



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA**

**PROPUESTA DE UNA METODOLOGÍA PARA EL
DISEÑO DE COLUMNAS DE ABSORCIÓN CON
REACCIÓN QUÍMICA Y SU COMPROBACIÓN
EXPERIMENTAL.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A :

REYES NAVARRO VICTOR JAVIER.



**DIRECTOR:
DR. MARIANO PÉREZ CAMACHO
COASESOR:
DR. BLANCA GARCIA ROJAS.**

CIUDAD DE MÉXICO 2017.



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.



AGRADECIMIENTOS.

- Doy un especial agradecimiento a la mejor universidad de Latinoamérica, la UNAM, un lugar que además de darme mi profesión a la que me dedicaré por el resto de mi vida, me dio grandes amistades que conservaré por siempre, no sólo a nivel universitario, sino también a nivel bachillerato ya que desde los 15 años de edad tuve la magnífica oportunidad de pertenecer a la máxima casa de estudios, a todos ellos los recuerdo con mucho cariño. Gracias a esta magnífica casa también tuve la oportunidad de conocer a grandes y maravillosos profesores de los cuales aprendí demasiado, mucho más que sólo conocimientos. Por último la UNAM como si lo presintiera y quisiera darme un último regalo, en mi último semestre de mi carrera universitaria me hizo conocer una persona maravillosa, una persona única, magnífica, inigualable, conocí a la mujer con la que quiero pasar el resto de mis días, por todo esto y 8 años pisando suelo puma, gracias por todo, gracias por mi formación y gracias por haberme hecho pasar los mejores 8 años de mi vida, gracias UNAM.
- A mi amada Facultad de Estudios Superiores Zaragoza por ser mi segundo hogar durante 5 años y dentro de sus instalaciones permitirme estudiar mi carrera de Ingeniería Química que sin duda me hizo pasar por grandísimos retos y aventuras para mi formación como Ingeniero Químico.
- Un especial agradecimiento a mi director de tesis, el Doctor Mariano Pérez Camacho por todas sus aportaciones a mi trabajo de tesis, siempre una persona alegre, objetiva, centrada, paciente, una excelente persona que, a pesar del tiempo que invirtió conmigo jamás me negó su ayuda, gracias por la confianza depositada en mi persona, gracias por impulsarme y contagiarme siempre de esa alegría que a mi parecer siempre le caracteriza. Estoy totalmente en deuda con usted Doctor, gracias por todo.
- A mi coasesora de tesis, la Doctora Blanca Garcia Rojas por todas sus grandísimas aportaciones a mi trabajo de tesis, y sus conocimientos invertidos conmigo y la ayuda proporcionada para comprender de una mejor manera mi trabajo, gracias por su minuciosidad pensando siempre en entregar el mejor trabajo posible, es una gran persona, de igual manera quedo en deuda.
- A mis demás Sinodales, Elisa Blanca Viña Reyes, Francisco Vidal Domínguez y Esteban Minor Pérez, gracias por todas sus aportaciones a mi trabajo y su tiempo invertido en él.



- Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) <<IN115616>>. Y al Programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación y mejoramiento de la Enseñanza (PAPIME) <<PE112716>>, por la ayuda proporcionada para la realización de este trabajo de tesis.

DEDICATORIAS.

Dedico este trabajo realizado con muchísimo esfuerzo y muchísimo tiempo invertido a las personas más importantes en mi vida, a mi mamá, mi papá, mis hermanos, mis sobrinas y mi novia.

A mis padres gracias por todo lo que han hecho por mí, sin duda hoy este trabajo sale a la luz gracias a ustedes y su apoyo que siempre me dieron y que a pesar de las adversidades y de la desesperación que se presentó en algunas ocasiones debido a la realización de este trabajo, gracias por su paciencia, su amor, su aliento, sus enseñanzas hoy puedo decirles que todo ha valido la pena. Infinitamente agradecido con ustedes y gracias por ser los mejores papás del mundo. Los Amo infinitamente.

A mis Hermanos Miguel y Marco, por ser grandes personas y ser los mejores hermanos que la vida me pudo haber dado, todo lo que hemos pasado juntos, nuestras aventuras, nuestros retos, nuestras adversidades siempre las hemos sacado adelante siempre juntos, gracias por ser mis hermanos.

A mis pequeñas y hermosas **sobrinas** que hoy en día están muy pequeñas y quizá no entiendan de estas palabras, pero estoy seguro que algún día cuando crezcan sabrán que fueron parte fundamental de mi inspiración para lograr este gran reto, gracias por iluminar mi vida, y no sólo la mía sino la de nuestra familia entera. Espero que esto les sirva de motivación para su vida escolar futura. Las amo niñas.

A mi hermosa mujer **Maribel Díaz**, gracias por ser parte de mi vida, gracias por haberme cambiado mi vida, gracias por motivarme, impulsarme a ser siempre una mejor persona, este trabajo está especialmente dedicado a ti. Desde que llegaste me has dado siempre motivos para sonreír y aunque me haya equivocado quizá demasiadas veces siempre estás en mi mente y mi corazón, gracias por ser pieza vital de este trabajo y de mi vida, gracias por amarme, gracias por ser de lo mejor de mi vida. Te Amo cariño.

Y por último a toda mi familia que participo siempre apoyándome, la Familia Navarro y la familia Reyes, gracias a todos por su aliento, su aportación y su confianza depositada en mí, gracias por todo.

A mis amigos, sería imposible escribir nombres, pero a todos mis amigos con los que he compartido miles de risas, gracias a todos por ser parte de mi vida.



Índice.

Índice de tablas e imágenes.....	3
Simbología.....	6
Introducción.....	10
Objetivos y Motivación.....	11

Capítulo 1. Conceptos básicos.

1.1. Difusión.....	12
1.2 .Ley de Fick.....	13
1.3. Coeficiente de transferencia de masa.....	14
1.4. Solubilidad.....	16
1.5. Solubilidad y la contante de Henry.....	17
1.6. Introducción a los principios de tratamiento de gas con aminas.....	18
1.7. Proceso de tratamiento de gas.....	19
1.8. Aminas comercialmente importantes.....	20

Capítulo 2. Transferencia de masa a través de una interfase.

2.1. Modelo de la doble película de Lewis y Withman.....	22
2.2. Modelo de la penetración de Higbie	25
2.3. Modelo de la renovación de la superficie de Danckwerts.....	28
2.4. Calculo del Flux de la teoría de la doble película.....	32
2.5. Operación básica de una torre de absorción.....	36
2.6. Balance de masa en una torre de absorción.....	38

Capítulo 3. TRANSFERENCIA DE MASA CON REACCIÓN QUÍMICA.

3.1. Teoría de la doble capa con reacción química.....	45
3.2. Concepto de Factor de Mejora.....	51
3.3. Relación del Número de Hatta con el factor de mejora para determinar la velocidad de reacción.....	54



3.4. La importancia del número de Hatta en un sistema de absorción con reacción química.....	65
3.5. Deducción de la altura de la torre de absorción con reacción química.....	66
3.6. Reacciones en el sistema MEA-CO ₂	71

Capítulo 4. Diseño de una torre de absorción con reacción química basada en el Modelo de Danckwerts.

4.1. Metodología propuesta por Danckwerts.....	75
--	----

Capítulo 5. Verificación experimental del modelo de Danckwerts del diseño de torres de absorción con reacción química.

5.1. Introducción.....	94
5.2. Descripción del equipo experimental.....	95
5.3. Preparación de la solución de MEA con agua entre 15 y 20% en peso.....	98
5.4. Calculo de la altura de la torre con datos experimentales.....	99
5.5. Interpretación de resultados.....	121

Capítulo 6. Conclusiones.

Apéndice A. Formas alternas de expresar la ecuación de diseño de una torre de absorción.....	124
--	-----

Apéndice B. Resolución en detalle del flux de transferencia de masa del componente A con y sin reacción química bajo condiciones de frontera específicas.....	125
---	-----

Apéndice C. Resolución en detalle del flux de transferencia de masa del componente A con y sin reacción química bajo condiciones de frontera específicas.....	131
---	-----

Apéndice D. Propiedades Físicas del Líquido.....	137
--	-----

Apéndice E. Imágenes de los diferentes tipos de empaque.....	139
--	-----

Referencia Bibliográfica.....	140
-------------------------------	-----



Índice de tablas e imágenes.

- Imagen 1.1 1. Difusión molecular de B a través de la especie A estancada...12
- Imagen 1.2 1. Difusión en una película a cualquier tiempo y distancia.....13
- Imagen 1.3.1. Rapidez de disolución de un sólido. En este caso están presentes, la difusión, la convección natural y la convección forzada, Este proceso puede estudiarse con ayuda del modelo del coeficiente de transferencia de masa.....15
- Imagen 1.7.1. Diagrama típico de endulzamiento de gas natural.....19
- Imagen 1.8.1. Alcanoaminas comunes utilizadas en el proceso de tratamiento de gases.....20
- Imagen 2.1.1. Ejemplo básico de la transferencia de masa en la interfase. Ejemplo en un recipiente a presión y temperatura determinado.....22
- Imagen 2.1.1. Transferencia de masa a través de una interfase gas-líquido. La tendencia de la concentración del líquido dentro de la fase gas; la tendencia de la concentración del componente A en la fase líquida.....23
- Imagen 2.2.1. Se piensa que la región interfasial es una película muy gruesa generada continuamente por flujo. En esta teoría se supone que la concentración interfasial en el líquido está en equilibrio con la del gas.....25
- Imagen 2.3.1. Renovación de líquido en contacto con una burbuja que asciende.....31
- Imagen 2.3.2. Representación del modelo de penetración de Higbie.....31
- Imagen 2.4.1. Ecuaciones de diseño más importantes en una torre de absorción.....36
- Imagen 2.5.1. Esquema básico de una torre de absorción37
- Imagen 2.6.1. Esquema de una torre de absorción. Se muestra el balance de masa.....38
- Imagen 2.6.2. Transferencia de masa donde la fase dominante es la fase gaseosa, ya que la transferencia va de la fase G a la L..... 40
- Imagen 2.6.3. Transferencia de masa donde la fase dominante es la fase líquida, ya que la transferencia va de la fase L a la fase G.....41
- Imagen 3.1.1. La imagen muestra el efecto de la doble película con reacción química. A una temperatura y presión definida.46



- Imagen 3.1.2. Comparación de la teoría de la doble película cuando no existe reacción química, con la reacción química.....47
- Imagen 3.3.1. Comportamiento en la interfase para la reacción en fase líquida.....56
- Imagen 3.3.2. Perfil de concentración para absorción con reacción química instantánea.....57
- Imagen 3.3.3. Factor de mejora para una reacción instantánea.....61
- Imagen 3.3.4. Factor de mejora para reacciones de segundo orden (Después de la propuesta de Krevelen y Hofstijzer)62
- Imagen 3.5.1. Esquema para representar la altura de la torre con reacción química.....67
- Tabla 4.1.1. Valores de Viscosidad para los principales gases a temperaturas establecidas.....79
- Imagen 4.1.1. Correlación generalizada de caída de presión en torres empacadas.....80
- Imagen 4.1.2. Valores del coeficiente de la película del líquido en varios empaques para la absorción de CO_2 en el rango de temperaturas de $20^\circ C$ a $25^\circ C$83
- Tabla 4.1.2. Información de los diferentes tipos de empaques para las imágenes 4.1.2 y 4.1.3.....83
- Imagen 4.1.3. Valores del coeficiente de la película del líquido en varios empaques para la absorción de CO_2 en el rango de temperaturas de $20^\circ C$ a $25^\circ C$84
- Tabla 4.1.3. Datos para el Cálculo de K_s85
- Imagen 4.1.4. Difusividad de Aminas en agua a $25^\circ C$86
- Imagen 4.1.5. Difusividades de CO_2 en agua a varias temperaturas.....87
- Tabla 4.1.3. Constantes de velocidad de reacción (L/gmol-s) entre CO_2 y aminas comunes.....87
- Tabla 4.1.4. Constantes de equilibrio a $20^\circ C$ para la reacción de CO_2 con aminas comunes.....88
- Tabla 4.1.5. Valores para el cálculo de r (σ) e ID para el sistema Aire- CO_289



- Imagen 5.1.1 Columna de absorción Pignat Ubicada en la Facultad de química.....94
- Imagen. 5.2.1. Columna de absorción ubicada en la facultad de química...96
- Tabla de resultados 1. Muestra los resultados de las iteraciones del primer punto seleccionado.....116
- Tabla de resultados 2. Muestra los resultados de las iteraciones del segundo punto seleccionado.....116
- Tabla de resultados 3. Muestra los resultados de las iteraciones del tercer punto seleccionado.....117
- Tabla de resultados 4. Muestra los resultados de las iteraciones del cuarto punto seleccionado.....117
- Tabla de resultados 5. Muestra los resultados de las iteraciones del quinto punto seleccionado.....118
- Tabla de resultados 6. Muestra los resultados de las iteraciones del sexto punto seleccionado.....118
- Tabla de resultados 7. Muestra los resultados de las iteraciones del séptimo punto seleccionado.119
- Tabla de Resumen de resultados.....119
- Imagen 5.4.1. Grafica de resultados para determinar el área bajo la curva, para el cálculo de la altura de la torre.....120
- Apéndice A. Correlaciones para estimar la altura de unidades de transferencia de una torre de absorción sin reacción química.....124
- Tabla 1 Apéndice D. Densidad de soluciones acuosas de MEA a diferentes temperaturas.....137
- Gráfica 1 Apéndice D. Densidad de soluciones acuosas de MEA a diferentes temperaturas.....137
- Tabla 2 Apéndice D. Viscosidad de soluciones acuosas de MEA a diferentes temperaturas.....138
- Gráfica 2 Apéndice D. Viscosidad de soluciones acuosas de MEA a diferentes temperaturas.....138
- Imagen 1. Apéndice E. Principales tipos de empaque para columnas de absorción.....139



Simbología.

A : Área de la torre de absorción

a : Área de contacto por unidad de volumen del empaque.

$$b : \sqrt{\frac{k_1}{D_{AB}}}$$

C : Constante de Sutherland

C_{Ab} : Concentración del gas A en el gas B.

C_{Ai} : Concentración del gas A en la interfase.

C_A^* : Concentración del gas A cuando llega al equilibrio.

C_B : Concentración del gas B

C_{rica} : Carga rica de monoetanolamina.

C_{pobre} : Carga pobre de monoetanolamina.

D_{AB} : Difusividad del gas A en el gas B.

D_G : Coeficiente de difusión del gas.

D_{gas} : Difusividad del gas.

$D_{líquido}$: Difusividad del líquido.



d : Diámetro de la torre de absorción.

F : Factor de empaque.

□

$F_{CO_2\text{absorbido}}$: Flujo molar de CO_2 absorbido en la torre.

□

$F_{CO_2\text{entra}}$: Flujo molar de CO_2 que entra en la torre.

□

F_{Mezcla} : Flujo molar del gas que entra en la torre.

□

F_{Salida} : Flujo molar del gas que sale de la torre.

□

F_{MEA} : Flujo molar de MEA que entra en la torre.

G_f : Masa velocidad del gas.

g_c : Constante de gravedad en sistema inglés.

H : Constante de Henry.

H : Solubilidad en solución.

H_w : Solubilidad del CO_2 en agua.

I : Fuerza iónica.

I_D : Integral por Difusión.

k : Constante de Boltzmann.

k_c k_{AM} : Constante de velocidad de reacción de la Monoetanolamina.

$k_G a$: Coeficiente volumétrico de transferencia de masa del lado del gas.

k_L : Coeficiente de absorción física del líquido.



k_L : Coeficiente de transferencia de masa del lado del líquido.

k_1 : Constante de velocidad de reacción.

m_i : Fracción del gas en el líquido.

□

m_{gas} : Flujo másico del gas.

□

m_{MEA} : Flujo másico de la MEA

N_{AiG} : Flux de transferencia de masa del componente A a la interfase.

N_H : Número de Hatta.

P : Presión del sistema.

P_{Ab} : Presión parcial de A en el componente B.

P_{Ai} : Presión parcial del componente A en la interfase

PM_{mezcla} : Peso molecular de la mezcla.

□

Q_{MEA} : Flujo volumétrico de la MEA.

R : Constante universal de los gases.

R_A : Cinética de la reacción

r : Distancia característica para los gases.

S_C : Número de Schmidt.

$S_{Columna}$: Número de Schmidt ajustado al problema.



T : Temperatura de operación.

t_c : Tiempo crítico.

X_A : Relación mol del líquido.

x_{A1} : Fracción mol del componente 1 en el líquido.

x_{A2} : Fracción mol del componente 2 en el líquido.

Y_A : Relación mol del gas.

y_{A1} : Fracción mol del componente 1 en el gas.

y_{A2} : Fracción mol del componente 2 en el gas.

Z : Altura de la torre de absorción.

γ : Factor de mejora.

ρ_G : Densidad del gas.

ρ_L : Densidad del líquido.

μ_G : Viscosidad del gas.

μ_L : Viscosidad del líquido.

μ_0 : Viscosidad de referencia.



Introducción.

Los procesos de tratamiento de gas son utilizados en la industria para remover impurezas de gas natural o de refinerías que se consideran contaminantes. En su mayoría, los procesos actuales están diseñados para eliminar impurezas de sulfuro de hidrógeno, por ser un compuesto altamente tóxico y peligroso para el ser humano, y de dióxido de carbono, por reducir la capacidad del gas de utilizarse como fuente de energía.

La relevancia de esta temática es tal que, en la enseñanza de Ingeniería Química en la Facultad, existen prácticas del Laboratorio de Ingeniería Química que orientan a los alumnos a entender mejor estos procesos y sus características.

Este trabajo muestra un enfoque experimental y aplicado al laboratorio para nutrir la enseñanza existente.

El desarrollo de distintas alternativas para la separación y captura de gases contaminantes es, en la actualidad, una línea de investigación de interés y, en particular, la transferencia de materia como fenómeno limitante es tema de bastantes estudios. La absorción con reacción química de gases ácidos en disoluciones acuosas ofrece nuevas posibilidades para la exaltación de la transferencia de materia. Sin embargo, esta técnica apenas está desarrollada a nivel industrial a diferencia del proceso de absorción con aminas, de más fácil regeneración, aunque la velocidad de captura suele ser menor que en el caso de álcalis. Los avances realizados en la regeneración de los sistemas absorbentes basados en álcalis aumenta el interés hacia éstos como medios de captura. Como ejemplo podemos citar el proceso de carbonatación. En el presente trabajo se ha estudiado la absorción de dióxido de carbono mediante disoluciones acuosas como la MEA (monoetanolamina).

Actualmente no existe demasiada bibliografía acerca de cómo diseñar torres de absorción cuando existe la presencia de una reacción, este trabajo permite sentar las bases para mostrar la metodología propuesta por Danckwerts, que de hecho es la única que existe en la literatura.

En el presente trabajo se pretende mostrar la serie de pasos necesarios para llegar a la altura del empaque de la torre de absorción y a su diámetro que son muy distintos a como se calcula cuando solamente existe absorción física.



Objetivos y Motivación.

Al comenzar el desarrollo de este trabajo y con la ayuda de mi asesor de tesis pude darme cuenta de una problemática que existe hoy en día para la separación de algunas impurezas que existen en el proceso de la extracción del gas natural.

Cuando se intenta tratar el gas natural se hace con torres de absorción diseñadas sin tomar en cuenta el parámetro de la reacción química que ocurre con algunos compuestos que vienen en la mezcla de gas natural, lo cual es evidente que interviene en los cálculos de dicha torre.

Al incluir el parámetro de la reacción química se pretende favorecer la difusión y la solubilidad y esta es la que permite la separación de las impurezas del gas natural que afectan al proceso.

Los objetivos de este trabajo son los siguientes

- Analizar el caso de la absorción del CO_2 en monoetanolamina.
- Notar la diferencia entre una torre de absorción sin reacción y con reacción química
- Dimensionar una torre de absorción según en caso CO_2 -MEA con reacción química.
- Analizar la transferencia de masa en una torre de absorción.

Para lograr lo anterior este trabajo está dividido en 5 secciones principales las cuales son.

La primera sección muestra los conceptos básicos de transferencia de masa que nos servirán más adelante, para entender la secuencia de paso propuesta.

La segunda sección muestra los 3 diferentes modelos que explican la transferencia de masa en una interface, es decir estos modelos explican lo que ocurre al ponerse en contacto un gas con un líquido.

La tercera sección muestra la metodología propuesta por Danckwerts para el cálculo de la altura y diámetro de la torre.

La cuarta sección es la verificación del modelo de Danckwerts mediante un caso experimental con una torre de absorción con altura y diámetro conocido.

La quinta sección presenta una discusión que contrasta con los resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos de manera teórica.

CAPITULO 1. Conceptos básicos.

1.1. Difusión.

La difusión molecular o transporte molecular de masa, en su expresión más simple, es el fenómeno en el cual las moléculas de un compuesto se mueven aleatoriamente y tienden a uniformar la concentración en un medio. La difusión puede ser causada por diversas fuerzas motrices, siendo la más común la provocada por un gradiente de concentración. En este caso, el fenómeno se denomina difusión ordinaria. La difusión también puede tener su origen en gradientes de presión, de temperatura o en fuerzas externas al sistema que actúan de diferente manera sobre las especies químicas que componen la mezcla.

En la Figura 1.1.1 visualiza la difusión molecular de una especie B en un fluido compuesto de moléculas de una especie A. La molécula de B viaja en línea recta con una velocidad constante hasta chocar con otra molécula, en cuyo caso cambiará su velocidad en magnitud y dirección. La molécula de B se mueve en una trayectoria de zigzag y la distancia neta que recorre entre los puntos "1" y "2" es mucho menor que la distancia total realmente recorrida después de un gran número de colisiones.

Ello causa que la difusión sea un proceso lento. Cuanto mayor sea el número de colisiones y menor la velocidad de la molécula de B, más lenta será su difusión. La velocidad de las moléculas depende principalmente de la temperatura; cuanto mayor sea ésta, más grande será la velocidad. El número de colisiones entre moléculas de un gas depende esencialmente de la presión, por lo que a mayor presión, mayor número de colisiones y difusión más lenta.

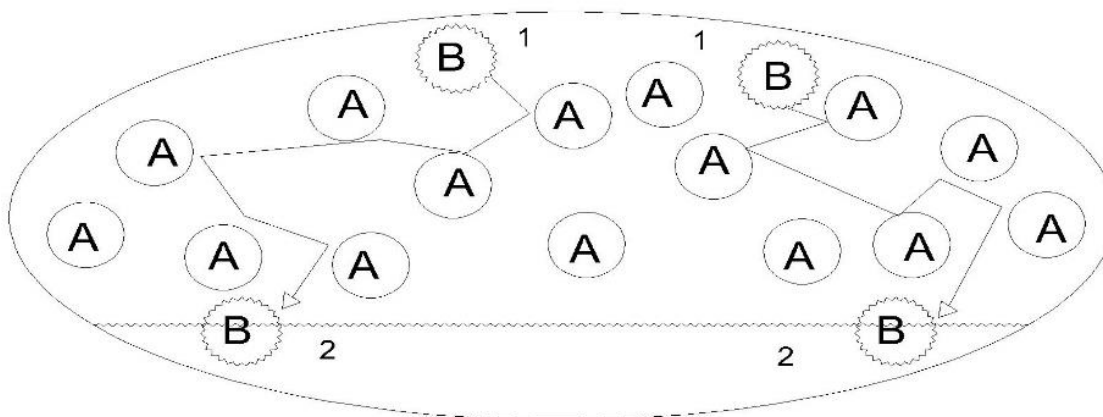


Imagen 1.1.2. Difusión molecular de B a través de la especie A estancada.

Podemos razonar en términos semejantes cuando la difusión ocurre en líquidos. La difusión en líquidos es más lenta que en gases. En el estado líquido las moléculas están más cercanas entre sí que en un gas; en consecuencia, A chocará con B con mayor frecuencia, y se difundirá más lentamente. El mismo razonamiento indica que la difusión en sólidos es más lenta que en líquidos. La difusión es, pues, un proceso lento. En gases avanza alrededor de los 10 cm/min; en líquidos, aproximadamente 0.05 cm/min; y en sólidos, 0.00001 cm/min [18]. La lentitud de la difusión hace que el fenómeno sea importante.

1.2. Ley de Fick.

Consideremos el sistema esquematizado en la imagen 1.2.1, en el cual hay una capa de líquido B sobre una superficie sólida hecha de un compuesto A que es ligeramente soluble en el líquido. La solución de A en B es una solución diluida de densidad constante.

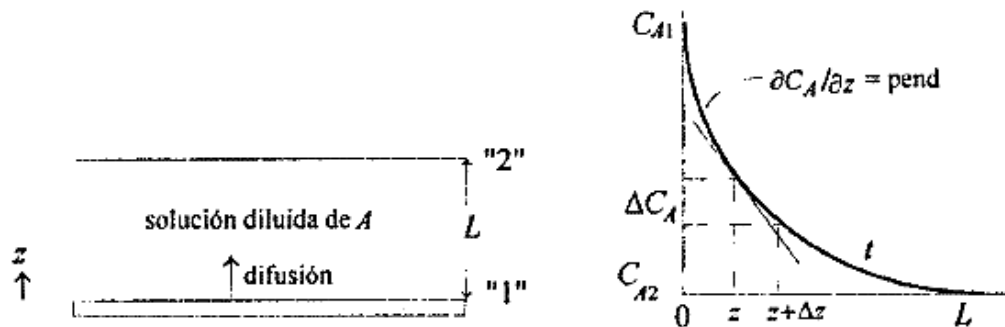


Imagen 1.2 1. Difusión en una película a cualquier tiempo y distancia. [Imagen tomada Ref. [4]]

Tomemos ahora una de las curvas de concentración contra distancia en algún tiempo arbitrario. Podemos escribir la ecuación para este sistema como:

$$J_A = D \frac{C_{A_{z+\Delta z}} - C_{A_z}}{z_{+\Delta z} - z}$$

Donde J_A representa el flux difusivo de la fase A; $C_{A_{z+\Delta z}} - C_{A_z}$ es la diferencia de concentración entre los planos 1 y 2 y $z_{+\Delta z} - z$ es el espesor de la película del líquido.

Esta ecuación puede escribirse de manera diferencial de la siguiente manera:



$$J_A = D_{AB} \frac{dC_A}{dz} = \left(\frac{cm^2}{s} \right) \cdot \frac{Kgmol}{cm^3} \cdot \frac{1}{cm} = \frac{Kgmol}{s cm^2}$$

J_A Es el flujo molar relativo a la velocidad molar promedio.

$\frac{dC_A}{dz}$ Es el gradiente de la concentración en la dirección z.

D_{AB} Es el factor de proporcionalidad de difusión correspondiente a un componente A que se difunde a través del componente B.

Entonces: Esta ecuación es conocida como la primera ley de Fick, que cuantifica el flux de materia debido a un fenómeno gobernado por un gradiente de concentración llamado fenómeno de difusión.

1.3. Coeficiente de transferencia de masa.

Existen muchos problemas de transporte de masa en los que una descripción detallada del flux y el perfil de concentraciones no es posible, o ni siquiera necesaria. En muchos casos, debido a la complejidad de la situación física, solo es posible conocer la concentración promedio en dos puntos del sistema de interés, pero no la distancia exacta sobre la cual ocurre el proceso de transporte de masa. En estos casos, el modelo que usa coeficientes de transferencia de masa es de gran utilidad. Se verá este modelo mediante un ejemplo.

Supongamos que deseamos estudiar el proceso de disolución de pequeños gránulos de sal de cocina en agua. La sal se denominará compuesto A, y el agua, compuesto B. Ponemos en contacto el sólido A con el líquido B en un recipiente, agitamos y medimos la concentración de A en el líquido conforme pasa el tiempo. Esto se ilustra en la figura 1.1.3. El líquido B se mueve alrededor del tanque por la acción del agitador, provocando corrientes que pasan por encima de cada trozo de sal y arrastran la sal disuelta que se halla alrededor de éste para mezclarla con el resto del líquido del tanque. Tenemos pues un caso en el que actúan como mecanismos de transporte de masa la difusión, la convección natural y la convección forzada.

El problema es muy complejo porque, entre otras cosas: (a) no conocemos la distancia exacta sobre la cual ocurre el transporte de masa; (b) no conocemos los valores de la velocidad del líquido en las cercanías de cada trozo de sal. Sin embargo, estos problemas se pueden tratar de manera sencilla con el modelo del coeficiente de transferencia de masa.

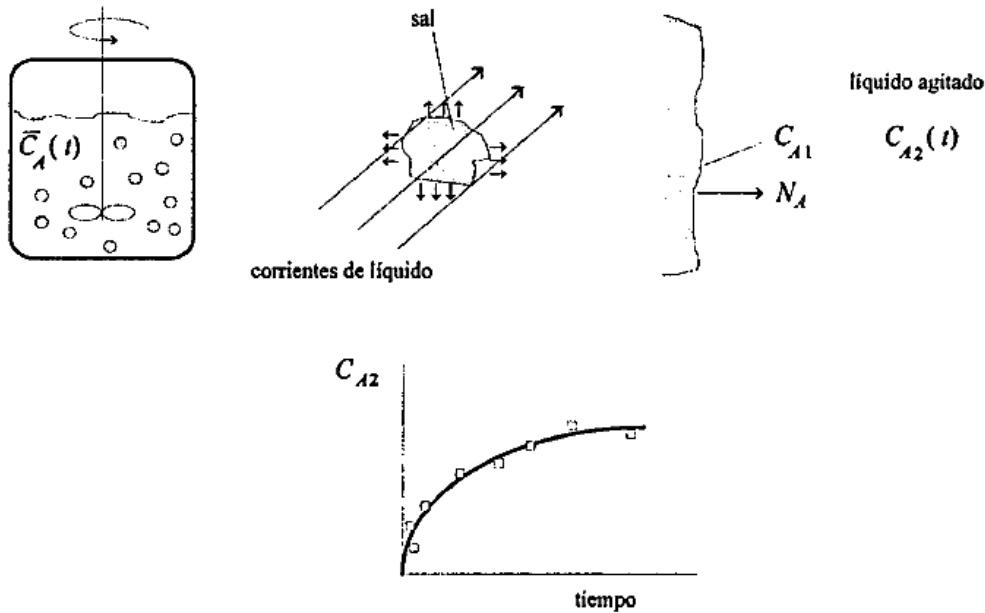


Imagen 1.3.1. Rapidez de disolución de un sólido. En este caso están presentes, la difusión, la convección natural y la convección forzada, Este proceso puede estudiarse con ayuda del modelo del coeficiente de transferencia de masa. [Imagen tomada Ref. 4]

Por el momento, supongamos que conocemos la concentración de sal en el líquido en inmediato contacto con la superficie de la partícula de sal, C_{A1} . La concentración promedio de sal en el líquido, C , se puede medir experimentalmente conforme avanza la disolución. La cantidad total de sal que se disuelve por unidad de tiempo, W_A , se calcula simplemente suponiendo que: (a) es proporcional a la diferencia de concentración de sal que existe entre el líquido que toca la superficie del trozo, C_{A1} , y la concentración promedio en el líquido C_{A2} ; y (b) es proporcional al área de las partículas de sal, A .

En términos matemáticos quedaría de la siguiente manera:

$$W_A = k \Delta C_A A_S = k (C_{A1} - C_{A2}) A_S$$

Donde k es una constante de proporcionalidad que denominaremos coeficiente de transferencia de masa, si dividimos por el área de las partículas obtenemos:

$$\frac{W_A}{A_S} = N_A = k (C_{A1} - C_{A2})$$

Donde N_A es el flux total de masa del soluto A . Recordemos que en este ejemplo se encuentran presentes la difusión y la convección. Entonces, N_A representa la suma del flux causado por el mecanismo difusivo (J_A) más el flux causado por los mecanismos convectivos de transporte de masa, esto es:



$NA = \text{flux total de A} = \text{flux difusivo} + \text{flux convectivo} = JA + \text{flux convectivo}$

El coeficiente de transferencia de masa no dependerá de la solubilidad ni del área del sólido, y tampoco del volumen de la solución. Sin embargo, si depende de las propiedades físicas del líquido (la viscosidad, la temperatura y densidad, etc.), geometría del recipiente y también de la dinámica del fluido. A diferencia de la difusividad, el coeficiente de transferencia de masa no es una propiedad del sistema. Lo útil del modelo del coeficiente de transferencia de masa está en que los diversos efectos que no conocemos se engloban en el parámetro k .

Tampoco podemos conocer el perfil de concentración. No obstante, es posible obtener resultados aproximados de gran utilidad, especialmente cuando sólo es posible conocer concentraciones promedio.

1.4. Solubilidad.

La solubilidad de un soluto en un disolvente es la concentración que presenta una disolución saturada, o sea, que está en equilibrio con el soluto sin disolver porque siempre habrá algunas moléculas o iones que pasen a la disolución. Las sustancias se clasifican en [18]:

Solubles: si su solubilidad es 0,1 M o mayor.

Poco Solubles: si su solubilidad se sitúa entre 0,1 M y 0,001 M

Insolubles: si su solubilidad no llega a 0,001 M

Factores que afectan a la solubilidad

1.) La temperatura: la mayoría de las disoluciones de sustancias sólidas son procesos endotérmicos y con un aumento de entalpía. Al disolver una sustancia sólida se produce la ruptura de enlaces (energía reticular) que casi nunca se compensa por la energía de solvatación. Por otra parte la destrucción de la estructura ordenada del sólido y la nueva disposición de las moléculas de disolvente alrededor del soluto conllevan un aumento de entropía. En cambio en la disolución de líquidos o gases en líquidos no supone la destrucción de estructuras demasiado estables ni un aumento del desorden ni en muchos casos ruptura de enlaces. La mayoría de los gases son más solubles a bajas temperaturas.

2.) Momento Dipolar: Mayor solubilidad cuanto más parecido sea el momento dipolar del soluto y del disolvente.

3.) Constante Dieléctrica del Disolvente: de acuerdo con la ley de Coulomb las fuerzas de atracción entre dos iones son más débiles cuanto mayor sea la constante dieléctrica.

4.) Tamaño del Ion y densidad de Carga: si el tamaño de los iones positivo y negativo es muy diferente los iones mayores estarán más próximos. La repulsión



desestabilizará la red cristalina y se facilitará la disolución. La densidad de carga representa la carga del ion dividido por su volumen. Cuanto mayor sea la densidad de cargas más intensas serán las atracciones eléctricas y más difícil la disolución.

1.5. Solubilidad en gases y la constante de Henry.

Una característica importantísima de los gases en solución es que las moléculas de los gases retienen sus propiedades como gas, independientemente de que se hallen en solución. Un claro ejemplo es fijarse en una botella de Coca Cola, al abrirla vemos que el gas sigue manteniendo sus características como gas y tiende a salir hacia fuera.

Aunque las moléculas del gas estén totalmente rodeadas por las moléculas del líquido, siguen manteniendo presión dentro del líquido. A esta presión que se ejerce dentro del líquido se le ha llamado "presión del gas".

Henry llegó a la conclusión de que "la cantidad de gas que se va a disolver en un líquido a una temperatura dada es directamente proporcional a la presión parcial de ese gas".

Estableciendo que al menos existen dos factores que afectan a la disolución de los gases en los líquidos, la presión y la temperatura del gas.

El gas se disuelve en un líquido hasta que la presión del gas se equilibra con la presión ambiental, a esto se le denomina "saturación".

Si aumenta la presión ambiental, el gas, tiende a igualar su presión con el líquido, hasta que alcanza el equilibrio, llamado "saturación".

Si se produce un descenso de la presión ambiental, y el gas se encuentra entonces a mayor presión (se dice que el líquido está "supersaturado") y el gas se sale de solución hasta que alcanza nuevamente el equilibrio.

El gas que entra en contacto con el agua ejerce una presión (tensión del gas) que va elevándose hasta igualarse con la presión del agua. Atendiendo a la Ley de Dalton tenemos que cada gas disuelto en el agua, ejerce una presión parcial de la presión total del gas, independientemente de los demás gases existentes en esa concentración.

Se denomina "Gradiente de presión" a la diferencia de presión entre el gas en contacto con el líquido, y la presión del gas dentro del líquido. Con lo que cuando tengamos un gradiente de presión superior a cero, se tenderán a igualarse la presión del gas y la presión parcial de cada gas, con lo que una vez igualados, no habrá intercambio neto de gas, es decir se habrá alcanzado la saturación.



1.6. Introducción a los principios de tratamiento de gas con aminas.

El gas natural es un recurso no renovable formado por una mezcla de hidrocarburos: metano (alrededor de 80%), etano (6%), propano (4%), butano (2%), junto a algunas impurezas tales como vapor de agua, compuestos sulfurados, dióxido de carbono (CO₂), nitrógeno (N₂) y trazas de hidrocarburos más pesados. Su composición varía de acuerdo al yacimiento de donde fue extraído el gas natural.

El gas natural que se recibe de los yacimientos se caracteriza por ser un gas amargo, hidratado y húmedo: amargo por los componentes ácidos (H₂S, NH₄ CO₂) que contiene, hidratado por la presencia de agua, y húmedo por la presencia de hidrocarburos líquidos. Debido a esto para el uso comercial o doméstico, el gas natural debe ser tratado de manera de eliminar o disminuir la concentración de aquellos compuestos indeseados. Se le conoce como tratamiento de gas a la eliminación de aquellos compuestos indeseados que pueden dañar nuestro proceso, intervenir o envenenar catalizadores, por ello siempre al salir de los yacimientos de gas natural se les tiene que dar un tratamiento previo para evitar cualquier anomalía en un proceso, o alguna vida que se pudiera llegar a perder debido a inhalar estas sustancias nocivas para la salud del humano.

El acondicionamiento del gas natural consta de tres procesos fundamentales: el endulzamiento (elimina los componentes ácidos), la deshidratación (elimina el agua) y ajuste de punto de rocío (elimina los hidrocarburos líquidos) (Campbell, 2001).

El proceso de endulzamiento (objeto de esta propuesta), se hace con el fin de remover el H₂S y el CO₂ del gas natural, debido a que estos compuestos son gases que pueden ocasionar problemas en el manejo y procesamiento del gas, así como también problemas de corrosión, olores perniciosos, emisiones de compuestos causantes de lluvia ácida, entre otros. El segundo proceso, de deshidratación, se realiza para eliminar el vapor de agua que contiene el gas, el que puede producir corrosión y formar hidratos de hidrocarburos (a temperaturas cercanas a la ambiente y a presiones altas) obstruyendo las restricciones presentes en los gasoductos.

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

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. El dióxido de carbono es soluble en agua, y la solución generada puede ser ácida como resultado de la formación de ácido

carbonilo, de aquí la propiedad corrosiva que el CO₂ presenta en presencia de agua.

1.7. Proceso de tratamiento de gas ácido.

Este capítulo describe el desarrollo para un proceso de endulzamiento de gas natural con aminas y, en particular, se realiza la absorción de dióxido de carbono ya que se trabaja con gas natural.

El endulzamiento es llevado a cabo en un sistema compuesto fundamentalmente por una torre absorbidora y una torre regeneradora.

En este proceso (Como se puede ver en la imagen 1.7.1) se produce la absorción del gas ácido en una solución acuosa de amina. La corriente de gas a endulzar y la corriente de amina se ponen en contacto en una torre absorbidora. En esta torre los componentes ácidos del gas reaccionan con la amina y forman un complejo que es soluble en la fase líquida. Para que la reacción se lleve a cabo se deben cumplir las siguientes condiciones: presión elevada y temperatura baja. Por cabeza de esta torre se obtiene una corriente de gas dulce, y por fondo se obtiene una corriente de amina rica. A fines de minimizar costos de operación y de mitigar la contaminación al medio ambiente se regenera la corriente de solvente. Para ello se alimenta la corriente de amina rica a una torre de destilación donde se lleva cabo la desorción de los componentes ácidos. Las condiciones de esta torre son opuestas a las condiciones de la torre absorbidora. La corriente de amina pobre se enfría y presuriza para realimentarla a la torre absorbidora (Madox, 1982).

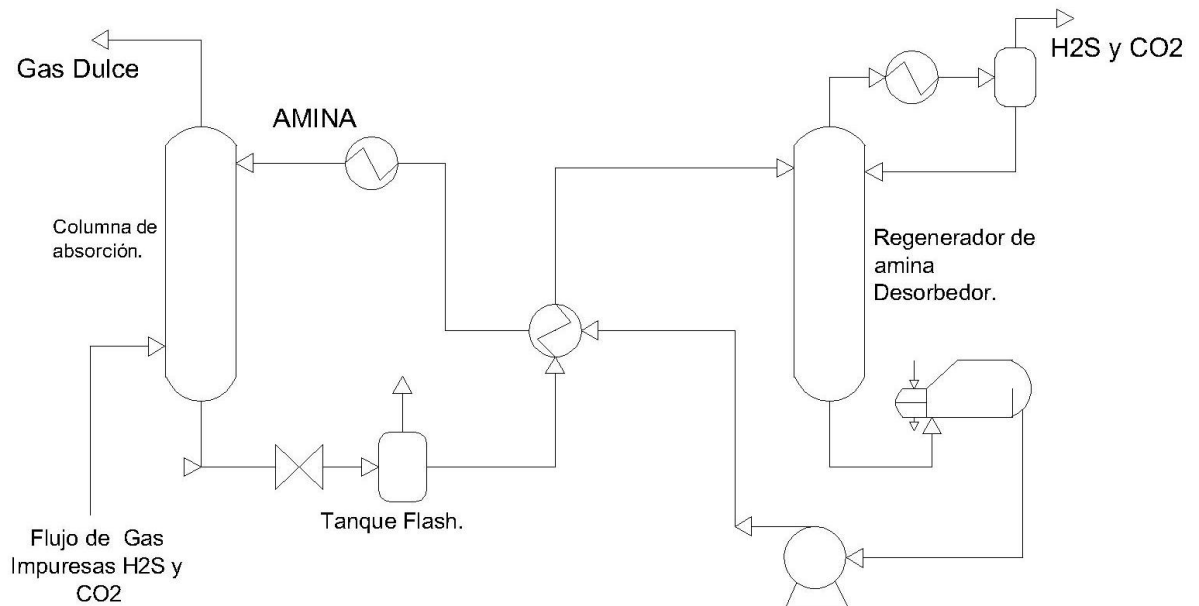
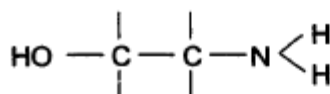


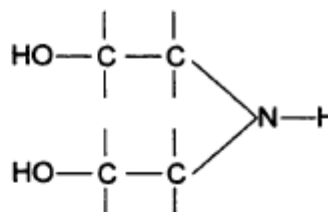
Imagen 1.7.1. Diagrama típico de endulzamiento de gas natural.

1.8. Aminas comercialmente importantes.

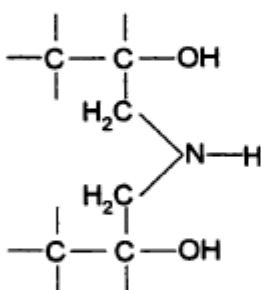
La absorción química utilizando alcanolaminas forma parte de los procesos más frecuentemente usados y de los más eficientes. En el tratamiento de gas se utilizan soluciones acuosas de aminas para remover sulfuro de hidrógeno (H₂S) y dióxido de carbono (CO₂). Los distintos tipos de amina (Ver imagen 1.8.1) que se pueden utilizar son los siguientes: Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA), Diisopropanolamina (DIPA), Metildietanolamina (MDEA) y Diglicolamina (DGA).



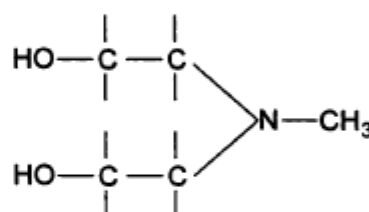
Monoethanolamine (MEA)



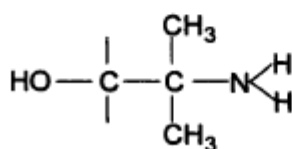
Diethanolamine (DEA)



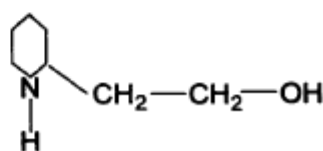
Diisopropanolamine (DIPA)



Methyldiethanolamine (MDEA)



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



2-piperidine ethanol (PE)

Imagen 1.8.1. Alcanolaminas comunes utilizadas en el proceso de tratamiento de gases.

Monoetanolamina (MEA): La monoetanolamina es la más reactiva de las etanolaminas. Se utiliza preferencialmente en procesos no selectivos de remoción del CO₂ y del H₂S, aunque algunas impurezas tales como el COS, CS₂ y el oxígeno tienden a degradar la solución, por lo cual no se recomiendan en esos casos. Con MEA, se logran concentraciones muy bajas de CO₂ / H₂S. Es útil en aplicaciones donde la presión parcial del gas ácido en la corriente de entrada es baja. La corrosión y la formación de espuma es el principal problema operacional al trabajar con MEA. El porcentaje en peso de ésta en la solución se limita al 15%,



debido a esto se requiere de cantidades considerables de solución en el sistema, lo que implica una demanda calórica alta.

Dietanolamina (DEA): La DEA es mucho menos corrosiva que la MEA, pero la solución se vuelve muy viscosa en concentraciones altas.

La reacción de DEA con COS y CS₂ es más lenta que con la MEA, y los productos de la reacción son distintos, lo que causa menores pérdidas de amina al reaccionar con estos gases. Tiene una presión de vapor más baja, por lo cual las pérdidas de solución de amina por evaporación son menores, y funciona bien en absorbedores de baja presión.

La DEA se usa para endulzar corrientes de gas natural que contengan un total de 10% o más de gases ácidos a presiones de operación de unos 2,4 kg/cm² o mayores.

Diisopropanolamina (DIPA): La DIPA es una amina secundaria como la DEA, tiene una gran capacidad para transportar gas ácido, pero debido al alto peso molecular del solvente, requiere de tasas másicas muy altas.

ADIP (Diisopropanolamina activada): El proceso Shell ADIP utiliza soluciones acuosas relativamente concentradas (30-40%). Este proceso es ampliamente usado para la remoción selectiva del sulfuro de hidrógeno de gases de refinería con altas concentraciones de H₂S/CO₂. El COS se remueve parcialmente (20-50%), pero es posible lograr concentraciones más bajas de H₂S.

Metildietanolamina (MDEA): La Metildietanolamina, es una amina terciaria que reacciona lentamente con el CO₂, por lo tanto para removerlo, se requiere de un mayor número de etapas de equilibrio de absorción. Su mejor aplicación es la remoción selectiva del H₂S cuando ambos gases están presentes (CO₂ y H₂S). Una ventaja de la MDEA, para la remoción del CO₂ es que la solución contaminada o rica se puede regenerar por efectos de una separación flash. Otra ventaja que puede ofrecer la MDEA sobre otros procesos con amina es su selectividad hacia el H₂S en presencia de CO₂. En estos casos la MDEA es más favorable.

Metildietanolamina activada (A-MDEA): En la MDEA activada, la adición de una amina secundaria como activador, acelera la absorción cinética de CO₂. La A-MDEA no remueve los mercaptanos, ni se puede utilizar sola para la remoción selectiva del H₂S debido a la presencia del activador.

Las condiciones de operación pueden ser: presión del absorbedor de hasta 123 kg/cm² y temperatura del absorbedor desde 40 hasta 90°C.

CAPITULO 2. Transferencia de masa a través de una interfase.

2.1 Modelo de la doble película de Lewis y Withman.

Se estudiará la transferencia de masa en la interface debido a que en la industria existen muchas operaciones en las cuales la transferencia de masa se presenta desde una fase fluida bien mezclada hacia otra a través de una interface. Ejemplo de ellos son la absorción, la destilación, la extracción líquido- líquido y los reactores químicos.

La transferencia de masa en la interface es un tema poco común ya que solamente puede estudiarse detalladamente a través de experimentación y aun así los resultados obtenidos son poco confiables y muy difíciles de presenciar.

Es por ello que se han desarrollado modelos para tratar de explicar cómo se da la transferencia de masa en una interface, existen numerosos modelos para tratar de explicar este fenómeno, en el caso de este trabajo tomaremos 3 de ellos, la teoría de las dos películas desarrollado por Lewis y Withman (1923), la teoría de la renovación de la superficie de Danckwerts (1951) y la teoría de la penetración de Higbie (1935). El presente trabajo se centrará en la teoría de la doble película.

La teoría de la doble película, supongamos que se tiene una mezcla gaseosa compuesta de un Gas A + Gas B y se encuentran en un recipiente cerrado que está en contacto con un Líquido C (como se muestra en la imagen 2.1.1).

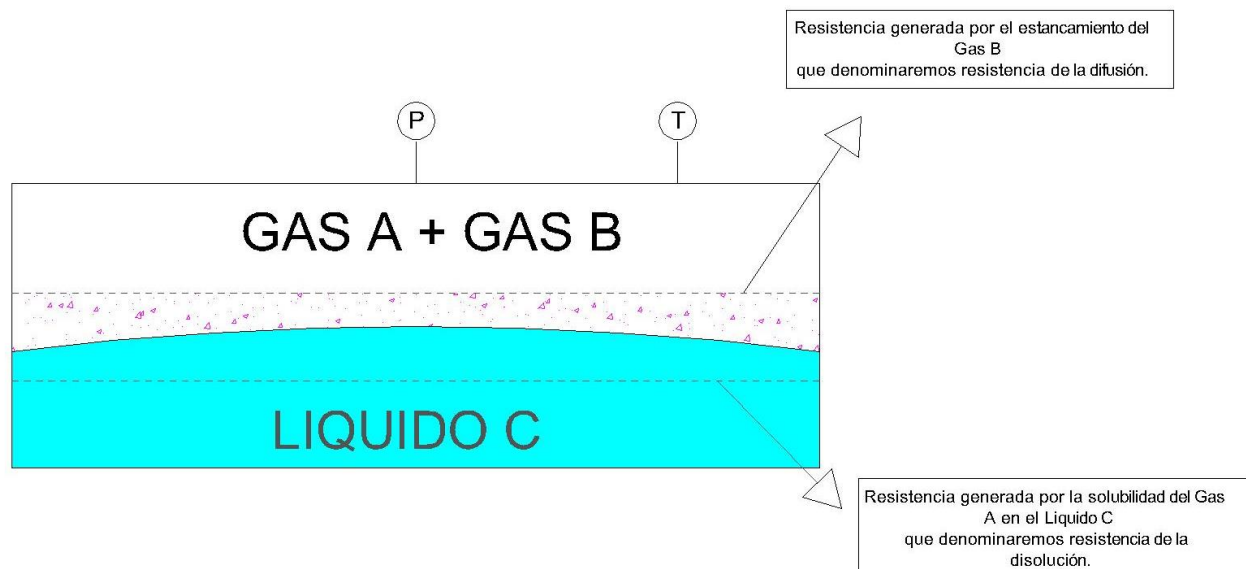


Imagen 2.1 2. Ejemplo básico de la transferencia de masa en la interfase. Ejemplo en un recipiente a presión y temperatura determinada.

El líquido C tiene la propiedad de poder solubilizar al gas A, pero al gas B no le pasa absolutamente nada, como el líquido C es incapaz de solubilizar el gas B, entonces este gas muy cerca de la frontera del líquido con el gas se estancará debido a no poder solubilizarse en C, generando una resistencia para el gas A, esta resistencia impedirá al gas A poder difundirse de manera “sencilla” en el líquido C, por lo cual A se difundirá a una velocidad determinada por este fenómeno.

Una vez logrado que A pase la resistencia y se logre difundir en C, ya pertenecerá al líquido C, por lo cual estará presente el fenómeno de disolución, ahora se generará en el lado del líquido una resistencia más, esta será la facilidad que tiene C de recibir o de “aceptar” al gas A, lo que conocemos como solubilidad.

Al llegar A al seno de la fase líquida, llega un momento en que el líquido C ya no puede seguir disolviendo más al gas A, por lo que podremos decir que el líquido se ha saturado, entonces las moléculas del gas A tienden a regresar a la zona donde menos concentración de A existe, entonces tendería a regresar al seno de la fase gaseosa, y este proceso se detendría hasta que el número de moles de A que entran al seno del líquido es igual al número de moles de A que salen del seno del líquido, hacia el seno de la fase gaseosa. Entonces por esta razón se dice que la tasa neta de transferencia de masa es cero.

Ejemplificando la transferencia de masa en una interface en términos más específicos se expresa la siguiente imagen.

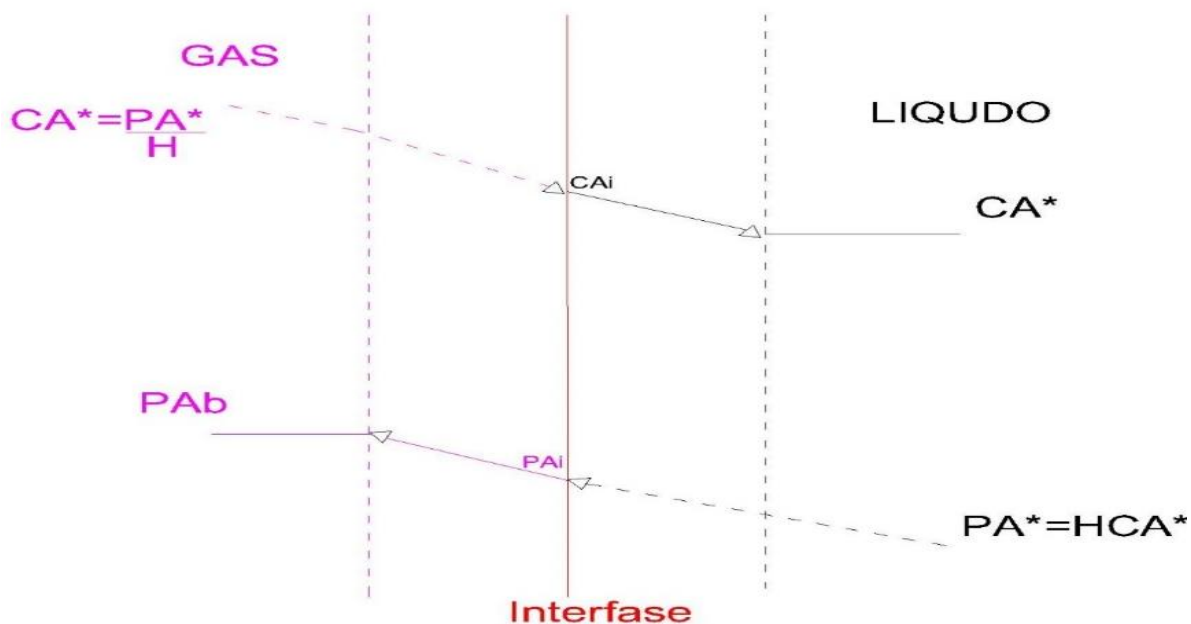


Imagen 2.1 3. Transferencia de masa a través de una interfase gas-líquido. La tendencia de la concentración del líquido dentro de la fase gas; la tendencia de la concentración del componente A en la fase líquida:



La ilustración anterior puede ser descrita por medio de un sistema Líquido-Gas (es importante que por el momento no reaccionen entre sí) este sistema tiende a buscar el equilibrio, pero, ¿qué pasa mientras eso sucede?

El sistema donde se encuentra en contacto una mezcla de gas (soluto más solvente) y un líquido; existe una zona llamada interface la cual la veremos como una especie de frontera entre dichos elementos. Para que este sistema funcione el líquido debe disolver al soluto del gas, pero el solvente tiene que actuar como inerte en el líquido.

Dentro del seno del gas tenemos una zona llamada capa estacionaria del solvente de la mezcla del gas que no se disuelve con el líquido. Es decir, el solvente de la mezcla de gas forma una capa en donde se producirá un fenómeno llamado difusión en medio estancado. Del seno de la mezcla del gas comienza la difusión en el medio estancado que se hace cuando el solvente no reacciona. La concentración comienza a bajar hasta llegar a la interfase y al llegar a ella este gas se debe disolver con el líquido, para conocer la concentración que tiene el gas disuelto en la interface tenemos el punto denominado P_{Ai} .

Al atravesar la interfase del lado del líquido tenemos una resistencia más por parte del líquido que esta se genera cuando la velocidad de difusión del gas en el líquido es menor a la velocidad de disolución, es por ello que tenemos una resistencia más hasta llegar al seno del líquido.

Simultáneamente a esto surge en la interfase del lado del líquido la concentración de líquido en el gas denominado C_{Ai} que también irá disminuyendo hasta el seno del líquido hasta llegar a C_a^* (concentración en el equilibrio).

Cuando el líquido se satura del gas que absorbió, estos por naturaleza tienden a buscar el equilibrio, entonces el gas regresa desde el seno del líquido, pasando nuevamente por ambas resistencias descritas anteriormente, hasta llegar al seno del gas que es donde volverá a saturarse y volverá a comenzar el ciclo.

Al mismo tiempo está pasando del lado del líquido al gas y del gas al líquido a esto se le llama cuando el sistema ha llegado al equilibrio. Todo esto descrito anteriormente se puede relacionar con la ecuación de Henry que dice que la concentración de un gas en el líquido es directamente proporcional a la presión parcial de dicho gas.

Las líneas punteadas o las resistencias son trayectorias hipotéticas tendientes a alcanzar el equilibrio, excepto con el último punto que puede estimarse con precisión siguiendo la ecuación de Henry.

2.2 Modelo de la penetración de Higbie.

El modelo de la película que acabamos de describir supone que el flux local en la interfase es constante y que, por lo tanto, no existe acumulación, el modelo de la película es un modelo de estado estacionario. Sin embargo Higbie (1935) observó que en muchas operaciones industriales, como la absorción de un gas en un líquido, realmente el contacto entre las fases era de muy breve duración y se repetía frecuentemente a lo largo del equipo, este tiempo de contacto entre las fases, no permite alcanzar un estado estacionario para el proceso de transferencia de masa local. Por ejemplo, si pensamos en una franja de gas que asciende a través de un líquido, el líquido que entra inmediatamente en contacto con la franja es reemplazado por el líquido fresco en un tiempo aproximadamente igual al tiempo que requiere la franja para ascender una distancia igual al de su diámetro. Como este tiempo es incierto, en realidad la difusión no puede alcanzar un estado estacionario como lo visualiza la teoría de la película.

Así, Higbie desarrollo su teoría para tomar en cuenta que en muchos casos la transferencia de masa “ocurre por difusión molecular en régimen transitorio”, como se demuestra en la imagen 2.2.1:

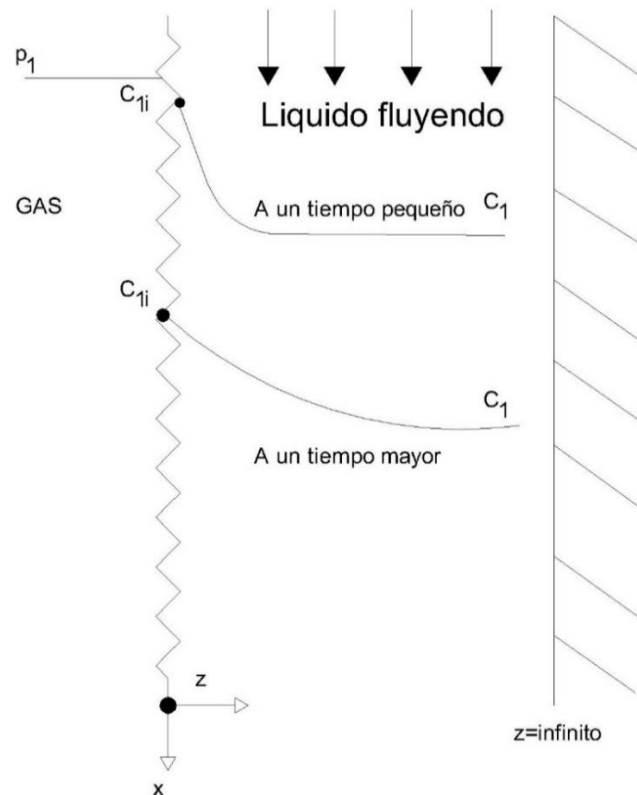


Imagen 2.2.1. Se piensa que la región interfasial es una película muy gruesa generada continuamente por flujo. En esta teoría se supone que la concentración interfasial en el líquido está en equilibrio con la del gas.



Para desarrollar las ecuaciones correspondientes al modelo de Higbie, supongamos que un elemento del fluido viaja del seno del líquido a la interfase donde permanece un tiempo corto, antes de ser desplazado de nuevo al seno del líquido. El soluto penetra en el elemento del líquido por un proceso de difusión transitoria descrito por la segunda ley de Fick.

$$\frac{dC_A}{dt} = D_{AB} \frac{dC_A}{dz^2} \quad (2.2.1)$$

Cuyas condiciones iniciales y de frontera son:

$$t = 0; C_A = C_{Ab} \quad \text{para } 0 \leq z \leq \infty \quad (2.2.1 \text{ a})$$

$$z = 0; C_A = C_{Ai} \quad \text{para } t > 0 \quad (2.2.1 \text{ b})$$

$$z = \infty; C_A = C_{Ab} \quad \text{para } t > 0 \quad (2.2.1 \text{ c})$$

La solución de la ecuación (2.2.1) bajo las condiciones a la frontera establecidas es:

$$\frac{C_{Ai} - C_A}{C_{Ai} - C_{Ab}} = \text{erf} \cdot \left[\frac{z}{\sqrt{4 \cdot D_{AB} \cdot t}} \right] \quad (2.2.2)$$

El flux instantáneo de soluto A que penetra al líquido puede calcularse derivando el perfil de concentraciones con respecto a z y evaluándolo en z=0 y sustituyendo el resultado en la ecuación (2.2.1):

$$N_A = (t)_{|z=0} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \Big|_{z=0} = (C_{Ai} - C_{Ab}) \left(\frac{D_{AB}}{\pi \cdot t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.2.3)$$

La ecuación (2.2.3) se encuentra resuelta en detalle en la siguiente referencia: Hines A. L., Mass Transfer Fundamentals and Applications, Prentice Hall, 1984. Abramowits, Handbook of Mathematical Functions, Dover, 1972.

El flux promedio que penetra en el elemento de líquido, se obtiene al integrar la expresión anterior sobre el tiempo de contacto t_c que el elemento permanece en la interfase.



$$\overline{N}_A = \frac{(C_{Ai} - C_{Ab}) \cdot \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi}} \cdot \int_0^{t_c} \frac{dt}{t^{1/2}}}{\int_0^{t_c} dt} = \sqrt{\frac{4 \cdot D_{AB}}{\pi \cdot t_c}} (C_{Ai} - C_{Ab}) \quad (2.2.4)$$

Si escribimos el flux promedio en términos del coeficiente de transferencia de masa, será evidente que el coeficiente de transferencia de masa promedio en el tiempo obtenido del modelo de penetración de Higbie será:

$$R = \frac{\overline{N}_A}{(C_{Ai} - C_{Ab})} = 2 \cdot \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi \cdot t_c}} \quad (2.2.5)$$

Si observamos con atención el modelo de Higbie se observa que el flux es proporcional a $\sqrt{D_{AB}}$ a diferencia de la dependencia lineal que predice el modelo de la película.



2.3 Modelo de la renovación de la superficie de Danckwerts.

Una hipótesis básica del modelo de Higbie es que el tiempo en que ocurre la transferencia de masa interfasial, t_c , es constante. El modelo de renovación de la superficie de Danckwerts (1951) permite que los elementos del fluido estén en la interfase por extensiones de tiempos variables, que pueden ser desde cero hasta infinito.

Durante la permanencia de los elementos del fluido en la región interfasial (la interfase), la transferencia de masa se da por difusión en régimen transitorio en un medio Semi-infinito, como lo visualiza el modelo de Higbie. Así, podemos deducir que Danckwerts generaliza y extiende los resultados de Higbie.

En vista de que los elementos del líquido entran y salen de la zona interfasial, podemos decir que la superficie de la interfase se está renovando continuamente. La rapidez de renovación de la superficie interfasial depende de la cantidad de tiempo que cada elemento del fluido permanece en la interfase.

Danckwerts propuso que la regeneración de la superficie interfasial se daba al azar, y que la probabilidad de que un elemento de la superficie fuera reemplazado por otro proveniente del seno del líquido era independiente de la “edad” o tiempo que dicho elemento tuviera ya en la interfase.

Adicionalmente señaló que la rapidez de regeneración de la superficie expuesta a la penetración del soluto, s , era constante.

La función de regeneración de edades de los elementos de la superficie propuesta por Danckwerts [28] es:

$$\phi(t) = se^{-st} = \frac{e^{-\frac{t}{\tau_\kappa}}}{\tau_\kappa} \quad (2.3.1)$$

Donde $\phi(t)$ es la probabilidad de que cualquier elemento de la superficie interfasial este expuesto a la penetración de soluto durante un tiempo t , antes de ser reemplazado por fluido fresco proveniente del seno del líquido.

s Rapidez fraccional de renovación de la superficie $\frac{1}{\tau_\kappa}$

τ_κ Tiempo de residencia promedio de un elemento de superficie interfasial.



Expresión del flux instantáneo será la misma que la dada por la teoría de Higbie (de la misma manera que la ecuación 2.2.3), pero el flux promedio ahora estará dado por:

$$\overline{N}_A = \int_0^D \phi(t) \cdot N_A(t)|_{z=0} dt \quad (2.3.2)$$

$$N_A(t)|_{z=0} = -D_{AB} \left(\frac{dC_A}{dz} \right)_{z=0} = (C_{Ai} - C_{Ab}) \left(\frac{D_{AB}}{\pi \cdot t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.3.3)$$

$$\overline{N}_A = \int_0^D s e^{-st} (C_{Ai} - C_{Ab}) \left(\frac{D_{AB}}{\pi \cdot t} \right)^{0.5} dt \quad (2.3.4)$$

Integrando la ecuación (2.3.4) se tiene:

$$\overline{N}_A = \int_0^D e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (2.3.5)$$

Solución de la integración:

$$s \int_0^D \frac{e^{-st}}{t^{0.5}} dx \quad (2.3.6)$$

Haciendo un cambio de variable

$$t^{1/2} = u$$

$$t = u^2$$

$$dt = 2u du$$

$$s \int_0^D u^{-1} \cdot e^{-su^2} 2 \cdot u du \quad (2.3.7)$$

$$2 \cdot s \int_0^D e^{-su^2} du = 2 \cdot s \left(\frac{1}{2} \cdot \frac{\pi}{s} \right) = \sqrt{\pi \cdot s} \quad (2.3.8)$$

$$\overline{N}_A = (C_{Ai} - C_{Ab}) \cdot \left(\frac{D_{AB}}{\pi \cdot t} \right)^{0.5} \cdot \sqrt{\pi \cdot s} = \sqrt{D_{AB} \cdot s} (C_{Ai} - C_{Ab}) \quad (2.3.9)$$



$$\Gamma = \sqrt{D_{AB} \cdot s} \quad (2.3.11)$$

Donde Γ es el flux del modelo de Danckwerts y el coeficiente de transferencia de masa son proporcionales a $\sqrt{D_{AB}}$, como lo hace el modelo de Higbie.

El parámetro “s” generalmente es desconocido y de un determinado previo conocimiento experimental del coeficiente de transferencia de masa. Sin embargo, la imagen física del modelo de Danckwerts es mucho más realista que la de Higbie y la del modelo de la película.

Existen modelos más completos que los anteriormente descritos que dan imágenes físicas más cercanas a la realidad. Sin embargo su utilidad está limitada porque deben experimentar al menos dos parámetros, en lugar de uno sólo, cuestión que complica aún más las cosas.

En las imágenes (2.3.1) y (2.3.2) se hace una comparación de los modelos de la penetración de Higbie y la renovación del líquido en contacto con una burbuja ascendente (Danckwerts). En la imagen (2.3.1) se muestra una burbuja de gas que asciende a través de un líquido, el líquido con inmediato contacto con la burbuja es remplazado por líquido fresco en un tiempo aproximadamente igual al tiempo que requiere la burbuja para ascender una distancia igual a su diámetro. Como este tiempo es corto, en realidad la difusión no puede alcanzar un estado estacionario, de esta manera se puede concluir que el tiempo en que el gas tiene contacto con el líquido es en un tiempo al azar, es así como Danckwerts dice en su modelo que el tiempo de la renovación de la superficie está dada de manera “aleatoria”, sin embargo Higbie considera que ese tiempo no es aleatorio, sino que está perfectamente definido y además es constante a lo largo de todo el proceso de transferencia de masa. Aquí es donde radica la diferencia entre ambos modelos.

En la imagen (2.3.2) se muestra un pequeño elemento de líquido con una concentración uniforme de soluto igual a C_{Ab} viaja desde la posición “1” en el seno del líquido hasta la posición “2” en la interfase gas-líquido. Ahí permanece estático, en contacto con el gas, por un tiempo fijo t_c durante el cual la concentración en la interfase es C_{Ai} . Durante el tiempo t_c el soluto penetra al líquido desde el gas y su difusión desde la interfase hasta el seno del líquido se da por un proceso de difusión transitorio cuya rapidez decrece con el tiempo. Como en general los tiempos de contacto son pequeños, el soluto no alcanza a penetrar en el líquido sino una distancia muy pequeña, por lo que el proceso de difusión puede considerarse como si ocurriera en un medio seminfinito. Después de permanecer en la interfase durante un tiempo igual a t_c , el elemento de líquido pasa a la posición “3” en el seno del líquido donde se mezcla y pierde su identidad. La absorción del soluto presente en el gas ocurre por la repetición del proceso descrito en innumerables elementos del líquido.

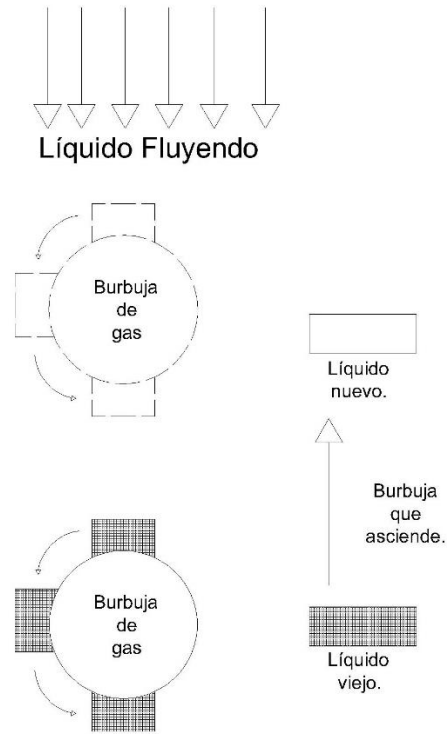


Imagen 2.3.1. Renovación de líquido en contacto con una burbuja que asciende

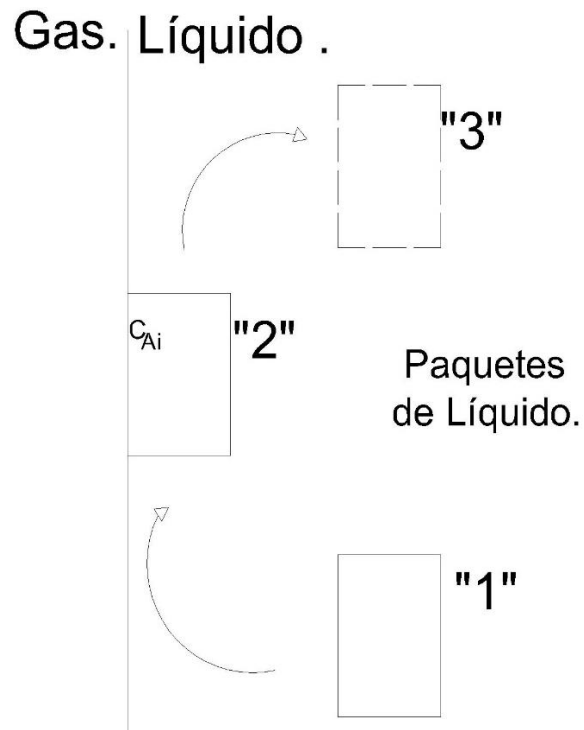


Imagen 2.3.2. Representación del modelo de la penetración de Higbie.



2.4. Calculo del Flux de la teoría de la doble película

En nuestro trabajo se tomara como base la teoría de la doble película para los cálculos subsecuentes es por ello que se analizará de manera muy detallada. Una vez que se han visto los diferentes modelos para calcular el flux de transferencia de masa que llega a la interfase, tomaremos el del modelo de la doble película:

El flux que arriba a la interfase del lado del gas es:

$$NA_{iG} = k_G(P_{Ab} - P_{Ai}) \quad (2.4.1)$$

Donde k_G es el coeficiente de transferencia de masa del lado del gas sus unidades se expresan como, $\frac{mol}{s \cdot cm^2 \cdot atm}$ y P_{Ab} es la concentración en la fase gas en el seno de dicha fase.

El flux del soluto A, que se transfiere desde la interfase hacia el seno del líquido está dado por:

$$NA_{iL} = k_L(C_{Ai} - C_{Ab}) \quad (2.4.2)$$

Y k_L es el coeficiente de transferencia de masa del lado del líquido su unidades se pueden expresar como $\frac{cm}{s}$ y C_{Ab} es la concentración en la fase líquida en el seno de la misma.

Como lo mencionamos anteriormente las condiciones en la interfase ya sea del lado del líquido o del gas, son difíciles de evaluar; para ello es necesario eliminar P_{Ai} y C_{Ai} de las ecuaciones anteriores, para esto se considera el equilibrio, de modo que ambas fases están relacionadas por la Ec. De Henry.

$$P_{Ai} = H \cdot C_{Ai} \quad (2.4.3)$$

Recordando que la ley de Henry aplica cuando el gas se disuelve, pero no se disocia en el líquido y por consecuencia no reacciona con el líquido.

También cabe mencionar que la ley de Henry dice que la concentración de un gas en el líquido es directamente proporcional a la presión parcial de dicho gas.

Una vez entendida la ley de Henry si se sustituye en la ecuación (2.4.1) queda:

$$NA_{iG} = k_G(P_{Ab} - H \cdot C_{Ai}) \quad (2.4.4)$$

Donde H es la constante de Henry, que depende de la naturaleza del gas, la temperatura y el líquido.



En el modelo de la doble película se hace la suposición que está en estado estacionario, entonces.

$$NA_{iG} = NA_{iL} = NA_i \quad (2.4.5)$$

Entonces igualando las ecuaciones 2.4.2 con 2.4.4:

$$NA_i = k_G(P_{Ab} - H \cdot C_{Ai}) = k_L(C_{Ai} - C_{Ab}) \quad (2.4.6)$$

De la ecuación (2.4.6) se puede despejar C_{Ai} quedando:

$$C_{Ai} = \frac{P_{Ab} \cdot k_G + k_L \cdot C_{Ab}}{k_L + H \cdot k_G} \quad (2.4.7)$$

Entonces sustituyendo en el flux del soluto A, que se transfiere desde la interfase hacia el seno del líquido queda:

$$NA_{iL} = k_L \left[\frac{P_{Ab} \cdot k_G + k_L \cdot C_{Ab}}{k_L + H \cdot k_G} - C_{Ab} \right] \quad (2.4.8)$$

Arreglando la ecuación queda:

$$NA_{iL} = k_L \left[\frac{P_{Ab} \cdot k_G + k_L \cdot C_{Ab} - C_{Ab} \cdot k_L - H \cdot k_G \cdot C_{Ab}}{k_L + H \cdot k_G} \right] \quad (2.4.9)$$

$$NA_{iL} = k_L \left[\frac{k_G \cdot (P_{Ab} - H \cdot C_{Ab})}{k_L + H \cdot k_G} \right] \quad (2.4.10)$$

$$NA_i = \frac{k_L \cdot k_G}{k_L + H \cdot k_G} (P_{Ab} - H \cdot C_{Ab}) = \frac{1}{\frac{k_L + H \cdot k_G}{k_L \cdot k_G}} (P_{Ab} - H \cdot C_{Ab}) \quad (2.4.11)$$

Finalmente:

$$NA_i = \frac{1}{\frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L}} (P_{Ab} - H \cdot C_{Ab}) \quad (2.4.12)$$



$$K_G = \frac{1}{\frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L}} \quad (2.4.13)$$

Donde K_G es el coeficiente total de transferencia de masa del lado del gas.

Calculando el coeficiente total de transferencia de masa del lado del líquido.

De la ecuación (2.4.6) se tiene:

$$NA_i = k_G(P_{Ab} - H \cdot C_{Ai}) = k_L(C_{Ai} - C_{Ab}) \quad (2.4.6)$$

Despejando nuevamente C_{Ai} se tiene la ecuación (2.4.7):

$$C_{Ai} = \frac{P_{Ab} \cdot k_G + k_L \cdot C_{Ab}}{k_L + H \cdot k_G} \quad (2.4.7)$$

Sustituyendo la ecuación (2.4.7) en la ecuación (2.4.4).

$$NA_{iG} = k_G \left[(P_{Ab} - H) \cdot \left(\frac{P_{Ab} \cdot k_G + k_L \cdot C_{Ab}}{k_L + H \cdot k_G} \right) \right] \quad (2.4.13)$$

$$NA_{iG} = k_G \left[\frac{P_{Ab} \cdot H \cdot k_G + P_{Ab} \cdot k_L - (P_{Ab} \cdot H \cdot k_G + H \cdot k_L \cdot C_{Ab})}{k_L + H \cdot k_G} \right] \quad (2.4.14)$$

Simplificando la ecuación queda:

$$NA_{iG} = k_G \left[\frac{P_{Ab} \cdot k_L - H \cdot k_L \cdot C_{Ab}}{k_L + H \cdot k_G} \right] \quad (2.4.15)$$

$$NA_{iG} = k_G \left[\frac{H \cdot k_L \left(\frac{P_{Ab}}{H} - C_{Ab} \right)}{k_L + H \cdot k_G} \right] \quad (2.4.16)$$



$$NA_{iG} = \frac{1}{k_L + H \cdot k_G} \left(\frac{P_{Ab}}{H} - C_{Ab} \right) = \frac{1}{\frac{k_G \cdot H}{k_L \cdot k_G \cdot H} + \frac{k_L}{k_L \cdot k_G \cdot H}} \left(\frac{P_{Ab}}{H} - C_{Ab} \right) \quad (2.4.17)$$

$$NA_{iG} = \frac{1}{\frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_G \cdot H}} \left(\frac{P_{Ab}}{H} - C_{Ab} \right) \quad (2.4.18)$$

Siendo:

$$K_L = \frac{1}{\frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_G \cdot H}}$$

Y K_L es el coeficiente total de transferencia de masa del lado del líquido.

Finalmente queda:

$$NA_{iG} = \frac{1}{\frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_G \cdot H}} (CA^* - C_{Ab}) = K_L (CA^* - C_{Ab}) \quad (2.4.19)$$

Donde los coeficientes totales de transferencia de masa K_L y K_G son las resistencias que tendrá que atravesar el gas A para poder llegar a reaccionar.

Como se vio anteriormente las condiciones en la interfase ya sea del lado del líquido o del gas, son difíciles de evaluar; para ello es necesario eliminar P_{Ai} y C_{Ai} de las ecuaciones anteriores, con la Ec. De Henry.

$$P_{Ai} = H \cdot C_{Ai} \quad (2.4.3)$$

Entonces igualando las ecuaciones (2.1.4) y (2.1.5):

$$NA_{iG} = k_G (P_{Ab} - H \cdot C_{Ai}) = k_L (C_{Ai} - C_{Ab}) \quad (2.4.6)$$

Si se arregla esta ecuación tenemos.

$$-\frac{k_L}{k_G} = \frac{P_{Ab} - H \cdot C_{Ai}}{C_{Ab} - C_{Ai}} \quad (2.4.20)$$

Donde la ecuación (2.4.20) se conoce como la línea de unión la cual relaciona la línea de operación de la torre con la curva de equilibrio como se muestra en la imagen (2.4.1).

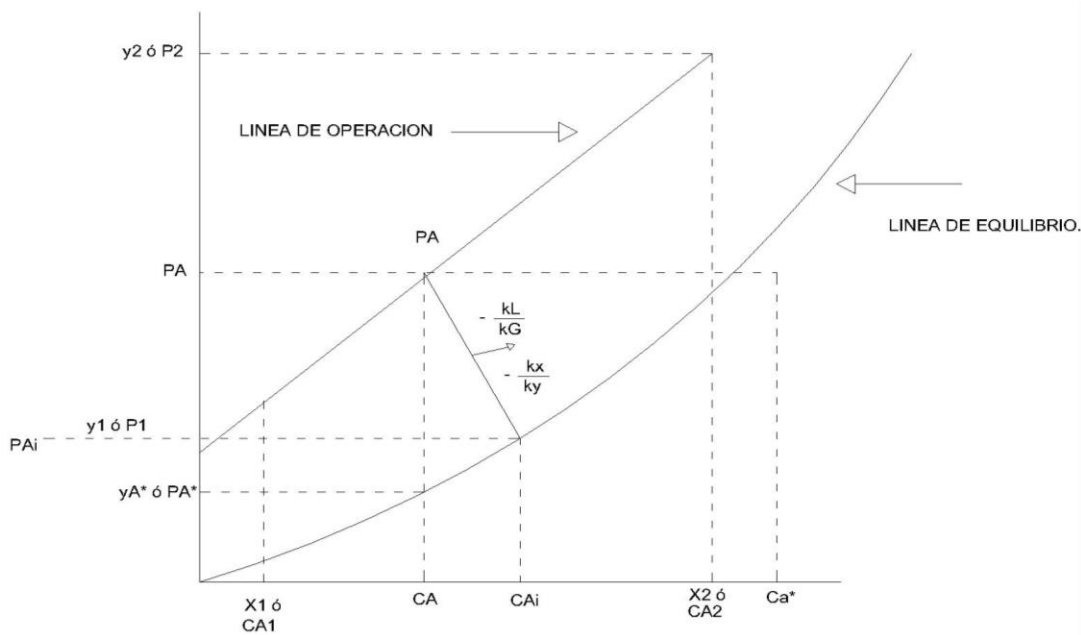


Imagen 2.4.1. Ecuaciones de diseño más importantes en una torre de absorción

Es común manejar la ecuación 2.4.20 en términos de fracción mol.

$$-\frac{k_x}{k_y} = \frac{y_{Ab} - y_{Ai}}{x_{Ab} - x_{Ai}} \quad (2.4.21)$$

Nuestro objetivo es llevar el modelo de la doble película a un sentido ingenieril, el cual se hará en una torre de absorción con reacción química. En el siguiente apartado llevaremos el modelo de la doble película aplicado a una torre de absorción.

2.5 Operación Básica de una torre de absorción.

Una torre de absorción es un equipo industrial en el cual su principio físico básico es la solubilidad; esta es la que permite la separación de gases cuando se ponen en contacto con un líquido que solubilice algún compuesto de la mezcla de gases. Las torres de absorción comúnmente son equipos cilíndricos empacados con algún tipo de empaque.

La torre de absorción se compone principalmente de 4 corrientes (ver imagen 2.5.1), una de ellas la entrada del gas a tratar, que comúnmente se tiene un gas A y un gas B con sus respectivas fracciones mol en dicha entrada. La torre tiene que cumplir

con la característica de que a la mezcla gaseosa se le pueda ser retirado A con un líquido que solubilice al gas A y que sea totalmente inerte con el gas B.

Entonces una vez explicado esto por la parte de arriba ingresara el líquido que tendrá como misión absorber dicho componente entrando ambos flujos en contracorriente, el líquido descenderá por gravedad golpeando los empaques de la torre de absorción esto con el fin de aumentar el área de contacto con el gas que a su vez viene hacia arriba por tendencia natural de los gases y este entrará en contacto con el líquido el cual absorberá el componente A de la mezcla gaseosa, es aquí donde se encuentra la aplicación de la teoría de la doble película en una torre de absorción.

Una vez que ambos fluidos estén en contacto por la parte de arriba de la torre saldrá el gas ya absorbido y con muy pequeñas trazas del gas B, esto implicará que la separación se hizo de manera adecuada.

Por la parte inferior de la torre obtendremos el líquido, pero ahora este líquido ya contendrá el gas A, por ende este gas ya será parte del líquido, dando como resultado la separación del gas A + gas B, en solamente gas B.

Posteriormente al líquido se le puede quitar nuevamente lo que absorbió de A, con un equipo contrario a la absorción que sería la desorción, dando que el líquido podría volver a utilizarse nuevamente en una torre de absorción. Aunque este líquido en algún momento ya no podrá desorberse más por lo cual será necesario tener un líquido completamente nuevo.

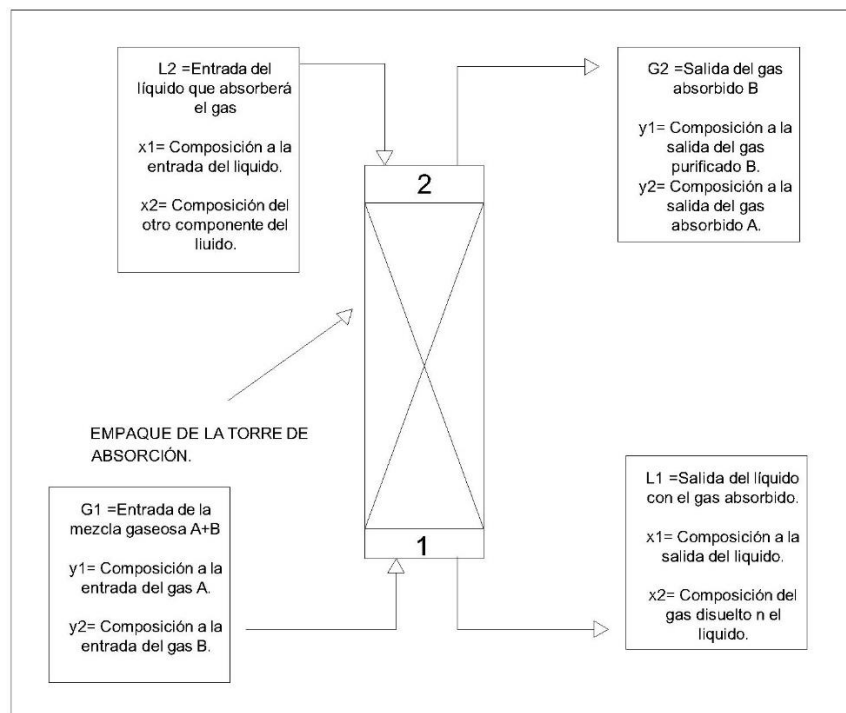


Imagen 2.5.1. Esquema básico de una torre de absorción de gases.

2.6 Balance de masa en una torre de absorción.

Considere la posibilidad de cualquier operación de transferencia de masa en estado permanente que implica el contacto en contracorriente de dos fases insolubles como se muestra esquemáticamente en la imagen 2.6.1. Las dos fases insolubles serán identificados como fase G (fase gas) y la fase L (fase líquida).

En el fondo de la torre de absorción, la rapidez de flujo y la concentración se definen así: G_1 es el número de moles de la fase G que entran a la torre cada hora, por sección transversal de la torre. El número 1 y 2 de la imagen 2.6.1 es un número que se elige arbitrariamente únicamente para situar el domo y el fondo de la torre.

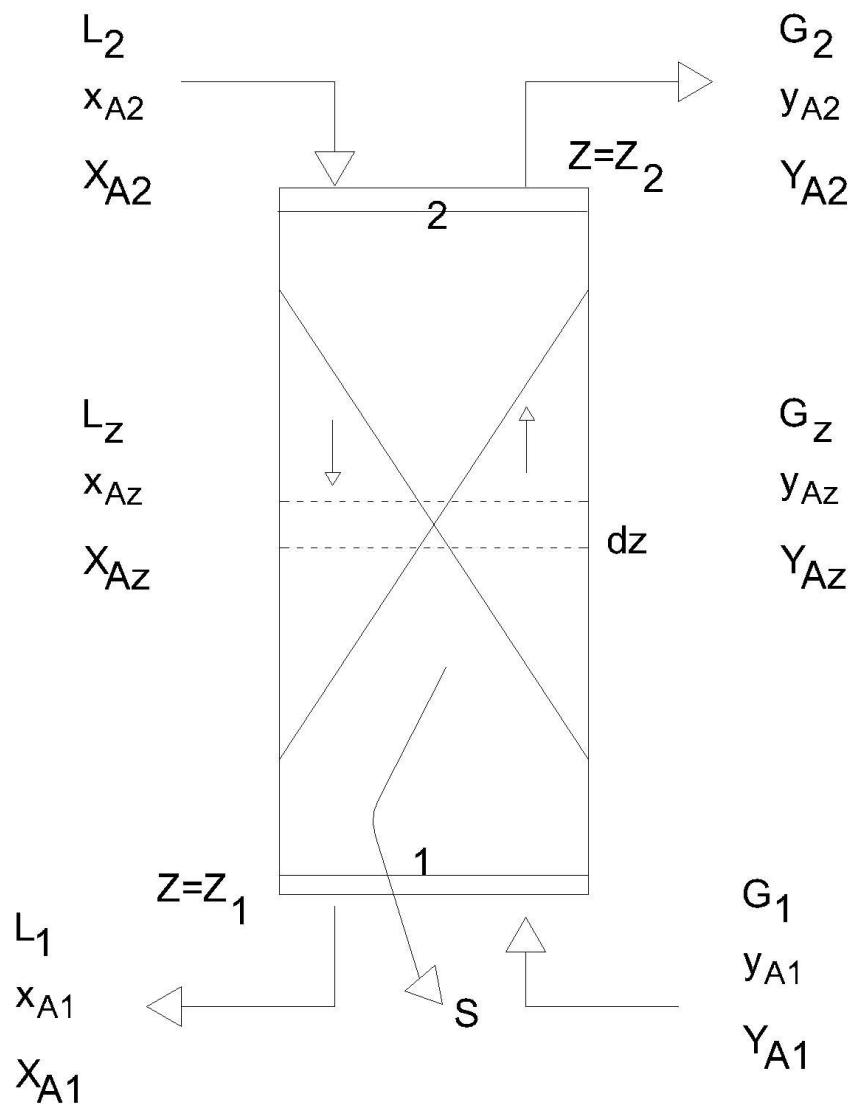


Imagen 2.6.1. Esquema de una torre de absorción. Se muestra el balance de masa.



L_1 Es el total de moles de la fase L que abandonan la torre por área de sección transversal de la torre;

y_{A1} es la fracción molar del componente A en G (gas), expresado como moles de A por moles totales en la fase G.

x_{A1} . Es la fracción molar del componente A en L (líquido), expresada como moles de A por moles totales en la fase L.

De manera similar, en la parte superior de la torre o en el plano z_2 , el número total de moles de cada fase será G_2 y L_2 y las composiciones de cada una de las corrientes serán y_{A2} y x_{A2} . De manera que del balance de masa para el componente A se tiene:

$$G_1 \cdot y_{A1} + L_2 \cdot x_{A2} = G_2 \cdot y_{A2} + L_1 \cdot x_{A1} \quad (2.6.1)$$

Un balance de masa, correspondiente al componente A alrededor del plano $z = z_1$ y el plano arbitrario z, establece que:

$$G_1 \cdot y_{A1} + L_z \cdot x_{Az} = G_z \cdot y_{Az} + L_1 \cdot x_{A1} \quad (2.6.2)$$

Existen relaciones más sencillas y ecuaciones mucho más fáciles de usar, que se pueden expresar en función de unidades de concentración libres de soluto. La concentración de cada una de las fases estará definida de la manera siguiente:

Y_A Es el número total de moles de A en G por mol de G libre de A. esto es:

$$Y_A = \frac{y_A}{1 - y_A} \quad (2.6.3)$$

Y X_A es el número de moles de A en L libres de A. Esto es:

$$X_A = \frac{x_A}{1 - x_A} \quad (2.6.4)$$

La rapidez de flujo se convierte, ahora, en L' y G' donde L' es el número de moles de la fase L en una base libre de soluto, esto es, moles del solvente transportador en la fase L por hora, por sección transversal de área de la torre y G' es el número de moles de la fase G en una base libre de soluto, esto es, el número de moles del solvente transportador, en la fase G, por hora, por sección transversal de área de la torre. El balance total sobre el componente A se puede escribir, utilizando los términos libres de soluto, de la siguiente manera:

$$G' \cdot y_{A1} + L' \cdot x_{A2} = G' \cdot y_{A2} + L' \cdot x_{A1} \quad (2.6.5)$$

ó

$$G'(Y_{A1} - Y_{A2}) = L'(X_{A1} - X_{A2}) \quad (2.6.6)$$

Si se hace una relación entre la fase L y la fase G, se obtiene:

$$\frac{L'}{G'} = \frac{(Y_{A1} - Y_{A2})}{(X_{A1} - X_{A2})} \quad (2.6.7)$$

La ecuación (2.6.7) es la ecuación de una recta que pasa por los puntos (X_{A1}, Y_{A1}) y (X_{A2}, Y_{A2}) y cuya pendiente es de $\frac{L'}{G'}$. Dos rectas que tienen la misma pendiente y un punto en común, se localizan sobre la misma recta. Por lo tanto, la ecuación (2.6.7) es una expresión general que relaciona las composiciones globales de las dos fases de cualquier plano del cambiador de masa. Como define las condiciones operativas dentro del equipo, se denomina ecuación de la línea de operación.

Las siguientes figuras muestran la localización de la línea de operación con relación a la línea de equilibrio cuando la transferencia ocurre por la fase G a la fase L y de la fase L a la G.

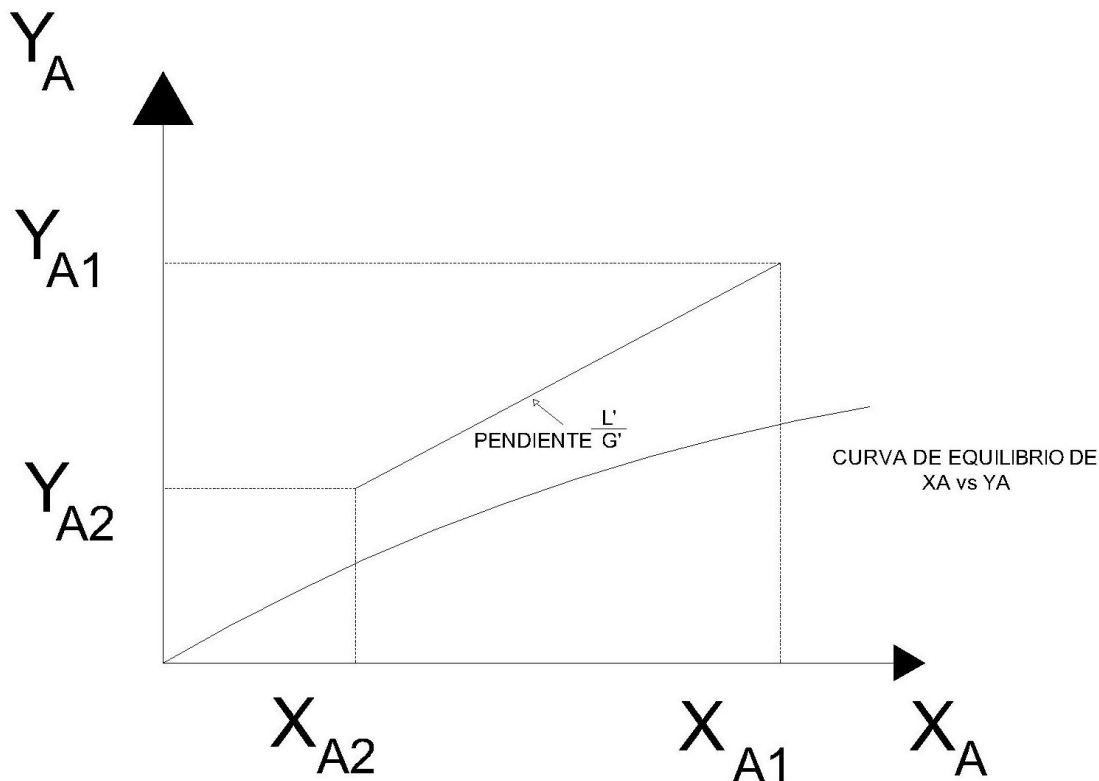


Imagen 2.6.2 Transferencia de masa donde la fase dominante es la fase gaseosa, ya que la transferencia va de la fase G a la L.

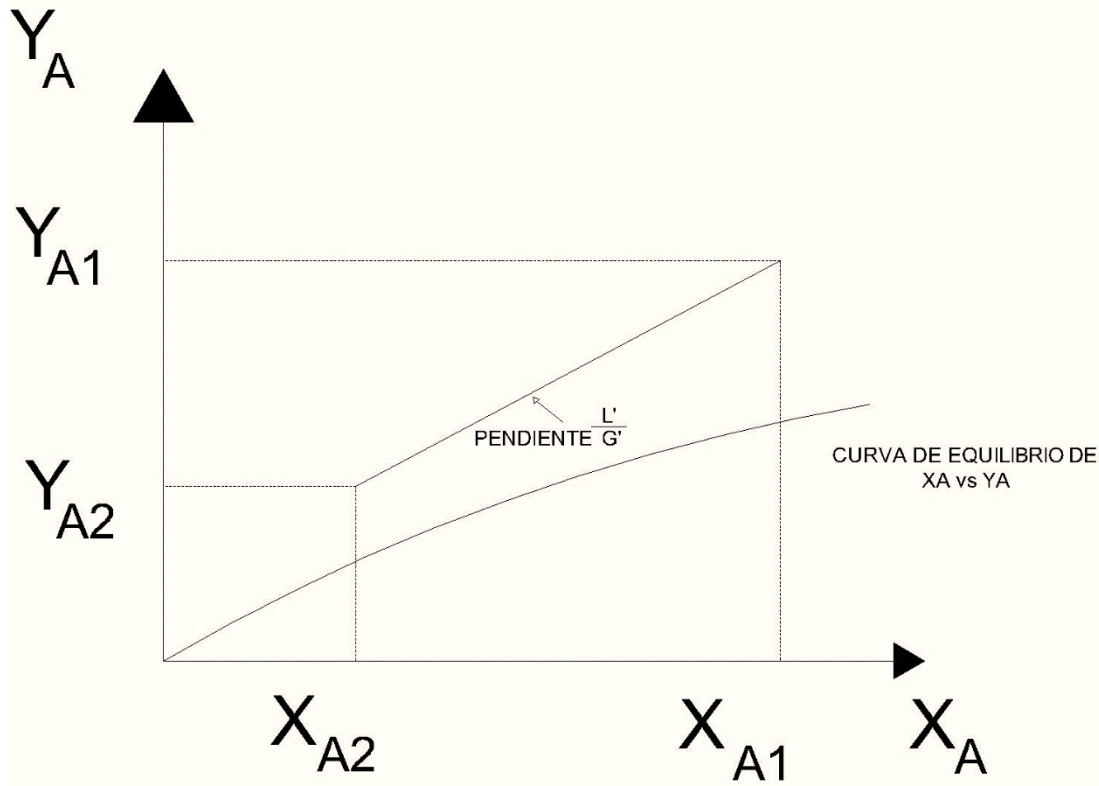


Imagen 2.6.3 Transferencia de masa donde la fase dominante es la fase líquida, ya que la transferencia va de la fase L a la G.

La línea de operación es recta porque las concentraciones de razón molar se basan en las cantidades constantes L' y G' . Cuando la ecuación se escribe en las unidades de fracción molar, x e y , el número total de moles de una fase, L o G cambian, al transferirse el soluto hacia adentro o hacia afuera de la fase, lo cual produce una línea de operación curva en coordenadas x , y .

En el diseño de equipo de Transferencia de masa, la rapidez de flujo de, por lo menos, una fase y tres de las cuatro composiciones de entrada y salida deben quedar determinados por los requerimientos del proceso. La rapidez necesaria de flujo de la segunda fase a menudo es una variable de diseño.

Se puede obtener un balance de masa correspondiente al componente A sobre la longitud diferencial, dz , diferenciando la ecuación (2.6.6). Esta ecuación diferencial,

$$L'dX_A = G'dY_A \quad (2.6.8)$$

La ecuación (2.6.8) relaciona el número de moles transferidos de una fase a la segunda fase por hora, por sección transversal del área disponible en la longitud de z .



Es importante notar la diferencia entre las ecuaciones (2.6.7 y 2.6.8). Aunque ambas ecuaciones describen el balance de masa correspondiente al componente A, solamente la ecuación 2.6.7 es la ecuación de una recta. Cuando se escriben en las unidades libres de soluto, X e Y

Entonces tenemos.

$$dG = dL \quad (2.6.9)$$

Si n= número de moles

$$\frac{dn}{S} = d(G \cdot y) = d(G' \cdot Y) = G' \cdot dy \quad (2.6.10)$$

$$Y = \frac{y}{1-y} \quad (2.6.11)$$

$$dY = \frac{dy}{(1-y)^2} \quad (2.6.11)$$

$$G' = G(1-y) \quad (2.6.12)$$

$$\frac{dn}{S} = G' \cdot dy = G(1-y) \cdot \frac{dy}{(1-y)^2} \quad (2.6.13)$$

$$\frac{dn}{S} = \frac{G}{1-y} dy \quad (2.6.14)$$

$$N_A = k_G (P - P_i) \quad (2.6.15)$$

Recordando que este flux se encuentra en la interfase.

Como la transferencia de masa se lleva a cabo a través de empaques que en particular son anillos tipo Rashing, estos se encuentran en la parte de debajo de la



torre de absorción y se pueden tomar como el área de transferencia de masa, entonces:

$$dv = S \cdot dz \quad (2.6.16)$$

Donde $S = \pi \cdot r^2$

El área de contacto por unidad de volumen que proporciona el empaque, tenemos:

$$a = \frac{m^2}{m^3}$$

Y en donde a se denomina como el área del contacto, el cual es el área proporcionada por el empaque de la torre. Entonces:

$$dA = S \cdot a \cdot dz \quad (2.6.17)$$

Donde da es el área de transferencia de masa real en la torre de absorción, o el área que facilita el empaque para que se lleve a cabo la transferencia de masa.

De la ecuación 2.3.16 tenemos:

$$dn = k_G \cdot a \cdot S$$

Ó

$$dn = k_G \cdot a \cdot S \cdot dz \cdot (P - P_i) \quad (2.6.18)$$

Flux molar del gas.

$$dn = k_y \cdot a \cdot S \cdot dz \cdot (y - y_i) \quad (2.6.19)$$

$$\frac{dn}{S} = k_y \cdot a \cdot dz \cdot (y - y_i) = \frac{G}{1 - y} dy \quad (2.6.20)$$

$$\int_{z=0}^{z=z} \frac{G}{K_y \cdot a} \cdot \frac{dy}{(1 - y)(y - y_i)} \quad (2.6.21)$$

Donde $K_y \cdot a$ no es constante ya que el coeficiente de transferencia de masa va cambiando en diferentes alturas de la torre del lado de la fase del gas.



y es la composición mol del componente que se transfiere.
 $1-y$ es la composición mol del componente que no se transfiere.

$$(1-y)_{\log} = \frac{(1-y_i) - (1-y)}{\ln\left(\frac{1-y_i}{1-y}\right)} \quad (2.6.22)$$

Este parámetro tiene la propiedad de cambiar muy poco a lo largo de la torre.

$$z = \frac{G}{k_y \cdot a \cdot (1-y)_{\log}} \cdot \int_{y_1}^{y_2} \frac{(1-y_{\log})}{(1-y)(y-y_i)} dy \quad (2.6.23)$$

Donde:

$$AUT = \frac{G}{k_y \cdot a \cdot (1-y)_{\log}}$$

Este parámetro de la torre de absorción se le conoce como "Altura de la unidad de transferencia" (AUT)

$$NUT = \int_{y_1}^{y_2} \frac{(1-y_{\log})}{(1-y)(y-y_i)} dy$$

Y este otro parámetro de la torre de absorción se le conoce como "Número de unidades de transferencia" (NUT)

Como se explicó a principios de este capítulo la teoría de la doble película no es la única teoría para modelar torres de absorción, pero si en la que se basará este trabajo debido a su simplicidad en las matemáticas respecto a los otros modelos existentes (Penetración de Higbie y Renovación de la superficie de Danckwerts).



CAPITULO 3. TRANSFERENCIA DE MASA CON REACCION QUIMICA.

3.1 Teoría de la doble capa con reacción química.

Como se vio en el capítulo 2 la teoría de la doble capa nos sirve para entender de una mejor manera que pasa en un sistema Gas-Líquido el cual nos ayudará a entender más como funciona una torre de absorción, ahora en este capítulo retomaremos dicha teoría con un parámetro adicional, la reacción química.

La teoría de la doble capa con reacción química puede explicarse mediante el mismo ejemplo del capítulo 2 (Véase Imagen 2.1.1). Supóngase que se tiene un gas A y un gas B en un sistema cerrado, dichos gases están en contacto con un líquido C, limitados por la interfase del líquido, la teoría de la doble capa con reacción química, básicamente es la misma que la del capítulo 2 solo que esta vez existe una reacción química entre el gas A y el líquido C.

Pero, ¿en qué beneficia que haya una reacción?, ¿Cuál es el objetivo de que reaccione el gas A en el líquido C? Estas preguntas son muy interesantes debido a que aquí radica la gran diferencia de la teoría de la doble capa, si recordamos el gas A empezará a migrar del seno de la fase gaseosa hacia el líquido donde primero llegará a una primer resistencia formada por el estancamiento del gas B, este estancamiento se debe a que el gas B es insoluble en el líquido, entonces al no poder disolverse en el líquido, muy cercano a la interfase, tenderá a estancarse formando la resistencia hacia el gas A.

Una vez que el gas A logra pasar esta resistencia (Ver imagen 3.1.1) , tocará la interfase del líquido, el gas A se solubilizará en el líquido y aquí pueden pasar 2 cosas: que el gas A se difunda sin reacción química (absorción física) o se difunda y luego reaccione generando una competencia de velocidades: La velocidad de difusión del gas A en el líquido contra la velocidad de reacción del gas A en el líquido, si la difusión es muy grande, la resistencia generada en el líquido será cada vez más grande, por el contrario si la difusión es pequeña la resistencia prácticamente no existe. Si pasa esto tendremos una absorción química.

Entonces podría hacerse la pregunta ¿por qué la reacción no se hace en un reactor en lugar de una columna de absorción?

Para contestar esta pregunta debemos de tener claro el objetivo de una columna de absorción, el cual es separar componentes de una mezcla gaseosa mediante un líquido absorbente, por ejemplo retomaremos el ejemplo del gas A (CO_2) y el gas B (Aire) se desea separar A de B mediante un líquido que solubilice al CO_2 y al aire no le pase nada, como líquido disolvente tomaremos agua, el agua disuelve al CO_2

y logra separar una cantidad de A de B pero como el agua llega un punto en que es incapaz de seguir disolviendo más al gas A, entonces tampoco se seguirá difundiendo, por lo cual no se separará mucho del gas B, es por ello que en algunas ocasiones los disolventes necesitan un poco de ayuda para poder seguir disolviendo más gas A en este caso la ayuda que recibe el líquido C es la participación de una reacción química.

Es por ello que en lugar de usar como disolvente agua pura, usaremos una mezcla de agua con MEA (C+D), la MEA (Monoetanolamina) reacciona con él CO_2 y ahora ya no sólo los gases se separarán por solubilidad en el líquido C, sino que ahora se separarán por una reacción química. Lo cual sigue permitiendo una mayor separación de los gases.

Se puede concluir que en una operación unitaria donde existe el fenómeno de difusión, siempre será el caso de una columna de absorción y contestando a la pregunta anterior se puede decir que no se puede dar en un reactor solamente porque existe el fenómeno de difusión, además que el área de contacto entre el líquido y el gas es mucho mayor en una torre de absorción (debido a los empaques) que en un reactor, por consecuencia la separación no se podría dar en un reactor simplemente sino necesariamente en una columna de absorción.

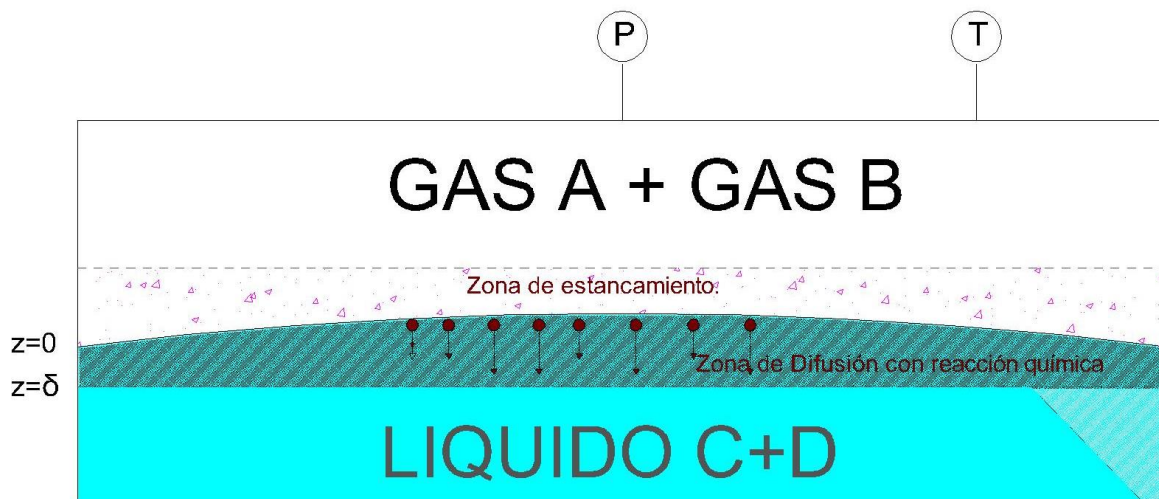
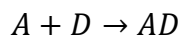


Imagen 3.1.1. La imagen muestra el efecto de la doble película con reacción química. A una temperatura y presión definida.

Transferencia de masa con una reacción química lenta de primer orden irreversible.

Diversos autores Lightfoot, Bird, Sherwood, entre otros discuten el caso donde un gas A se disuelve en una mezcla líquida C+D en régimen turbulento, en donde ocurre la siguiente reacción.



El soluto A se asume que es ligeramente soluble en una fase líquida que contiene al componente D, se atribuye que la reacción irreversible es lo suficientemente rápido que asegura que la reacción ocurre solo en la fase líquida.

La concentración CA_0 en la interfase se considera en todo momento constante, así como la concentración CA_δ que se presenta en el seno de la fase líquida, tal y como se muestra en la siguiente figura:

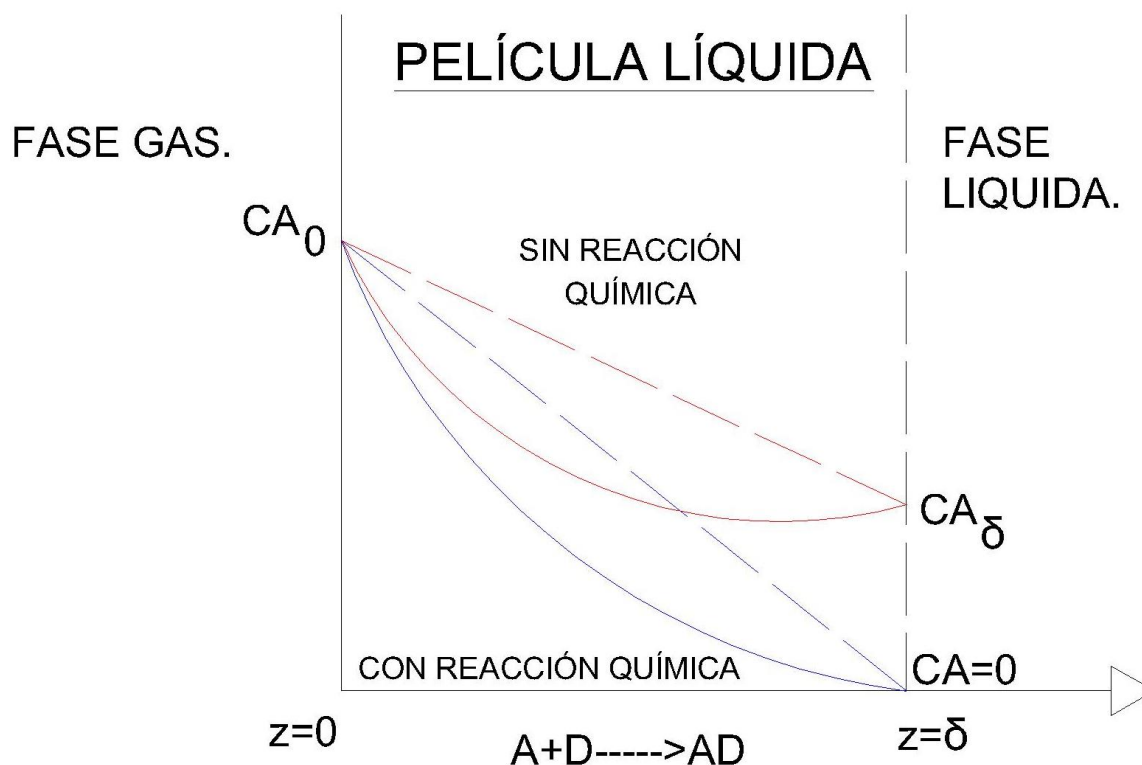


Imagen 3.1.2. Comparación de la teoría de la doble película cuando no existe reacción química, con la reacción química.

En la imagen (3.1.2) la comparación de los perfiles de concentraciones con y sin reacción química, se nota claramente el perfil de concentraciones que es lineal cuando no existe la reacción, sin en cambio cuando existe el parámetro de reacción, el perfil se vuelve una especie de “curva”.

La imagen también muestra una comparación de dos situaciones que analizaremos en el presente trabajo bajo circunstancias específicas de condiciones a la frontera, es decir analizaremos los casos cuando se consume completamente el reactivo A y cuando no se consume en su totalidad, es decir cuando los perfiles de concentraciones son $C_A=\delta$ y $C_A=0$. Se puede observar la diferencia a simple vista como son los perfiles con y sin reacción con consideraciones iniciales.



A continuación se analizará el primero de los casos cuando el gas A (reactivo se consume en su totalidad $C_A=0$).

Si la fase líquida no es pura ósea D está diluido en una alta concentración en Líquido y poco de C (el disolvente), entonces la reacción es de primer orden con respecto al componente A.

Deduciendo de la ecuación de continuidad de A.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + Vz \frac{\partial C_A}{\partial z} + Vy \frac{\partial C_A}{\partial y} + Vx \frac{\partial C_A}{\partial x} = \mathcal{D}_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) + R_A \quad (3.1.1)$$

Simplificando términos tomando como consideraciones que no depende del tiempo (régimen permanente) y que la concentración varía con respecto a z:

$$D_{AB} \frac{d^2 C_A}{dz^2} + R_A = 0 \quad (3.1.2)$$

Cinética de la reacción

$$R_A = -kC_A^n$$

Donde $n=1$ entonces R_A

$$R_A = -kC_A \quad (3.1.3)$$

Entonces

$$D_{AB} \frac{d^2 C_A}{dz^2} - kC_A = 0 \quad (3.1.4)$$

Condiciones a la frontera

$$z=0 \quad C_A=C_{A0}$$

$$z=\delta \quad C_A=0$$

La solución general para la ecuación diferencial de segundo orden es:

$$C_A = c_1 \cosh b z + c_2 \sinh b z \quad (3.1.5)$$

Donde $b = \sqrt{\frac{k_1}{D_{AB}}}$ para simplificar un poco la ecuación.

El detalle de la resolución de la ecuación (3.1.4) con dichas condiciones a la frontera se ha hecho en el apéndice B.



Las condiciones a la frontera permiten la evaluación de dos constantes de integración. La constante c_1 es igual a C_{A0} y c_2 es igual a $-(C_{A0})/(\tanh \sqrt{k_1/D_{AB}} \delta)$ donde δ es el grosor de la película líquida. La sustitución de estas constantes en la ecuación (3.1.5) produce la ecuación correspondiente al perfil de concentración [17]:

$$C_A = C_{A0} \cosh \sqrt{k_1/D_{AB}} z - \frac{C_{A0} \sinh \sqrt{k_1/D_{AB}} z}{\tanh \sqrt{k_1/D_{AB}} \delta} \quad (3.1.6)$$

El flujo molar de la masa en la superficie del líquido se puede determinar derivando la ecuación (3.1.6) con respecto a z y evaluando la derivada en $z=0$:

$$\frac{dC_A}{dz} \Big|_{z=0} = 0 - \frac{C_{A0} \sqrt{k_1/D_{AB}}}{\tanh \sqrt{k_1/D_{AB}} \delta} = - \frac{C_{A0} \sqrt{k_1/D_{AB}}}{\tanh \sqrt{k_1/D_{AB}} \delta} \quad (3.1.7)$$

Recordando el flux del componente A según la ley de Fick (capítulo 1) es:

$$N_{A,z} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad (3.1.8)$$

Cuando se sustituye la ecuación (3.1.7) en (3.1.8) y se multiplica $\frac{\delta}{\delta}$ se tiene:

$$N_A \Big|_{z=0} = \frac{D_{AB} C_{A0}}{\delta} \left[\frac{\sqrt{k_1/D_{AB}} \delta}{\tanh \sqrt{k_1/D_{AB}} \delta} \right] \quad (3.1.9)$$

Es interesante la comparación de los flux del componente A cuando existe reacción y cuando no. La ecuación (3.1.9) muestra el flux del componente A cuando hay una reacción química, para hacer la comparación del flux cuando sólo existe transferencia de masa se determina fácilmente por integración de la ecuación (3.1.8) entre las condiciones a la frontera, obteniendo:

Flux del componente A cuando no existe reacción química.

Como se vio anteriormente en ausencia de reacción química la ecuación de continuidad se verá reducida a:

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} = 0 \quad (3.1.10)$$

$$\frac{dC_A}{dz} = c_1 \quad (3.1.11)$$



$$dC_A = c_1 dz \quad (3.1.12)$$

La solución a la ecuación (3.1.12) es la siguiente:

$$C_A = c_1 z + c_2 \quad (3.1.13)$$

Condiciones a la frontera

$$z=0 \quad C_A=C_{A0}$$

$$z=\delta \quad C_A=0$$

La solución para obtener el perfil de concentración de A sin reacción química es:

$$C_A = \left[\frac{-C_{A0}}{\delta} \right] z + C_{A0} \quad (3.1.14)$$

A esta ecuación se le conoce como el perfil de concentraciones de A en ausencia de reacción química, como se puede ver es la ecuación de una línea recta, tal como se muestra en la imagen 3.1.2.

Derivando (3.1.14) con respecto a z se tiene:

$$\frac{dC_A}{dz} = \frac{-C_{A0}}{\delta} \quad (3.1.15)$$

Sustituyendo la ecuación (3.1.15) en (3.1.8) queda

$$N_{Az} = \frac{D_{AB} C_{A0}}{\delta} \quad (3.1.16)$$

Resulta de manera muy clara que el término $\left[\frac{\sqrt{k_1/D_{AB}} \delta}{\tanh \sqrt{k_1/D_{AB}} \delta} \right]$ demuestra la influencia de la reacción, si se comparan estas dos ecuaciones. Este término es una cantidad adimensional, llamada número de Hatta. Cabe mencionar que el número de Hatta siempre será diferente según sea el caso que se esté estudiando, puede variar si se es conveniente o no tenerlo de manera adimensional y de esto depende del tipo de reacción que se esté estudiando.

Al aumentar la rapidez de reacción química, la constante de rapidez de reacción k_1 aumenta y el término correspondiente a la $\tanh \sqrt{k_1/D_{AB}} \delta$ tiende al 1.0, por lo tanto la ecuación 3.1.9 se reduce a:



$$N_A|_{z=0} = \sqrt{D_{AB} \cdot k_1 \cdot C_{A0}} \quad (3.1.17)$$

Al comparar esta ecuación con el flux del componente A cuando se genera convección:

$$N_{A,z} = k_L (C_{A0} - C_{A1}) \quad (3.1.18)$$

Relacionando (3.1.17) y (3.1.18) entonces queda finalmente lo que en nuestro trabajo denominaremos como número de Hatta:

$$N_A|_{z=0} = \frac{\sqrt{D_{AB} \cdot k_1 \cdot C_{A0}}}{k_L} \quad (3.1.19)$$

La ecuación (3.1.19) podemos definirla para nuestro trabajo como el número de Hatta es básicamente una comparación entre la competencia de los dos fenómenos que se presentan en la interfase del lado del líquido, es decir en otras palabras el número de Hatta nos ayuda a determinar que fenómeno físico predomina en nuestro sistema, ya sea el fenómeno de difusión o el fenómeno de reacción química, entonces el número de Hatta es una relación entre la difusión y la reacción química gracias a él podemos saber con certeza que fenómeno es el dominante en un absorbedor.

3.2 Concepto de Factor de Mejora.

El factor de mejora es una comparativa que se hace del flux de transferencia de masa que se vio en el capítulo 2 (Imagen 2.1.1) e imagen (3.1.1) de este trabajo respecto al flux de transferencia de masa con reacción química, en otras palabras el factor de mejora es una relación entre los fenómenos de difusión cuando existe reacción química contra el fenómeno de difusión cuando no hay reacción química, y nos dice cuanto mejora nuestro sistema al agregar una reacción química. Como habíamos visto anteriormente la reacción química ayuda al fenómeno de difusión a poder seguirse difundiendo en un líquido, entonces dicho factor nos dice cuanto mejorará nuestro sistema al tener una reacción química.

- a) El flux del componente A sin reacción química se ha obtenido en el apartado 3.1 de este trabajo bajo ciertas condiciones a la frontera, específicamente se consideró que $z=\delta$ y C_A valdrá 0. Esto con el objetivo de identificar la diferencia entre cuando un componente reacciona en su totalidad, es decir al llegar al espesor δ ya habrá reaccionado completamente el reactivo, y en este apartado consideraremos las mismas condiciones a la frontera con una pequeña variante, cuando el reactivo llegue a la zona denominada δ no reaccione en su totalidad tomando las siguientes condiciones a la frontera:



$$z=0 \quad C_A=C_{A0}$$

$$z=\delta \quad C_A=C_{A\delta}$$

Tomando en cuenta la ecuación (3.1.10) se obtiene la solución general a la ecuación diferencial de segundo orden se tiene:

$$C_A = c_1 z + c_2 \quad (3.1.13)$$

El detalle de la resolución de esta ecuación se encuentra en el apéndice C.

Resolviendo para las condiciones a la frontera planteadas en este apartado se tiene las constantes C_1 y C_2 y sustituyendo en la ecuación (3.1.13) queda:

$$C_A = C_{A\delta} \left(\frac{z}{\delta} \right) - C_{A0} \left(\frac{z}{\delta} \right) + C_{A0} \quad (3.2.1)$$

Como se puede notar la ecuación (3.2.1) también es una línea recta bajo condiciones a la frontera distintas a las planteadas en la sección anterior, aquí es cuando el gas A no reacciona en su totalidad como se puede ver en la imagen (3.1.2)

Derivando la ecuación (3.2.1) con respecto a z se tiene:

$$\frac{dC_A}{dz} = -\frac{1}{\delta} C_{A0} \left(1 - \frac{C_{A\delta}}{C_{A0}} \right) \quad (3.2.2)$$

Por ultimo sustituimos la ecuación (3.2.2) en (3.1.8) para obtener el flux del componente A queda:

$$N_{Az} = \frac{D_{AB} C_{A0}}{\delta} \left(1 - \frac{C_{A\delta}}{C_{A0}} \right) \quad (3.2.3)$$

b) Flux del componente A cuando existe reacción química.

Se ha obtenido la ecuación (3.1.4) diferencial de segundo orden para una reacción química y tomando las mismas condiciones a la frontera que en el caso cuando no hay reacción química se tiene:

$$z=0 \quad C_A=C_{A0}$$

$$z=\delta \quad C_A=C_{A\delta}$$

Recordando la solución general a la ecuación diferencial es:

$$C_A = c_1 \cosh b z + c_2 \sinh b z \quad (3.1.5)$$



La resolución a detalle de esta ecuación se encuentra en el apéndice C.

Al sustituir las constantes C_1 y C_2 en la solución general (3.1.5) queda:

$$CA = \frac{C_{A\delta} \sinh bz + C_{A0} \sinh b(\delta - z)}{\sinh b\delta} \quad (3.2.4)$$

Donde $b = \sqrt{\frac{k_1}{D_{AB}}}$ para simplificar un poco la ecuación

Si se deriva la ecuación (3.2.4) respecto a z se tiene:

$$\frac{dC_A}{dz} = \frac{1}{\sinh b\delta} [bC_{A\delta} - bC_{A0} \cosh b\delta] \quad (3.2.5)$$

Sustituyendo en (3.1.8) la ecuación (3.2.5) se obtiene el flux de A en presencia de una reacción química:

$$N_{AR}|_{z=0} = -\frac{D_{AB}}{\sinh b\delta} (bC_{A\delta} - bC_{A0} \cosh b\delta) \quad (3.2.6)$$

Multiplicando la ecuación (3.2.6) por $\frac{C_{A0}}{C_{A0}}$

$$N_{AR}|_{z=0} = \frac{D_{AB}C_{A0}}{\sinh b\delta} \left[b \cosh b\delta - b \frac{C_{A\delta}}{C_{A0}} \right] \quad (3.2.7)$$

Donde la ecuación (3.2.7) es el flux de A con reacción química, entonces anteriormente se había dicho que el factor de mejora es la relación de los flux con reacción y sin reacción se tiene:

$$\gamma = \frac{\frac{D_{AB}C_{A0}}{\sinh b\delta} \left[b \cosh b\delta - b \frac{C_{A\delta}}{C_{A0}} \right]}{\frac{D_{AB}C_{A0}}{\delta} \left(1 - \frac{C_{A\delta}}{C_{A0}} \right)} \quad (3.2.11)$$

$$\gamma = \frac{C_{A0} \left[\frac{b \cosh b\delta - b \frac{C_{A\delta}}{C_{A0}}}{\sinh b} \right]}{C_{A0} - C_{A\delta}} \quad (3.2.12)$$



Donde γ es el factor de mejora el cual se dedujo mediante los flux de transferencia de masa del gas en el líquido cuando existe reacción química comparada con el flux de transferencia de masa cuando sólo hay absorción física.

Sin embargo Krevelen y Hoftijzer en 1954 desarrollaron mediante matemáticas muy complejas el factor de mejora en función del número de Hatta y γ_i (factor de mejora para una reacción instantánea) que limita a γ .

3.3 Relación del Número de Hatta con el factor de mejora para determinar la velocidad de reacción.

Ecuación de velocidad de transferencia de masa y la relación.

Pueden obtenerse diferentes formas especiales de la ecuación de velocidad de transferencia de masa dependiendo de los valores relativos de las constantes cinéticas k_1 y k_L de la relación de las concentraciones de los reactivos p_A/C_B , y de la constante de la ley de Henry H_A . Resulta que existen ocho casos por considerar, que van desde el extremo de una reacción infinitamente rápida (control por transferencia de masa) al otro extremo de una reacción muy lenta (donde no se necesita tener en cuenta la resistencia a la transferencia de masa).

Los ocho casos especiales, cada uno con su forma particular de ecuación de velocidad, desde una reacción infinitamente rápida hasta una reacción muy lenta son:

Caso A: Reacción instantánea con D bajo.

Caso B: Reacción instantánea con D alto.

Caso C: Reacción rápida en la película líquida, con D bajo.

Caso D: Reacción rápida en la película líquida, con D alto.

Caso E y F: Reacción con velocidad intermedia en la película líquida y en el seno del líquido.

Caso G: Reacción lenta en el seno del líquido, pero con resistencia en la película del lado del gas.

Caso H: Reacción lenta, sin resistencia a la transferencia de masa.

Los casos anteriores se encuentran ilustrados en la imagen 3.3.1 y los cuales se explican a continuación:

Caso A: Reacción instantánea con D bajo. Se muestran las dos resistencias generadas en el gas y en el líquido, se puede ver que el gas A, pasa por la



resistencia que provoca el gas estancado, hasta llegar a la interfase, donde al tener contacto con el líquido comenzará a difundirse y como el líquido tiene una baja concentración de D (el componente con el que reacciona el gas A) reaccionará con D hasta que llegue al seno de la fase líquida, generando una trayectoria “lineal” de la difusión del gas A en el líquido y de la misma manera se genera una línea recta al seguir el perfil de concentraciones que tendría el producto AD.

Caso B: Reacción instantánea con D alto. La concentración de D es alta por lo cual el gas A al pasar la resistencia generada por el gas estancado y tener ligero contacto con la interfase del líquido reaccionará inmediatamente y como consecuencia aquí prácticamente no existe la difusión del gas A en la película líquida.

Caso C: Reacción rápida en la película líquida, con D bajo. Se muestra que el gas A pasa por la resistencia generada por el gas estancado, al llegar a la interfase, como D es baja, el gas A comenzará a difundirse, pero en este caso también comenzará la reacción del gas A con D, aquí se puede ver la competencia que se genera entre el fenómeno de difusión y el fenómeno de reacción. En este caso prácticamente el gas A llega a reaccionar completamente.

Caso D: Reacción rápida en la película líquida, con B alto. Este caso es muy similar al caso C, pero la concentración de D es muy alta por lo cual al llegar a la interfase el gas A comienza a reaccionar, pero también comienza la difusión, en este caso también llega a reaccionar por completo el gas A.

Caso E. Reacción con velocidad intermedia en la película líquida y en el seno del líquido con D bajo. Como en todos los casos anteriores el gas A pasa por la resistencia generada por el gas estancado y en este caso al llegar a la interfase debido a que el líquido tiene una baja concentración de D, los fenómenos de difusión y de reacción comienzan “al mismo tiempo”. Se puede notar claramente la competencia entre ambos fenómenos y que el gas A no reacciona por completo.

Caso F. Reacción con velocidad intermedia en la película líquida y en el seno del líquido con D alto. El líquido tiene altas concentraciones de D, por lo que al llegar a la interfase el gas A comienza a reaccionar, siempre será una concentración de D alta y constante, el gas A tampoco reaccionará por completo.

Caso G: Reacción lenta en el seno del líquido, pero con resistencia en la película del lado del gas. Se denomina una reacción lenta, pero con resistencia en la película gaseosa, prácticamente el gas A solamente se difunde y no permite que reaccione, por lo que se puede concluir que es una reacción lenta.

Caso H: Reacción lenta, sin resistencia a la transferencia de masa. También denominada una reacción lenta con la única diferencia al caso G que no se genera ninguna resistencia ni del lado de la película gaseosa, ni del lado de la película líquida por lo cual se hace una reacción extremadamente lenta.

Con la comparación de estos 8 casos se puede observar que se están estudiando todos los casos posibles al tener una reacción química, desde el caso de una reacción extremadamente rápida, hasta cuando la reacción es muy lenta.

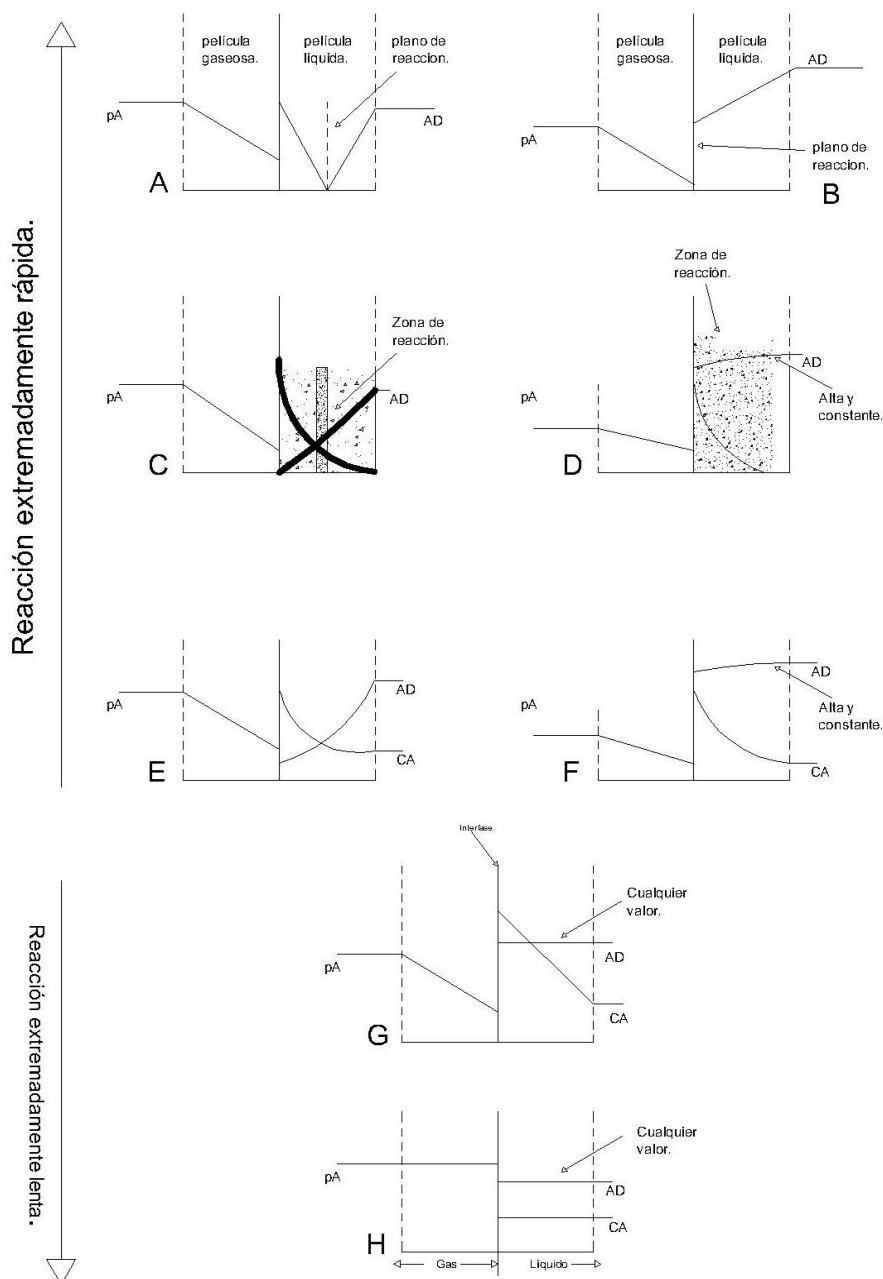


Imagen 3.3.1. Comportamiento en la interfase para la reacción en fase líquida.

La absorción de A desde el gas es mayor cuando la reacción ocurre dentro de la película líquida que en el caso de la transferencia de masa sin reacción. Así, para las mismas concentraciones en las dos fronteras de la película líquida se tiene:

$$\left(\text{Factor de mejoramiento de la película líquida} \right), Y = \frac{\text{Velocidad de absorción de A cuando se produce reacción.}}{\text{Velocidad de absorción de A cuando sólo hay transferencia de masa.}}$$

El valor de Y siempre es mayor o igual que la unidad. El único problema ahora es evaluar Y , el factor de mejoramiento. El cual depende de dos factores:

$$Y_i = (\text{factor de mejoramiento para una reacción infinitamente rápida})$$

$$N_H = (\text{Conversión máxima posible en la película comparada con el transporte máximo a través de la película})$$

N_H Es el número o módulo de Hatta explicado en el apartado anterior.

Reacción Instantánea.

En este caso el gas disuelto reacciona instantáneamente con un reactivo líquido, se tomará el modelo de la renovación de la superficie de Danckwerts para explicar la reacción instantánea.

Hay un lugar debajo de la superficie donde la concentración de ambos es cero y la velocidad de reacción es igual a la velocidad a la cual las dos sustancias pueden difundir al plano de reacción. La cinética real de la reacción es difícil de predecir por lo que se considera de forma ideal.

La concentración inicial del reaccionante $[C^0]$ es uniforme, y z moles, son los moles de C^0 que necesita el gas A para que reaccione. El perfil de concentraciones será aproximadamente como se muestra en la imagen 3.3.2.

La solución de las ecuaciones que rigen este caso (y fenómenos similares que implican un límite móvil) ha sido dada por Danckwerts [1] y otros.

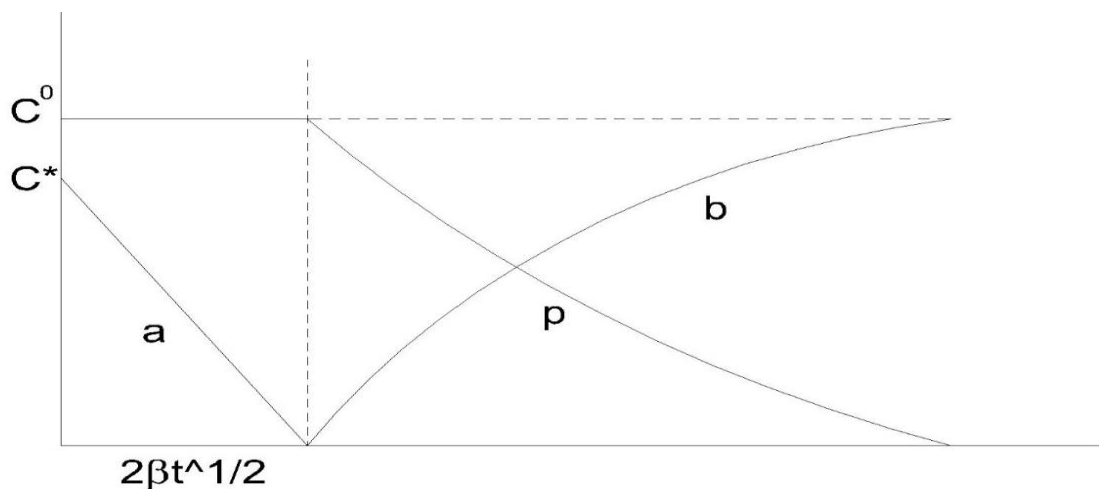


Imagen 3.3.2. Perfil de concentración para absorción con reacción química instantánea basados en el modelo de la renovación de la superficie de Danckwerts.



La imagen (3.3.2) muestra el perfil de concentraciones siguiendo el modelo de Danckwerts donde a y p son la concentración de gas A y de líquido respectivamente (reactivos) y b es la concentración del producto C^* y C^0 son la concentración de gas en la interfase y la concentración inicial de líquido respectivamente.

$$\frac{a}{C^*} = \frac{\operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2} \cdot \sqrt{D_A \cdot t}\right] - \operatorname{erfc}\left(\frac{\beta}{\sqrt{D_A}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{\beta}{\sqrt{D_A}}\right)}, 0 < x < 2\beta\sqrt{t} \quad (3.3.1)$$

La ecuación (3.3.1) es la relación de cómo va cambiando la concentración del gas A con respecto a la inicial en una distancia $2\beta\sqrt{t}$ que es la distancia debajo de la superficie del líquido. Por consecuencia la relación estará dentro de los límites de 0 a $2\beta\sqrt{t}$.

$$\frac{a}{C^*} = 0, x > 2\beta\sqrt{t} \quad (3.3.2)$$

Cuando la relación de las concentraciones es igual a cero se puede notar que ahora x se encuentra pasando la profundidad $2\beta\sqrt{t}$.

$$\frac{p}{C^0} = \frac{\operatorname{erf}\left[\frac{x}{2} \cdot \sqrt{D_B \cdot t}\right] - \operatorname{erf}\left(\frac{\beta}{\sqrt{D_B}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{\beta}{\sqrt{D_B}}\right)}, x > 2\beta\sqrt{t} \quad (3.3.3)$$

La ecuación (3.3.3) es la relación de cómo va cambiando la concentración del líquido con respecto a la inicial pasando la distancia $2\beta\sqrt{t}$.

$$\frac{p}{C^0} = 0, 0 < x < 2\beta\sqrt{t} \quad (3.3.4)$$

$$R = \frac{C^*}{\operatorname{erf}\left(\frac{\beta}{\sqrt{D_A}}\right)} \cdot \sqrt{\frac{D_A}{\pi \cdot t}} = \gamma_i \cdot C^* \cdot \sqrt{\frac{D_A}{\pi \cdot t}} \quad (3.3.5)$$



$$Q = \frac{2 \cdot C^*}{\operatorname{erf}\left(\frac{\beta}{\sqrt{D_A}}\right)} \cdot \sqrt{\frac{D_A \cdot t}{\pi}} = \gamma_i \cdot C^* \cdot \sqrt{\frac{D_A \cdot t}{\pi}} \quad (3.3.6)$$

Donde:

$$\gamma_i = \frac{1}{\operatorname{erf}\left(\frac{\beta}{\sqrt{D_A}}\right)} \quad (3.3.7)$$

γ_i Es el factor de mejora para una reacción infinitamente instantánea y β es definido como:

$$e^{\beta^2/D_B} \operatorname{erfc}\left(\frac{\beta}{\sqrt{D_A}}\right) = \frac{C^0}{z \cdot C^*} \cdot \sqrt{\frac{D_B}{D_A}} \cdot e^{\beta^2/D_A} \operatorname{erfc}\left(\frac{\beta}{\sqrt{D_A}}\right) \quad (3.3.8)$$

El factor γ_i es, por lo tanto, una función de $\frac{D_B}{D_A}$ y $\frac{C^0}{zC^*}$. Aquí a, b son las concentraciones locales de gas disuelto y reactante respectivamente, y D_B , D_A sus difusividades. El plano de reacción está a una profundidad $2\beta\sqrt{t}$ por debajo de la superficie.

La concentración b del producto (asumiendo “y” moles formados a partir de cada mol de gas que reacciona) es:

$$b = y \cdot C^* \cdot \sqrt{\frac{D_B}{D_P}} \cdot \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{\beta}{\sqrt{D_P}}\right) \cdot e^{-\beta^2/D_A}}{\operatorname{erfc}\left(\frac{\beta}{\sqrt{D_A}}\right) \cdot e^{-\beta^2/D_P}}, \quad 0 < x < 2\beta\sqrt{t} \quad (3.3.9)$$

$$b = y \cdot C^* \cdot \sqrt{\frac{D_B}{D_P}} \cdot \frac{\operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2} \sqrt{\frac{D_P}{D_A}}\right] \cdot e^{-\beta^2/D_A}}{\operatorname{erfc}\left(\frac{\beta}{\sqrt{D_A}}\right) \cdot e^{-\beta^2/D_P}}, \quad x > 2\beta\sqrt{t} \quad (3.3.10)$$

Donde D_b es la difusividad del producto. Cuando las difusividades son iguales:



$$b = \frac{y \cdot C^0}{z}, \quad 0 < x < 2\beta\sqrt{t} \quad (3.3.11)$$

Si, además, un mol de reactivo reacciona con un mol de gas para dar un mol de producto, entonces $y = z = 1$, y la concentración de producto en la superficie es la misma que la del reactivo en masa (Como se muestra en la imagen 3.3.2).

La imagen 3.3.3 muestra el factor por el cual la reacción aumenta la cantidad absorbida, es decir, γ_i como una función de $\frac{C^0}{zC^*} \cdot \sqrt{\frac{D_B}{D_A}}$, con $\frac{D_B}{D_A}$ como parámetro.

Cuando γ_i es mucho mayor que la unidad:

$$\gamma_i = \sqrt{\frac{D_A}{D_B}} + \frac{C^0}{z \cdot C^*} \cdot \sqrt{\frac{D_B}{D_A}} \quad (3.3.12)$$

Siendo el error de $1/2\gamma_i$. Cuando $D_A=D_B$:

$$\gamma_i = 1 + \frac{C^0}{z \cdot C^*} \quad (3.3.13)$$

En estas condiciones, la velocidad de absorción es igual a la absorción física de un gas de solubilidad $C^* + \frac{C^0}{z}$.

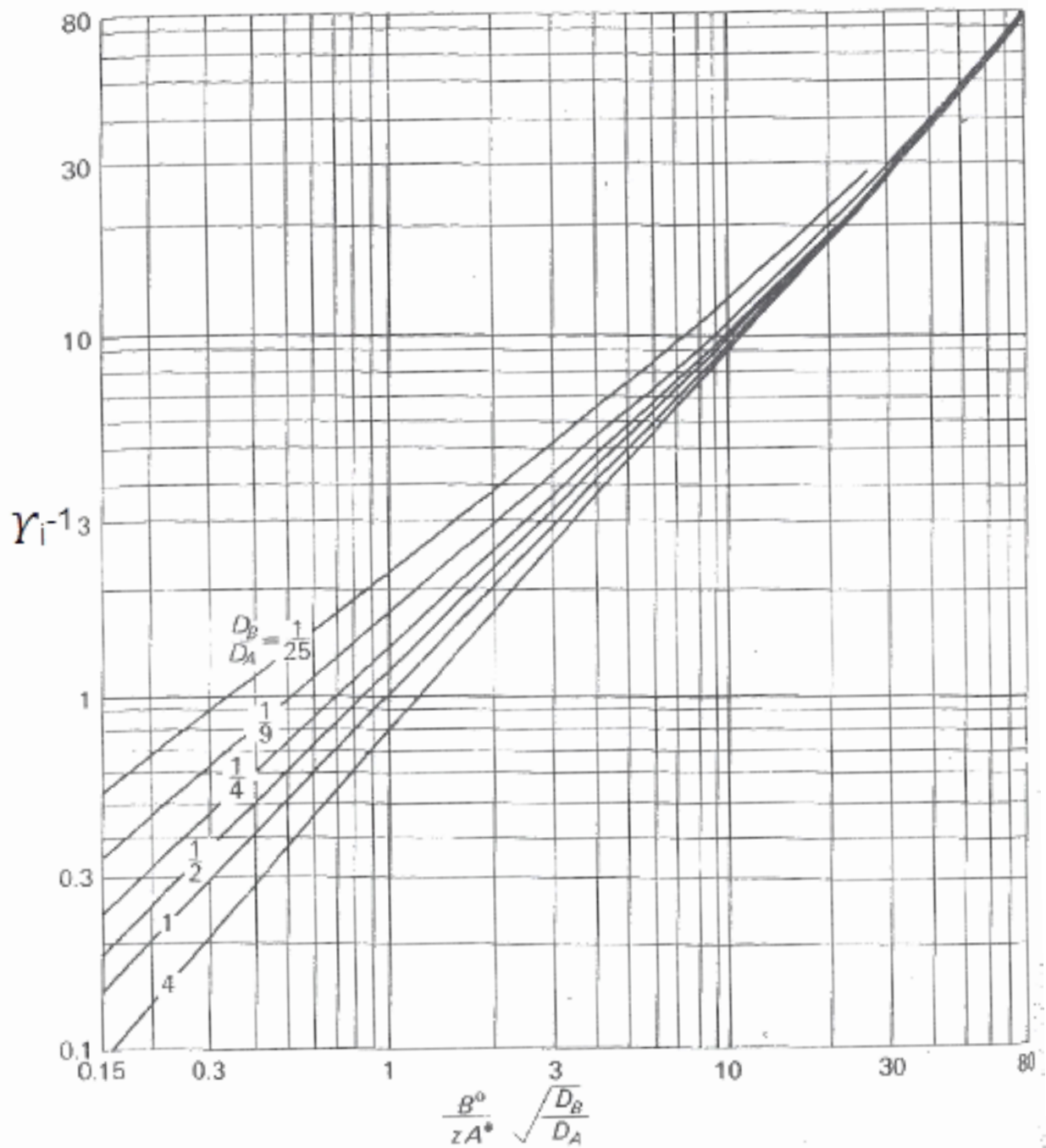
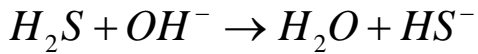
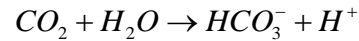
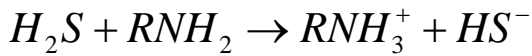
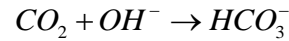
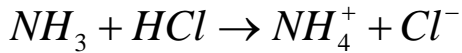


Imagen 3.3.3. Factor de mejora para una reacción instantánea Ref. [1].

Algunas reacciones del gas disuelto son tan rápidas que pueden considerarse instantáneas en todas las circunstancias que nos conciernen. Por ejemplo:



En nuestro trabajo la reacción será CO_2 con MEA por la cual podremos utilizar la gráfica mostrada anteriormente.

Krevelen y Hoftijzer (1954) relacionaron el denominado número de Hatta con el factor de mejora de una reacción instantánea para poder determinar de una manera gráfica cuanto mejora en la absorción un sistema que se le adiciona una reacción química en comparación cuando no existe la reacción química, la imagen 3.3.4 muestra el factor de mejora para reacciones de segundo orden y la cual solamente podrá utilizarse para las reacciones antes mencionadas ya que γ_i fue obtenido en base a reacciones instantáneas para cualquiera de estas reacciones. En este trabajo se maneja la reacción CO_2 con MEA por lo cual es correcto asumir que podemos leer el factor de mejora de esta gráfica:

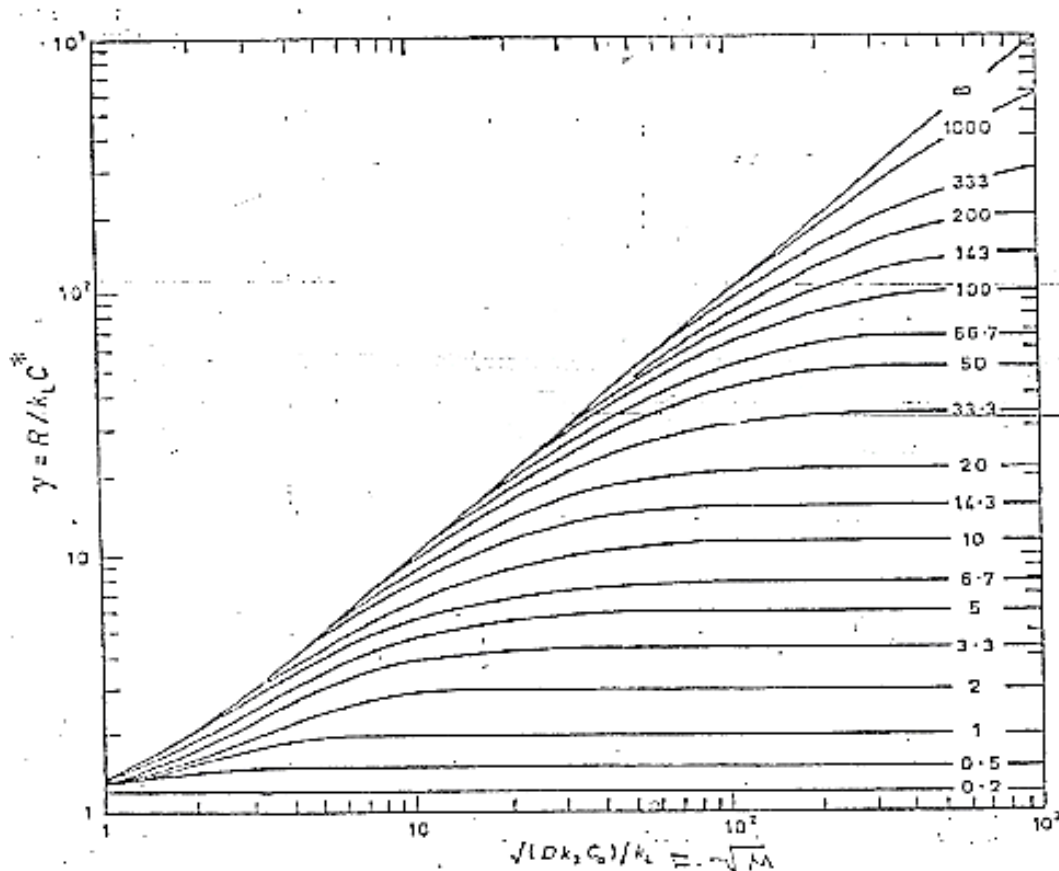


Imagen 3.3.4. Factor de mejora para reacciones de segundo orden (Después de la relación propuesta por Krevelen y Hoftijzer). Ref. [1].



En la gráfica (3.3.4) podemos notar 3 zonas que son significativas para nuestro trabajo:

Encontramos la zona de reacción cuando se acerca a la interfase, esta zona de hecho tiende a ser una línea recta porque cuando hay un gas que entra en contacto con un líquido e inmediatamente se solubiliza, difunde y por último hace reacción al apenas tener un ligero contacto con la superficie del líquido se dice que es una reacción infinitamente instantánea de aquí podemos tomar un punto de referencia hacia las demás reacciones que pueden ocurrir como se vieron anteriormente son 8 formas en las que se puede variar la velocidad de una reacción. Por lo cual como se muestra en la gráfica se pueden notar algunas curvas o “desviaciones” a la zona de reacción de la interfase.

Estas curvas o “desviaciones” no son otra cosa más que un parámetro para ayudarnos a predecir de una manera mucho más eficiente la velocidad de una reacción que pueda llegar a tener nuestro sistema.

En otras palabras el Y_i es una comparativa de los fenómenos de difusión, el de nuestro sistema que se está estudiando comparado con la difusividad que se tiene al tener una reacción infinitamente rápida. Este parámetro nos ayuda a localizar en que “desviación” de la idealidad se encuentra nuestro sistema. Mientras menor sea Y_i querrá decir que nuestra el fenómeno de difusión de nuestro sistema es pequeño en comparación con el de la reacción infinitamente rápida por lo cual se tendrá una reacción lenta.

Como se puede notar en la gráfica el factor de mejora (Y) se puede leer en el eje Y de la gráfica. Este parámetro como su nombre lo indica es un factor que nos dice que tanto ha mejorado nuestra absorción cuando existe reacción química cerca de la interfase, en comparación cuando en la absorción únicamente ocurre transferencia de masa, entonces se puede notar claramente que Y depende del número de Hatta (N_H) que podemos leer en el eje x y Y_i (factor de mejora para una reacción infinitamente rápida).

En la parte de abajo de la gráfica tenemos el número de Hatta, como se vio anteriormente es una comparativa de los dos fenómenos que entran en competencia al tener un sistema gas-líquido, el fenómeno de difusión y el fenómeno de reacción, nos va a indicar cuantas veces es mayor el fenómeno de difusión comparado con la reacción química, entonces podemos deducir lo siguiente:

Si el número de Hatta crece o es muy grande quiere decir que es una reacción lenta y el fenómeno que esta predominando en nuestro sistema es el de difusión. Por lo cual entonces tendremos una reacción lenta con muy alta difusividad del gas en el líquido.

El número de Hatta será el valor del eje x de la imagen (3.3.4) que tendría nuestra velocidad de reacción está descrito como:



$$N_H = \frac{\sqrt{D_{gas} \cdot k_{gas-liq} \cdot B}}{k_L}$$

Donde:

D_{gas} = Difusividad del gas.

$k_{gas-liq}$ = Constante de velocidad de reacción del gas en el líquido.

B = Concentración de D en el líquido.

k_L = Coeficiente de absorción física del líquido.

Una vez teniendo el número de Hatta sabremos en qué lugar del eje x posicionarnos y continuar con el cálculo de la curva.

Por último para calcular nuestro factor de mejora tendremos que obtener que tanto se desvía de la zona de reacción infinitamente rápida para esto tenemos que sacar el valor de Y_i el cuál obtendremos de la siguiente manera:

$$Y_i = \frac{C_B}{2 \cdot H \cdot P \cdot m_i} \cdot \sqrt{\frac{D_{líquido}}{D_{gas}}}$$

Donde:

C_B = Concentración de D en el líquido.

H = Constante de Henry.

P = Presión del sistema.

m_i = fracción del gas en el líquido.

$D_{líquido}$ = Difusividad del líquido.

D_{gas} = Difusividad del gas.

Con los dos valores previamente calculados podemos determinar el valor del Factor de Mejora que nos ayudará a calcular el valor de la constante de velocidad de reacción en cualquier punto que se elija.



3.4 La importancia del número de Hatta en un sistema de absorción con reacción química.

Para decir cuando una reacción es lenta o rápida se parte de la unidad de superficie de la interfase gas-líquido, se supone que la resistencia en la fase gaseosa es insignificante, y se define un parámetro de conversión en la película.

$$N_H = \left(\frac{\text{máxima conversión posible en la película}}{\text{máximo transporte por difusión a través de la película}} \right)$$

Si $N_H \gg 1$, toda la reacción ocurre en la película, y el área superficial es el factor controlante de la velocidad. Por otra parte, si $N_H \ll 1$, no ocurre reacción alguna en la película, y el volumen del líquido resulta el factor controlante de la velocidad. De forma más precisa, se ha encontrado que [18]:

1. Si $N_H > 2$, la reacción se produce en la película líquida y se tienen los casos A, B, C, D.
2. Si $0.02 < N_H < 2$, se tienen los casos intermedios E, F, G.
3. Si $N_H < 0.02$, se tiene una reacción infinitamente lenta, caso H.

Cuando N_H es grande, deberá elegirse un dispositivo de contacto que produzca o cree un gran área interfaseal; en estos esquemas de contacto la energía para la agitación es un gran factor importante a considerar. Por otra parte, cuando N_H es muy pequeño, todo lo que se necesita es un gran volumen de líquido. La agitación para crear una gran área interfaseal no reporta ventaja alguna en esta situación.



3.5 Deducción de la altura de la torre de absorción con reacción química.

Consideremos la absorción isotérmica en estado estacionario de un soluto A diluido en una corriente gaseosa en un líquido no volátil. La absorción se llevará a cabo en una torre empacada de anillos Rashing, como se muestra en la imagen 3.5.1. El gas que contiene al soluto A entra en la parte baja de la torre, fluye hacia arriba, transfiriendo el soluto hacia el líquido; en consecuencia, la concentración del soluto en el gas disminuye conforme éste asciende. El líquido se alimenta por la parte superior de la columna, fluye hacia abajo por gravedad y va absorbiendo soluto conforme desciende; como resultado, la concentración del soluto en el líquido aumenta conforme éste desciende. Cuando el gas y el líquido fluyen en direcciones opuestas se dice que fluyen a contracorriente.

El problema que abordaremos será encontrar la altura de la torre para efectuar una determinada remoción del soluto presente en el gas. Supondremos que el flux molar total de gas a la entrada es G (moles de gas/cm²s), la fracción mol del soluto a la entrada es y_{A1} y a la salida será y_{A2} . El flux molar total de líquido que entra en la parte alta de la torre es L (moles de líquido/cm²s) y la fracción mol del soluto disuelto en él es x_{A2} . La concentración del soluto a la salida del líquido (entrada del gas) es x_{A1} y la fija el balance de materia global para efectuar una determinada separación.

El comportamiento de una columna empacada puede analizarse considerando un elemento diferencial de líquido que se trata como un absorbedor batch bien agitado a medida que se mueve a través de la columna; El progreso diferencial del absorbedor tipo batch puede ser simulado por un absorbedor finito de la siguiente manera. La relación de moles de gas insoluble respecto al volumen de líquido absorbente en el absorbedor es igual a G/L . El área interfásica a por unidad de volumen de líquido es a/l igual.

Donde l es la fracción del volumen empaquetado ocupado por el líquido y a es el área interfacial efectiva que se define como la superficie del empaque, a través de la cual tiene lugar el proceso de transferencia de masa, es el área mojada del empaque en comparación con el volumen del mismo sus unidades son [L²/L³]

La posición correspondiente en la columna es la posición alcanzada por un elemento líquido en el tiempo t después de entrar en la parte superior de la columna,

es decir, $h = \frac{t \cdot L_s}{l}$ donde l es la fracción del volumen empaquetado explicado

anteriormente y L_s es la velocidad superficial del líquido sus unidades son [Longitud/tiempo] t es el tiempo de residencia en la columna de absorción. Por lo tanto, determinando la altura total de empaquetado h requerida para la transferencia de una cantidad estipulada de gas por unidad de tiempo por unidad de sección transversal.

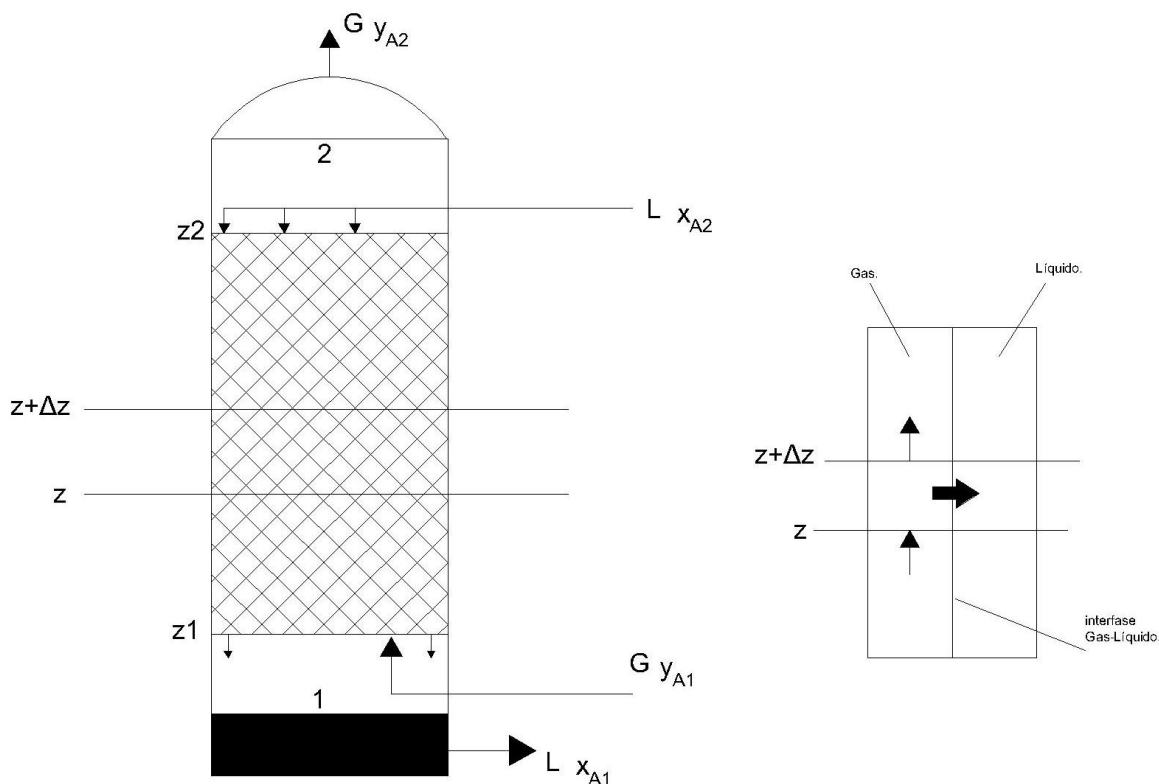


Imagen 3.5.1. Esquema para representar la altura de la torre con reacción química.

En otras palabras para la estimación de la altura “h” de la torre de absorción depende de dos factores fundamentales para su cálculo los cuales son:

a: área efectiva interfaseal que se da lugar a lo largo de la zona donde está el empaque y es la parte del gas que entra en contacto con el líquido absorbente. Que puede ser definido en términos simples como el área que toca el gas en el empaque en comparación con el volumen de los mismos.

L: Velocidad superficial del líquido que entra por la parte superior de la torre pasando por todo el empaque de la torre. Que puede ser definido como la velocidad del líquido que pasa por la torre en una sección transversal sus unidades son cm/s.

Se puede notar que **a** y **L_s** son dependientes entre sí, es decir que el área interfaseal efectiva del gas depende de la velocidad con la que el líquido este pasando por la sección transversal de la columna. Estos dos parámetros nos darán una aproximación a la altura con la cual debe contar la torre para que el líquido pueda absorber el suficiente soluto de la mezcla gaseosa.

Una vez explicado **a** y **L_s** tendremos que ver como varía la concentración de la amina en el domo respecto a la concentración de amina que habrá en el fondo de la columna de absorción, elegiremos puntos aleatorios en la columna de absorción que vayan dentro de este límite y esto también dependerá de la velocidad de



reacción (R) que igualmente se calculará en cada uno de los puntos elegidos por la concentración de amina.

Una vez teniendo estos dos puntos se realizará una gráfica teniendo en el eje x la concentración de amina y en el eje y la velocidad de reacción dando como resultado un gráfico y al cual tendremos que saber el área que ocupa dicho gráfico para esto con la aplicación de la integral se conocerá el área que ocupa la curva, dando como origen la siguiente ecuación según Danckwerts [1]:

$$\int_{[Am]_{fondo}}^{[Am]_{domo}} \frac{[Am]}{R} = 2 \cdot t \quad (3.5.1)$$

Dónde: $[Am]_{domo}$ es la concentración de amina que ha absorbido CO_2 en el domo de la torre de absorción y $[Am]_{fondo}$ es la concentración de amina en el fondo de la torre de absorción.

Anteriormente se había dicho que t es el tiempo de residencia del gas en el líquido por lo que se tiene:

$$t = \frac{h \cdot a}{L_s} \quad (3.5.2)$$

Y sustituyendo (3.5.2) en (3.5.1) queda:

$$\int_{[Am]_{fondo}}^{[Am]_{domo}} \frac{[Am]}{R} = \frac{2 \cdot a \cdot h}{L_s} \quad (3.5.3)$$

Despejando h de la ecuación (3.5.3) se tiene la altura de la torre cuando ocurre una reacción química:

$$h = \frac{\int_{[Am]_{fondo}}^{[Am]_{domo}} \frac{[Am]}{R} \cdot L}{2 \cdot a} \quad (3.5.4)$$

Comparando la ecuación (3.5.4) con la altura de la torre cuando no existe reacción química se tiene que el coeficiente individual de transferencia de masa, k_G se definió mediante la expresión:

$$N_A = k_G (p_{AG} - p_{Ai}) \quad (3.5.5)$$

y el coeficiente total de transferencia de masa se definió por medio de una ecuación semejante en función de la fuerza impulsora en unidades de presión parcial,



$$N_A = K_G (p_{AG} - p_A^*) \quad (3.5.6)$$

Recordando que la diferencia entre ambas es que el coeficiente total de transferencia de masa es la suma global de todos los coeficientes de transferencia de masa individuales.

En ambas ecuaciones se expresó la transferencia de masa en la interfase, en moles transferidos de **A** por unidad de tiempo, área y por unidad de fuerza impulsora en función de la presión. Para poder utilizar esta ecuación en el diseño de columnas de absorción debe conocerse el área de contacto en la interfase.

Por esta razón el factor **a** se debe introducir para representar el área superficial por unidad de volumen del equipo de transferencia de masa. La transferencia de masa en una altura diferencial, *dz*, por unidad de sección transversal de área del cambiador de masa es:

$$N_A \left[\frac{\text{moles transferidos de A}}{(\text{hora}) (\text{área interfacial})} \right] a \left[\frac{\text{área interfacial}}{\text{pies}^3} \right] dz (\text{pies})$$

$$N_A = \frac{\text{moles transferidos de A}}{(\text{hora}) (\text{sección transversal})}$$

o, en función de los coeficientes de transferencia de masa,

$$N_A a dz = k_G a (p_{AG} - p_{Ai}) dz$$

$$N_A a dz = K_G a (p_{AG} - p_A^*) dz$$

Como tanto el factor **a** como los coeficientes de transferencia de masa dependen de la geometría del equipo de transferencia de masa y de la rapidez de flujo de las dos corrientes no miscibles en contacto, usualmente se encuentran combinadas en forma de producto. El coeficiente de capacidad Individual, $k_G a$, y el coeficiente de capacidad total $K_G a$, se calculan experimentalmente cada uno de ellos en forma de variable de procesos combinados.

Las unidades del coeficiente de capacidad en la fase gaseosa son:

$$K_G a \left[\frac{\text{moles transferidos de A}}{(\text{hora}) (\text{área interfacial}) (\text{Presión})} \right] \left[\frac{\text{área interfacial}}{\text{volúmen}} \right]$$

$$K_G a = \frac{\text{moles transferidos de A}}{(\text{hora}) (\text{área interfacial}) (\text{Presión})}$$

Las unidades más usuales son lb mol/(h) (pie³)(atm).



Los moles de la componente **A** en difusión transferida por unidad de tiempo, por sección transversal de área se definieron utilizando dos conceptos completamente distintos, el balance de materia y las ecuaciones de transferencia de masa. Cuando en el equipo ocurre un contacto continuo entre las dos fases no miscibles, ambas ecuaciones pueden combinarse y la expresión resultante se puede integrar, obteniéndose una relación para definir la altura desconocida del cambiador de masa.

COEFICIENTE DE CAPACIDAD TOTAL CONSTANTE

En una torre de absorción isotérmica, contracorriente, que se utiliza para lograr una separación en un sistema cuyo coeficiente total, constante de transferencia de masa es $K_Y a$ en toda la gama de valores relacionada con las operaciones de transferencia de masa. El balance de la masa, correspondiente a la componente **A** en la longitud diferencial dz , se describe por medio de la relación.

$$\frac{\text{moles transferidos de A}}{\text{(hora) (sección transversal)}} = L_s dX_A = G_s dY_A^* \quad (3.5.7)$$

Dónde: $L_s dX_A = G_s dY_A^*$ es la ecuación diferenciada (2.6.8) y relaciona el número de moles transferidos de una fase a la segunda fase, por hora, por sección transversal del área disponible en la longitud de z .

La transferencia de moles del componente **A** en la longitud diferencial, dz , se define por medio de

$$\frac{\text{moles transferidos de A}}{(h)(\text{área interfacial})}$$

$$N_A a dz = K_Y a (Y_{AG} - Y_A^*) dz \quad (3.5.8)$$

Si se combinan las ecuaciones (3.5.7) y (3.5.8) ecuaciones y se reordenan los términos, se obtiene:

$$dz = \frac{G_s dY_A}{K_Y a (Y_{AG} - Y_A^*)} \quad (3.5.9)$$

o, para la altura de la torre de absorción,

$$z = \int_{Y_{A1}}^{Y_{A2}} \frac{dY_A}{Y_A - Y_A^*} \cdot \frac{G_s}{K_Y a} \quad (3.5.10)$$

Donde la ecuación (3.5.10) es la altura de la torre cuando no existe reacción química.



De manera análoga Danckwerts ha propuesto para el cálculo de la torre de absorción comparamos (3.5.4) con (3.5.10).

$$h = \frac{\int_{[Am]_{fondo}}^{[Am]_{domo}} \frac{[Am]}{R} \cdot L_s}{2 \cdot a} \quad (3.5.4)$$

Donde $\int_{y_{A1}}^{y_{A2}} \frac{dY_A}{Y_A - Y_A^*}$ es análoga a $\frac{\int_{[Am]_{fondo}}^{[Am]_{domo}} \frac{[Am]}{R} \cdot L_s}{2 \cdot a}$ la diferencia en la ecuación de

Danckwerts es únicamente el parámetro de la reacción química donde se explicó anteriormente que R es la velocidad de reacción de la amina con el CO_2 . Para determinar la altura de la torre de absorción con reacción química se dijo anteriormente que depende fuertemente de L_s y a (velocidad superficial del líquido y el área efectiva interfacial), es por eso que Danckwerts introdujo estos parámetros al cálculo de la altura de la torre con reacción química.

3.6 Reacciones en el sistema MEA- CO_2 .

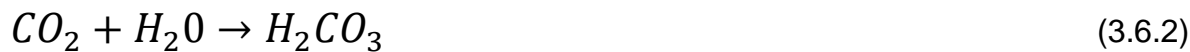
En este apartado de nuestro trabajo se analizará una reacción de segundo orden reversible tal es el caso del sistema monoetanolamina (MEA) con CO_2 . Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:

Reacciones en el sistema CO_2 -MEA- H_2O .

En solución acuosa, el CO_2 existe en diferentes formas. Primero se disuelve:



Y luego reacciona con agua e iones hidroxilo:



Los iones bicarbonatos rápidamente establecen equilibrio con los iones carbonato:



La reacción directa de CO_2 con agua es muy lenta ($k = 0.026 \text{ s}^{-1}$ a 298 K) y comúnmente despreciable en la interpretación de datos de velocidades de absorción, pues su contribución a la transferencia de masa es insignificante.

La reacción de CO_2 con los iones hidroxilo es rápida y puede mejorar la transferencia de masa incluso cuando la concentración de iones OH^- es baja.



Pinsent et al. (1956) y Read (1975) han reportado correlaciones para la constante de velocidad y la constante de equilibrio para esta reacción. Read (1975) ha reportado una correlación para la constante de equilibrio de la reacción de equilibrio entre iones bicarbonato e iones carbonato.

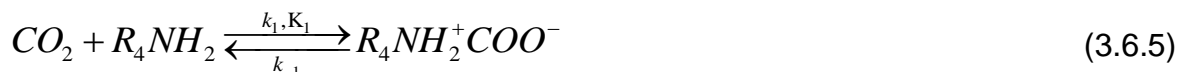
Reacciones de CO_2 con aminas.

Los datos de reacciones de CO_2 con aminas acuosas se han interpretado mediante el mecanismo Zwitterion, propuesto inicialmente por Caplow (1968) y presentado nuevamente por Danckwerts (1979), o mediante el mecanismo de reacción de hidratación catalizada con base propuesto por Donaldson y Nguyen (1980). Este último mecanismo es aplicable para aminas terciarias, como la MDEA, ya que no forman carbamatos.

Mecanismo de Zwitterion.

De acuerdo a este mecanismo, el CO_2 en fase líquida reacciona con la amina para formar un intermediario Zwitterion que es subsecuentemente desprotonado por cualquier base en la solución (Danckwerts, 1979; Blauwhoff et al., 1984). Para el sistema CO_2 -MEA- H_2O , el mecanismo de Zwitterion es descrito por las siguientes reacciones:

Formación del Zwitterion de MEA:



Desprotonación del Zwitterion de MEA



Danckwerts combinó las reacciones (3.6.5) con (3.6.8) y derivó la expresión de CO_2 con aminas obteniendo:

$$r_{CO_2} = \frac{k_{-1} [R_4NH_2] ([CO_2] - [CO_2]_e)}{1 + \frac{k_{-1}}{[k_2 R_4NH_2] + k_3 [H_2O] + k_4 [OH^-]}} \quad (3.6.9)$$



Donde $[CO_2]_e$ es la concentración de CO_2 molecular que está en equilibrio con las otras especies iónicas y no iónicas presentes en la solución.

- a) Cuando el término $\frac{k_{-1}}{[k_2R_4NH_2] + k_3[H_2O] + k_4[OH^-]} \ll 1$ (Es decir, la deprotonación de Zwitterion es mucho más rápida que su formación), entonces la velocidad de reacción de CO_2 con la amina puede expresarse en términos de cinética simple de segundo orden:

$$r_{CO_2} = k_1[R_4NH_2] \left\{ ([CO_2] - [CO_2]_e) \right\} \quad (3.6.10)$$

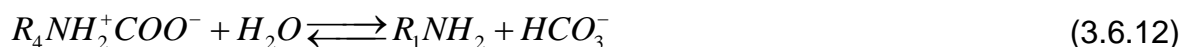
- b) Cuando $k_2[RNH_2] \gg k_3[H_2O]$ y $k_4[OH^-]$ y el término $\frac{k_{-1}}{k_2[RNH_2]} \gg 1$ (es decir, el Zwitterion desprotona sólo con la amina y la deprotonación de Zwitterion es mucho más lenta que su Formación), entonces la cinética global es de tercer orden:

$$r_{CO_2} = -\frac{k_1k_2}{k_{-1}}[R_4NH_2]^2 \left([CO_2] - [CO_2]_e \right) \quad (3.6.11)$$

El análisis anterior indica que el mecanismo de Zwitterion es capaz de cubrir la región de transición donde el orden de reacción con respecto a la amina está entre 1 y 2.

Puede observarse que la ecuación (3.6.9) es aplicable tanto a la absorción como a la desorción. Sin embargo, como la mayoría de las investigaciones descritas en la literatura se han centrado en la absorción en soluciones de aminas libres de CO_2 , $[CO_2]_e$ se toma generalmente como cero. Además, en la mayoría de los casos se suponía que durante los experimentos de absorción la concentración de amina no cambiaba apreciablemente y la reacción directa dominaba. Como resultado, la ecuación (3.6.10) puede simplificarse adicionalmente y los siguientes resultados de expresión de velocidad de pseudo-primer orden.

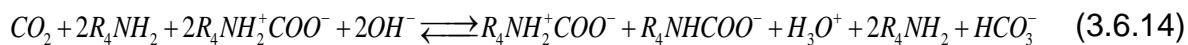
Reversión del carbamato de MEA:



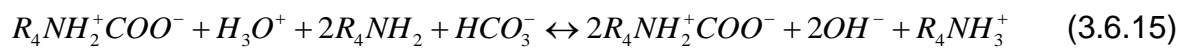
Desprotonación de la MEA:



Sumando las reacciones descritas, se tiene que:



Dado que el lado derecho de la ecuación reacciona nuevamente, se tiene que:



Sumando las últimas dos ecuaciones, se obtiene la ecuación generalizada:





Capítulo 4. Diseño de una torre de absorción con reacción química basada en el Modelo de Danckwerts.

4.1. Metodología propuesta por Danckwerts.

En este capítulo se tratará el desarrollo de una secuencia de cálculo basado en el modelo de Danckwerts el cual permite estimar con mucha exactitud la altura y el diámetro que debería tener la torre de absorción según sea el caso que se está estudiando. En este capítulo trataremos con el caso de absorción de una corriente de aire que tiene como contaminante CO_2 , el cuál será removido del aire con un líquido que pueda disolver el CO_2 , y además reaccione con dicho componente; este líquido a utilizar será una disolución de MEA (Monoetanolamina).

Se estudiará la secuencia de Danckwerts para estimar la altura de la columna de absorción, el cual se realizó experimentalmente en los laboratorios de Ingeniería Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

La metodología descrita a continuación incluye diversos conocimientos de transferencia de masa y procesos de separación. Los diferentes pasos de la secuencia de cálculo se presentan con el fundamento teórico para entender su relación con el proceso general.

1. **Calcular la cantidad de CO_2 que entra a la torre.** El flujo de CO_2 que entra a la torre se obtiene multiplicando el flujo total de gas por su composición de CO_2

$$F_{CO_2 \text{ entra}} = F_{mezcla} \cdot y_{CO_2 \text{ entrada}} \quad (4.1.1)$$

$$F_{CO_2 \text{ entra}} = \frac{gmol_{Mezcla}}{s} \cdot \frac{gmol_{CO_2}}{gmol_{Mezcla}} = \frac{gmol_{CO_2}}{s}$$

Donde

$F_{CO_2 \text{ entra}}$ Es el flujo molar del CO_2 que entra a la torre de absorción; F_{mezcla} es el flujo molar de la mezcla de gas que está entrando en la torre y $y_{CO_2 \text{ entrada}}$ es la composición de CO_2 que está entrando en la columna.



2. **Calcular la cantidad de CO₂ que sale de la torre.** Como se busca que se absorba casi todo el CO₂ es válido aproximar el flujo de salida de CO₂ con la concentración de salida y el flujo de entrada del gas a tratar.

$$\overset{\square}{F}_{CO_2 \text{ salida}} = \overset{\square}{F}_{\text{mezcla}} \cdot y_{CO_2 \text{ salida}} \quad (4.1.2)$$

$$\overset{\square}{F}_{CO_2 \text{ salida}} = \frac{\overset{\square}{g}mol_{\text{Mezcla}}}{s} \cdot \frac{\overset{\square}{g}mol_{CO_2}}{\overset{\square}{g}mol_{\text{Mezcla}}} = \frac{\overset{\square}{g}mol_{CO_2}}{s}$$

Donde

$\overset{\square}{F}_{CO_2 \text{ salida}}$ Es el flujo molar del CO₂ que sale de la torre de absorción; $\overset{\square}{F}_{\text{mezcla}}$ es el flujo molar de la mezcla que está entrando en la torre y $y_{CO_2 \text{ salida}}$ es la composición de CO₂ que está saliendo de la columna.

3. **Calcular la cantidad de CO₂ absorbido en la torre.** Se obtiene restando el CO₂ que sale de la torre con el CO₂ que entra a la torre.

$$\overset{\square}{F}_{CO_2 \text{ absorbido}} = \overset{\square}{F}_{CO_2 \text{ entra}} - \overset{\square}{F}_{CO_2 \text{ salida}} \quad (4.1.3)$$

$$\overset{\square}{F}_{CO_2 \text{ absorbido}} = \frac{\overset{\square}{g}mol_{CO_2}}{s} - \frac{\overset{\square}{g}mol_{CO_2}}{s} = \frac{\overset{\square}{g}mol_{CO_2 \text{ absorbido}}}{s}$$

Donde

$\overset{\square}{F}_{CO_2 \text{ absorbido}}$ Es el flujo molar de CO₂ que se absorbe en la torre de absorción; $\overset{\square}{F}_{CO_2 \text{ entra}}$ es el flujo molar del CO₂ que está entrando en la torre y $\overset{\square}{F}_{CO_2 \text{ salida}}$ es el flujo molar de CO₂ que está saliendo de la columna.

4. **Calcular la cantidad de MEA requerida para absorber el CO₂ en la torre.** Este valor se puede estimar con las cargas estipuladas para la MEA. Si C_{rica} y C_{pobre} son las cargas rica y pobre de la MEA, respectivamente esto quiere decir que es la relación existente entre la cantidad de CO₂ absorbido por la MEA y la cantidad de MEA en la solución, la carga de la amina rica es la que sale por el fondo de la torre de absorción, llamada así por que es amina rica en gases ácidos, y la carga de la amina pobre es la que entra en el domo de la torre de absorción, llamada así por que es amina pobre en gases ácidos. Se puede estimar cuantos moles de MEA son necesarios para llevar a cabo la operación



$$F_{\text{MEA}} = \frac{F_{\text{CO}_2 \text{ absorbido}}}{c_{\text{rica}} - c_{\text{pobre}}} \quad (4.1.4)$$

$$F_{\text{MEA}} = \frac{\frac{\text{gmol}_{\text{CO}_2}}{s}}{\frac{\text{gmol}_{\text{MEA}}}{s}} = \frac{\text{gmol}_{\text{MEA}}}{s}$$

5. **Calcular la cantidad de solución de MEA requerida para absorber el CO₂ en la torre.** Como la solución de utilizada para la absorción no es MEA pura, se debe ajustar el flujo de dicha solución con base a la concentración de MEA.

$$Q_{\text{MEA}} = \frac{F_{\text{MEA}}}{\text{Molaridad}_{\text{MEA}}} \quad (4.1.5)$$

$$Q_{\text{MEA}} = \frac{\frac{\text{gmol}_{\text{MEA}}}{s}}{\frac{\text{gmol}_{\text{MEA}}}{L_{\text{solucion}}}} = \frac{L_{\text{solucion}}}{s}$$

Donde

Q_{MEA} Es el flujo volumétrico de la MEA requerido para absorber el CO₂ que se ha calculado en el paso 3; F_{MEA} es el flujo molar de la MEA calculado en el paso anterior y la Molaridad de la MEA es la concentración a la cual estará la solución de monoetanolamina con agua.

Una vez que se calcula el Flujo de solución de MEA es necesario determinar el empaque de la columna ya que la selección adecuada del empaque será de vital importancia para una buena operación de la torre de absorción. Para seleccionar el tipo de empaque apropiado para una columna, se deben evaluar factores como, eficiencia, flexibilidad, costo y características de caída de presión de cada empaque.

Al seleccionar el empaque se tienen que establecer las propiedades físicas del líquido absorbente, en este caso MEA ya que son de vital importancia para determinar las propiedades hidrodinámicas de la columna en cálculos posteriores. Se debe determinar la densidad y la viscosidad de la solución (véase Apéndice D).

Si se requiere más información acerca de los empaques ver las referencias [6 y7].



6. **Peso Molecular de la mezcla gaseosa.** Para calcular las propiedades hidrodinámicas de la columna de absorción y los coeficientes de transferencia de masa es necesario también obtener las propiedades físicas del gas, en primer lugar el peso molecular.

$$PM_{mezcla} = \sum_{i=1}^n c_i \cdot PM_i = c_1 \cdot PM_1 + c_2 \cdot PM_2 + \dots + c_n \cdot PM_n \quad (4.1.6)$$

Donde c_1 , c_2 , c_n , son las composiciones de cada uno de los elementos que componen la mezcla de gas.

7. **Densidad de la mezcla gaseosa.** Dada la composición del gas es posible calcular su densidad utilizando la ley de los gases ideales y obtener:

$$\rho = \frac{P \cdot PM_{mezcla}}{R \cdot T} \quad (4.1.7)$$

8. **Viscosidad de la mezcla gaseosa.** El cálculo de la viscosidad puede obtenerse mediante ecuaciones de estado, pero dado que la viscosidad de los gases no varían considerablemente a presiones menores de 50 atm, se considera que la viscosidad a estas condiciones se vuelve función de la temperatura, entonces bajo esta premisa se puede obtener la viscosidad por la ecuación de Sutherland:

Aplica únicamente para presiones menores de 50 atm:

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{0.555 \cdot T_0 + C}{0.555 \cdot T + C} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \quad (4.1.8)$$

Donde:

μ = viscosidad a la temperatura T, [Cp]

μ_0 = viscosidad a la temperatura T_0 , [Cp]

T = Temperatura absoluta a la cual se busca la viscosidad, [°R]

T_0 = Temperatura absoluta a la cual se conoce la viscosidad, [°R]

C = constante de Sutherland. Para el uso de esta fórmula deben conocerse algunos valores de viscosidad para algunos gases.



Gas	Constante de Sutherland	T_0 [°R]	μ_0 [Cp]
Aire	120	524.07	0.01827
NH_3	370	527.67	0.00982
CO_2	370	527.67	0.00982
CO	118	518.67	0.01720
H_2	72	528.93	0.00876
N_2	111	540.99	0.01781
O_2	127	526.05	0.02018
SO_2	416	528.57	0.01254

Tabla 4.1.1. Valores de Viscosidad para los principales gases a temperaturas establecidas. Ref. [1].

9. **Calcular el Flujo Másico del gas.** Conociendo el flujo molar del gas, que es un dato en el diseño de columnas de absorción, el flujo másico se obtiene multiplicando el flujo molar de la mezcla a la entrada de la torre por el peso molecular de la mezcla gaseosa.

$$m_{gas} = F_{entra} \cdot PM_{mezcla} \quad (4.1.9)$$

10. **Calcular el Flujo Másico del líquido (MEA).** Se tiene el flujo volumétrico de solución de MEA requerido para el tratamiento del gas en la torre de absorción. Con la densidad del líquido se puede obtener su flujo másico.

$$m_{MEA} = Q_{MEA} \cdot \rho_{MEA} \quad (4.1.10)$$

$$m_{MEA} = \frac{L_{sol}}{s} \cdot \frac{g}{L} = \frac{g}{s}$$

Una vez obtenido los flujos másicos tanto del gas como del líquido, podemos determinar el diámetro de la torre de absorción. En el diseño de las torres de absorción se pretende que la línea de operación esté por debajo de la línea de inundación. Esta medida permite operar con caídas de presión que no sean demasiado elevadas como para que el líquido se transforme en una fase continua y la columna se encuentre inundada. La masa-velocidad del gas es un parámetro

que varía de manera proporcional a la inundación de la columna, es decir, que a mayor flujo del gas por unidad de área, más cerca se opera de la inundación. Una regla heurística comúnmente utilizada es operar con masas velocidades que provoquen una operación a la mitad de la inundación.

Conociendo el flujo másico del gas y del líquido, la masa velocidad de estos se puede calcular si se conoce el diámetro de la columna. Para conocer la masa-velocidad de inundación se utilizan gráficas de inundación como la propuesta por Eckert (1970), que se muestra en la imagen 4.1.1

11. **Calcular el valor del eje X de la gráfica de Eckert.** Se calcula de la siguiente manera [3]:

$$X = \frac{L}{G} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{1/2} \quad (4.1.11)$$

Donde L y G son los flujos másicos por unidad de área del líquido y del gas respectivamente. A pesar de no contar con el detalle por unidad de área, dado que ambos pasan por la misma sección transversal de la columna, se puede cancelar este parámetro y dividir los flujos másicos totales para obtener el mismo valor que si se dividieran los flujos por unidad de área. $\frac{\rho_G}{\rho_L}$ Son las densidades del gas y del líquido respectivamente.

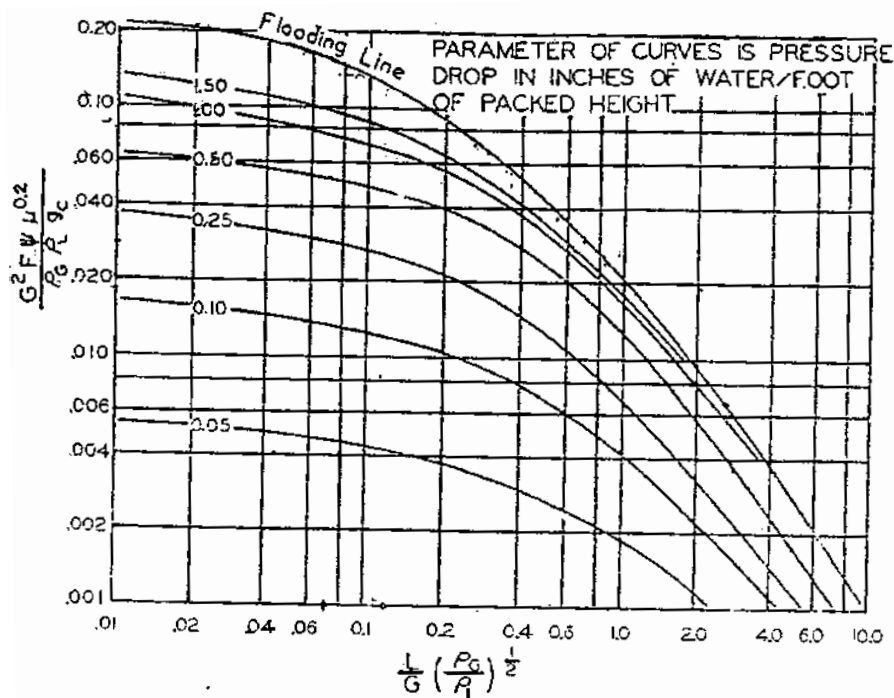


Imagen 4.1.1. Correlación generalizada de caída de presión en torres empacadas. Ref. [3].



Con el valor del eje X de la gráfica suponer un valor de inundación en la columna. Por heurística se utiliza el 50% de inundación de la torre. Entonces se lee el valor del eje Y.

$$Y = \frac{G_f^2 \cdot F \cdot \Psi \cdot \mu_L^{0.2}}{\rho_G \cdot \rho_L \cdot g_c} \quad (4.1.11.1)$$

Donde:

G_f = Masa velocidad del gas, [lbm/s ft²]

F= Factor de empaque. Referencia Eckert (1970) y Kolev (1990) .

$$\Psi = \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{MEA}}$$

μ_L = viscosidad del líquido de la columna, [cp]

$$g_c = 32.2 \frac{lb \cdot ft}{lb \cdot s^2}$$

Despejando la formula anterior se puede obtener el valor de G_f

$$G_f = \sqrt{\frac{Y_f \cdot g_c \cdot \rho_G \cdot \rho_L}{F \cdot \Psi \cdot \mu_L^{0.2}}} \quad (4.1.11.2)$$

Para el valor de la masa-velocidad de inundación, como la torre se opera al 50% de inundación por regla heurística como primer diseño el valor de G_f se multiplica por 0.5.

12. Calculo del diámetro de la torre. Teniendo la masa-velocidad del gas se puede obtener el diámetro de la columna, considerando que A es el área de la torre, es posible calcular el diámetro:

$$A = \frac{m_{gas}}{G} \quad (4.1.12)$$

$$A = \frac{\pi}{4} d^2 \quad \text{Despejando el Diámetro se obtiene:}$$

$$d = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad (4.1.12.1)$$



13. **Estimar la masa-velocidad de la MEA.** Teniendo el Área de la torre se puede estimar la masa-velocidad de la MEA, simplemente dividiendo el flujo másico de la MEA entre en diámetro de la torre.

$$\text{Masa velocidad}_{MEA} = \frac{m_{MEA}}{A} \quad (4.1.13)$$

14. **Estimar la Velocidad Superficial de la MEA.** La velocidad superficial del líquido se define como la velocidad del fluido que ese mueve a través de una sección transversal y es igual a la velocidad de flujo volumétrico de ese fluido dividido por el área de la sección transversal.

$$\text{Velocidad superficial del líquido} = \frac{\text{Flujo volumétrico del líquido}}{\text{Área de la sección transversal de la columna}} \quad (4.1.14)$$

15. **Estimar los valores de k_L y a para la MEA.** Los valores de k_L , el coeficiente de absorción física del líquido, y a , el área efectiva interfaseal específica, pueden ser obtenidos mediante gráficas reportadas por Danckwerts. Estas graficas se muestran en las imágenes 4.1.2 y 4.1.3. Existe una consideración importante que resaltar en este procedimiento, y es que los valores reportados en las imágenes son para la absorción de CO_2 en soluciones que no son MEA (principalmente en bicarbonato de sodio). Por lo tanto, hay que suponer que las propiedades de la MEA no son considerablemente diferentes a las de dichas soluciones, aunque se debe considerar como un parámetro que puede inducir errores en los cálculos.

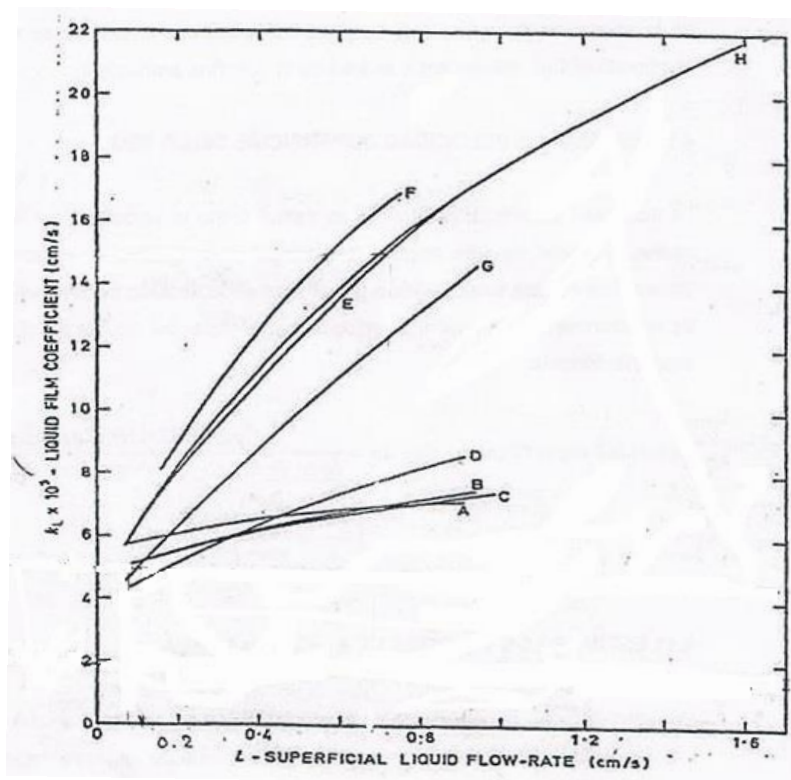


Imagen 4.1.2. Valores del coeficiente de la película del líquido en varios empaques para la absorción de CO_2 en el rango de temperaturas de 20°C a 25°C . Ref. [1]

Las imágenes 4.1.2 y 4.1.3 muestran diversas curvas, las cuales pueden ser identificadas en la tabla 4.1.2 para diferentes tipos de empaques.

Donde:

Curva	*Tipo y tamaño de empaque	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Diámetro de torre (in)	Densidad de empaque (anillo/ cm^3)	Área empacada seca (cm^2/cm^3)
A	Monturas Intalox de cerámica de $\frac{1}{2}$ in	25	4	0.630	4.7
B	Anillos Pall de cerámica de $\frac{1}{2}$ in	25	4	0.360	4.2
C	Anillos Pall de metal de $\frac{5}{8}$ in	25	6	0.220	3.5
D	Anillos Rashing de cerámica de $\frac{1}{2}$ in	25	4	0.370	3.8
E	Anillos Pall de cerámica de 1 in	25	9	0.049	2.2
F	Monturas Intalox de cerámica de 1 in	25	9	0.084	2.5
G	Anillos Rashing de cerámica de 1 in	25	9	0.048	1.8
H	Anillos Rashing de cerámica de $1\frac{1}{2}$ in	20	18	0.014	1.3

Tabla 4.1.2. Información de los diferentes tipos de empaques para las imágenes 4.1.2 y 4.1.3.

*En el apéndice D se muestran los diferentes tipos de empaques presentados en esta tabla.

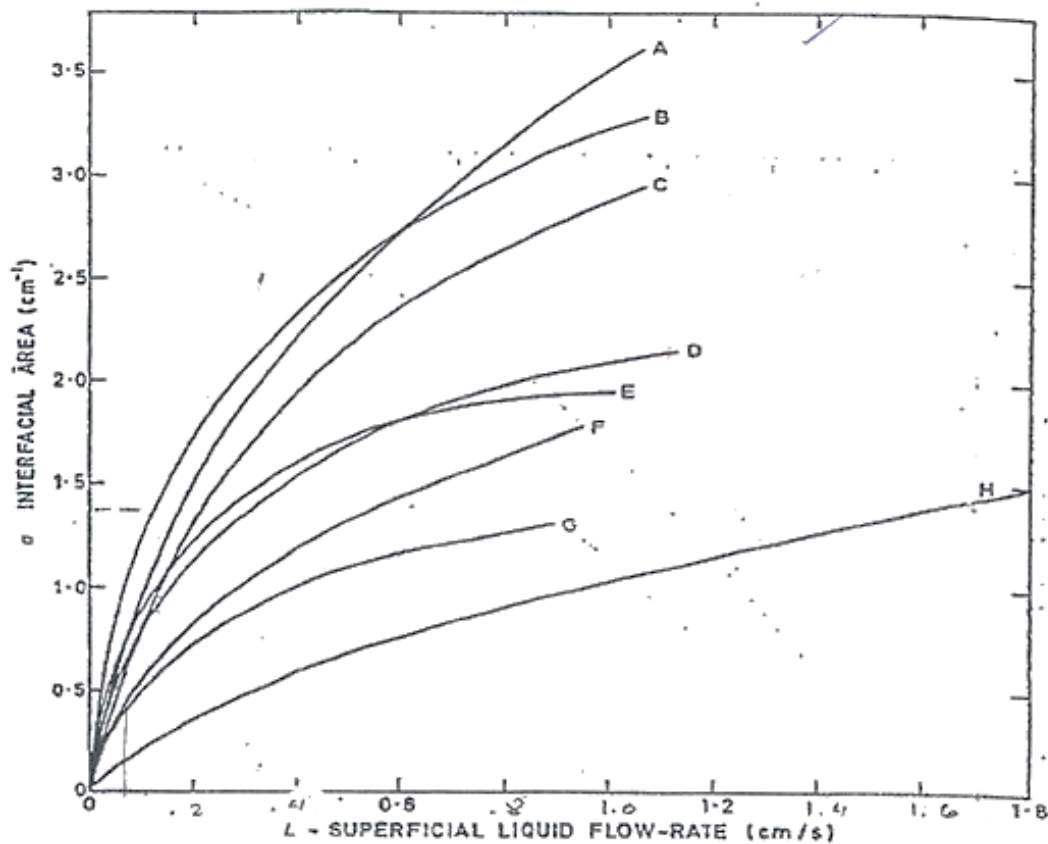


Imagen 4.1.3. Valores del coeficiente de la película del líquido en varios empaques para la absorción de CO_2 en el rango de temperaturas de 20 a 25°C. Ref. [1]

16. **Estimar la solubilidad del CO_2 en la solución de MEA.** No es posible medir por métodos convencionales la solubilidad de CO_2 en soluciones con las que reacciona. Sin embargo la siguiente ecuación predice con un rango del 10% de error la solubilidad que tendría el CO_2 con la MEA. Considerando nuevamente que aquí podría haber un error considerable.

$$\log_{10} \left(\frac{H}{H_w} \right) = -K_s \cdot I \quad (4.1.15)$$

Donde:

$$K_s = i_+ + i_- + i_G$$

H= es la solubilidad en la solución.

H_w = es la solubilidad del CO_2 en agua



$I=$ es la fuerza iónica

$i_+ + i_- + i_G =$ contribuciones debido a las especies de cationes y aniones presentes en el gas gas.

Para calcular los valores de K_s se puede seguir la siguiente tabla:

Especie	(L / ion)
Na^+	0.094
K^+	0.071
NH_4^+	0.031
CO_3^-	0.021
SO_4^-	0.021
OH^-	0.061
HCO_3^-	0.021
CO_2	-0.01 (@ 15°C) -0.017

Tabla 4.1.3. Datos para el Cálculo de K_s . Ref. [1].

17. Estimar las difusividades de CO_2 y de MEA en la solución.

Debido a que en la literatura no existen reportes de la difusividad del CO_2 en monoetanolamina no es posible determinar este valor, necesario para los cálculos de velocidad de reacción, por lo que es válido [1] hacer una aproximación muy aceptable con los datos de difusividad de MEA en agua y de CO_2 en agua y hacer una interpolación con ambos resultado para así determinar la solubilidad del CO_2 en MEA. La siguiente imagen muestra los coeficientes de difusión de etanolaminas en soluciones acuosas a 25°C. Con

esta imagen se pueden determinar la difusividad de la MEA a la concentración establecida al inicio del método de Danckwerts.

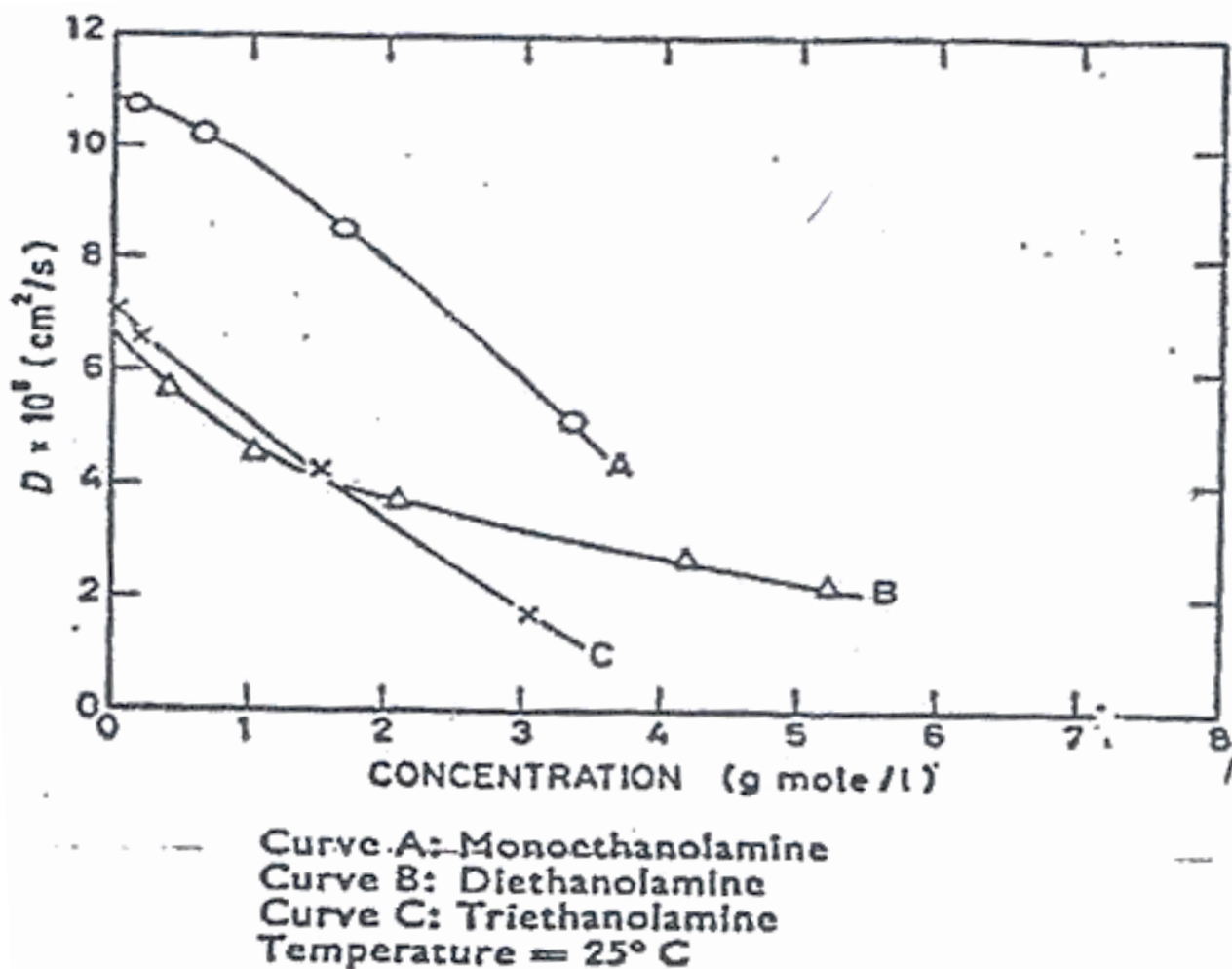


Imagen 4.1.4. Difusividad de Aminas en agua a 25°C. Ref. [1].

La difusividad del CO_2 en agua se puede estimar con la imagen 4.1.5. Es importante considerar dos datos: la difusividad a 25°C para comparar con aquella de la MEA a estas temperaturas y la difusividad a la temperatura de operación. Teniendo estos dos valores y la difusividad de MEA a 25°C, es posible hacer una regla de tres para estimar la difusividad de la MEA en la solución acuosa a la temperatura de operación.

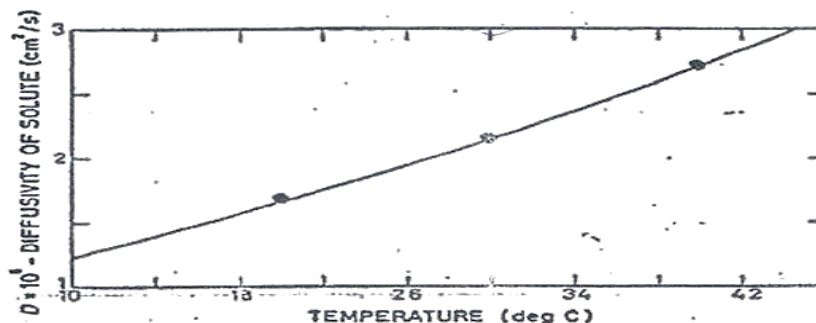


Imagen 4.1.5. Difusividades de CO₂ en agua a varias temperaturas. Ref. [1].

Es válido suponer que la relación entre la difusividad de la MEA en la solución acuosa y la difusividad de la MEA en agua pura es igual a la relación entre la difusividad de CO₂ en agua pura. Esta suposición ocurre a 25°C por tener datos a esta temperatura, y se extrapola a la temperatura de operación de la columna.

18. Estimar la constante de velocidad de reacción entre la MEA y el CO₂. En el capítulo anterior sección 3.6, se dio la reacción que ocurre entre el CO₂ y la MEA, es la siguiente:



Es una ecuación de segundo orden por lo que su velocidad de reacción es de la siguiente manera:

$$r = k_{AM} [AM][CO_2]$$

Los valores de k_{AM} para aminas comercialmente importantes se encuentran en la siguiente tabla:

AMINA	TEMPERATURA (°C)					
	15	20	25	30	35	45
MIPA	3500	4750	6620	7950	-	19500
DIPA	239	-	400	-	680	-
MEA	-	5100	7600	10,200	13000	-
DEA	-	-	1500	-	2500	-

Tabla 4.1.3. Constantes de velocidad de reacción (L/gmol-s) entre CO₂ y aminas comunes

Considerando la reacción $CO_2 + 2R_4NH_2 \rightleftharpoons R_4NHCOO^- + R_4NH_3^+$, la constante de equilibrio de este sistema está dada por:

$$K_c = \frac{[R_4NH_2]^2 [CO_2]}{[R_4NHCOO^-][R_4NH_3^+]}$$



A pesar de que existen otras reacciones secundarias en el sistema, en las columnas de absorción normalmente el tiempo de residencia del líquido es insuficiente para que alcancen el equilibrio, por lo que sólo se considera que se llega al equilibrio en la reacción principal. La tabla siguiente muestra los valores de K_c para diferentes aminas a 20°C.

AMINA	KC (GMOL/L)
AMONIACO	0.00015
MEA	0.000009
DEA	0.00023

Tabla 4.1.4. Constantes de equilibrio a 20°C para la reacción de CO₂ con aminas comunes. Ref. [1].

19. Calcular la difusividad del CO₂ en el gas. Puede calcularse mediante la siguiente formula:

$$D_G = \frac{T^{3/2} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^{1/2} \cdot 9.292 \cdot 10^{-4}}{P(r_{12})^2 (I_D)} \quad (4.1.16)$$

Donde:

$$D_G = \text{coeficiente de difusión en el gas} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$$

$$T = \text{Temperatura [K]}$$

$$M_1 \text{ y } M_2 = \text{Pesos moleculares del soluto del gas y el disolvente gas.}$$

$$P = \text{Presión [bar]}$$

$$r_{12} = \text{Distancia característica para los gases en cuestión [A]}$$

$$I_D = \text{Integral por difusión}$$

Los valores para r_{12} y I_D pueden obtenerse de Poling y Prausnitz. r_{12} Como está compuesta de dos gases se tiene que obtener primeramente r_1 y luego r_2 para obtener:

$$r_{12} = \frac{r_1 + r_2}{2} \quad (4.1.16.1)$$

Donde r_1 y r_2 se obtienen de tablas (Poling y Prausnitz los definen como σ_A y σ_B). De manera similar a la distancia característica, la energía característica ε_{AB} se puede obtener mediante la siguiente formula:

$$\varepsilon_{AB} = (\varepsilon_A \cdot \varepsilon_B)^{1/2} \quad (4.1.16.2)$$



Los valores de ε_A y ε_B también se pueden obtener de las tablas y obteniendo ε_{AB} se puede calcular la integral de difusión I_D como:

$$I_D = \frac{1.06036}{(T^*)^{0.15610}} + \frac{0.19300}{e^{0.47635 \cdot T^*}} + \frac{1.03587}{e^{1.52996 \cdot T^*}} + \frac{1.76474}{e^{3.89411 \cdot T^*}} \quad (4.1.16.3)$$

$$T^* = \frac{k \cdot T}{\varepsilon_{AB}} \quad (4.1.16.4)$$

k =Constante de Boltzmann [$1.380698E-23 \frac{J}{K}$]

La tabla se puede encontrar como Tabla de Poling y Prausnitz (2001)

En este caso solo tomaremos los valores del Aire y CO_2 .

Substancia	σ (Å)	ε (K)
Aire	3.711	78.6
CO_2	3.941	195.2

Tabla 4.1.5. Valores para el cálculo de r (σ) e ID para el sistema Aire- CO_2 .

Una vez que se tienen todos los parámetros de la ecuación para calcular la difusividad de CO_2 en una mezcla binaria, es posible calcular la difusividad del CO_2 en la mezcla binaria de sus componentes (Válida únicamente cuando son 3 componentes o más).

$$D_G = \frac{1}{\frac{C_{gas1}}{C_{inertes\ de\ la\ mezcla}} \frac{1}{D_{CO_2-gas1}} + \frac{C_{gas2}}{C_{inertes\ de\ la\ mezcla}} \frac{1}{D_{CO_2-gas2}}} \quad (4.1.16.5)$$

Donde C_{gas1} y C_{gas2} son las composiciones del gas 1 y gas 2 respectivamente.

- 20. Calcular el coeficiente volumétrico de transferencia de masa del lado del gas.** En algunos procesos industriales para la absorción de CO_2 la velocidad de absorción no se ve fuertemente influenciada por la resistencia de la interfase del lado del gas. Sin embargo a veces es necesario incluir en los cálculos, por lo que el coeficiente de transferencia del lado del gas k_G , o el coeficiente volumétrico, $k_G a$ debe ser estimado. El valor de $k_G a$ para el amoniaco a presión atmosférica y $20^\circ C$ se obtiene mediante una ecuación desarrollada por Norman (1961):



$$k_G a = 0.0142 \cdot G^{0.72} \cdot L^{0.38} \quad (4.1.17)$$

$$k_G a \text{ en } \frac{\text{lbmol}}{\text{h ft}^3 \text{ atm}} \text{ y } G \text{ y } L \text{ en } \frac{\text{lb}}{\text{h ft}^2}$$

Este valor debe ser corregido para la presión total del sistema y la relación de los números de Schmidt de los gases CO_2 -gas y amoníaco-aire (Número de Schmidt de la columna).

El número de Schmidt es un valor adimensional que relaciona la difusión de momentum y la difusión de masa, y se utiliza para caracterizar el flujo donde existen procesos convectivos simultáneos de momentum y masa. Dicho número se define como:

$$S_c = \frac{\mu_G}{\rho_G \cdot D_G} \quad (4.1.18)$$

Para su cálculo, una simplificación acertada es utilizar la densidad y la viscosidad promedio del gas en la columna (que se pueden estimar con las condiciones en el domo y en el fondo de la columna). Se ha visto que k_G es proporcional a $(S_c)^{-2/3}$, por lo que este ajuste debe incorporarse a la correlación de Norman.

Para ajustar la fórmula de Norman la absorción de CO_2 , se ha hecho investigación sobre el número de Schmidt de la mezcla amoníaco-aire a 1 atmósfera y $20^\circ C$, y este número es igual a 0.65. Con estos valores, el número adimensional a utilizar en los cálculos debe corregirse para tener uno global:

$$S_{c \text{ columna}} = \frac{S_{c \text{ gas}}}{S_{c \text{ NH}_3}} = \frac{S_{c \text{ gas}}}{0.65} \quad (4.1.19)$$

Con lo anterior podemos ahora ajustar la ecuación de Norman:

$$k_G a = 0.0142 \cdot G^{0.72} \cdot L^{0.38} \cdot \left(\frac{S_{c \text{ gas}}}{0.65} \right)^{-2/3} \cdot \frac{1}{P_{\text{sistema}}} \quad (4.1.20)$$

$$k_G a \text{ en } \frac{\text{lbmol}}{\text{h ft}^3 \text{ atm}}$$

La presión del sistema se denota en atm.



21. Definir los parámetros para calcular la velocidad de reacción.

SI R es la velocidad de reacción por unidad de área interfasial, se tiene:

$$Ra = k_G a \cdot P \cdot (m - m_i) = a \cdot \gamma \cdot k_L \cdot H \cdot P \cdot m_i \cdot 10^{-3} \quad \left[\frac{\text{gmol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}} \right] \quad (4.1.21)$$

Donde R·a será el flux de transferencia de masa con reacción química.

El factor de 0.001 convierte H en gmol/cm³-atm.

m y m_i son las fracciones molares de CO_2 en el seno del gas y en la interfase del mismo, respectivamente, γ es el “factor de mejora” (descrito en el capítulo 3) y se calcula como:

$$\gamma = \frac{R}{k_L \cdot H \cdot P \cdot m_i} = \frac{R}{k_L \cdot C^*}$$

Por lo tanto:

$$R = \frac{\gamma \cdot k_L \cdot H \cdot P \cdot m \cdot 10^{-3}}{1 + \left(\frac{\gamma \cdot k_L \cdot a \cdot H \cdot 10^{-3}}{k_G a} \right)} \quad (4.1.22)$$

$$m_i = m - \frac{Ra}{k_G a \cdot P} \quad (4.1.23)$$

Para calcular el valor del factor de mejora se utiliza la imagen 3.3.4 para diferentes puntos en la columna:

Esta grafica es general para la absorción de CO_2 en reacciones de segundo orden. Para el caso particular del sistema CO_2 -MEA.

22. Calcular la velocidad de reacción en cualquier punto de la columna.

Para encontrar el valor de R en cualquier punto de la columna, hay que comenzar un proceso iterativo. Las iteraciones tienen el siguiente orden:

- Suponer que $m_i = m$ como primer aproximación de valor para m_i
- Calcular $C^* = H \cdot P \cdot m_i$
- Calcular la concentración de Amina libre [Am] a partir de un balance de materia.

- Calcular $\frac{[Am]}{2 \cdot C^*} \cdot \sqrt{\frac{D_{Am}}{D_{CO_2}}}$ que corresponden a la curvas de la imagen 4.1.6



- e) Calcular $\frac{\sqrt{D_{CO_2} \cdot k_{Am} \cdot [Am]}}{k_L}$ que es el valor del eje X de la imagen 4.1.6
- f) De la imagen 4.1.6 leer el valor de γ .
- g) Calcular la primera iteración de R con la ecuación $R = \frac{\gamma \cdot k_L \cdot H \cdot P \cdot m \cdot 10^{-3}}{1 + \left(\frac{\gamma \cdot k_L \cdot a \cdot H \cdot 10^{-3}}{k_G a} \right)}$
- h) Calcular la segunda aproximación de m_i con la ecuación $m_i = m - \frac{Ra}{k_G a \cdot P}$

Este proceso se repetirá las veces que sean necesarias para obtener los valores de R muy cercanos.

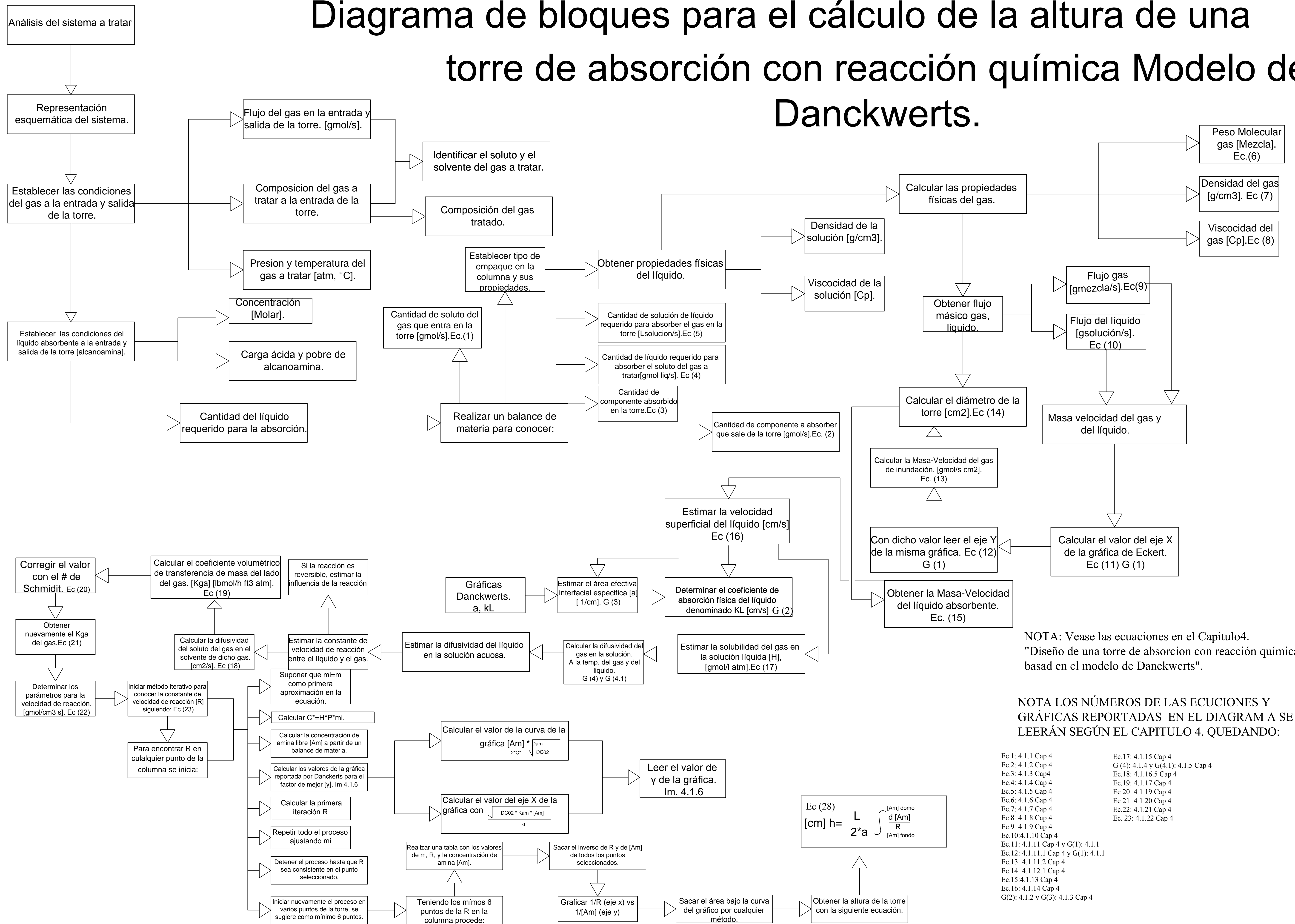
23. Calculo de la altura de la torre.

Una vez terminado el proceso de las iteraciones para obtener las constantes de velocidad de reacción en los puntos seleccionados podemos obtener la altura de la torre siguiendo la ecuación 3.5.4

$$h = \frac{\int_{[Am]_{fondo}}^{[Am]_{domo}} \frac{[Am]}{R} \cdot L_s}{2 \cdot a}$$

Donde **a** es el área interfásica efectiva del empaque calculada en el paso 15 de esta metodología y L_s es la velocidad superficial de la MEA.

Diagrama de bloques para el cálculo de la altura de una torre de absorción con reacción química Modelo de Danckwerts.



NOTA: Vease las ecuaciones en el Capítulo 4. "Diseño de una torre de absorción con reacción química basada en el modelo de Danckwerts".

NOTA LOS NÚMEROS DE LAS ECUACIONES Y GRÁFICAS REPORTADAS EN EL DIAGRAMA SE LEERÁN SEGÚN EL CAPÍTULO 4. QUEDANDO:

- Ec 1: 4.1.1 Cap 4
- Ec.2: 4.1.2 Cap 4
- Ec.3: 4.1.3 Cap 4
- Ec.4: 4.1.4 Cap 4
- Ec.5: 4.1.5 Cap 4
- Ec.6: 4.1.6 Cap 4
- Ec.7: 4.1.7 Cap 4
- Ec.8: 4.1.8 Cap 4
- Ec.9: 4.1.9 Cap 4
- Ec.10: 4.1.10 Cap 4
- Ec.11: 4.1.11 Cap 4 y G(1): 4.1.1
- Ec.12: 4.1.11.1 Cap 4 y G(1): 4.1.1
- Ec.13: 4.1.11.2 Cap 4
- Ec.14: 4.1.12.1 Cap 4
- Ec.15: 4.1.13 Cap 4
- Ec.16: 4.1.14 Cap 4
- G(2): 4.1.2 y G(3): 4.1.3 Cap 4
- Ec.17: 4.1.15 Cap 4
- G (4): 4.1.4 y G(4.1): 4.1.5 Cap 4
- Ec.18: 4.1.16.5 Cap 4
- Ec.19: 4.1.17 Cap 4
- Ec.20: 4.1.19 Cap 4
- Ec.21: 4.1.20 Cap 4
- Ec.22: 4.1.21 Cap 4
- Ec. 23: 4.1.22 Cap 4

Capítulo 5. Verificación experimental del modelo de Danckwerts del diseño de torres de absorción con reacción química.

5.1. Introducción

En esta parte del trabajo de tesis se verifican los pasos propuestos por Danckwerts descritos en el capítulo anterior.

Para corroborar si este modelo propuesto por Danckwerts es adecuado, se tratarán corridas de datos experimentales en una torre de absorción de altura y diámetros conocidos para el sistema monoetanolamina CO_2 y se pondrá a prueba el modelo propuesto.



Imagen 5.1.1 Columna de absorción Pignat Ubicada en la Facultad de química.

Esta torre de absorción mostrada en la imagen 5.1.1 tiene una altura de empaque de 106 cm y un diámetro de 5.08 cm, se asumirá que si el desarrollo numérico del modelo, considerando las mismas condiciones con las que operó la torre, se estima una altura de empaque muy parecida al de la torre real, el modelo será adecuado.



5.2. Descripción equipo experimental.

Para llevar a cabo la actividad experimental se consideró el sistema MEA al 15% en peso y CO_2 con aire que actuó como diluyente en una concentración del 18% y 82% respectivamente, los datos en detalle de la torre usada se describen a continuación.

MATERIAL

- 1 flujómetro. Determina la cantidad de flujo de aire y CO_2 que entran a la torre de absorción.
- 1 Bureta con soporte universal. Se utiliza para hacer la titulación, para corroborar que la MEA (monoetanolamina se encuentre entre el 15 y 20 % en peso)
- 4 vasos de precipitados de 100 mL. Se utilizan para tomar el ácido con el cual se hará la prueba de titulación.
- 4 matraces Erlenmeyer. Se utilizan para ir haciendo las titulaciones.
- 2 pipetas de 3 mL. Preparar la solución de ácido para las titulaciones.
- 1 termómetro de mercurio. Se utiliza para determinar la temperatura de entrada del aire, del CO_2 y de la MEA.
- 1 Probeta de 100 ml. Para tomar la muestra de MEA.
- 1 recipiente de plástico con monoetanolamina al 15% en peso.

SUSTANCIAS

- Solución de MEA al 15% en peso
- Ácido clorhídrico 1N
- Fenolftaleína.

EQUIPO

- Columna empacada marca Pignat. (Ver imagen 5.1.1)

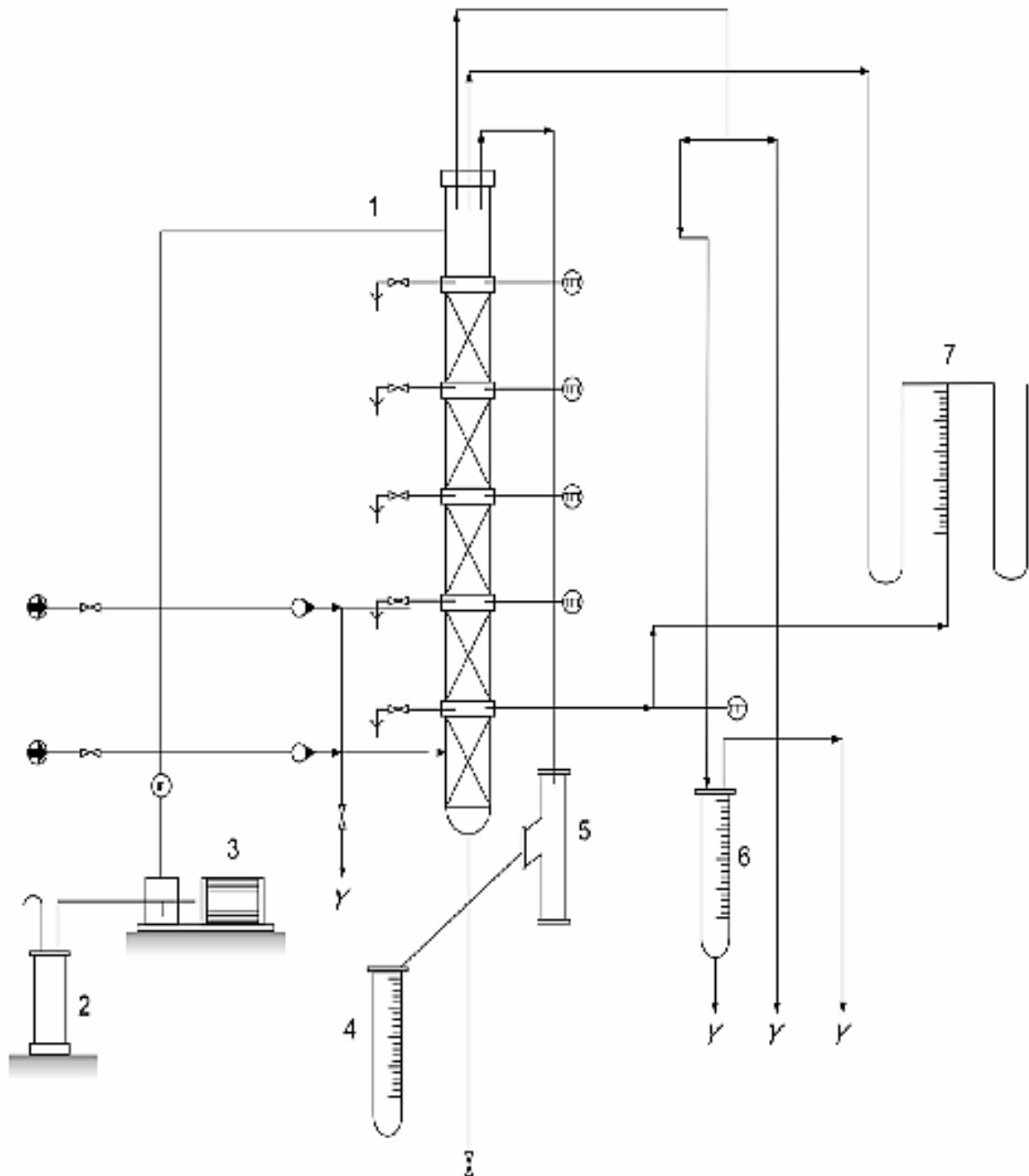


Imagen. 5.2.1. Columna de absorción ubicada en la facultad de química



Descripción del equipo:

CLAVE	EQUIPO	ESPECIFICACIONES
1	Columna Empacada	Servicio: Absorción o Desorción. Operación: Contracorriente Diámetro interno: 5.08 cm Altura empacada: 106 cm Material de construcción: Vidrio de 1.13 cm. Empaque: Anillos Rashing de vidrio. Plato de soporte: Acero inoxidable. Marca: Pignat
2	Tanque de alimentación	Capacidad: 30 litros. Lado: 30 cm Altura: 50 cm Material de construcción: Polietileno.
3	Bomba de desplazamiento positivo	Tipo: Dosificadora. Accionador: Motor eléctrico a 110 V. Material de construcción: PTFE (Teflón).
4	Tanque receptor	Servicio: Recibe solución diluida. Capacidad: 1 litro. Diámetro: 8 cm. Altura: 45 cm Material de construcción: Vidrio, acero inoxidable.
5	Pierna barométrica	Servicio: Igualar Nivel
6	Tanque receptor	Servicio: Descarga de producto. Capacidad: 3 litros. Diámetro: 13 cm. Altura: 50 cm. Material de construcción: Vidrio, acero inoxidable.
7	Manómetro Diferencial	Servicio: Indicador de la diferencia de presión en la columna. Líquido Manométrico: Agua. Material de construcción: Vidrio.



5.3. Preparación de la solución de MEA con Agua entre 15 y 20% en peso.

Para preparar la solución de MEA con agua se sabe que deben ser concentraciones entre el 15% y 20% de solución, para que esta pueda disolver de manera correcta al CO_2 , ya que se busca que la MEA disuelta en el agua reaccione con el CO_2 , para así poder ayudar a una mayor separación de CO_2 del aire, ya que si solamente se absorbiera con agua, llega un punto determinado en que el agua es incapaz de seguir disolviendo CO_2 por esta razón se le ayuda al agua con un soluto que es la MEA para que esta pueda reaccionar ahora con él CO_2 y así poder seguirse separando.

Por el contrario si se hace una solución de MEA con un porcentaje mayor de entre 15 y 20, el CO_2 reaccionará de manera muy rápida con la MEA y se perderá el fenómeno de difusión ya que sólo habría reacción química, y por consecuencia se perdería el objetivo de esta tesis, el cual es verificar que la metodología propuesta por Danckwerts en 1966 es aplicable para diseñar columnas de absorción, ya que no estaríamos hablando de una columna de absorción sino del caso de un reactor químico.

Determinar el % de la solución de una solución MEA-Agua.

$$PM_{MEA} = 61 \frac{g}{gmol}$$

Entonces tenemos la MEA a 2.78 Molar.

$$\frac{2.78 \text{ Mol de MEA}}{1 \text{ L de disolución}} \cdot \frac{61 \text{ g MEA}}{1 \text{ mol de MEA}} \cdot \frac{1 \text{ L disolución}}{1000 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}{1 \text{ g de disolución}} \cdot \frac{100 \text{ g disolución}}{100 \text{ g disolución}} = 18\%$$

Se ha obtenido Una vez corroborado que se tiene el porcentaje correcto de solución de MEA con agua se podrán hacer el desarrollo experimental para verificar la exactitud del modelo propuesta por Danckwerts.

5.4. Calculo de la altura de la torre con datos experimentales.



La metodología descrita a continuación incluye diversos conocimientos de transferencia de masa y procesos de separación. Como se explicó anteriormente esta secuencia pretende estimar la altura necesaria de una columna de absorción para alcanzar la absorción deseada de CO_2 a partir de una corriente de gas con otros componentes inertes a la Monoetanolamina.

Problema.

Se desea absorber el 50% de CO_2 de una corriente gaseosa compuesta por aire y dióxido de carbono en una columna empacada con anillos Rashing. El flujo de la alimentación de la mezcla gaseosa es de 1690 L/h. El cromatógrafo de gases nos indica que la mezcla gaseosa tiene una composición de 81.99% de aire y el resto es CO_2 . La composición a la salida de la corriente gaseosa es de 92.92% de aire y un 7.08% de CO_2 igualmente obtenida con el cromatógrafo de gases. La solución de MEA con agua es pura la entrada, es decir no se ha utilizado para absorber alguna otra corriente de CO_2 , a la salida del líquido de la torre de absorción se hicieron muestras de titulaciones para determinar la composición de CO_2 que existe en la solución de MEA, las titulaciones indican que la composición a la salida del líquido, las cuales eran las siguientes: 91% de MEA y el 9% de CO_2 . La presión del sistema es atmosférica (0.7631 atm) y la temperatura a la cual está la mezcla gaseosa y la solución de MEA es 15°C . Determinar la altura con la que debería contar la columna con dichas especificaciones.

Siguiendo la metodología propuesta por Danckwerts y descrita en el capítulo anterior tenemos:

1. Calcular la cantidad de CO_2 que entra a la torre.

$$\text{Entrando Aire} - \text{CO}_2 = 1690 \frac{\text{L}}{\text{h}}$$

Como se dan en unidades de flujo volumétrico primero se debe pasar este Flujo a Flujo Molar entonces:

$$m_{mezcla} = Q_{mezcla} \cdot \rho_{Mezcla \text{ gaseosa}}$$

$$m = \frac{\cancel{\text{L}}}{\text{h}} \cdot \frac{\text{g}}{\cancel{\text{L}}}$$



Dónde: m_{mezcla} Es Flujo másico a la entrada del gas $\left[\frac{g}{h}\right]$; Q Es Flujo Volumétrico de la entrada del gas $\left[\frac{L}{h}\right]$ y $\rho_{Mezcla\ gaseosa}$ Densidad del gas a las condiciones de Presión y Temperatura establecidas $\left[\frac{g}{L}\right]$

Dado que se desconoce la densidad del gas primero debemos calcularla, siguiendo la ecuación de los gases ideales para un gas:

$$\rho_{Mezcla\ gaseosa} = \frac{P \cdot PM_{Mezcla\ gaseosa}}{R \cdot T}$$

$$\rho_{Mezcla\ gaseosa} = \frac{\cancel{atm} \cdot \frac{g}{\cancel{gmol}}}{\frac{L \cancel{atm}}{\cancel{mol} \cdot K} \cdot K} = \frac{g}{L}$$

Dónde: P es la presión del sistema $P [atm]$; $PM_{Mezcla\ gaseosa}$ $\left[\frac{g}{gmol}\right]$ Peso

molecular de la mezcla gaseosa; $R = 0.082 \left[\frac{L\ atm}{mol\ K}\right]$ La constante universal de los gases ideales y $T [K]$ Es la temperatura en Kelvin.

Siguiendo la ecuación debemos calcular el peso molecular de la mezcla gaseosa:

$$PM_{Mezcla\ gaseosa} = \sum_{i=1}^n c_i \cdot PM_i = c_1 \cdot PM_1 + c_2 \cdot PM_2 + c_3 \cdot PM_3 + c_n \cdot PM_n$$

Tenemos:

$$PM_{Mezcla\ gaseosa} = c_{aire} \cdot PM_{aire} + c_{CO_2} \cdot PM_{CO_2}$$

$$PM_{Mezcla\ gaseosa} \left[\frac{g}{gmol}\right]$$

Composición del aire es 0.8199 y del CO_2 0.1806

El Peso molecular del aire es 29 $\left[\frac{g}{gmol}\right]$ y del CO_2 es 44 $\left[\frac{g}{gmol}\right]$



$$PM_{Mezcla\ gaseosa} = 0.8199 \cdot 29 + 0.1806 \cdot 44 = 31.7235$$

Ahora podemos calcular la densidad de la mezcla gaseosa

$$\rho_{Mezcla\ gaseosa} = \frac{0.7136 \cdot 31.7235}{0.082 \cdot 288.15} = 1.02454$$

Teniendo la densidad del gas podemos determinar el Flujo másico a la entrada de la torre de absorción.

$$m_{mezcla} = 1690 \cdot 1.02454 = 1732.1914$$

Calculado el flujo másico de la entrada de gas a la torre podemos determinar su flujo molar:

$$F_{mezcla} = \frac{m}{PM_{Mezcla\ gaseosa}}$$

$$F_{mezcla} = \frac{\frac{g}{h}}{\frac{g}{mol}} = \frac{gmol}{h}$$

Donde F_{mezcla} es Flujo molar de la mezcla de gas $\left[\frac{gmol}{h} \right]$

Entonces:

$$F_{mezcla} = \frac{1732.1914}{31.7235} = 54.6027$$

Por simplicidad de los cálculos futuros el flujo molar debe estar en $\frac{gmol_{Mezcla}}{s}$ por lo que se hará la respectiva conversión.

$$F_{mezcla} = \frac{54.6027}{3600} = 0.01516 \frac{gmol_{Mezcla}}{s}$$

Ahora si podemos determinar la cantidad de CO_2 que entra a la torre:



$$F_{CO_2 \text{ entra}} = F \cdot y_{CO_2 \text{ entrada}}$$

$$F_{CO_2 \text{ entra}} = \frac{\cancel{gmol}_{Mezcla}}{s} \cdot \frac{gmol_{CO_2}}{\cancel{gmol}_{Mezcla}} = \frac{gmol_{CO_2}}{s}$$

$$F_{CO_2 \text{ entra}} = 0.01516 \cdot 0.1806 = 0.002737$$

2. Calcular la cantidad de CO₂ que sale de la torre.

$$F_{CO_2 \text{ salida}} = F_{CO_2 \text{ entra}} \cdot y_{CO_2 \text{ salida}}$$

$$F_{CO_2 \text{ salida}} = \frac{gmol_{Mezcla}}{s} \cdot \frac{gmol_{CO_2}}{gmol_{Mezcla}} = \frac{gmol_{CO_2}}{s}$$

$$F_{CO_2 \text{ salida}} = 0.002737 \cdot 0.0708 = 1.9377 \times 10^{-4}$$

3. Calcular la cantidad de CO₂ absorbido en la torre.

$$F_{CO_2 \text{ absorbido}} = F_{CO_2 \text{ entra}} - F_{CO_2 \text{ salida}}$$

$$F_{CO_2 \text{ absorbido}} = \frac{gmol_{CO_2}}{s} - \frac{gmol_{CO_2}}{s} = \frac{gmol_{CO_2 \text{ absorbido}}}{s}$$

$$F_{CO_2 \text{ absorbido}} = 0.002737 - 1.9377 \times 10^{-4} = 0.002539$$

4. Calcular la cantidad de MEA requerida para absorber el CO₂ en la torre.

$$F_{MEA} = \frac{F_{CO_2 \text{ absorbido}}}{C_{rica} - C_{pobre}}$$

$$F_{MEA} = \frac{\frac{gmol_{CO_2}}{s}}{\frac{gmol_{CO_2}}{gmol_{MEA}}} = \frac{gmol_{MEA}}{s}$$



Dónde: C_{rica} es la concentración de CO_2 que tiene la solución de amina a la salida de la torre de absorción. Y c_{pobre} es la concentración de CO_2 que tiene la solución de amina a la entrada de la torre, su valor es 0 si se pone una solución únicamente de MEA con agua. En este caso tenemos:

$$F_{MEA} = \frac{0.002539}{0.09102} = 0.02790$$

5. Calcular la cantidad de solución de MEA requerida para absorber el CO_2 en la torre.

$$Q_{MEA} = \frac{F_{MEA}}{Molaridad_{MEA}}$$

$$Q_{MEA} = \frac{\frac{g_{mol}}{s}}{\frac{g_{mol}}{L_{solucion}}} = \frac{L_{solucion}}{s}$$

$$Q_{MEA} = \frac{0.02790}{2.78} = 0.01003$$

Donde Q_{MEA} es el flujo volumétrico o la cantidad de solución de MEA requerida para absorber la cantidad de CO_2 anteriormente calculado.

El paso 6 y 7 ya se calcularon anteriormente los cuales son la determinación del peso molecular y de la densidad de la mezcla gaseosa, respectivamente.

8. Viscosidad de la mezcla gaseosa.

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{0.555 \cdot T_0 + C}{0.555 \cdot T + C} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}$$

Donde todos los valores se conocen en el capítulo anterior entonces tenemos:

$$\mu_0 = 0.01674$$

$$C = 165.15$$

$$T_0 = 524.7201$$

$$T = 518.67$$



Sustituyendo queda:

$$\mu = 0.01674 \cdot \left(\frac{0.555 \cdot 524.7201 + 165.15}{0.555 \cdot 518.67 + 165.15} \right) \cdot \left(\frac{518.67}{524.7201} \right)^{\frac{3}{2}} = 0.01657 \text{ cp}$$

9. Calcular el Flujo Másico del gas.

En el paso uno se calculó el flujo másico del gas

$$\square \quad m = 1732.1914 \frac{\text{g}}{\text{h}}; \text{ Este valor debe cambiarse a unidades de } \frac{\text{g}}{\text{s}}$$

$$\square \quad m = \frac{1732.1914 \frac{\text{g}}{\text{h}}}{3600 \text{ s}} = 0.4811 \frac{\text{g}}{\text{s}}$$

10. Calcular el Flujo Másico del líquido (MEA).

En el paso 5 se calculó el flujo volumétrico de la solución de MEA, habrá que transformar sus unidades de $\frac{L_{\text{solucion}}}{\text{s}}$ a las unidades de flujo másico $\frac{\text{g}}{\text{s}}$.

Entonces se tiene:

$$\square \quad m_{\text{MEA}} = Q_{\text{MEA}} \cdot \rho_{\text{MEA}}$$

$$\square \quad m_{\text{MEA}} = \frac{L_{\text{sol}}}{\text{s}} \cdot \frac{\text{g}}{\cancel{\text{L}}} = \frac{\text{g}}{\text{s}}$$

Como no se cuenta con la densidad de la solución de MEA hasta el momento habrá que calcularla, se puede calcular de dos maneras; la primera es mediante la gráfica reportada en el Apéndice D (ver tabla 1 Apéndice D) de este trabajo y la segunda mediante el siguiente polinomio proporcionado por la facultad de química:

$$\rho_{\text{MEA}} = 0.0007 \cdot T^2 - 0.5498 \cdot T + 1016.3$$

Donde T ($^{\circ}\text{C}$) y la densidad tendrá las unidades de $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$

Sustituyendo en el polinomio se tiene:

$$\rho_{\text{MEA}} = \left[0.0007 \cdot (15)^2 \right] - \left[0.5498 \cdot 15 \right] + \left[1016.3 \right] = 1009$$



La conversión de la densidad en $\frac{g}{L}$ queda: 1009

Calculando el flujo másico de la MEA:

$$m_{MEA} = 0.01003 \cdot 1009 = 10.01232$$

11. Calcular el valor del eje X de la gráfica de Eckert.

$$X = \frac{L}{G} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{1/2}$$

$$X = \frac{\frac{g}{s}}{\frac{g}{s}} \cdot \left(\frac{\frac{g}{L}}{\frac{g}{L}} \right)$$

Donde todos los valores de esta ecuación son conocidos, valores previamente calculados.

$$X = \frac{10.01232}{0.4811} \cdot \left(\frac{1.02454}{1009} \right)^{0.5} = 0.6628$$

Al calcular el eje X de la gráfica de Eckert se tiene que leer el valor del eje Y con el porcentaje de inundación determinado en este caso será el 50%.

El eje Y da como resultado

Eje Y=0.019.

Para obtener la masa velocidad del gas ya con ambos ejes calculados se procede a sustituir la formula vista en el capítulo anterior,

$$G_f = \sqrt{\frac{Y_f \cdot g_c \cdot \rho_G \cdot \rho_L}{F \cdot \psi \cdot \mu_L^{0.2}}}$$

$$G_f = \frac{lb}{ft^2 \cdot s}$$

$$G_f = \sqrt{\frac{0.019 \cdot 32.2 \cdot 62.9898 \cdot 0.06395}{580 \cdot 0.9906 \cdot 1^{0.2}}} = 0.06549$$



Como se tiene el 50% de inundación para obtener la masa velocidad se debe multiplicar por el porcentaje de inundación.

$$G = 0.5 \cdot 0.06549 = 0.03274$$

Para poder determinar el diámetro de la columna lo cual es el objetivo de calcular la masa velocidad del gas las unidades deben transformarse a $\frac{g}{cm^2 \cdot s}$. Haciendo la conversión pertinente queda:

$$G = 0.01598 \frac{g}{cm^2 \cdot s}$$

12. Calculo del diámetro de la torre.

$$A = \frac{m_{gas}}{G}$$

$$A = \frac{\frac{g}{s}}{\frac{g}{cm^2 \cdot s}} = cm^2$$

Se cuentan con todos los cálculos el flujo másico del gas fue determinado en el paso 9 y la masa velocidad del gas en el paso anterior, sustituyendo se tiene:

$$A = \frac{0.4811}{0.01598} = 30.1068$$

Con

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot A}{\pi}}$$

$$d = \sqrt{cm^2} = cm$$

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot 30.1068}{\pi}} = 6.1913$$



13. Estimar la masa-velocidad de la MEA.

La masa velocidad de la MEA se obtiene como se vio en el capítulo anterior.

$$\square$$

$$\text{Masa velocidad MEA} = \frac{m_{MEA}}{A}$$

$$\text{Masa velocidad MEA} = \frac{\frac{g}{s}}{cm^2} = \frac{g}{cm^2 \cdot s}$$

$$\text{Masa velocidad MEA} = \frac{10.01236}{30.1068} = 0.332566$$

14 Estimar la Velocidad Superficial de la MEA.

La velocidad superficial de la MEA tendrá el mismo valor numérico que la masa velocidad de la MEA, solamente cambian sus unidades a unidades de velocidad.

$$\square$$

$$\text{Velocidad superficial MEA} = \frac{Q_{MEA}}{A}$$

$$\text{Velocidad superficial MEA} = \frac{\frac{cm^3}{s}}{cm^2} = \frac{cm}{s}$$

$$\square$$

$$Q_{MEA} = 0.01003 \frac{L}{s} = 10.03 \frac{cm^3}{s}$$

$$\text{Velocidad superficial MEA} = \frac{10.03}{30.1068} = 0.3322$$

15. Estimar los valores de k_L y a para la MEA.

Los valores de k_L que es el coeficiente de absorción física del líquido, y a , el área efectiva interfásica específica, son obtenidos de las gráficas reportadas por Danckwerts (ver capítulo 4), para este trabajo se seleccionaron Anillos Rashing de ½ in de cerámica, en la tabla donde se pueden ver los diferentes tipos de empaques se nota que los anillos seleccionados en las gráficas de Danckwerts se denotan con la letra D.

Una vez calculada la velocidad superficial del líquido podemos calcular estos parámetros:



$$k_L = 5.8 \times 10^{-3} \frac{cm}{s}, \quad \gamma \quad a = 1.45 cm^{-1}$$

16. Estimar la solubilidad del CO_2 en la solución de MEA.

La solubilidad del CO_2 en soluciones con las que reacciona es difícil calcular su valor sin embargo para este trabajo se ha calculado en

$$H = 0.025 \frac{gmol}{L \cdot atm}$$

17. Estimar las difusividades de CO_2 y de MEA en la solución

Debido a que no existen datos experimentales de la difusividad del CO_2 en solución de MEA se hará una aproximación o mejor dicho una interpolación entre valores que si son conocidos experimentalmente, la difusividad de MEA en agua y la difusividad de CO_2 en agua, se obtienen los siguientes resultados basándose en las tablas de difusividades dadas en el capítulo 4.

$$D_{MEA-H_2O} = 7 \times 10^{-6} \frac{cm^2}{s}$$

Donde D es la difusividad de la monoetanolamina en agua a 25°C.

$$D_{CO_2-H_2O} = 1.5 \times 10^{-5} \frac{cm^2}{s}$$

Valor calculado para la difusividad de CO_2 en Agua a 15°C.

$$D_{CO_2-H_2O} = 2.0 \times 10^{-5} \frac{cm^2}{s}$$

Valor calculado para la difusividad de CO_2 en Agua a 25°C.

Para estimar el valor de la Difusividad de la MEA en Agua a 15°C se puede interpolar de la siguiente manera:

$$D_{MEA-H_2O} = \frac{7 \times 10^{-6}}{2.0 \times 10^{-5}} \cdot 1.5 \times 10^{-5} = 5.25 \times 10^{-6} \frac{cm^2}{s}$$

$$D_{CO_2-MEA} = 9.6 \times 10^{-6} \frac{cm^2}{s} \quad \text{Este será el valor de la difusividad del } CO_2 \text{ en MEA}$$



18. Estimar la constante de velocidad de reacción entre la MEA y el CO₂.

Este parámetro será de vital importancia para cálculos futuros, es la constante de reacción que tendrá el sistema de CO₂ en la solución de MEA.

Podrá ser calculado mediante la tabla 4.1.3 que se encuentra en el capítulo 4 de este trabajo.

$$k_{AM} = 5100 \frac{L}{\text{gmol}}$$

19. Calcular la difusividad del CO₂ en el gas.

Para determinar la difusividad del CO₂ en el gas se utilizará la siguiente ecuación

$$D_G = \frac{T^{3/2} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^{1/2} \cdot 9.292 \cdot 10^{-4}}{P(r_{12})^2 (I_D)}$$

En el capítulo 4 se ha desarrollado cada uno de los términos de la ecuación, en este apartado solamente se resolverá numéricamente. Los valores de r_{12} e I_D se pueden obtener de la tabla de Poling y Prausnitz (2001).

Se tiene:

$$r_{12} = \frac{r_1 + r_2}{2} \quad \begin{array}{l} r_1 = 3.711 \text{ \AA} \\ r_2 = 3.941 \text{ \AA} \end{array} \quad r_{12} = \frac{3.711 + 3.941}{2} = 3.826$$

$$\varepsilon_{AB} = (\varepsilon_A \cdot \varepsilon_B)^{1/2} \quad \begin{array}{l} \varepsilon_A = 78.6 \\ \varepsilon_B = 195.2 \end{array} \quad \varepsilon_{AB} = (78.6 + 195.2)^{1/2} = 123.8657$$

$$I_D = \frac{1.06036}{(T^*)^{0.15610}} + \frac{0.19300}{e^{0.47635 \cdot T^*}} + \frac{1.03587}{e^{1.52996 \cdot T^*}} + \frac{1.76474}{e^{3.89411 \cdot T^*}}$$

$$T^* = \frac{1.3806 \times 10^{-23} \cdot 288.15}{123.8657}$$



$$I_D = \frac{1.06036}{(3.2117 \times 10^{-23})^{0.15610}} + \frac{0.19300}{e^{0.47635 \cdot 3.2117 \times 10^{-23}}} + \frac{1.03587}{e^{1.52996 \cdot 3.2117 \times 10^{-23}}} + \frac{1.76474}{e^{3.89411 \cdot 3.2117 \times 10^{-23}}} = 3443.73$$

$$M_{1CO_2} = 44 \frac{g}{gmol} \quad M_{2aire} = 29 \frac{g}{gmol}$$

Una vez calculados todos los parámetros de la ecuación se procede su cálculo:

$$D_g = \frac{288.15 \cdot \left(\frac{1}{44} + \frac{1}{29} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot 9.292 \times 10^{-4}}{0.7730 \cdot (3.826^2) \cdot 3443.73} = 2.7876 \times 10^{-5} \frac{ft^2}{s}$$

Este valor debe estar en $\frac{cm^2}{s}$, su conversión queda:

$$D_g = 0.02589 \frac{cm^2}{s}$$

20. Calcular el coeficiente volumétrico de transferencia de masa del lado del gas.

Como no existe una ecuación para determinar el coeficiente volumétrico de transferencia de masa del CO_2 , se utilizará la ecuación del coeficiente de transferencia de masa para el caso del sistema amoniaco desarrollada por Norman (1961) y se hará una adecuación para el CO_2 .

$$k_G a = 0.0142 \cdot G^{0.72} \cdot L^{0.38}$$

Los valores de G y L para el caso del amoniaco serán 360 y 12400 respectivamente, para obtener $k_G a$ en nuestro sistema se ocupará la adecuación con el número de Schmidt.

$$k_G a = 0.0142 \cdot G^{0.72} \cdot L^{0.38} \cdot \left(\frac{S_{cgas}}{0.65} \right)^{-\frac{2}{3}} \cdot \frac{1}{P_{sistema}}$$

$$S_{cgas} = \frac{\mu_G}{\rho_G \cdot D_G}$$



$$S_{c_{gas}} = \frac{\frac{g}{cm \cdot s}}{\frac{g}{cm^3} \cdot \frac{cm^2}{s}} = a \text{ dimensional}$$

En el paso 8 y 1 se ha calculado la viscosidad del gas en Cp y la densidad del gas en $\frac{g}{L}$ respectivamente, para poder utilizarse en la ecuación del número de Schmidt

habrá que convertir sus unidades a $\frac{g}{cm \cdot s}$ y $\frac{g}{cm^3}$ quedando:

$$\mu_G = 0.00016 \frac{g}{cm \cdot s} \quad \rho_G = 0.001024 \frac{g}{cm^3}$$

$$S_{c_{gas}} = \frac{0.00016}{0.001024 \cdot 0.02589} = 6.0351$$

$$k_G a = 0.0142 \cdot (360)^{0.72} (12400)^{0.38} \cdot \left(\frac{6.0351}{0.65}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{1}{0.7631}\right) = 10.9458 \frac{lbmol}{h \cdot ft^3 \cdot atm}$$

Habrà que convertir las unidades a $\frac{gmol}{s \cdot cm^3 \cdot atm}$ quedando:

$$k_G a = 4.8778 \times 10^{-5} \frac{gmol}{s \cdot cm^3 \cdot atm}$$

Finalmente para encontrar $k_G a$ en cualquier punto de la columna donde la masa velocidad es G se tiene:

$$k_G a = 4.8778 \times 10^{-5} \cdot \left(\frac{G}{360}\right)^{0.72} \quad G \text{ en } \frac{lb}{h \cdot ft^2}$$

21. Definir los parámetros para calcular la velocidad de reacción.

Antes de comenzar el proceso iterativo para conocer la velocidad de reacción (R) que se tiene a lo largo de la columna, se tienen que establecer los puntos en donde se determinará. En este problema serán 7 puntos los que se elegirán para conocer la velocidad de reacción. Los puntos se eligen de manera arbitraria comenzando con la composición de CO_2 que se tiene a la entrada de la torre (0.20) y de ahí irá disminuyendo hasta que la fracción de CO_2 sea casi cero.



En este problema se eligieron los puntos 0.19, 0.16, 0.13, 0.1, 0.07, 0.04, 0.01.

22. Calcular la velocidad de reacción en cualquier punto de la columna.

Se comienza el proceso iterativo para obtener la constante de velocidad de reacción en cualquier punto de la columna.

Primer punto seleccionado: 0.19

Flujo Molar de inertes:

$$\square F_{inertes} = \square F_{gas} \cdot y_{aire}$$

$$\square F_{inertes} = \frac{\cancel{gmol}_{mezcla}}{s} \cdot \frac{gmol_{aire}}{\cancel{gmol}_{mezcla}} = \frac{gmol_{aire}}{s}$$

$$\square F_{inertes} = 0.01516 \cdot 0.8199 = 0.01242$$

En el punto seleccionado:

$$\square F_{CO_2 \text{ punto}} = y_{CO_2 \text{ punto}} \cdot \square F_{gas}$$

$$\square F_{CO_2 \text{ punto}} = \frac{gmol_{CO_2}}{\cancel{gmol}_{mezcla}} \cdot \frac{\cancel{gmol}_{mezcla}}{s} = \frac{gmol_{CO_2}}{s}$$

$$0.19 \cdot 0.01516 = 2.8804 \times 10^{-3}$$

Concentración de Amina libre:

$$[Am] = \frac{\square Q_{MEA} \cdot \text{Molaridad}_{MEA} - \left(\square F_{CO_2 \text{ punto}} \right)}{\square Q_{MEA}}$$

$$[Am] = \frac{\cancel{s} \cdot \cancel{gmol} \quad \cancel{gmol}}{\cancel{s} \quad \frac{L}{\cancel{s}}} = \frac{gmol}{L}$$

$$[Am] = \frac{0.01003 \cdot 2.78 \cdot (1 - 0.3) - (2.8804 \times 10^{-3} \cdot 2)}{0.01003} = 1.3716$$



Estimar la masa velocidad del gas para el punto seleccionado:

$$G = \frac{0.01242 \cdot \left(\frac{28+6}{4}\right) + (2.8804 \times 10^{-3} \cdot 44)}{\frac{\pi}{4} \cdot (6.19)^2} = 0.007719 \frac{g}{cm^2 \cdot s}$$

En el paso 20 se obtuvo la ecuación para obtener el coeficiente volumétrico de transferencia de masa de lado del gas:

$$k_G a = 4.8778 \times 10^{-5} \cdot \left(\frac{G}{360}\right)^{0.72}$$

G debe estar en $\frac{lb}{h \cdot ft^2}$, así que habrá que hacer la conversión para obtener el

coeficiente volumétrico de transferencia de masa $G = 57.4037 \frac{lb}{ft^2 \cdot h}$

$k_G a$ En el punto seleccionado

$$k_G a = 1.3005 \times 10^{-5} \frac{gmol}{s \cdot cm^3 \cdot atm}$$

Se comienza con la primera iteración del primer punto seleccionado

$$C^* = H \cdot P \cdot m$$

$$C^* = \frac{gmol}{cm^3 \cdot atm} \cdot atm = \frac{gmol}{cm^3}$$

$$C^* = 2.5 \times 10^{-5} \cdot 0.7631 \cdot 0.19 = 3.6247 \times 10^{-6}$$

El valor del eje x de la imagen 4.1.6 del capítulo 4 es el denominado Número de Hatta, se obtiene:

$$N_H = \frac{\sqrt{D_{CO_2} \cdot k_{Am} \cdot [Am]}}{k_L}$$

$$N_H = \frac{\sqrt{\frac{cm^2}{s} \cdot \frac{gmol}{cm^3} \cdot \frac{gmol}{cm^3}}}{\frac{cm}{s}} = a \text{ dimensional}$$



$$N_H = \frac{\sqrt{9.6 \times 10^{-6} \cdot 5100 \cdot 1.3716}}{0.0058} = 44.68$$

El valor correspondiente a la curva de la imagen 4.1.6 será la relación del fenómeno de reacción versus fenómeno de difusión, se tiene:

$$\gamma_i = \frac{[Am]}{2 \cdot C^*} \cdot \sqrt{\frac{D_{Am}}{D_{CO_2}}}$$

$$\gamma_i = \frac{\frac{gmol}{cm^3}}{\frac{gmol}{cm^3}} = a \text{ dimensional}$$

$$\gamma_i = \frac{\frac{1.3716}{1000}}{2 \cdot 3.6247 \times 10^{-6}} \cdot \sqrt{\frac{5.25 \times 10^{-6}}{9.6 \times 10^{-6}}} = 139.91$$

Una vez teniendo ambos parámetros de la imagen 4.1.6 se puede leer el factor de mejora:

$$\gamma = 38$$

Con el factor de mejora se puede calcular la constante de velocidad de reacción que habría en este primer punto:

$$R = \frac{\gamma \cdot k_L \cdot H \cdot P \cdot m}{1 + \left(\frac{\gamma \cdot k_L \cdot H \cdot a}{k_G a} \right)} \quad R = \frac{\frac{cm}{s} \cdot \frac{gmol}{cm^3 \cdot atm} \cdot atm}{\frac{cm}{s} \cdot \frac{1}{cm^2 \cdot atm} \cdot \frac{gmol}{cm^3 \cdot atm}} = \frac{gmol}{cm^2 \cdot s}$$

$$R = \frac{38 \cdot 0.0058 \cdot 2.5 \times 10^{-5} \cdot 0.7631 \cdot 0.19}{1 + \left(\frac{38 \cdot 0.0058 \cdot 1.45 \cdot 2.5 \times 10^{-5}}{1.3005 \times 10^{-5}} \right)} = 4.9487 \times 10^{-7}$$

Calculando m_i



$$m_i = m - \frac{R \cdot a}{k_G a \cdot P}$$

$$m_i = \frac{\frac{\text{gmol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \cdot 1}{\frac{\text{gmol}}{\text{s} \cdot \text{cm}^3} \cdot \text{atm}} = a \text{ dimensional}$$

$$m_i = 0.19 - \frac{4.9487 \times 10^{-7} \cdot 1.45}{1.3005 \times 10^{-5} \cdot 0.7631} = 0.117696$$

Este proceso se repite hasta que la constante de velocidad de reacción sea muy similar en este punto entonces:

$$C^* = 2.5 \times 10^{-5} \cdot 0.7631 \cdot 0.117696 = 2.2453 \times 10^{-6}$$

$$N_H = \frac{\frac{1.3716}{1000}}{2 \cdot 2.2453 \times 10^{-6}} \cdot \sqrt{\frac{5.25 \times 10^{-6}}{9.6 \times 10^{-6}}} = 225.87$$

$$\text{eje } x = \frac{\sqrt{9.6 \times 10^{-6} \cdot 5100 \cdot 1.3716}}{0.0058} = 44.68$$

$$\gamma = 42$$

$$R = \frac{42 \cdot 0.0058 \cdot 2.5 \times 10^{-5} \cdot 0.7631 \cdot 0.1176}{1 + \left(\frac{42 \cdot 0.0058 \cdot 1.45 \cdot 2.5 \times 10^{-5}}{1.3005 \times 10^{-5}} \right)} = 3.2577 \times 10^{-7}$$

$$m_i = 0.19 - \frac{3.2577 \times 10^{-7} \cdot 1.45}{1.3005 \times 10^{-5} \cdot 0.7631} = 0.1420$$

Como aun no son similares las dos constantes de velocidad obtenidas hasta el momento las iteraciones siguen como se muestra en la tabla siguiente:



Primera iteración		Segunda iteración		Tercera iteración		Cuarta iteración	
C*	3.6247E-06	C*	2.2453E-06	C*	0.000002716	C*	0.000002223
Y_i	139.91	Y_i	225.8731	Y_i	186.68	Y_i	228.13
NH	44.68	NH	44.68	NH	44.68	NH	44.68
Y	38	Y	42	Y	39	Y	40.3
R	4.9487E-07	R	3.2577E-07	R	5.0286E-07	R	3.2119E-07
m	0.117696	m	0.142	m	0.1165	M	0.143
Quinta iteración		Sexta iteración		Séptima iteración		Octava iteración	
C*	2.7294E-06	C*	2.5709E-06	C*	2.6151E-06	C*	2.6008E-06
Y_i	185.81	Y_i	197.26	Y_i	193.93	Y_i	194.99
NH	44.68	NH	44.68	NH	44.68	NH	44.68
Y	38.9	Y	40	Y	39.8	Y	39.9
R	3.7806E-07	R	3.6222E-07	R	3.6732E-07	R	3.6588E-07
M	0.1347	m	0.137	m	0.1363	m	0.1365

Tabla de resultados 2. Muestra los resultados de las iteraciones del primer punto seleccionado.

El valor de la constante de velocidad de reacción se obtuvo hasta la iteración número 8, el resultado se resalta con color amarillo.

Este proceso se repite para los 7 puntos seleccionados:

Para segundo punto seleccionado 0.16.

$$[Am] = 1.5497 \frac{gmol}{L}$$

Se muestra la tabla de resultados:

Primera iteración		Segunda iteración		Tercera iteración		Cuarta iteración	
C*	0.000003052	C*	1.7552E-06	C*	2.2184E-06	C*	1.6337E-06
Y_i	187.72	Y_i	326.45	Y_i	258.3	Y_i	350.72
NH	47.49	NH	47.49	NH	47.49	NH	47.49
Y	40	Y	49	Y	47	Y	50
R	4.0722E-07	R	2.6183E-07	R	4.4537E-07	R	2.5256E-07
m	0.092	m	0.1162	m	0.0856	M	0.1178
Quinta iteración		Sexta iteración		Séptima iteración		Octava iteración	
C*	2.2479E-06	C*	2.0136E-06	C*	2.1006E-06	C*	0.000002084
Y_i	254.91	Y_i	284.56	Y_i	272.08	Y_i	274.86
NH	47.49	NH	47.49	eje x	47.49	NH	47.49
Y	46.5	Y	48	Y	47.5	Y	47.55
R	3.2611E-07	R	2.9712E-07	R	3.0905E-07	R	3.0607E-07
M	0.1035	m	0.1103	m	0.1084	m	0.1088

Tabla de resultados 2. Muestra los resultados de las iteraciones del segundo punto seleccionado.



Para tercer punto seleccionado 0.13.

$$[Am] = 1.6240 \frac{gmol}{L}$$

Se muestra la tabla de resultado:

Primera iteración		Segunda iteración		Tercera iteración		Cuarta iteración	
C*	2.48008E-06	C*	1.3012E-06	C*	1.8344E-06	C*	1.2621E-06
Y_i	242.12	Y_i	461.77	Y_i	327.33	Y_i	475.77
NH	48.61	NH	48.61	NH	48.61	NH	48.61
Y	46	Y	50	Y	49	Y	50.5
R	3.4717E-07	R	1.9014E-07	R	3.5869E-07	R	1.9025E-07
m	0.0682	m	0.09615	m	0.06618	M	0.0963
Quinta iteración		Sexta iteración		Séptima iteración		Octava iteración	
C*	0.000001834	C*	1.5784E-06	C*	1.7009E-06	C*	1.6421E-06
Y_i	327.4	Y_i	380.43	Y_i	353.04	Y_i	365.66
NH	48.61	NH	48.61	NH	48.61	NH	48.61
Y	49.1	Y	49.5	Y	49.3	Y	49.4
R	2.6554E-07	R	2.2947E-07	R	2.4677E-07	R	2.3849E-07
M	0.0827	m	0.08915	m	0.08607	m	0.08735

Tabla de resultados 3. Muestra los resultados de las iteraciones del tercer punto seleccionado.

Para cuarto punto seleccionado 0.1.

$$[Am] = 1.6983 \frac{gmol}{L}$$

Se muestra la tabla de resultado:

Primera iteración		Segunda iteración		Tercera iteración		Cuarta iteración	
C*	1.9077E-06	C*	9.4725E-07	C*	1.4164E-06	C*	9.4035E-07
Y_i	329.16	Y_i	662.92	Y_i	443.52	Y_i	667.79
NH	49.71	NH	49.71	NH	49.71	NH	49.71
Y	48	Y	51	Y	48.7	Y	51.3
R	2.6371E-07	R	1.35E-07	R	2.6561E-07	R	1.3798E-07
m	0.04965	m	0.0742	m	0.04929	M	0.07365
Quinta iteración		Sexta iteración		Séptima iteración		Octava iteración	
C*	1.40517E-06	C*	1.1944E-06	C*	1.2989E-06	C*	1.2473E-06
Y_i	446.89	Y_i	525.71	Y_i	483.42	Y_i	503.92
NH	49.71	NH	49.71	NH	49.71	NH	49.71
Y	48.8	Y	49.2	Y	48.95	Y	49
R	1.9583E-07	R	1.6714E-07	R	1.8131E-07	R	1.7419E-07
M	0.06261	m	0.06809	m	0.06538	m	0.06674

Tabla de resultados 4. Muestra los resultados de las iteraciones del cuarto punto seleccionado.



Para quinto punto seleccionado 0.07.

$$[Am] = 1.7726 \frac{gmol}{L}$$

Se muestra la tabla de resultado:

Primera iteración		Segunda iteración		Tercera iteración		Cuarta iteración	
C*	1.3354E-06	C*	6.2026E-07	C*	1.0017E-06	C*	6.1849E-07
Y _i	490.8	Y _i	1056.7	Y _i	654.2981	Y _i	1058.94
NH	50.79	NH	50.79	NH	50.79	NH	50.79
Y	50.5	Y	51	Y	50.7	Y	51
R	1.8167E-07	R	8.48E-08	R	0.000000182	R	8.7009E-08
m	0.03251	m	0.0525	m	0.03244	M	0.05204
Quinta iteración		Sexta iteración		Séptima iteración		Octava iteración	
C*	9.9291E-07	C*	8.0266E-07	C*	9.04193E-07	C*	8.4973E-07
Y _i	660.11	Y _i	816.57	Y _i	724.88	Y _i	771.33
NH	50.79	NH	50.79	NH	50.79	NH	50.79
Y	50.71	Y	50.85	Y	50.83	Y	50.84
R	1.3533E-07	R	1.09554E-07	R	1.2338E-07	R	1.1596E-07
m	0.04207	m	0.04733	m	0.04454	M	0.04607

Tabla de resultados 5. Muestra los resultados de las iteraciones del quinto punto seleccionado.

Para sexto punto seleccionado 0.04.

$$[Am] = 1.8469 \frac{gmol}{L}$$

Se muestra la tabla de resultado:

Primera iteración		Segunda iteración		Tercera iteración		Cuarta iteración	
C*	7.631E-07	C*	3.37956E-07	C*	5.73994E-07	C*	3.361E-07
Y _i	894.9	Y _i	2020.69	Y _i	1189.74	Y _i	2031.83
NH	51.84	NH	51.84	NH	51.84	NH	51.84
Y	50.5	Y	51	Y	51	Y	51
R	9.8987E-08	R	4.40E-08	R	9.9418E-08	R	4.5093E-08
m	0.01771	m	0.03008	m	0.01761	m	0.02984
Quinta iteración		Sexta iteración		Séptima iteración		Octava iteración	
C*	5.6942E-07	C*	4.4447E-07	C*	5.14E-07	C*	4.7526E-07
Y _i	1199.2859	Y _i	1536.43	Y _i	1327.59	Y _i	1436.88
NH	51.84	NH	51.84	NH	51.84	NH	51.84
Y	51	Y	51	Y	51	Y	51
R	7.4186E-08	R	5.79E-08	R	6.70E-08	R	6.1919E-08
m	0.02329	m	0.02696	m	0.02491	m	0.02606

Tabla de resultados 6. Muestra los resultados de las iteraciones del sexto punto seleccionado.



Para séptimo punto seleccionado 0.01.

$$[Am] = 1.9212 \frac{gmol}{L}$$

Se muestra la tabla de resultado:

	Primera iteración	Segunda iteración	Tercera iteración
C*	1.9077E-07	C* 7.94E-08	C* 1.44E-07
Y_i	3723.63	Y _i 8947.41	Y _i 4918.75
NH	52.87	NH 52.82	NH 52.87
Y	51	Y 51	Y 51
R	2.35E-08	R 9.77E-04	R 2.3484E-08
m	0.004161	m 0.00757	m 0.004161

Tabla de resultados 7. Muestra los resultados de las iteraciones del séptimo punto seleccionado.

Cuando se han hecho todas las iteraciones en todos los puntos seleccionados y se tienen todas las constantes de velocidad de reacción en cada uno de ellos, se hace un resumen de resultados:

Am	1.3716	1.5497	1.624	1.6983	1.7726	1.8469	1.9212
R	3.6588E-07	3.0601E-07	2.3849E-07	1.7419E-07	1.1596E-07	6.1919E-08	2.3484E-08
m	0.19	0.16	0.13	0.1	0.07	0.04	0.01

Tabla de Resumen de resultados.

Calculo de la altura de la torre.

Para determinar la altura de la torre debemos conocer los diferentes parámetros de la ecuación de la altura de la torre del capítulo 4, la cual dice:

$$h = \frac{L_s \cdot \int_{[Am]_{fondo}}^{[Am]_{domo}} \frac{d[Am]}{R}}{2 \cdot a}$$

Donde, **L_s** y **a** ya se conocen de pasos anteriores solamente falta evaluar la integral.

Para conocer el área bajo la curva de la integral mencionada, se tabulan los diversos valores de R, concentraciones de amina [Am] y fracciones molares de CO₂ en el gas, tal y como se hizo al finalizar las iteraciones de la constante de velocidad de reacción.

Con la tabla de resumen de resultados se genera una gráfica del inverso de R (eje Y) contra [Am]*10⁻³ y se estima el área bajo la curva.

La grafica generada para este problema queda:

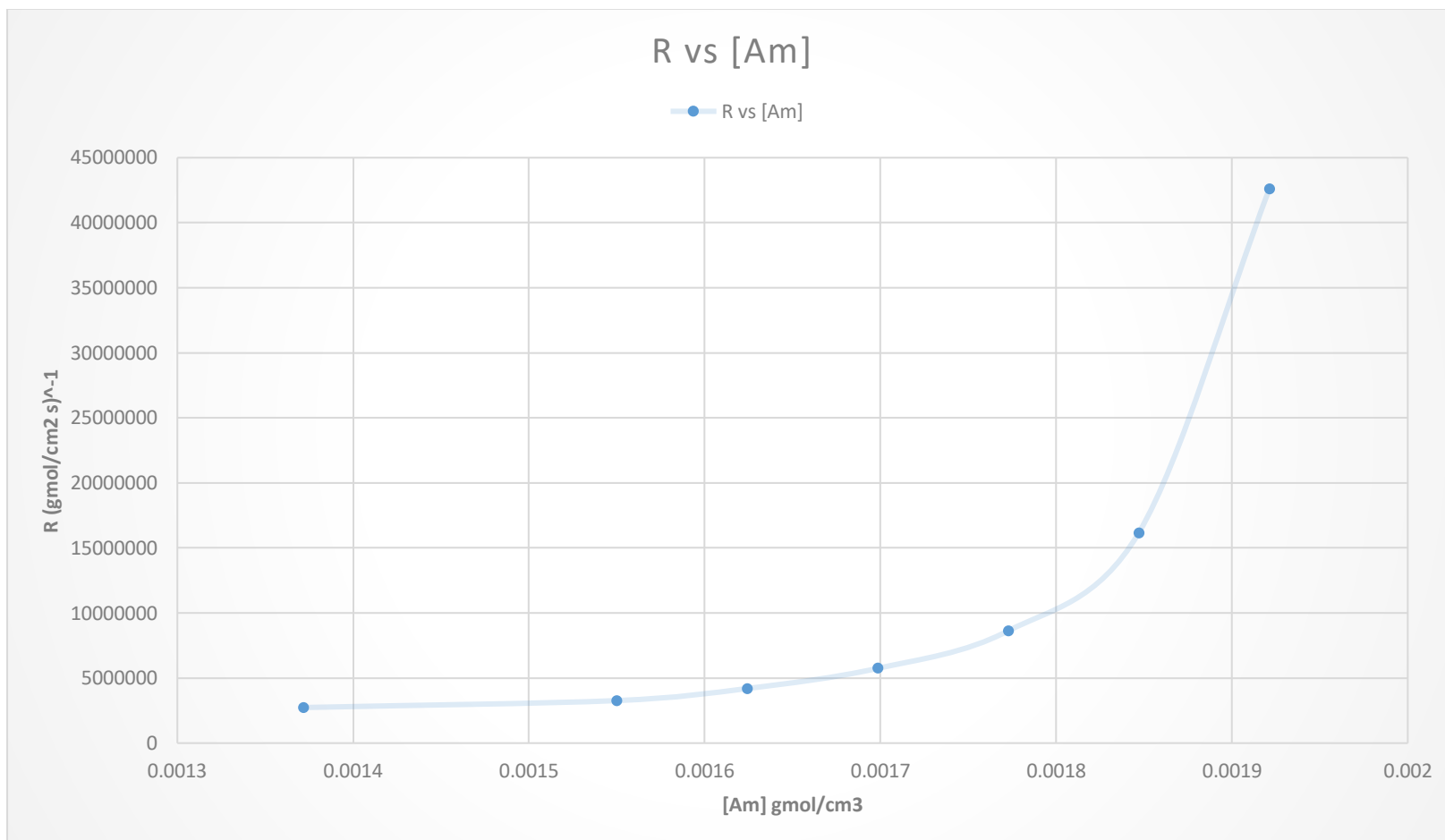


Imagen 5.4.1. Grafica de resultados para determinar el área bajo la curva, para el cálculo de la altura de la torre.

ÁREA BAJO LA CURVA OBTENIDA: 554.815 s/cm



Con todos los parámetros para calcular la altura de la torre se obtiene:

$$h = \frac{\frac{cm}{s} \cdot \frac{s}{cm}}{\frac{1}{cm}} = cm$$

$$h = \frac{554.815 \cdot 0.57}{2 \cdot 1.45} = 109.0498$$

La altura de la torre obtenida son 109.0498 cm.

5.5. Interpretación de resultados.

La altura de la torre que se ha obtenido en este capítulo en base a datos experimentales y siguiendo la metodología propuesta por Danckwerts es de 109.0498 cm se compara con la altura real de la columna que es de 106 cm.

Como se puede ver la metodología de Danckwerts propuesta para estimar alturas de torres de absorción es muy buena, en este caso se obtuvo un porcentaje de error del 2.87 %. Considerando las suposiciones que se hicieron en la metodología y basándose en datos experimentales este porcentaje de error es bastante aceptable.

Sin embargo se incluyen en la siguiente lista los parámetros que pudieron llevar al sistema experimental a diferir con el sistema teórico que se tenía:

1. Viscosidad de la mezcla gaseosa.

Al calcular la viscosidad mediante la ecuación de Sutherland, esta aproximación puede causar cierto error porque la viscosidad de la mezcla gaseosa no es directamente proporcional a la fracción molar de sus componentes. Si la viscosidad de la mezcla de gas calculada es mayor que la viscosidad real de dicha mezcla, $k_G a$ será menor, a un $k_G a$ menor, menor será la velocidad de reacción del CO_2 con la amina, afectando el valor final de la altura de la torre.

2. Valores de k_L y a para la solución de la MEA.

Estos valores fueron calculados mediante graficas elaboradas para el sistema CO_2 en agua. La consideración que se hizo fue asumir que nuestro sistema CO_2 -MEA, tiene propiedades similares a las del agua generando aquí un error.

3. Solubilidad del CO_2 en la solución de MEA.

Para calcular la solubilidad del CO_2 en MEA se hizo la suposición que el CO_2 se absorbe en una solución de MEA en la misma proporción que una solución de



bicarbonato de amonio (NH_4HCO_3). Esto surge por la falta de datos empíricos, y aunque es una buena aproximación no está exenta del error, debido a las diferencias entre las características de absorción que presenta la MEA y el bicarbonato de amonio. Este error es desconocido y se le adiciona otro error el efecto de la temperatura en la solubilidad de CO_2 en la amina.

4. Difusividad del CO_2 y MEA en la solución.

Al aproximarse las difusividades de CO_2 y de MEA con mediciones teóricas a 25 °C. Dado que las condiciones de la columna son a mayor temperatura y que la difusividad incrementa con la temperatura, existe aquí otro posible error adicional.

5. Errores humanos en la experimentación.

Aunque la experimentación se realizó de manera muy preventiva y tratando de evitar la mayor parte de los errores humanos, es imposible decir que no ocurrió ningún error humano en la experimentación, por ejemplo en la titulación de la MEA que sale de la torre (para conocer la concentración de CO_2 a la salida de la torre y con esto poder estimar el CO_2 absorbido) implica un posible error de la lectura y la sensibilidad del operador del equipo. Se espera que el error haya sido mínimo, sin embargo no se puede obviar.



CAPITULO 6. Conclusiones.

Considerando que en el desarrollo experimental existen diversos parámetros que se aproximan mediante correlaciones empíricas conocidas o fórmulas de compuestos similares, es de esperarse que en los resultados sean diferentes con los teóricos, en este caso con el de la altura de la torre conocida. Sin embargo cabe resaltar que aún con todos estos parámetros calculados mediante aproximaciones, de compuestos similares haber obtenido un porcentaje de error del 2.87% es un porcentaje bastante aceptable muy cercano al valor que se tiene en la literatura.

Cabe resaltar que el modelo de Danckwerts utilizado para estimar alturas de empaque de torres de absorción es la única metodología que ha salido al público en general, y es un modelo del cual se ha estudiado muy poco, pese a todo esto gracias a los estudios obtenidos por Danckwerts hoy en día se puede obtener la altura y diámetro de una columna de absorción bajo cálculos muy precisos cuando existe el parámetro de la reacción química.

En conclusión la metodología propuesta por Danckwerts puede ser utilizada en otros sistemas con una aproximación bastante aceptable siguiendo las siguientes recomendaciones:

- Determinar la viscosidad de la mezcla gaseosa con un modelo más exacto y no mediante una correlación aproximada.
- Usar un modelo de solubilidad de CO₂ específico para la mezcla de solución de MEA en agua.
- Introducir el uso de una ecuación de estado para las difusividades del CO₂ y MEA a diferentes temperaturas.
- Obtener las propiedades físicas de los empaques a utilizar de una manera más precisa.
- La metodología funciona de mejor manera cuando se trabaja con presiones superiores a las 10 atm.



APENDICE A. Formas alternas de expresar la ecuación de diseño de una torre de absorción.

NUMERO DE UNIDADES DE TRANSFERENCIA	ALTURA DE UNIDADES DE TRANSFERENCIA	MEDIA LOG DE LA CONCENTRACION	POTENCIAL
$NG = \int_{y_3}^{y_1} \frac{(1-y)_{log}}{(1-y)(y-y_i)} dy$	$H_G = \frac{G}{k_y a (1-y)_{logi}}$	$(1-y)_{logi} = \frac{(1-y_i) - (1-y)}{\ln \frac{1-y_i}{1-y}}$	$y - y_i$
$NL = \int_{x_3}^{x_1} \frac{(1-x)_{log}}{(1-x)(x_i-x)} dx$	$H_L = \frac{L}{k_x a (1-x)_{logi}}$	$(1-x)_{logi} = \frac{(1-x_i) - (1-x)}{\ln \frac{1-x_i}{1-x}}$	$x_i - x$
$NOG = \int_{y_3}^{y_1} \frac{(1-y)_{log}}{(1-y)(y-y^*)} dy$	$H_{OG} = \frac{G}{k_y a (1-y)_{log}}$ $= \frac{G}{K_G a P (1-y)_{log}}$	$(1-y)_{log} = \frac{(1-y^*) - (1-y)}{\ln \frac{1-y^*}{1-y}}$	$y - y^*$
$NOL = \int_{x_3}^{x_1} \frac{(1-x)_{log}}{(1-x)(x^*-x)} dx$	$H_{OG} = \frac{L}{k_x a (1-x)_{log}}$ $= \frac{L}{K_L a C (1-x)_{log}}$	$(1-x)_{log} = \frac{(1-x) - (1-x^*)}{\ln \frac{1-x^*}{1-x}}$	$x^* - x$

Apéndice A. Correlaciones para estimar la altura de unidades de transferencia de una torre de absorción sin reacción química.

Existe una variedad de ecuaciones equivalentes a la ecuación de diseño de una torre de absorción, en este apéndice se muestran diferentes ecuaciones de diseño que son responsabilidad del ingeniero saberla elegir, existen ecuaciones de diseño del lado de la fase gas como de la fase líquida (la deducida en el capítulo 2, la ecuación 2.3.21 es del lado de la fase gas). Y hay tantas ecuaciones cómo maneras de expresar la concentración.



Apéndice B. Resolución en detalle del flux de transferencia de masa del componente A con y sin reacción química bajo condiciones de frontera específicas:

$$z=0 \quad C_A=C_{A0}$$

$$z=\delta \quad C_A=0$$

a) Flux de componente A cuando no existe reacción química:

Ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + v_y \frac{\partial C_A}{\partial y} + = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) + R_A \quad (1-a)$$

Eliminando términos queda:

$$D_{AB} \cdot \frac{d^2 C_A}{dz^2} = 0 \quad (2-a)$$

Denotado de otra manera tenemos:

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{dC_A}{dz} \right) = 0 \quad (3-a)$$

$$\frac{dC_A}{dz} = c_1 \quad (4-a)$$

$$dC_A = c_1 dz \quad (5-a)$$

$$\int dC_A = \int c_1 dz \quad (6-a)$$

$$C_A = c_1 z + c_2 \text{ Solución general} \quad (7-a)$$

Para conocer las constantes de integración c_1 y c_2 se proponen las condiciones a la frontera establecidas al inicio:



$$z = 0 \quad C_A = C_{A0}$$

$$z = \delta \quad C_A = 0$$

$$C_{A0} = c_1(0) + c_2 \quad (7-a)$$

$$c_2 = C_{A0} \quad (8-a)$$

$$0 = c_1\delta + C_{A0} \quad (9-a)$$

$$-C_{A0} = c_1\delta \quad (10-a)$$

$$c_1 = \frac{-C_{A0}}{\delta} \quad (11-a)$$

Sustituyendo las constantes C_1 y C_2 en solución general:

$$C_A = \left(\frac{-C_{A0}}{\delta} \right) z + C_{A0} \quad (12-a)$$

Derivando la ecuación (12-a) con respecto a z se tiene:

$$\frac{dC_A}{dz} = -\frac{C_{A0}}{\delta} \quad (13-a)$$

Sustituyendo la ecuación (13-a) en la ecuación de Fick podemos obtener el flux de transferencia de masa del componente A cuando no existe reacción química.

$$N_{Az} = -D_{AB} \frac{-C_{A0}}{\delta} \quad (14-a)$$

Reordenando la ecuación 14-a obtenemos el flux de transferencia de masa del componente A cuando no existe reacción química.

$$N_{Az} = \frac{D_{AB}C_{A0}}{\delta} \quad (15-a)$$



b) Flux de transferencia de masa del componente A en presencia de reacción química:

Ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + v_y \frac{\partial C_A}{\partial y} = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) + R_A \quad (1-b)$$

$$D_{AB} \cdot \frac{d^2 C_A}{dz^2} + R_A = 0 \quad (2-b)$$

$$R_A = -kC_A^n \quad (3-b)$$

Donde n es el orden de la reacción n=1 entonces:

$$R_A = -kC_A \quad (4-b)$$

Sustituyendo en (2-b)

$$D_{AB} \cdot \frac{d^2 C_A}{dz^2} - kC_A = 0 \quad (5-b)$$

Resolviendo la ecuación (5-b) diferencial de segundo orden por el principio de superposición:

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} = \frac{k_1}{D_{AB}} C_A \quad (6-b)$$

Definiendo como $b = k_1/D_{AB}$

$$b = \frac{k_1}{D_{AB}} \quad (7-b)$$

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} = b^2 C_A \quad (8-b)$$

$$C_A = e^{mz} \quad (9-b)$$

Aplicando la primera derivada a C_A

$$C_A' = me^{mz} \quad (10-b)$$



Segunda derivada de C_A nos queda:

$$C_A'' = m^2 e^{mz} \quad (11-b)$$

$$m^2 - b^2 = 0 \quad (12-b)$$

Despejando el valor de m obtenemos:

$$m^2 = b^2 \quad (13-b)$$

$$m = \pm \sqrt{b} \quad (14-b)$$

Existen 2 soluciones para esta ecuación diferencial:

$$C_A = C_1' e^{bz} \quad (15-b)$$

Y

$$C_A = C_2' e^{-bz} \quad (16-b)$$

Aplicando el principio de superposición tenemos:

$$C_A = C_1' e^{bz} + C_2' e^{-bz} \quad (17-b)$$

Para poder resolver las constantes C_1' y C_2' debemos hacer uso de identidades de senos y cosenos hiperbólicos, las identidades que se utilizan son las siguientes:

Identidades.

$$\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \quad \cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$$

$$\sinh(-x) = -\sinh x \quad \cosh(-x) = \cosh x$$

Conociendo las identidades que podemos ocupar la ecuación (17-b) será sustituida por las identidades, se tiene:

$$\sinh x + \cosh x = \frac{e^x}{2} - \cancel{\frac{e^{-x}}{2}} + \frac{e^x}{2} + \cancel{\frac{e^{-x}}{2}} \quad (18-b)$$



Se suman ambos términos y queda:

$$\sinh x + \cosh x = e^x \quad (19-b)$$

Sumando los senos y cosenos hiperbólicos negativos tenemos:

$$\sinh(-x) + \cosh(-x) = -\sinh x + \cosh x \quad (20-b)$$

Sustituyendo las identidades de senos y cosenos hiperbólicos se tiene:

$$\sinh(-x) + \cosh(-x) = -\frac{e^x}{2} + \frac{e^{-x}}{2} + \frac{e^x}{2} + \frac{e^{-x}}{2} \quad (21-b)$$

Simplificando los términos queda:

$$\sinh(-x) + \cosh(-x) = e^{-x} \quad (22-b)$$

Sustituyendo (19-b) y (22-b) en (17-b) se tiene:

$$C_A = C_1' [\sinh(bz) + \cosh(bz)] + C_2' [-\sinh(bz) + \cosh(bz)] \quad (23-b)$$

Arreglando la ecuación (23-b) se obtiene:

$$C_A = C_1' \cdot \sinh(bz) + C_1' \cdot \cosh(bz) - C_2' \cdot \sinh(bz) + C_2' \cdot \cosh(bz) \quad (24-b)$$

Sacando factor común en la ecuación (24-b):

$$C_A = (C_1' - C_2') \sinh(bz) + (C_1' + C_2') \cosh(bz) \quad (25-b)$$

Por último el término $(C_1' - C_2')$ se denomina la constante de integración C_1 y el término $(C_1' + C_2')$ es la constante C_2 .

Finalmente la ecuación (25-b) puede reescribirse de la siguiente forma:

$$C_A = c_1 \sinh(bz) + c_2 \cosh(bz) \quad (26-b)$$

La ecuación (26-b) es la solución general para la ecuación diferencial de segundo orden es como sigue:

Para este caso en específico ponemos las mismas condiciones a la frontera que en el caso cuando no hay reacción química:



$$z = 0 \quad C_A = C_{A0}$$

$$z = \delta \quad C_A = 0$$

$$C_{A0} = c_1 \sinh(b \cdot 0) + c_2 \cosh(b \cdot 0) \quad (27-b)$$

$$C_{A0} = c_2 \quad (28-b)$$

$$0 = c_1 \sinh(b \cdot \delta) + C_{A0} \cosh(b \cdot \delta) \quad (29-b)$$

$$-C_{A0} \cosh(b \cdot \delta) = c_1 \sinh(b \cdot \delta) \quad (30-b)$$

$$c_1 = \frac{-C_{A0} \cosh(b \cdot \delta)}{\sinh(b \cdot \delta)} \quad (31-b)$$

Sustituyendo los valores de las constantes c_1 y c_2 en la solución general:

$$C_A = \frac{-C_{A0} \cdot \sinh(bz)}{\tanh(b \cdot \delta)} + C_{A0} \cosh(bz) \quad (32-b)$$

Reordenando los términos se tiene:

$$C_A = C_{A0} \cosh(bz) - \frac{C_{A0} \cdot \sinh(bz)}{\tanh(b \cdot \delta)} \quad (33-b)$$

Derivando la ecuación (33-b) con respecto a z y evaluando la derivada en $z=0$:

$$\frac{dC_A}{dz} \Big|_{z=0} = 0 - \frac{C_{A0} \sqrt{k_1/D_{AB}}}{\tanh \sqrt{k_1/D_{AB}} \delta} = - \frac{C_{A0} \sqrt{k_1/D_{AB}}}{\tanh \sqrt{k_1/D_{AB}} \delta} \quad (34-b)$$

Recordando el flux del componente A según la ley de Fick es:

$$N_{A,z} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad (35-b)$$

Cuando se sustituye la ecuación (34-b) en (35-b) y se multiplica $\frac{\delta}{\delta}$ se tiene:

$$N_A \Big|_{z=0} = \frac{D_{AB} C_{A0}}{\delta} \left[\frac{\sqrt{k_1/D_{AB}} \delta}{\tanh \sqrt{k_1/D_{AB}} \delta} \right] \quad (36-b)$$



Apéndice C. Resolución en detalle del flux de transferencia de masa del componente A con y sin reacción química bajo condiciones de frontera específicas:

$$z=0 \quad C_A=C_{A0}$$

$$z=\delta \quad C_A=C_{A\delta}$$

a) Flux de componente A cuando no existe reacción química:

Ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + v_y \frac{\partial C_A}{\partial y} + = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) + R_A \quad (1-a)$$

Eliminando términos queda:

$$D_{AB} \cdot \frac{d^2 C_A}{dz^2} = 0 \quad (2-a)$$

Denotado de otra manera tenemos:

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{dC_A}{dz} \right) = 0 \quad (3-a)$$

$$\frac{dC_A}{dz} = c_1 \quad (4-a)$$

$$dC_A = c_1 dz \quad (5-a)$$

$$\int dC_A = \int c_1 dz \quad (6-a)$$

$$C_A = c_1 z + c_2 \text{ Solución general} \quad (7-a)$$

Para conocer las constantes de integración c_1 y c_2 se proponen las condiciones a la frontera establecidas al inicio:

$$C_{A0} = c_1(0) + c_2 \quad (8-a)$$



$$c_2 = C_{A0} \quad (9-a)$$

$$C_{A\delta} = c_1\delta + C_{A0} \quad (10-a)$$

$$C_{A\delta} - C_{A0} = c_1\delta \quad (11-a)$$

$$c_1 = \frac{C_{A\delta} - C_{A0}}{\delta} \quad (12-a)$$

Sustituyendo en solución general:

$$C_A = \left(\frac{C_{A\delta} - C_{A0}}{\delta} \right) z + C_{A0} \quad (13-a)$$

Arreglando obtenemos:

$$C_A = C_{A\delta} \left(\frac{z}{\delta} \right) - C_{A0} \left(\frac{z}{\delta} \right) + C_{A0} \quad (14-a)$$

Finalmente se obtiene:

$$C_A = C_{A\delta} \left(\frac{z}{\delta} \right) + C_{A0} \left(1 - \frac{z}{\delta} \right) \quad (15-a)$$

Derivando (15-a) con respecto a z se tiene:

$$\frac{dC_A}{dz} = \frac{C_{A\delta}}{\delta} - \frac{C_{A0}}{\delta} = \frac{1}{\delta} (C_{A\delta} - C_{A0}) = \frac{1}{\delta} (C_{A0} - C_{A\delta}) \quad (16-a)$$

$$\frac{dC_A}{dz} = -\frac{1}{\delta} C_{A0} \left(1 - \frac{C_{A\delta}}{C_{A0}} \right) \quad (17-a)$$

Sustituyendo la ecuación (17-a) en la ecuación de la ley de Fick podemos obtener el flux de transferencia de masa del componente A cuando no existe reacción química.

El flux de transferencia de masa de A sin reacción queda:



$$N_{A_{z=0}} = \frac{D_{AB} C_{A0}}{\delta} \left(1 - \frac{C_{A\delta}}{C_{A0}} \right) \quad (18-a)$$

b) Flux de transferencia de masa del componente A en presencia de reacción química:

Ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + v_y \frac{\partial C_A}{\partial y} + = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) + R_A \quad (1-b)$$

$$D_{AB} \cdot \frac{d^2 C_A}{dz^2} + R_A = 0 \quad (2-$$

b)

$$R_A = -k C_A^n \quad (3-b)$$

Donde n es el orden de la reacción n=1 entonces:

$$R_A = -k C_A \quad (4-b)$$

Sustituyendo en (2-b)

$$D_{AB} \cdot \frac{d^2 C_A}{dz^2} - k C_A = 0 \quad (5-b)$$

La solución general para esta ecuación diferencial de segundo orden se ha resuelto en detalle en el apéndice B, por lo que su solución es:

$$C_A = c_1 \sinh(bz) + c_2 \cosh(bz) \quad (6-b)$$

Para este caso específico ponemos condiciones a la frontera establecidas al inicio:

$$\begin{aligned} z = 0 & & C_A &= C_{A0} \\ z = \delta & & C_A &= C_{A\delta} \end{aligned}$$

$$C_{A0} = c_1 \sinh(b \cdot 0) + c_2 \cosh(b \cdot 0) \quad (7-b)$$



$$C_{A0} = c_2 \quad (8-b)$$

$$C_{A\delta} = c_1 \sinh(b \cdot \delta) + C_{A0} \cosh(b \cdot \delta) \quad (9-b)$$

$$C_{A\delta} - C_{A0} \cosh(b \cdot \delta) = c_1 \sinh(b \cdot \delta) \quad (10-b)$$

$$c_1 = \frac{C_{A\delta} - C_{A0} \cosh(b \cdot \delta)}{\sinh(b \cdot \delta)} \quad (11-b)$$

Sustituyendo los valores de las constantes c_1 y c_2 en la solución general:

$$C_A = \frac{C_{A\delta} - C_{A0} \cosh(b \cdot \delta)}{\sinh(b \cdot \delta)} \sinh(bz) + C_{A0} \cosh(bz) \quad (12-b)$$

$$C_A = \frac{C_{A\delta} \cdot \sinh(bz) - C_{A0} \cdot \cosh(b \cdot \delta) \cdot \sinh(bz)}{\sinh(b \cdot \delta)} + C_{A0} \cosh(bz) \quad (13-b)$$

$$C_A = \frac{C_{A\delta} \cdot \sinh(bz) - C_{A0} \cdot \cosh(b \cdot \delta) \cdot \sinh(bz) + \sinh(b \cdot \delta) \cdot C_{A0} \cosh(bz)}{\sinh(b \cdot \delta)} \quad (14-b)$$

Identidad:

$$\sinh x \cdot \cosh y = \frac{1}{2} \sinh(x + y) + \frac{1}{2} \sinh(x - y)$$

$$C_A = \frac{C_{A\delta} \cdot \sinh(bz) - C_{A0} \left[\frac{1}{2} \sinh(bz + b\delta) + \frac{1}{2} \sinh(bz - b\delta) \right] + C_{A0} \left[\frac{1}{2} \sinh(b\delta + bz) + \frac{1}{2} \sinh(b\delta - bz) \right]}{\sinh(b \cdot \delta)}$$

$$C_A = \frac{C_{A\delta} \cdot \sinh(bz) + C_{A0} \sinh b(\delta - z)}{\sinh(b \cdot \delta)} \quad (16-b)$$

Recordando que:

$$b = \sqrt{\frac{k}{D_{AB}}}$$



$$C_A = \frac{C_{A\delta} \cdot \sinh\left(\sqrt{\frac{k}{D_{AB}}} \cdot z\right) + C_{A0} \sinh\sqrt{\frac{k}{D_{AB}}} \cdot (\delta - z)}{\sinh\left(\sqrt{\frac{k}{D_{AB}}} \cdot \delta\right)} \quad (17-b)$$

Para obtener el Flux de transferencia de masa del componente A con reacción química:

$$N_{AR_{z=0}} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \Big|_{z=0} \quad (18-b)$$

Derivamos la ecuación (17-b) con respecto a z y obtenemos:

$$\frac{dC_A}{dz} = \frac{1}{\sinh(b\delta)} \cdot \frac{d}{dz} \cdot [C_{A\delta} \sinh bz + C_{A0} \sinh b(\delta - z)] \quad (19-b)$$

$$\frac{dC_A}{dz} = \frac{1}{\sinh(b\delta)} \left[\frac{d}{dz} C_{A\delta} \sinh bz + \frac{d}{dz} C_{A0} \sinh b(\delta - z) \right] \quad (20-b)$$

$$\frac{d}{dz} C_{A\delta} \sinh bz = bC_{A\delta} \cosh bz \quad (21-b)$$

$$\frac{d}{dz} [C_{A0} \sinh b(\delta - z)] = C_{A0} \frac{d}{dz} \sinh b(\delta - z) \quad (22-b)$$

$$u = b(\delta - z)$$

$$\frac{du}{dz} = \frac{d}{dz} (b\delta) - \frac{d}{dz} (bz) = -b \quad (23-b)$$

El Flux de A en z=0 está dado por la ecuación 18-b, sustituyendo tenemos:

$$N_{AR_{z=0}} = -\frac{D_{AB}}{\sinh b\delta} [bC_{A\delta} \cosh bz - bC_{A0} \cosh b(\delta - z)] \quad (24-b)$$

$$N_{AR_{z=0}} = -\frac{D_{AB}}{\sinh b\delta} [bC_{A\delta} - bC_{A0} \cosh b\delta] \quad (25-b)$$

Multiplicando por C_{A0}/C_{A0}



$$N_{AR_{z=0}} = -\frac{D_{AB}C_{A0}}{\sinh b\delta} \left[b \frac{C_{A\delta}}{C_{A0}} - b \cosh b\delta \right] \quad (26-b)$$

También:

$$N_{AR_{z=0}} = \frac{D_{AB}C_{A0}}{\sinh b\delta} \left[b \cosh b\delta - b \frac{C_{A\delta}}{C_{A0}} \right] \quad (27-b)$$



Apéndice D. Propiedades Físicas del Líquido.

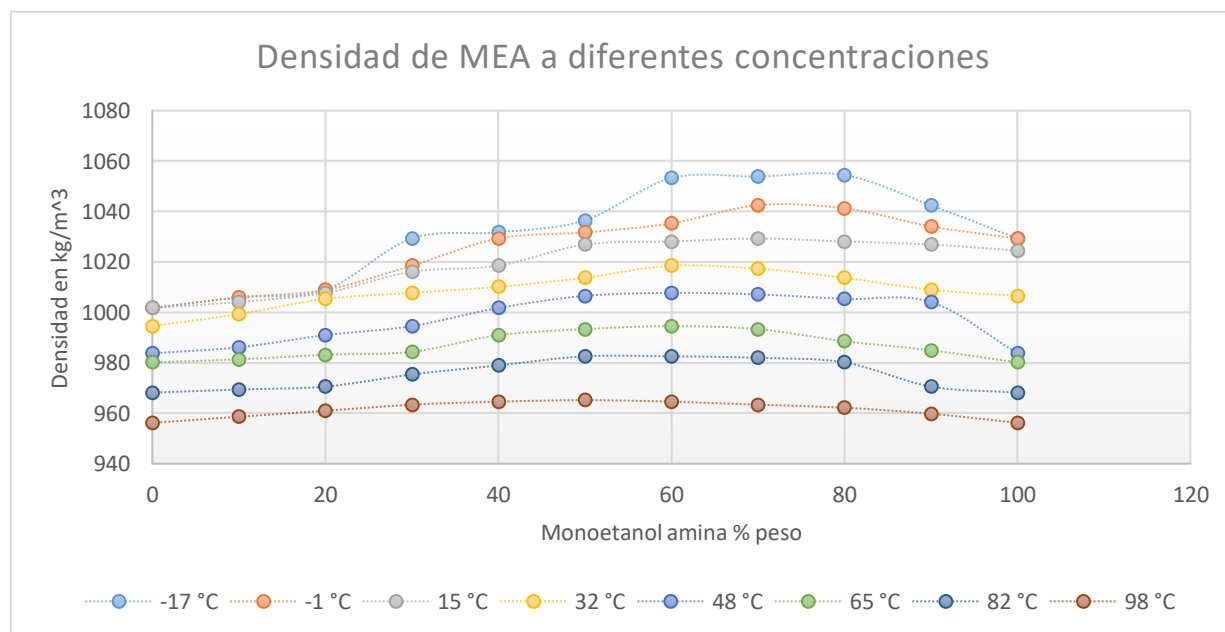
Densidad y Viscosidad de la MEA

La densidad y la viscosidad de la solución se obtiene a través de diversas correlaciones que pueden utilizarse para calcular la densidad y la viscosidad de soluciones de alcoaminas, como la de Hsu y Li en el año de 1997. Sin embargo es más práctica la obtención de las propiedades de la solución siguiendo las siguientes tablas desarrolladas por el autor de esta tesis.

% peso/ Temp	Densidad KG/m ³							
	-17.77 °C	-1.111 °C	15.55 °C	32.22 °C	48.88 °C	65.55 °C	82.22 °C	98.88 °C
0	1001.74895	1001.74895	1001.74895	994.559369	983.77499	980.180197	968.197554	956.214911
10	1005.94288	1005.94288	1004.14548	999.352426	986.171519	981.378462	969.395819	958.61144
20	1008.93854	1008.93854	1007.74028	1005.34375	990.964576	983.175858	970.594083	961.007969
30	1029.30903	1018.52466	1016.12813	1007.74028	994.559369	984.374122	975.38714	963.404497
40	1031.70556	1029.30903	1018.52466	1010.1368	1001.74895	990.964576	978.981933	964.602762
50	1036.49862	1031.70556	1026.91251	1013.7316	1006.54201	993.361105	982.576726	965.201894
60	1053.27432	1035.30036	1028.11077	1018.52466	1007.74028	994.559369	982.576726	964.602762
70	1053.87345	1042.48994	1029.30903	1017.32639	1007.14114	993.361105	981.977594	963.404497
80	1054.47258	1041.29168	1028.11077	1013.7316	1005.34375	988.568048	980.180197	962.206233
90	1042.48994	1034.10209	1026.91251	1008.93854	1004.14548	984.973255	970.594083	959.809704
100	1029.30903	1029.30903	1024.51598	1006.54201	983.77499	980.180197	968.197554	956.214911

Tabla 1 Apéndice D. Densidad de soluciones acuosas de MEA a diferentes temperaturas.

También puede usarse la siguiente gráfica:



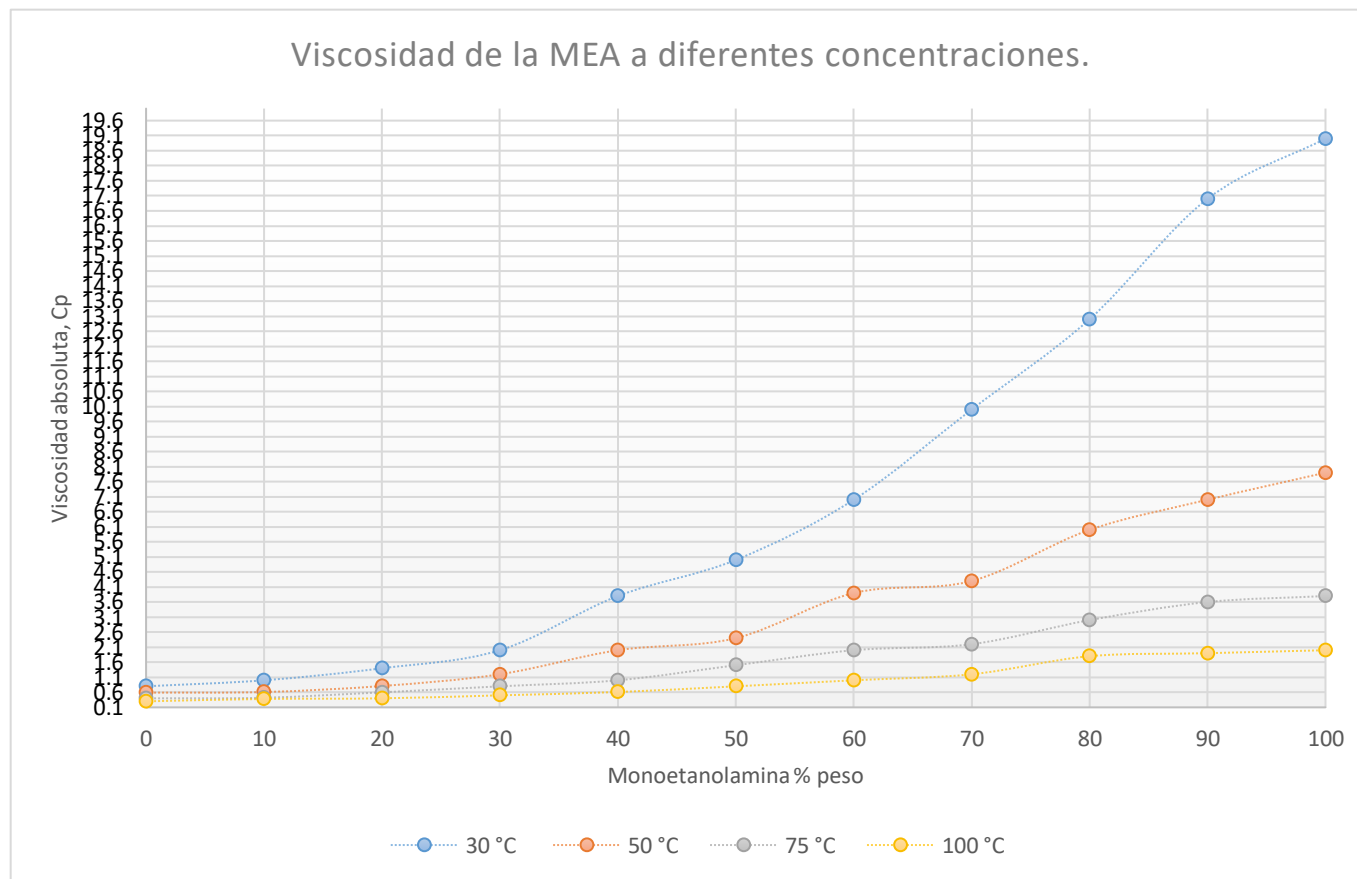
Gráfica 1 Apéndice D. Densidad de soluciones acuosas de MEA a diferentes temperaturas.



Viscosidad de la Mea

Viscosidad % peso/ Temp	Centipoise			
	30	50	75	100
0	0.8	0.59	0.4	0.3
10	1	0.61	0.42	0.38
20	1.4	0.81	0.6	0.4
30	2	1.2	0.8	0.5
40	3.8	2	1	0.61
50	5	2.4	1.5	0.8
60	7	3.9	2	1
70	10	4.3	2.2	1.2
80	13	6	3	1.8
90	17	7	3.6	1.9
100	19	7.9	3.8	2

Tabla 2 Apéndice D. Viscosidad de soluciones acuosas de MEA a diferentes temperaturas.



Gráfica 2 Apéndice D. Viscosidad de soluciones acuosas de MEA a diferentes temperaturas.

Apéndice E. Imágenes de los diferentes tipos de empaques.

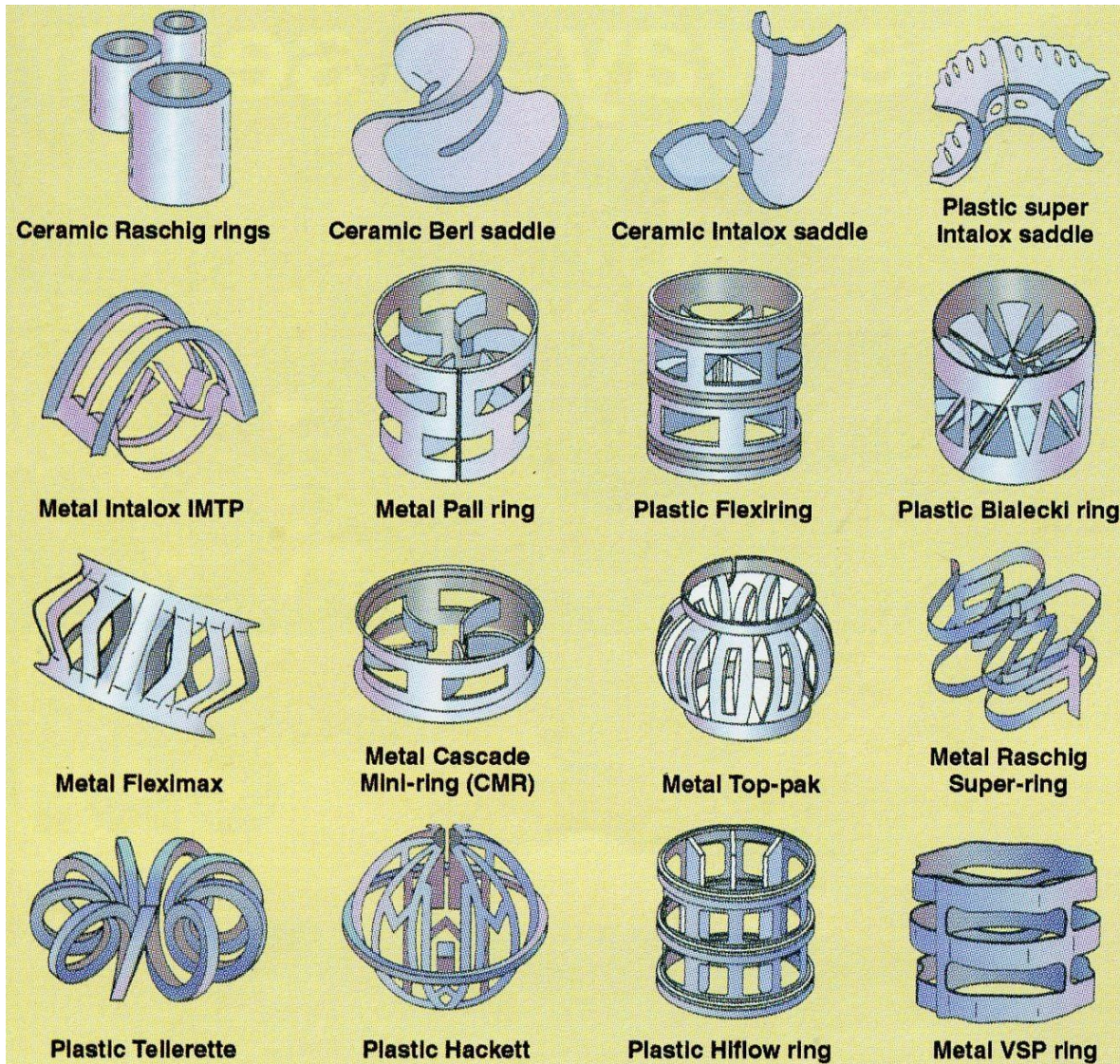


Imagen 1. Apéndice E Principales tipos de empaque para columnas de absorción..



Referencias Bibliográficas.

- [1]. Danckwerts, P. V., Sharma, M. M., THE ABSORPTION OF CARBON DIOXIDE INTO SOLUTIONS OF ALKALIS AND AMINES (WITH SOME NOTES ON HYDROGEN SULPHIDE AND CARBONYL SULPHIDE), *The Chemical Engineer*, October, 1966.
- [2]. Henley, E. J., Seader, J. D., EQUILIBRIUM-STAGE SEPARATION OPERATIONS IN CHEMICAL ENGINEERING, John Wiley and Sons, 1981.
- [3]. Eckert, J. S., SELECTING THE PROPER DISTILLATION COLUMN PACKING. *Chemical Engineering Progress*, 66 (3), 1970.
- [4]. Ricardo Lobo Oehmichen, PRINCIPIOS DE TRANSFERENCIA DE MASA. Universidad Autónoma Metropolitana, 1997.
- [5]. Poling, Bruce E., Prausnitz, John M. O'Connell. John P., THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS, 5ta. edición, McGraw-Hill, 2001.
- [6]. McCabe, Warren L., Smith, Julian C., Harriott, Peter, OPERACIONES UNITARIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA, 7ma. edición, McGraw-Hill, 2007.
- [7]. Sherwood, T. K., Shipley, G. H., Holloway, F. A. I., FLOODING VELOCITIES IN PACKED COLUMNS, *Industrial & Engineering Chemistry*, Vol. 30, Issue 7, July, 1938.
- [8] Norman, W. S., DISTILLATION, ABSORPTION AND COOLING TOWERS, John Wiley and Sons, 1961.
- [9]. Danckwerts, P. V., Kennedy, A. M., Roberts, D., KINETICS OF CO₂ ABSORPTION IN ALKALINE SOLUTIONS - PART II. ABSORPTION IN A PACKED COLUMN AND TESTS OF SURFACE-RENEWAL MODELS, *Chemical Engineering Science*, October, 1966.
- [10]. Van Krevelen, D. W., Hoftyzer, P. J., GRAPHICAL DESIGN OF GAS-LIQUID CONTACTORS, *Chemical Engineering Science*, January, 1953.
- [11]. Brian, P. L., Hurley, J.F., Hasseltine, E. H., PENETRATION THEORY FOR GAS ABSORPTION ACCOMPANIED BY A SECOND ORDER CHEMICAL REACTION, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 1961.
- [12]. Sharma, M. M., KINETICS OF GAS ABSORPTION, Ph.D. Thesis, 1964, University of Cambridge.
- [13]. Thomas, W. J., Adams, M. J., MEASUREMENTS OF DIFFUSION COEFFICIENTS OF CARBON DIOXIDE AND NITROUS OXIDE IN WATER AND AQUEOUS SOLUTIONS OF GLYCEROL, *Transactions of the Faraday Society*, 1965.



- [14]. Thomas, W. J., Furzer, I. A., DIFFUSION MEASUREMENTS IN LIQUIDS BY THE GOUY METHOD, Chemical Engineering Science, 1962.
- [15]. Danckwerts, P. V., Giliham, A. J., THE DESIGN OF GAS ABSORBERS I -METHODS FOR PREDICTING RATES OF ABSORPTION WITH CHEMICAL REACTION IN PACKED COLUMNS AND TESTS WITH 1 % RASCHIG RINGS, Transactions of the Institution of Chemical Engineers, 1966.
- [16]. Jamal, A., ABSORPTION AND DESORPTION OF CO₂ AND CO IN ALKANOLAMINE SYSTEMS, Ph.D. Thesis, 2002, The University of British Columbia Mannford Doble, M., GAS ABSORPTION IN PACKED COLUMNS, Ph.D. Thesis, 1966, University of Cambridge
- [17]. J.R. Welty, FUNDAMENTAL OF MOMENTUM, HEAT AND MASS TRANSFER , 5° Edition, 2000, Oregon state university.
- [18]. Octave Levenspiel, INGENIERÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICA, 3ª ed, México, Limusa Witey, 2004.
- [19]. Withman, W. G, 1923, Chem. Met. Eng., 29, 146.
- [20]. Danckwerts. P. V. "SIGNIFICANCE OF LIQUID-FILM COEFFICIENTS IN GAS ABSORPTION", Ind Eng. Chem, Edn, 1951.
- [21]. Higbie, R., 1935, Trans. AICHE, 31, 365.
- [22]. Prinsent, B. R. W., Pearson, L., and Roughton, F. J. W. "THE KINETICS OF COMBINATION OF CO₂ WITH OH⁻", Trans. Faraday Soc., 1956, 52, 1512.
- [23]. Read, R. C. and Sherwood, T. K. "THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS. THEIR ESTIMATION AND CORRELATION", 1975. New York: McGraw-Hill Book.
- [24].Caplow, M., 1968, KINETICS OF CARBAMATE FORMATION AND BREAKDOWN, J. Am. Chem. Soc., 90, 6795
- [25]. Danckwerts, P.V., 1979, "THE REACTION OF CO₂ WITH ETHANOLAMINES, Chem. Eng. Sci., 34, 443.
- [26]. Donaldson, T.L and Y.N. Nguyen, 1980, "CARBON DIOXIDE REACTION KINETICS AND TRANSPORT IN AQUEOUS AMINE MEMBRANES, Ind. Eng. Chem. Fundam., 19, 260.
- [27]. Blauwhoff, P.M.M., Versteeg, G.F and van Swaaij, W.P.M., 1984, A ESTUDY ON THE REACTION BETWEEN CO₂ AND ALKANOAMINES IN AQUEOUS SOLUTIONS, Chem. Eng. Sci., 39, 207.
- [28]. Nikolai Kolev. "PACKED BED COLUMNS". 1990.