.

Este proceso de endulzamiento de gas amargo consta de dos etapas principales:

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.

A esta sección se le alimentan dos corrientes, una de gas amargo proveniente de los módulos de compresión y otra de solución acuosa de dietanolamina (DEA) como se observa en la figura 2.1.

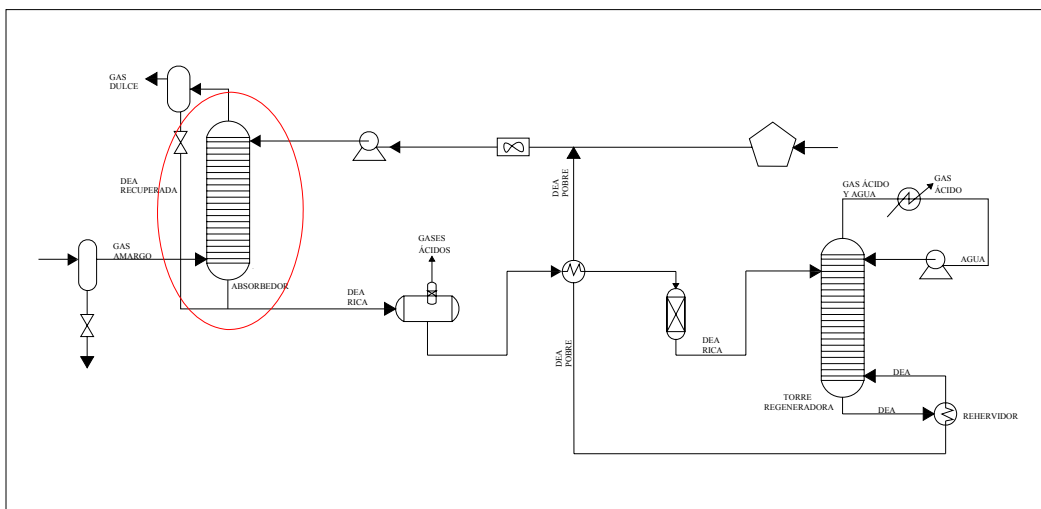


FIG. 2.1. PROCESO DE ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL

El gas amargo es alimentado por el fondo de la torre absorbidora a una presión de 1,200 a 1,400 KPa. y 39°C aproximadamente, para ponerse en contacto a contracorriente con la solución de dietanolamina regenerada (DEA POBRE), misma que es alimentada en el primer plato de la torre. Antes de entrar a la torre absorbidora, la DEA POBRE pasa por un enfriador tipo soloaire donde se abate la temperatura hasta unos 60°C aproximadamente.

La torre absorbidora de gas amargo, cuenta con 22 platos aproximadamente en los cuales la solución de DEA POBRE se pone en contacto íntimo con el gas, absorbiéndole casi la totalidad de los gases ácidos presentes en la corriente de gas amargo alimentada a la planta endulzadora [2].



El gas dulce abandona la torre por el domo y es llevado a un separador de 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 en 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 absorbadora (DEA RICA), que se envía a la sección de regeneración de la dietanolamina.

REGENERACIÓN DE DIETANOLAMINA

Esta sección 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 y el separador de gas combustible, 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 la DEA pobre que proviene del rehervidor de la torre regeneradora.

Una vez precalentada, la amina 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 de DEA por arrastre.

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 ^[2].

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 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 elevar la temperatura produciendo los vapores necesarios para el agotamiento de los ácidos.

La solución sale por la parte superior del rehervidor retornando a la torre regeneradora, la cual, se pone a contracorriente con la amina rica (proveniente de la torre absorbadora) que desciende por la torre regeneradora y a la cual se le logra despojar 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 succionador 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 alrededor de 80 a 85 kgf/cm², 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 [2].

2.6. Aminas utilizadas en el endulzamiento de gas natural.

Las aminas se clasifican de acuerdo al número de hidrógenos presentes, estas pueden ser primarias, secundarias o terciarias. La función del grupo amino es proveer la alcalinidad necesaria en la solución acuosa para la absorción de gases, al número de átomos de hidrógeno sustituidos en el grupo amino afecta al comportamiento de la alcanolamina. Las aminas primarias son las más reactivas debido a que son bases fuertes, por lo tanto, las aminas terciarias son menos reactivas ya que son bases débiles.

Las aminas poseen adicionalmente un grupo hidroxilo el cual sirve para reducir la presión de vapor. En la tabla 2.1 se muestran algunas de las aminas utilizadas para absorción de H₂S.

TABLA 2.1. FORMULA ESTRUCTURAL DE LAS AMINAS.

Amina	Formula estructural	Peso molecular
Monoetanolamina	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	61.08
Dietanolamina	$\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \diagup \\ \text{HN} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	105.14
Trietanolamina	$\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	149.19
Dimetiletanolamina	$\begin{array}{l} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	89.01
Metildietanolamina	$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	119.16

Las aminas más utilizadas son la monoetanolamina (MEA), la dietanolamina (DEA) y la metildietanolamina (MDEA).

Las soluciones acuosas de MEA han sido ampliamente utilizadas debido a su alta reactividad, bajo costo como disolvente y baja absorción de hidrocarburos.

Para las corrientes gaseosas que contienen H_2S así como CO_2 , las soluciones acuosas de MDEA han encontrado gran aceptación en la industria por remover de manera selectiva el H_2S .

Además de los datos de solubilidad, las densidades y viscosidades de las soluciones acuosas de alcanolaminas son esenciales en el diseño de sistemas de absorción/desorción para remover los gases ácidos de las corrientes de proceso ^[3].



Las propiedades y características químicas de las aminas se pueden observar en la tabla 2.2.

TABLA 2.2. PROPIEDADES DE LAS AMINAS.

PROPIEDAD	MEA	DEA	TEA	MDEA
Apariencia	Líquido coloreado olor amoniacal, higroscópico.	Líquido coloreado, viscoso.	Líquido viscoso de color amarillo pálido.	Líquido amarillo, viscoso, con olor ligeramente amoniacal.
Peso molecular	61.08	105.14	149.19	119.16
Punto de ebullición	170°C	269°C con descomposición	360 °C	247.3°C
Punto de fusión	10.5 °C	28 °C	21.2 °C	-21°C
Flash Point	93.3 °C	152 °C	179 °C	137.7°C
Densidad (g/cm ³)	1.018 a 20/4	1.0919 a 30/20	1.1258 a 20/20	1.041 a 20/4
Presión de vapor (mmHg)	6 a 60 °C	5 a 138°C	10 a 205 °C	<0.01
Peligro	La explosión puede causar daño a la salud, por vía oral, intraperitoneal y subcutánea.	La exposición puede causar daño a la salud, por vía oral.	Al calentarse se descompone emitiendo vapores tóxicos de NOx	La explosión puede causar daño a la salud, por vía oral.
Peligro de fuego	Al exponer al calor o flama	Al exponer al calor o flama	Al exponer al calor o flama	Al exponer al calor o flama
Combatir fuego con:	Espuma de alcohol y químicos	Espuma de alcohol, agua y CO ₂ .	Espuma de alcohol o CO ₂ .	Usar agua en spray o niebla, espuma tipo alcohol, dióxido de carbono o polvo seco.
Reacciona con:	Ácido acético, ácido acrílico, HCl, HF, HNO ₃ y H ₂ SO ₄	Puede reaccionar violentamente con materiales oxidándolos.	Puede reaccionar violentamente con materiales oxidándolos.	Ácidos fuertes (ac. Sulfúrico, clorhídrico, acético), agentes oxidantes fuertes.

Las ventajas del uso de soluciones de MDEA incluyen su bajo calor de reacción con los gases ácidos, bajos requerimientos energéticos para su regeneración y que no es degradable fácilmente.

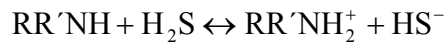
Recientemente el uso de alcanolaminas mezcladas (una solución de dos o más alcanolaminas en diferentes composiciones) en procesos de tratamiento de gases ha servido para el mejoramiento en la absorción y un gran ahorro de requerimientos de energía.

Las propiedades físicas de las aminas se pueden observar en la tabla 2.3

TABLA 2.3. PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS AMINAS.

PROPIEDAD	MONOETANOL AMINA	DIETANOL AMINA	TRIE TANOL AMINA
CAS	141-43-5	111-42-2	102-71-6
Viscosidad (cp) a 25°C	18.9	351.9 (a 30°C)	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
Solubilidades agua (cálculo teórico, mg/l a 20°C)	2.465*10 ⁵	3.180*10 ⁵	6.273*10 ⁵
Agua8X g/100g 20°C	Completamente Miscible	Completamente miscible	Completamente miscible

La MEA y DEA reaccionan rápidamente con el H₂S y el CO₂.



Estas alcanolaminas, al igual que otras alcanolaminas primarias y secundarias reaccionan directamente con el CO₂ para formar el carbamato de la alcanolamina correspondiente. Estos disolventes son utilizados en aplicaciones donde se necesita eliminar la mayor parte de H₂S y CO₂.

Dependiendo de la composición del gas natural es el tipo de amina que se usará en el proceso de endulzamiento como disolvente del H₂S y CO₂, para este trabajo se tomó como disolvente la dietanolamina pero el modelo contempló que puede variar a otro tipo de aminas como metildietanolamina que es la que comúnmente se usa en este tipo de procesos.



2.7. Selección del disolvente.

Para considerar un buen disolvente se deben de especificar ciertas características tanto del soluto como del sistema en el que se va a llevar a cabo, en cada caso debe tomarse en cuenta:

- Solubilidad del gas.

De preferencia el gas debe ser muy soluble para que permita incrementar la velocidad de absorción, los disolventes parecidos al soluto dan buena solubilidad.

- Volatilidad.

Es deseable un disolvente con una presión de vapor baja, porque el gas que sale de la unidad de absorción suele estar saturado de disolvente y puede perderse una cantidad considerable.

- Corrosividad

El disolvente seleccionado debe de generar el mínimo problema de corrosión en el equipo empleado.

- Costos

Como en todo, debe de ser un buen disolvente considerando las características ya mencionadas, cuidando también siempre el lado económico.

- Viscosidad.

Es preferible una viscosidad baja ya que esto permite tener una absorción más rápida ocasionando así que se tenga una mejor transferencia de masa y calor.

- Bajo punto de congelación.

Se prefiere un disolvente con bajo punto de congelación, porque cualquier solidificación del disolvente dentro de la columna hace que ésta sea inoperable.^[4]

2.8. Modelo teórico para una etapa de equilibrio.

Considere una torre absorbedora, donde se ponen en contacto dos fases líquido-vapor en un número de etapas en contracorriente donde en cada etapa se alcanza el equilibrio entre las fases y además no tiene lugar ninguna reacción química.

En el siguiente esquema se muestra una etapa de equilibrio a la que llamaremos etapa j , en donde, se considera que las corrientes de alimentación a la etapa provienen de etapas anteriores y de la misma forma lo que suceda en esta etapa, se repetirá en las etapas posteriores de la torre absorbedora.

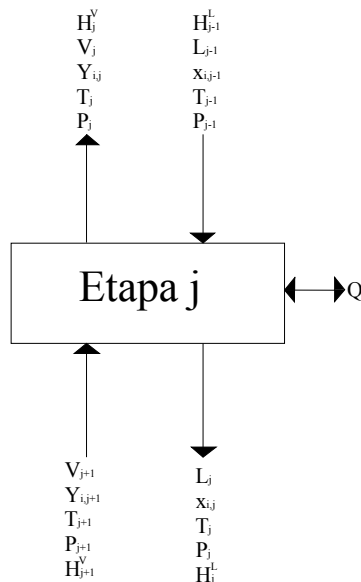


FIG. 2.2. ETAPA J DE LA TORRE ABSORBEDORA.

En la etapa j , se tienen dos corrientes de alimentación, la fase líquida que proviene de la etapa superior $j-1$, donde se consideran las variables de entrada, que son, flujo molar, fracción mol, temperatura, presión y entalpía, que han de ser menor o igual, a los de la etapa j .

Por otra parte, la alimentación de la fase vapor proviene de la etapa inferior $j+1$ y al entrar a la etapa j , considera que la corriente del vapor contiene las mismas variables que el líquido a la entrada y salida de la etapa.



En una etapa de equilibrio, únicamente están en contacto la fase líquida y la fase vapor que se encuentran a contracorriente y en cada una de estas etapas se alcanza el equilibrio, además, en esta etapa no se lleva a cabo ninguna reacción química, a diferencia de la etapa de no-equilibrio, por lo tanto, una etapa de equilibrio no se considera para este modelo ya que en el proceso de endulzamiento del gas natural aparte de haber una transferencia de masa hacia la fase líquida, se llevan a cabo reacciones en esta fase.

Asociadas a cada etapa teórica general existen las siguientes ecuaciones expresadas en función del conjunto de variables que se muestran en la Fig. 2.2.

1. Balance de materia por componente (donde C es el número de componentes que nos indica el número de ecuaciones para cada etapa).

$$x_{i,j-1}L_{j-1} + y_{i,j+1}V_{j+1} - x_{i,j}L_j - y_{i,j}V_j = 0$$

2. Relaciones de equilibrio entre fases para cada componente (donde C es el número de componentes que nos indica el número de ecuaciones para cada etapa). Donde K , representa la relación de equilibrio entre fases.

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

3. Suma de las fracciones molares (una para cada corriente).

$$\sum y_{i,j} - 1.0 = 0$$

$$\sum x_{i,j} - 1.0 = 0$$

4. Balance de energía (uno para cada etapa).

$$L_{j-1}H_{j-1}^L + V_{j+1}H_{j+1}^V + Q_j = L_jH_j^L + V_jH_j^V$$

Donde:

$x_{i,j-1}$ y $y_{i,j+1}$, son las fracciones molares de la fase líquida y fase vapor respectivamente que entran a la etapa j .

$x_{i,j}$ y $y_{i,j}$, son las fracciones molares de la fase líquida y fase vapor respectivamente que salen de la etapa j .

L_{j-1} y V_{j+1} , flujo de líquido y vapor de entrada a la etapa j .

- L_j y V_j , flujo de líquido y vapor de salida a la etapa j .
- $y_{i,j}^l$ y $x_{i,j}^l$, fracción mol de la fase vapor y fase líquida que esta en equilibrio.
- H_{j-1}^L y H_{j+1}^V , entalpía de la fase líquida y fase vapor en la entrada de la etapa j .
- H_j^L y H_j^V , entalpía de la fase líquida y fase vapor a la salida de la etapa j
- Q_j , calor de la etapa j .

2.9. Modelo teórico para una etapa de no-equilibrio.

El modelo en etapa de no-equilibrio es más riguroso, la principal diferencia entre los dos modelos es que el modelo de la etapa de no-equilibrio esta basado en los fenómenos fundamentales y considera que únicamente existe equilibrio termodinámico en la interfase de la etapa que se esta estudiando.

La figura 2.3 representa una etapa de no-equilibrio, mostrando la transferencia de masa hacia la fase líquida, cruzando la interfase.

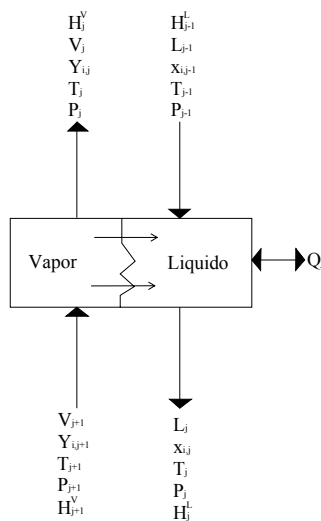


FIG. 2.3. ETAPA DE NO-EQUILIBRIO.

Es la etapa de no-equilibrio la que se considera para este modelo, ya que al establecer el modelo se consideró que hay transferencia de masa y energía hacia la fase líquida, cruzando la interfase, en donde llegando a la fase líquida se llevan a cabo reacciones químicas. Además únicamente existe equilibrio termodinámico en la interfase.



2.10. Grados de libertad.

En la separación por etapas múltiples, en sistemas donde intervienen varias fases y componentes, es preciso resolver de forma simultánea o interactiva, cientos de ecuaciones.

Esto implica que es preciso especificar un número suficiente de variables de diseño, de forma que el número de incógnitas sea exactamente igual al número de ecuaciones independientes para que el proceso esté especificado.

Para encontrar el número de variables independientes se analizan los grados de libertad, donde se cuentan las variables del proceso y se resta el número de ecuaciones independientes.

Los grados de libertad o el número de variables de diseño independientes N_D , se evalúa o se cuenta a partir del número de variables totales que se consideran en el proceso N_V menos el número de ecuaciones independientes N_E como se muestra en la ecuación 2.1.

$$N_D = N_V - N_E \dots\dots\dots(2.1)$$

En el caso de la torre de absorción completa, se calculan los grados de libertad, tomando en cuenta el número de etapas presentes.

El número de variables de diseño se obtiene sumando las variables relacionadas con las etapas individuales de equilibrio. Sin embargo, hay que tener la precaución de restar las variables totales $(C + 3)$ para cada una de las corrientes redundantes ó N_R de interconexión que intervienen cuando la salida de un elemento del proceso es la entrada de otro, que en este caso la salida de una etapa es la entrada a otra. Como se muestra en la siguiente ecuación 2.2

$$(N_V)_{UNIDAD} = \sum_{\substack{\text{TODOS} \\ \text{ELEMENTOS} \\ e}} (N_V)_e - N_R(C + 3) + N_A \dots\dots(2.2)$$



$$(N_E)_{UNIDAD} = \sum_{\substack{\text{TODOS} \\ \text{ELEMENTOS} \\ e}} (N_E)_e - N_R \dots\dots\dots (2.3)$$

Donde:

$(N_V)_{UNIDAD}$, es el número de variables individuales de la torre absorbedora.

$(N_E)_{UNIDAD}$, es el número de ecuaciones individuales de la torre absorbedora.

$(N_V)_e$, es el número de variables individuales de una etapa de la torre absorbedora.

N_R , son las corrientes redundantes de interconexión de la torre absorbedora.

$(C+3)$, son las variables que se manejan en cada una de las etapas (presión, temperatura, flujo y fracción mol).

N_A , Son las variables adicionales.

Combinando las ecuaciones 2.1, 2.2 y 2.3 se obtiene:

$$(N_D)_{UNIDAD} = \sum_{\substack{\text{TODOS} \\ \text{ELEMENTOS} \\ e}} (N_D)_e - N_R (C + 2) + N_A \dots\dots\dots (2.4)$$

Por otra parte, si dentro de una unidad hay un número no especificado de repeticiones de un elemento, es preciso añadir una variable por cada grupo de repeticiones dando lugar a un total de N_A variables adicionales. Asimismo, después de sumar las relaciones independientes de los elementos individuales, hay que restar N_R restricciones redundantes de fracción molar.

El número de grados de libertad se obtiene, como antes, a partir de (2.1). O bien:

$$(N_D)_{UNIDAD} = (N_V)_{UNIDAD} - (N_E)_{UNIDAD} \dots\dots\dots (2.5)$$

Para una etapa adiabática de equilibrio, con dos corrientes de entrada y dos corrientes de salida, las únicas variables son las asociadas a cada una las corrientes. Como se indica en la figura 2.4, Por cada corriente se considera la presión, temperatura, composición y flujo.

Las corrientes que salen del vapor y del líquido están en equilibrio, por lo tanto, se consideran las restricciones de equilibrio.

Así como las restricciones para los balances de materia por componente, para el balance de materia total, para el balance de entalpía y para las fracciones molares, a lo que llamamos N_E , el número de ecuaciones que relacionan estas variables ^[5].

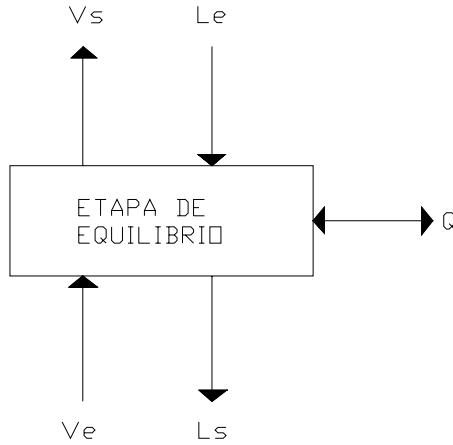


FIG.2.4. ETAPA DE EQUILIBRIO CON ADICIÓN DE CALOR.

Puede transmitirse calor hacia o desde la etapa con una velocidad Q (donde un valor positivo representa adición de calor a la etapa). El número total de variables (incluyendo Q) esta dado de la siguiente forma:

NÚMERO DE VARIABLES

$$N_v = 4(C + 3) + 1 = 4C + 13$$

NÚMERO DE ECUACIONES		
Ecuaciones		Número de ecuaciones
<i>Igualdades de presión.</i>		2
	$P_{V_{SALIDA}} = P_{L_{SALIDA}}$	
<i>Igualdades de temperatura.</i>		2
	$T_{V_{SALIDA}} = T_{L_{SALIDA}}$	
<i>Relaciones de equilibrio entre fases.</i>		C
	$(y_i)_{SALIDA} = k_i(x_i)_{SALIDA}$	
<i>Balance de materia de los componentes.</i>		C-1
	$L_{ENTRADA} X_{iENTRADA} + V_{ENTRADA} Y_{iENTRADA} = L_{SALIDA} X_{iSALIDA} + V_{SALIDA} Y_{iSALIDA}$	
<i>Balance de materia total.</i>		1
	$L_{ENTRADA} + V_{ENTRADA} = L_{SALIDA} + V_{SALIDA}$	
<i>Balance de entalpía.</i>		1
	$H_L L_{ENTRADA} + H_V V_{ENTRADA} + Q = H_L L_{SALIDA} + H_V V_{SALIDA}$	
<i>Restricciones de las fracciones molares.</i>		6
	$\Sigma(x_i) = 1.0$	
<i>Igualdades de fracciones molares.</i>		C-1
	$(x_i)_{L_{SALIDA}} = (y_i)_{V_{SALIDA}}$	
		$N_E = 3C + 10$

Donde:

$P_{V_{SALIDA}}$ y $P_{L_{SALIDA}}$, es la presión a la salida de la corriente vapor y líquido respectivamente.

$T_{V_{SALIDA}}$ y $T_{L_{SALIDA}}$, es la temperatura a la salida de la corriente vapor y líquido respectivamente.

$L_{ENTRADA}$, Flujo de líquido que entra a la etapa.

$X_{ENTRADA}$, Fracción mol en la fase líquida que entra a la etapa.

$V_{ENTRADA}$, Flujo de vapor que entra a la etapa.

$Y_{ENTRADA}$, Fracción mol en la fase vapor que entra a la etapa.

L_{SALIDA} , Flujo de líquido que sale de la etapa.

X_{SALIDA} , Fracción mol en la fase líquida que sale de la etapa.

V_{SALIDA} , Flujo de vapor que sale de la etapa.

Y_{SALIDA} , Fracción mol en la fase vapor que sale de la etapa.

Las variables de diseño que se tienen en la etapa j son:

$$N_D = (4C + 13) - (3C + 10) = C + 3$$



2.11. Equilibrio vapor-líquido.

Cuando inicialmente se ponen en contacto una corriente gaseosa que contiene H_2S y CO_2 por parte de la fase vapor y la dietanolamina por parte de la fase líquida, el H_2S y el CO_2 son absorbidos por la dietanolamina cambiando de fase.

Por otra parte, la dietanolamina pasa a la fase gaseosa en donde finalmente alcanzará un equilibrio entre ambas fases. Una parte de las moléculas que entra a la fase líquida regresa a la fase gaseosa, su rapidez depende de la concentración de H_2S y CO_2 en la fase líquida y la presión de vapor ejercida por el H_2S y CO_2 de la solución acuosa.

En forma semejante, una porción de dietanolamina que se vaporiza, pasando a la fase gaseosa se condensa de nuevo regresando a la solución.

El equilibrio dinámico está indicado por una concentración constante de H_2S y CO_2 en la fase líquida y una concentración constante o presión parcial constante de H_2S y CO_2 en la fase gaseosa.

Esta condición de equilibrio se alterará agregando más H_2S y CO_2 al recipiente. Después de cierto tiempo alcanza nuevamente el equilibrio ^[6].

2.12. Transferencia de masa y energía.

Cuando en un sistema se tienen más de dos componentes cuyas concentraciones varían de un punto a otro, presentan una tendencia natural a transferir masa, la transferencia se lleva a cabo de una región de alta concentración a una de baja concentración.

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

La materia puede transferirse por medio del movimiento molecular y convectivo, estos dos modos diferentes de transferencia de masa actúan a menudo simultáneamente.

La transferencia de masa se detiene cuando la concentración es uniforme.



Generalmente, los modelos basados en la transferencia de masa para los cálculos en columnas consideran balances de materia y de energía en fases individuales del plato, asumiendo el equilibrio en interfase, donde se lleva a cabo la transferencia.

Los modelos de no equilibrio requieren el cálculo de flux de masa, pudiéndose estimar por medio de la ley de fick y los coeficientes de transferencia de masa los cuales se basan en experimentos realizados mientras que las ecuaciones de Maxwell-Stefan consideran las contribuciones mecánicas y cinéticas.

2.13. Ley de Fick.

La relación básica correspondiente a la difusión molecular define al flujo molar relativo a la velocidad molar media, \mathbf{J}_i . Fick fue quien primero postuló la relación empírica para este flujo molar.

El flujo se puede definir refiriéndose a las coordenadas que permanecen fijas en el espacio, a las coordenadas que se están moviendo con la velocidad promedio de la masa o con la velocidad molar promedio.

Si la dirección en que se lleva a cabo únicamente es la dirección de z, la ecuación de fick de rapidez es:

$$J_{i,z} = -D_{ij} \frac{dx_i}{dz} \dots\dots\dots(2.6)$$

Donde:

$J_{i,z}$, es el flujo molar en la dirección z relativa a la velocidad molar promedio.

dx_i/dz , es el gradiente de concentración del componente A en dirección z.

D_{ij} , difusividad de la masa o coeficiente de difusión.

**2.14. Modelos de coeficiente de transferencia de masa.**

Cada molécula de un sistema tiene cierta cantidad de masa, energía térmica y cantidad de movimiento asociados con ella. El transporte de masa tiene lugar cuando se encuentran presentes en la misma fase diferentes clases de moléculas y se desplazan hasta cambiar de fase. Si la concentración de un tipo de molécula es mayor en una región del gas que en otra, la masa será transferida de la región de más alta concentración a la zona de concentración inferior.

La forma de representar la rapidez de transferencia de masa se convierte entonces en:

$$N_i = K_C \Delta C_i \dots\dots\dots(2.7)$$

En donde :

N_i , representa la rapidez de transferencia de masa.

K_C , es el coeficiente de transferencia de masa.

ΔC_i , representa la diferencia de concentración.

Debido a que la concentración puede ser definida de diversas maneras, existen varias dimensiones en los coeficientes para cada situación dependiendo de la manera de expresar la fuerza impulsora, de tal forma que la rapidez de transferencia de masa puede ser expresada por medio de las expresiones:

$$N_i = K_G (p_{i1} - p_{i2}) = K_y (y_{i1} - y_{i2}) = K_c (C_{i1} - C_{i2}) \dots\dots\dots (2.8)$$

$$N_i = K_x (x_{i1} - x_{i2}) = K_L (C_{i1} - C_{i2}) \dots\dots\dots (2.9)$$

Donde:

N_i , representa la rapidez de transferencia de masa.

K_G ; K_y ; K_c , es el coeficiente de transferencia de masa en la fase vapor.

K_x ; K_L , es el coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida.

$(p_{i1}-p_{i2})$; $(y_{i1}-y_{i2})$; $(c_{i1}-c_{i2})$, representa la diferencia de concentración en la fase vapor.

$(x_{i1}-x_{i2})$, $(c_{i1}-c_{i2})$, representa la diferencia de concentración en la fase líquida.

Hay diversas maneras de expresar los coeficientes de transferencia de materia así como la fuerza impulsora para el gradiente de concentración.



Los coeficientes de transferencia de masa en las ecuaciones son denominados coeficientes de transferencia de masa tipo “k”, los cuales pueden ser utilizados bajo ciertas restricciones que son:

- Bajas velocidades de transferencia de masa.
- Transferencia de una sustancia A en una sustancia B no transferible o contra transferencia de masa equimolar.

Existen cuatro métodos de evaluación de los coeficientes de transferencia convectiva de masa.

1. Análisis dimensional con experimentación.
2. Análisis exactos de capa límite.
3. Análisis aproximados de capa límite.
4. Analogía entre la transferencia de momento, energía y masa.

Durante muchos años se han estado usando los coeficientes de transferencia convectiva de masa en el diseño de equipo de transferencia de masa.

Sin embargo, en muchos casos han sido coeficientes empíricos determinados a partir de investigaciones experimentales. Una explicación teórica de los coeficientes requeriría de una mejor comprensión de los mecanismos de la turbulencia, ya que están directamente relacionados con las características dinámicas del flujo.

Los modelos de transferencia de masa se basan primordialmente en suponer el proceso de transferencia de masa. Principalmente en ir describiendo el proceso, planteando las ecuaciones, términos y condiciones de frontera.

2.14.1 Modelo de película.

El concepto de película se basa en un modelo en el cual se supone la resistencia a la difusión de la superficie líquida a la corriente gaseosa.

Donde el líquido está en contacto con la superficie que se considera estancada, considerando la resistencia a la transferencia de masa y calor, por medio de una película

estancada o laminar de grosor constante δ , en este modelo δ es una longitud ficticia que representa el grosor de la capa del fluido que ofrece la resistencia a la difusión molecular [6].

El proceso de transferencia de masa por medio del modelo de película:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla * N_i = 0 \dots\dots\dots (2.10)$$

En caso de estado estacionario la ecuación anterior se transforma en:

$$\frac{\partial}{\partial r} N_i = 0 \dots\dots\dots (2.11)$$

Donde:

N_i , representa la rapidez de transferencia de masa.

C_i , es la concentración del componente i .

t es el tiempo.

Las condiciones de frontera son:

$$r = r_0 \quad x_i = x_0$$

$$r = r_\delta \quad x_i = x_{i\delta}$$

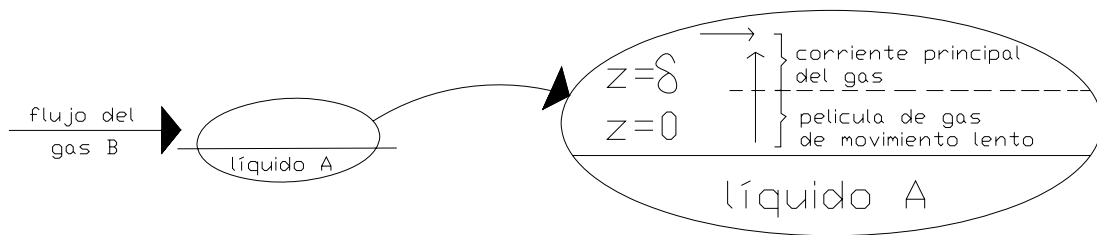


FIG. 2.5. ESQUEMA REPRESENTANDO EN FORMA MACROSCOPICA EL MODELO DE PELICULA



El espesor de la película δ , debe extenderse más allá de la subcapa laminar para incluir la resistencia equivalente que se encuentra cuando la concentración cambia dentro de la capa de amortiguamiento y el núcleo turbulento.

En cuanto a la difusión a través de una capa que no se está difundiendo, o fluido estancado, esta teoría predice que el coeficiente de transferencia de masa es:

$$k_c = \frac{D_{AB}}{\delta} \frac{P}{P_{B,lm}} \dots\dots\dots(2.12)$$

En cambio cuando se trata de un coeficiente de transferencia de masa, correspondiente a la contra difusión equimolar se expresa como:

$$k_c^o = \frac{D_{AB}}{\delta} \dots\dots\dots(2.13)$$

En ambos casos, el coeficiente de transferencia de masa se relaciona directamente con la difusividad de la masa molecular. Obviamente, el espesor de la película ficticia δ , nunca puede medirse puesto que no existe. Por esto y porque aparentemente no es adecuada para explicar físicamente la transferencia convectiva de masa, se han postulado otros modelos para describir este fenómeno [6].

2.14.2 Modelo de penetración.

Esta teoría fue propuesta por primera vez por Higbie, quien hizo hincapié en que en muchos casos es pequeño el tiempo de exposición de un fluido a la transferencia de masa, y que por ende, no llega a desarrollarse el gradiente de concentración de la teoría de la película, característico del estado estacionario. Esta teoría fue concebida para describir el contacto entre dos fluidos como se muestra en la figura 2.6 donde se observa que una burbuja de gas asciende a través de un líquido que absorbe al gas, una partícula de líquido que se encuentra inicialmente en la parte superior de la burbuja, está en contacto con el gas durante el tiempo θ que la burbuja requiere para ascender una distancia igual a su diámetro, mientras que la partícula líquida resbala a lo largo de la superficie de la burbuja. En estas condiciones, la partícula líquida está sujeta a difusión en estado no estacionario o penetración del soluto en dirección z . El proceso es de estado no permanente y la integración es para la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial C_A}{\partial \theta} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \dots\dots\dots(2.14)$$

Cuando hay tiempos cortos de exposición y una difusión en el líquido, las moléculas del soluto en solución nunca puede alcanzar la profundidad z_b correspondiente al espesor del remolino, por ello, desde el punto de vista del soluto, z_b es básicamente infinito.

Entonces las condiciones a la frontera para resolver la ecuación son:

- C_{A0} en $\theta = 0$ para toda z
- C_{Ai} en $z = 0$ para toda $\theta > 0$
- C_{A0} en $z = \infty$ para toda θ

Resolviendo la ecuación con las condiciones a la frontera impuestas y procediendo como se indicó anteriormente con respecto a la película descendiente, se obtiene una velocidad instantánea de transferencia de masa en el tiempo de exposición

$$N_A = \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi\theta}} (C_{A1} - C_{A2}) \dots\dots\dots(2.15)$$

Para la aplicación de esta idea en un proceso continuo, se imagina que la operación descrita se repite muchas veces con la mezcla íntima del líquido entre exposiciones sucesivas. La ecuación anterior se aplica también a un líquido que se mueve paralelo a una superficie en flujo laminar, siempre que la penetración sea tan corta que el soluto experimente una velocidad del líquido prácticamente constante. Cuando se aplica a ciertos procesos simples, la ecuación da flujos medios de N_A , de la misma forma que la ecuación anterior con otros valores del radical, según las circunstancias.

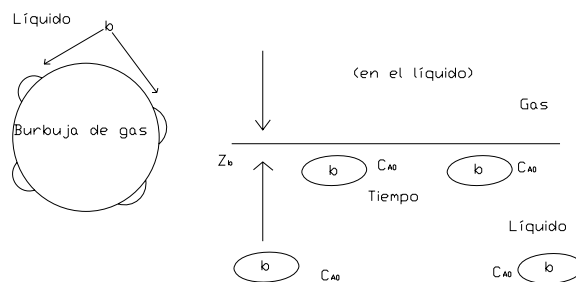


FIG. 2.6. TEORÍA DE LA PENETRACIÓN.



2.15 Transferencia de masa con reacción química

Existen muchas aplicaciones de transferencia de masa con reacción química, tomando en cuenta la absorción de bióxido de carbono de fase gas a fase líquida.

Considerando que la máxima cantidad es limitada por la concentración de equilibrio, utilizando una solución cáustica en la fase líquida, el CO_2 se absorbe y luego reacciona formando un carbonato no volátil, la concentración baja a cero, como consecuencia de la reacción se reduce el fluido requerido para la absorción.

Tanto la rapidez de transferencia como la rapidez de reacción química controlan el proceso simultáneo, con frecuencia ninguna de las dos dominan. La rapidez de transferencia total de masa se expresa en función de la resistencia a ambas rapideces.

En general, el estudio de la transferencia de masa simultánea con reacción química es muy complicado es por eso que se tiene que estudiar de forma detallada para poder comprender el proceso y obtener buenos resultados ^[6].

2.16 Equilibrio químico.

Los equilibrios químicos son consecuencia de la reversibilidad de las reacciones: mientras los reactivos reaccionan dando lugar a los productos de la reacción, estos productos también reaccionan simultáneamente dando lugar a los reactivos. La reacción avanza mientras que la rapidez a la que se forman los productos es mayor a la rapidez inversa de formación de reactivos. Finalmente, se llega a un estado de la mezcla en donde parece que la reacción no avanza por lo tanto la composición permanece constante.

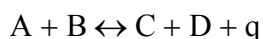
Es importante notar que el equilibrio se establece no por el hecho de que la reacción haya cesado sino como resultado del desarrollo simultáneo y con igual rapidez de las reacciones directa e indirecta.

Es evidente que para que las rapideces tiendan a igualarse la rapidez directa disminuye y la rapidez inversa, por lo contrario, aumenta a medida que transcurre la reacción.



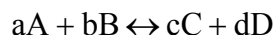
Esto ocurre porque la rapidez de una reacción es función de la concentración de sus reactivos, a medida que transcurre la reacción, la concentración de los reactivos va disminuyendo y la concentración de productos va aumentando.

La rapidez de una reacción, así como el equilibrio químico son función de la temperatura. Una variación de temperatura afecta de forma desigual a las velocidades directa e inversa en función de si dichas reacciones son endotérmicas o exotérmicas frente a un incremento de calor la rapidez de una reacción endotérmica aumenta más rápidamente que la de una exotérmica. Esto último constituye, en definitiva, una aplicación del Principio de Le Chatelier. Supongamos la reacción exotérmica:



Siendo q el desprendimiento de calor. Al suministrar calor la reacción se desplaza hacia la izquierda.

El siguiente paso consiste en traducir al lenguaje matemático lo expuesto hasta ahora de forma cualitativa. Para ello, supongamos la reacción:



Donde:

a, b, c y d , son el número de moles para cada componente.

La condición de equilibrio, tal como se ha definido en los párrafos anteriores, es aquella en que la rapidez de reacción en un sentido y otro son iguales, por tanto:

$$K_1[A]^a[B]^b = K_2[C]^c[D]^d$$

en donde $[A]$, $[B]$, $[C]$ y $[D]$ son las concentraciones en el equilibrio de los reactivos y los productos.

Reordenando convenientemente los términos de la anterior expresión matemática, resulta que:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

La relación K_1 / K_2 es una constante (siempre que se trabaje a la misma temperatura; esto es que a 20°C esta relación tiene un valor y a 80°C tiene otro) que nos puede servir como criterio cualitativo de equilibrio. A esta relación se le da el nombre de K_{eq} (constante de equilibrio); por tanto, $K_1 / K_2 = K_{eq}$.

2.17 Grados de avance o de reacción.

El grado de avance de la reacción es la forma de representar la cantidad de reactivo que ha reaccionado, considerando que tanto la rapidez como la conversión de una reacción química dependen de la temperatura, la presión y la composición de los reactivos, es decir, el avance de la reacción es una medida que indica la cantidad de reactivo que a reaccionado para obtener así productos hasta lograr el equilibrio, por lo tanto, el avance de la reacción termina antes de que los productos se conviertan en reactivos y la reacción sea reversible. La forma de representar matemáticamente el avance de la reacción es a partir de la ecuación 2.16.

$$\int_{\eta_{i0}}^{\eta_i} d\eta_i = \nu_i \int_0^\epsilon d\epsilon \dots\dots\dots(2.16)$$

Esta nueva variable ϵ , llamada grado de avance, caracteriza el grado al cual ha tenido lugar una reacción. Donde a partir de su estado inicial que no a reaccionado $\epsilon = 0$ y $\eta_i = \eta_{i0}$.

Así, las fracciones mol y_i de las especies presentes están relacionadas a ϵ por

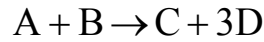
$$y_i = \frac{\eta_i}{\eta} = \frac{\eta_{i0} + \nu_i \epsilon}{\eta_0 + \nu \epsilon} \dots\dots\dots(2.17)$$

Donde:

- η_i , es el número de moles del componente i.
- η , es el número de moles totales.
- ν_i , es el coeficiente estequiometrico del componente i.
- ν , es el coeficiente estequiometrico total.
- ϵ , es el avance de la reacción.



La aplicación de esta ecuación se ilustra en el siguiente ejemplo:



Supongamos que inicialmente hay 2 moles de A, 1 mol de B, 1 mol de C y 4 moles de D. para determinar las fracciones mol y_i como función de ε .

$$v = \sum_i v_i = -1 - 1 + 1 + 3 = 2 \dots\dots\dots(2.18)$$

Para los números dados de los moles existentes inicialmente.

$$\eta_0 = \sum_i \eta_{i0} = 2 + 1 + 1 + 4 = 8 \dots\dots\dots(2.19)$$

Ahora en términos de fracciones queda:

$$y_A = \frac{\eta_A}{\eta} = \frac{2-\varepsilon}{8+2\varepsilon} \qquad y_B = \frac{\eta_B}{\eta} = \frac{1-\varepsilon}{8+2\varepsilon}$$

$$y_C = \frac{\eta_C}{\eta} = \frac{1+\varepsilon}{8+2\varepsilon} \qquad y_D = \frac{\eta_D}{\eta} = \frac{4+3\varepsilon}{8+2\varepsilon}$$

Como los coeficientes estequiométricos v_i son números sin unidades, ε se expresa en moles, esto nos permite hablar de un mol de reacción. Es decir, se cambia ε por un mol.

Cuando se llevan a cabo dos o mas reacciones independientes simultáneas se coloca un subíndice j para identificar su asociación con ambas. También v_{ij} designa un número estequiométrico de la especie i en la reacción j . El número de moles cambia debido a varias reacciones, quedando expresado por medio de la siguiente ecuación:

$$d\eta_i = \sum_j v_{i,j} d\varepsilon_j \dots\dots\dots(2.20)$$

Entonces la analogía definida para v para una sola reacción, cambia cuando se tienen más de dos reacciones, adoptando la definición expresada de la siguiente forma:

$$v_j \equiv \sum_i v_{i,j} \dots\dots\dots(2.21)$$

$$\eta = \eta_0 + \sum_j v_j \varepsilon_j \dots\dots\dots(2.22)$$

La combinación de estas ecuaciones junto con la integración nos da la fracción mol expresada por medio de la siguiente ecuación [7]:

$$y_i = \frac{\eta_{i0} + \sum_j v_{i,j} \varepsilon_j}{\eta_0 + \sum_j v_j \varepsilon_j} \dots\dots\dots(2.23)$$



2.18 Torres de platos.

Las torres de platos son cilindros verticales en que el líquido y el gas se ponen en contacto en forma de pasos sobre platos o charolas, tal como lo muestra esquemáticamente la figura 2.7 para un tipo (platos de capucha). El líquido entra en la parte superior y fluye en forma descendente por gravedad. En el camino, fluye a través de cada plato y a través de un conducto, al plato inferior. El gas pasa hacia arriba, a través de orificios de un tipo u otro en el plato; entonces burbujea a través del líquido para formar una espuma, se separa de la espuma y pasa al plato superior. El efecto global es un contacto múltiple a contracorriente entre el gas y el líquido, aunque cada plato se caracteriza por el flujo transversal de los dos. Cada plato en la torre es una etapa, puesto que sobre el plato se ponen los fluidos en contacto íntimo, y es aquí en donde ocurre la difusión interfacial y los fluidos se separan.

El número de platos teóricos o etapas en una columna o torre sólo depende de lo complicado de la separación que se va a llevar a cabo y sólo está determinado por el balance de materia y las consideraciones acerca del equilibrio. La eficiencia de la etapa o plato y por lo tanto, el número de platos reales se determina por el diseño mecánico utilizado, las condiciones de operación y los efectos de transferencia de masa. Por otra parte, el diámetro de la torre depende de las cantidades de líquido y gas que fluyen a través de la torre por unidad de tiempo. Una vez que se ha determinado el número de etapas en el equilibrio o platos teóricos requeridos, el problema principal en el diseño de la torre es escoger las dimensiones y arreglos que representarán la mejor combinación de varias tendencias opuestas; en efecto, por lo general las condiciones que llevan a elevadas eficiencias de platos también conducen finalmente a dificultades en la operación. Con el fin de que la eficiencia de etapas o platos sea elevada, el tiempo de contacto debe ser largo (de tal forma que se permita alcanzar el equilibrio termodinámico y permitir que suceda la difusión) y la superficie interfacial entre las fases debe ser grande; además, se requiere que la turbulencia sea de intensidad relativamente alta para obtener elevados coeficientes de transferencia de masa.

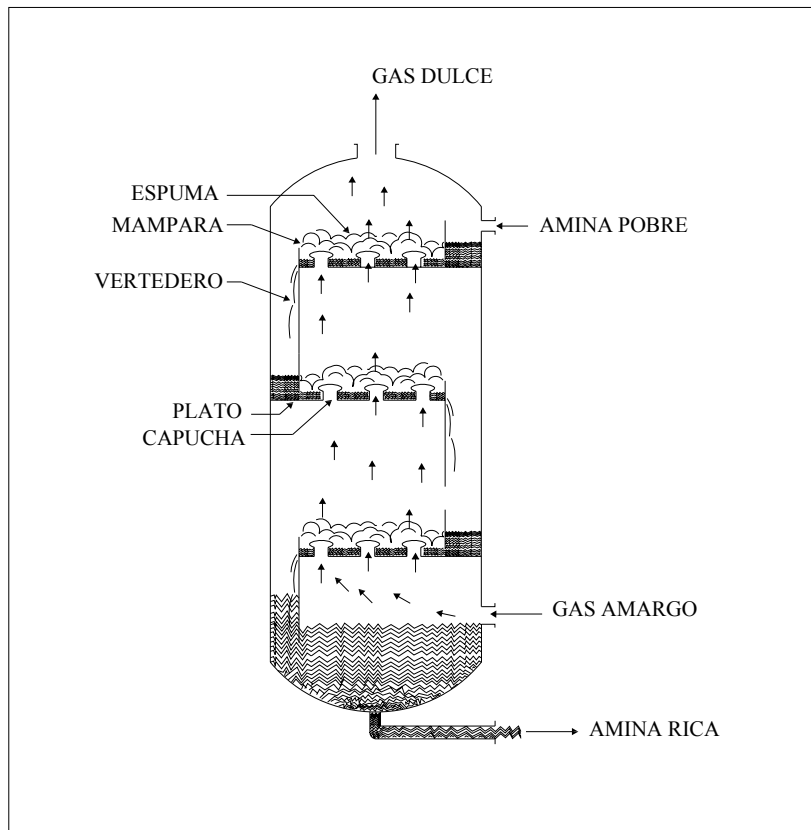


FIG. 2.7. SECCIÓN ESQUEMÁTICA A TRAVÉS DE UNA TORRE DE PLATOS PERFORADOS

Cuando el gas se burbujea lentamente a través de los orificios en el plato, las burbujas son grandes, la superficie interfacial por unidad de volumen de gas es pequeña, el líquido está relativamente tranquilo y gran parte del mismo puede pasar sobre el plato sin siquiera haberse puesto en contacto con el gas. Por el contrario, cuando la velocidad del gas es relativamente elevada, se dispersa totalmente en el líquido, el cual a su vez es agitado hasta formar una espuma. Esto proporciona áreas interfaciales grandes. Por lo tanto, para que los platos sean de eficiencia elevada, se requieren lagunas profundas del líquido y velocidades relativamente elevadas del gas.

Una dificultad, es la entrada mecánica de gotas del líquido en la corriente ascendente del gas. A velocidades elevadas del gas, cuando el gas se desprende de la espuma, pequeñas gotas del líquido serán acarreadas por el gas al plato superior. El líquido acarreado en esta forma hacia la parte superior de la torre, reduce el cambio de concentración que se realiza mediante la transferencia de masa y, en consecuencia,



afecta la eficiencia del plato. De esta manera, la velocidad del gas puede limitarse por la reducción en la eficiencia del plato debida al arrastre del líquido en forma de gotas.

Tanto las grandes profundidades del líquido como las altas velocidades del gas producen una caída alta de presión del gas cuando éste fluye a través del plato; esto a su vez acarrea varias dificultades. En el caso de los absorbedores, una caída alta de presión eleva la potencia del ventilador para empujar o arrastrar el gas a través de la torre y, en consecuencia, se eleva el costo de operación [5].

Finalmente, aparecen las dificultades puramente mecánicas. La caída alta de presión puede llevar directamente a inundaciones. Con una diferencia elevada de presión en el espacio entre los platos, el nivel del líquido que abandona un plato a presión relativamente baja y entra a otro plato con presión alta, necesariamente debe ocupar una posición elevada en las tuberías de descenso. Al aumentar la diferencia de presión debido al aumento en la rapidez de flujo del gas o del líquido, el nivel en la tubería de descenso aumentará más aún para permitir que el líquido entre en el plato inferior. Pueden resumirse estas tendencias opuestas como sigue. La profundidad elevada del líquido en los platos proporciona eficiencias de platos elevadas mediante tiempos largos de contacto, pero también causa una caída de presión alta por plato.

Las velocidades elevadas del gas, dentro de límites razonables, proporcionan buen contacto vapor-líquido mediante dispersión excelente, pero ocasionan excesiva entrada del líquido al gas y una caída alta de presión. Pueden ocurrir otras condiciones indeseables. A muy baja rapidez del líquido, el gas ascendente a través de los orificios del plato puede empujar al líquido hacia afuera y es malo el contacto entre el gas y el líquido. Todos los tipos de platos están sujetos a alguna de estas dificultades. Los diferentes arreglos, dimensiones y condiciones de operación que se escogen para el diseño son aquellos que, según la experiencia se han mostrado como más satisfactorios [5].



2.19 Características de los platos.

Hay diversos tipos de torres de platos, pero en general se mencionarán los más importantes. Las torres, las hay de diversos materiales, estos se determinan de acuerdo con las características de los fluidos y qué tan corrosivos son. Las torres tienen espacio entre plato y plato para limpiarlas, este puede ser tan pequeño como para pasar las manos, así como las hay tan grande como para que pueda pasar una persona.

Una gran variedad de diseños de platos se han y se están empleando. Prácticamente todas las torres tenían platos de capucha, pero las nuevas instalaciones emplean ya sea platos perforados o alguno de los diseños patentados que han proliferado desde 1950 [5].

El espaciamiento entre platos, se debe a la facilidad para la construcción y mantenimiento. El diámetro de la torre y en consecuencia, su área transversal debe ser lo suficientemente grande para manejar el flujo del gas y del líquido dentro de la región de operación satisfactoria.

Los platos generalmente están hechos de hojas metálicas y, si es necesario, de aleaciones especiales; el espesor depende de la rapidez de corrosión prevista. Los platos deben endurecerse y sujetarse; deben unirse a la cubierta, con el fin de prevenir el movimiento debido a oleadas de gas; de esa manera, se permitirá la expansión térmica.

Vertederos: El líquido debe pasar de un plato a otro de alguna forma, esto depende del tipo de torre y de plato, pero esto se da a través de los vertederos, que pueden ser en forma de diques o conductos de un plato a otro, o bien un simple corte en el plato, por donde baja el líquido. Las condiciones que debe cumplir un vertedero es que no debe producir mucha turbulencia en el plato inferior, no debe permitir que el gas tome atajos por ello el vertedero debe colocarse lo suficientemente cerca del plato inferior como para que se una al líquido en ese plato; así se evita que el gas ascienda por el vertedero para acortar el camino hacia el plato superior.

La figura 2.8 muestra los arreglos de platos. Las flechas muestran la dirección del flujo del líquido.

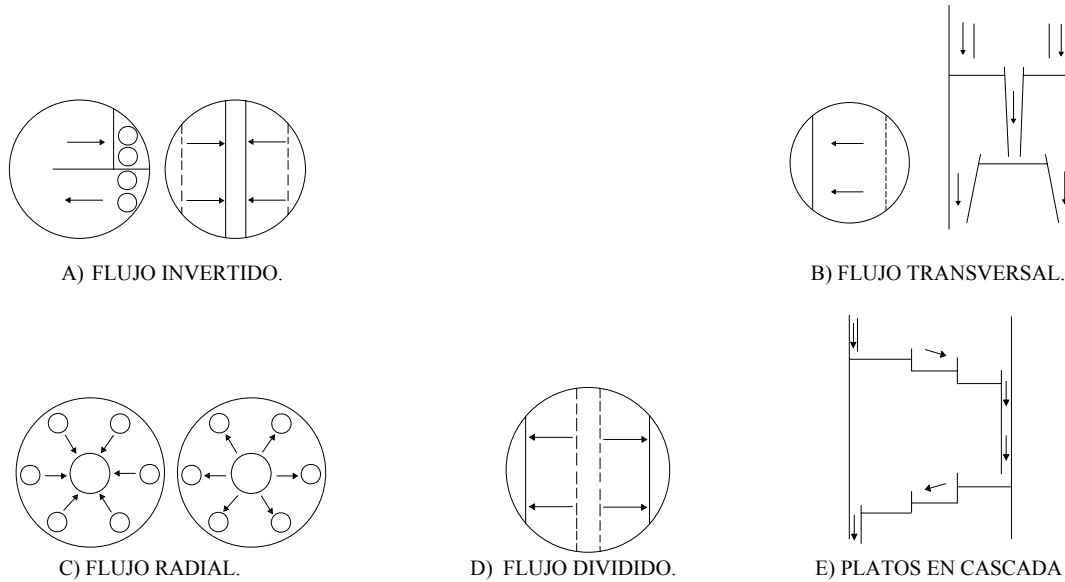
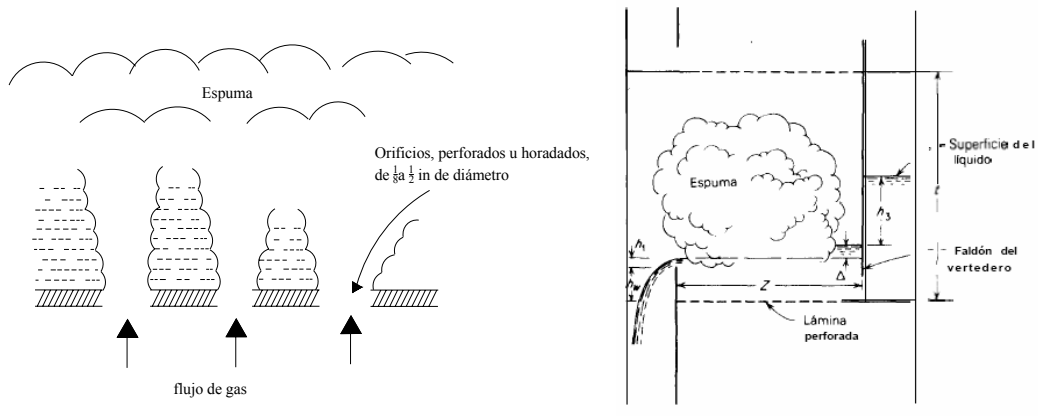


FIG. 2.8. ARREGLO DE PLATOS. INDICANDO POR MEDIO DE FLECHAS LA DIRECCIÓN DEL FLUJO.

Platos con capucha: Estos platos consisten en platos con elevadores o chimeneas que llevan el gas bajo las capuchas, las cuales tienen ranuras que permiten la salida del gas y el contacto con el líquido que fluye a través de las mismas. En general, estos platos pueden manejar rangos muy amplios de flujo de líquido y de gas. Además, este tipo de platos son los que generalmente se usan en el diseño de las torres de absorción [5].

Platos perforados: Consisten en simples platos con orificios perforados en ellos, también se le conoce como platos de malla, se evita que el líquido fluya por las perforaciones por la circulación del gas, pero cuando el flujo de gas es bajo, es posible que parte del líquido o todo fluya a través de las perforaciones. En la figura 2.9 se muestran algunos arreglos de platos.



A) DISPENSORES DE PLATOS PERFORADOS

B) PLATO PERFORADO DE FLUJO TRANSVERSAL

FIG.2.9. ARREGLOS DE PLATOS PERFORADOS COMUNES, INDICANDO CON FLECHAS LA DIRECCION DEL FLUJO

Platos patentados

Platos de linde: Tienen la ventaja de que son platos acanalados, los cuales se distribuyen a través del plato, esto reduce la caída de presión y tienen promotores de burbujeo, los cuales reducen el lloriqueo (goteo por la condensación del fluido) y propician la formación de espuma más uniforme.

Platos de válvula: El plato de válvula se diseña para minimizar el drenaje o purga, puesto que la válvula tiende a cerrarse cuando baja el flujo del gas, de modo que el área total varía para mantener un balance dinámico de presión en el plato, como se observa en la figura 2.10 [4].

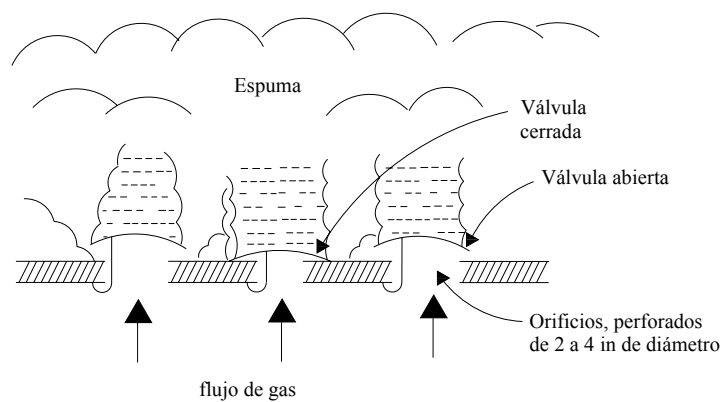


FIG. 2.10. DISPENSORES DE PLATO DE VÁLVULA

Platos de flujo a contracorriente: Estos son platos que no poseen vertederos, así que el líquido se ve obligado a lloriquear por la torre, obligando un contacto íntimo, pero aumentando la caída de presión que se puede observar en la figura 2.11.

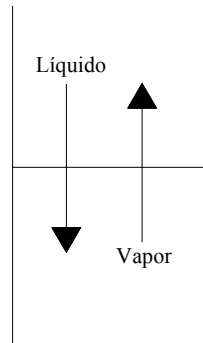


FIG. 2.11. PLATO A CONTRACORRIENTE.

2.20 Transferencia de calor.

La termodinámica como ciencia trata de las transiciones cuantitativas y reacomodos de energía como el calor en los cuerpos materiales. La transferencia de calor esta relacionada con la razón de intercambio de calor entre cuerpos calientes y fríos.

2.20.1 Mecanismos de la transferencia de calor.

Hay tres formas diferentes en las que el calor puede pasar de la fuente al receptor, aun cuando muchas de las aplicaciones en la ingeniería son combinaciones de dos o tres. Estas son, conducción, convección y radiación.

2.20.1.1 Conducción.

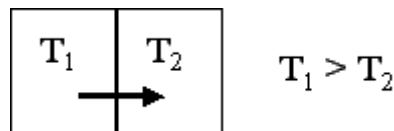
En los sólidos, la única forma de transferencia de calor es la conducción. Si se calienta un extremo de una varilla metálica, de forma que aumente su temperatura, el calor se transmite hasta el extremo más frío por conducción. No se comprende en su totalidad el mecanismo exacto de la conducción de calor en los sólidos, pero se cree que se debe, en parte, al movimiento de los electrones libres que transportan energía cuando existe una diferencia de temperatura. Esta teoría explica por qué los buenos conductores eléctricos también tienden a ser buenos conductores del calor.



En 1822, el matemático francés Joseph Fourier dio una expresión matemática precisa que hoy se conoce como ley de Fourier de la conducción del calor. Esta ley afirma que la rapidez de conducción de calor a través de un cuerpo por unidad de sección transversal es proporcional al gradiente de temperatura que existe en el cuerpo (con el signo negativo).

El factor de proporcionalidad se denomina conductividad térmica del material. Los materiales como el oro, la plata o el cobre tienen conductividades térmicas elevadas y conducen bien el calor, mientras que materiales como el vidrio o el amianto tienen conductividades cientos e incluso miles de veces menores; conducen muy mal el calor, y se conocen como aislantes. En ingeniería resulta necesario conocer la velocidad de conducción del calor a través de un sólido en el que existe una diferencia de temperatura conocida. Para averiguarlo se requieren técnicas matemáticas muy complejas, sobre todo si el proceso varía con el tiempo; en este caso, se habla de conducción térmica transitoria. Con la ayuda de computadoras analógicas y digitales, estos problemas pueden resolverse en la actualidad incluso para cuerpos de geometría complicada.

Conducción: calor transferido entre moléculas adyacentes. (Sólidos)



Primera ley de Fourier:

$$\frac{q}{A} = -k \frac{dT}{dx} = \text{flujo de calor, } \frac{\text{watt}}{\text{m}^2} \dots\dots\dots(2.24)$$

k = conductividad térmica, watt/m.K; x = distancia

Resolviendo la ecuación diferencial de la primera ley de Fourier para q/a, k constantes:

$$\frac{q}{A} = -k \frac{dT}{dx} = \frac{\Delta T}{(\Delta X/k)} = \frac{\text{Potencial}}{\text{Resistencia}} \cdot \frac{\text{watt}}{\text{m}^2} \dots\dots(2.25)$$



Para múltiples resistencias:

$$\frac{q}{A} = \left(\frac{\Delta T}{\frac{\Delta x_1}{k_1} + \frac{\Delta x_2}{k_2} + \frac{\Delta x_3}{k_3} + \dots + \frac{\Delta x_n}{k_n}} \right) \dots\dots\dots(2.26)$$

2.20.1.2. Convección.

En la transferencia de calor por convección, las moléculas se mueven de un punto a otro e intercambian energía con las moléculas que estaban en el otro punto.

Cuando hay convección ocurre un movimiento masivo de moléculas.

Convección natural: el movimiento masivo es inducido por cambios de densidad asociados con diferencias de temperatura en distintas partes del fluido, o con vaporización o condensación.

Convección forzada: cuando el fluido es obligado a moverse por medios mecánicos, y con ello transferir calor.

La transferencia de calor por convección se mide como la tasa de intercambio de calor en la interfaz entre un fluido y un sólido.

$$q = hA(T_m - T_s) = hA\Delta T \dots\dots\dots(2.27)$$

A = área de la interfaz de contacto entre el fluido y el sólido.

h = coeficiente de transferencia de calor, Watt/m².K .

T_m = temperatura media del fluido.

T_s = temperatura de la pared sólida.

$$q = hA\Delta T = \frac{\Delta T}{(1/hA)} = \frac{\text{Potencial}}{\text{Re sistencia}} \dots\dots\dots(2.28)$$

La constante de proporcionalidad h es un término sobre el cual tiene influencia la naturaleza del fluido y la forma de agitación, y debe ser evaluado experimentalmente. Se llama coeficiente de transferencia de calor ^[6].

A esta ecuación se le conoce como la ley del enfriamiento de Newton.



Si existe una diferencia de temperatura en el interior de un líquido o un gas, es casi seguro que se producirá un movimiento del fluido. Este movimiento transfiere calor de una parte del fluido a otra por el proceso de convección. El movimiento del fluido puede ser natural o forzado. Si se calienta un líquido o un gas, su densidad (masa por unidad de volumen) suele disminuir. Si el líquido o gas se encuentra en el campo gravitatorio, el fluido más caliente y menos denso asciende, mientras que el fluido más frío y más denso desciende. Este tipo de movimiento, debido exclusivamente a la no uniformidad de la temperatura del fluido, se le denomina convección natural. La convección forzada se logra sometiendo el fluido a un gradiente de presiones, con lo que se fuerza su movimiento de acuerdo a las leyes de la mecánica de fluidos.

La convección también determina el movimiento de las grandes masas de aire sobre la superficie terrestre, la acción de los vientos, la formación de nubes, las corrientes oceánicas y la transferencia de calor desde el interior del Sol hasta su superficie.

2.20.1.3. Radiación.

La radiación presenta una diferencia fundamental respecto a la conducción y la convección: las sustancias que intercambian calor no tienen que estar en contacto, sino que pueden estar separadas por un vacío. La radiación es un término que se aplica genéricamente a toda clase de fenómenos relacionados con ondas electromagnéticas.

Como puede demostrarse a partir de la ley de Planck, el poder emisor de una superficie es proporcional a la cuarta potencia de su temperatura absoluta. El factor de proporcionalidad se denomina constante de Stefan-Boltzmann en honor a dos físicos austriacos, Joseph Stefan y Ludwig Boltzmann que, en 1879 y 1884 respectivamente, descubrieron esta proporcionalidad entre el poder emisor y la temperatura. Según la ley de Planck, todas las sustancias emiten energía radiante sólo por tener una temperatura superior al cero absoluto. Cuanto mayor es la temperatura, mayor es la cantidad de energía emitida ^[6].

2.20.1.3.1. Ley de Stephan-Boltzman.

Cuerpo negro: es aquel que absorbe toda la radiación que llega a su superficie.

Cuerpo gris: es aquel que absorbe la radiación incidente en igual proporción para todas las longitudes de onda.

Emisividad (e): es una medida de la habilidad de una superficie para absorber la radiación incidente. El cuerpo negro tiene $e = 1$. El cuerpo gris tiene $e < 1$.

$$\frac{q}{A} = \sigma T^4 \text{ "cuerpo negro" } \dots\dots\dots(2.29)$$

$$\sigma = \text{const. Stephan Boltzman} = 5.6732 \times 10^{-8} \frac{\text{Watt}}{\text{m}^2 \text{K}^4}$$

$$q = A \sigma \varepsilon T^4 \text{ "cuerpo gris" } \dots\dots\dots(2.30)$$

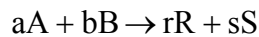
$\varepsilon =$ emisividad

1.21 Calor de reacción.

El calor de reacción, Q_r se define como la energía absorbida por un sistema cuando los productos de una reacción se llevan a la misma temperatura de los reactantes. Para una definición completa de los estados termodinámicos de los productos y de los reactantes, también es necesario especificar la presión. Si se toma la misma presión para ambos, el calor de reacción es igual al cambio de entalpía del sistema, ΔH_r . En este caso podemos escribir:

$$Q_r = \Delta H_r \dots\dots\dots (2.31)$$

Los calores de reacción se calculan a partir de los calores de formación. Ejemplo:



El calor de reacción en este caso es igual a los calores de formación de los productos menos los calores de formación de los reactivos:

$$\Delta H_{T_{ref}}^o = r(\Delta H_{fR}^o) + s(\Delta H_{fS}^o) - a(\Delta H_{fA}^o) - b(\Delta H_{fB}^o)$$

$$\Delta H_{T_{ref}}^o = a(\Delta H_{fS}^o) \dots\dots\dots(2.32)$$



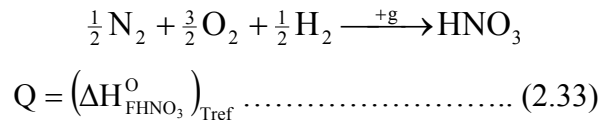
$v_i > 0$ son los coeficientes estequiométricos para productos.

$v_i < 0$ son los coeficientes estequiométricos para reactivos.

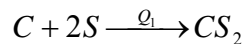
$\Delta H_{T_{ref}} < 0$ reacción exotérmica (se desprende calor).

$\Delta H_{T_{ref}} > 0$ reacción endotérmica (se absorbe calor).

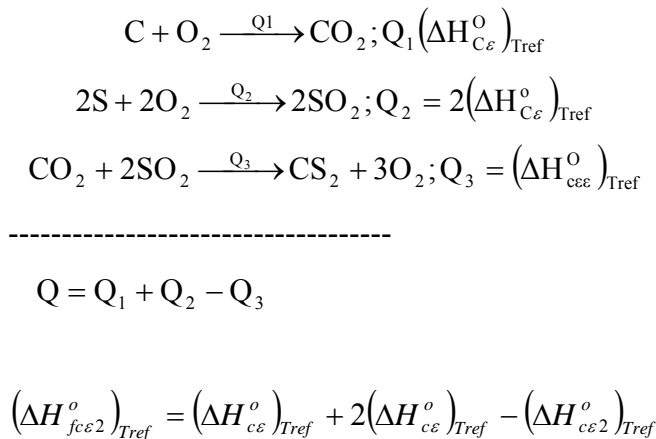
El calor de formación es el calor necesario para formar un producto a partir de sus componentes. Ejemplo:



Los calores de formación se calculan experimentalmente, pero puede ocurrir que en la práctica no podamos llevar a cabo la formación de un producto. En estos casos se hace uso de los calores de combustión. Ejemplo:



Esta reacción se puede obtener como combinación de las siguientes reacciones de combustión:



2.21.1 Variación del calor de reacción con la temperatura.

$$\Delta H_r = \Delta H_{T_{ref}}^0 + \int_{T_{ref}}^T \Delta C_p dT \dots\dots\dots (2.34)$$

La forma más común de expresar calores específicos es en forma polinómica:

$$C_{p_j} = a_j + b_j T + c_j T^2 \dots\dots\dots (2.35)$$



$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 \dots\dots\dots (2.36)$$

Siendo

$$\Delta a = \sum_{\text{Prod}} \alpha_i a_i - \sum_{\text{React.}} \alpha_j a_j$$

$$\Delta b = \sum_{\text{Prod}} \alpha_i b_i - \sum_{\text{React.}} \alpha_j b_j$$

$$\Delta c = \sum_{\text{Prod}} \alpha_i c_i - \sum_{\text{React.}} \alpha_j c_j$$

Conociendo ΔC_p y $\Delta H_{T_{\text{ref}}}^0$ podemos calcular ΔH_r .

2.21.2. Variación del calor de reacción con la presión.

Se puede demostrar que:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \hat{V} - \hat{T} \left(\frac{\partial \hat{V}}{\partial T}\right)_P \dots\dots\dots (2.37)$$

Si se trata de gases ideales:

$$\hat{V} = \frac{RT}{P} \dots\dots\dots (2.38)$$

y por lo tanto podemos escribir:

$$\left(\frac{\partial \hat{V}}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} \dots\dots\dots (2.39)$$

Sustituyendo esta expresión e integrando la expresión de partida obtenemos:

$$H_p - H_{p_0} = \int (\hat{V} - \frac{TR}{P}) dp = 0 \dots\dots\dots (2.40)$$

Ya que para gas ideal $\hat{V} = \frac{RT}{P}$, nos queda:

$$H_p - H_{p_0} = 0 \dots\dots\dots (2.41)$$

Es decir, el calor de reacción permanece constante al variar la presión (para un gas ideal).

A photograph of an industrial facility featuring several tall, vertical distillation columns. The columns are primarily silver and yellow. The background shows a hazy sky and some trees. The text is overlaid in the center of the image.

**CAPÍTULO III
ESTABLECIMIENTO DEL
MODELO**



3. ESTABLECIMIENTO DEL MODELO.

En este capítulo se plantean las ecuaciones correspondientes al modelo, considerando no-equilibrio en los platos, incluyendo balances de transporte de masa y calor en la interfase.

3.1. Planteamiento del modelo.

Para desarrollar un modelo se supone:

- Existe una transferencia de masa y energía que se ve limitada por una película delgada vapor- líquido en la interfase.
- En la interfase no hay resistencia en el proceso de transferencia de masa.
- En la interfase se da el equilibrio físico y térmico.
- En el seno de la fase líquida como en la de vapor ambas regiones están bien mezcladas.
- Únicamente se transfieren y reaccionan H_2S y CO_2 hacia la fase líquida.

3.2. Balance de materia y energía.

Los cálculos de balance de materia y energía, son los que frecuentemente realizan los ingenieros químicos.

Estos cálculos de balance se basan en los principios de conservación de la materia y la energía y nos sirven para determinar los flujos, composiciones y temperaturas de las corrientes de un proceso, contando con la información de las propiedades de algunas corrientes y las funciones de los equipos.

En algunos casos es difícil medir todas las corrientes de un proceso, pero a partir de información conocida de algunas corrientes pueden realizarse los cálculos de balance de masa, para determinar los flujos y composiciones de las corrientes no medidas en el proceso.

En este caso se plantea el balance de una torre absorbedora, en una etapa de equilibrio a la que llamamos etapa j siendo en esta V_{j+1} y L_{j-1} el vapor y el líquido que entran a la etapa, V_j y L_j lo que sale de la etapa, como se muestra en la figura 3.1.

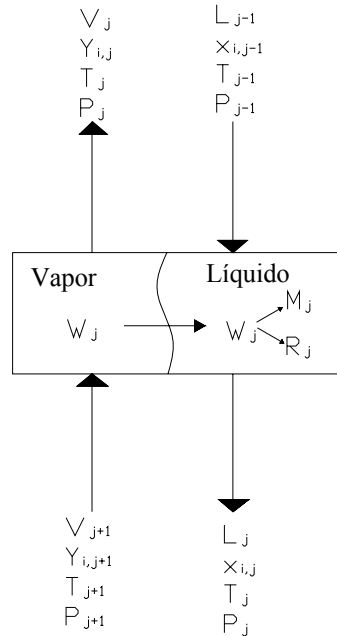


FIG. 3.1. MODELO DE LA ETAPA DE SEPARACIÓN DE UNA TORRE ABSORBEDORA.

Siguiendo los principios de conservación de materia se representa en la ecuación que lo que entra a la etapa es igual a lo que sale de esta.

$$V_{j+1} + L_{j-1} = V_j + L_j \dots\dots\dots (3.1)$$

Debido a que se trata de una torre absorbedora se debe considerar el balance para cada fase, con la finalidad de analizar los flujos de gas y de líquido para optimizar la transferencia, ya que la absorción de gases es una operación en la cual una mezcla gaseosa se pone en contacto con un líquido, a fin de disolver de manera selectiva uno o más componentes del gas y obtener una solución de éstos en el líquido.

$$L_j = L_{j-1} + W_j \dots\dots\dots (3.2)$$

$$V_j = V_{j+1} - W_j \dots\dots\dots (3.3)$$

Es por eso que se representa en la ecuación que el vapor que sale de la etapa j, es igual al vapor que entra menos la disolución de algunos componentes del gas en la fase líquida, en el caso del líquido es el aumento de dicha cantidad que fue transferida (ec. 3.4).

$$W_j = R_j + M_j \dots\dots\dots (3.4)$$

Donde W_j es la forma en que se representa la cantidad de materia que se transfiere, pero como no todo lo que se transfiere tiende a reaccionar, se busca una ecuación que además de representar la cantidad transferida, nos represente lo que se divide en R_j que son los componentes del gas (H_2S y CO_2) que se transfirieron y que reaccionaron en la fase líquida y M_j que son los componentes del gas que se transfirieron pero no reaccionaron al estar presentes en la fase líquida.

Esta ecuación es sumamente importante ya que para la fase vapor representa la cantidad de masa que es transferida, pero ya estando en la fase líquida W_j representa la suma de los componentes que reaccionaron con la dietanolamina R_j y los que simplemente cambiaron de fase M_j . Teniendo así a la salida de la etapa j en la fase líquida L_j la dietanolamina, los productos de las reacciones y los componentes que no reaccionaron, se pueden dar casos en los que el H_2S y el CO_2 estén en exceso y pasar a la siguiente etapa y reaccionar. Es por esto que W_j es considerada en cada una de las fases, para el cálculo de balance de masa como se muestra en las ecuaciones 3.2 y 3.3.

Pero para calcular W_j se tiene que calcular el flux de transferencia total calculado por la ecuación 3.5 que es la suma de los flux de transferencia por componente.

$$N_{j,z} = \sum_i N_{i,jz} \dots\dots\dots (3.5)$$

W_j es expresada en la siguiente forma.

$$W_j = N_{j,z} a_j \dots\dots\dots (3.6)$$

Es importante especificar que durante la transferencia de masa no se llevan a cabo reacciones químicas, esto únicamente sucede cuando la transferencia se dio y los componentes se encuentra en forma líquida, R_j es calculada a partir del avance de la reacción y el coeficiente estequiométrico total de las reacciones (ec. 3.7), en donde, el

Coefficiente estequiométrico total a su vez es calculado a partir de la suma de los coeficientes estequiométricos por componentes químicos (ec. 3.8).

$$R_j = \sum_k \epsilon_k v_k \dots\dots\dots(3.7)$$

Donde v_k es el coeficiente estequiométrico global de cada reacción y es calculado a partir de la ecuación 3.8.

$$v_k = \left(\sum_i v_i \right)_k \dots\dots\dots (3.8)$$

“k” es el subíndice de reacción.

Al obtener la cantidad de materia que reaccionó, se puede calcular lo que no reacciona (M_j) por diferencia, puesto que se tiene lo que se transfiere W_j a partir del flux de masa, planteado en la ec. 3.6.

Al sustituir en la ec. 3.4, y despejando a M_j , se obtiene la ecuación 3.9.

$$M_j = N_{j,z} a_j - R_j \dots\dots\dots(3.9)$$

También se considera que la suma de lo que se transfiere de la fase gas a la fase líquida por componente es igual a M_j como se representa en la ecuación 3.10.

$$M_j = \sum_i m_{ij} \dots\dots\dots(3.10)$$

Los balances por componentes son elementales y se desarrollan a través de la visión algebraica de la estequiometría de la reacción y del concepto de rapidez de reacción.

La ecuación 3.9 es una ecuación importante, ya que nos representa de alguna manera los componentes que no reaccionan, ya sea, que son componentes que están en exceso o que simplemente son componentes que no reaccionan con la dietanolamina.

La rapidez de reacción simplifica considerablemente la formulación de las ecuaciones de balance para reacciones múltiples. El enfoque algebraico nos sirve directamente al importante concepto de reacciones independientes.

Es decir, que los balances por componentes es una forma de ver y de alguna forma representar lo que sucede con los componentes químicos que están presentes en la etapa j y los que participan en las reacciones, obteniendo así la información necesaria para determinar lo que se obtiene u obtendría al salir de dicha etapa.

$$x_{i,j-1}L_{j-1} + w_{i,j} - x_{i,j}L_j = 0 \dots\dots\dots(3.11)$$

$$y_{i,j+1}V_{j+1} - w_{i,j} - y_{i,j}V_j = 0 \dots\dots\dots (3.12)$$

En el caso de balance por componentes “ i ” es el número de componentes presentes en la etapa, como ya se explicó antes, cada una de las variables en el balance por componente tienen el mismo comportamiento que el balance total, solo que aquí se considera cada una de las sustancias químicas en forma individual.

La ecuación 3.4 nos representa la cantidad de masa total que pasa a la fase líquida, pero la ecuación 3.13 representa la cantidad de masa por componente que se transfiere, por lo tanto, m_{ij} son los componentes que no reaccionan y r_{ij} son cada uno de los componentes que reaccionaron.

$$w_{i,j} = m_{i,j} + r_{i,j} \dots\dots\dots (3.13)$$

La transferencia de masa por componente, se calcula a partir del flux de transferencia por componente, $N_{i,jz}$ que es calculado a partir de la ecuación $N_{i,jz} = K_{G,ij}(y_{i,j} - y_{i,j}^*)$ que se explica más adelante en el apartado 3.23 .

$$w_{i,j} = N_{i,jz}a_j \dots\dots\dots (3.14)$$

El cálculo de lo que reacciona por componente se representa en la ecuación 3.15, notando que se consideran a los coeficientes estequiométricos por componentes y no los totales que fueron mencionados anteriormente.

$$r_{i,j} = \sum_k \varepsilon_k v_{i,k} \dots\dots\dots (3.15)$$

La ecuación 3.9 representa lo que no reacciona en la fase líquida, ahora m_{ij} nos representa a cada uno de los componentes que no reaccionan en esta fase.

$$m_{i,j} = N_{i,jz}a_j - r_{i,j} \dots\dots\dots (3.16)$$



El balance total de energía representado por la ecuación 3.18 se realiza en la etapa j mediante una transferencia de energía, puesto que existe un flujo de calor que se transfiere debido a la diferencia de temperaturas, esto sucede cuando se ponen en contacto ambas fases, al cual se le llama calor transferido Q_j^T , también en la fase líquida se calcula el calor de reacción generado por las reacciones presentes, calculado por la ecuación:

$$Q_{R,j} = \sum_k \varepsilon_k \Delta H_k^R \dots\dots\dots(3.17)$$

Y por último Q_j , que es otro calor que esta presente en la etapa j , ya que es el calor del medio, o calor atmosférico que se da hacia la etapa, el cual se considera cero ya que es mínimo.

Considerando los tres diferentes calores presentes en la etapa j , se obtiene el balance total de calor en base al principio de conservación de la energía se dice que lo que entra es igual a lo que sale.

La ecuación de balance de energía queda así:

$$L_{j-1}H_{j-1}^L + V_{j+1}H_{j+1}^V + Q_j + Q_{Rj} + Q_j^T = L_jH_j^L + V_jH_j^V \dots\dots(3.18)$$

3.3. Composición del gas natural.

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos y de pequeñas cantidades de otros compuestos que generalmente se presentan en la fase gaseosa, habitualmente el componente que más domina es el metano, aunque la proporción de los componentes sea diferente, el metano siempre va a estar en mayor cantidad, seguido por el etano, propano y así sucesivamente.

La composición típica del gas natural (Kirk-Othmer, 1994) se puede ver en la tabla 3.1.

TABLA 3.1. COMPOSICIÓN DEL GAS NATURAL.

COMPUESTOS	COMPOSICION
CH ₄	92.34 % mol
C ₂ H ₆	2.89 % mol
C ₃ H ₈	0.14 % mol
C ₄ H ₁₀	0.16 % mol
C ₅ H ₁₂	0.41 % mol
CO ₂	1.18 % mol
H ₂ S	1.99 % mol
N ₂	0.89 % mol

La NOM-001-SECRE-2003 (calidad del gas natural), establece las propiedades físicas y químicas del gas natural máximas permitidas.

Esta norma especifica las concentraciones en el gas natural de ácido sulfhídrico = 4.4 ppm, azufre = 200 ppm, agua = 112 mg/m³ y nitrógeno+dióxido de carbono = 3% Vol.

3.4. Modelo para el balance de materia en una etapa de separación en no equilibrio.

El gas amargo es alimentado por el fondo de la torre, poniéndose en contracorriente con la dietanolamina regenerada, la torre cuenta con 22 platos, de los cuales en todos ocurre el mismo proceso, especificando que se lleva a cabo a diferentes temperaturas y diferentes concentraciones.

Al entrar el gas amargo (metano, etano, propano, butano, pentano, nitrógeno, bióxido de carbono y agua) como vapor en la parte V_{j+1} a la etapa j y se pone en contacto con la dietanolamina en la fase líquida L_{j-1} , separando ambas fases por una película delgada (interfase) donde se da el equilibrio en ambas fases y se lleva a cabo la transferencia de masa como se muestra en la figura 3.2.

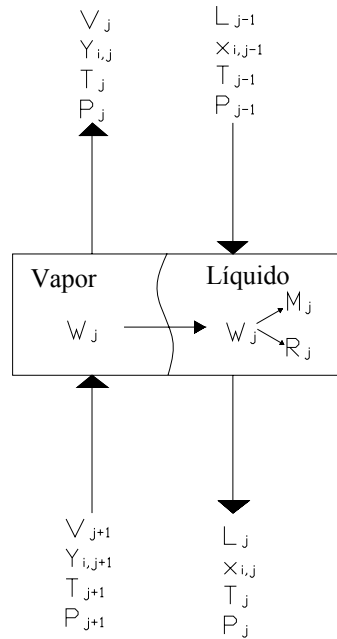


FIG. 3.2. MODELO PARA EL BALANCE DE MATERIA EN UNA ETAPA DE SEPARACIÓN EN NO-EQUILIBRIO.

3.5. Teoría de las dos resistencias.

La teoría de las dos resistencias explica el proceso de transferencia de masa, es decir, la trayectoria que tiene una molécula desde las condiciones globales de la fase gas dirigiéndose hacia la interfase, donde posteriormente la atraviesa y sigue su trayectoria hacia las condiciones globales de la fase líquida.

La transferencia de masa en la interfase se lleva a cabo por medio de tres pasos.

1. La transferencia de masa de las condiciones globales de una fase a la superficie interfacial.
2. La transferencia a través de la intercara, a la segunda fase.
3. La transferencia a las condiciones globales de la segunda fase.

Whitman sugirió dos suposiciones para esta teoría:

1. La rapidez de transferencia de masa entre las dos fases esta controlada por la rapidez de difusión a través de las fases que se encuentran en ambos lados de la intercara.

- No hay resistencia a la transferencia de la composición en difusión a través de la intercara.

La transferencia de la componente A de la fase gaseosa a la líquida se puede observar gráficamente en la figura 3.3

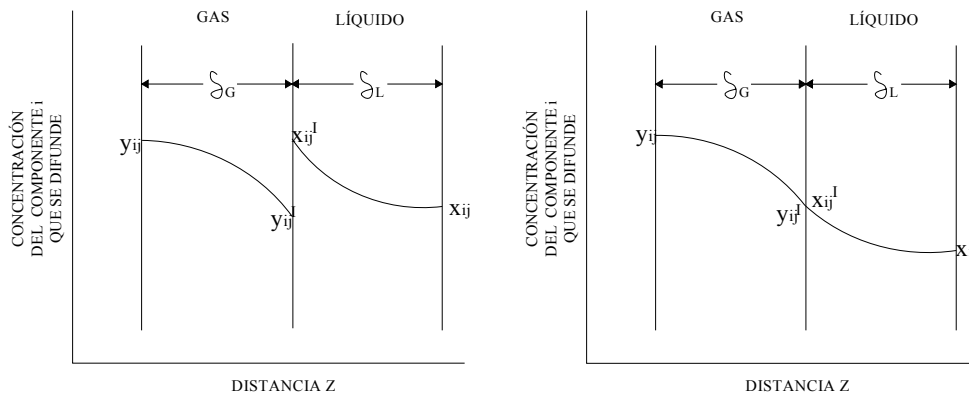


FIG. 3.3. PROPIEDADES DE INTERFASE EN FUNCIÓN DE PROPIEDADES GLOBALES.

Donde y_{ij} representa un componente en las condiciones globales en la fase gaseosa que se desplaza a través de la película de gas hasta llegar a la interfase y_{ij}^I , realizando así la segunda etapa de la transferencia hacia la fase líquida, es en la interfase donde y_{ij}^I y x_{ij}^I son los valores de concentración que se tiene en la interfase de la fase gas y la fase líquida respectivamente.

Las concentraciones en la interfase se encuentran establecidas por medio de relaciones termodinámicas, y_{ij}^I puede ser menor, igual o mayor que x_{ij}^I dependiendo del equilibrio.

La tercera y última etapa de la transferencia se da a partir de la interfase, pasando por la película de líquido hasta llegar a las condiciones globales de la fase líquida.

El límite entre la película estancada y la región turbulenta es en realidad una zona de transición, donde las distancias δ_G y δ_L no son magnitudes que se puedan medir, sin embargo, están contempladas en los coeficientes de transferencia de masa. Para una velocidad de transferencia de masa, el coeficiente de transferencia de masa es mayor cuando menor es su espesor de la película [6].

Las composiciones de las respectivas fases y_{ij} y x_{ij} son los correspondientes a las condiciones globales. Las composiciones y_{ij}^I y x_{ij}^I en la interfase se consideran que se encuentran en equilibrio.

3.6. Coeficientes individuales de transferencia de masa.

La rapidez de transferencia de masa a cada lado de la interfase puede describirse por medio de las ecuaciones 3.19 y 3.20:

$$N_{i,z} = k_G (y_{i,j} - y_{i,j}^I) \dots \dots \dots (3.19)$$

$$N_{i,z} = k_L (x_{i,j}^I - x_{i,j}) \dots \dots \dots (3.20)$$

Donde k_G y k_L son los coeficientes convectivos de transferencia de masa en fase gaseosa y en fase líquida respectivamente, la diferencia de presiones $(y_{i,j} - y_{i,j}^I)$ es la fuerza impulsora necesaria para transferir el componente i desde las condiciones globales de la fase gas hasta la interfase. La diferencia de concentraciones $(x_{i,j}^I - x_{i,j})$ es la fuerza impulsora necesaria para continuar la transferencia de i a la fase líquida. Al combinar las ecuaciones 3.19 y 3.20 nos queda:

$$N_{i,z} = k_G (y_{i,j} - y_{i,j}^I) = -k_L (x_{i,j}^I - x_{i,j}) \dots \dots \dots (3.21)$$

La razón de ambos coeficientes de transferencia de masa se puede obtener a partir de la ecuación 3.21 por medio de un reordenamiento quedando:

$$-\frac{k_L}{k_G} = \frac{y_{i,j} - y_{i,j}^I}{x_{i,j}^I - x_{i,j}} \dots \dots \dots (3.22)$$

3.7. Coeficientes totales de transferencia de masa.

Es muy difícil medir físicamente la presión parcial y las concentraciones en la interfase, por lo tanto, se emplean coeficientes totales o globales basados en una fuerza impulsora total entre las composiciones globales y_{ij} y x_{ij} ^[6].

Se puede definir un coeficiente total de transferencia de masa en función de una fuerza impulsora de presión parcial.

Este coeficiente $K_{G,ij}$ debe explicar toda la resistencia a la difusión en ambas fases.

Donde

$$N_{i,jz} = K_{G,ij} (y_{i,j} - y_{i,j}^*) \dots \dots \dots (3.23)$$

$K_{G,ij}$: Coeficiente total de transferencia de masa basado en una fuerza impulsora de presión parcial.

y_{ij} : Composición global en la fase gaseosa.

y_{ij}^* : Composición en equilibrio con la composición global de la fase líquida.

Se puede obtener una relación entre estos coeficientes totales y los coeficientes correspondientes a las fases individuales cuando la relación de equilibrio es lineal.

En la figura 3.4 se ilustra la aplicación de la ecuación 3.23 para la evaluación de las composiciones interfaciales para un conjunto específico de composiciones aparentes que se representan por el punto O. El punto O representa las condiciones globales que se encuentran en un plano dentro de un intercambiador de masa.

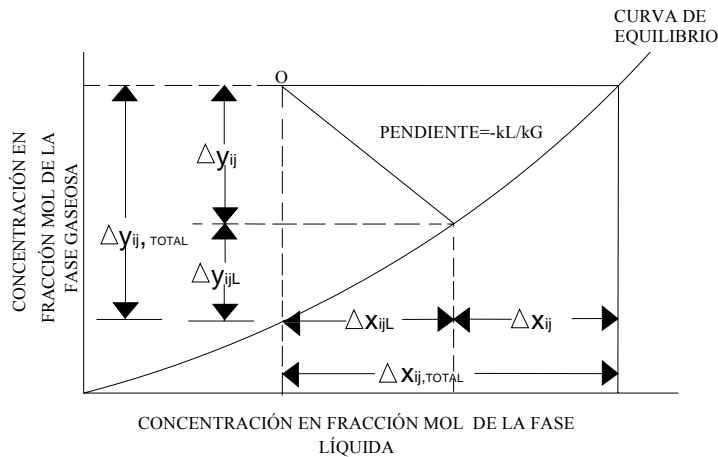


FIG. 3.4. FUERZAS IMPULSORAS DE CONCENTRACIÓN PARA LA TEORÍA DE LAS DOS RESISTENCIAS.

Se puede obtener una relación entre estos coeficientes totales y los coeficientes correspondientes a las fases individuales cuando la relación de equilibrio es lineal.

$$y_{i,j}^* = K_{i,j} x_{i,j}^* \dots \dots \dots (3.24)$$

Donde $k_{i,j}$ es la constante de proporcionalidad, esta condición se encuentra a bajas concentraciones donde se cumple la ley de Henry.

Se pueden relacionar las concentraciones de las fases gaseosa y líquida.

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

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

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

Si se reordena la ec. 3.23 se obtiene:

$$\frac{1}{K_{G,ij}} = \frac{(y_{i,j} - y_{i,j}^*)}{N_{i,jz}} = \frac{(y_{i,j} - y_{i,j}^I)}{N_{i,jz}} + \frac{(y_{i,j}^I - y_{i,j}^*)}{N_{i,jz}} \dots \dots \dots (3.25)$$

En función de $K_{i,j}$

$$\frac{1}{K_{G,ij}} = \frac{(y_{i,j} - y_{i,j}^I)}{N_{i,jz}} + \frac{K_{i,j}(x_{i,j}^I - x_{i,j})}{N_{i,jz}} \dots \dots \dots (3.26)$$

Al sustituir las ecuaciones $N_{i,jz} = K_{G,ij}(y_{i,j} - y_{i,j}^*)$ y $N_{i,jz} = K_{L,ij}(x_{i,j}^* - x_{i,j})$ en la ecuación anterior, K_G se relaciona con los coeficientes de las fases individuales por la expresión.

$$\frac{1}{K_{G,ij}} = \frac{1}{k_{g,ij}} + \frac{K_{i,j}}{k_{l,ij}} \dots \dots \dots (3.27)$$

Se obtiene una ecuación similar, correspondiente a K_L

$$\frac{1}{K_{L,ij}} = \frac{x_{i,j}^* - x_{i,j}}{N_{i,jz}} = \frac{(x_{i,j}^* - x_{i,j}^I)}{N_{i,jz}} + \frac{(x_{i,j}^I - x_{i,j})}{N_{i,jz}} \dots \dots \dots (3.28)$$

En función de $K_{i,j}$

$$\frac{1}{K_{L,ij}} = \frac{(y_{i,j} - y_{i,j}^I)}{K_{i,j} N_{i,jz}} + \frac{(x_{i,j}^I - x_{i,j})}{N_{i,jz}} \dots \dots \dots (3.29)$$

O también puede ser:

$$\frac{1}{K_{L,ij}} = \frac{1}{K_{i,j}k_{g,ij}} + \frac{1}{k_{l,ij}} \dots\dots\dots (3.30)$$

3.8. Área interfacial.

El área interfacial, es considerada el área que divide ambas fases en la tapa j. Como sabemos ambas fases están en contracorriente y en algún momento tienen que estar en contacto para seguir su trayectoria, al estar ambas fases juntas se realizan las transferencias de masa y calor, parte del vapor se condensa y parte del líquido se evapora, esto sucede en diferentes zonas de la torre, la mayor parte de la transferencia se realiza en los orificios del plato, en donde se estima un área a la que se le conoce como área del plato.

En algunos casos puede llegar a ver inundaciones en el plato o alto flujo del gas que no permitan estar en contacto ambas fases el tiempo suficiente y reducir el área interfacial.

Al unirse ambas fases se sabe que se presenta el área interfacial y es aquí donde se da el equilibrio entre ambas fases, pero como no se puede ver físicamente es complicado medirla ^[6].

3.9. Platos de capucha.

Andrew (1961), ^[7] planteó la siguiente ecuación para platos de capuchas, usando líquidos similares al agua.

$$a_j = 0.7u^{1/2}S^{5/6} \dots\dots\dots (3.31)$$

Donde S es el volumen del líquido en el plato dividido por el área del plato, o la velocidad superficial del gas (ej. flujo volumétrico del gas dividido por el área del plato), “a” es el área interfacial por unidad de área del plato [cm²].

Datos de la columna de absorción para calcular el área interfacial.

Tamaño de la mampara [cm].

S =5.08

Diámetro del plato [cm].

Diámetro = 320

Para calcular el área del plato es a partir de la ecuación: $A = \pi * diam^2$

$A = [cm^2]$.

Para calcular la velocidad superficial: $u = \frac{FV}{A}$ [cm /s].

Donde el flujo volumétrico del gas se calcula: $FV = \frac{V}{dm}$ [cm³/s].

Y para calcular la densidad molar del gas, es: $dm = \frac{P}{Z * R * TV}$ [mol/cm³] [8].

3.10. Transferencia interfacial de masa y energía.

La transferencia de masa y energía se llevan a cabo a través de la interfase, en donde, se establece el equilibrio en la etapa, al estar en contacto ambas fases como se observa en la figura 3.5.

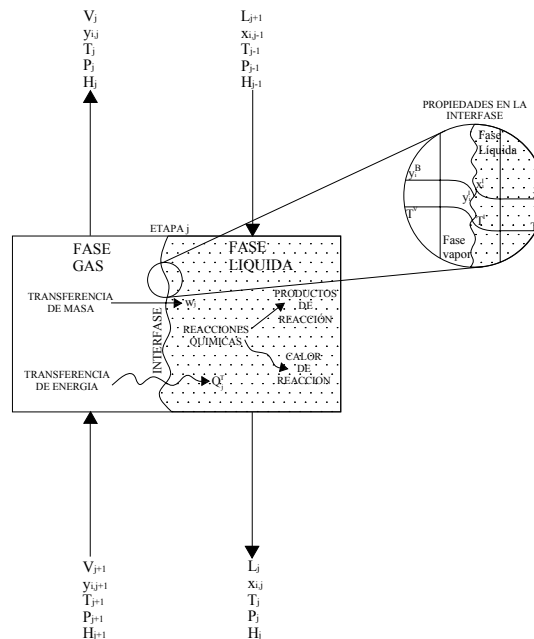


FIG. 3.5 ETAPA DE LA TORRE ABSORBEDORA MOSTRANDO LA TRANSFERENCIA DE MASA Y ENERGÍA.

La fase líquida absorbe cierta cantidad de vapor logrando así la transferencia de masa y es en esta fase en donde se llevan a cabo una serie de reacciones.

Esta transferencia de masa se observa en la figura 3.6, donde se puede imaginar lo que sucede en la fase líquida al momento en que se transfiere cierta cantidad de CO_2 y H_2S .

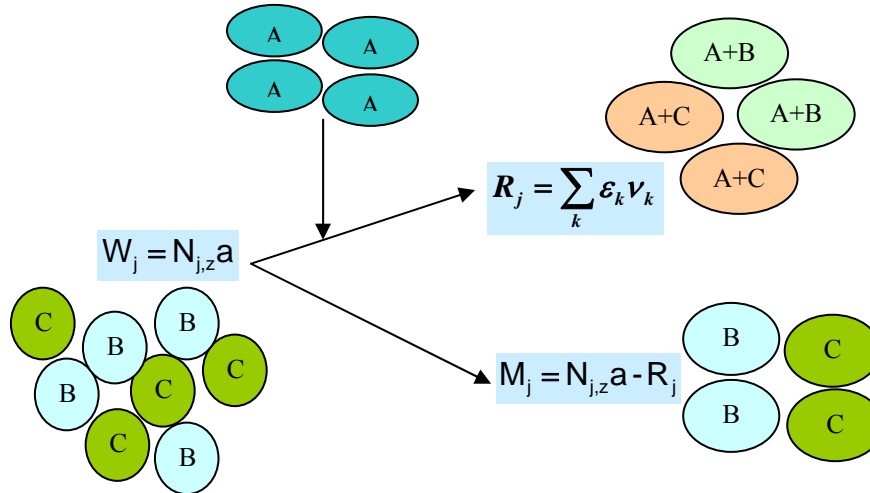


FIG. 3.6. ESQUEMA DE TRANSFERENCIA DE MASA EN CADA ETAPA.

A = Dietanolamina; B = CO_2 ; C = H_2S ; A+B = $\text{RR}'\text{N}^+\text{H}_2 \text{RR}'\text{NCOO}^-$ (Carbamato) y
A+C = $\text{RR}'\text{N}^+\text{H}_2 \text{HS}^-$ sulfuro ácido de amina.

Donde W_j es la cantidad de materia que se transfiere hacia la fase líquida, la cual se divide en la cantidad que reacciona representada por (R_j) y lo que no reacciona (M_j).

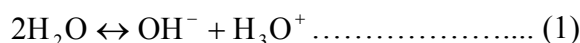
Como ya se mencionó anteriormente, en el área interfacial es en donde se ponen en contacto ambas fases, y es ahí donde se lleva a cabo el proceso de intercambio de masa de gas y líquido. Esta área puede ser menor a la real, debido a que puede haber zonas estancadas en donde el líquido llega a saturarse y no participa en el proceso de transferencia.

El área interfacial incluye también goteos y burbujas de gas, debido a este cuadro físico complejo es muy difícil medir el área directamente, es por eso que se han realizado experimentos con la finalidad de poder calcularla (Thomas C. Young and Warren E. Stewart) ^[41].

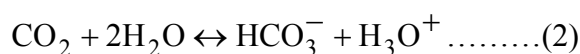
**3.11. Reacciones presentes en la fase líquida.**

Para el sistema CO₂-H₂S-amina-H₂O, en la fase líquida la dietanolamina es la encargada de absorber al H₂S y al CO₂ al ponerse en contacto, por lo que las reacciones que se llevan a cabo son:

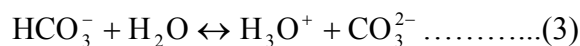
Hidrólisis:



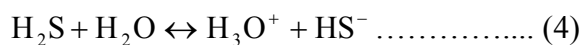
Formación de bicarbonato:



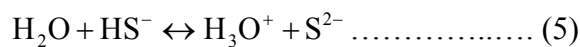
Formación de carbonato:



Formación de bisulfuro:



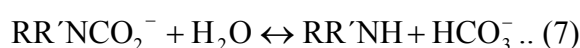
Formación de sulfuro:



Protonación de la amina:



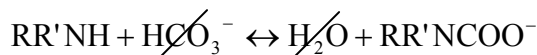
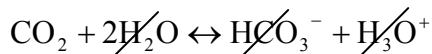
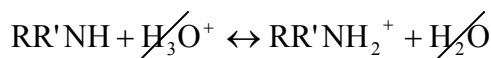
Formación de carbamato:



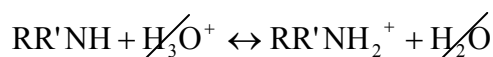
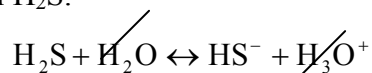
Donde, R = C₂H₄OH, R' = H para MEA, y R = R' = C₂H₄OH para DEA. Con el presente trabajo, el modelo de Kent-Eisenberg fue usado para encontrar las concentraciones de varias especies (moleculares e iónicas) en la mayor parte del líquido.

En la película, excepto los gases disueltos de CO₂ y H₂S, la amina carbamatada, y la amina protonada, las concentraciones de las demás especies son asumidas iguales a las concentraciones correspondientes en la mayor parte del líquido. Las reacciones importantes que ocurren en la película líquida son:

Reacciones principales con el CO₂.



Reacciones principales con el H₂S.



Reduciendo el sistema únicamente a dos reacciones generales se obtiene:



A los productos se les considera como carbamato y sulfuro ácido de amina ya que dichos compuestos siempre van a estar juntos, para realizar los respectivos cálculos de las constantes de equilibrio ^[34].



Para calcular estos componentes de una forma más sencilla y rápida se enumera cada uno de los componentes, los cinco primeros son los que están presentes en las dos reacciones mencionadas anteriormente, el agua siempre esta presente en ambas fases dentro de la torre y las siguientes seis sustancias son las que entran en la fase vapor conocidas como gas amargo que únicamente están presentes pero no reaccionan.

- | | |
|-----------------------------|-----------------|
| 1.- Dietanolamina. | 7.- Metano. |
| 2.- Ácido sulfhídrico. | 8.- Etano |
| 3.- Sulfuro ácido de amina. | 9.- Propano |
| 4.- Dióxido de carbono. | 10.- Butanos. |
| 5.- Carbamato. | 11.- Pentanos |
| 6.- Agua. | 12.- Nitrógeno. |

Cuando se lleva a cabo la transferencia de masa hacia la fase líquida, parte de lo que pasa reacciona y otra parte no, es por eso que se especifica lo que sucede en la etapa j para posteriormente predecir que sustancias salen en la fase vapor V_j y de la fase líquida L_j .

Según el modelo, en la etapa j las sustancias que salen en la fase vapor son (metano, etano, propano butano, pentano, nitrógeno, bióxido de carbono y agua) en la parte V_j y en la fase líquida sale dietanolamina con H_2S y CO_2 , que no reaccionaron, más lo que se obtiene de productos de las reacciones (carbamato y sulfuro ácido de amina) L_j .

3.12. Transferencia de calor.

La transferencia de calor se lleva a cabo en la etapa de equilibrio, donde el gas entra a una temperatura superior a la del líquido, es por eso que la transferencia de calor se da de la fase vapor hacia la fase líquida.

La transferencia se realiza inmediatamente que el gas entra en la fase vapor y cede calor al ponerse en contacto con la fase líquida en la interfase, ya que existe una diferencia de temperaturas, el calor del vapor es transferido hasta llegar a las condiciones globales del líquido logrando así una temperatura constante, llegando al equilibrio térmico.

La figura 3.7 es una forma de representar la transferencia de calor en la interfase, considerando una etapa de separación en no-equilibrio.

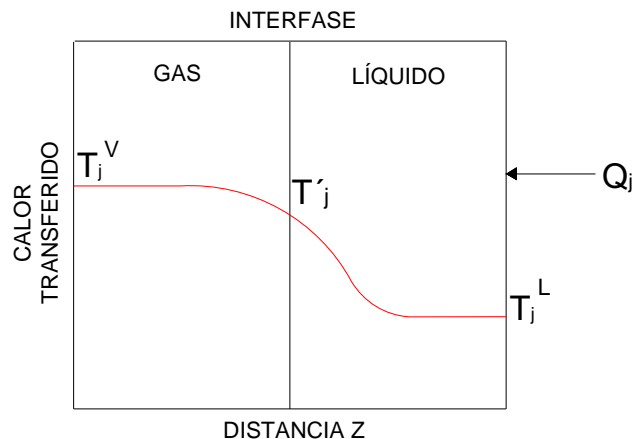


FIG. 3.7. TRANSFERENCIA DE CALOR EN LA INTERFASE.



La transferencia de calor se lleva a cabo por convección ya que las moléculas se mueven de un punto a otro e intercambian energía con otras moléculas que igualmente se están desplazando.

Para calcular la cantidad de calor que se transfiere es por medio de la ecuación de convección.

$$Q_j^T = U a_j \Delta T \dots\dots\dots (3.32)$$

Q_j^T = El calor que se transfiere de la fase gas hacia la fase líquida en la etapa j.

U= Coeficiente total de transferencia de calor.

a_j = Área interfacial en la etapa j.

ΔT = Diferencia de temperaturas en ambas fases.

Para calcular el calor de convección de forma individual para cada fase, se consideran las ecuaciones 3.33 y 3.34, que se basan en el cálculo de los coeficientes de transferencia de calor individuales para cada fase que son calculados por medio de las ecuaciones 4.5 y 4.6.

$$Q_{G,j}^T = h_G a_j (t_{0,j} - t'_{,j}) \dots\dots\dots(3.33)$$

$$Q_{L,j}^T = h_L a_j (t'_{,j} - t_{1,j}) \dots\dots\dots (3.34)$$

Reordenando las ecuaciones 3.33 y 3.34, con ello los coeficientes de transferencia de calor dan las resistencias de cada fase, como se muestra en las ecuaciones 3.35 y 3.36.

$$\frac{1}{h_{G,j}} = \frac{a_j (t_0 - t')}{Q_{G,j}^T} \dots\dots\dots(3.35)$$

$$\frac{1}{h_{L,j}} = \frac{a_j (t' - t_1)}{Q_{L,j}^T} \dots\dots\dots (3.36)$$

Donde la suma de ambas resistencias, nos da la resistencia total.

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_G} + \frac{1}{h_L} \dots\dots\dots (3.37)$$



3.13. Calor de reacción.

Se llama calor de reacción a la cantidad de calor liberada o absorbida en una reacción a la misma temperatura de los reaccionantes. En una reacción química puede haber una absorción de energía (reacción endotérmica) o una liberación de energía (reacción exotérmica).

La termoquímica estudia los cambios de energía térmica que acompañan a las reacciones químicas.

La entalpía o contenido energético cambia al pasar de los reactivos a los productos y, junto con la entropía determina el que una reacción se produzca o no espontáneamente. La variación de entalpía en una reacción química no depende del camino seguido por la reacción, sino sólo de los estados inicial y final.

La determinación de la cantidad de energía puesta en juego en una reacción o la explicación de su carácter espontáneo constituyen algunas de las cuestiones o aspectos energéticos de las reacciones químicas.

Es importante considerar la gran influencia que tiene el calor de reacción en la rapidez de reacción y que dependiendo de la transferencia de calor que se realiza durante la reacción es la rapidez con que se realizan las reacciones ^[9].

Se considera la ecuación 3.17 para determinar el calor de reacción.

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

3.14. Grado de avance o de reacción.

El grado de avance es la forma de representar que tanto de reactivo ha reaccionado para poder ser parte de los productos hasta que se llegue el estado de equilibrio, tomando en cuenta que el avance de la reacción depende de la temperatura, la presión y la composición de los reactivos. Matemáticamente se describe como:

$$\int_{\eta_{i0}}^{\eta_i} d\eta_i = v_i \int_0^{\varepsilon} d\varepsilon \dots \dots \dots (3.38)$$



En este modelo la fracción molar se pone en función del avance de reacción de la siguiente forma:

$$x_{i,j} = \left(\frac{n_i}{n} \right)_j = \left[\frac{\left(Lx_i + m_i + \sum_k \varepsilon_k v_{ik} \right)}{L + M + R} \right]_j \dots\dots\dots (3.39)$$

Lo que representa la ecuación 3.39 es que el sistema es una etapa de no equilibrio llamada etapa j, donde para poder medir el número de moles de cada componente, se suma la cantidad que se tiene en la fase líquida, más lo que se transfiere a dicha fase conocida como w_{ij} y se divide entre el número de moles totales presentes en la fase más los transferidos representados por W_j [9].



3.15. Especificaciones de la torre absorbedora.

Los datos de entrada corresponden a condiciones de operación de planta de endulzamiento que emplean como disolventes soluciones acuosas de DEA. Las especificaciones incluyen información de condiciones de entrada de las corrientes de gas amargo y amina pobre, número de platos de la columna de absorción, así como características de los mismos, que a continuación se especifican ^[8].

TABLA 3.2. CARACTERISTICAS DE LA TORRE ABSORBEDORA.

<u>Variable</u>	<u>Valor</u>
Datos del absorbedor	
Diámetro (cm)	290
Número de platos	22
Altura de mampara(cm)	9.53
<u>Especificaciones del gas amargo</u>	
Flujo (mol/s)	1576.4
Temperatura (K)	312
Presión (kpa)	1317
<u>Composición (%)</u>	
Metano (% mol)	92.34
Etano (% mol)	2.89
Propano (% mol)	0.14
Butano (% mol)	0.16
Pentano (% mol)	0.41
CO ₂ (% mol)	1.18
H ₂ S (% mol)	1.99
N ₂ (% mol)	0.89
<u>Especificación de Amina pobre</u>	
Flujo(mol/s)	5456
DEA(% peso)	28.5
Temperatura (K)	322
X _{CO2}	0.00077
X _{H2S}	0.00064

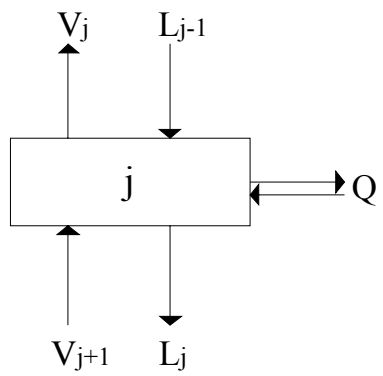
3.16. Grados de libertad.

Los grados de libertad sirven para determinar el número de variables mínimas que se deben establecer para resolver un sistema, en este caso se trata de la etapa de una torre absorbedora.

Se representan por medio de la ecuación 3.40, el número de variables N_v , menos el número de ecuaciones N_E son los grados de libertad.

$$N_D = N_v - N_E \dots\dots\dots(3.40)$$

El número de variables N_v , es el número total de variables presentes en la etapa j (fig. 3.8) menos el número de ecuaciones independientes (ecuaciones que calculan algunas de las variables), dando como resultado las variables que se tienen que especificar para resolver un problema.



3.8. ESQUEMA DE UNA ETAPA DE NO EQUILIBRIO

Número de ecuaciones

Es aquí donde se plantea el número de ecuaciones indispensables para realizar los cálculos necesarios, basados en un balance de materia y de energía.

Por lo tanto, se considera:

- En cada una de las etapas se llega al equilibrio entre ambas fases.
- En cada etapa son idénticas las condiciones de salida, de la fase líquida y de la fase gaseosa teniendo la misma composición, temperatura y presión.
- Se consideran los balances de materia, balances de energía y por componentes, donde es necesario especificar la restricción por fracción mol.

Estas ecuaciones aparte de representar lo que ocurre dentro de la torre nos arrojan los cálculos que se tienen que realizar en cada una de las etapas.

- Por último se tiene que considerar que dentro de la torre hay reacciones químicas, representadas por “r”

$$N_V = 4(C + 3) + 1 = 4C + 13 \dots\dots\dots (3.41)$$

NÚMERO DE ECUACIONES

IGUALDAD DE PRESIÓN $(P_V = P_L)_{SALIDA}$	1
IGUALDAD DE TEMPERATURA $(T_V = T_L)_{SALIDA}$	1
EQUILIBRIO ENTRE FASES $(y_i)_{SALIDA} = K_i (x_i)_{SALIDA}$	C
BALANCE DE MATERIA TOTAL $L_i + V_i = L_{i-1} + V_{j+1}$	1
BALANCE DE MATERIA POR COMPONENTE $L_i x_{ij} + V_i y_{ij} = L_{i-1} x_{ij-1} + V_{j+1} y_{ij+1}$	C-1
BALANCE DE ENTALPÍA $L_i H_{Li} + V_i H_{Vi} = L_{i-1} H_{Li-1} + V_{j+1} H_{Vi+1}$	1
RESTRICCIÓN DE FRACCIÓN MOL $\sum_{i=1}^C (x_i)_i = 1.0$	4
GRADOS DE CONVERCIÓN	r
	$2C+7+r$

$$N_D = (4C + 13) - (2C + 7 + r)$$

$$N_D = 2C + 6 - r$$

Para la unidad de cascada con n etapas

Anteriormente se explicaban las consideraciones que se deben de realizar, para obtener el número de ecuaciones presentes en la etapa de una torre, ahora se consideran n etapas como se observa en la figura 3.9.

Aunque en cada etapa sucede lo mismo, varía un poco la forma de representar el número de variables y el número de ecuaciones para todas las etapas de una torre.

$$(N_D)_{UNIDAD} = (N_V)_{UNIDAD} - (N_E)_{UNIDAD} \dots\dots\dots (3.42)$$

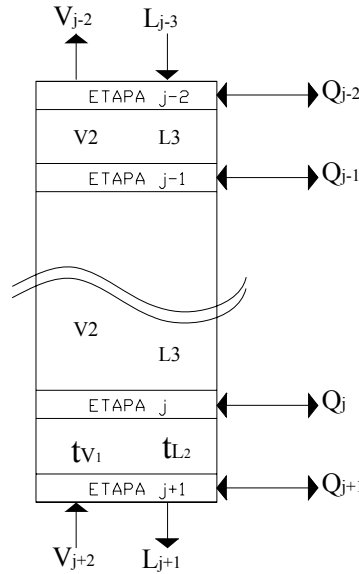


FIG. 3.9. TORRE DE ABSORCIÓN CON N ETAPAS

Número de variables

$$(N_V)_{UNIDAD} = \sum_{\text{Todos,e}} (N_V)_e - N_R (C+3) + N_A \dots\dots\dots (3.43)$$

El número de variables de la torre es igual a la suma de variables en cada etapa $N(4C+13)$, N es el número de etapas multiplicado por el número de variables calculadas anteriormente con (ecuación.3.41) $(4C+13)$, menos $[2(N-1)]$ que representa dos corrientes redundantes en cada etapa que serían, las corrientes de entrada a una etapa son las mismas que salen de la etapa anterior y son dos porque una es del gas y otra del líquido, multiplicadas por $(C+3)$ que representa a cada corriente (flujo, presión, temperatura y composición) más la variable adicional que considera el número total de etapas.

$$N_V = N(4C + 13) - [2(N - 1)](C + 3) + 1$$

$$N_V = 2NC + 7N + 2C + 7$$

Número de ecuaciones

$$(N_E)_{UNIDAD} = \sum_{\text{Todos } e} (N_E)_e - N_R \dots\dots\dots(3.44)$$

El número de ecuaciones de la torre es igual a la suma de ecuaciones en cada etapa $N(2C + 7+r)$, N es el número de etapas multiplicado por el número de ecuaciones en cada etapa realizadas anteriormente menos las restricciones redundantes de fracción molar representadas por $2(N-1)$ que considera las corrientes de entrada a la etapa son las mismas de salida de otra.

$$N_E = N(2C + 7 + r) - 2(N - 1)$$

$$N_E = 2NC + 5N + rN + 2$$

Grados de libertad

$$N_D = (2NC + 7N + 2C + 7) - (2NC + 5N + rN + 2)$$

Los grados de libertad es la resta de número de variables totales menos el número de ecuaciones presentes en la torre, donde finalmente se sustituye el número de etapas N, el número de componentes C y el número de reacciones r.

$$N_D = 2N + 2C - rN + 5$$

$$N_D = 2(22) + 2(12) - (2)(22) + 5 = 29$$

Quedando como resultado el número de variables mínimas que se tienen que especificar para resolver el cálculo de la torre absorbadora, en este caso es difícil considerar con exactitud ya que es impredecible, puesto que se tienen que considerar las reacciones en cada etapa, la transferencia de masa y calor entre otras cosas.

**Número de ecuaciones presentes en este sistema.**

El modelo de no equilibrio de la torre de absorción para el endulzamiento del gas natural se representa mediante las ecuaciones en la tabla 3.3:

TABLA 3.3. TOTAL DE ECUACIONES PRESENTES EN EL SISTEMA.

Ecuaciones	Referencia de la ecuación
$N_{j,z} = \sum_i N_{i,jz}$	3.5
$W_j = N_{j,z} a_j$	3.6
$R_j = \sum_k \varepsilon_k v_k$	3.7
$v_k = \left(\sum_i v_i \right)_k$	3.8
$M_j = N_{j,z} a_j - R_j$	3.9
$M_j = \sum_i m_{ij}$	3.10
$x_{i,j-1} L_{j-1} + w_{i,j} - x_{i,j} L_j = 0$	3.11
$y_{i,j+1} V_{j+1} - w_{i,j} - y_{i,j} V_j = 0$	3.12
$w_{i,j} = N_{i,jz} a_j$	3.14
$r_{i,j} = \sum_k \varepsilon_k v_{i,k}$	3.15
$m_{i,j} = N_{i,jz} a_j - r_{i,j}$	3.16
$Q_{R,j} = \sum_k \varepsilon_k \Delta H_k^R$	3.17
$L_{j-1} H_{j-1}^L + V_{j+1} H_{j+1}^V + Q_j + Q_{Rj} + Q_j^T = L_j H_j^L + V_j H_j^V$	3.18
$L_j = L_{j-1} + W_j$	3.2
$V_j = V_{j+1} - W_j$	3.3
$N_{i,jz} = K_{G,ij} (y_{i,j} - y_{i,j}^*)$	3.23
$\frac{1}{K_{G,ij}} = \frac{1}{k_{g,ij}} + \frac{K_{i,j}}{k_{l,ij}}$	3.27
$Q_j^T = U a_j \Delta T$	3.32
$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_G} + \frac{1}{h_L}$	3.37
$K_1 = \frac{x_3}{x_1 x_2} = \frac{k_4(T)}{k_6(T)}$	4.7
$K_2 = \frac{x_5}{x_1^2 x_4} = \frac{k_2(T)}{k_6 k_8(T)}$	4.9



Donde se tienen como variables las enlistadas en la tabla 3.4.

TABLA 3.4. TOTAL DE VARIABLES PRESENTES EN EL SISTEMA.

V_{j+1}	Flujo del vapor de entrada a la etapa j.
L_{j-1}	Flujo de líquido de entrada a la etapa j.
V_j	Flujo del vapor de salida de la etapa j.
L_j	Flujo de líquido de salida de la etapa j.
R_j	Masa transferida que reacciona.
ε_k	Avance de la reacción.
ν_k	Coefficiente estequiométrico total de la reacción k.
W_j	Masa total transferida.
$N_{j,z}$	Flux másico.
a_j	Área interfacial.
M_j	Masa transferida que no reacciona.
$(x_{i,j-1})$	Fracción mol de i en la fase líquida a la entrada de la etapa j.
$(y_{i,j+1})$	Fracción mol de i en la fase vapor a la entrada de la etapa j.
$(w_{i,j})$	Masa que se transfiere por componente.
$(x_{i,j})$	Fracción mol de i en la fase líquida a la salida de la etapa j.
$(y_{i,j})$	Fracción mol de i en la fase gaseosa a la salida de la etapa j.
$(m_{i,j})$	Masa de i transferida que no reacciona.
$(r_{i,j})$	Masa de i transferida que reacciona.
$(N_{i,jz})$	Flux másico por componente.
$(x_{i,j}^*)$	Fracción mol de "i" en equilibrio con la fracción mol $y_{i,j}$.
$(y_{i,j}^*)$	Fracción mol de "i" en el equilibrio con la fracción mol $x_{i,j}$.
$(k_{i,j})$	Coefficiente de equilibrio entre fases.
H_{j-1}^L	Entalpía de la fase líquida en la entrada de la etapa j.



H_{j+1}^V	Entalpía de la fase vapor en la entrada de la etapa j.
Q_j	Calor de la etapa j.
Q_{Rj}	Calor de reacción.
Q_j^T	Calor transferido entre fases.
H_j^L	Entalpía de la fase líquida a la salida de la etapa j.
H_j^V	Entalpía de la fase gaseosa a la salida de la etapa j.
K_1	Constante de equilibrio de reacciones globales.
K_2	Constante de equilibrio de reacciones globales.
$K_{G,ij}$	Coefficiente total de transferencia de masa en fase gas.
$K_{L,ij}$	Coefficiente total de transferencia de masa en fase líquida.
$K_{g,ij}$	Coefficiente individual de transferencia de masa en fase gas.
$K_{l,ij}$	Coefficiente individual de transferencia de masa en fase líquida.
U	Coefficiente total de transferencia de calor.
h_G	Coefficiente de transferencia de calor en la fase gas.
h_L	Coefficiente de transferencia de calor en la fase líquida.
P	Presión de la etapa.
T	Temperatura de la etapa.

Para la resolución del modelo en etapa de no equilibrio se deben especificar todas las cantidades consideradas en dicho modelo para una etapa como: número de etapas, flujos de alimentación y composiciones etc., además del comportamiento en cada una de las etapas como: la transferencia de masa y energía así como sus reacciones, asimismo que especificar algunos parámetros de la torre para calcular correctamente los coeficientes de transferencia de energía y calor.

Para la resolución de las ecuaciones del modelo de no equilibrio de la torre de absorción se propone el método de Newton Raphson, el cual se describe a continuación.

3.17. Método de Newton Raphson.

Este método es iterativo y es ampliamente utilizado para encontrar las raíces de la ecuación $f(x)=0$, ya que converge rápidamente, realizando la derivada de $f(x)$ y se necesita una aproximación inicial a la raíz. Es uno de los métodos más usados y efectivos ^[10].

Parte de una aproximación inicial x_0 y obtiene una aproximación mejor, x_1 , dada por la ecuación 3.45:

$$X_{n+1} = X_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \dots\dots\dots(3.45)$$

La expresión anterior puede derivarse a partir de un desarrollo de la serie de Taylor.

Este método consiste en una linealización de la función, es decir, f se reemplaza por una recta tal que contiene al punto $(x_0, f(x_0))$ y cuya pendiente coincide con la derivada de la función en el punto, $f'(x_0)$.

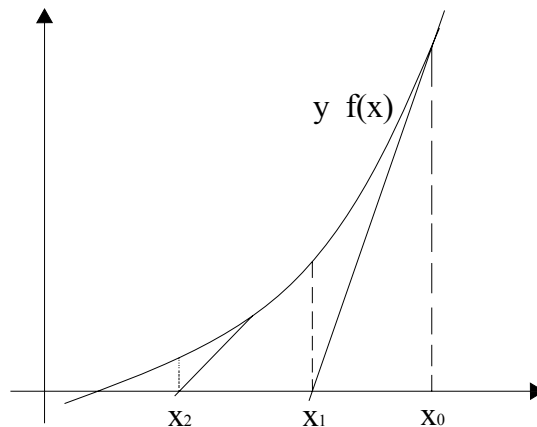


FIG. 3.10. INTERPRETACIÓN GEOMÉTRICA DEL MÉTODO DE NEWTON.

Para la búsqueda de raíces se asume que la función de $f(x)$ es derivable y continua sobre un intervalo cerrado (a, b) . Entonces $f(x)$ tiene una pendiente definida y una única línea tangente en cada punto en (a, b) . La tangente en $(x_0, f(x_0))$ es una aproximación a la curva de $f(x)$ cerca del punto $(x_0, f(x_0))$. En consecuencia, el cero de la línea tangente es una aproximación del cero de $f(x)$.

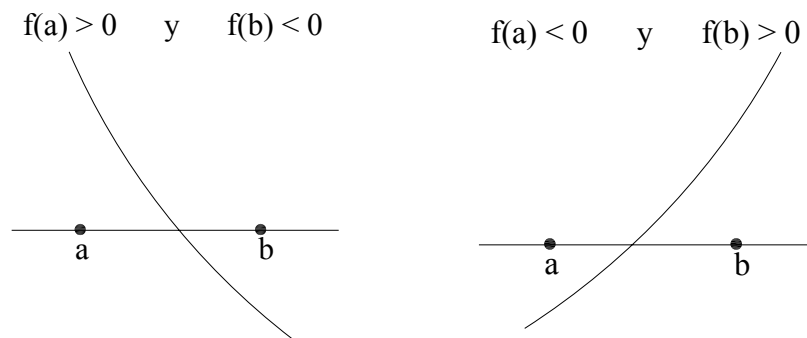


FIG. 3.11. PENDIENTE DEFINIDA Y UNA ÚNICA LÍNEA TANGENTE EN CADA PUNTO EN (A, B).

Repitiendo el mismo proceso se obtiene cada vez mejores aproximaciones de la raíz de la función $f(x)$.

Funcionamiento del algoritmo.

Inicialmente se muestra como funciona el algoritmo para determinar las raíces de una sola función no lineal de una variable independiente.

Una función no lineal puede tener múltiples raíces de las cuales una se define como la intersección de la función con cualquier recta. Usualmente se toma el eje x de la variable independiente como línea recta.

En donde:

- Se tiene una función cuyo valor depende de x : $y = f(x)$
- Se elige un valor x_1 inicial: $y_1 = f(x_1)$
- Newton Raphson evalúa la función para este valor de x_1 hallando y_1 .

El valor de y_1 se compara con la tolerancia seleccionada a priori por el usuario, para ver si la diferencia entre el valor buscado de y , y el valor obtenido en y_1 es bastante cercano a cero. Si es así, x_1 será una raíz idónea.

Si la tolerancia escogida es mucho menor que la diferencia obtenida entre el valor obtenido de y_1 y el valor de y buscado, se debe repetir la iteración. ¿Cómo se busca un nuevo valor inicial:

- Se calcula la pendiente de la función $f(x)$ en el punto x_1 , e y_1 se calcula utilizando una expresión analítica para la derivada de la función.
- La ecuación de la recta tangente se evalúa al encontrar su intersección en x_2 , el cual se utiliza como nuevo valor inicial.
- Se compara nuevamente la tolerancia y se procede en consecuencia.

Determinación multidimensional de las raíces.

Si tenemos un sistema de ecuaciones no lineales, múltiples y simultáneas, como se muestra en la figura 3.12 definimos:

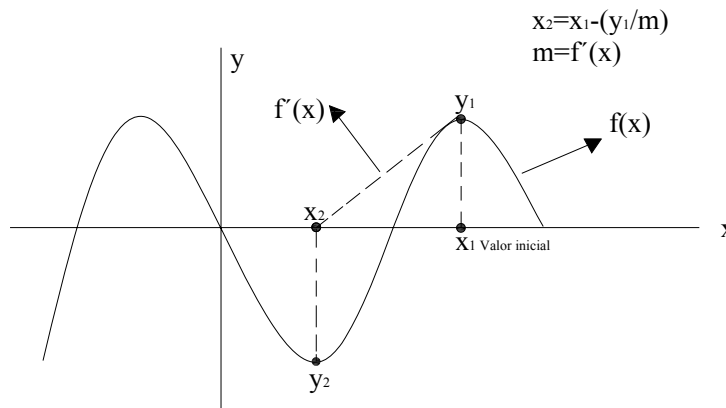


FIG. 3.12. SISTEMA DE ECUACIONES NO LINEALES

- $y_i = f(x_i)$ función
- $m = f'(x_i)$ pendiente
- $x_{(i+1)} - x_i = \Delta x$ Error $\Delta x \longrightarrow 0$ si la solución converge.

Si no converge, debemos hallar el siguiente valor inicial $x_{(i+1)}$:

$$x_{(i+1)} = x_i - (y_i / m) \longrightarrow \text{Algoritmo para hallar el siguiente valor inicial}$$

$$m (x_{(i+1)} - x_i) = -y_i$$

Por lo que queda:

$$f'(x) * \Delta x = -f(x_i) \dots\dots\dots(3.46)$$

Interpretando estas ecuaciones y ampliando el resultado a un sistema de ecuaciones no lineales, múltiples y simultáneas de cualquier mecanismo a solucionar por Newton Raphson tendrá un conjunto de ecuaciones definido por:

$$\begin{pmatrix} f1(x_i) \\ \dots \\ \dots \\ fn(x_i) \end{pmatrix} = B = \text{Conjunto de ecuaciones de enlace.}$$

Para hallar los términos de m (de la pendiente), se requieren las derivadas parciales de la función en cada punto:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial f1}{\partial x1} & \frac{\partial f1}{\partial x2} & \frac{\partial f1}{\partial x3} & \frac{\partial f1}{\partial x4} & \frac{\partial f1}{\partial x5} \\ \dots \\ \dots \\ \frac{\partial fn}{\partial x1} & \frac{\partial fn}{\partial x2} & \frac{\partial fn}{\partial x3} & \frac{\partial fn}{\partial x4} & \frac{\partial fn}{\partial x5} \end{pmatrix} = \bar{A}, \text{ matriz jacobiana del sistema.}$$

A, matriz de derivadas parciales del sistema de ecuaciones de enlace geométricas respecto a cada una de las coordenadas generalizadas.

$$\begin{pmatrix} \Delta x_1 \\ \dots \\ \dots \\ \Delta x_n \end{pmatrix} = X = \text{término de error:}$$

Con lo que queda según (3.46):

$$A * X = -B$$

An aerial photograph of a large industrial plant, likely a refinery or chemical processing facility. The image shows a complex network of tall, vertical distillation columns and intricate piping systems. The ground is a mix of paved areas and open spaces. In the background, there are some buildings and a line of trees under a clear sky. The overall scene is one of a large-scale industrial operation.

CAPÍTULO IV
ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES
FÍSICO-QUÍMICAS



4. ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.

En este capítulo se presentan las ecuaciones y correlaciones para estimar las propiedades físico-químicas usadas en el desarrollo del modelo de endulzamiento basado en la transferencia de masa con reacción química.

4.1. Cálculo de los coeficientes de transferencia de masa.

Para conocer los coeficientes de transferencia de masa, se realizan los cálculos utilizando las ecuaciones planteadas por Thomas C. Young y Warren E. Stewart (1995). [41]

Cálculo del coeficiente de transferencia en fase vapor.

$$k_{g,ij} = C_G D_{AB,G}^{1/2} a_{00} \sqrt{V_0/h_w} \dots\dots\dots (4.1)$$

Cálculo del coeficiente de transferencia en fase líquida.

$$k_{l,ij} = C_L D_{AB,L}^{1/2} a_{00} \sqrt{V_0/h_w} \dots\dots\dots (4.2)$$

Donde:

C = Concentración [kgmol/m³]

D_{AB} = Difusividad en este caso del H₂S y CO₂ en el gas natural [m²/s].

a₀₀ = Función hidrodinámica adimensional calculada por medio de la ecuación 4.3.

$$a_{00} = (0.2753 \pm 0.0097) \left(\frac{\rho_G V_0 h_w}{\mu_L} \right)^{0.658 \pm 0.038} \left(\frac{\mu_G \rho_L}{\mu_L \rho_G} \right)^{0.420 \pm 0.046} \dots\dots\dots (4.3)$$

V₀ = Velocidad del vapor, calculada por medio de la ecuación 4.4 [m/s].

$$V_0 = \frac{W_G}{(\rho_G A_{open})} \dots\dots\dots (4.4)$$

W_G = Flujo masico [kg/s].

ρ = Densidad [kg/m³].

A_{open} = Área libre [m²].



4.2 Cálculo de los coeficientes de transferencia de calor.

Para calcular los coeficientes individuales de transferencia de calor h_G y h_L , se obtienen mediante las correlaciones descritas por Young y Stewart (1992), ^[41] que se expresa como:

$$h_G = \rho_G \hat{C}_{p,G} \alpha_G^{1/2} a_{00} \sqrt{V_0/h_w} \dots\dots\dots(4.5)$$

$$h_L = \rho_L \hat{C}_{p,L} \alpha_L^{1/2} a_{00} \sqrt{V_0/h_w} \dots\dots\dots(4.6)$$

Donde:

a_{00} = Función hidrodinámica adimensional (calculada por medio de la ecuación 4.3)

α = Difusividad térmica [m^2/s]

\hat{C}_p = Capacidad calorífica a presión constante [$J/kg/K$].

h = Coeficiente de transferencia de calor [$W/m^2/K$]

V_0 = Velocidad del vapor [m/s] (calculada anteriormente en la ecuación 4.4)

h_w = Altura del plato [m]

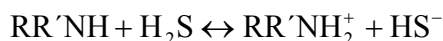
ρ = Densidad [Kg/m^3]

G = Gas.

L = Líquido.

4.3 Cálculo de las constantes de equilibrio.

Las reacciones que se llevan a cabo en la fase líquida son las mencionadas anteriormente en el capítulo 3.11, las cuales ocurren simultáneamente y de forma rápida, tanto el CO_2 como el H_2S reaccionan de una forma tan rápida que la mayoría de estas reacciones no son relevantes. Para el cálculo de las fracciones se recomienda hacerlo a partir de las siguientes reacciones:



Para expresar la fracción mol en función del avance de la reacción se tiene la tabla 4.1 donde se calculan los coeficientes estequiométricos de cada reacción.



TABLA 4.1. CÁLCULO DEL COEFICIENTE ESTEQUIOMÉTRICO DE AMBAS REACCIONES

i	RR'NH	H ₂ S	RR'NH ⁺ ₂ HS ⁻	CO ₂	RR'NH ⁺ ₂ RR'NCOO ⁻		
k						v _k	ε _{ki}
1	-1	-1	1	0	0	-1	ε _{1j}
2	-2	0	0	-1	1	-2	ε _{2j}

A partir de la tabla 4.1 se expresan las fracciones de cada componente.

La ecuación 3.39 es una ecuación general que representa el cálculo de las fracciones, pero a continuación se muestra la forma de calcular cada fracción, ya que cada fracción depende del avance de la reacción, si el componente esta presente en alguna de las dos reacciones.

Por ejemplo: Para calcular $x_{1,j}$, se tienen el (número de moles de dietanolamina) entre (el número de moles totales) en la etapa j.

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

El número de moles de dietanolamina en la etapa j = $(Lx_1 + m_1 - \varepsilon_1 - 2\varepsilon_2)_j$

Donde $(Lx_1)_j$ es la cantidad de dietanolamina que hay en la fase líquida en la etapa j más $(m_1 - \varepsilon_1 - 2\varepsilon_2)_j$ lo que se transfiere a la fase líquida en la etapa, representado en la ecuación. 3.13 como $m_i + \sum_k \varepsilon_k v_{ik}$ lo que seria w_{ij} , ya que $\sum_k \varepsilon_k v_{i,k}$ es $r_{i,j}$ como se ve en la ecuación 3.15, m_1 es la cantidad de dietanolamina que no reacciona y $-\varepsilon_1 - 2\varepsilon_2$ es la cantidad de dietanolamina que reacciona: $-\varepsilon_1$ en la reacción 1 y $-2\varepsilon_2$ en la reacción 2.

El número de moles totales en la etapa j = $(L + M + R)_j$

Donde L_j es el líquido que hay en la fase más $(M + R)_j$ lo que se transfiere a la etapa W_j .

Como son muchos los componentes que están dentro de la torre, en el apartado 3.11 se enumeraron, con la finalidad de calcular las fracciones de una forma más sencilla y



rápida, sustituyendo en la ecuación 3.39 para cada fracción nos queda de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 x_{1,j} &= \left(\frac{n_1}{n_T} \right)_j = \left[\frac{Lx_1 + m_1 - \varepsilon_1 - 2\varepsilon_2}{L + M + R} \right]_j & x_{7,j} &= \left(\frac{n_7}{n_T} \right)_j = \left[\frac{Lx_7 + w_7}{L + M + R} \right]_j \\
 x_{2,j} &= \left(\frac{n_2}{n_T} \right)_j = \left[\frac{Lx_2 + m_2 - \varepsilon_1}{L + M + R} \right]_j & x_{8,j} &= \left(\frac{n_8}{n_T} \right)_j = \left[\frac{Lx_8 + w_8}{L + M + R} \right]_j \\
 x_{3,j} &= \left(\frac{n_3}{n_T} \right)_j = \left[\frac{Lx_3 + m_3 + \varepsilon_1}{L + M + R} \right]_j & x_{9,j} &= \left(\frac{n_9}{n_T} \right)_j = \left[\frac{Lx_9 + w_9}{L + M + R} \right]_j \\
 x_{4,j} &= \left(\frac{n_4}{n_T} \right)_j = \left[\frac{Lx_4 + m_4 - \varepsilon_2}{L + M + R} \right]_j & x_{10,j} &= \left(\frac{n_{10}}{n_T} \right)_j = \left[\frac{Lx_{10} + w_{10}}{L + M + R} \right]_j \\
 x_{5,j} &= \left(\frac{n_5}{n_T} \right)_j = \left[\frac{Lx_5 + m_5 + \varepsilon_2}{L + M + R} \right]_j & x_{11,j} &= \left(\frac{n_{11}}{n_T} \right)_j = \left[\frac{Lx_{11} + w_{11}}{L + M + R} \right]_j \\
 x_{6,j} &= \left(\frac{n_6}{n_T} \right)_j = \left[\frac{Lx_6 + w_6}{L + M + R} \right]_j & x_{12,j} &= \left(\frac{n_{12}}{n_T} \right)_j = \left[\frac{Lx_{12} + w_{12}}{L + M + R} \right]_j
 \end{aligned}$$

Para obtener la constante de equilibrio se expresa a partir de las fracciones de cada componente de acuerdo con las reacciones que se presentan, es decir, para la constante de equilibrio de la reacción $RR'NH + H_2S \leftrightarrow RR'NH_2^+ + HS^-$ queda expresada como:

$$K_1 = \frac{x_3}{x_1 x_2} = \frac{k_4(T)}{k_6(T)} \dots \dots \dots (4.7)$$

Como no se tiene la constante de equilibrio para esta reacción, es posible calcularla a partir de todas las series de reacciones que se consideraron anteriormente en el apartado 3.11, en este caso las reacciones que se toman en cuenta son la 4 y la 6, considerándolas en función de la temperatura como se muestra en la ecuación 4.8 y tomando los datos de la tabla 4.2 del presente trabajo de David M. Austgen y Gary T. Rochelle^[13].

$$\ln k_k = c_1 + \frac{c_2}{T} + c_3 \ln T + c_4 T \dots \dots \dots (4.8)$$

Lo mismo sucede para la segunda reacción: $2RR'NH + CO_2 \leftrightarrow RR'NH_2^+ + RR'NCOO^-$
 Considerando el procedimiento anterior queda expresada de la forma siguiente:



$$K_2 = \frac{x_5}{x_1^2 x_4} = \frac{k_2(T)}{k_6 k_7(T)} \dots\dots\dots (4.9)$$

Para hacer el cálculo de las constantes de equilibrio se considera a partir de la temperatura en la fase líquida. La finalidad de calcular dicha constante es que a partir de ésta podemos conocer el avance de la reacción, conociendo el avance de la reacción se conocerán las fracciones y la composición que salen y entran en cada etapa.

TABLA 4.2. COEFICIENTES PARA CALCULAR LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO QUÍMICO.

No. Reacc.	Componente	C1	C2	C3	C4	Rango, Tem.(°C)
2 ^a	CO ₂	231.465	-12092.10	-36.7816	0	0-225
4 ^a	H ₂ S	214.582	-12995.4	-33.5471	0	0-150
6 ^a	DEA	-6.7936	-5927.65	0	0	0-50
7 ^a	DEA	4.5146	-3417.34	0	0	25-120

4.4. Cálculo de las constantes de Henry.

A partir de los datos reportados por David M. Austgen y Gary T. Rochelle ^[13]. Que se tienen en la tabla 4.3 se calcula las constantes de Henry empleando la ecuación 4.10.

$$\ln K_{ij} = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T + C_4 T \dots\dots\dots (4.10)$$

TABLA 4.3. COEFICIENTES PARA CALCULAR LAS CONSTANTES DE HENRY.

Componente	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	Temp. Rango °C
H ₂ S	358.138	-13236.8	-55.0551	0.059565	0-150
CO ₂	170.7126	-8477.711	-21.95743	0.005781	0-100

La temperatura que se emplea para esta ecuación, es la temperatura de la interfase ya que es ahí donde se realiza el equilibrio.

4.5. Cálculo de propiedades en cada fase.

La estimación de la concentración, densidad, viscosidad, conductividad térmica y difusividad son calculadas para determinar los coeficientes de transferencia de masa y



UNAM ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS ZARAGOZA
 de calor, ya que estos dependen de las propiedades del fluido. Es por eso que se deben de estimar de acuerdo a la fase en que se encuentra cada uno de los componentes.

4.5.1. Propiedades de la fase gas.

Difusividad de gases

En este caso, la difusividad de los gases es calculada tanto para el H₂S como para el CO₂ en el gas natural que se encuentra en la fase vapor. Esto por medio de la ecuación de Hirschfelder, Bird y Spotz. [5]

$$D_{AB,G} = \frac{0.001858T^{3/2} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2}}{P\sigma_{AB}^2\Omega_D} \dots\dots\dots (4.11)$$

$$\sigma_i = 0.841V_c^{1/3}$$

$$\sigma_i = 2.44 \left(\frac{T_c}{P_c} \right)^{1/3}$$

$$\epsilon_A/k = 0.77T_c$$

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

$$\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}$$

D_{AB} = Difusividad de la masa A (H₂S y CO₂) que se difunde a través de B (Gas natural) [m²/seg].

T = Temperatura [K].

σ_{AB} = Diámetro de colisión, calculado a partir de la temperatura crítica (T_c) y presión crítica (P_c) obtenidas de la bibliografía.

Ω_D = Integral de colisión correspondiente a la difusión molecular.

El cálculo de la integral de colisión se obtiene a partir de la ecuación $\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}$, el resultado se compara con la tabla para colocar su integral de colisión correspondiente a la difusión molecular.

ϵ = Energía de interacción molecular, calculada a partir de la temperatura crítica (T_c) obtenida de la bibliografía.

M_A y M_B = Pesos moleculares de A y B [g/mol].

Difusividad de Mezclas

Después de calcular a cada una de las difusividades, se calcula la difusividad de la mezcla en donde la fracción y_2' es obtenida a partir de la fracción de cada componente dividida entre el total de fracciones, donde posteriormente se hace la sustitución para calcular la difusividad de la mezcla.



$$D_{1-MEZCLA} = \frac{1}{\frac{y_2'}{D_{1-2}} + \frac{y_3'}{D_{1-3}} + \dots + \frac{y_n'}{D_{1-n}}} \dots \dots \dots (4.12)$$

$$y_2' = \frac{y_2}{y_2 + y_3 + \dots + y_n} \dots \dots \dots (4.13)$$

Por último, si ya se tiene calculada la difusividad y cambian las condiciones como la presión y la temperatura se realiza un ajuste por medio de esta ecuación.

$$D_{AB,T_2,P_2} = D_{AB,T_1,P_1} \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{3/2} \frac{\Omega_{DT_1}}{\Omega_{DT_2}} \dots \dots \dots (4.14)$$

Cálculo de la composición:

$$C_G = \frac{y_i P}{RT} \dots \dots \dots (4.15)$$

Cálculo de la densidad:

$$\rho_{mezcla} = \frac{MP}{ZRT} \dots \dots \dots (4.16)$$

Z = Factor de compresibilidad.

Cálculo de la viscosidad [11]:

$$\mu_{mezcla} = \frac{\sum_{A=1}^n X_A \mu_A}{\sum_{B=1}^n X_B \theta_{AB}} \dots \dots \dots (4.17)$$

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

Cálculo de la conductividad térmica:

$$k_{mezcla} = \frac{\sum_{A=1}^n X_A k_A}{\sum_{B=1}^n X_B \theta_{AB}} \dots \dots \dots (4.18)$$

θ_{AB} = Número adimensional.

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

n = Número de especies químicas.

A, B = Especies químicas.


UNAM ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Cálculo de la capacidad calorífica:

$$C_{p_{mezcla}} = \sum y_i C_{p_i} \dots\dots\dots (4.19)$$

$$C_{p_i} = A + BT + CT^2 + DT^3 \dots\dots\dots (4.20)$$

4.5.2. Propiedades de la fase líquida.
Difusividad en líquidos

El cálculo de la difusión en la fase líquida es evaluada mediante el método de Wilke y Chang (1955) ^[6], el cual es:

$$\frac{D_{AB}\mu_B}{T} = \frac{7.4 \cdot 10^{-8} (\varphi_B M_B)^{1/2}}{V_A} \dots\dots\dots (4.21)$$

D_{AB} = Difusividad del componente A (H_2S y CO_2) que se difunde a través de B (solución de amina) [$m^2/seg.$]

T = Temperatura [K]

φ_B = Parámetro de asociación del solvente B

μ_B = Viscosidad dinámica de B (cp).

V_A = Volumen molar del soluto en su punto normal de ebullición [$m^3/ kg mol$].

M_B = Peso molecular de B [kg/mol].

Los volúmenes molares de algunas sustancias comunes en el tratamiento de gas natural se muestran en la tabla 4.4.

TABLA 4.4. VOLUMEN MOLECULAR DE ALGUNOS COMPUESTOS.

Compuesto	Volumen Molecular (cm^3/mol)
H_2	14.3
O_2	25.6
N_2	31.2
CO	30.7
CO_2	34
SO_2	44.8
NH_3	25.8
H_2O	18.9
H_2S	32.9
COS	51.5
CH_4	22.2
C_2H_6	51.8



UNAM ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Cálculo de la composición:

$$C_L = \frac{x_i L}{V_{plato}} \dots\dots\dots(4.22)$$

A continuación se presentan algunas correlaciones para el cálculo de las propiedades reportadas por Chakma (1984) [18] y Cheng (1996) [19].

Cálculo de la densidad:

$$\rho = 998.0 - 0.00403T^2 + X_m(3.4 - 0.00025T^{1.45}) - X_m^{1.19} \dots\dots\dots (4.23)$$

Cálculo de la viscosidad:

$$\mu = \exp\left\{\frac{0.067666X_m - 6.820867}{1 - 0.004395X_m} - \frac{T(0.014066 + 0.000105X_m)}{1 - 0.004965X_m}\right\} \dots\dots\dots (4.24)$$

Cálculo de la conductividad térmica:

$$k = (0.4675 - 0.0062X_m^{0.8538})T^{0.08} \dots\dots\dots (4.25)$$

Cálculo de la capacidad calorífica:

$$C_p = 4.176 + 0.00046T - 0.001837X_m + 0.000054X_m T \dots\dots\dots (4.26)$$

Las variables usadas en estas ecuaciones son:

- T = Temperatura, [°C]
- X_m = Fracción peso en la disolución de la amina.
- ρ = Densidad, [kg/m³]
- μ = Viscosidad, [Pa s]
- C_p = Capacidad calorífica, [J/g °C]
- k = Conductividad térmica, [W/m °C]

The image shows an industrial facility, likely a refinery or chemical plant. In the center is a large, white, rectangular building with a flat roof and several windows. To the left and right of this building are tall, slender distillation columns or towers, each surrounded by a complex network of metal scaffolding and walkways. The ground in the foreground is a mix of dirt and gravel. The sky is a clear, pale blue with a few wispy clouds. The overall scene is industrial and functional.

**CAPÍTULO V
CONCLUSIONES
Y
RECOMENDACIONES**



5 CONCLUSIONES

Se describió el proceso de endulzamiento del gas natural, así como sus etapas de absorción y regeneración que constituye dicho proceso.

Se estableció el modelo de una torre absorbidora para el proceso de endulzamiento de gas natural, partiendo de una etapa de no equilibrio en donde la formulación del modelo involucra la solución de las ecuaciones de balance de materia, equilibrio físico, equilibrio químico y de transporte con el fin de disminuir la cantidad de H_2S a cantidades permisibles.

La finalidad de eliminar las impurezas del gas es que estas pueden provocar daños al medio ambiente, corrosión en equipos o disminuir su valor comercial. Es por eso que se desarrolla dicho modelo partiendo de una etapa donde se observa a detalle lo que sucede y considera que lo mismo ocurre en todas las etapas en serie. Analizando en forma detallada como se realiza la transferencia en la interfase, además de que es ahí donde se realiza el equilibrio físico y químico.

En la etapa hay transferencia de masa de la fase gaseosa hacia la fase líquida, en donde únicamente el H_2S y CO_2 reaccionan obteniendo así una disminución de estos a la salida de la torre.

Este modelo además contempló que una parte de lo que se transfiere no reacciona, lo cual se supone que entra en la siguiente etapa, donde pudiera reaccionar.

De acuerdo al objetivo planteado al principio de esta tesis se cumplió, ya que, considerando los fenómenos que se presentan dentro de la torre y tomando en cuenta la cinética se obtuvieron ecuaciones que representan el comportamiento del gas en la torre.

Se planteó el modelo logrando disminuir el contenido de H_2S a 4 ppm que es la mínima cantidad permisible.



Se determinaron los grados de libertad para toda la torre logrando así obtener el número de variables que se necesitan establecer en cada etapa.

Se propuso una metodología para la resolución de las ecuaciones planteadas.

Para dicha metodología se tienen que realizar una serie de cálculos que son simultáneos y en el caso del avance de la reacción, los cálculos se realizan de manera interactiva. En la etapa j se obtuvieron 21 ecuaciones y 42 variables, pero el número de ecuaciones y de variables son para una etapa, multiplicado por las 22 etapas, se tienen 462 ecuaciones y 924 variables que se pueden llegar a resolver a futuro.

RECOMENDACIONES

Los objetivos de esta tesis quedan concluidos teniendo un modelo, al cual, se le pueden llegar a cambiar la composición o el tipo de amina sin tener que volver a realizar todo, lo cual nos permite comparar su comportamiento modificando sus variables.

En esta tesis se estableció un modelo de una torre absorbedora en donde se obtuvieron 462 ecuaciones y 924 variables, las cuales, se pueden llegar a resolver con la ayuda de algún programa como MathCAD o MathLAB y así poder obtener en forma cuantitativa un resultado, donde se pudiera observar las condiciones a las que opera la torre como la temperatura en cada plato, la presión y composición en una simulación, en donde posteriormente se pudieran comparar estos resultados con datos reales.



BIBLIOGRAFÍA

**BIBLIOGRAFÍA**

1. NORMA Oficial Mexicana NOM-001-SECRE-2003, Calidad del gas natural.
2. Universidad Autónoma del Carmen, Fac. de química, seminario de ingeniería.
3. Marín Zarate Fausto, “TECNOLOGIAS DE DEPURACIÓN Y DE ELIMINACIÓN DE AMINAS GASTADAS PROVENIENTES DE LOS PROCESOS DE ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL”, 2003.
4. Perry, R.E. “CHEMICAL ENGINEERS HANDBOOK” 7th edition, Mc Graw Hill, 1999.
5. Ernest J. Henley, “OPERACIONES DE SEPARACIÓN POR ETAPAS DE EQUILIBRIO EN INGENIERÍA QUÍMICA”; Editorial Reverte, S.A. (1990).
6. James R. Welty, “FUNDAMENTOS DE TRANSFERENCIA DE MOMENTO, CALOR Y MASA”; Editorial Limusa, S.A. de C.V. 1997.
7. Andrew, S.D.P.S.; Alta tecnología química; Volue Tray Design Manual, New Cork, (1961).
8. José Manuel Cervantes Rodríguez, “DESARROLLO DE UN MODELO CINÉTICO TERMODINÁMICO DE UNA COLUMNA DE ABSORCIÓN PARA EL ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL”, 2005.
9. J. M. Smith, M. C. Vannes “INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA EN INGENIERÍA QUÍMICA” Editorial McGraw-Hill 1998.
10. Burden y Faires. “ANÁLISIS NUMÉRICO”, Grupo Editorial Iberoamericana, 1985.
11. Bird, R. B., W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, TRANSPORT PHENOMENA, John Wiley and Sons, New York 1960.
12. Grainger John J. Stevenson Jr. William D. ANÁLISIS DE SISTEMAS DE POTENCIA. Editorial McGraw-Hill, 1996.
13. Austgen D.M. Y Rochelle G.T. “MODEL VAPOR-LIQUID EQUILIBRIA FOR AQUEOUS ACID GAS-ALCANOLAMINE SYSTEM” Ind. Eng. Chem. Res. 30,543, 1991.
14. Astarita, G. and D.W. Savage. “SIMULTANEOUS ABSORPTION WITH REVERSIBLE INSTANTANEOUS CHEMICAL REACTION”, Chem. Eng. Sci., 37, 677 1982.

15. B. Lemoine, Yi-Gui Li, R. Cadours, C. Bouallou, D. Richon “PARTIAL VAPOR PRESSURE OF CO₂ AND H₂S OVER AQUEOUS METHYLDIETHANOLAMINE SOLUTIONS” Elsevier. Fluid Phase Equilibria 2000.
16. Barth D. Tondre C. Y Delpuech J., “KINETICS AND MECHANISMS OF THE REACTIONS OF CARBON DIOXIDE WITH ALKALINOLAMINES: A
17. DISCUSIÓN CONCERNING THE CASES OF MDEA AND DEA”, Chem. Eng. Sci., 39(12), 1753, 1984.
18. Chakma. A. y Meisen A. “DET DEA PROPERTIES BY COMPUTER”, Hydrocarbon processing, oct. 1984.
19. Cheng S. y Meisen A., “PREDICT AMINE SOLUTION PROPERTIES ACCURATELY”, Hydrocarbon processing, feb. 1996.
20. Chen, C.C.; Britt, H.I.; Boston, J.F.; Evans, L.B. “EXTENSION AND APLICATION OF THE PITSER EQUATION FOR VAPOR-LÍQUID EQUILIBRIUM OF AQUEOUS ELECTROLYTE SYSTEMS WITH MOLECULAR SOLUTES”. AIChE J. 1979, 25 (51,820).
21. Deshmukh, R.D., Y A. E. Mather, “A MATHEMATICAL MODEL FOR EQUILIBRIUM SOLUBILITY OF HYDROGEN SULFIDE AND CARBON DIOXIDE IN ALKALINOLAMINE SOLUTIONS”, Chem. Eng. Sci., 36, 355 1981.
22. Edward, T.J.; Maurer, G.; Newman J.; Prausnitz, J.M. (1978). “VAPOR-LÍQUIDO EQUILIBRIA IN MULTICOMPONENT AQUEOUS SOLUTIONS OF VOLATILE WEEK ELECTROLITES”, AIChE J. 24,6, 966.
23. El Azrak, A; Peytauy, J.L.; Huor, H.M. “THE GAS PHASE MASS TRANSFER COEFFICIENT AND INTERFACIAL AREA IN ABSORPTION COLUMN EQUIPPED WITH GLITSCH VALUE TRAYS” Int. Chem. Eng. VOL. 31, No 2, 1991.
24. Epaminondas Voutsas, Athanassios Vrachnos, Kostis Magoulas “MEASUREMENT AND THERMODYNAMIC MODELING OF THE PHASE EQUILIBRIUM OF AQUEOUS N-METHYLDIETHANOLAMINE SOLUTIONS”, Elsevier. Fluid phase equilibria 2004.



25. F.-Y. Jou, A.E. Mather "SOLUBILITY OF CARBON DIOXIDE IN AN AQUEOUS MIXTURE OF METHYLDIETHANOLAMINE AND *N*-METHYLPYRROLIDONE AT ELEVATED PRESSURES" science@direct Elsevier. Fluid phase equilibria 2005.
26. F.Y. Jou a, A. E. Mather H. J. Ng "EFFECT OF CO₂ AND H₂S ON THE SOLUBILITY OF METHANETHIOL IN AN AQUEOUS METHYLDIETHANOLAMINE SOLUTION" Elsevier. Fluid phase equilibria 1999.
27. George Kuranov, Bernd Rumpf, Gerd Maurer, Natalia Smirnova. "VLE MODELLING FOR AQUEOUS SYSTEMS CONTAINING METHYLDIETHANOLAMINE, CARBON DIOXIDE AND HYDROGEN SULFIDE" Elsevier. Fluid phase equilibria 1997.
28. Giggenbach, W. "OPTICAL SPECTRA OF HIGHLY ALKALINE SULFIDE SOLUTIONS AND THE SECOND DISSOCIATION CONSTANT OF HYDROGEN SULFIDE". Inorganics Chemistry, (1971), 10, 1333.
29. Hongyi Dang y Gary T. Rochelle, "CO₂ ABSORPTION RATE AND SOLUBILITY IN MONOETHANOLAMINE/PIPERAZINE/WATER" Rochelle* (gtr@che.utexas.edu, 512-471-7230) The University of Texas at Austin Department of Chemical Engineering Austin, Texas 78712 Prepared for presentation at the First National Conference on Carbon Sequestration, Washington, DC, May 14-17, 2001.
30. J.L. Bravo, J.A. Rocha and J. R. Fair. "MASS TRANSFER IN GAUZE PACKINGS", Hydrocarbon Processing, January 1985
31. Jiun-Jie Ko, Meng-Hui Li "KINETICS OF ABSORPTION OF CARBON DIOXIDE INTO SOLUTIONS OF *N*-METHYLDIETHANOLAMINE WATER" Elsevier, Chemical Engineering Science 2000.
32. Jose L. Bravo and James R. Fair, "GENERALIZED CORRELATION FOR MASS TRANSFER IN PACKED DISTILLATION COLUMNS" Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. VOL. 21, No1, 1982.

33. Lupong Kaewsichan, Osama Al-Bofersen, Victor F. Yesavage, M. Sami Selim “PREDICTIONS OF THE SOLUBILITY OF ACID GASES IN MONOETHANOLAMINE (MEA) AND METHYLDIETHANOLAMINE (MDEA) SOLUTIONS USING THE ELECTROLYTE-UNIQUAC MODEL” Elsevier. Fluid phase equilibria 2001.
34. Maria Esther Rebolledo-Libreros, Arturo Trejo “GAS SOLUBILITY OF H₂S IN AQUEOUS SOLUTIONS OF N-METHYLDIETHANOLAMINE AND DIETHANOLAMINE WITH 2-AMINO-2-METHYL-1-PROPANOL AT 313, 343, AND 393K IN THE RANGE 2.5–1036 KPA” Elsevier, Chemical Engineering Journal 2004.
35. Maria Esther Rebolledo-Libreros, Arturo Trejo “GAS SOLUBILITY OF CO₂ IN AQUEOUS SOLUTIONS OF N-METHYLDIETHANOLAMINE AND DIETHANOLAMINE WITH 2-AMINO-2-METHYL-1-PROPANOL” Elsevier. Fluid phase equilibria, 2004.
36. Markus Bolhàr-Nordenkamp, Anton Friedl, Ulrich Koss y Thomas Tork.” MODELLING SELECTIVE H₂S ABSORPTION AND DESORPTION IN AN AQUEOUS MDEA-SOLUTION USING A RATE-BASED NON-EQUILIBRIUM APPROACH” Chemical Engineering and Processing Vol. 43, Issue 6, Pages 701-715 June 2004.
37. Meyer, B.; Ward, K.; Peter, L. “SECOND DISSOCIATION CONSTANT OF HYDROGEN SULFIDE” Inorg. Chem. 22, 2345, 1983.
38. Nadhir A. Al-Baghli, Steven A. Pruess, Victor F. Yesavage, M. Sami Selim, “ A RATE-BASED MODEL FOR THE DESIGN OF GAS ABSORBERS FOR THE REMOVAL OF CO₂ AND H₂S USING AQUEOUS SOLUTIONS OF MEA AND DEA”, 2000.
39. Réda Sidi-Boumedine, Sven Horstmann b, Kai Fischer Elise Provost, Walter Fürst a, Jürgen Gmehling “EXPERIMENTAL DETERMINATION OF CARBON DIOXIDE SOLUBILITY DATA IN AQUEOUS ALKANOLAMINE SOLUTIONS” Elsevier. Fluid phase equilibria, 2004.



40. Sanjay Bishnoi, Gary T. “ROCHELLE PHYSICAL AND CHEMICAL SOLUBILITY OF CARBON DIOXIDE IN AQUEOUS METHYLDIETHANOLAMINE” Elsevier. Fluid phase equilibria, 2000.
41. Thomas C. Young and Warren E. Stewart “CONCISE CORRELATION OF SIEVE-TRAY HEAT AND MASS TRANSFER” AIChE Journal, Vol. 41 N°5 May 1995.
42. Thomas C. Young and Warren E. Stewart “COLLOCATION ANALYSIS OF A BOUNDARY-LAYER MODEL FOR CROSSFLOW FRACTIONATION TRAYS,” AIChE Journal, 36 655, 1990.
43. Thomas C. Young and Warren E. Stewart, “CORRELATION OF FRACTIONATION TRAY PERFORMANCE VIA A CROSS-FLOW BOUNDARY LAYER MODEL”, AIChE Journal, 38 592, 1992.
44. X. Zhang, S. Schubert, M. Gruenewald, D.W. Agar “STUDIES ON THE KINETICS OF CARBON DIOXIDE ABSORPTION WITH IMMOBILISED AMINES (IA)” Elsevier chemical engineering journal, 2005.