



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TÍTULO DEL TEMA ESCRITO

**MODELACIÓN, SIMULACIÓN Y DISEÑO DE UN
ABSORBEDOR DE CO₂ USANDO AGUA DE MAR**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO



PRESENTA

Jorge Alejandro González Loyola

CD. MX.

AÑO 2016

Ciudad Universitaria, CDMX



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:	DR. FRANCISCO JAVIER GARFIAS VASQUEZ
VOCAL:	DRA. AIDA GUTIERREZ ALEJANDRE
SECRETARIO:	DR. ARMANDO GONZALEZ SANCHEZ
1er. SUPLENTE:	DR. ALBERTO ROSAS ABURTO
2° SUPLENTE:	M.I. CARLOS ALVAREZ MACIEL

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:
INSTITUTO DE INGENIERIA DE LA UNAM**

TUTOR:

DR. ARMANDO GONZALEZ SANCHEZ

SUSTENTANTE:

JORGE ALEJANDRO GONZALEZ LOYOLA

Este trabajo fue realizado en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental que cuenta con la certificación en ISO 9001:2008 otorgada por el Instituto Mexicano de Normalización y Certificación A.C. (IMNC) con registros RSGC 960 de fecha 11 de enero del 2016, vigente al 11 de enero del 2019.

Agradecimientos:

A mis padres por el apoyo que me han brindado.

A mi asesor el Dr. Armando González Sánchez, por compartir su conocimiento teórico y práctico, por su paciencia en cada una de mis dudas, por la dedicación y tiempo invertido en cada etapa de este trabajo.

A mis sinodales: Dr. Francisco Javier Garfias Vásquez, Aida Gutiérrez Alejandre por sus observaciones y comentarios en la revisión del presente trabajo.

Al equipo de colaboración, Mariana, Claudia, Elisa, Víctor, Isaac y Erica por acompañarme en esta etapa de la vida.

Al proyecto (MARINA-207151) apoyado por el Fondo Sectorial de Investigación y Desarrollo en Ciencias Navales y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para realizar mi tesis de Licenciatura.

Lista de acrónimos

Subíndices

SW	Agua de mar
L	Fase líquida
G	Fase gas
CO ₂	Dióxido de carbono
GC	Gases de combustión

Letras

A	Concentración de un componente	mol/L
He	Henry	Adimensional
d_p	Tamaño nominal del empaque	m
a_e	Área efectiva de contacto	m ² /m ³
a_p	Área específica del empaque	m ² /m ³
u	Velocidad del flujo en la columna	m/s
D	Difusión del CO ₂ en la fase	m ² /s
h_L	Líquido retenido	m ³ /m ³
V_G	Volumen del gas en la columna	L gas
V_L	Volumen del líquido en la columna	L líquido
V	Volumen de trabajo	L
Cp	Calor específico	J/kg K
K1	Constante de equilibrio: primera constantes de disociación del ácido carbónico.	
	mol/L	
K2	Constante de equilibrio: segunda constantes de disociación del ácido carbónico	
	mol/L	
KW	Constante de equilibrio del agua.	
	mol ² /L ²	
T	Temperatura	K
kp1	Constante cinética de la reacción hidratación del CO ₂	1/s
kp2	Constante cinética de la reacción hidroxilación del CO ₂	kg/mol s
kp3	Constante cinética de la reacción proteólisis del CO ₂	kg/mol s
kn1	Constante cinética de la reacción hidratación del CO ₂	kg/mol s
kn2	Constante cinética de la reacción hidroxilación del CO ₂	1/s
kn3	Constante cinética de la reacción proteólisis del CO ₂	1/s
Re	Numero adimensional de Reynolds	Adimensional
Fr	Numero adimensional de Froude	Adimensional
We	Numero adimensional de Weber	Adimensional
Sc	Numero adimensional de Schmidt	Adimensional
YCO ₂	Composición del CO ₂ en la fase gas	molCO ₂ /L _{gas}
k	Coefficiente de transferencia de masa individual	m/s

K	Coeficiente de transferencia de masa global	m/s
n	Número de etapas	Adimensional
h_g	Coeficiente global de transferencia de energía	J/s m ² K
S	Salinidad	g Sales/Kg agua
s	Segundo	
A_c	Alcalinidad	M
p_A	Presión Parcial	atm
HC	Hidrocarburos no quemados	
DIC	Carbono inorgánico disuelto	
C.E.	Capacidad de eliminación	kgCO ₂ /m ³ _{emp} .h
<i>Abreviaturas Griegas</i>		
σ_c	Tensión superficial del empaque	N/m
σ_L	Tensión superficial del líquido	N/m
ρ	Densidad	kg/m ³
ε	Volumen disponible por unidad de volumen de empaque	m ³ /m ³
μ	Viscosidad	kg/ms

Resumen

Esta investigación se centra en la construcción de un modelo y simulación de una columna de absorción de CO₂ usando como disolvente agua de mar, comparando con agua pura. También se evalúa el efecto que tiene tanto la salinidad y la alcalinidad del mar sobre el tratamiento post-combustión de las emisiones gaseosas de un motor diésel de una supuesta embarcación. Este proceso de lavado húmedo con agua de mar puede ayudar a mitigar las emisiones gaseosas contaminantes de embarcaciones.

Planteamiento de problema

Evaluación de la capacidad de eliminación de CO₂ desde un gas de combustión, de un proceso de lavado con agua de mar.

Hipótesis

Al considerar la reacción química entre el CO₂ y la alcalinidad del agua de mar, se espera aumentar la velocidad de transferencia de masa del CO₂ y por tanto las capacidades de eliminación de CO₂ desde el gas de combustión. Mediante el control del flujo del agua de lavado, se espera que la acidificación del agua de mar después del tratamiento no sea restrictiva para poder retornarse al mar.

Objetivo generales

Modelar y simular dinámicamente una columna de absorción empleada para la absorción del dióxido de carbono contenido en gases de combustión proveniente de un motor diésel, en el cual se empleará como disolvente agua de mar.

Objetivos particulares

- Definir el sistema de reacciones químicas predominantes para la simulación de un absorbedor de CO₂ usando como disolvente agua de mar.
- Definir el balance de materia de un absorbedor empleando agua de mar, para el CO₂ contenido en gases de combustión de un motor diésel.
- Resolver y simular numéricamente el modelo del absorbedor.
- Caracterizar experimentalmente los gases de combustión de un motor diésel

Justificación

Los buques consumen una gran cantidad de combustibles fósiles y por ende tienen una gran producción de gases de efecto invernadero entre ellos el dióxido de carbono. Este proyecto de tesis se justifica en la contribución al desarrollo de un absorbedor húmedo de dióxido de carbono usando agua de mar, que podría ser instalado en un barco impulsado por un motor diésel. Por tanto se deben cumplir requisitos de poco espacio ocupado y poco consumo energético en su operación. La fase líquida o el agua de mar es abundante en la aplicación requerida, lo que ahorraría costos de transportar algún otro líquido empleado para llevar a cabo la absorción.

INDICE

Contenido

1 Contaminación atmosférica.....	3
1.1 Principales contaminantes antropogénicos	4
1.2 Clasificación de los contaminantes	4
1.3 Problemática ambiental del CO ₂	5
2 Combustible Diésel.....	7
2.1 Gases de combustión de motores Diésel.....	9
2.2 Normas de emisiones de CO ₂ , NO _x , SO _x en gases de combustión de embarcaciones marinas.....	11
2.3 Tecnologías de lavadores de gases de combustión como tratamiento de emisiones...13	
3 Agua dulce y agua de mar.	15
3.1 Composición del agua de mar.....	15
3.2 Salinidad del agua de mar	17
3.3 El pH y alcalinidad en el agua de mar	18
3.4 Equilibrio de CO ₂ y agua de mar	21
4 Modelo cinético en las reacciones químicas.....	27
4.1 Reacciones de primer y segundo orden.....	27
4.2 Reacciones del CO ₂ y sus especies carbonatadas con el agua de mar	28
4.3 Reacción de Hidratación e hidroxilación del CO ₂	29
4.4 Reacción de proteólisis e hidrólisis del bicarbonato.....	31
5 Transferencia de Masa.....	32
5.1 Absorción.....	32
5.2 Absorción de CO ₂ en medio acuoso.	33
5.3 Ley de Henry (equilibrio de fases gas-líquido).....	35
5.4 Coeficientes de transferencia de masa.	37
6 Propiedades hidrodinámicas de columnas empacadas.....	42
6.1 Definiciones hidrodinámicas	43
6.2 Inundación y gráfica de Eckert	49
7 Construcción del Modelo Matemático Balance de materia en columnas empacadas.....	50
7.1 Balances de materia	52

7.2 Balance de energía.....	55
7.3 Resolución de una ecuación diferencial por Métodos numéricos.....	56
8 Metodología.....	59
8.1 Modelo matemático para el sistema CO ₂ -H ₂ O	59
8.2 Descripción del modelo	62
9 Resultados y discusión.....	65
9.1 Cálculo de las propiedades hidrodinámicas dentro de la columna de absorción.....	66
10 Resultados Simulación.....	69
10.1 Diseño de Columna de Absorción	69
10.2 Simulación de Columna de Absorción	69
10.3 Efecto de la composición del gas de combustión sobre el proceso de absorción con agua de mar.....	76
10.4 Efecto del pH del agua de mar sobre el proceso de absorción del CO ₂ con agua de mar.....	78
10.5 Efecto de la salinidad sobre el proceso de absorción del CO ₂ con agua de mar.....	79
10.6 Efecto de la L/G sobre el proceso de absorción del CO ₂ con agua de mar.....	81
10.7 Efecto de la temperatura sobre el proceso de absorción del CO ₂ con agua de mar.....	84
10.8 Efecto del uso de agua pura y agua de mar sobre la eficiencia de eliminación de CO ₂ desde el gas de combustión.....	86
Conclusiones.....	89
ANEXOS.....	90
Anexo A Propiedades fisicoquímicas	90
Anexo B Reacciones del SO _x y NO _x	96
Anexo C Constantes cinéticas.....	98
Anexo D Cálculo de la constante de Henry	98
Anexo E Correlación de Onda	99
Anexo F Caracterización de los gases de combustión	100
ANEXO G. Resultados usando “calculator Packed Column”	103
Anexo H Efecto del líquido retenido usando diferentes modelos.....	106
Bibliografía.....	107

1 Contaminación atmosférica

La contaminación del aire ha existido en nuestro planeta desde hace muchos años. Los primeros contaminantes que se depositaban en la atmósfera eran de origen natural, como el caso del humo, ceniza, y gases provenientes de volcanes e incendios forestales. La contaminación natural por sí misma no representa problemas de gran magnitud que pudieran dañar a la flora y fauna, pues la naturaleza logra asimilar estos contaminantes manteniendo el equilibrio en los ecosistemas. Desde que el hombre primitivo descubrió el fuego comenzó a generar contaminación. En un principio provocada por los gases de la combustión de madera, y después utilizando carbón e hidrocarburos. Esta contaminación fue incrementándose con el desarrollo industrial y la creciente población (Arellano Díaz & Guzmán Pantoja, 1999).

Se conoce como contaminación del aire a la presencia y acumulación de uno o más compuestos o sustancias en concentraciones que alteran la composición natural (polvo, humo, niebla o vapores) en la atmósfera. Estos contaminantes pueden causar daño a la salud humana, los bienes, a la flora, la fauna y al ambiente en general debido a su incremento y duración en la atmósfera. Los principales problemas a la salud son afecciones pulmonares, como bronquitis, enfisema pulmonar, cáncer pulmonar, asma bronquial y gripe. Estos problemas son muy persistentes en los lugares donde el grado de contaminación es muy alta. Los daños a la economía se contabilizan principalmente por los daños a las cosechas o a la propiedad como edificios u obras artísticas.

La emisión de vapores ácidos generados en las industrias daña a la vegetación y a los cultivos. Estos vapores también se incorporan al ciclo hidrológico ocasionando el fenómeno de la lluvia ácida, el cual afecta a lagos y lagunas aumentando su acidez. La acidez en estos medios acuáticos los hace incapaces de sostener cualquier forma de vida.

1.1 Principales contaminantes antropogénicos

Monóxido de carbono (CO)

El CO es un gas invisible e incoloro, que se produce por la combustión incompleta principalmente de los escapes de los motores de combustión interna, principalmente los de gasolina. Su mayor concentración se encuentra en áreas con una gran cantidad de tráfico. Este compuesto es de los más peligrosos por su especial capacidad para combinarse con la hemoglobina y causar asfixia química, es decir baja la concentración de oxígeno en el corazón y cerebro. La exposición ocasiona, dolores de cabeza y fatiga.

Dióxido de azufre (SO₂)

Es producido principalmente en la quema de hidrocarburos, aceites combustibles y diésel con significantes cantidades de azufre. Este provoca constricción en las vías áreas y representa un riesgo para los asmáticos, este ocasiona irritación en la garganta.

Dióxido de nitrógeno (NO₂)

Este es con frecuencia un producto de la combustión y sus principales fuentes de emisión son los vehículos automotores. Es un gas irritante que puede incrementar la susceptibilidad a infecciones, también provoca constricción en las vías áreas, de igual forma es peligroso para los asmáticos. Con la radiación solar promueve la formación de ozono.

Partículas suspendidas (HC Hidrocarburos sin quemar)

Las partículas son el resultado principalmente de la incineración de madera o de la combustión de energético como el diésel y se emiten directamente al aire. Estos contaminantes puede causar problemas a la salud humana ya que se pueden filtrar al sistema respiratorio al tener un tamaño muy reducido.

1.2 Clasificación de los contaminantes

Los contaminantes del aire se pueden clasificar de acuerdo a su origen, composición química. Con el propósito de facilitar parámetros para medir la contaminación.

Tabla 1.2 1 Clasificación por su origen

Primarios	Son los óxidos de azufre (SO _x), óxidos de nitrógeno (NO _x) e hidrocarburos (HC), que son aquellos emitidos directamente a la atmósfera.
Secundarios	Son el ozono (O ₃) y el peroxiacetil nitrato (PAN) son los que se forman en la atmósfera por reacciones fotoquímicas.

Tabla 1.2 2 Clasificación por su composición química

Orgánicos	Son los que contienen elementos como el carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, fósforo y azufre, en conjunto se le conoce como compuestos orgánicos volátiles (COV)
Inorgánicos	Son los compuestos inorgánicos como los óxidos de carbono (CO _x), los óxidos de azufre (SO _x), óxidos de nitrógeno (NO _x)

1.3 Problemática ambiental del CO₂

El dióxido de carbono (CO₂) se considera un gas de efecto invernadero es decir tiene la capacidad para almacenar calor. El CO₂ es una molécula no polar ya que presenta una geometría lineal esto se debe a que la nube electrónica se distribuye de forma simétrica en torno a los dos átomos de oxígeno que rodean a la molécula de carbono como se muestra en la figura 1.3 1.

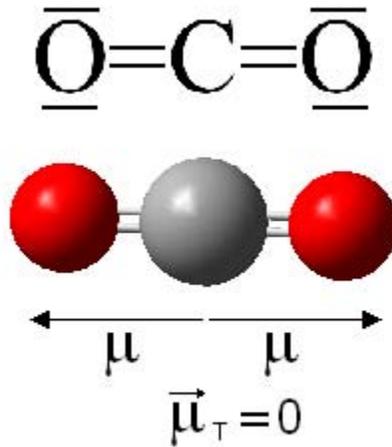


Figura 1.3. 1 Molécula del Bióxido de carbono.

El CO₂ presenta una diferencia de electronegatividad entre el oxígeno y el carbono (electronegatividad del oxígeno 3.5, electronegatividad del carbono 2.5). A pesar de la polaridad de los enlaces, la molécula de CO₂ presenta dos momentos dipolares del mismo orden de magnitud pero distinto sentido, por lo que la molécula tiene un momento dipolar global nulo.

Las actividades humanas como: la quema de combustibles fósiles y otros procesos, han contribuido a aumentar su concentración en la atmósfera favoreciendo el calentamiento global del planeta (Arellano Díaz & Guzmán Pantoja, 1999). Normalmente se consideran las emisiones terrestres de CO₂, pero las embarcaciones marinas contribuyen sensiblemente a las emisiones globales del CO₂, debido al incremento de las actividades comerciales, que favorecen el uso más intensivo de embarcaciones interoceánicas y de patrullaje de los mares. Los motores diésel comúnmente empleados en embarcaciones marinas y contribuyen significativamente a la contaminación del medio ambiente. Los motores diésel se prefieren a otro tipo de motores por su capacidad de trabajar con combustibles relativamente "baratos", conocidos comercialmente como Intermediate Fuel Oil (IFOs) o diésel marino en México, que son mezclas de diésel y combustibles residuales con alta viscosidad y contenido de azufre mayor que 2.7% w/w en promedio. La preocupación de la emisión excesiva de CO₂ entre los otros gases de combustión provenientes de las

embarcaciones radica en que son el medio para transportar el 85% de los bienes comerciales de todo el mundo (J. Conti & D. Holtberg, 2015).

Una estimación reciente (Consejo Mundial de la Energía 2013) indica que el sector de la navegación mercante representa el 4% del consumo de energía mundial proveniente de combustibles fósiles como se muestra en la figura 1.3 2.

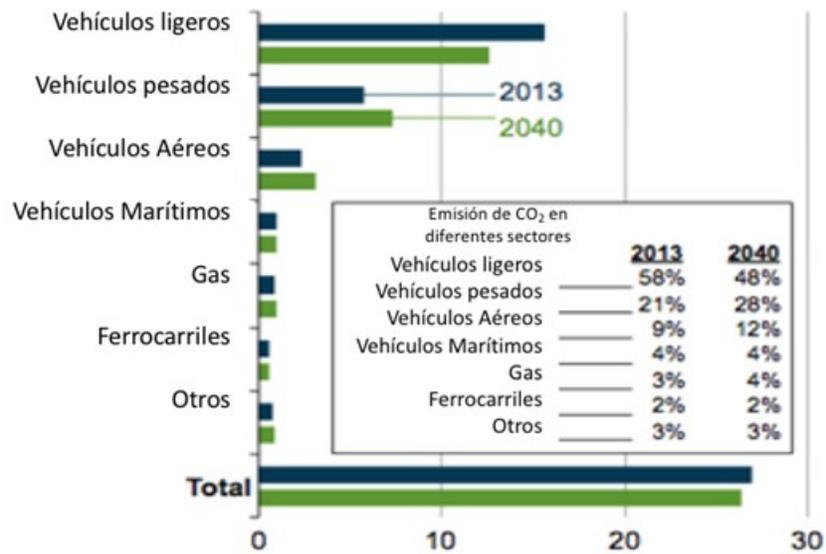


Figura 1.3 2 Emisiones de CO₂ en distintos tipos de vehículos o medios de transporte del 2013 con proyección al 2040. (U.S. Doe, 2015b)

2 Combustible Diésel

El diésel es una mezcla de varios hidrocarburos, donde existen varios tipos de calidades, que están disponibles para diferentes tipos de motores diésel. En el mercado de combustible tipo diésel se clasifican en 4 tipos; el diésel 1 que es similar al queroseno, diésel 2 corresponde vehículos que requieren velocidad y carga como las camionetas o camiones. El diésel 3 es usado en trenes, y 4 es usado en vehículos marinos. Dependiendo del tipo, este combustible puede contener pequeñas cantidades de residuos como son los compuestos azufrados y aromáticos. El diésel 4 marino contiene más azufre que el combustible diésel 2 terrestre. El límite máximo permisible de azufre en el diésel varía de 1 a 4,5 %w/w. El

combustible diésel contiene en su mayoría parafinas ($C_{10}H_{22}$) que define su calidad de ignición (índice de cetano), además de compuestos aromáticos, la tabla 2 1 muestra una composición promedio (Bacha et al., 2007). Los hidrocarburos aromáticos suelen ser la minoría en la composición, sin embargo, su combustión promueve mayores emisiones de NO_x .

Tabla 2 1 Componentes básicos del diésel. (Bacha et al., 2007)

Componentes	% v/v
Parafinas	75
Hidrocarburos aromáticos.	25

La presencia de azufre en el diésel producirá SO_x que son emitidos a la atmósfera. Por ello el Anexo VI del Convenio Internacional para la Prevención de la Contaminación por los Buques (MARPOL) 73/78 de la Organización Internacional Marítima (IMO), estableció que a partir de mayo del año 2006, el límite máximo de contenido de azufre en el combustible de manera global debe ser del 4.5% w/w, y para ciertas áreas tales como el Mar Báltico y Mar del Norte (ECA) el contenido máximo permitido de azufre es de 1.5 % w/w, buscando mitigar las emisiones de SO_x . El contenido de azufre en el diésel cada vez será más restringido como lo muestra la figura 2 1. Los principales compuestos azufrados presentes en el diésel marino son: sulfuro de hidrógeno, tiofeno y derivados, mercaptanos alifáticos, mercaptanos aromáticos, sulfuro alifático, sulfuros cíclicos, disulfuros alifáticos, disulfuros aromáticos y polisulfuros (Grzechowiak 1987).

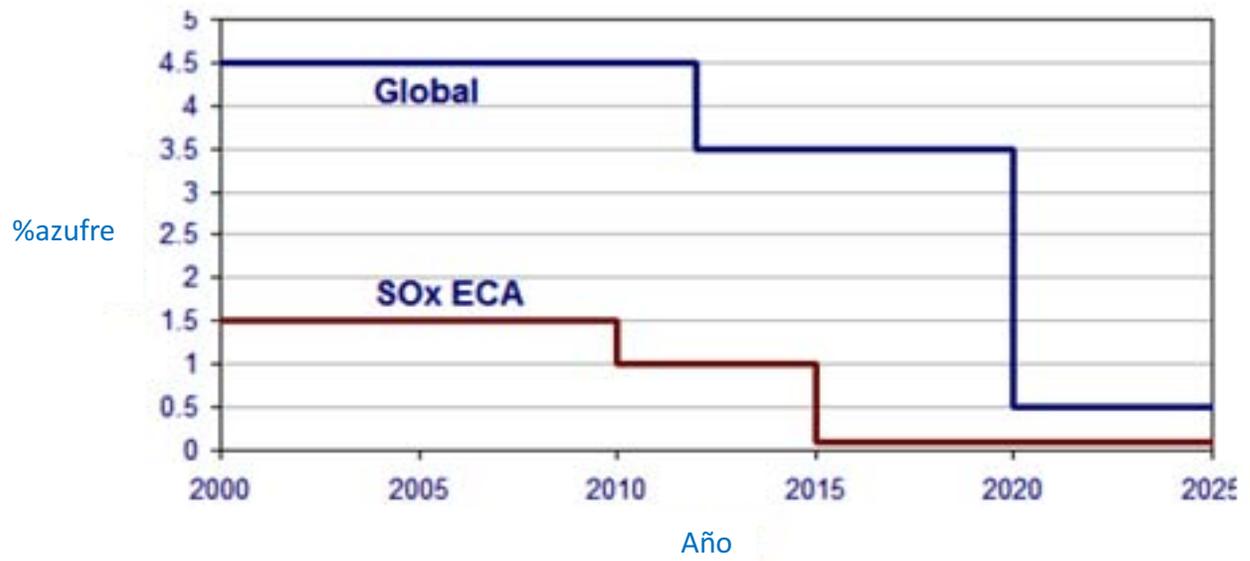
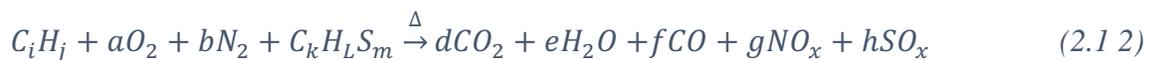


Figura 2 1 Límites del contenido en azufre de los combustibles por el ANEXO VI de MARPOL

2.1 Gases de combustión de motores Diésel

La reacción de combustión ideal es la mezcla estequiométrica del hidrocarburo más oxígeno, liberando como producto CO_2 , H_2O , como se muestra en la reacción 2.1.1.



Donde $i=10$ a 20 , y j puede variar en función de si son alcanos o alquenos. Mientras que “a”, “b” y “c” son coeficientes estequiométricos. Pero como se mostró anteriormente, en el diésel también hay otros componentes que favorecen la producción de otros compuestos en los gases de combustión, como se muestra de manera resumida en la reacción 2.3.2.

Donde SO_x son una mezcla de óxidos de azufre, productos de la reacción del azufre con el oxígeno, poseen una alta solubilidad (tabla 2.1.1), y reaccionan fácilmente con el agua para formar ácido sulfúrico.

Tabla 2.1 1 Óxido de azufre (Stanger, Ting, & Wall, 2012)

Nombre	Características	Solubilidad
SO	Es muy reactivo y tiende a formar SO ₂	Infinita
SO ₂	Gas incoloro	1.3 M/atm
SO ₃	Gas de color café	Infinita

Del mismo modo los NO_x son una mezcla de óxidos de nitrógeno poco solubles en agua, y que se forma de la reacción de nitrógeno molecular y el oxígeno molecular, y reaccionan fácilmente con el agua para formar ácido nítrico.

Tabla 2.1 2 Óxido de nitrógeno (Stanger et al., 2012)

Nombre	Características	Solubilidad
NO	Gas incoloro y poco soluble	1.4e-3 M/atm
NO ₂	Es gas de color marrón-amarillento	1.2e-2 M/atm

El motor de diésel, no requiere un sistema que produzca una chispa para provocar el encendido de una mezcla de aire/combustible. Este motor utiliza la elevada temperatura que alcanza el aire al ser comprimido en la carrera de compresión de los motores de cuatro tiempos.

Cuando las condiciones de operación de motor Diésel no son adecuadas, como el suministro de moléculas muy grandes, poco suministro de oxígeno y/o temperatura insuficientes, el diésel se quemará parcialmente y producirá partículas de carbonilla y otros tipos de partículas contaminantes, conocido como carbono negro.

La tabla 2.1 3 muestra una composición típica de los gases de combustión provenientes de motores diésel, donde destaca por su mayor contenido al CO₂ y en menor proporción los SO_x NO_x.

Tabla 2.1 3 Composición de los gases de combustión de un motor de diésel (Kristensen, 2012)

Componente	% v/v
Nitrógeno (N ₂)	67
Dióxido de carbono (CO ₂)	12
Oxígeno (O ₂)	10
Agua (H ₂ O)	10.5
Otros(SO _x , NO _x , CO)	0.5

2.2 Normas de emisiones de CO₂, NO_x, SO_x en gases de combustión de embarcaciones marinas

El sector del transporte marítimo ya tiene un acuerdo global legalmente vinculante para reducir sus emisiones de CO₂, SO_x, NO_x, a través de medidas técnicas y operativas aprobadas por la OMI a través de las enmiendas al Convenio MARPOL para la zona marítima de Estados Unidos y el Caribe que entró en vigor en el 2013, busca nuevas medidas de reducción de las emisiones en todo el sector del transporte marítimo internacional. El Gobierno de México representado por las secretarías de Comunicaciones y Transportes (SCT), de Relaciones Exteriores (SRE) y de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), busca unirse al Anexo VI del MARPOL, tratando de suministrar combustibles sustentables al transporte marítimo. El Anexo VI, Prevención de la Contaminación del Aire por Buques, establece límites de emisión de óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno para buques y prohíbe la emisión deliberada de sustancias agotadoras de ozono. La figura 2.2.1 muestra los límites de NO_x establecidos por la MARPOL anexo 6 Regla 3, en función de la potencia (KWh) entregada por el motor. En el caso de los SO_x en la MARPOL establece un valor máximo de 6 g SO_x/Kw-h, como máximo en cualquiera de las revoluciones por minuto del motor.

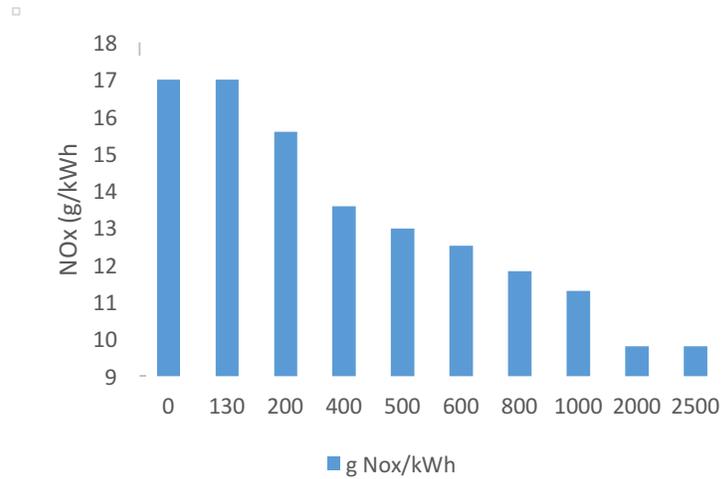


Figura 2.2 1 Límites de NOx establecidos por la MARPOL anexo 6.

Con base en el Índice de Eficiencia Energética Diseño (EEDI) el cual no es obligatorio de cumplir pero es el objetivo deseado para la organización, establece un nivel de reducción de CO₂ (gramos de CO₂ por tonelada millas) en una primera fase (2015-2019) de 10% referida a la masa emitida entre los años 2010-2015, y se va restringiendo cada cinco años como se indica en el gráfico siguiente.

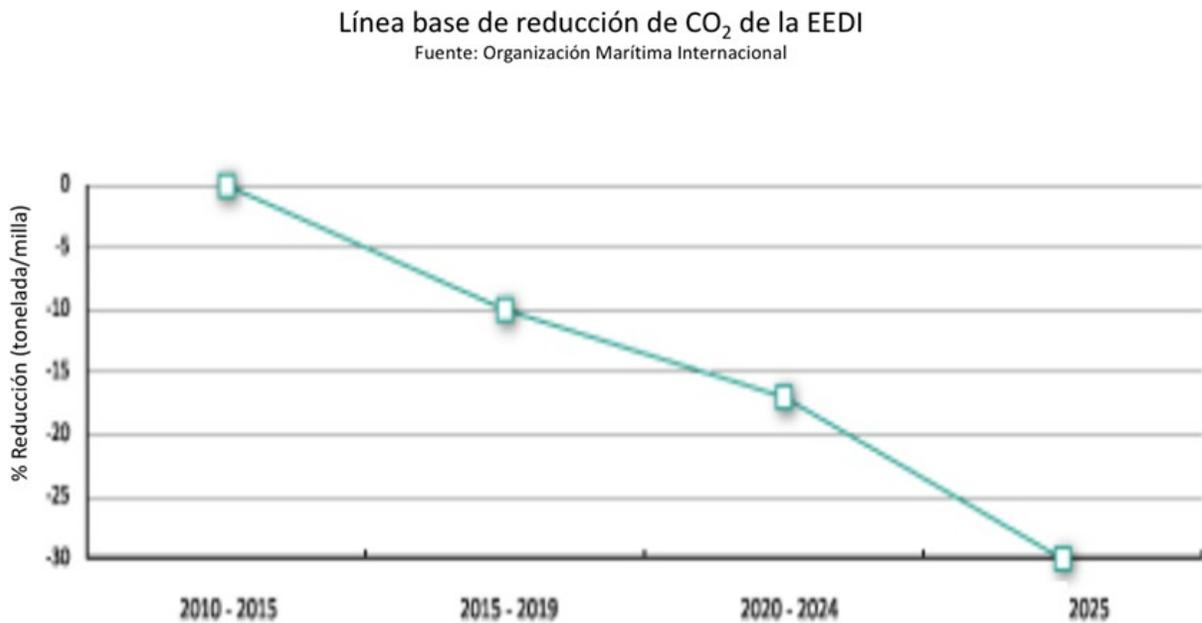


Figura 2.2 2 Reducción de CO₂ en toneladas por milla. (Helfre et al., 2013)

Para satisfacer los estándares de la OMI las embarcaciones marinas se enfrentan a retos de la adopción de nuevas tecnologías y/o prácticas operativas para cumplir con las estrictas regulaciones internacionales, nacionales y locales con la finalidad de reducir las emisiones gaseosas de los buques. Los proyectistas de buques, propietarios y operadores tienen tres rutas generales para lograr reducir los gases de combustión como el SO_x, NO_x y CO₂ para el cumplimiento con la normativa:

- Utilizar combustible de bajo azufre (p.e. Gas Natural).
- Instalar nueva maquinaria que funcione con otro tipo de combustible.
- Instalar un sistema de limpieza de los gases de escape (p.e. lavadores del gas mediante absorbedores) y un sistema de tratamiento posterior.

Cada uno de estas dos clasificaciones presenta ventajas y desventajas que ponen a criterio del consumidor, la elección dependerá fundamentalmente de aspectos económicos.

Para embarcaciones marinas, se han empleado los absorbedores húmedos para tratar las emisiones gaseosas provenientes de los motores de combustión interna, siendo esta tecnología la que domina el mercado. (Hombravella, Kılıçaslan, & Péralès, 2011). El propósito principal de este tipo de tratamiento es la captura de las emisiones CO₂, SO_x, NO_x metales pesados, hollín y también de azufre unido a las partículas.

2.3 Tecnologías de lavadores de gases de combustión como tratamiento de emisiones.

Dentro de los lavadores empleados en los barcos, existen dos tipos absorbedores secos, y absorbedores líquidos o húmedos como se muestra en la fig. 2.3 1. El primero no usa agua solo material absorbente, el segundo emplea agua de mar directa o indirectamente.



Figura 2.3 1 Esquema de clasificación de lavadores en barcos. (Hombravella et al., 2011)

La presente tesis desarrolla la aplicación de la tecnología del lavado húmedo, por lo que sólo se describirán las principales características de esta tecnología, las cuales vienen descritas brevemente en la tabla 2.3 1.

Tabla 2.3 1 Resumen de los absorbedores húmedos

Tipo	Descripción
Lazo abierto	El agua viene del mar y va directamente al absorbedor. Hay ahorro de espacio por que no se requiere de un equipo adicional, aligerando la carga y el costo. Pero tiene la desventaja que la mayoría de las emisiones se quedan en el agua, por lo que es necesario llevar un proceso para tratar dicho residuo. Véase Figura 2.3 2 a)
Lazo cerrado	En este proceso absolutamente nada de agua viene del mar. El agua dulce proviene de un depósito y es enfriado por el agua de mar. El agua dulce contiene hidróxido de sodio NaOH, y no hay agua de descarga en el mar. En este proceso el NaOH se añade para subir el pH y mejorar la eficiencia de absorción. Después de que el proceso de lavado, el agua pasa por un filtro, donde el agua negra va a un tanque de lodos y el agua limpia vuelve al ciclo

	de lavado. Las grandes desventajas, son los costos económicos asociados al abastecimiento de combustible y almacenamiento de NaOH además de los depósitos adicionales que deben ir embarcados. Véase Figura 2.3 2 b)
Híbrido	Un sistema híbrido es una mezcla entre el bucle abierto y cerrado. El sistema puede funcionar con agua dulce sin generar una cantidad significativa de lodos para ser entregado en los puertos de escala. En el mar abierto, el sistema es cambiando al bucle abierto de agua de mar.

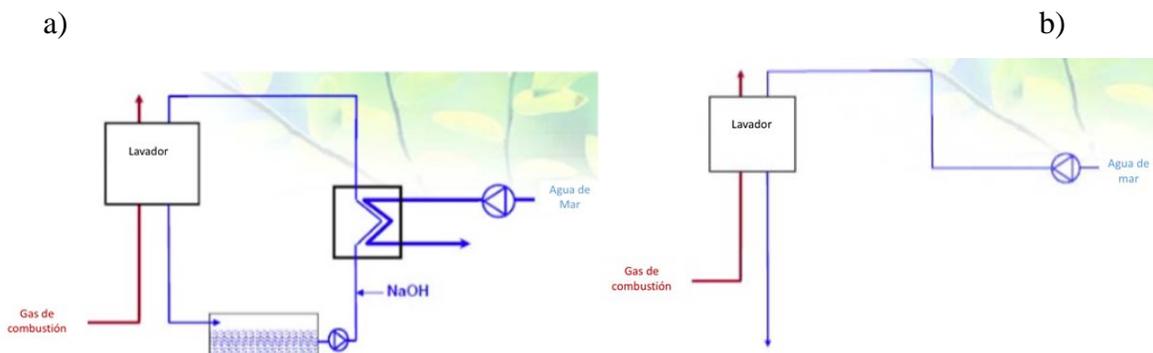


Figura 2.3 2 Diagramas de sistema de lavadores húmedos. A) Lazo abierto, B) Lazo cerrado (Hombravella et al., 2011)

3 Agua dulce y agua de mar

3.1 Composición del agua de mar.

El mar contiene una gran cantidad de elementos químicos, algunos de ellos se encuentran en pequeñas cantidades o trazas recibiendo el nombre de oligoelementos. La existencia de diferentes concentraciones de sales disueltas en el agua del mar se debe a que durante miles de millones de años los ríos constantemente han transportado hasta el océano sustancias procedentes de la erosión, causadas por las lluvias. Estos materiales cedidos por la tierra al mar provienen de la erosión del suelo, la corrosión de materiales, la combustión y la erosión costera; y se ha calculado que casi 50 billones de toneladas de sales se encuentran disueltas en el agua de los océanos. El mar devuelve a la tierra algunos compuestos, principalmente en las pulverizaciones que acompañan a la lluvia costera. También aportan

substancias sólidas al agua del mar las emanaciones producidas por los volcanes submarinos, como cloruro de hidrógeno, cloruro de sodio, cloruro de potasio, etcétera.

El agua del mar típica, está formada en un 96.5 %w/w de agua y 3.5 %w/w de sales disueltas o 35 gramos de sales por litro de agua. La figura 3.1.1 muestra gráficamente la composición típica del agua de mar, dependiendo de la zona del planeta, la salinidad puede variar desde 2.7 a 3.5 %w/w .

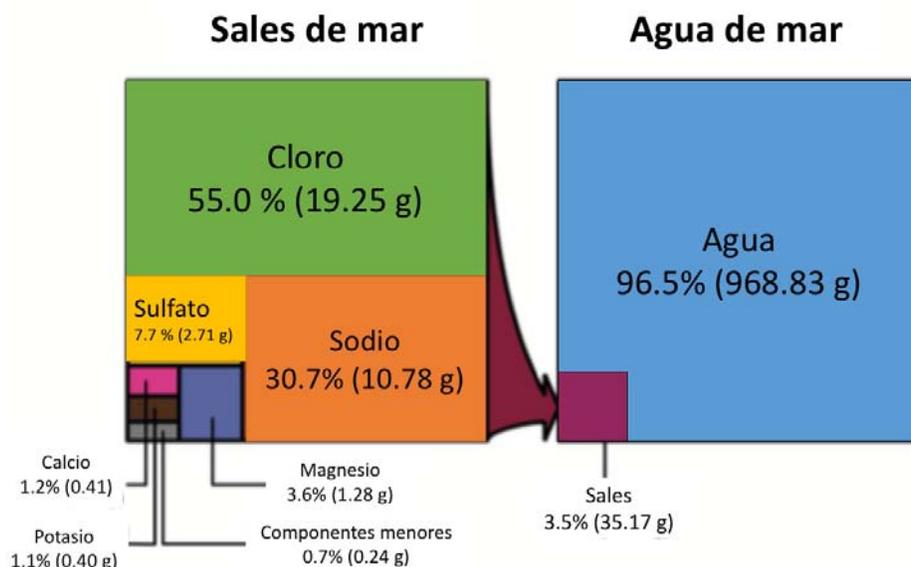


Figura 3.1 1 Composición del agua de mar en iones(A. G. Dickson, 2010)

La concentración de sales por zona se mantiene más o menos constante a pesar de que las aguas de escurrimiento aportan anualmente al mar 400 millones de toneladas de sustancias sólidas. Además la evaporación del agua del océano no altera tampoco la salinidad. Los principales elementos químicos que se encuentran en el mar son: cloro, sodio, carbono, azufre, calcio, potasio y magnesio. Estos elementos están asociados entre ellos formando combinaciones muy variadas: por ejemplo, el carbono forma tanto carbonatos como bicarbonatos, el azufre, principalmente sulfatos, el cloro se presenta en forma de cloruros. Entre todas estas sustancias disueltas en el agua del mar, el cloruro de sodio es el más abundante por representar el 80 por ciento de las sales que componen esta agua.

El contenido de gases disueltos en el mar, depende de la temperatura, la salinidad, las corrientes, la difusión, la mezcla y la actividad biológica. La concentración de gases

disueltos disminuye a mayores temperaturas y salinidades. El dióxido de carbono disuelto en el agua del mar, suele encontrarse en pequeñas cantidades de 0.00001 moles de CO₂ por litro como promedio, debido a que su solubilidad se incrementa por la reacción química promovida por el pH ligeramente básico (8.2) del agua del mar, formándose mayoritariamente carbonatos y bicarbonatos. Las principales propiedades químicas del agua de mar están definidas por la salinidad, la clorinidad y el pH.

3.2 Salinidad del agua de mar

La salinidad se define como “la cantidad total en gramos de las sustancias sólidas contenidas en un kilogramo de agua del mar” (Cifuentes, Torres, & Frías, 1997). En el mar la salinidad media es de 32, aunque puede variar dependiendo la ubicación por ejemplo, en el Océano Pacífico, se encuentra una salinidad menor de 36 gramos de sales por kilogramo de agua. La determinación de la salinidad, según esta definición, presenta muchas dificultades, por lo que el científico danés Martin Knudsen (Cifuentes et al., 1997) propuso medir la salinidad en función de la cantidad de cloro que se encuentra en el agua del mar, a lo que se le dio el nombre de clorinidad. La clorinidad se define como: "La cantidad total de gramos de cloro contenida en un kilogramo de agua del mar, admitiendo que el yodo y el bromo han sido sustituidos por el cloro." Esta clorinidad así definida es más sencilla de determinar por análisis químico y permite calcular la salinidad hasta con una precisión de dos centésimas de gramo. La relación entre la clorinidad y la salinidad se ha establecido para los diferentes mares y se han elaborado las tablas correspondientes basadas en las Tablas Hidrográficas de Knudsen que permiten pasar rápidamente de la clorinidad a la salinidad. En 1964, la UNESCO y otras organizaciones internacionales designaron un Grupo Mixto sobre Tablas y Normas Oceanográficas para producir una definición más precisa.

Para fines prácticos la salinidad se puede estimar con la ecuación 3.2.1.

$$S = 1.80655[Cl^-] \quad (3.2.1)$$

Donde $[Cl^-] = \frac{gCl}{kg_{sw}}$

3.3 El pH y alcalinidad en el agua de mar

El pH se define como el logaritmo base 10 del recíproco de la molaridad de los protones y se expresa matemáticamente:

$$pH = -\log_{10}[H^+] \quad (3.3.1)$$

El agua oceánica es ligeramente básica, es decir que el valor de su pH está entre 7.5 y 8.4 y varía en función de la temperatura (figura 3.3.1); si esta última aumenta, el pH disminuye y tiende a la acidez; también puede variar en función de la salinidad, de la presión o profundidad (figura 3.3.2) y de la actividad vital de los organismos marinos. Así también existe una relación inversamente proporcional entre el pH y la salinidad (figura 3.3.3).

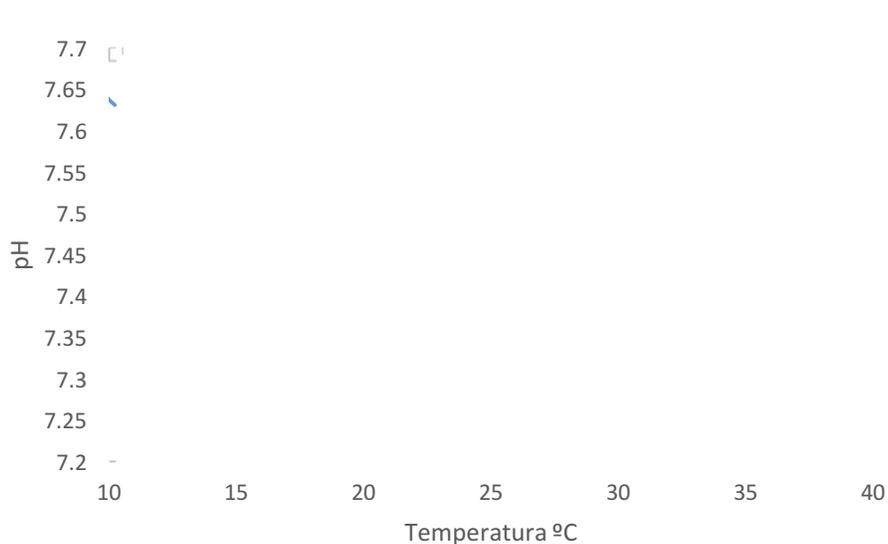
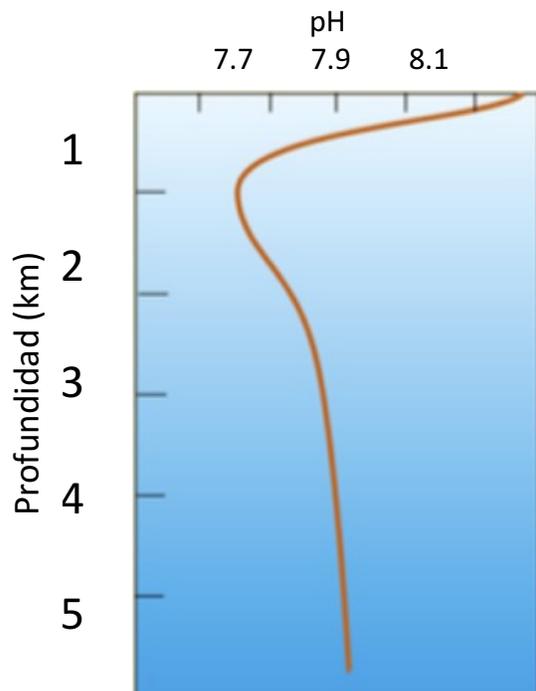
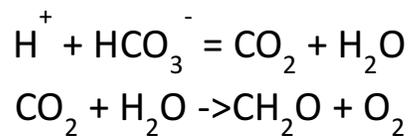


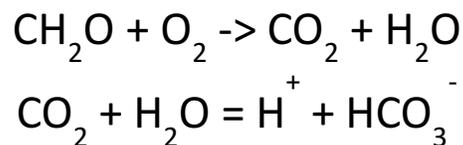
Figura 3.3.1 Efecto de la temperatura sobre el pH de los experimentos de Mehrbach (Mehrbach et al. 1973)



La fotosíntesis incrementa el pH



La respiración disminuye el pH



Disolución con CaCO_3

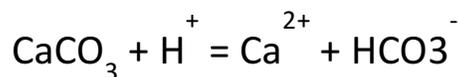


Figura 3.3 2 Efecto de la profundidad sobre el pH. (DM Sherman, 2009)



Figura 3.3 1 Efecto de la salinidad sobre el pH de los experimentos de Mehrbach (Mehrbach et al. 1973)

Alcalinidad se define como el número de protones necesarios para neutralizar las bases presentes en el agua. Otra forma de abordar este concepto es considerarlo como la medida del contenido total de sustancias alcalinas como son OH^- , HCO_3^- , B(OH)_4^- , bajo esta definición podemos definir la alcalinidad en el agua dulce como la ecuación 3.3 2 para el agua dulce y 3.3 3 para el agua de mar contabilizando los iones de la tabla 3.3 1.

Alcalinidad total del agua dulce

$$A_c = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (3.3 2)$$

Alcalinidad total del agua de mar

$$A_c = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] - [\text{Na}^+] + [\text{Cl}^-] + \dots + \text{B(OH)}_4^- \quad (3.3 3)$$

Tabla 3.3 1 Tabla de iones y concentración del agua de mar. S=35 (A. Dickson & Goyet, 1992)

Especies	mol/kg Solución
Cl^-	0.54586
SO_4^{2-}	0.02824
Br^-	0.00084
F^-	0.00007
Na^+	0.46906
Mg^{2+}	0.05282
Ca^{2+}	0.01028
K^+	0.01021
Sr^{2+}	0.00009
B(OH)_3	0.00032
B(OH)_4^-	0.00010
CO_2^*	0.00001
HCO_3^-	0.00177
CO_3^{2-}	0.00026
OH^-	0.00001

Bajo estas definiciones esperamos tener una mayor alcalinidad en el agua de mar que en el agua dulce, pero prácticamente el que domina el término de la alcalinidad pertenece a los carbonatos y los bicarbonatos. Por ello podemos aproximar la alcalinidad total como a la alcalinidad debida al bicarbonato y carbonato.

$$A_c = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] \quad (3.3\ 4)$$

3.4 Equilibrio de CO₂ y agua de mar

Primeramente definiremos el equilibrio del agua “dulce” considerada como agua pura, donde sus productos de disociación serían:

H⁺ y OH⁻:



Donde KW es la constante de disociación, o constante de equilibrio se define como el producto de los iones.

$$KW = [H^+][OH^-] \quad (3.4\ 2)$$

El valor de la constante de disociación del agua se expresa con un pKw= 14, para el agua pura pero por las sales este puede ser menor, como se ve más adelante y es la constante de reacción asociada a la reacción química de la reacción 3.4 2.

En lo que se refiere al agua de mar, el CO₂ se disuelve y reacciona en esta agua, para producir iones de H⁺ y diversos iones de carbono disuelto cargados negativamente. El dióxido de carbono disuelto en el agua de mar reacciona primero con la molécula de agua (H₂O) para formar ácido carbónico (H₂CO₃), pasando de forma inmediata a bicarbonato (HCO₃⁻). Aunque es una idealización, el ácido carbónico es también llamado dióxido de carbono disuelto. La figura 3.4 1 muestra el mecanismo mediante el cual el CO₂ interacciona con el agua de mar y la fase sólida o sedimentos en el mar.

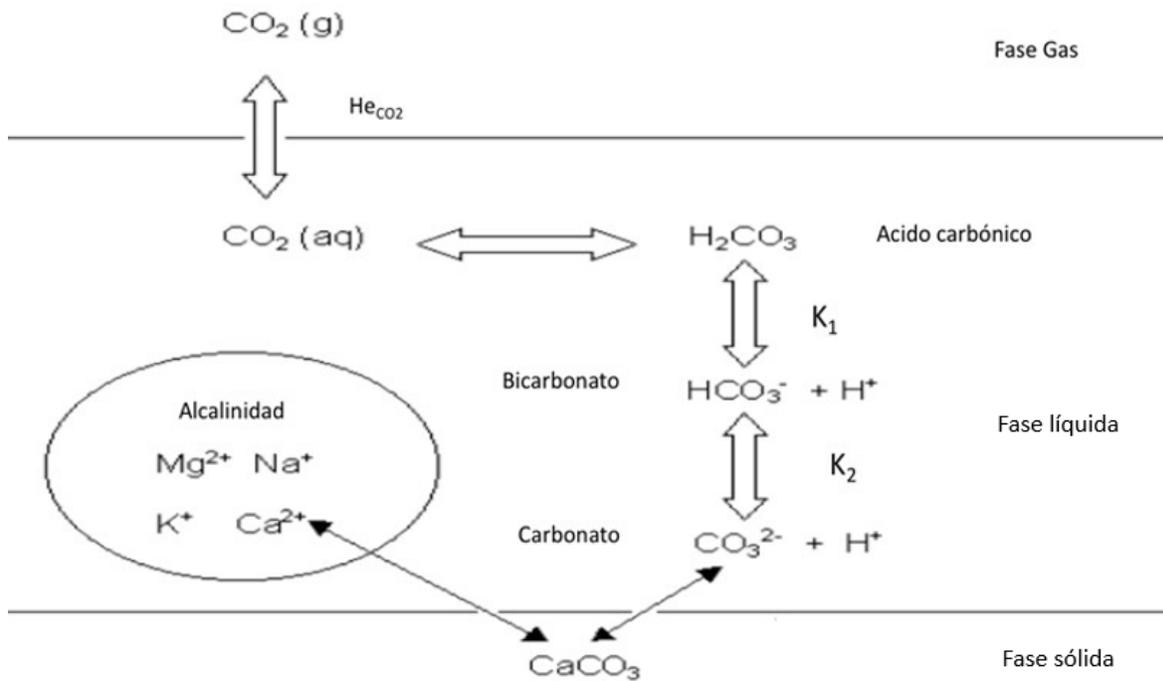


Figura 3.4 1 Representación del CO₂ en el agua de mar (Wolf-Gladrow, 2003)

A continuación se detalla los mecanismos de interacción del CO₂ con el agua de mar.

Paso 1: reacción con el agua



Paso 2: formación de bicarbonato



Paso 3 formación de carbonato



Donde K_1 y K_2 son las constantes de equilibrio, que se refiere a menudo como la primera y segunda constantes de disociación del ácido carbónico. Para la descripción del sistema de carbonato en el agua dulce y de mar, se utilizan las constantes de disociación o de equilibrio, que están dadas por las ecuaciones 3.4 6 y 3.4 7.

Podemos definir las constantes de equilibrio en función de las especies dando las siguientes expresiones.

$$K1 = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[CO_2]} \quad (3.4 6)$$

$$K2 = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} \quad (3.4 7)$$

Donde estas constantes de equilibrio dependen de la temperatura T, la presión P, y la salinidad, S. La figura 3.4.2 muestra una representación gráfica de la distribución de las especies de carbono y otros aniones bajo condiciones de agua de mar y variando el pH. Los puntos pK_1^* y pK_2^* estan indicados con una flecha y sus valores son 5.8 y 8.9 respectivamente, con una pK_w 13.2.

El carbono inorgánico disuelto (DIC) es la sumatoria de las concentraciones de todas las especies de carbono disueltas, como se indica en la ecuación 3.4.8

$$DIC = [CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (3.4 8)$$

Aplicando álgebra de las ecuaciones 3.4 6, 3.4 7 y 3.4 8 y dejando en términos del DIC, el pH y las respectivas constantes de equilibrio llegamos a las siguientes expresiones (ecuaciones 3.4 9 a 3.4 11). Estas expresiones nos permiten trazar los diagramas de predominio tanto para el agua pura y el agua de mar, solo conociendo el pH y el contenido de carbono.

$$[CO_2] = \frac{DIC}{1 + \frac{K1}{[H^+]} + \frac{K1K2}{[H^+]^2}} \quad (3.4 9)$$

$$[HCO_3^-] = \frac{DIC}{1 + \frac{[H^+]}{K1} + \frac{K2}{[H^+]}} \quad (3.4 10)$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{DIC}{1 + \frac{[H^+]}{K1} + \frac{[H^+]^2}{K1K2}} \quad (3.4 11)$$

Suponiendo que la muestra de agua de mar superficial esta en equilibrio con el ambiente con una presión parcial de CO_2 (pCO_2)=365 μ atm, con una salinidad S=35 a una temperatura de 25°C, el pH resultante es 8,1. Bajo estas condiciones la distribución de las especies del carbono esta dado de la siguiente manera: $[CO_2] \cong 0.5\%$ mol/mol $[HCO_3^-] \cong$

86.5% mol/mol, $[CO_3^{2-}] \cong 13\%$ mol/mol, siendo el bicarbonato la especie dominante, seguido por el ion carbonato, mientras que el dióxido de carbono disuelto está presente sólo en pequeñas concentraciones. Estas distribuciones porcentuales se pueden observar en la Figura 3.4.2 por el cruce entre las curvas de concentración y la línea vertical discontinua trazada a pH = 8,2.

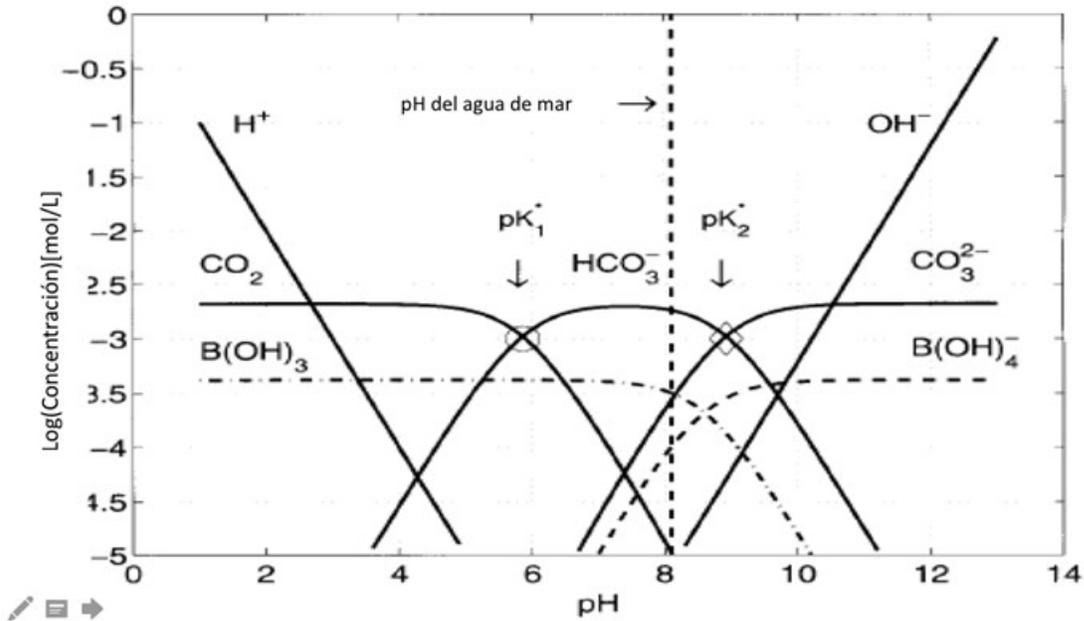


Figura 3.4 2 Sistema de Carbonato de una muestra de agua de mar superficial está en equilibrio con el ambiente con una presión parcial de CO_2 (pCO_2)=365 μ atm, con una salinidad $S=35$ a una temperatura de 25°C el sistema tiene un pH de 8.2. (Wolf-Gladrow, 2003)

Aunque en medios alcalinos se puede llevar a cabo también reacciones paralelas como las descritas en las ecuaciones 3.4 12 y 3.4 13. Bajo condición de pH básico, el equilibrio está completamente desplazado hacia la derecha.



Debido a la alta no idealidad de la solución acuosa que representa el agua de mar por la alta salinidad, existen diferentes valores reportados para las mismas constantes de equilibrio del

sistema carbonato-agua de mar, la tabla 3.4 1 muestra los diferentes valores estimados por diferentes autores, usando diferentes metodologías.

Tabla 3.4 1 Constante de equilibrio de diferentes autores. (Mojica Prieto & Millero, 2002)

Autor	Rango de Temp. °C	Rango de salinidad gSale/kgAgua	T=25°C S=35 pk₁	Desviación estándar pk₁	T=25°C S=35 pk₂	Desviación estándar pk₂
Hasson(1973)	5-30	20-40	5.85	0.007	8.942	0.009
Mehrbach et al. 1973	2-35	26-45	5.837	0.006	8.955	0.01
Goyet yPoisson(1989)	-1-40	1050	5.848	0.007	8.919	0.011
Roy et al. 1993	0-45	5-45	5.847	0.002	8.916	0.003
Mojica-Prieto y Millero(2002)	25	34.855	5.849	0.003	8.9	0.004
Millero et al 2006	0-50	1-50	5.8401	0.013	8.9636	0.02

El incremento en la salinidad sobre el equilibrio CO₂-agua de mar (una salinidad 35 y Carbono Inorgánico Disuelto (DIC) 2.1mmol/kg), se ve reflejado en un desplazamiento a la izquierda en los pK's. La temperatura también afecta el valor de los pKs, donde se ha observado desplazamiento hacia la izquierda de sus valores, por ejemplo para el agua de mar a 25°C posee *pk1*: 5.83 y *pk2*: 9.18 respectivamente, y la misma agua a 60°C posee *pk1* de 5.63 y *pk2* de 8.69, con. y este también se ve afectado por la temperatura (Wolf-Gladrow, 2003).

A pesar de que no son las únicas propiedades del agua de mar, que cambian con la temperatura y salinidad, son las más significativas para el modelo matemático basado en

balances de materia. Otras propiedades fisicoquímicas relevantes del agua de mar, se muestran en el anexo A.

El efecto que tiene el desplazamiento de los valores de los pK's usando agua de mar, favorece la cantidad de Carbono Inorgánico Disuelto o DIC por sus siglas en inglés que puede almacenar, esto implica que para una cantidad fija de DIC se necesitaría un pH más bajo en el agua de mar con respecto al agua fresca o dulce (ver figura 3.4 3), esta característica es especialmente relevante para esta tesis, pues el uso de agua mar en teoría mejoraría la cantidad de CO₂ absorbido desde los gases de combustión de las embarcaciones marinas, traduciéndose en mayores capacidades de eliminación del proceso de lavado.

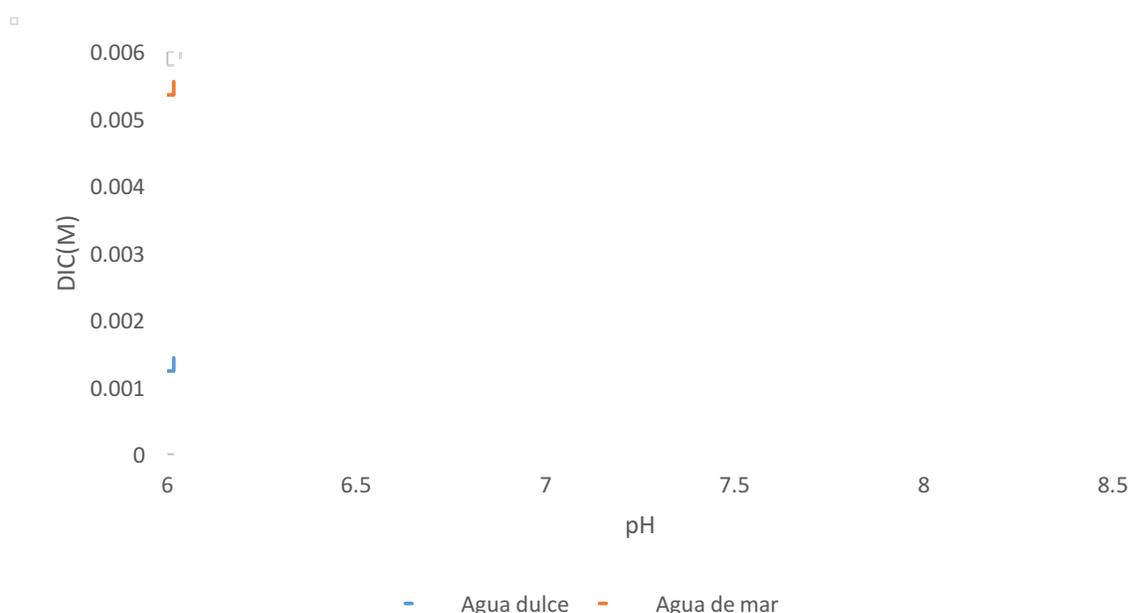


Figura 3.4 3 Comparando DIC del agua dulce y agua de mar en sistema abierto a 25°C y CO₂(aq)=0.00001 M (Bialkowski, 2004)

También existen reacciones de los otros componentes en los gases de combustión como los SO_x y los NO_x, los cuales también serán absorbidos en el agua de mar. Su influencia sobre la absorción de CO₂ también se incorpora en la modelación y simulación. Las generalidades

de sus reacciones con el agua de mar, que incluyen sus estequiometrias y cinéticas de reacción se muestran en el anexo B.

4 Modelo cinético en las reacciones químicas

La cinética es el estudio de las velocidades de las reacciones químicas y de los mecanismos mediante los que tienen lugar. Se introduce la variable tiempo y el camino que siguen los reactivos para convertirse en productos. La cinética se puede subdividir en la cinética física que estudia los fenómenos físicos tales como la difusión. Y la cinética química, que estudia las velocidades de las reacciones químicas. Al incluir el tiempo como un factor en la cinética química se añade dificultad adoptando una noción primitiva del tiempo como una cuarta dimensión lineal (Las tres son espaciales), cuyo valor inicial ($t=0$) se puede fijar experimentalmente. Es decir que el experimentador lo pueda fijar en una reacción química uno deja de observar la reacción a un “tiempo infinito” es decir donde se completó la reacción. El uso práctico de la cinética es la determinación y control de la estabilidad del producto.

4.1 Reacciones de primer y segundo orden

Para establecer el modelo cinético, se realizan estudios de velocidad de desaparición de reactivos y aparición de productos, además se determinan en función de variables de estado como: temperatura, presión, concentraciones de los reactivos y efectos de las superficies.

Cuando hablamos de velocidades de reacción nos referimos a sistemas cerrados en los que ni se ganan ni se pierde materia con los alrededores durante el periodo de observación. Estos dependen de las concentraciones de los reactivos y en caso de ser reversibles de las concentraciones de los productos.

La ley de velocidad y órdenes de reacción vienen dados de la siguiente manera:

Estequiometria general



Donde tenemos que las letras minúsculas son los coeficientes estequiométricos y las letras mayúsculas son los componentes.

Expresión de velocidad de reacción general

Se considera una reacción elemental se puede describir por la ley de acción de masas (ecuación 4.1.2)

$$v = k[A]^m[B]^n \quad (4.1.2)$$

Donde m, n son los ordenes de reacción parciales y k es la constante de velocidad que es función de la temperatura y en nuestro caso también es función de la salinidad. El orden global (p) de la reacción es:

$$p = m + n \quad (4.1.3)$$

Las dimensiones de la constante k son:

$$[\text{concentracion}]^{p-1}[\text{tiempo}]^{-1}$$

De modo que para una reacción de 1^{er} orden viene dada en $1/\text{tiempo}$ y para segundo orden en $[\text{concentracion}]/\text{tiempo}$

Los factores que influyen la velocidad de la reacción:

- La concentración de los reactivos, ya que la velocidad se incrementa al aumentar la concentración de los reactivos, ya que aumenta el número de choques entre ellos.
- El aumento de la temperatura incrementa la energía cinética de las moléculas lo que hace que sea mayor el número de moléculas que alcanza la energía de activación.

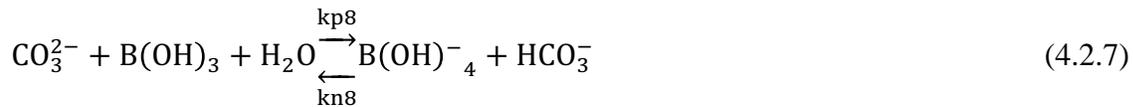
La dependencia de las velocidades de reacción con la temperatura viene dada por la expresión de Arrhenius (ecuación 4.1.4).

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.1.4)$$

Donde A es la constante de Arrhenius y depende de la reacción, E_a es la energía de activación, R es la constante de gases ideales y T es la temperatura a la que se expone el sistema (Wolf-Gladrow, 2003).

4.2 Reacciones del CO₂ y sus especies carbonatadas con el agua de mar

Para el sistema de CO₂ en el agua de mar se pueden presentar las siguientes reacciones descritas en las ecuaciones (4.2.1) a (4.2.7) (Wolf-Gladrow, 2003).



4.3 Reacción de Hidratación e hidroxilación del CO₂

Es importante tener en cuenta que la hidratación y la hidroxilación de CO₂ (Ec. 4.2.1 y 4.2.2) son reacciones elementales. Y presentan diferente influencia en el sistema CO₂-agua de mar.

La hidratación de CO₂ a través de la reacción (4.2.1) es predominante a pH ácido, mientras que a pH alto (por arriba de 8.2) la presencia de un número creciente de iones OH⁻ favorece la siguiente reacción de hidroxilación (ecuación 4.2.2). Como se muestra en la figura 4.3 1

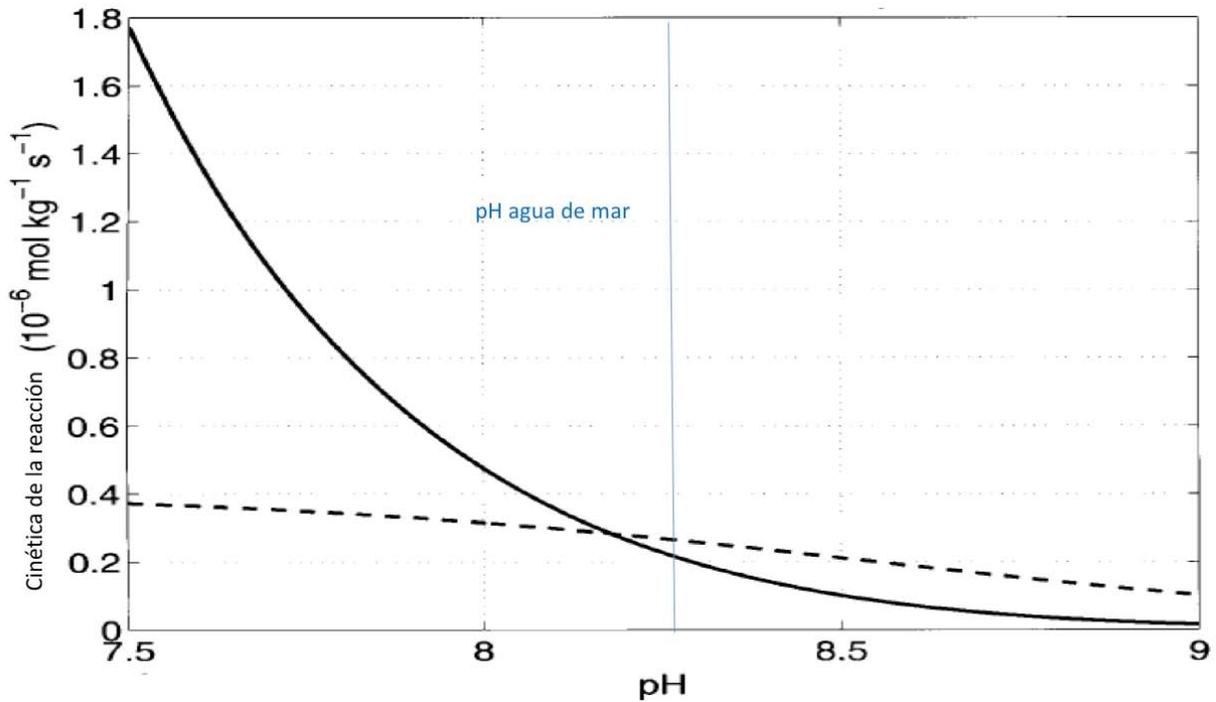


Figura 4.3 1 Las velocidades de reacción 4.2 1 ($k_{p1}CO_2$) (línea continua) y 4.2 2 ($k_{p4} [CO_2] [OH^-]$) (línea discontinua) a $T = 25^\circ C$, $S = 35 \text{ g sales/kg agua}$ (Wolf-Gladrow, 2003)

Es importante resaltar que el equilibrio químico entre el CO_2 y HCO_3^- (es decir el valor de la primera constante de disociación del ácido carbónico, (K_1) no depende del mecanismo de reacción. El equilibrio termodinámico está dado por la energía de las moléculas, y esta evaluado como una relación en equilibrio de la energía de los productos con respecto a la energía de los reactivos, y no evalúa la vía química que sigue para conseguirlo.

Por lo tanto, la relación entre las constantes de equilibrio y constantes de velocidad se puede escribir como la suma de la reacción 4.3 1 y el equilibrio del agua reacción 3.4 1.

$$K_1 = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[CO_2]} = \frac{k_{p1}}{k_{n1}} = \frac{k_{p4}}{k_{n4}} K_W \quad (4.3 1)$$

Ambas reacciones son igualmente importantes en el agua de mar en la típica superficie del océano que tiene un pH de 8,2. Las constante cinética k_{p1} tanto el del agua de mar es prácticamente idéntica a la que se mide en agua dulce. El valor de k_{p4} a $25^\circ C$ en agua de mar es de aproximadamente un factor de 2 más pequeño que el valor para el agua dulce esto puede explicarse por el efecto de la fuerza iónica en las constantes de velocidad (Wolf-

Gladrow, 2003), pero para fines de la tesis se considera poco representativo al momento de resolver las ecuaciones diferenciales por lo que se usa el reportado por Johnson (Johnson, 1982). El cual no incluye los efectos de salinidad en k_{p4} . Tanto k_{p1} y k_{p4} fueron determinados experimentalmente (ecuaciones 4.3 2 y 4.3 3) por Johnson (Johnson, 1982), pero no reportan las constantes cinéticas inversas, por lo que con la ecuaciones 4.3 4 y 4.3 5 se calculan las constantes inversas k_{n1} y k_{n4} (Wolf-Gladrow, 2003).

Correlaciones estimadas por Johnson 1982

$$k_{p1} = \exp\left(1246.98 - 6.19 * 10^4/T - 183\ln(T)\right) \quad (4.3 2)$$

$$k_{p4} = (4.7 * 10^7)\exp\left(-23,200/T\right) \quad (4.3 3)$$

Despejando k_{n1} de la ecuación 4.3 1

$$k_{n1} = \frac{k_{p1}}{K_1} \quad (4.3 4)$$

Despejando k_{n4} de la ecuación 4.3 1

$$k_{n4} = \frac{k_{p4}K_W}{K_1} \quad (4.3 5)$$

4.4 Reacción de proteólisis e hidrólisis del bicarbonato.

Las ecuaciones 4.2.3 y 4.2.4 representan las reacciones de proteólisis e hidrólisis del bicarbonato respectivamente, y son reacciones importantes que pueden influir la cinética de la absorción del CO₂ en agua de mar, y son dos rutas de reacción que pueden suceder para alcanzar el equilibrio en este sistema ácido-base. Se determinó por (Eigen, 1964) que $k_{p5OH} = 6 * 10^9$ kg/ mol s y $k_{p5H} = 5 * 10^{10}$ kg/ mol s con agua dulce. Suponiendo que este valor también se aplica al agua de mar, los valores de la reacción inversa pueden estimarse partiendo de las reacciones al equilibrio (Wolf-Gladrow, 2003).

$$K_{n5OH} = k_{p5OH}K_W/K_2 \quad (4.4 1)$$

$$k_{n5H} = k_{p5H}K_2 \quad (4.4 2)$$

Se hace notar que el tiempo de equilibrio $HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_2$ (que es del orden de $10^{-7}s^{-1}$, y es una función de las concentraciones de los reactivos y por lo tanto depende del pH de la solución. Bajo el típico pH del agua de mar superficial de 8.2, la reacción de hidrólisis (4.2 4) es más rápida, por lo que la limitante es la reacción (4.2 3.)

Todas las constantes cinéticas incluidas en el modelo matemático de absorción de CO_2 se muestran en el anexo C.

5 Transferencia de Masa

5.1 Absorción

La absorción es una operación unitaria que se emplea para la transferencia de masa, la cual consiste en separar uno o más componentes de una mezcla gaseosa utilizando como absorbente un líquido. La transferencia de masa se lleva cabo por el fenómeno de difusión, el cual ocurre desde el seno del gas hasta la interfase donde alcanza su equilibrio de fases con la fase líquida (definido por la ley de Henry), y desde la interfase se transporta por difusión hasta el seno del líquido. El fenómeno de la difusión tiene como fuerza motriz un gradiente de concentraciones, esto provoca que las sustancias se muevan de un punto de concentración elevada a otro de baja concentración.

La ley de Fick de la difusión, propuesta en 1855, afirma que la razón de difusión de una especie química en el espacio de una mezcla gaseosa o de una solución líquida es proporcional al gradiente de concentración.

$$J_{AX} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dx} \quad (5.1 1)$$

Donde D_{AB} es el coeficiente de difusión de un componente A en una solución B, el cual es función del componente y el sistema (Temperatura, presión, etc) expresado en $[\text{área}/\text{tiempo}]$, J_{AX} es la rapidez con la que un soluto se mueve en una relación de flux de A en dirección x expresado en

$\left[\frac{\text{cantidad de materia de } A}{\text{área transversal} * \text{Tiempo}} \right]$, $\frac{dC_A}{dx}$ es el gradiente de concentración en dirección x expresado en $\left[\frac{\text{Concentración de } A}{\text{longitud}} \right]$

5.2 Absorción de CO₂ en medio acuoso.

El mecanismo de la absorción del CO₂ en un medio acuoso se muestra en la figura (5.2.1), donde a continuación se detallan los principales pasos.

Paso 1, la difusión de CO₂ se lleva a cabo en la fase gaseosa de una mezcla dada, desde el seno del gas hasta la interfase gas-líquido

Paso 2, que implica la solubilización del CO₂ en la interfase que separa a las fases gaseosa y líquida. La concentración de CO₂ en la interfase gas-líquido se determina típicamente por la ley de Henry.

Paso 3 el CO₂ pasa de la interfase al seno de líquido. Muchos procesos de absorción de captura de CO₂ son dependientes de la absorción con reacción química, que implica dos pasos adicionales, es decir, la difusión de CO₂ en un agente de unión en la fase líquida (H₂O) (etapa 3 en la Fig. 5.2.1) y posterior la reacción química del CO₂ con el agente de unión en la fase líquida (etapa 4 en la Fig. 5.2 1).

Por lo tanto, se hace evidente que la determinación de la velocidad de absorción de CO₂ requiere el conocimiento de los coeficientes de difusión del CO₂ en las fases gaseosa y líquida, la solubilidad del CO₂ dentro de la fase líquida, y, finalmente la cinética química entre el CO₂ y el componente de unión en solución.

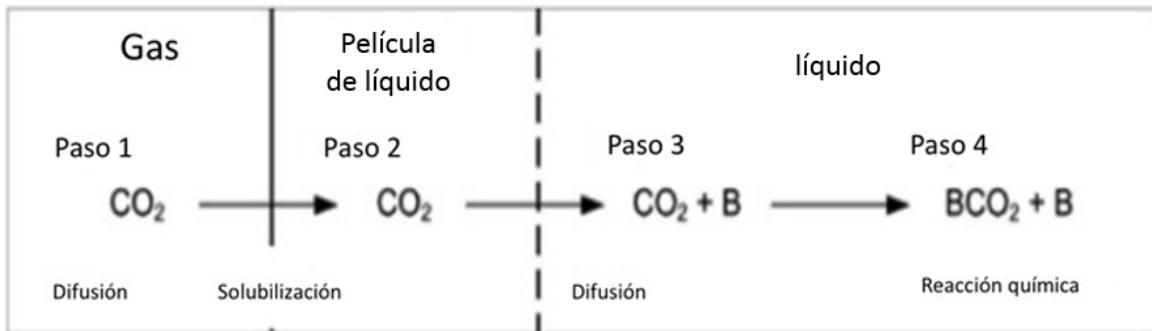


Figura 5.2 1 Mecanismo de absorción del CO₂ (Jennifer, 2012)

En una columna de absorción, independientemente de su configuración, la transferencia de masa ocurre por el contacto directo entre dos fases inmiscibles. Cuando estas dos fases, que

no están en equilibrio se ponen en contacto, el sistema trata de alcanzar el equilibrio mediante un movimiento difusivo de los componentes, desde la fase en la que el potencial químico es mayor hacia la fase en la que el potencial químico es menor. El potencial químico es la tendencia de un componente a “escapar” de una determinada fase. Aprovechando este fenómeno de transporte fisicoquímico se busca separar uno o varios componentes de la fase gas. Dichos componentes que se desean separar son llamados “soluto”, mientras que en la fase líquida son llamados “absorbentes”. Las relaciones de equilibrio de fases para los sistemas gas-líquido obedecen la ley de Henry, que será descrita a continuación.

5.3 Ley de Henry (equilibrio de fases gas-líquido)

La ley de Henry (formulada en 1803 por William Henry), que es una relación lineal entre la presión parcial del gas p_A , en equilibrio con concentración en la fase líquida C_{LA}^* .

$$p_A = H_A A_L^* \quad (5.3.1)$$

Donde se supone a H_A constante para componente A en el medio acuoso. La ley de Henry es generalmente precisa para gases con baja solubilidad como el dióxido de carbono en agua. La ley de Henry se muestra gráficamente en la Fig. (5.3.1) donde las concentraciones en equilibrio de una fase puede ser calculada fácilmente dada la concentración en la otra fase.

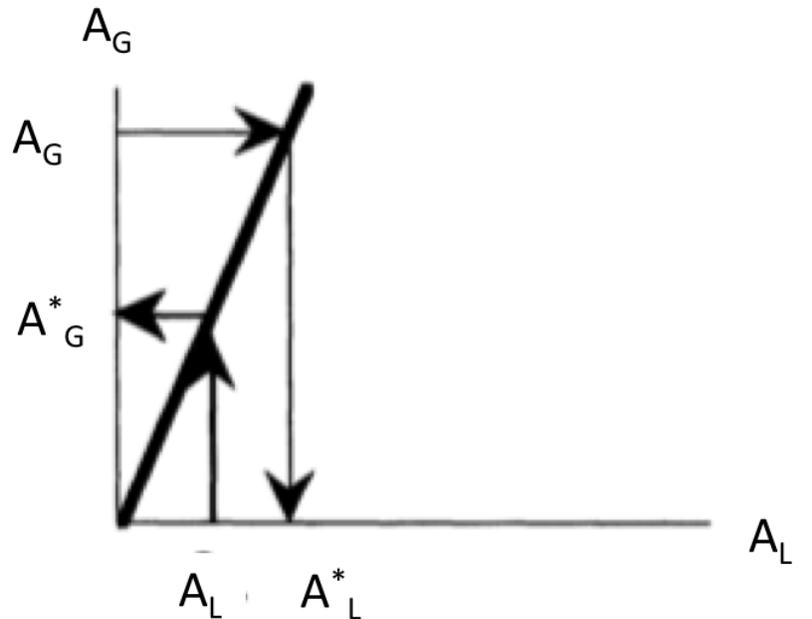


Figura 5.3.1 Concentraciones de equilibrio basado en la ley de Henry. (Dunn, Heinzle, Ingham, & Pfenosil, 2003)

La solubilidad del CO_2 en solución puede cambiar en función de la temperatura y de la concentración de los componentes de electrolitos contenidos en una solución dada. La solubilidad del CO_2 en una solución electrolítica se puede estimar en base a un método desarrollado por Dirk Willem, Van Krevelen y su asistente de investigación Ene Hoftijzer, que fue propuesto originalmente por Setchenowin 1892 (Jennifer, 2012). El método

empírico se refiere a la Ley de Henry como una constante para CO₂ en agua pura, H⁰ y correspondiente a H para una solución de electrolito (ecuaciones 5.3 2. y 5.3 3) donde se considera el cálculo independiente de la fuerza iónica I (M) de la solución electrolítica.

$$\log_{10} \left(\frac{H}{H^0} \right) = hI \quad (5.3 2)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (5.3 3)$$

Donde c_i son la concentración de iones y z_i son la carga. La cantidad h (en L/g de iones) en la ecuación 5.3.2, es la suma de las contribuciones de los iones positivos y negativos asociados con las especies iónicas disociadas en solución, tal que:

$$h = h_+ + h_- + h_g \quad (5.3 4)$$

Donde h_g son las especies iónicas asociadas con el gas.

La tabla 5.3.2 muestra una lista de los datos de solubilidad requeridos para la determinación de h para el CO₂ en diversas soluciones de electrolito. Si h es positivo, la relación de solubilidad es mayor que 1.0, lo que implica que el CO₂ es menos soluble en la solución iónica que en agua (ver ecuación 5.3 2).

Tabla 5.3 1 de h_+ , h_- , y H_g (L / g de iones) de CO₂ en soluciones de electrolitos

Evaluando h_+ y h_- (L/g ion)				Evaluando h_G (L/g ion) del CO ₂	
(L/g h_+ ion)		(L/g h_- ion)		°C	h_G
H ⁺	0.000	NO ₃ ⁻	-0.001	0	-0.007
HNH ₄ ⁺	0.028	Br ⁻	0.012	15	-0.010
Fe ²⁺	0.049	Cl ⁻	0.021	25	-0.019
Mg ²⁺	0.051	CO ₃ ²⁻	0.021	40	-0.026

Ca ²⁺	0.053	SO ₄ ²⁻	0.022	50	-0.029
Co ²⁺	0.058	OH ⁻	0.066		
Ni ²⁺	0.059				
K ⁺	0.074				
Na ⁺	0.091				

El proceso de cálculo de la constante de Henry para el CO₂ que considera su funcionalidad con la temperatura y la salinidad, se muestra en el anexo D. A continuación en la tabla 5.3 2. se muestran los valores calculados del coeficiente de Henry para el CO₂ en diferentes unidades considerando sólo las más comunes y los medios acuosos relevantes.

Tabla 5.3 2 Henry para el CO₂ a 25 °C y 1 atm en diferentes unidades.

Sistema	mol/(kg atm)	mol/(m ³ bar)	atm/M	atm/fraccmol
CO ₂ -SW	0.028	28.021	35.221	1956.741
CO ₂ -H ₂ O	0.034	33.600	29.372	1631.802
CO ₂ - MEA(2.3M)	0.043	42.644	23.143	1285.727
SO ₂ -H ₂ O	29.077	28697.173	0.034	1.911

5.4 Coeficientes de transferencia de masa.

El siguiente fenómeno que influye sobre la transferencia de masa del CO₂, son los procesos difusivos a través de las películas estancadas del líquido y del gas, así como la velocidad de los flujos de cada una de las fases, que determinan el espesor de la capa límite (películas estancadas) donde se lleva a cabo el proceso de difusión del CO₂. Los coeficientes de transferencia de masa caracterizan cuantitativamente este fenómeno. Los coeficientes de transferencia dependen básicamente de la configuración del medio de contacto gas-líquido y de flujos de las fases gas y líquida. La tabla 5.4 1 muestra algunos rangos de valores reportados para varias configuraciones de equipos de transferencia de masa.

Tabla 5.4 1 Coeficientes de transferencia de masa de diferentes equipos de transferencia de masa (Nauman, 2002)

Dispositivo de contacto	K_LA (1/s)
Tanques con agitación mecánica	0.02-0.2
Columna de platos	0.01-0.05
Columna empacada	0.005-0.02
Columna de Burbujas	0.005-0.05

Los coeficientes de transferencia de masa se pueden expresar en distintas unidades ya que la concentración del soluto de interés suele definirse en términos de fracciones mol en un líquido o un gas, o en términos de presiones parciales en el caso sólo de gases. Por consiguiente, podemos definir el coeficiente de transferencia de masa de varias maneras. La tabla 5.4 2 muestra algunos coeficientes de transferencia de masa para tres diferentes sistemas de unidades.

Tabla 5.4 2 Unidades de transferencia de masa. (Geankopolis, 1998)

Expresiones	Unidades SI	Unidades cgs	Sistema inglés
k_C, k_L, k_G	m/s	cm/s	ft/h
K_y, k_x	$\frac{kgmol}{s m^2 mol frac}$	$\frac{gmol}{s cm^2 mol frac}$	$\frac{lb mol}{h ft^2 mol frac}$
$k_G,$	$\frac{kg mol}{s m^2 Pa} \frac{kg mol}{s m^2 atm}$	$\frac{g mol}{s cm^2 atm}$	$\frac{lb mol}{h ft^2 atm}$

A pesar de sus múltiples variantes su significado es el mismo es una medida de la resistencia o facilidad que tiene el compuesto gaseoso a transferirse a la fase líquida.

Para evaluar los valores de los coeficientes de transferencia de masa, existen muchas correlaciones experimentales para columnas empacadas al azar, donde las más útiles se resumen en tabla 5.4.3

Tabla 5.4 3 Las correlaciones para los coeficientes de transferencia de masa del lado del gas y/ o del lado de líquido para empaques distribuidos al azar.(Wang, CQ, Yuan, X.G., T.Yu, 2005)

Autor	k_L	k_G	*	Aplicación y empaques usados
Van Krevelen y Hofstijzer (1947)	$k_L = 0.015 \frac{D_L}{\left[\frac{\mu_L^2}{\rho_L^2 g}\right]^{1/3} \left(\frac{\rho_L u_L}{a_e \mu_L}\right)^{2/3} Sc_L^{1/3}}$	$k_G = 0.2 \frac{D_G}{d_c} \left(\frac{\rho_L u_L}{a_p \mu_L}\right)^{0.8} Sc_G^{1/3}$	CW	Absorción de CO ₂ en aminas
Shulman y Grouff (1952)	$k_L = m \left(\frac{D_L}{a_e}\right) \left(\frac{\rho_L u_L}{\mu_L}\right)^{1-n} Sc_L^{0.5}$	$k_G = 0.0137 (\rho_G u_G)^{0.65} Sc_G^{-2/3}$	OC	Anillos Rasching de 1 pulgada
Shulman et al (1955)	$k_L = 25.1 \frac{D_L}{d_p} \left(\frac{d_p \rho_L u_L}{\mu_L}\right)^{0.45} Sc_L^{0.5}$	$k_G = 1.195 u_G \left[\frac{d_p \rho_G u_G}{\mu_G (1 - \epsilon)}\right]^{-0.36} Sc_G^{-2/3}$	CW	Anillos Rasching de 1/2 a 1 1/2-in. Sillas Berl de 1/2 a 1-in. Usando naftaleno, determinada por su evaporación a flujos de gas 100 - 1,000 lb/h

Bravo and Fair (1982)	$k_L = \frac{0.0051}{(a_p d_p)^{-0.4}} \left(\frac{\mu_L g}{\rho_L} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\rho_L u_L}{a_e \mu_L} \right)^{2/3} S_{C_L}^{-0.5}$	$k_G = c \left(\frac{D_G}{(a_p d_p)^2} \right) \left(\frac{\rho_G u_G}{a_p \mu_G} \right)^{0.7} S_{C_G}^{1/3}$	PT	Se basaron en los resultados de columnas de destilación
Billet and Schultes (1993)	$k_L = C_L \left(\frac{\rho_L g}{\mu_L} \right)^{\frac{1}{6}} \left(\frac{D_L}{d_H} \right)^{0.5} \left(\frac{u_L}{a_p} \right)^{1/3}$	$k_G = C_G \frac{a_p^{0.5} D_G}{\sqrt{d_h (\varepsilon - h_L)}} \left(\frac{\rho_G u_G}{a_p \mu_G} \right)^{3/4} S_{C_G}^{1/3}$	PT	Anillos Pall, anillos Rasching, sillas Berl. Sistemas con solventes orgánicos
Onda (1968)	$k_L = 0.0051 (\text{Re}_L)^{2/3} \left(\frac{a_p}{a_e} \right)^{2/3} (S_{C_L})^{-1/2} (a_p d_p)^{0.4}$	$k_G = C \text{Re}_L^{0.7} S_{C_G}^{\frac{1}{3}} (a_p d_p)^{-2} (a_p D_G)$	CW	Anillos Pall, anillos Rasching, sillas Berl. Sistemas acuosos

En donde la tabla anterior la sigla PT significa la teoría de la penetración (Higbie en 1935), * CW significa correlación basado en columnas de pared mojada, y OC significa otras correlaciones.

La correlación de Onda es una ecuación predictiva muy útil para el diseño de torres con relleno al azar. La ecuación se obtuvo de la investigación detallada sobre los efectos hidrodinámicos y de las propiedades físicas de líquidos sobre la superficie mojada de los empaques distribuidos al azar en una columna de absorción, su investigación permitió estimar el área interfacial efectiva. Esta correlación de Onda a menudo sobreestima el área interfacial efectiva debido a que su predicción incluye el área de la zona muerta. Las correlaciones de Onda sólo son aplicables para empaques: anillos Raschig, Berl Saddle, esferas y varillas de embalaje, y Anillo Pall cerámica, este modelo no es aplicable a un nuevo tipo de empaques al azar. Algunas otras limitaciones se mencionan a continuación:

$$0.04 < Re_L < 500 \quad (5.4 1)$$

$$1.2 * 10^{-8} < We_L < 0.272 \quad (5.4 2)$$

$$5 * 10^{-9} < Fr_L < 1.8 * 10^{-2} \quad (5.4 3)$$

$$0.3 < \frac{\sigma_c}{\sigma_L} < 2 \quad (5.4 4)$$

Donde

Re_L es el número de Reynolds en la fase líquida, We_L es el número de Weber, Fr_L es el número de Froude, los cuales son números adimensionales, definidos a partir de las propiedades de la fase líquida, como son el flujo, y propiedades fisicoquímicas, que dependen tanto de la temperatura, como la salinidad para el agua de mar, σ_c es la tensión superficial del material de empaque, y σ_L es la tensión superficial del líquido. Ecuaciones en el anexo E.

El caso habitual para un sistema de gas-líquido donde la resistencia del lado del líquido es controlante. El coeficiente global de transferencia del lado líquido queda expresado de la siguiente forma:

$$K_L = HeK_G = \frac{1}{1/k_L + 1/HeK_G} \quad (5.45)$$

Este coeficiente es especialmente útil cuando se incorpora en los balances de materia, los cuales están basados en las concentraciones del soluto contenidos en los bulk de gas y líquido.

6 Propiedades hidrodinámicas de columnas empacadas

Las torres empacadas se usan para contactar continuamente a contracorriente o co-corriente dos fases en flujo. Son columnas verticales y están rellenas con empaque. El líquido se distribuye homogéneamente en el empaque y desciende a través de él exponiendo una gran superficie de contacto con el gas.

El objetivo del empaque es mejorar la eficiencia de transferencia de masa.

- Maximizar el área superficial efectiva (área disponible para la transferencia de masa)
- Favorecer la distribución del vapor y líquido de la columna.

Las dimensiones de los empaques pueden variar, pero hay criterios para poder seleccionar los empaques, por ejemplo los tamaños de empaque de 25 mm a 50 mm se usan generalmente para flujos de gases de 0.25 m³/s. Los mayores de 50 mm se usan para flujos de gas de 1 m³/s. Generalmente los tamaños más pequeños ofrecen superficies específicas mayores pero mayores caídas de presión (Treybal, 1988).

La importancia de conocer la física de nuestro sistema es que nos permite entender la distribución de volumen del líquido y del gas, que impactan directamente en la transferencia de masa y puede generar limitaciones a nivel físico.

6.1 Definiciones hidrodinámicas

Área específica (a_p) de transferencia de masa es un parámetro muy importante, ya que relaciona el aspecto de la transferencia de masa con la parte hidráulica. Esta área es ofrecida para la transferencia de masa por unidad (Comportamiento, Manuel, & Rojas, 2012) de volumen de empaque, la cual depende de la geometría. (Ponce, 2004)

El área interfacial entre el líquido y el empaque sólido (a_m), área superficial mojada: Relaciona el flujo de las dos fases en empaques irrigados. Es decir que cuantifica el área del líquido en las zonas muertas, donde no existe transferencia de masa.

El área efectiva para la transferencia de masa “ a_e ”. Es aquella en la cual se presenta la transferencia de masa, incluyen las superficies de las gotas y chorros que fluyen suspendidas a través del espacio vacío del empaque sin tocar las superficies de estas. Esto parte de las propiedades del líquido en el área de superficie mojada, como los efectos de la tensión superficial, la viscosidad y el estudio de dinámica de fluidos y consideraciones teóricas.

Existen varias correlaciones para estimarla y esta depende del tipo de empaque y propiedades fisicoquímicas de los fluidos así como de la velocidad del flujo.

Tabla 6.1 1 Correlaciones del área efectiva para columnas empacadas (Wang, CQ, Yuan, X.G., T.Yu, 2005)

Autor	Correlación
Onda (1968)	$\frac{a_e}{a_p} = 1 - \exp \left[-1.45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_L} \right)^{0.75} Re_L^{0.1} Fr_L^{-0.05} We_L^{0.2} \right]$
Puranik y Vogelpohl (1974)	$\frac{a_w}{a_p} = \frac{a_e}{a_p} = 1.045 \left(\frac{\rho_L u_L}{\mu_L a_p} \right)^{0.041} \left(\frac{\rho_L u_L^2}{\sigma_L a_p} \right)^{0.133} \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_L} \right)^{0.182}$ $\frac{a_{stat}}{a_p} = 0.229 - 0.091 \ln \left(\frac{\rho_L g}{a_p^2 \sigma_L} \right)$ $\frac{a_{dyn}}{a_p} = \frac{a_w}{a_p} - \frac{a_{stat}}{a_p}$

Kolev(1976)	$\frac{a_e}{a_p} = 0.583 \left(\frac{\rho_L g}{a_p^2 \sigma_L} \right)^{0.49} \left(\frac{u_L^2 a_p}{g} \right)^{0.196} (a_p d_p)^{0.42}$
Bravo y Fair (1982)	$\frac{a_e}{a_p} = 0.948 \left(\frac{u_L \mu_L}{\sigma_L} \frac{6 \rho_G u_G}{a_p \mu_G} \right)^{0.392} \frac{\sigma_L^{0.5}}{Z_t^{0.4}}$
Billet y Schultes (1999)	$\frac{a_e}{a_p} = 1.5 (a_p d_h)^{-0.5} \left(\frac{\rho_L u_L d_h}{\mu_L} \right)^{-0.2} \left(\frac{u_L^2 \rho_L d_h}{\sigma_L} \right)^{0.75} \left(\frac{u_L^2}{g d_h} \right)^{-0.45}$
Nakajima et al (2000)	$\frac{a_e}{a_p} = 0.6119 \left(\frac{u_L \mu_L}{\sigma_L} \right)^{0.4305} \left(\frac{\rho_G u_G}{a_p \mu_G} \right)^{1-0.192 \mu_L / \mu_{LR}}$

Zona muerta: Es aquella zona del empaque donde permanece atrapado el líquido y llega un momento que se satura y no contribuye en la transferencia de masa.

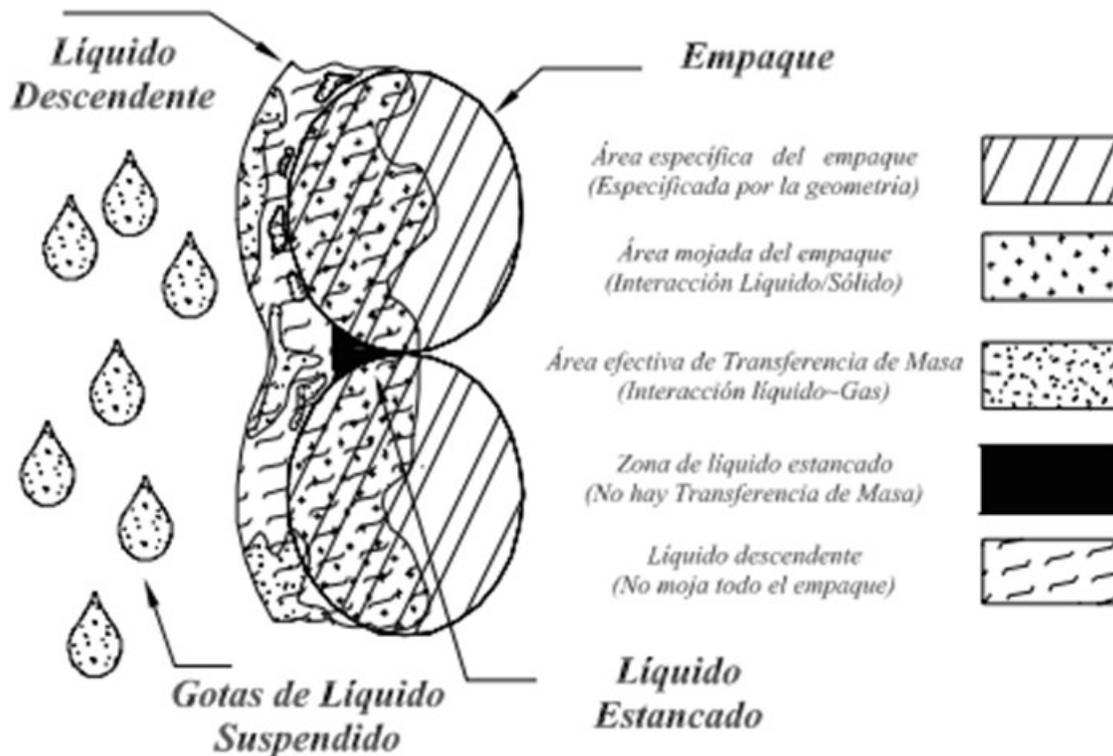


Figura 6.1 1 Representa un esquema donde se observa la diferencia entre estos tipos de áreas (Ponce, 2004).

Caída de presión.

La presencia de los elementos del empaque dentro de la columna, provocan una restricción al flujo tanto a la fase líquida como a la gaseosa. Por lo que se tiene dos tipos de caídas de presión:

Caída de presión seca: es la caída de presión de un gas que fluye a través de un empaque seco es una base de criterio para fijar la condición de operación de una columna.

Caída de presión irrigada: En una columna empacada con flujos en contracorriente de líquido y gas, al momento en que la fase líquida empieza a fluir sobre el empaque (en forma de película, riachuelos y gotas), la fracción de vacío del empaque es reducida por el líquido retenido provocando que la caída de presión sea mayor que la desarrollada solamente por el flujo de gas. Con una velocidad constante de líquido en una caída de presión (DP) vs. La velocidad del gas (G) como se muestra en la figura las líneas de operación empiezan con una línea paralela a la línea de empaque seco, la cual tienen un punto de inflexión que es conocido como punto de carga. A mayores velocidades de líquido, la pendiente de esta línea empieza a incrementarse rápidamente, debido a que el líquido retenido aumenta proporcionalmente a medida que se incrementa la velocidad del gas, provocando condiciones de inundación dentro de la columna. En estos puntos la columna es inoperable por lo que se busca no caer en estas condiciones.

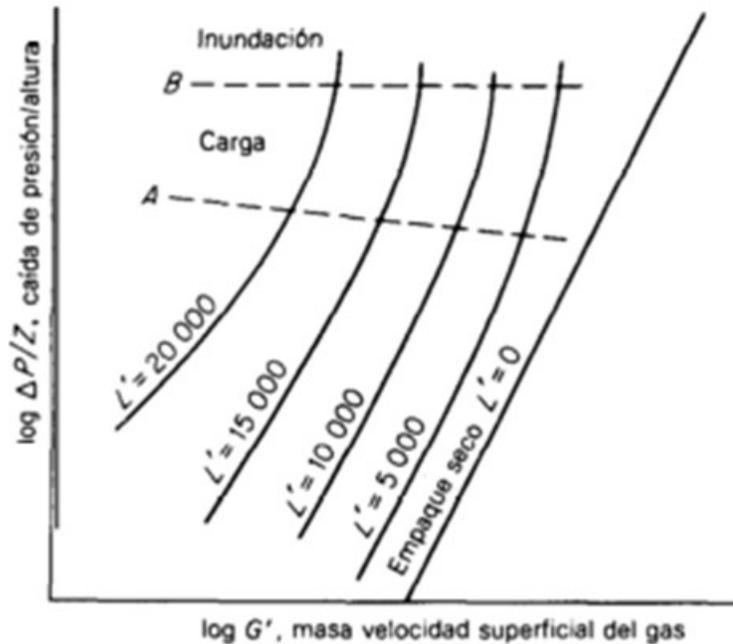


Figura 6.1 2 Caídas de presión en columnas empacadas (Ponce, 2004)

Normalmente los absorbedores y desorbedores están diseñados para caídas de presión del gas del 200 a 400 N/m² por metro de espesor empacado (0.25 a 0.5 in H₂O/ft)(Treybal, 1988).

Retención del líquido.

Dentro de una columna, la retención de líquido es una relación entre el volumen de líquido que se encuentra en el interior de la columna y el volumen dentro de la columna empacada. La retención de líquido es de gran importancia ya que mediante este aspecto se puede relacionar la transferencia de masa y la fenomenología hidráulica. Hay dos tipos de retención de líquido en una columna empacada: la estática y la dinámica.

Retención Estática: Representa una relación entre el volumen del líquido y el volumen del empaque, después de haber sido drenado. Este tipo de retención depende del área superficial del empaque.

Retención Dinámica.

Es la retención líquida de operación, es el volumen de líquido por volumen de empaque. La cantidad de líquido retenido principalmente depende de la velocidad del líquido y la velocidad del gas. Mediante la retención líquida dinámica se pueden relacionar la fenomenología hidráulica y la transferencia de masa:

$$h_L = V_L/V_E \quad (8.11)$$

Donde h_L es el (Volumen de líquido por volumen de empaque).

Tabla 6.1 2 Modelos para estimar el líquido retenido (Cormos & Gaspar, 2012) y (Dutta, 2009)

Autor	Correlación
Suess y Spiegel (1992)	$h_L = ca^{0.83}U_L^x \left(\frac{\mu_L}{\mu_L^0}\right)^{0.25}$
Billet y Shultes (1999)	$h_L = \left(12 \frac{\mu_L U_L a^2}{g \rho_L}\right)^{1/3}$
Bravo, Rocha y Fair (1996)	$h_L = \left(\frac{116.48(We_L Fr_L)^{0.15} S^{0.359}}{S Re_L^{0.2} \varepsilon^{0.6} (1 - 0.93 \cos(\gamma)) \sin(\theta)}\right)^{2/3} \left(\frac{3 \mu_L U_L}{\rho_L \sin(\theta) \varepsilon g}\right)^{1/3}$
Dutta(2009)	$h_L = 0.93 \left(\frac{u_L^2 a_p}{g}\right)^{1/6} \left(\frac{\mu_L^2 a_p^3}{\rho_L^2 g}\right)^{1/100} \left(\frac{\sigma_L a_p^2}{\rho_L g}\right)^{1/8}$
Valiente(2010)	$h_L = \left[12 \frac{Fr_L}{Re_L}\right]^{1/3} \left[\frac{a_e}{a_p}\right]^{2/3}$
Kister (1992)	$h_L = \frac{1}{12\varepsilon} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L}\right)^{1/6} (u_L a_p)^{0.5}$

La cantidad de líquido retenido en el lecho empacado, es razonablemente constante con respecto a los cambios en la velocidad del gas, aunque aumenta con el flujo del líquido. En la figura 6.1.3 la región A y C, la retención del líquido aumenta rápidamente con el flujo de gas, el área libre para el flujo de gas se reduce y la caída de presión aumenta más rápidamente. Esto se conoce como zona de carga. Cuando el flujo del gas aumenta hasta C a un flujo del líquido, ocurre uno de los siguientes cambios:

1 Una capa de líquido, a través de la cual burbujea gas, puede aparecer en la parte superior del empaque.

1 El líquido puede llenar la torre, empezando por el fondo o por cual restricción intermedia.

2 Las capas de espuma pueden elevarse rápidamente a través del empaque, el arrastre del líquido por el gas efluente aumenta con rapidez y la torre se inunda. Entonces la caída de presión del gas aumenta rápidamente.

En el punto C es conocido como el punto de inundación que es una condición inoperable de la columna donde la velocidad del gas no permite descender al líquido aumentando la caída de presión además de sacar el líquido por la parte superior de la columna.

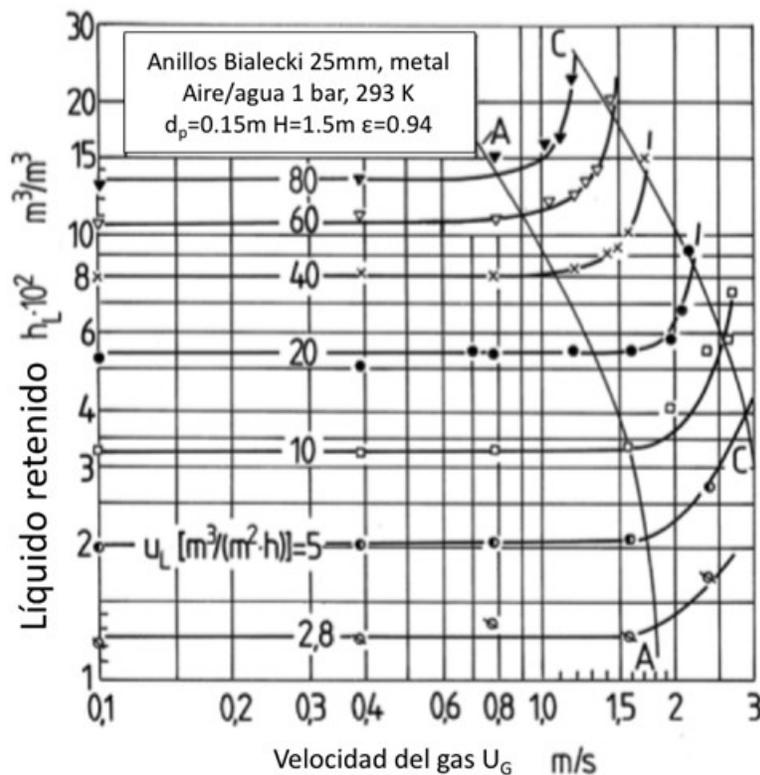


Figura 6.1 3 Líquido retenido en punto de carga e inundación. (Fallis, 2013)

El líquido retenido puede variar dependiendo del sistema de contacto, la tabla 6.1.3 muestra las diferencias que pueden presentarse, observándose variaciones de hasta un orden de magnitud entre los equipos de contacto.

Tabla 6.1 3 Rangos de operación del volumen de líquido retenido de diferentes equipos de transferencia de masa (Nauman, 2002)

Dispositivo de contacto	Líquido retenido V_l/V
Tanques con agitación mecánica	0.9
Columna de platos	0.15
Columna empacada	0.05
Columna de Burbujas	0.95

Pero a pesar de que el mayor volumen de líquido retenido se presenta en la columna de burbujas, la operación de esta requiere un costo de energía grande para poder burbujear el gas de combustión al sistema, la agitación mecánica del mismo modo requiere costo para mantener un buen mezclado. Por tanto en el tratamiento de gases de combustión se prefiere el uso de torres de spray y columnas empacadas, donde las caídas de presión son menores, entre los dispositivos de contacto. Para fines de esta tesis se consideran las correlaciones de Kister (1992) de la tabla 6.1.2 que nos permite trabajar en flujos grandes.

Limitaciones de la ecuación de Kister (1992) son:

$$0.15 < Re_L < 200 \quad (8.1 2)$$

$$55.77 \text{ m} < a_p < 426.51 \text{ m} \quad (8.1 3)$$

$$0.57 < \varepsilon < 0.99 \quad (8.1 4)$$

$$929.1 < \rho_L < 1121.3 \text{ kg/m}^3 \quad (8.1 5)$$

6.2 Inundación y gráfica de Eckert

Las condiciones para la inundación en los empaques al azar dependen del empaque y la operación (en seco o húmedo) y del acomodo del empaque. La curva superior de la figura 6.2 1 correlaciona razonablemente bien los datos sobre la inundación para la mayoría de los empaques al azar. El límite de la carga no se puede correlacionar fácilmente. Por lo que se busca trabajar rangos fuera de esta zona. Eckert nos plantea en sus gráficas el límite para la inundación y permiten predecir las caídas de presión en empaques comerciales.

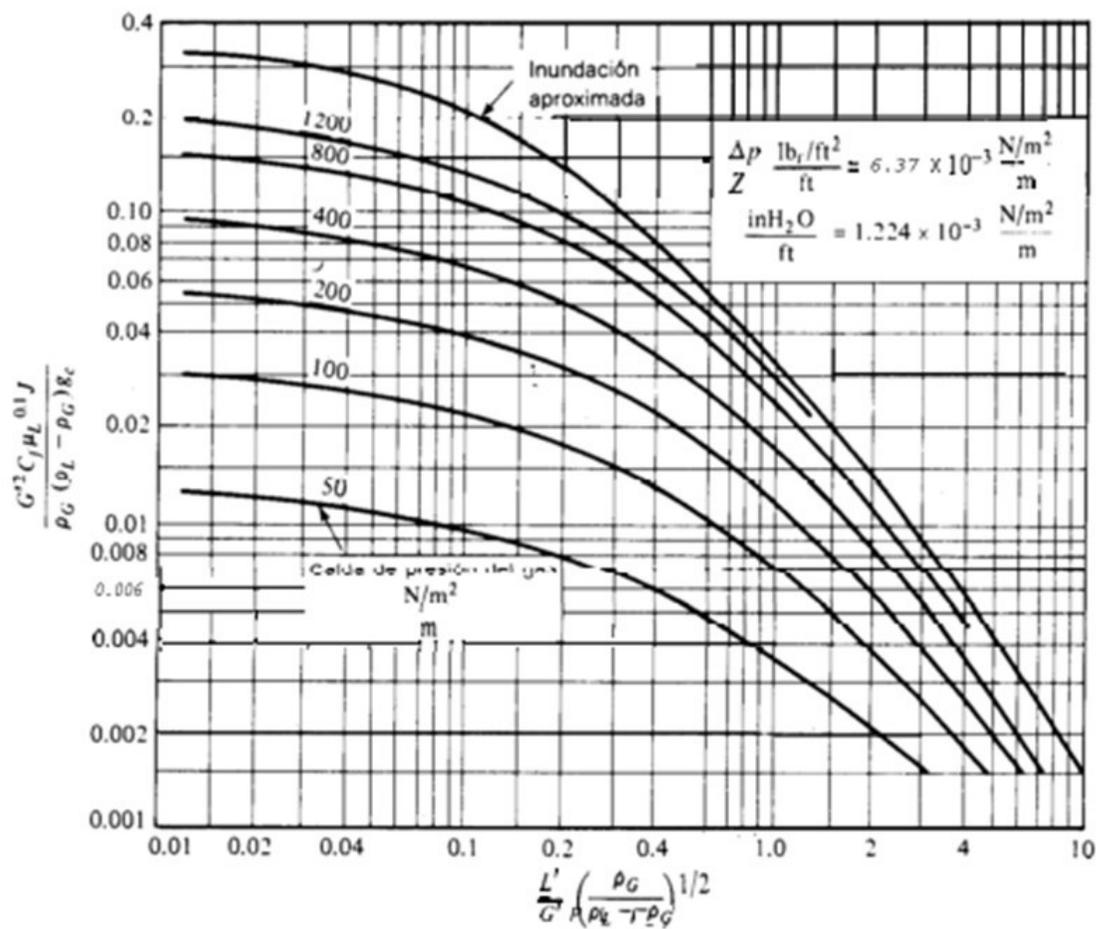


Figura 6.2 1 Inundación y caídas de presión en torres empacadas al azar (Coordenadas de Eckert, Chemical Process Products Division, Norton)

7 Construcción del Modelo Matemático Balance de materia en columnas empacadas

Un modelo matemático es una representación abstracta de un sistema real, donde todos los comportamientos u opciones se pueden simular por medio de ecuaciones matemáticas cuyas variables y sus relaciones están previamente establecidas. Los modelos físicos se usan principalmente para hacer simulaciones. Se llama simulación a un experimento realizado sobre el modelo de un sistema, esta herramienta matemática nos permite conocer su comportamiento y estabilidad ante diferentes condiciones ahí simuladas.

Diferentes enfoques de modelado se utilizan para describir la transferencia de masa y de calor en las columnas. Generalmente, se apoyan en dos conceptos de uso general: los modelos de etapa de equilibrio y no equilibrio. La esencia del enfoque de equilibrio es ideal para sistemas no reactivos y se basa en segmentos teóricos (unidos a través de ecuaciones de balance de masa y energía) en el que se supone que los líquidos y el gases alcanzan el equilibrio caracterizada por transporte de masa infinitamente rápido. Todas las reacciones químicas, entre CO_2 y el agua implican que el equilibrio gas-líquido rara vez es posible alcanzarlo en la práctica. Esto hace que el concepto de no equilibrio sea más apropiado. La esencia de este concepto tiene en cuenta las tasas reales de transferencia de masa y calor incluyendo reacciones químicas. La masa y calor transferido a través de la interfase pueden ser descritos por el modelo de dos películas como se explicó anteriormente. La reacción depende de la cinética de régimen, y o bien puede considerarse instantánea (se puede suponer equilibrio).

Ambos enfoques tienen diferentes grados de complejidad en gran parte diferenciada por particularidades que se ilustran en la Figura 7 1, en la que los ejes horizontales y verticales muestran el aumento de la complejidad tanto para la reacción y la transferencia de masa, respectivamente. Sin embargo, las descripciones dinámicas rigurosas de contactores gas-líquido industriales conducen a sistemas de ecuaciones difíciles de resolver de forma fiable y con la suficiente rapidez, esto último en la actualidad parece ser menos un obstáculo, gracias a los avances realizados en la velocidad de procesamiento de las computadoras modernas.

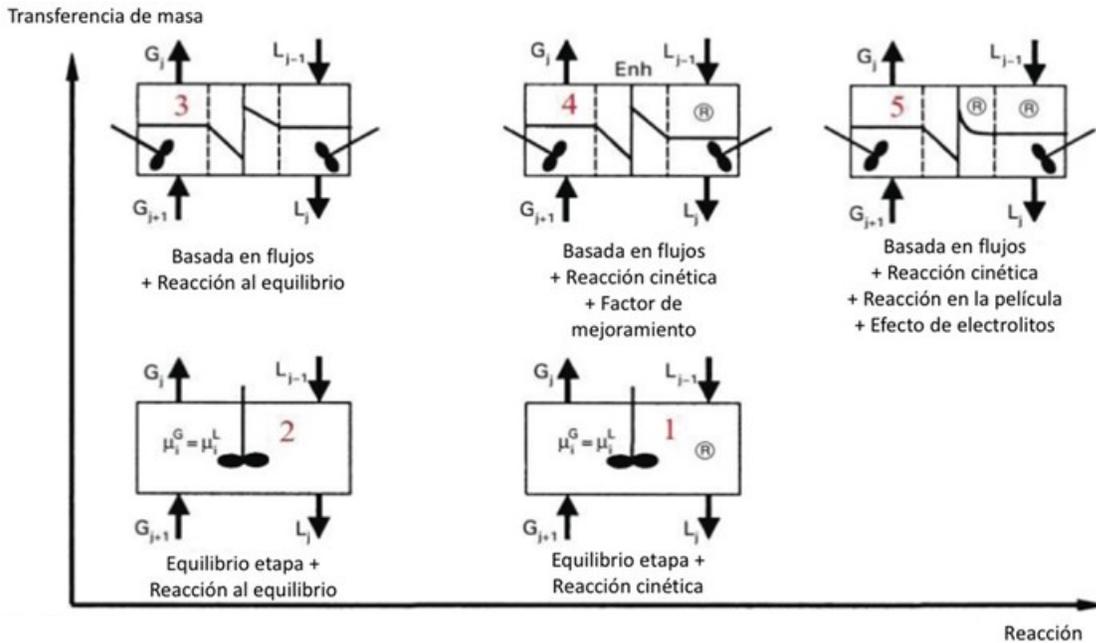


Figura 7.1 Representación teórica de los diferentes niveles de complejidad del modelo de un segmento. Los modelos están etiquetados 1-5 con su grado de complejidad.

7.1 Balances de materia

Los balances de materia empiezan con definir primeramente el sistema donde se realizará el balance, como caso de estudio se plantea un delta de volumen definido por un área de sección transversal constante de una columna empacada con una altura ΔZ , como se muestra en la figura 7.1.1. A continuación se describen los diferentes tipos de balances de materia que pueden realizarse.

Un balance de masa global está escrito como a la ecuación (7.1.1), donde hay dos entradas y dos salidas, como se muestra en la figura 7.1.2.

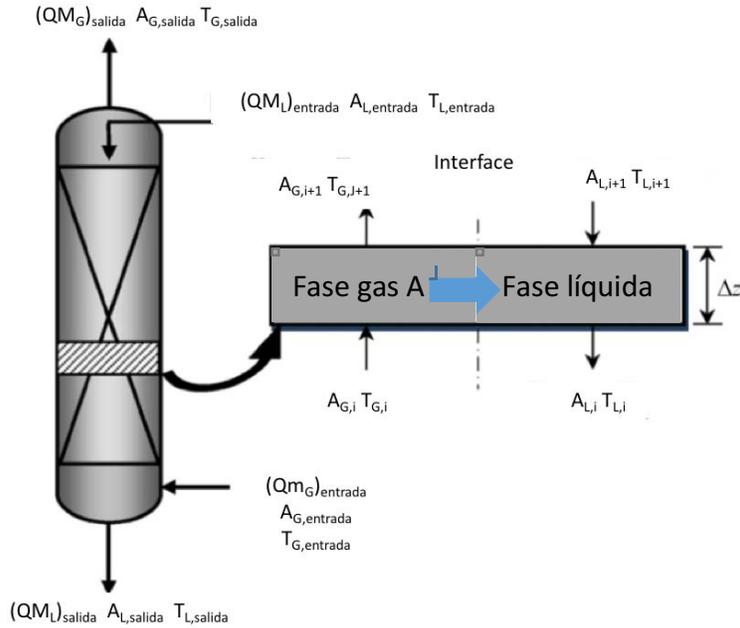


Figura 7.1 1 Discretización de una columna de absorción.

$$(Q_L)_{entrada} + (Q_G)_{entrada} = (Q_L)_{salida} + (Q_G)_{salida} \quad (7.1 1)$$

Los balances de masa de fase son más útiles, y aquí se considera que la masa en una fase se intercambia con la otra a través de la interfase. Los balances por fase son:

Fase líquido

$$\frac{d(V_L \rho_L)}{dt} = (Q_L \rho_L)_{entrada} - (Q_L \rho_L)_{salida} + M_A K_L a_e (A_L^* - A_L) \quad (7.1 2)$$

Fase gas

$$\frac{d(V_G \rho_G)}{dt} = (Q_G \rho_G)_{entrada} - (Q_G \rho_G)_{salida} - M_A K_L a_e (A_L^* - A_L) \quad (7.1 3)$$

Donde M_A es la masa de toda la fase que contiene un mol de A (kg / mol A) para el componente A.

Pero para describir la reacción química que ocurre en una fase, se lleva un balance de materia por componente en cada fase, teniendo en cuenta las siguientes consideraciones: suponemos que la película estancada del lado del líquido limita la transferencia de masa (caso válido para gases poco solubles). El $K_L a_e$ es un coeficiente de transferencia global que incluye el área efectiva específica usada para la transferencia interfacial. Q_L y Q_G son el flujo volumétrico de la fase líquido y gas respectivamente.

Balance de componente para la fase líquida

$$\frac{d(V_L A_L)}{dt} = (Q_L A_L)_{entrada} - (Q_L A_L)_{salida} + K_L a_e V \left(\frac{A_G}{He_A} - A_L \right) + V_L (R_A)_L \quad (7.1 4)$$

Balance de componente para la fase gas

$$\frac{d(V_G A_G)}{dt} = (Q_G A_G)_{entrada} - (Q_G A_G)_{salida} - K_L a_e V \left(\frac{A_G}{He_A} - A_L \right) + V_G (R_A)_L \quad (7.1 5)$$

Recordando que todas las ecuaciones han sido definidas para un delta de volumen constante, definido por un ΔZ de altura constante de una columna empacada de área de sección transversal constante.

La V es el volumen de trabajo del sistema se define como la suma del volumen que ocupa la fase líquida y volumen que ocupa la fase gas del sistema como la ecuación (7.1 6)

$$V = V_L + V_G \quad (7.1 6)$$

Pero se pueden desprejar algunos términos como la reacción en la fase gas, y dividiendo el volumen total de la columna empacada en n etapas de altura ΔZ denominadas “ n ” etapas, se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias.

Fase gas para n etapas

$$\frac{d(A_G)_i}{dt} = \frac{Q_{G,i}}{V_{G,i}} (A_{G,i+1} - A_{G,i}) - K_{L,i} a_{e,i} \frac{v_i}{V_{G,i}} \left(\frac{A_{G,i}}{He_{A,i}} - A_{L,i} \right) \quad (7.1 7)$$

A un tiempo $t = 0$, corresponde una concentración A_G^0 , $A_G|_{t=0} = A_G^0$

Fase líquida para n etapas

$$\frac{d(A_L)_i}{dt} = \frac{Q_{L,i}}{V_{L,i}} (A_{L,i-1} - A_{L,i}) + K_{L,i} a_{e,i} \frac{v_i}{V_{L,i}} \left(\frac{A_{G,i}}{He_{A,i}} - A_{L,i} \right) + (R_A)_{L,i} \quad (7.1 8)$$

A un tiempo $t = 0$, corresponde una concentración A_L^0 , $A_L|_{t=0} = A_L^0$

El volumen del líquido lo podemos calcular de la siguiente manera

$$V_L = h_L V_e \quad (7.1 9)$$

Donde V_e es el volumen de empaque, y h_L es el volumen de líquido retenido por volumen de empaque.

Para el volumen del gas:

$$V_G = V_e(\varepsilon - h_L) \quad (7.1 10)$$

Donde ε es el volumen de espacios huecos, ya que el resto de espacios huecos disponibles que el gas puede ocupar.

De la fase líquida se hace para cada componente, CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , cuyas concentraciones iniciales son las correspondientes al agua, estimadas a partir del DIC, S, T, las condiciones en la fase gas solo corresponde al CO_2 que existe en el aire. Es decir suponemos que en la columna circula el agua, para después incorporarse el CO_2 en la columna.

7.2 Balance de energía

Para modelar la transferencia de energía dentro de la columna empacada en un elemento diferencial puede ser descrita por la siguiente ecuación.

$$\begin{aligned} \{flujo\ de\ energía\ de\ entrada\} &= \{flujo\ de\ energía\ de\ salida\} + \\ \{cantidad\ de\ energía\ acumulada\} &- \{cantidad\ de\ energía\ generada\} - \\ \{cantidad\ de\ energía\ intercambiada\ con\ el\ exterior\} \end{aligned}$$

Esta ecuación indica que la cantidad de calor que se transfiere dentro de una columna empacada ocurre casi de manera simultánea y que algunos términos tienen más efecto que otros según la región de la columna que se esté observando.

La transferencia de energía dentro de la columna se lleva a cabo mediante dos mecanismos: la conducción y la convección. El calor generado por la reacción química se transfiere por conducción y la convección desde el seno del líquido hacia los empaques, a la fase gaseosa así como a las paredes de la columna. El calor transferido entre la columna y el medio ambiente puede ser prácticamente eliminado aislando la columna.

El calor generado de la absorción de CO₂, se considera nulo, por lo que la transferencia de energía solo está en función de la diferencia de temperatura que existe entre las corrientes de la fase líquida y gas que se ponen en contacto dentro de la columna.

$$\frac{d(V_L \rho_L H_L)}{dt} = (Q_L \rho_L H_L)_{entrada} - (Q_L \rho_L H_L)_{salida} + h_g a_e V (T_G - T_L) + U a_{ext} (T_{ext} - T_L) - V_L (\Delta H_R R)_L \quad (7.2 1)$$

$$\frac{d(V_G \rho_G H_G)}{dt} = (Q_L \rho_L H_L)_{salida} - (Q_L \rho_L H_L)_{salida} - h_g a_g V (T_G - T_L) - V_G (\Delta H_R R)_G \quad (7.2 2)$$

Para un sistema donde se desprecia el calor generado por las reacciones, la evaporación del agua y el intercambio de calor con los alrededores (sistema bien aislado), se puede expresar para las “n” etapas el balance de energía (ecuaciones 7.2.3 y 7.2.4) de manera similar al expuesto para el balance de materia.

Para la fase gas

$$\frac{d(T_G)_i}{dt} = \frac{Q_{G,i}}{V_{G,i}/n} (T_{G,i+1} - T_{G,i}) - \frac{a_e h_g}{\rho_{G,i} c_{pG,i}} (T_{G,i} - T_{L,i}) \quad (7.2 3)$$

Para la fase líquida

$$\frac{d(T_L)_i}{dt} = \frac{Q_{L,i}}{V_{L,i}/n} (T_{L,i-1} - T_{G,i}) + \frac{a_e h_g}{\rho_{L,i} c_{pL,i}} (T_{G,i} - T_{L,i}) \quad (7.2 4)$$

7.3 Resolución de una ecuación diferencial por Métodos numéricos.

Los métodos de integración de paso fijo “Step-Size” incluyen los algoritmos del método de Euler, Runge-Kutta 2 orden, y Runge-Kutta 4 orden. Aquí el incremento de DT es constante y el número de pasos viene dado por la siguiente expresión:

$$\#pasos = \frac{\text{tiempo final} - \text{tiempo inicial}}{DT} \quad (7.3 1)$$

Estos métodos presentan problemas de convergencia cuando se enfrentan a sistemas de ecuaciones diferenciales altamente no lineales, que requieren un tamaño de paso más pequeño.

Un método que varía el tamaño de paso automáticamente y considerado robusto es el método de Rosenbrock a menudo llamado también método semi-implícito Runge-Kutta. Este método requiere de un Jacobiano mientras que la fórmula de los métodos de Runge-Kutta solo contiene evaluaciones de la función. El método Rosenbrock (rígida) utiliza un algoritmo de Runge-Kutta de cuarto orden, con unos métodos de integración Step-Size variable. Este método utiliza un método integrado de orden tres para el control de tamaño de paso. El método se puede resumir en el siguiente diagrama.(Macey, Oster, & Zahnley, 2003)

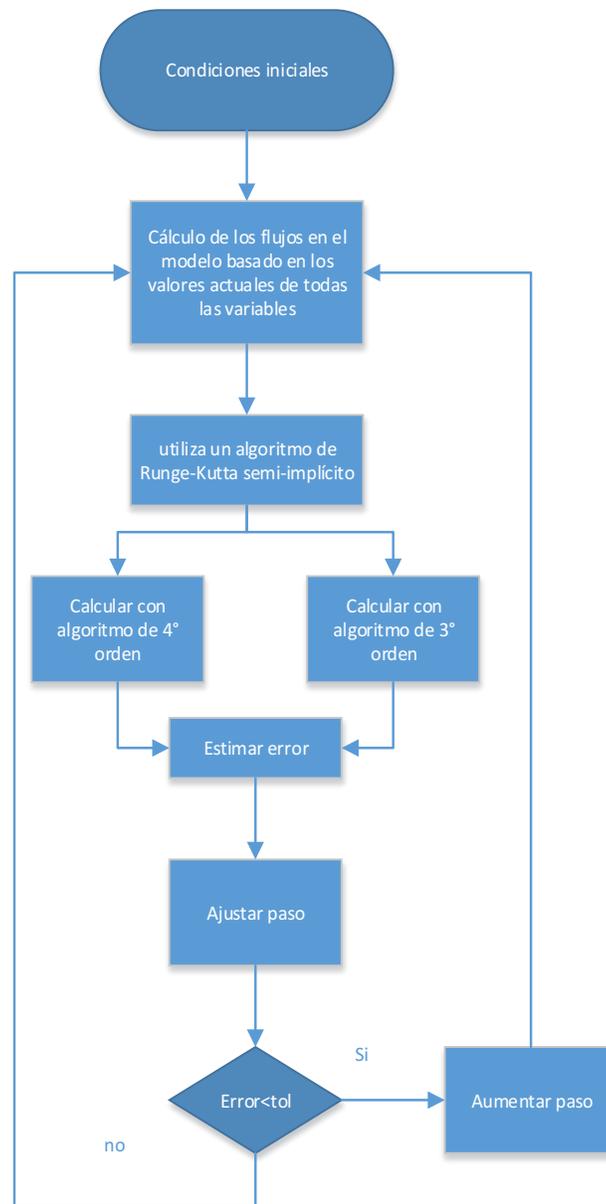


Figura 7.3 1 Diagrama del algoritmo del método de Rosenbrock.

Para los sistemas rígidos de ecuaciones altamente no lineales, el método de Auto-tamaño de paso “auto-step-size” sobreestima los errores al usar factores de un intervalo de 0.1-10 y por lo tanto utiliza step-sizes mucho más pequeñas de lo que es realmente necesario. El método Rosenbrock (rígida) hace un trabajo mucho mejor para este tipo de sistemas, pero con un mayor costo de recursos RAM de la computadora ya que realiza mucho más matemáticas (inversión de la matriz, etc.) para estimar los flujos. Por lo que para sistemas “no rígidos”, el algoritmo de auto-step-size es una opción menos costosa en recursos.

8 Metodología

8.1 Modelo matemático para el sistema CO₂-H₂O

La absorción de CO₂ por agua implica reacciones químicas, y en la mayoría de los casos, las reacciones químicas son lo suficientemente rápidas como para influir en la tasa de transferencia de masa en las películas. Por lo tanto, el transporte de masa y reacción química se pueden producir casi al mismo tiempo, induciendo cambios casi instantáneos en los gradientes de concentración. Esto conduce a la mejora de la transferencia de masa y que debe ser descrito en el modelo. Para modelar se utilizó un modelo de tanques agitados y en cada etapa hay reacción química en la fase acuosa y cada una tiende al equilibrio, tal como se muestra en la siguiente figura 7.1 1.

En cada etapa se considera que la temperatura de equilibrio corresponde a la temperatura del líquido ya que es mayoritario, además se considera que la densidad del agua cambia en cada etapa.

Consideramos para el modelo que el coeficiente de transferencia de masa y energía permanece constante a lo largo de la columna para facilitar el modelado, además de que la absorción de otros compuestos como son los NO_x y SO_x, no influye en la absorción del CO₂, esto por sus bajas concentraciones.

Las reacciones que tienen lugar del dióxido de carbono en el agua pueden ser representadas por la siguiente serie de reacciones:





Con las siguientes reacciones planteamos el balance de materia para cada componente y las reacciones que se llevan a cabo.

Realizando balances de masa en lote para cada una de las especies, en un sistema cerrado, el modelo matemático de la absorción de CO₂ en agua mar, quedaría descrito por las siguientes ecuaciones (8.1 4 a 8.1 9), tomando como condiciones iniciales las descritas en la tabla 3.3 1.

Transferencia de masa en la fase gas

Dióxido de Carbono gaseoso (YCO₂)

$$\frac{d}{dt}(YCO_{2\ 1..n}) = \frac{QV_{G_i}}{V_{G/n}}(YCO_{2\ i-1} - YCO_{2\ i}) - K_L a_e (YCO_{2\ i}/HE_{CO_2, i} - CO_{2\ i}) V_i / V_{G, i}$$

(8.1 4)

Transferencia de la fase líquida

Por componente

Dióxido de Carbono disuelto (CO₂)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(CO_{2\ i..n}) = & \frac{QV_{L_i}}{V_{L/n}}(CO_{2\ i+1} - CO_{2\ i}) + K_L a_e (YCO_{2\ i}/He_{CO_2, i} - CO_{2\ i}) V_i / V_{L, i} + \\ & HCO_{2\ i} kn_{2\ i} + HCO_{3\ i} H_i kn_{1\ i} - CO_{2\ i} kp_{1\ i} - CO_{2\ i} OH_i kp_{2\ i} \end{aligned} \quad (8.1\ 5)$$

Bicarbonato (HCO₃⁻)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(HCO_{3\ i..n}) = & \frac{QV_{L_i}}{V_{L/n}}(HCO_{3\ i+1} - HCO_{3\ i}) + CO_{3\ i} H_i kp_{3\ i} - HCO_{3\ i} kn_{3\ i} + CO_{2\ i} kp_{1\ i} + \\ & CO_{2\ i} OH_i kp_{2\ i} - HCO_{3\ i} H_i kn_{1\ i} - HCO_{3\ i} kn_{2\ i} \end{aligned} \quad (8.1\ 6)$$

Protones (H⁺)

$$\frac{d}{dt}(H_{i..n}) = \frac{QVL_i}{Vl/n}(H_{i+1} - H_i) + HCO_3_i kn_3_i - CO_3_i H_i kp_3_i + CO_2_i kp_1_i - HCO_3_i H_i kn_1_i \quad (8.17)$$

Hidroxilos (OH⁻)

$$OH_{1..n} = \frac{kw_i}{H_i} \quad (8.18)$$

Carbonato (CO²⁻₃)

$$\frac{d}{dt}(CO_3_{i..n}) = \frac{QVL_i}{Vl/n}(CO_3_{i+1} - CO_3_i) + HCO_3_i kn_3_i - CO_3_i H_i kp_3_i \quad (8.19)$$

Como se observa es un sistema muy complejo, por lo que podemos simplificar el modelo matemático, considerando algunas reacciones como poco significante, por ejemplo las reacciones con boro, que se desprecian por su baja concentración en el agua de mar. Dando como resultado el modelo matemático compuesto por las cuatro reacciones más representativas.

Para llevar a cabo la simulación y poder resolver las ecuaciones diferenciales de transporte de masa se lleva cabo una serie de suposiciones que nos ayudará a poder resolver el problema, facilitando la resolución de éste.

Consideraciones:

- El sistema esta modelado con ecuaciones diferenciales ordinarias discretizadas a lo largo de la columna, llamadas etapas.
- Cada etapa se considera un elemento bien mezclado.
- Comportamiento de gas ideal.
- Equilibrio de fase líquido-gas sigue la ley de Henry
- Se deprecia el cambio del coeficiente de transferencia de masa a lo largo de la columna
- Sistema adiabático.
- No hay evaporación.
- Flujo volumétrico constante.
- No hay zonas muertas.

- Se desprecia el cambio de los coeficientes de actividad.
- Se considera que las reacciones del CO_2 ocurren en el líquido.
- Se consideró operación isotérmica.

8.2 Descripción del modelo

El sistema de ecuaciones diferenciales que constituyen el modelo matemático de la columna de absorción se llevó a cabo de acuerdo a la figura 8.2 1

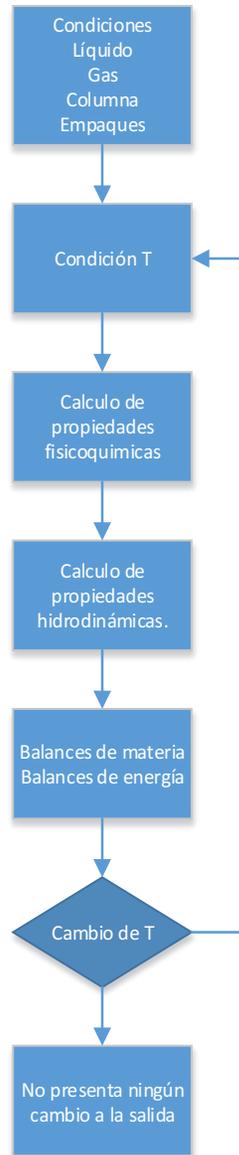


Figura 8.2 1 diagrama de resolución de ecuaciones de transporte de masa y energía en una columna de absorción.

El modelo se alimenta primeramente con las condiciones de entrada del agua, el gas, flujos volumétricos, las dimensionales de la columna, propiedades del empaque utilizado. Los parámetros ingresados al modelo se muestran en la tabla 8.2 1.

Tabla 8.2 1 Condiciones de entrada

Líquido	Gas	Columna	Empaque
Temperatura	Temperatura	Diámetro	Área específica
Flujo	Flujo	Altura	Espacios Huecos
DIC	YCO ₂		Tamaño
Salinidad	YO ₂		Constantes de Correlación
pH	YH ₂ O		Tensión superficial material
	ppm SO ₂		

Para el cálculo de las propiedades fisicoquímicas del agua y de los gases como función de variables de estado, se emplearon las ecuaciones descritas en los anexos respectivos, como se indica en la tabla 8.2 2.

Tabla 8.2 1 Cálculos de propiedades fisicoquímicas en ambas fases requeridas.

Líquido	Gas
Densidad (Anexo A)	Densidad (Anexo A)
Viscosidad (Anexo A)	Viscosidad (Anexo A)
Calor específico (Anexo A)	Calor específico (Anexo A)
Difusión del CO ₂ (Anexo A)	Difusión del CO ₂ (Anexo A)
Difusión del SO ₂ (Anexo A)	Difusión del SO ₂ (Anexo A)
Entalpía de vaporización (Anexo A)	Estimación de Nitrógeno (Anexo A)
Tensión superficial (Anexo A)	Peso molecular de la mezcla (Anexo A)
Condiciones iniciales (frontera) HCO ₃ , CO ₃ , CO ₂ en el líquido al equilibrio. (Véase Cap. 3.4)	

En el siguiente paso se calcularon los números adimensionales, que nos permiten caracterizar las condiciones hidrodinámicas en función de las propiedades fisicoquímicas de las dos fases, de la geometría de los empaques y flujos de las dos fases. La tabla 8.2 3 muestra cómo se calcularon los respectivos números adimensionales, además su respectiva interpretación.

Tabla 8.2 2 Números adimensionales calculados y su significado

Líquido	Gas	Significado
Reynolds (Anexo E)	Reynolds (Anexo E)	Caracterizar el movimiento de un fluido
Froude (Anexo E)	Froude (Anexo E)	Relaciona el efecto de las fuerzas de inercia y la fuerzas de gravedad que actúan sobre un fluido
Schmidt (Anexo E)	Schmidt (Anexo E)	Caracterizar flujos en los que hay procesos convectivos de cantidad de movimiento y masa.
Weber (Anexo E)		las fuerzas de tensión que actúan en la superficie del líquido

Evaluando toda la información anterior, ahora podemos evaluar los coeficientes de transferencia de masa, el volumen del líquido y volumen del gas retenido en el empaque. Estos cálculos se realizaron usando la correlación de Onda, que tiene la ventaja de contar con bastante información de propiedades para diferentes tipos de empaques.

El paso siguiente es resolver los balances de materia y energía simultáneamente, los cuales están representados con las ecuaciones diferenciales ordinarias descritas en los capítulos de balance de materia ecuaciones 5.5 7 y 5.5 8, los balances de energía 5.6.3 y 5.6.4.

Incorporando las cinéticas de las reacciones químicas 8.1 1, 8.1 2 y 8.1 3 y la ecuación del equilibrio del agua reacción 3.4.1. La resolución del set de ecuaciones diferenciales ordinarias se realizó en el software Madonna 8.2 utilizando como método numérico de integración el Rosenbrock (rígido).

9 Resultados y discusión

La simulación se basa primero en una propuesta de diseño, es decir que la simulación es solo para predecir el comportamiento de un diseño, en diferentes condiciones de operación. La propuesta de diseño nos da variables que no podemos modificar o que son poco flexibles o inflexibles a un cambio, estos parámetros de diseño son la altura, el diámetro, tipo de empaques, dicha propuesta fue estimada por una empresa que construyó la columna, basándose en una metodología de diseño, dicha metodología proporciona información de construcción, como son la selección de distribuidor del líquido, plato de soporte, colector del líquido, etc. Ellos se basan en condiciones ideales, de operación es decir que estas variables no presentan un cambio.

Las condiciones de operación se clasifican en 2 tipos, en ambientales como son la temperatura, salinidad, presión, pH, estas variables no las podemos controlar, sin meter algún costo energético, por ejemplo, para enfriar ya sea el líquido o el gas, se requiere de algún ciclo de refrigeración por compresión-expansión, dicho sistema requiere motores para llevar a cabo el trabajo, y la energía proviene de un motor de combustible, proveniente de la embarcación por lo que podría llevar a un consumo de más combustible, y a una mayor contaminación. Por lo que se está limitado a trabajar a condiciones ambientales, de temperatura, pH, salinidad, dichas variables dependen de la posición y condiciones meteorológicas de ahí conocer que pasaría, con la operación de la columna, a diferentes condiciones que se puede enfrentar.

La segunda condición de operación son las que podemos controlar, o por lo menos tenemos la opción de controlar, estas variables son los flujos, tanto del gas y del líquido, controlarla también implica un gasto energético, pero estos son necesarios o estamos obligados a llevar a cabo, por ejemplo la extracción del agua de mar es necesaria bombearla, el gas también

por que dicho sistema es un prototipo, que debe ser lo menos invasivo al sistema, de la embarcación, por lo que el flujo de gas es necesario controlarlo por medio de un extractor. Esto implica la adquisición de equipos, los cuales en el mercado se encuentran estandarizados, a flujos, que no necesariamente se ajustan a nuestro proceso, por lo que tienen un sistema de control que podemos usar para aprovechar la holgura ajustándolo a nuestro sistema.

La propuesta de diseño fue:

- ▶ Diámetro = 0.25 m
- ▶ Longitud = 2.5 m
- ▶ Tiempo de residencia del gas de combustión = 4 s
- ▶ Flujo del gas de combustión = 0.01 0.03 kg/s
- ▶ Empaque: Anillos Rasching de 1 pulg de tamaño nominal
- ▶ $L/G_{\text{volumétrica}} = 0.01$ a 0.001
- ▶ Flujo del líquido = variable

9.1 Cálculo de las propiedades hidrodinámicas dentro de la columna de absorción

Las propiedades hidrodinámicas influyen significativamente en las predicciones del modelo matemático. Estas propiedades dependen de muchos factores, como la boquilla o difusor de líquido empleado, el tipo de empaque, como se acomoda el empaque, los canales que se forman, de los fluidos, velocidades, flujos etc. Por lo que la predicción de estas propiedades es muy empírica, por lo que no hay un único modelo capaz de describir todas estas interacciones, llegando a ser tan complejo que el estado del arte de este tema involucra usar redes neuronales para resolver el balance de materia y la hidráulica del sistema simultáneamente. A continuación se presentan los resultados de las evaluaciones hechas con diferentes ecuaciones reportadas por varios autores, también se incluye una pequeña discusión.

Área efectiva (ae)

Un parámetro importante es el área efectiva, aquí se procedió a comparar tres autores, los resultados se muestran en la tabla 9.1 1.

Tabla 9.1 1 Resultados de diferentes correlaciones del área efectiva tomadas de la Tabla 8.1.1 a un flujo de líquido de 35.76 GPM, gas de 0.03 kg/s, usando anillos Rasching de 1 pulg. Usando agua de mar $T=25^{\circ}\text{C}$, $S=35$, $\text{pH}=8.2$

Autor	Área efectiva.
Onda (1968)	0.80
Puranik (1974)	0.93
Kolev (1976)	0.37

Tano Puranik y Onda predicen un área efectiva alta, mientras Kolev, predice un área efectiva pobre, esto se debe a que tanto Puranik y Onda desprecian la zona muerta de transferencia, pero Kolev (1976) si toma en consideración la existencia de que no toda el área efectiva hay transferencia de masa pero sus resultados no son muy usados, en la literatura, por la poca información que hay de esta.

Coefficiente global de transferencia de masa (K_L)

También del mismo modo que el área efectiva para la evaluación del coeficiente global de transferencia de masa se emplean correlaciones empíricas, por lo que no hay un solo modelo confiable, como se observa en la tabla 9.1 2.

Tabla 9.1 2 Resultados de diferentes correlaciones del coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida de la Tabla 5.4.3 y la ecuación 5.4 5. a un flujo de líquido de 35.76 GPM, gas de 0.03 kg/s, usando anillos Rasching de 1 pulg. Usando agua de mar $T=25^{\circ}\text{C}$, $S=35$, $\text{pH}=8.2$

Autor	K_L
Onda (1968)	0.00014
Van Krevelen y Hoftijzer (1947)	0.00015
Shulman et al (1952)	0.00021
Bravo and Fair (1982)	0.00103
Billet and Schultes(1999)	0.00036

Se observan valores más parejos entre los métodos, y debido a que la metodología de Onda et al. (1968) es la más citada en trabajos de simulación, se consideraron sus correlaciones para el cálculo de propiedades hidrodinámicas (área efectiva como el coeficiente global de transferencia de masa) en la modelación y simulación reportadas en la presente tesis.

Volumen de líquido (h_L)

El volumen de líquido es otra variable hidrodinámica importante y presenta mayor influencia sobre las predicciones del modelo. Desafortunadamente solo hay modelos empíricos antes del punto de carga, entre el punto de carga y el punto de inundación no se han reportados modelos satisfactorios para nuestro sistema.

Tabla 9.1 1 Evaluación de volumen retenido (V_L/V) con diferentes correlaciones de líquido retenido usando correlaciones de la tabla 6.1 2. A un flujo de líquido de 35.76 GPM, gas de 0.03 kg/s, usando anillos Rasching de 1 pulg. Usando agua de mar $T=25^\circ\text{C}$, $S=35$, $pH=8.2$

Autor	V_L/V
Billet y Shultes (1999)	0.002
Dutta (2009)	0.062
Valiente (2010)	0.116
Kister (1992)	0.0272

Comparando los resultados de la tabla anterior con los reportados comúnmente en la literatura (tabla 6.1.3), las correlaciones reportadas por Kister (1992) y Dutta (2009) resultaron ser las más adecuadas, para efectos de esta tesis, se usó solamente la correlación de Kister (1992).

10 Resultados Simulación

10.1 Diseño de Columna de Absorción

Se consideró como principal criterio de diseño para el lavador de gases con agua de mar, el tiempo de residencia de gas, él fue estimado a partir de la información reportada por (Hombravella et al., 2011), donde se considera que 4 segundos es un tiempo conveniente que hace al proceso de lavado técnica y económicamente factible. A partir de ese criterio se decide dimensionar una columna con una relación longitud/diámetro (L/D) de 10 típica para procesos de absorción (Taylor et al., 2014). Las dimensiones estuvieron condicionadas a ocupar el mínimo espacio sobre la cubierta del barco donde sería instalada. A continuación se muestra el diseño completo:

DISEÑO DE LA COLUMNA DE ABSORCIÓN:

- ▶ Diámetro = 0.25 m
- ▶ Longitud = 2.5 m
- ▶ Tiempo de residencia del gas de combustión = 4 s
- ▶ Flujo del gas de combustión = 0.03 kg/s
- ▶ Empaque: Anillos Rasching de 1 Pulg
- ▶ $L/G_{\text{volumétrica}} = 0.01$ a 0.001
- ▶ Flujo del líquido = variable

10.2 Simulación de Columna de Absorción

Para calcular las condiciones de operación, no sólo se pueden considerar los criterios tradicionales para una columna de absorción, como son los reportados por Kremser, McCabe-Thiel, Eckert, Cornell, pues estos consideran absorción física. En el caso de la presente tesis se incluye el efecto de la reacción química con la alcalinidad del agua de mar, donde además por requerimientos ecológicos, se debe satisfacer que el pH de descarga no debe ser inferior a 6.5 (MARPOL). Entonces el flujo de agua debe ser considerada como una variable muy importante de ser estimada con precisión, donde por razones de economía en la operación, conviene calcular el flujo mínimo de agua que satisfaga los requerimientos anteriores con las mayores capacidades y eficiencias de eliminación del CO₂ desde el gas de combustión. Para conocer la respuesta de la columna de absorción a diferentes parámetros operacionales y condiciones ambientales, se hicieron varias simulaciones con el

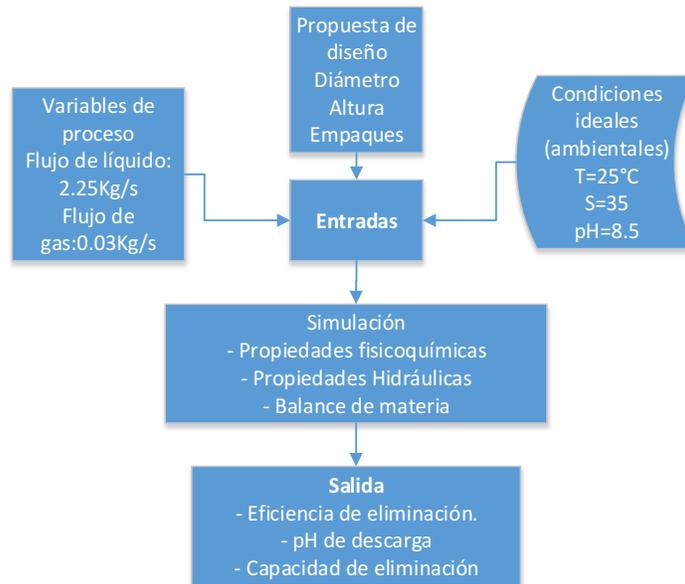
modelo matemático desarrollado en la presente tesis (ver figura 7.1 1). Se evaluó el efecto sobre la columna de lavado de gases de combustión y de algunas condiciones que difícilmente se pueden controlar, pues dependen de la marcha de la embarcación es decir de las revoluciones por minuto (RPM) del motor diésel, del tipo de combustible usado por el motor, de la ubicación geográfica, y las condiciones meteorológicas.

Condiciones de operación típicas y simuladas [rangos simulados]:

- ▶ pH=8.2. [7.5 a 9]
- ▶ S=35. [20 a 40]
- ▶ Flujo del líquido: 1.33 kg/s [0.33 a 1.33 kg/s]
- ▶ Flujo del gas: 0.03 kg/s. [0.01 a 0.03 kg/s]

Se divide la simulación en dos casos, bajo las condiciones de diseño y bajo diferentes condiciones de operación, la figura 10.2 1 muestra la metodología de simulación para los dos casos, y la tabla 10.21 resume los casos simulados y establece la utilidad de la simulación respectiva.

a)



b)

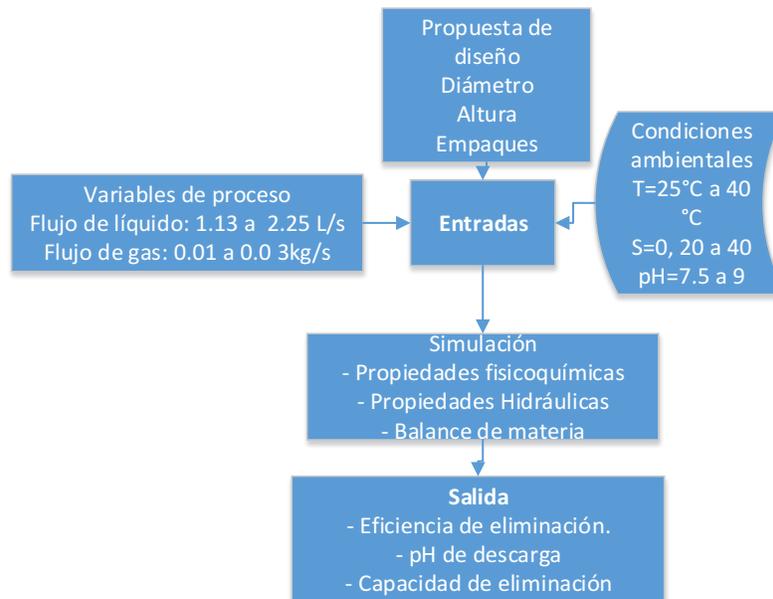


Figura 10.2 1 Metodología de simulación, figura a) condiciones de diseño, b) condiciones de operación variables.

10.2 1 Resumen de las simulaciones realizadas

Parámetro independiente	Parámetros dependientes	Gráficas	Comentarios
Condiciones típicas	* CO ₂ en la fase gas de salida. *pH de descarga	10.2 2 10.2 3	Nos indica el estado estacionario y el tiempo para alcanzarlo. Se hacen predicciones para los perfiles de concentración del CO ₂ tanto en la fase acuosa y gaseosa, así como los perfiles de decaimiento del pH conforme el líquido avanza por las etapas.
Variación de la composición del gas	*Eficiencia de eliminación. *pH de descarga *Capacidad de eliminación.	10.3.1	Se varió la concentración de entrada de CO ₂ en la fase gas dentro del rango que puede emitir una embarcación.
Variación del pH de entrada del agua de mar	*Eficiencia de eliminación. * pH de descarga *Capacidad de eliminación.	10.4 1	Se varió el pH del agua de mar a la entrada a la columna. Esta simulación es importante para evaluar los efectos sobre la absorción de CO ₂ que tiene navegar por una zona donde el pH es más bajo del considerado como normal.
Variación de la salinidad	*Eficiencia de eliminación.	10.5 1	Se modificó la salinidad dentro de un rango que puede variar en el mar. Esta simulación es importante para evaluar los efectos sobre

	* pH de descarga *Capacidad de eliminación.		la absorción de CO ₂ , que tiene navegar por una zona donde la salinidad del mar es baja.
Variación de la L/G	*Eficiencia de eliminación. *Caídas de presión *pH de salida *Eficiencia de eliminación *pH del líquido de descarga	10.6 1 10.6 2	Se varió el flujo de gas disminuyéndolo buscando bajar el porcentaje de inundación. Se varió el flujo de líquido disminuyéndolo.
Cambiando la temperatura del gas de combustión	*Eficiencia de eliminación *Capacidad de eliminación. *pH de descarga	10.7 1	Se varía la temperatura de entrada del gas de combustión a la columna, en un rango de 20 °C a 40°C. Operando Isotérmicamente
Salinidad 35 Salinidad 0	Comparación del agua pura y el agua de mar.	10.8 1 10.8 2	Se compara el modelo de absorción con agua de mar con uno especificando agua pura. Se evalúa el efecto de la absorción física y química, para resaltar la influencia del pH, y la importancia de la reacción.

A continuación se muestra la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias justo cuando se registró el estado estacionario, después de unas 16 min de arrancar el proceso. Las condiciones de simulación que se mantuvieron constantes fueron: Flujo de líquido de 13.33 kg/s, gas de 0.03 kg/s, usando anillos Rasching de 1 pulg., usando agua de mar a $T=25^{\circ}\text{C}$, $S=35$, $\text{pH}=8.2$. La composición y condición del gas de combustión fue aquel que se determinó bajo la condición velocidad de crucero de la embarcación (8 nudos náuticos).

Cabe recordar que la de la etapa 1 a la etapa 5 representa la entrada y salida respectivamente del gas de combustión desde la columna de absorción, sin embargo para el agua de mar la entrada y salida desde la columna de absorción está representada por la etapa 5 y la etapa 1 respectivamente.

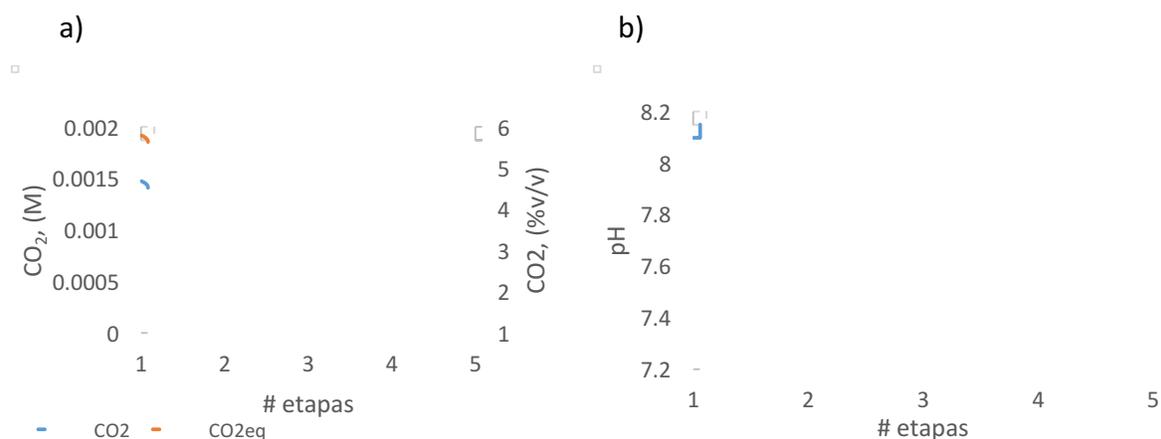


Figura 10.2 2 a) Perfil de concentración del CO_2 en el gas y en el líquido a lo largo de la columna. Figura 10.2 2 b) Perfil del cambio de pH a lo largo de la columna.

La figura 10.2 2 a) muestra el perfil de concentración del CO_2 en el gas y en el líquido (disuelto) a lo largo de la columna. Se observa que aumenta la concentración de CO_2 disuelto en la fase líquida (línea roja) conforme el líquido avanza desde la etapa 5 (entrada) hasta la etapa 1 (salida), mientras se observa la consecuente disminución del CO_2 en la fase gas desde la etapa 1 a la etapa 5.

La figura 10.2 2 b) muestra el perfil del cambio de pH a lo largo de la columna, se observa que el pH disminuye debido a la absorción de CO_2 , que como se indicó reacciona con la alcalinidad del agua de mar, predominantemente se consumen los OH^- .

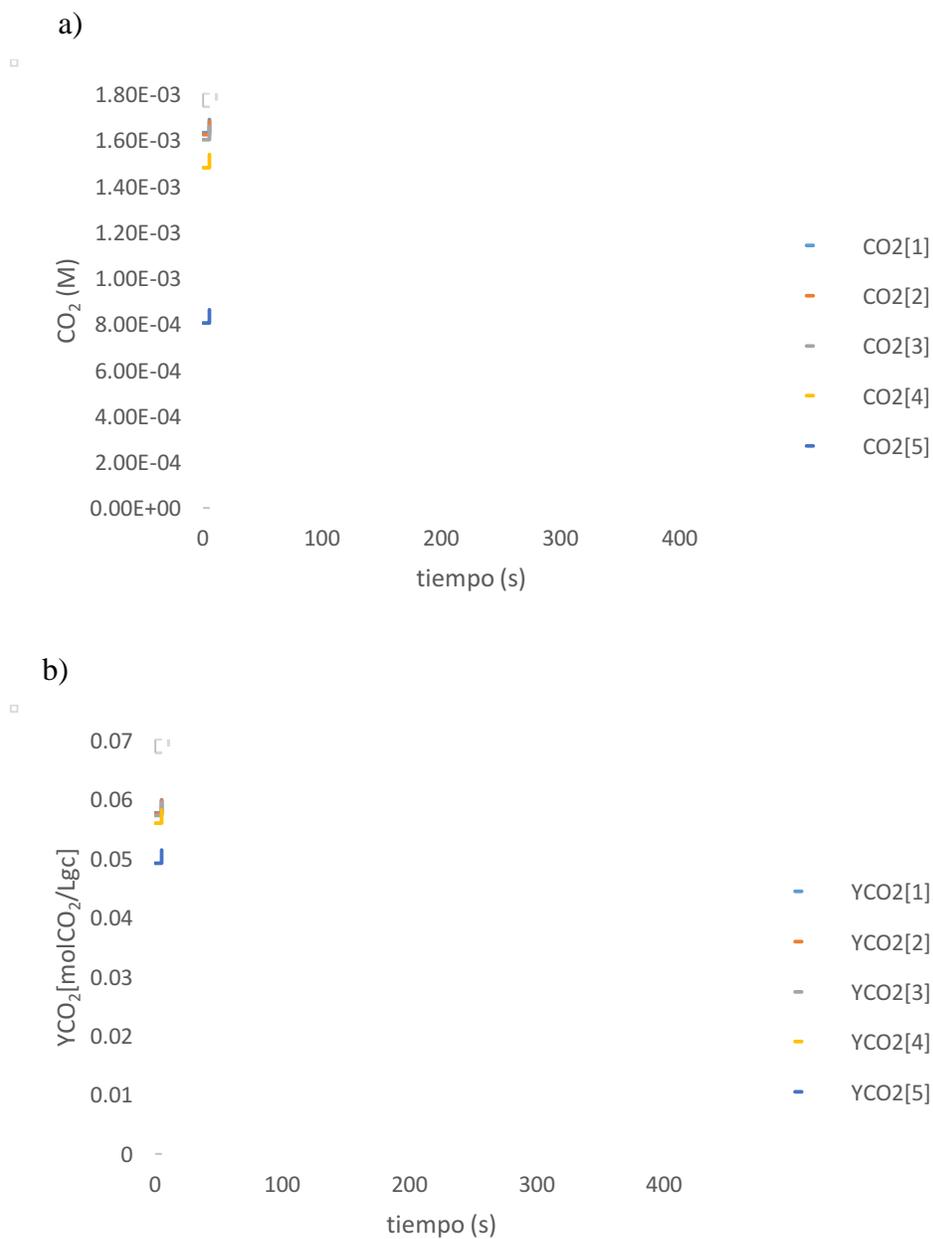


Figura 10.2 3 a) Perfil de concentración del CO_2 en el líquido a lo largo del tiempo. b) Perfil de la concentración del CO_2 en el gas a lo largo del tiempo

La figura 10.2 3 a) muestra el perfil de concentración del CO₂ en líquido (disuelto) en el tiempo. Se observa que aumenta la concentración de CO₂ disuelto en la fase líquida cada línea representa el perfil a lo largo de la columna conforme el número de etapa aumenta desde la etapa 1 (salida) hasta la etapa 5 (entrada), se observa un aumento del CO₂ en la fase líquida.

La figura 10.2 3 b) muestra el perfil de concentración del CO₂ en el gas en el tiempo. Se observa que aumenta la concentración de CO₂ disuelto en la fase gas esto se debe a que dentro de la columna la concentración inicial corresponde al CO₂ que se encuentra en el aire. Cada línea representa el perfil a lo largo de la columna conforme el número de etapa aumenta desde la etapa 1 (entrada) hasta la etapa 5 (salida), se observa un aumento del CO₂ en la fase gas.

10.3 Efecto de la composición del gas de combustión sobre el proceso de absorción con agua de mar.

En las siguientes muestra el efecto que tiene la composición de entrada del gas de combustión sobre la transferencia de masa y la reacción química. Se supone que la embarcación producirá el mismo flujo de gas de combustión pero con una concentración de CO₂ en un rango de 7.4 a 10 %CO₂ v/v, los resultados se muestran en la figura 10.3 1.

La figura 10.3 1 a) muestra que al aumentar el CO₂ en la fase gas, aumenta el gradiente por lo que se transferirá más masa de CO₂ a la fase líquida, por lo que la capacidad de eliminación se incrementa casi proporcionalmente, aunque la eficiencia de eliminación de CO₂ en la fase gas disminuye figura 10.3 1b), al aumentar la concentración de CO₂ en la entrada, esto se debe a que el agua de mar no logra transferir con la suficiente rapidez la mayoría del CO₂ alimentado. La figura 10.3 1c) nos indica que al aumentar la concentración de CO₂ en la entrada la masa de CO₂ transferido a un mismo flujo de agua de mar es cada vez mayor, por lo que se provocará una mayor acidez en el agua de mar de descarga.

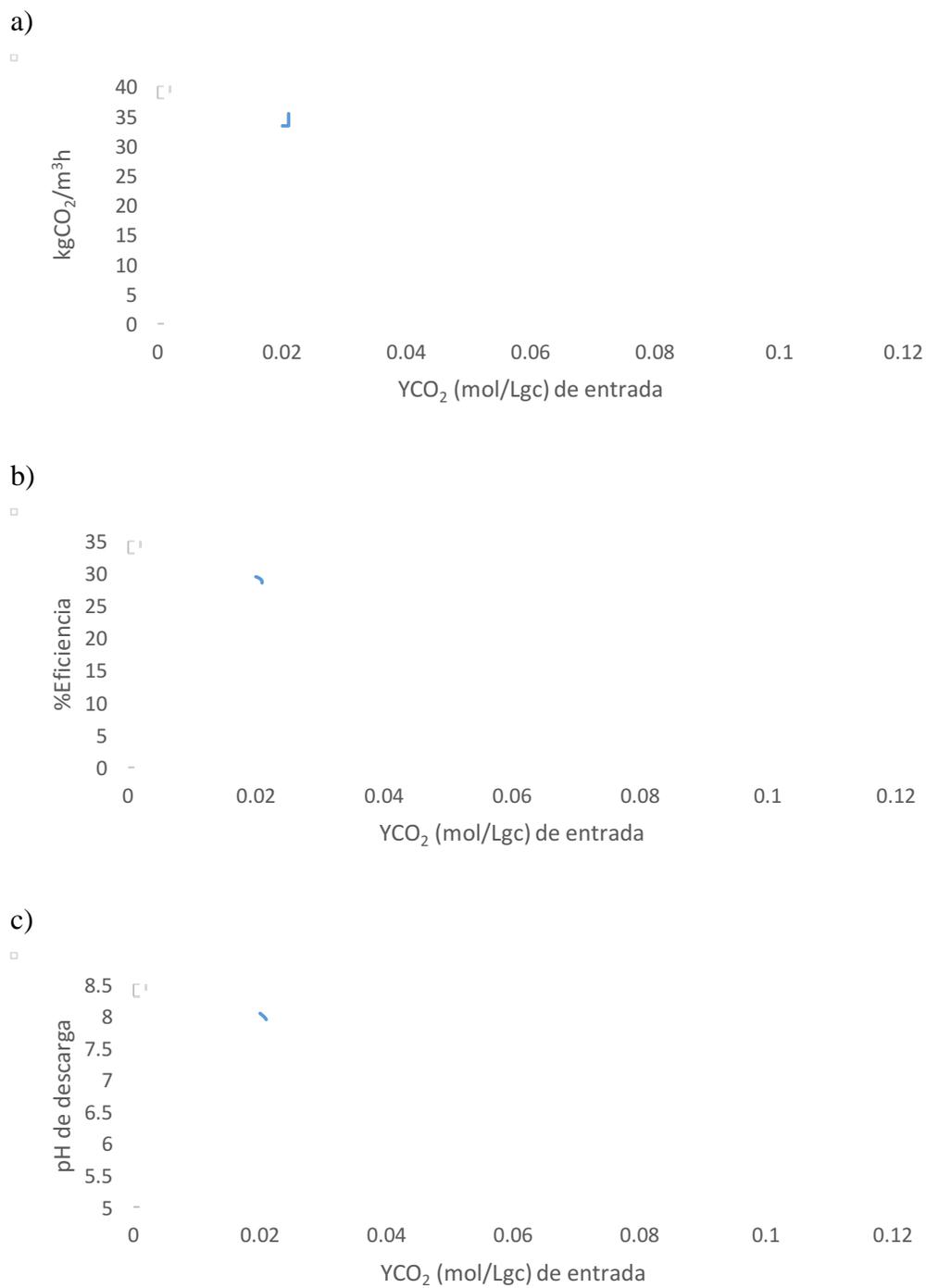
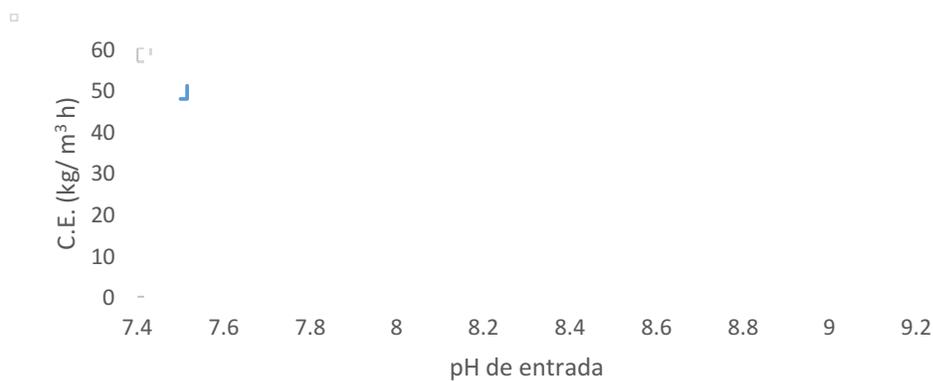


Figura 10.3 1. Efecto de la concentración del CO₂ en el gas de combustión tratado por la columna de absorción usando agua de mar. a) capacidad de eliminación de CO₂, b) eficiencia de eliminación de CO₂, c) pH de descarga en el agua de mar después del proceso de lavado

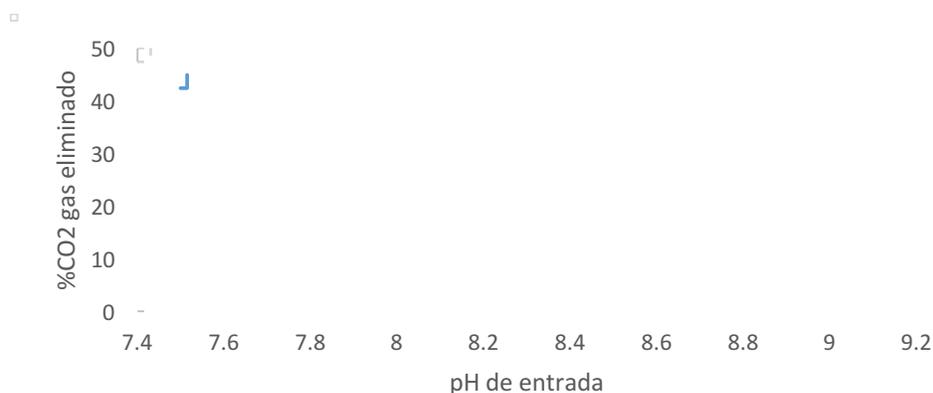
10.4 Efecto del pH del agua de mar sobre el proceso de absorción del CO₂ con agua de mar.

La Figura 10.4 1 muestra el efecto que tiene el pH de entrada del agua de mar a la columna, manteniendo los demás parámetros constantes, se varió el pH de 7.4 a 9.0, que son los rangos típicos en el agua de mar. Se observa en la figura 10.4 1 a) que al aumentar el pH se mejora la capacidad de eliminación, esto se debe a que mejoró la transferencia de masa debido al incremento de la concentración de los iones hidroxilo (OH⁻), la figura 10.4 1 b) muestra el mismo comportamiento con la eficiencia de eliminación, lo que nos demuestra el papel predominante del pH alcalino sobre la absorción del CO₂ donde la reacción química mejora la absorción. La 10.4 1 c) muestra el pH de descarga, donde a pH de entrada más altos se observa una mayor resistencia a la acidificación, esto se debe a que los OH⁻ y el HCO₃⁻, juegan un papel de solución buffer a pH superiores a 8.5.

a)



b)



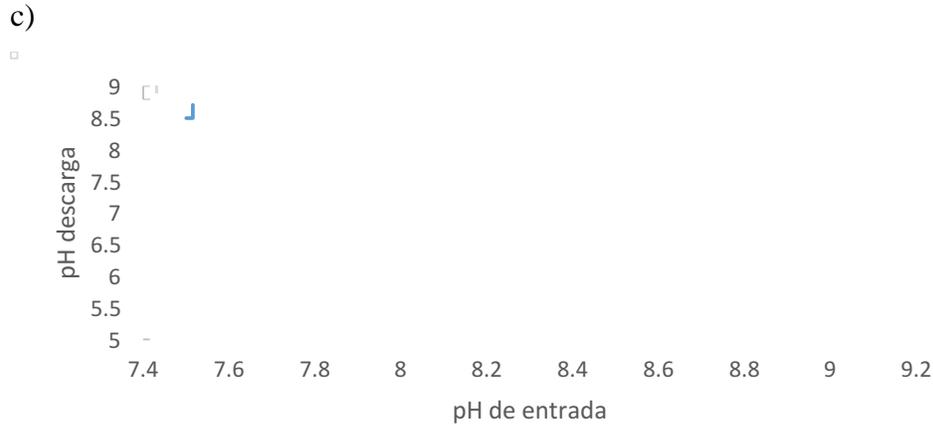


Figura 10.4 1. Efecto del pH del agua de mar sobre: a) capacidad de eliminación de CO₂, b) eficiencia de eliminación de CO₂, c) pH de descarga del agua de mar después del proceso de lavado

10.5 Efecto de la salinidad sobre el proceso de absorción del CO₂ con agua de mar.

La salinidad juega un papel de mejora de la absorción de CO₂, al aumentar esta hay un recorrimiento de los pK's, que favorece a la reacción química como se vio en los capítulos anteriores, aunque su contribución es menor comparado con el efecto del pH.

La salinidad es una variable del agua de mar que puede cambiar con la ubicación geográfica de navegación, y esta suele encontrarse en un rango de 32 a un máximo de 40, aunque las condiciones típicas reportadas son de 35.

La figura 10.5 1 a) confirma que la salinidad mejora muy levemente la capacidad de eliminación, del mismo modo que la eficiencia de eliminación de CO₂. El incremento de las capacidades de eliminación de CO₂ nuevamente trae como consecuencia la disminución del pH. El pH es una restrictiva muy importante, que se debe cumplir con los pH normados de al menos 6.5 para aguas de descarga al océano (Hansen, n.d.), aunque difícilmente, se podrán encontrar en el mar salinidades menores de 32.

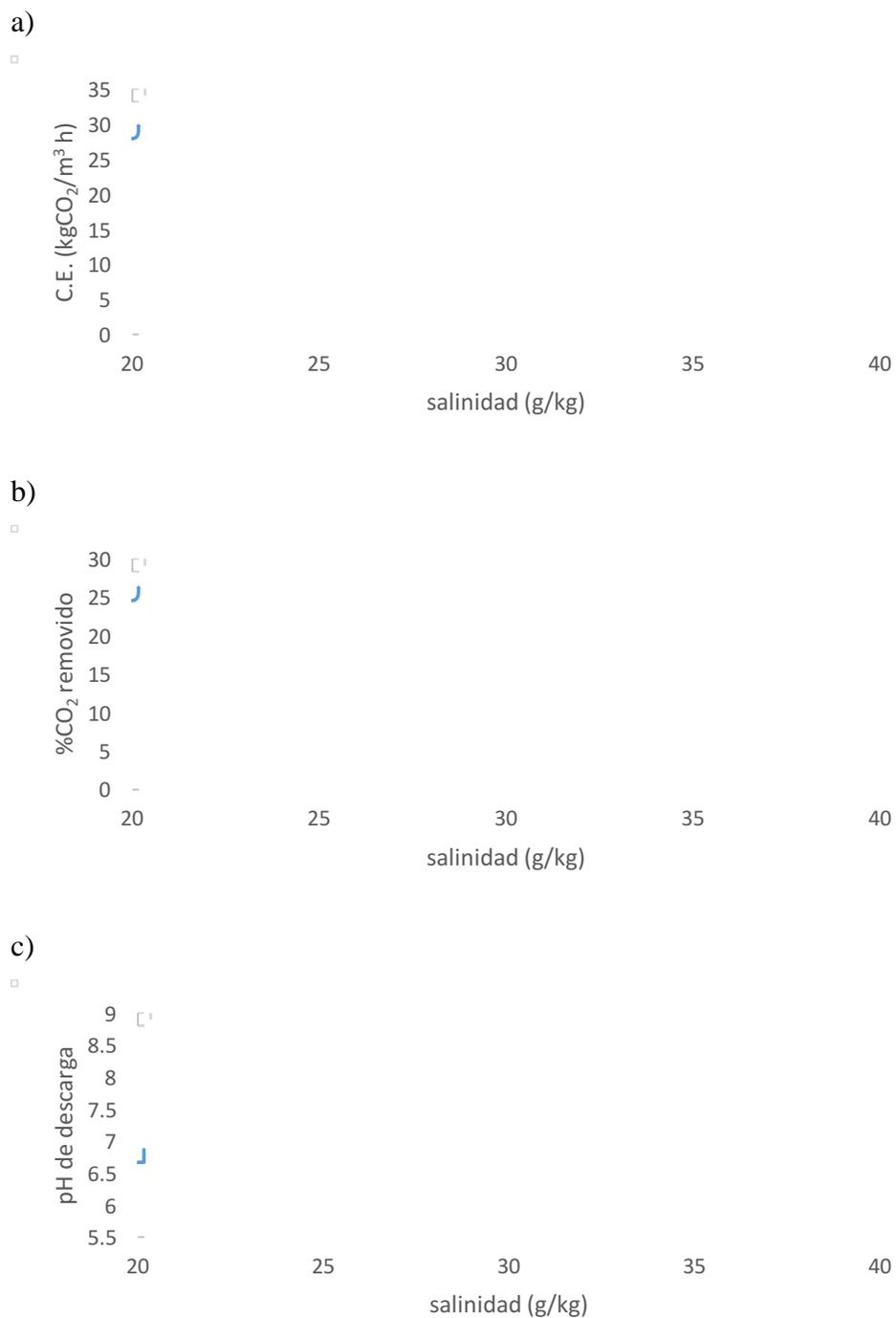


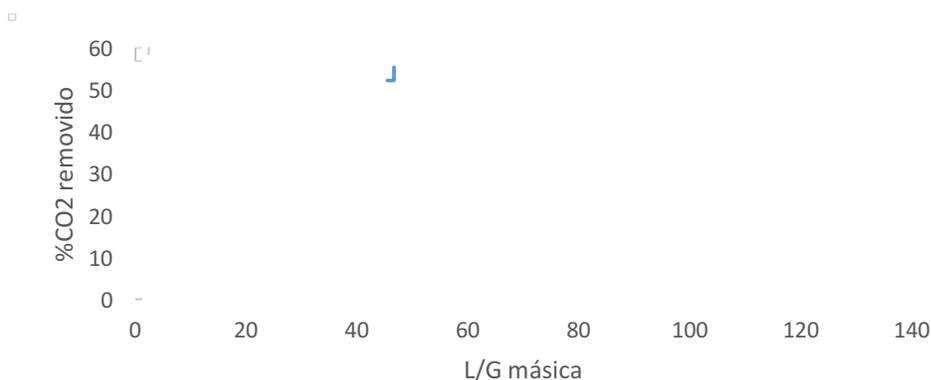
Figura 10. 5 1. Efecto de la salinidad del agua de mar sobre: a) capacidad de eliminación de CO₂, b) eficiencia de eliminación de CO₂, c) pH de descarga del agua de mar después del proceso de lavado

10.6 Efecto de la L/G sobre el proceso de absorción del CO₂ con agua de mar.

Unas variables de diseño importantes que podemos manipular en la columna de absorción son los flujos de líquido y gas, estas se pueden cambiar mediante válvulas y variadores de flujo. Primeramente se debe estimar el caso máximo de flujo de líquido que la columna puede soportar hidráulicamente con un flujo constante de gas. Posteriormente se va disminuyendo el flujo de gas hasta trabajar en condiciones por debajo del punto de inundación. En nuestro caso el flujo de gas se varió desde 0.01 a 0.03 kg/s con una concentración constante de CO₂ de 0.06 %v/v y con un flujo de líquido de 1.33 kg/s.

La relación de flujos máscicos de líquido (L) y el flujo máscico del gas (G) nos define la relación máscica L/G, que es muy usada como parámetro de diseño y operación de una columna de absorción. La figura 10.6 1 nos muestra los resultados de la simulación en función del flujo del gas, donde estos cambios se expresan como variaciones en el L/G máscico. Se observa que al aumentar la L/G se genera mayor absorción de CO₂, que se puede explicar por la presencia de mayor turbulencia dentro de la columna además de una mayor cantidad de líquido, que puede soportar mayor CO₂. Desafortunadamente en la realidad, no se pudo aumentar la relación L/G indiscriminadamente, pues se generarían altos costos energéticos por el bombeo de agua, además que se aumentan las caídas de presión al interior de la columna Figura 10.6 1 b), lo anterior disminuye el flujo de gas a tratar.

a)



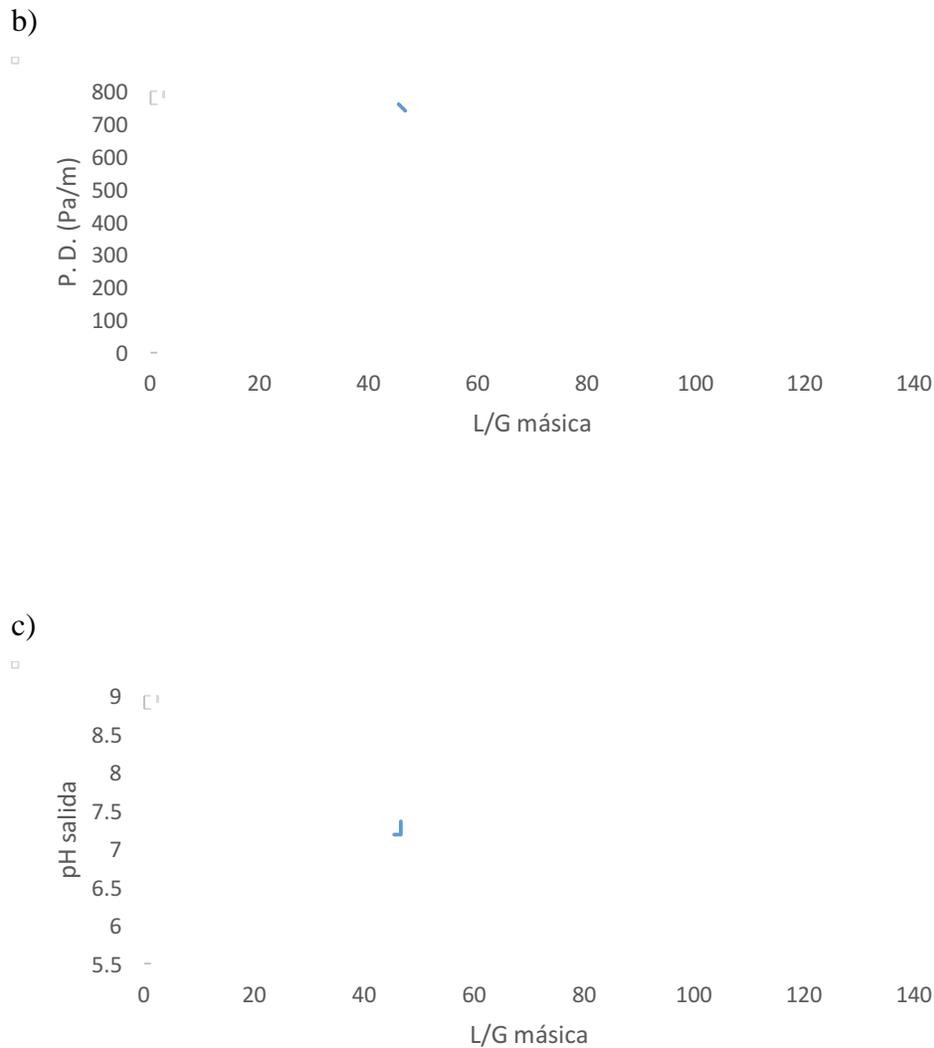


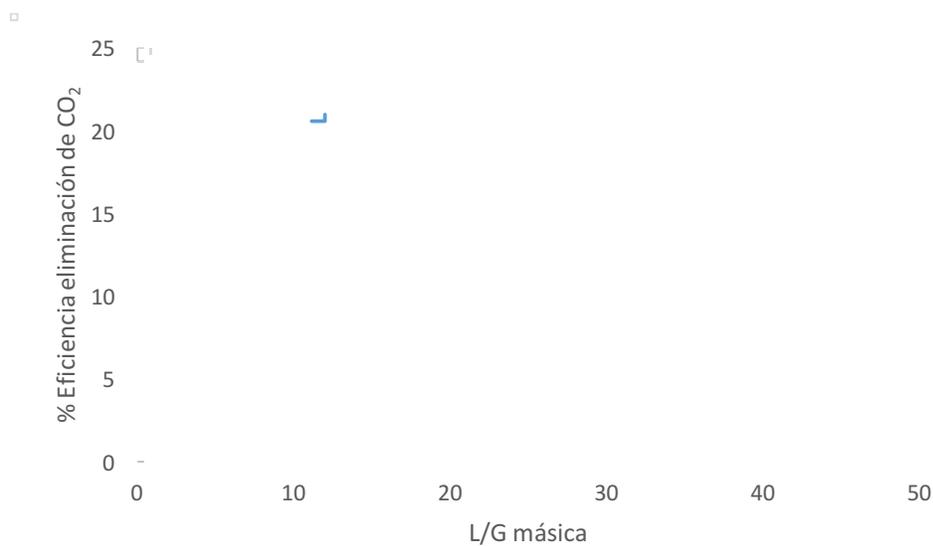
Figura 10.6 1 Efecto de la L/G másica a flujo de líquido constante, sobre: a) eficiencia de eliminación de CO₂, b) caída de presión calculado en el anexo G, c) pH de descarga del agua de mar después del proceso de lavado

Al aumentar la L/G trae consigo una mayor absorción, en este caso a un flujo de líquido constante, el mayor flujo de gas a tratar se encuentra con la L/G másica mínima, posteriormente con fines de optimización de la operación de la columna, se va disminuyendo el flujo de gas, manteniendo el flujo de líquido constante y evaluando la capacidad de eliminación de CO₂. Esto se hace para evaluar qué pasaría si aumentamos el flujo de gas, como se ve en la figura 10.6 2 b) la caída de presión aumentaría y por

consecuencia la columna se acercaría al punto de inundación. La columna por tanto se debería operar lo más cercano al punto de inundación para la mayor transferencia del CO_2 , pero al mismo tiempo evitar el riesgo de inundación, lo que traería la inoperatividad de la columna. La figura 10.6 2 c) muestra el pH de descarga, el cual sigue una tendencia obvia y proporcional a la L/G másica, esto porque a mayor L/G se transfiere más CO_2 a la fase acuosa.

La figura 10.6 2 presenta las simulaciones referentes al cambio del L/G variando el flujo del líquido en un rango de 0.33 a 1.33 kg/s manteniendo el flujo del gas constante en 0.03 kg/s. Se observan tendencias similares a las simulaciones precedentes.

a)



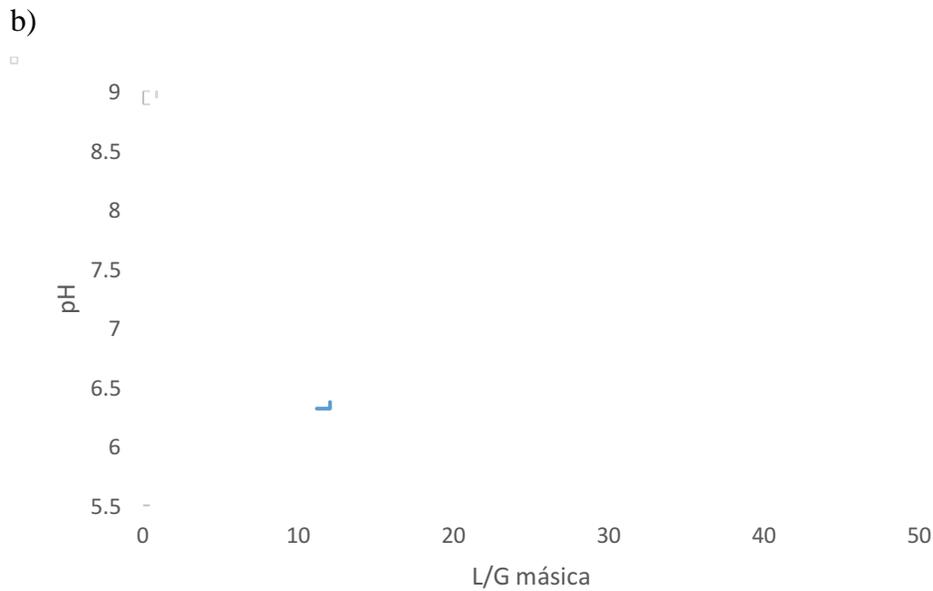


Figura 10.6 2. Efecto de la L/G másica a flujo de gas constante sobre: a) eficiencia de eliminación de CO₂, b) pH de descarga del agua de mar después del proceso de lavado

10.7 Efecto de la temperatura sobre el proceso de absorción del CO₂ con agua de mar.

En esta simulación se consideró una L/G volumétrica de 0.05, y se varió la temperatura del gas de combustión a la entrada de la columna de absorción, se eligió un rango de 20°C a 40°C, pues se está suponiendo que el gas de combustión es previamente enfriado en un tubo aleteado de alta eficiencia. Una limitación del modelo es precisamente su rango de validez a temperaturas mayores a 40°C, pues las correlaciones y ecuaciones de cálculo de propiedades del líquido y gas están acotadas hasta esa temperatura, mayores detalles se pueden observar en el anexo A.

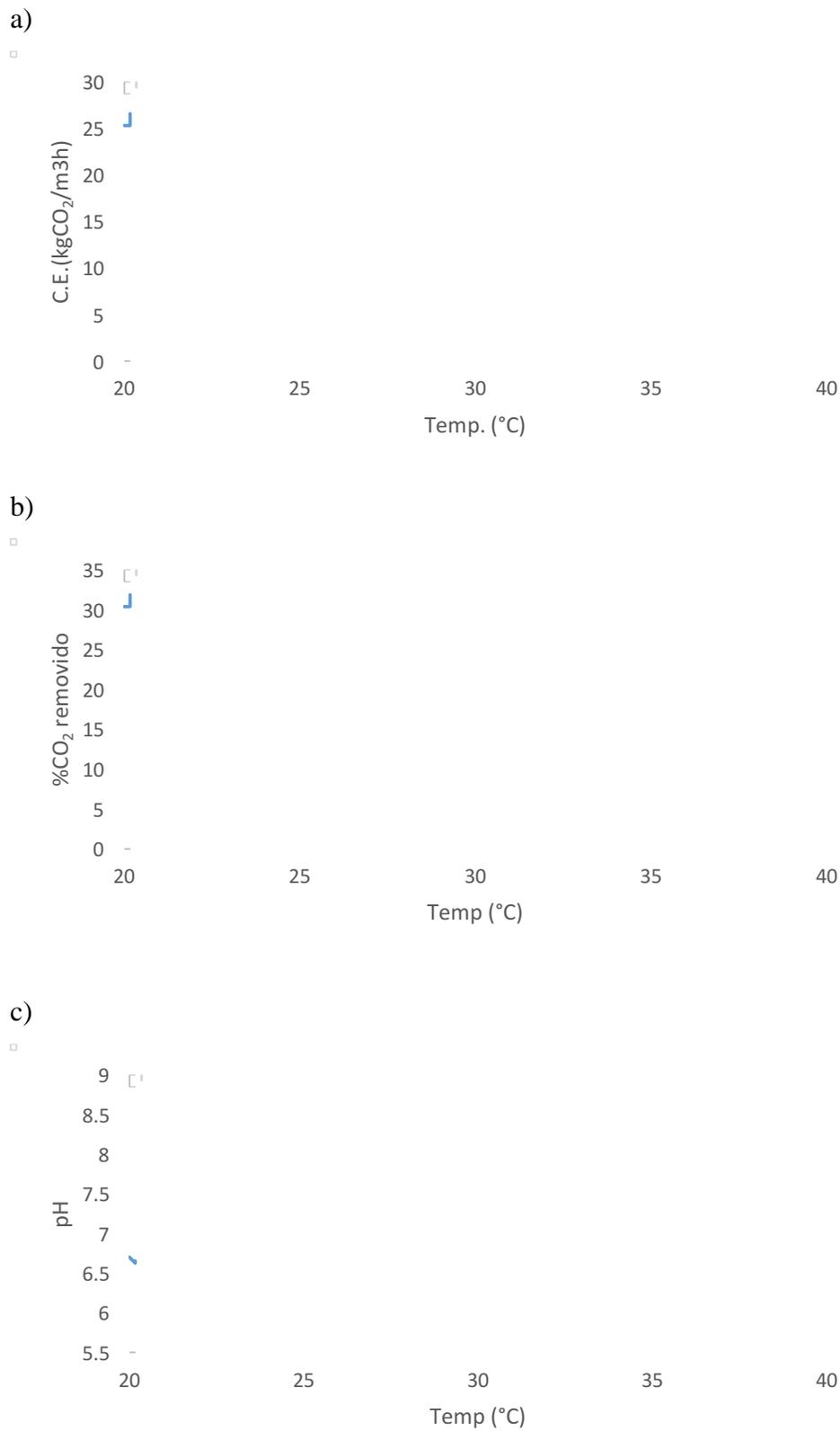


Figura 10.7 1. Efecto de la temperatura del gas sobre: a) capacidad de eliminación de

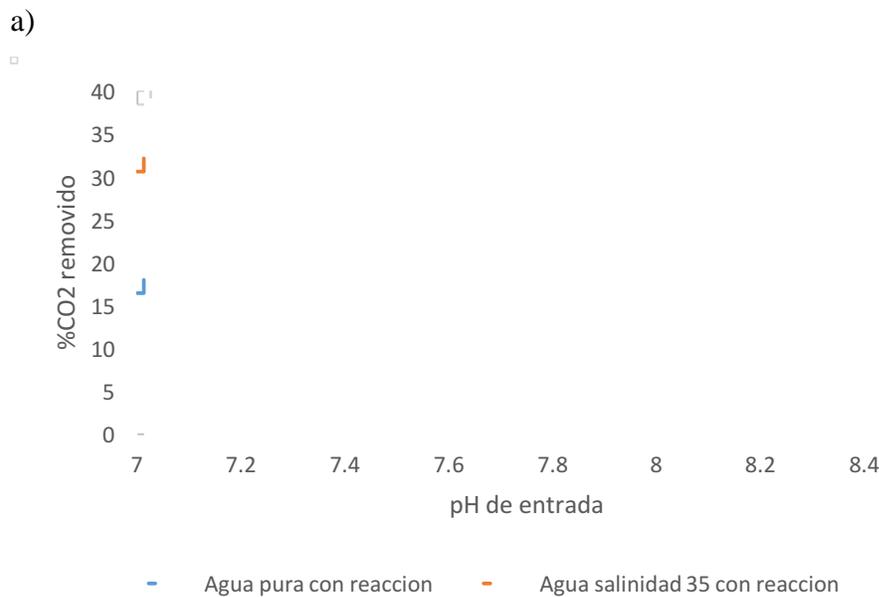
CO₂, b) eficiencia de eliminación de CO₂, c) pH de descarga del agua de mar después del proceso de lavado

De la figura 10.7 1 se puede observar que el incremento de la temperatura tiene un leve mejoramiento de las capacidades y eficiencias de eliminación de CO₂, donde se puede inferir que las reacciones químicas con los OH⁻ fueron ligeramente aceleradas, esto mejoró la transferencia de masa por reacción química, contrarrestando la baja solubilidad física del CO₂ conforme la temperatura aumenta. El pH de descarga tuvo un comportamiento parabólico relacionado probablemente con el desplazamiento de los pK's y que se puede inferir no es un desplazamiento lineal.

10.8 Efecto del uso de agua pura y agua de mar sobre la eficiencia de eliminación de CO₂ desde el gas de combustión.

Se consideran los parámetros y dimensiones de diseño, entonces se evaluó el efecto del absorbente (agua pura o agua de mar) sobre la eficiencia de eliminación de CO₂.

La figura 10.8 1 muestra una comparativa de los resultados de la simulación de modelo, considerando las propiedades del agua pura y las correspondientes al agua de mar, donde se evaluaron diferentes pH de entrada del agua a la columna (en un rango de pH de 7 a 8.5).



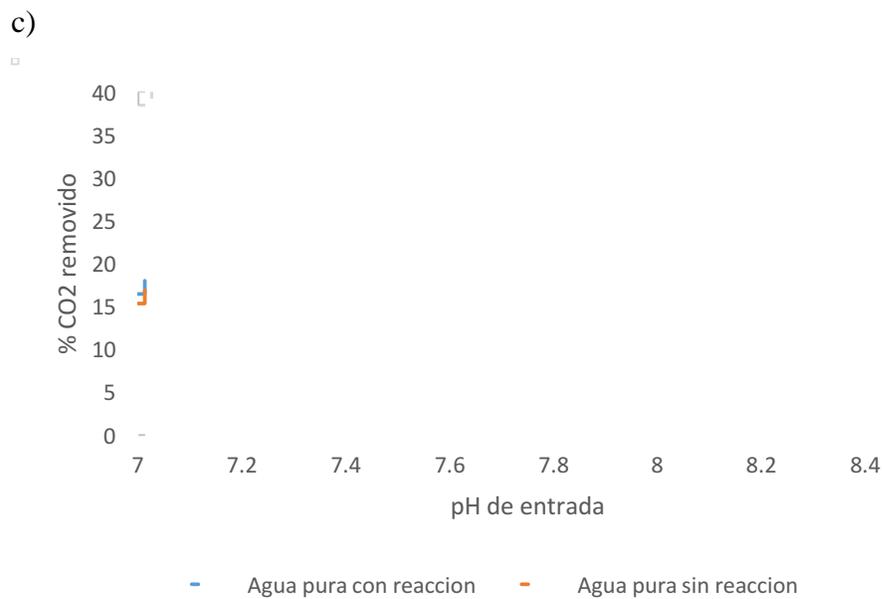
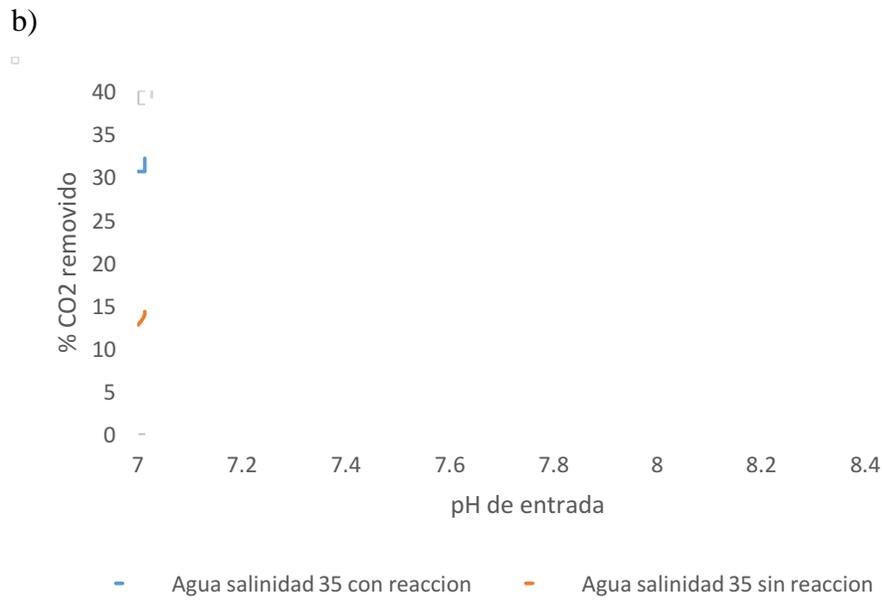


Figura 10.8 1 Efecto del absorbente agua pura o agua de mar a diferentes pH de entrada a la columna de absorción, sobre las eficiencias de eliminación de CO₂. A un L/G de 0.05

La figura 10.8 1 muestra como el incremento en el pH mejora la eficiencia de eliminación de CO₂, aunque hay que hacer notar que la reacción de agua pura, el efecto de la reacción es casi despreciable figura 10.8 1 c). Si se cuantifica la mejora de usar los pH “naturales” del agua pura y el agua de mar que son 7 y 8.5 respectivamente, el empleo de agua de mar

mejora al menos el doble la eficiencia de eliminación comparado con el empleo de agua pura.

El pH mejora la eficiencia de eliminación de CO_2 , pero además la reacción química de hidroxilación bajo condiciones de agua de mar (Figura 4.3 2 y ecuación 4.2.2) empieza a predominar a pH mayores de 7.5. Por lo que nos resalta la importancia de incorporar reacción química al modelo ya que si sólo tomamos reacción física perderíamos una gran mejora por la reacción, esta reacción como se vio es favorecida por el pH, dicho comportamiento no sería apreciable si solo consideramos la absorción física.

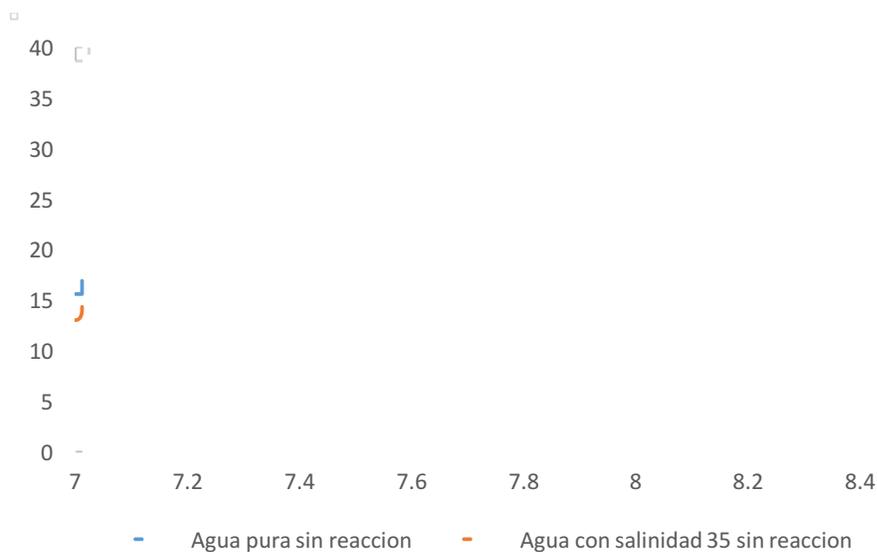


Figura 10.8 2 Efecto del absorbente agua pura o agua de mar sobre las eficiencias de eliminación de CO_2 a diferentes pH, suponiendo ninguna reacción química,. A un L/G de 0.05

Figura 10.8 2 muestra una comparativa entre el agua pura y de mar, con el supuesto que no ocurre ninguna reacción química, es decir sólo se verifica un transporte de masa promovido por la tendencia a buscar el equilibrio de fases, se observa que la eficiencia de eliminación de CO_2 sería inferior para el agua de mar, esto se debe a que la solubilidad del CO_2 cuantificada por la constante de Henry del CO_2 en medio acuoso, disminuye con el

incremento de la salinidad, y que se comprueba que el modelo predice satisfactoriamente el efecto de esta propiedad sobre la eficiencia de eliminación.

Conclusiones

Este trabajo estuvo enfocado a predecir el comportamiento de una columna de absorción de CO₂ empacada. Esto no significa que sea la única solución posible al problema, pero fue seleccionado por su bajo costo de operación.

En la simulación de este sistema de absorción se incluyeron las variables típicas reportadas en la operación de estas columnas, y se evaluó como afectan en la transferencia de masa.

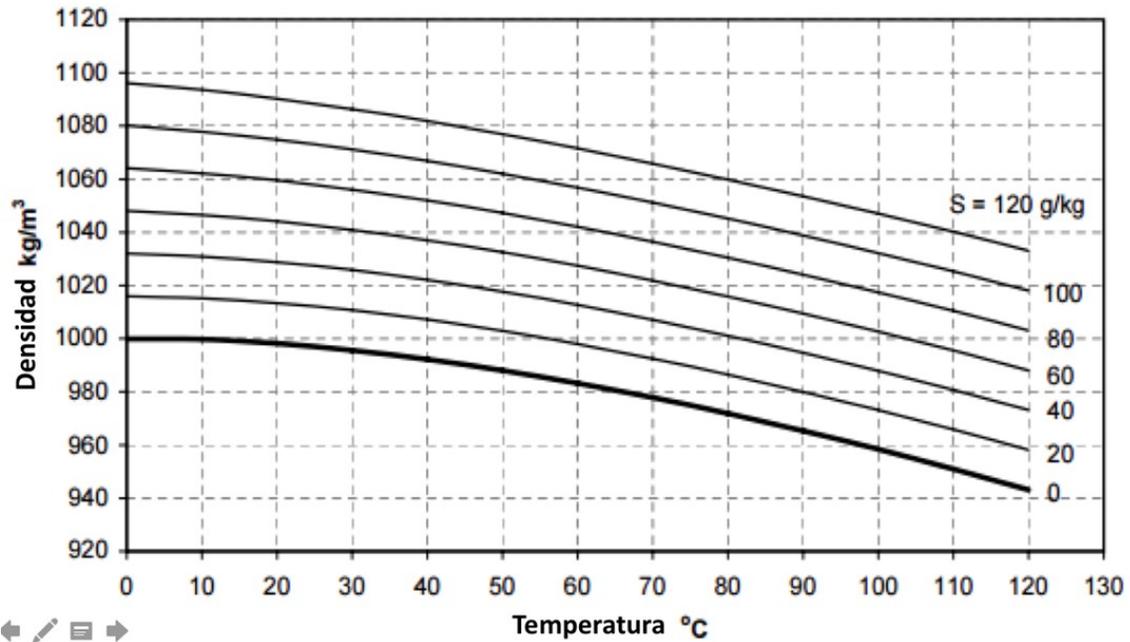
Como conclusiones:

- Se cumple la relación proporcional del flujo del líquido con respecto a la eficiencia de eliminación, y una relación inversamente proporcional al aumentar la concentración de CO₂ en la fase gas.
- El sistema es sensible al volumen de líquido retenido más que el efecto de cualquier otra variable pero al aumentar este provoca una mayor caída de presión por lo que en columnas empacadas esto es indeseable. Ver sección 6.1 3 y anexo H.
- El agua de mar favorece la reacción ácido-base, por su pH básico (8.2).
- El mejoramiento de la reacción se debe tanto a las concentraciones de los bicarbonatos y carbonatos además de otros álcalis presentes en el agua de mar, evitando una caída de pH brusca.
- Como perspectiva de este trabajo de modelación y simulación, se pueden considerar condiciones de operación no isotérmico que son más realistas, que afectan la transferencia pero tiene complicaciones en la modelación del proceso, debido a la evaporación del agua, arrastre del agua, así como el coeficiente de transferencia de calor e intercambio con los alrededores, son variables que no hay tantas correlaciones experimentales reportadas, ya que dependen del material de la torre, del empaque.

ANEXOS

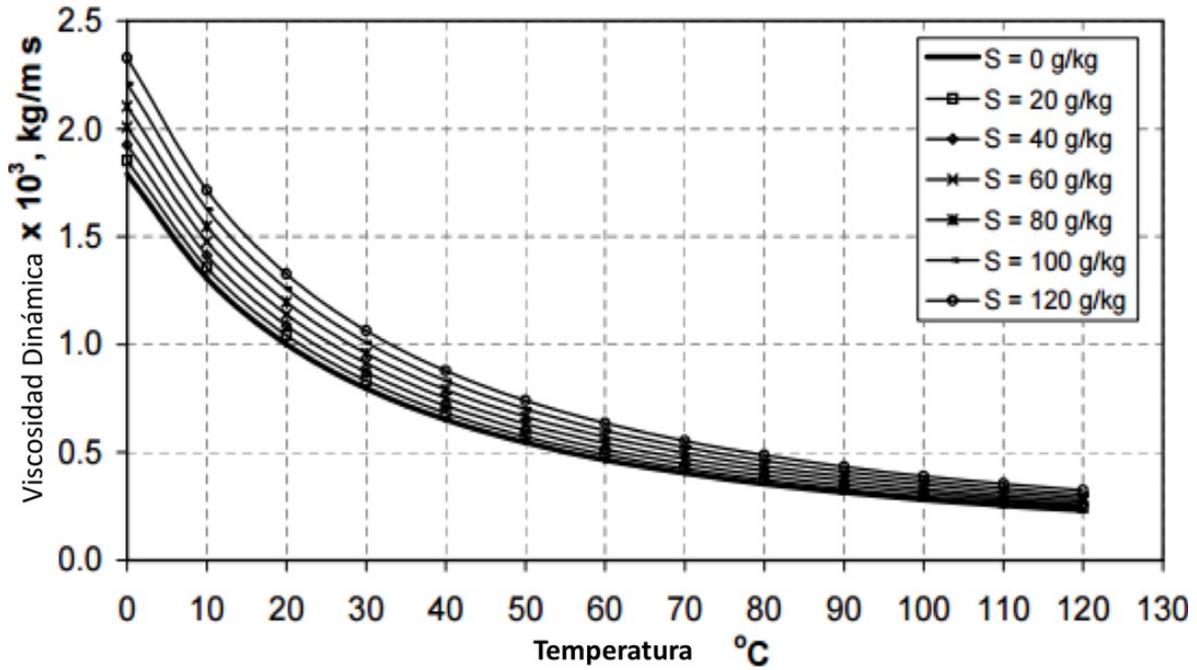
Anexo A Propiedades fisicoquímicas

Efecto de la salinidad y temperatura en la densidad



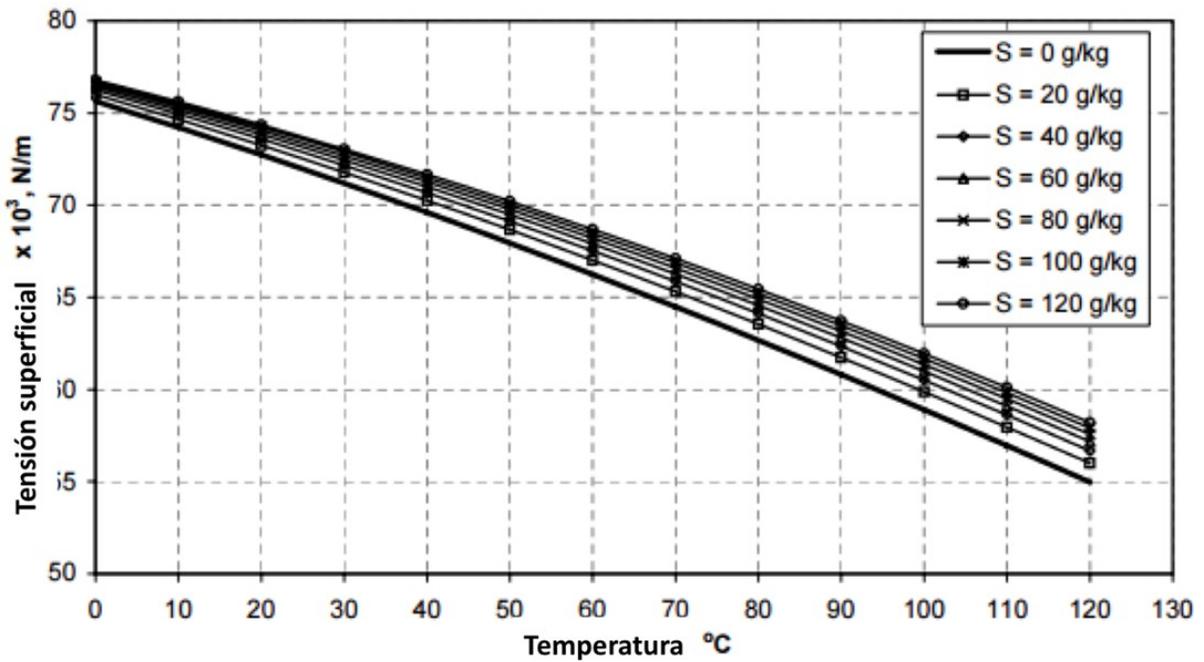
(Sharqaway, Mostafa H., Lienhard V, John H., and Subair, 2010)

Efecto de la salinidad y temperatura en la viscosidad.



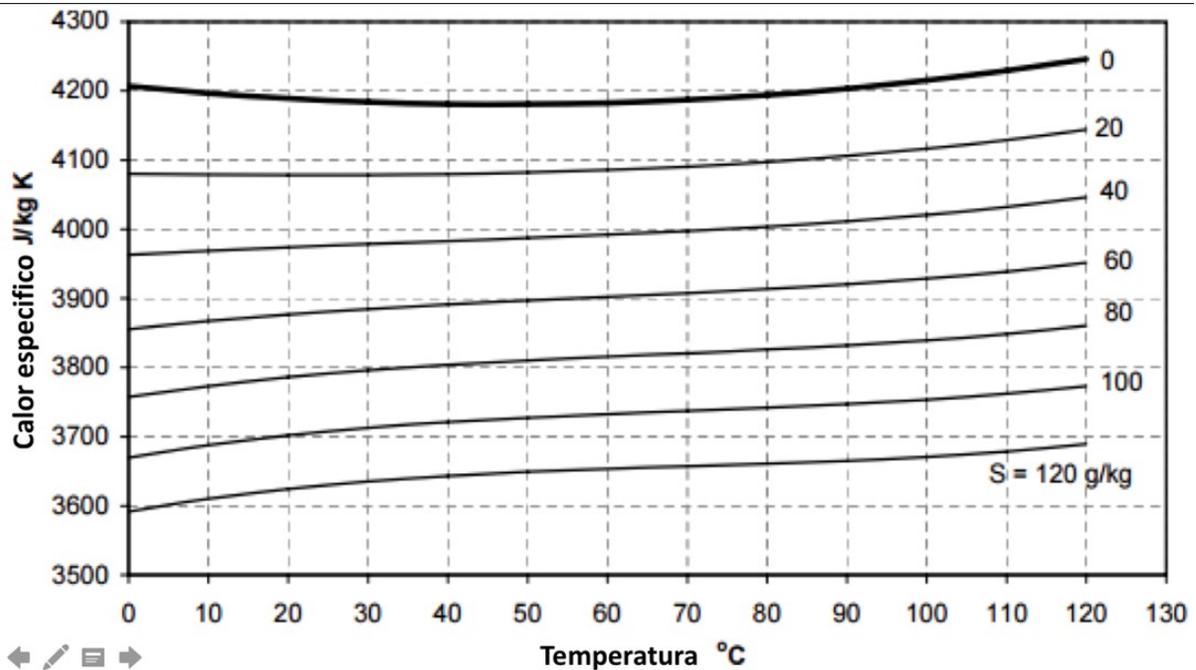
(Sharqaway, Mostafa H., Lienhard V, John H., and Subair, 2010)

Efecto de la salinidad y temperatura en la Tensión superficial



(Sharqaway, Mostafa H., Lienhard V, John H., and Subair, 2010)

Efecto de la salinidad y temperatura sobre el calor específico



(Sharqaway, Mostafa H., Lienhard V, John H., and Subair, 2010)

Coefficiente de difusión del CO₂ en el agua

“On the molecular diffusion coefficients of dissolved CO₃²⁻, HCO₃⁻, and CO₂ and their dependence on isotopic mass” Richard E. Zeebe

$$D_{CO_2} = \left(14.6836 * 10^{-9} m^2 / s\right) \left(\frac{T}{217.2056}\right)^{1.9970}$$

A 1

T=temperatura del líquido en K

Coefficiente de difusión de CO₂ en mezcla de aire.

Componente CO _{2,i}	Coefficiente de difusión	T ₀ K	P ₀ atm
Nitrógeno	0.167e-4 m ² /s	298	1
Agua	.2020E-4 m ² /s	307	1
Oxígeno	0.153E-4 m ² /s	293	1

$$D_{CO_2-i} = D_{CO_2-i(ref)} \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \quad A 2$$

Donde $i=N_2, O_2, H_2O$

$$D_{CO_2-GC} = \frac{1-Y_{CO_2}}{\frac{Y_{O_2}}{D_{CO_2-O_2}} + \frac{Y_{N_2}}{D_{CO_2-N_2}} + \frac{Y_{H_2O}}{D_{CO_2-H_2O}}} \quad A 3$$

Cálculo de la densidad del agua de mar

J. D. Isdale, and R. Morris, Physical properties of sea water solutions: density, Desalination, 329, 1972.

$$B = \frac{2S-150}{150} \quad A 4$$

$$G1 = 0.5 \quad A 6$$

$$G2 = B \quad A 7$$

$$G3 = 2B^2 - 1 \quad A 8$$

$$A1 = 4.032G1 + 0.115G2 + (3.26E - 4)G3 \quad A 9$$

$$A2 = -0.108G1 + (1.571E - 3)G2 + (4.23e - 4)g3 \quad A 8$$

$$A3 = -0.012G1 + (1.74E - 3)G2 - (9E - 6)G3 \quad A 9$$

$$A4 = (6.92E - 4)G1 - (8.7E - 5)G2 - (5.3E - 5)G3 \quad A 10$$

$$A = (2T_c - 200)/160 \quad A 11$$

$$F1 = 0.5 \quad A 12$$

$$F2 = A \quad A 13$$

$$F3 = 2A^2 - 1 \quad A 14$$

$$F4 = 4A^3 - 3A \quad A 15$$

$$\rho_{sw} = 10^3(A1F1 + A2F2 + A3F3 + A4F4) \quad A 16$$

$$\rho_{sw} = \frac{kg}{m^3} \quad A 17$$

Rango de validez

$$20 < T < 180^\circ C$$

$$10 < S < 160$$

Desv. Estándar: +0.1%

Cálculo del calor específico del agua de mar

D. T. Jamieson, J. S. Tudhope, R. Morris, and G. Cartwright, Physical properties of sea water solutions: heat capacity. Desalination, 23-30, 1969.

$$A = 4206.8 - (9.76E - 2)S + (4.04E - 4)S^2 \quad A 18$$

$$B = -1.1262 + (7.351E - 4)S + (3.15E - 6)S^2 \quad A 19$$

$$C = (1.2026E - 2) - (1.927E - 6)S + (8.23E - 6)S^2 \quad A 20$$

$$D = (6.8777E - 7) + (1.666E - 9)S - (7.125E - 12)S^2 \quad A 21$$

$$Cp_{sw} = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad A 22$$

$$Cp_{sw} = \frac{J}{kgK} \quad A 23$$

Rango de validez

$$0 < T < 180^\circ C$$

$$0 < S < 180 \text{ g/kg}$$

Desv. Estándar: +/-0.28%

Cálculo de tensión superficial

O. Krummel, Wiss. Meeresunters. der Kieler Komm., Bd. 5, Heft 2, 1900.

$$\sigma_{sw} = 77.09 - 0.1788T + 0.0221S \quad A 24$$

$$\sigma_{sw} = mN/m \quad A 25$$

Rango de validez

$$0 < T < 40^\circ C$$

$$10 < S < 35$$

Cálculo de la viscosidad del agua de mar

R. Feistel, Equilibrium thermodynamics of seawater revisited. Progress in Oceanography, 31, 101-179, 1993.

$$\mu_{sw} = \mu_w(1 + AS + BS^2) \quad A 26$$

$$A = 1.474 * 10^{-3} + 1.5 * 10^{-5}T - 3.927 * 10^{-8}T^2 \quad A 27$$

$$B = 1.073 * 10^{-5} - 8.5 * 10^{-8}T + 2.230 * 10^{-10}T^2 \quad A 28$$

R. Feistel, A new extended Gibbs thermodynamic potential of seawater. Progress in Oceanography 58, 43–114, 2003.

$$\mu_w = 4.2844 * 10^{-5} + (0.157(T + 64.993)^2 - 91.296)^{-1} \quad \text{A 29}$$

Rango de validez

$$0 < T < 180 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$0 < S < 150$$

Desv. Estan: +-1.5%

Propiedades fisicoquímicas de los gases de combustión.

Cálculo de capacidad calorífica de gases ideales.

$$Cp/R = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad \text{A 30}$$

Donde T es en K

“Introducción a la termodinámica en ingeniería Química”, J.M. Smith, H.C. Van Ness y M.M. Abbott, edit. Mc Graw Hill , pp.684

Especie	Fórmula	Tmáx	Cp/R 298	A	B 10 ³	C 10 ⁶	D 10 ⁵
Dióxido de Carbono	CO ₂	2000	4.467	5.457	1.045	1.157
Nitrógeno	N ₂	2000	3.502	3.280	0.593	0.040
Oxígeno	O ₂	2000	3.535	3.639	0.506	0.227
Agua	H ₂ O	2000	4.038	3.470	1.450	0.121

Para una mezcla de gases Capacidad calorífica viene dada por la siguiente ecuación

$$Cp_G = \sum_{i=1}^n Y_i Cp_i \quad \text{A 31}$$

Donde T en K y R es la constante de gases

$$R = 8.314 \text{ J/molK} \quad \text{A 32}$$

Cálculo la Densidad del gas de combustión

$$\rho_G = \frac{P}{RT} PMGC \quad \text{A 33}$$

$$\rho_G = \frac{P[atm]}{R \left[\frac{Latm}{molK} \right] T[K]} PMGC [g/mol] \quad \text{A 34}$$

Peso molecular de la mezcla de gases de combustión.

$$PM_{GC} = \sum Y_i PM_i \quad \text{A 35}$$

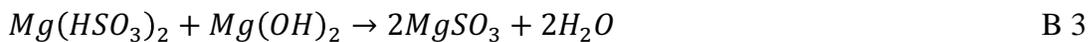
Donde Y es la fracción mol de los componentes de gas, y PM es el peso molecular del componente donde $i=CO_2, O_2, N_2, H_2O$

Anexo B Reacciones del SO_x y NO_x

Reacciones del SO_x en el agua de mar.

A continuación se muestran las reacciones del SO_x con el agua pura y de mar.

Dentro de la reacciones que se lleva con el agua de mar se encuentra (Use of Sea water in Flue Gas Desulfurization J. Z. Abrams a , S. J. Zaczek a , A. D. Benz a , L. Awerbuch a & J. Haidinger b)



Pero las más representativas se simplifican en la tabla B 1 ya que el magnesio que hay en el mar es muy poco, pero ayuda entender por qué ha sido exitosa la absorción de SO₂ en el mar a parte de su gran absorción física.

Tabla B 1 Reacciones del Bióxido de azufre en el agua a 25 °C (Pérez-Salado Kamps, Meyer, Ermatchkov, & Maurer, 2005)

Reacción	Constante cinética(1/s)	Constante al equilibrio(M)
$SO_2 + H_2O \rightarrow H^+ + HSO_3^-$	3.4e6	1.61e-2
$HSO_3^- \rightarrow H^+ + SO_3^{2-}$	2.217e6	7.39e-8

Reacciones del NOx

En la fase líquida se lleva a cabo las siguientes reacciones con la molécula del agua(Paiva & Kachan, 1998):



Tabla B 2 Resumen de la reacciones.(Rutledge & Rutledge, 2011)

Reacción	Expresión de reacción	Con respecto	Unidades	Ecuación
B 5	$r_6 = -k_6 [NO_2]^2$	NO ₂	k ₆ (s ⁻¹)	$10^{4.67209}$
B 6	$r_7 = -k_7 [N_2O_3]$	N ₂ O ₃	k ₇ (s ⁻¹)	$10^{4.23044}$
B 7	$r_8 = -k_8 [N_2O_4]$	N ₂ O ₄	k ₈ (s ⁻¹)	$10^{-\frac{4139}{T}+16.3415}$
B 8	$r_9 = -k_9 \frac{[HNO_2]^4}{[NO_2]^2 (RT)^2}$	HNO ₂	k ₉ (atm ² m ⁹ mol ⁻³ s ⁻¹)	$10^{-\frac{6200}{T}+20.1979}$

Anexo C Constantes cinéticas

(Wolf-Gladrow, 2003)

$$kp1 = \exp \left[1246.98 - \frac{61900}{T} - 183 \ln T \right] [=] 1/s \quad C 1$$

$$kn1 = kp1/K1 [=] \text{kg/mol} * s \quad C 2$$

$$kp2 = \left(4.7 * 10^7 \text{ kg/mol} \right) * \exp \left[- \frac{23.2 \frac{KJ}{mol}}{8.31 \frac{J}{molK} T K} \right] [=] \text{kg/mol} * s \quad C 3$$

$$kn2 = kp2 \frac{KW}{K1} [=] \frac{1}{s} \quad C 4$$

$$kp3 = 5 * 10^{10} [=] \frac{Kg}{mol*s} \quad C 5$$

$$kn3 = K2 * kp3 [=] s^{-1} \quad C 6$$

Anexo D Cálculo de la constante de Henry

CO₂ en agua de mar

$$He = \exp \left(\frac{9345.17}{T} - 60.2409 + 23.3585 \ln \left(\frac{T}{100} \right) + S \left(0.023517 - 0.00023656T + 0.0047036 \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right) \right) [=] \frac{mol}{kgatm} \quad D 1$$

Donde T[=]K, y S es la salinidad del agua de mar.

Para agua fresca (Salinidad de 0) (Harned and Davis, 1943)

CO₂ en agua

$$\log [He_{CO_2}] = 108.3865 + 0.01985076T - \frac{6919.53}{T} - 40.45154 \log(T) + \frac{669365}{T} \quad D 2$$

T [=] K

Anexo E Correlación de Onda

“Principles of Mass Transfer and separation Processes”, Binay K. Dutta

Correlación de Onda

$$\frac{a_e}{a_p} = 1 - \exp \left[-1.45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma} \right)^{0.75} (\text{Re}_L)^{0.3} (\text{Fr}_L)^{-0.05} (\text{We})^{0.2} \right] \quad \text{E 1}$$

Números adimensionales para la fase líquida

$$\text{Re}_L = \frac{u_L \rho_L}{a_p \mu_L} \quad \text{E 2}$$

$$\text{Fr}_L = \frac{u_L^2 a_p}{g} \quad \text{E 3}$$

$$\text{We}_L = \frac{u_L^2 \rho_L}{\sigma_L a_p} \quad \text{E 4}$$

$$\text{Sc}_L = \frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \quad \text{E 5}$$

Coefficiente de transferencia de masa en la fase líquida

$$k_L = 0.0051 (\text{Re}_L)^{2/3} \left(\frac{a_p}{a_e} \right)^{2/3} (\text{Sc}_L)^{-1/2} (a_p d_p)^{0.4} \quad \text{E 6}$$

$$k_L = m/S \quad \text{E 7}$$

Coefficiente de transferencia de masa en la fase gas

$$k_G = C Re_L^{0.7} S c_G^{1/3} (a_p d_p)^{-2} (a_p D_G).$$

E 6

Valores de la tensión superficial del empaque, el valor de C cambia dependiendo del tamaño del empaque.

Tabla E 1 Tensión superficial en distintos materiales

Material	σ_c dyne/cm
Cerámica	61
Polietileno	33
Vidrio	73
Metal	75

Anexo F Caracterización de los gases de combustión

Las mediciones se llevaron a cabo con un analizador de gases de combustión de diésel, modelo TESTO 350 (figura F 1), con un combustible de diésel marino de Pemex, esta adquisición de datos se llevaron a cabo en la embarcación donde se planea implementar la columna de absorción.



Figura F 1 Testo maritime 350

La adquisición de datos de la composición de CO₂ observamos una tendencia lineal de las composiciones al aumentar las RPM del motor con una máximo registrado 10.49% CO₂ y un mínimo de 6.72%.

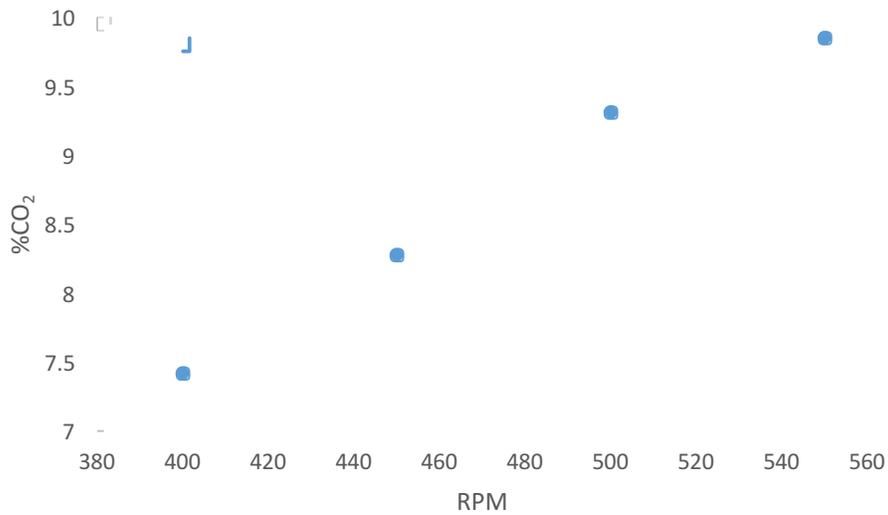


Figura F 2 Composición de CO₂ a diferentes RPM del motor

Tabla F 1 Composición de %CO₂ y desviación estándar durante la medición.

RPM	%CO ₂	Desv. E %CO ₂
400	7.42133333	0.39966089
450	8.28	0.10074811
500	9.31447154	0.08863649
550	9.85125	0.25841593

La desviación estándar se debe a las dificultades técnicas durante la medición provocadas por las condiciones adversas que no se pueden controlar (el oleaje, la saturación de los sensores, así como el desgaste del motor).

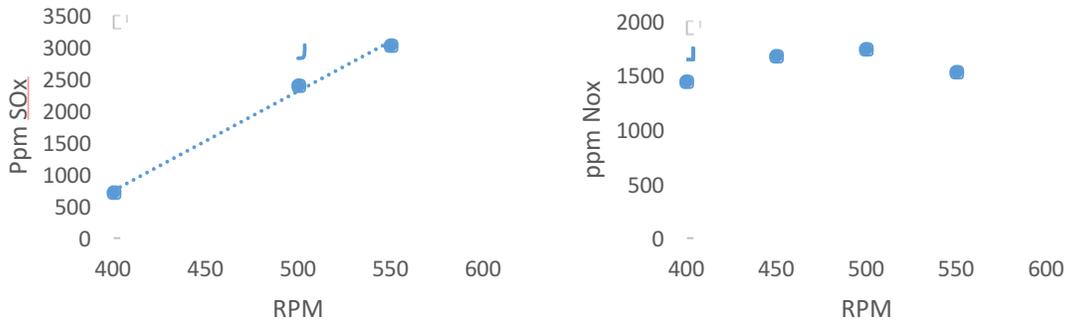


Figura F 3 ppm del SOx y NOx en función de las RPM

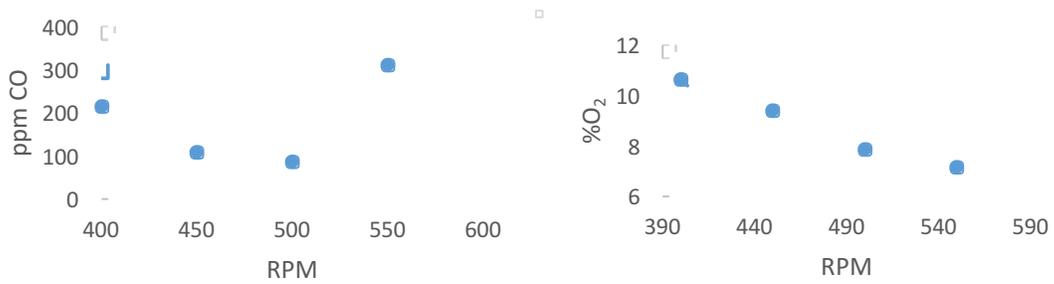


Figura F 4 ppm del CO y O₂ en función de las RPM

El flujo de gases de combustión tiene relación con las RPM del motor a mayores RPM, mayor es el flujo de las emisiones de gases de combustión.

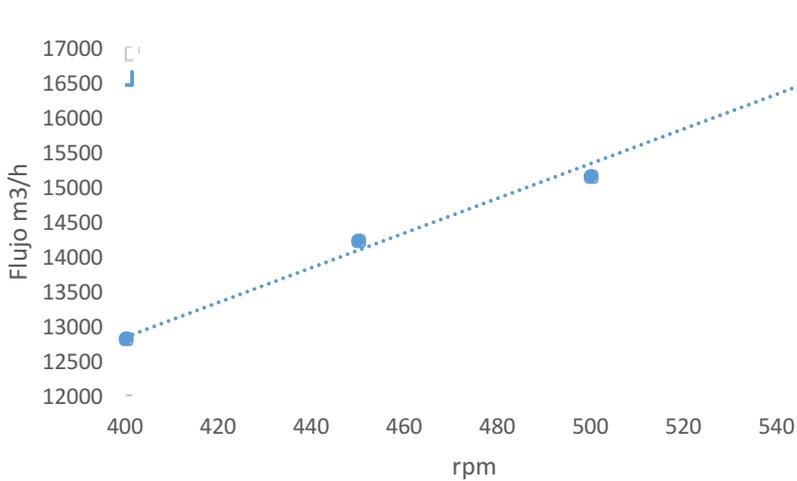


Figura F 5 Flujo de gas en función de las RPM

La temperatura aumenta conforme aceleramos el motor reflejado en RPM alcanzado un máximo de 570 °C

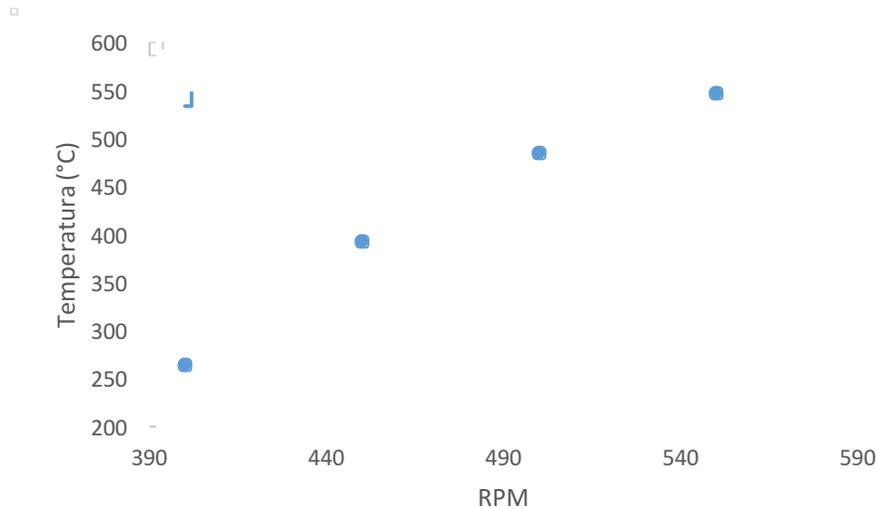


Figura F 6 Flujo de gas en función de las RPM

ANEXO G. Resultados usando “calculator Packed Column”

Para estimar los puntos de inundación y caídas de presión se utilizó un software comercial “calculator Packed Column” el cual predice los gráficos de Eckert, que son los típicos reportados en diseño de columnas empacadas, que permite calcular propiedades hidráulicas, en función de propiedades fisicoquímicas de los flujos de la fase gas y líquido, propiedades de diseño como el empaque, altura y diámetro que se va empacar. Recordemos que las gráficas de Eckert usan números adimensionales, para trazar sus gráficas, y su punto de inundación son las más usadas en el mercado por ser consideradas bastante precisas.

$$Y = \frac{G^2 F \mu_L^{0.1}}{\rho_G (\rho_L - \rho_G) g_c} \quad G 1$$

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

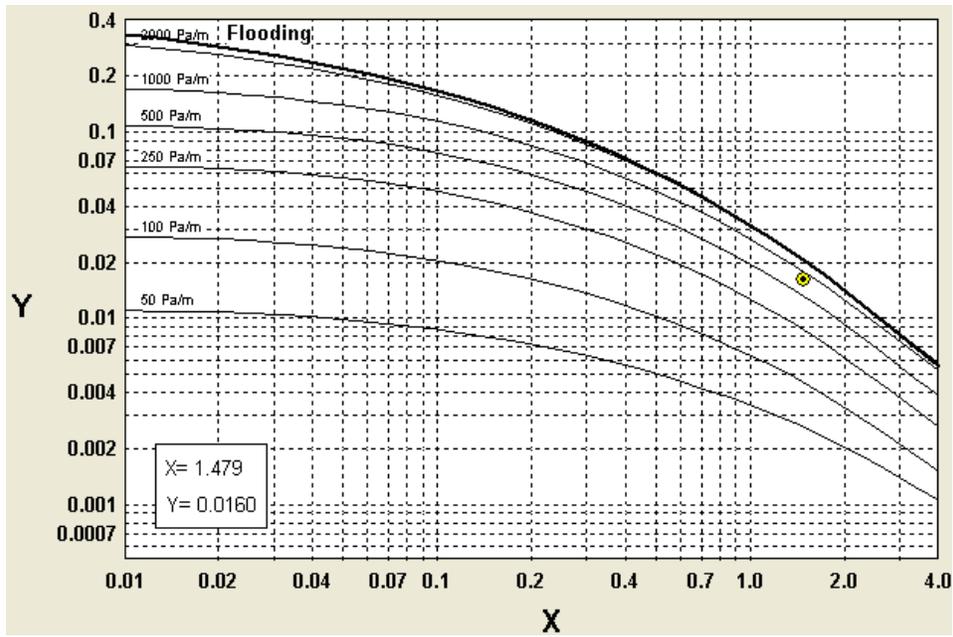


Figura G 1 Usando una $L/G=0.0479$ trabajando a un punto de inundación 88.34%, el porcentaje de inundación se recomienda no exceder del 90%, pero puede variar las recomendaciones dependiendo del autor, este criterio de diseño, se debe a que no hay modelos que predigan el punto de carga, pero se sabe que está muy cerca del punto de inundación.

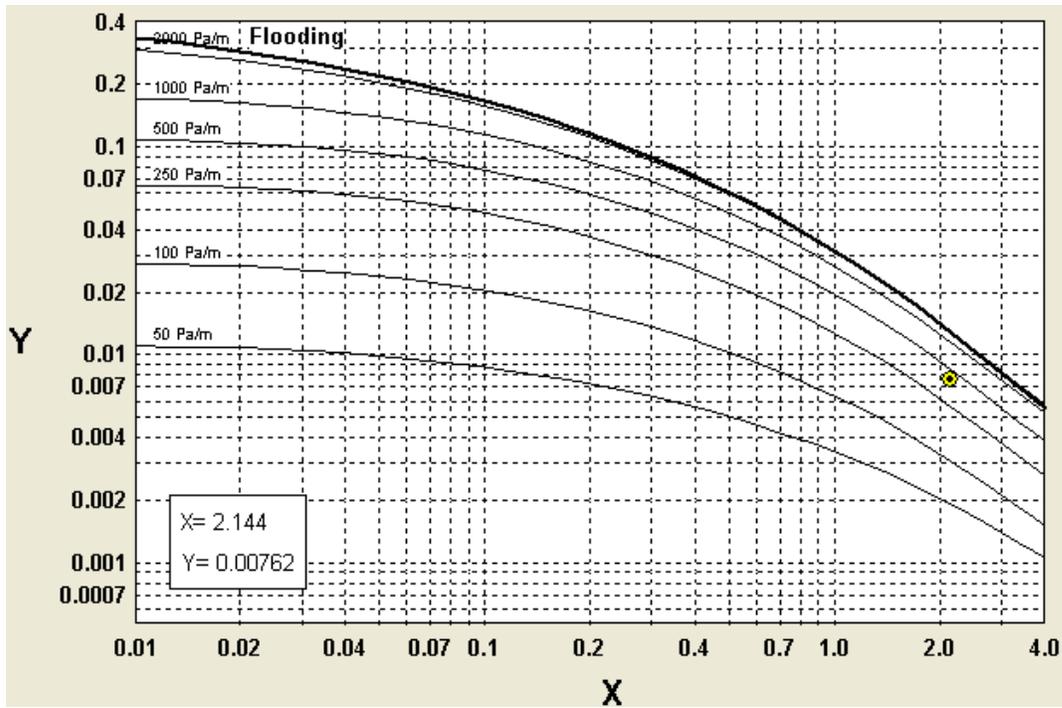


Figura G 2 Usando una $L/G=0.0679$ trabajando a un punto de inundación 80.68%, como se observa hay un desplazamiento del punto de operación, donde el punto de operación disminuyó su caída de presión, y por consecuencia se aleja más del punto de inundación. Lo cual aseguraría un mayor control, para evitar la inundación

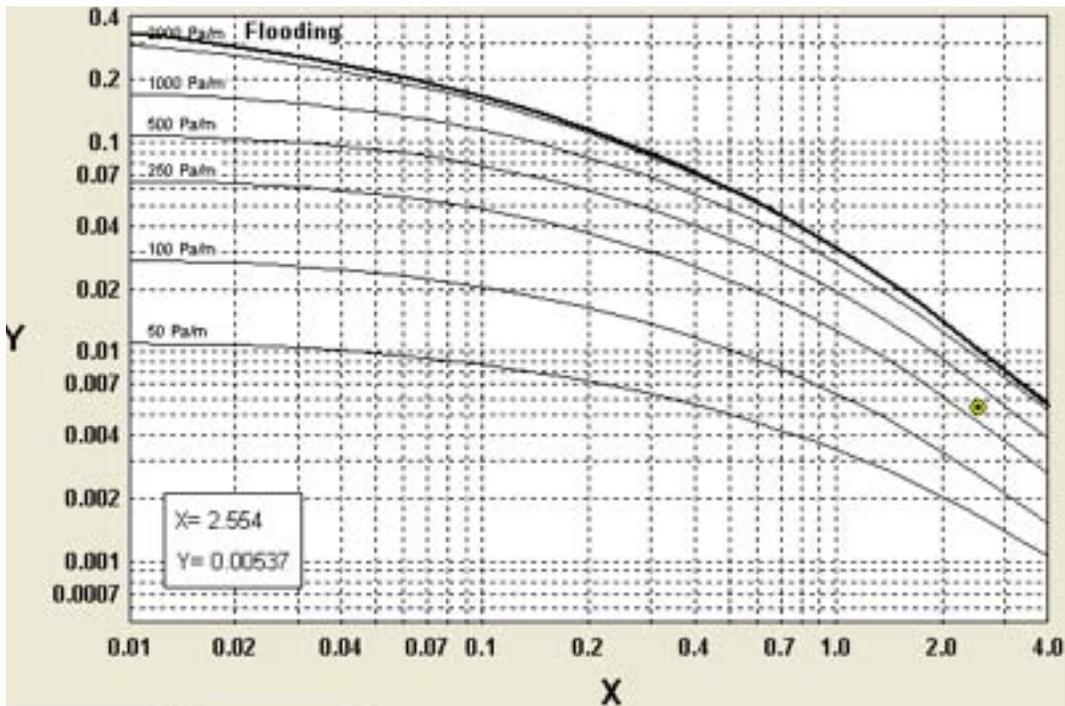


Figura G 3 Usando una $L/G=0.0828$ trabajando a un punto de inundación 73.17%

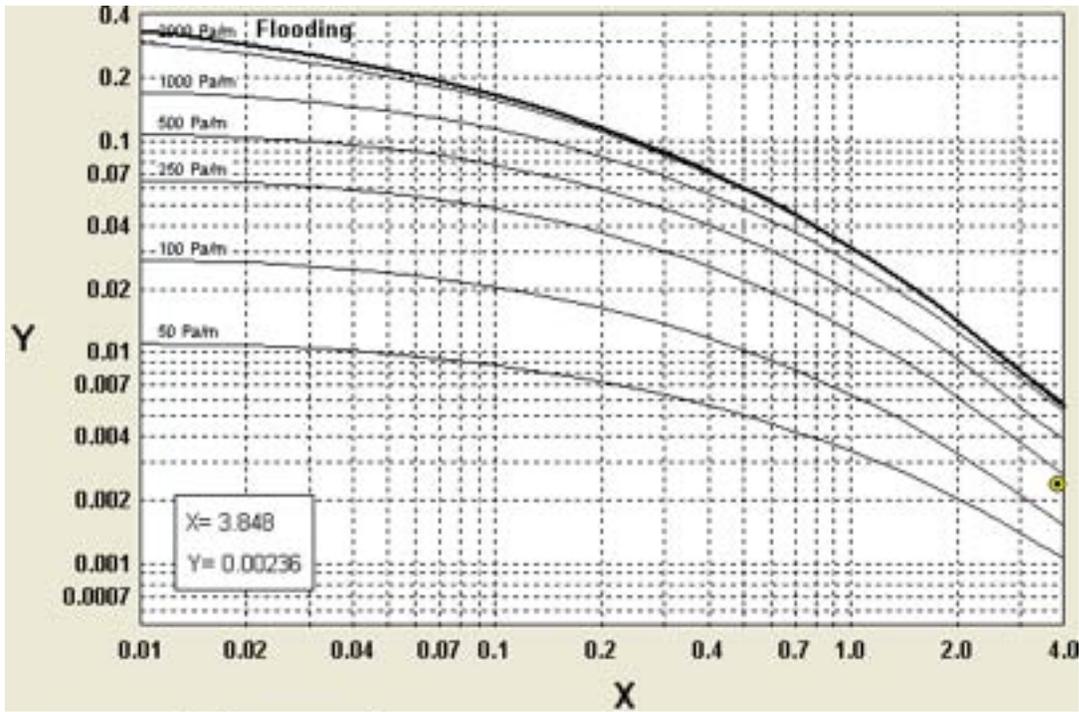


Figura G 4 Usando una $L/G=0.124$ trabajando a un punto de inundación de 63.47%

Anexo H Efecto del líquido retenido usando diferentes modelos.

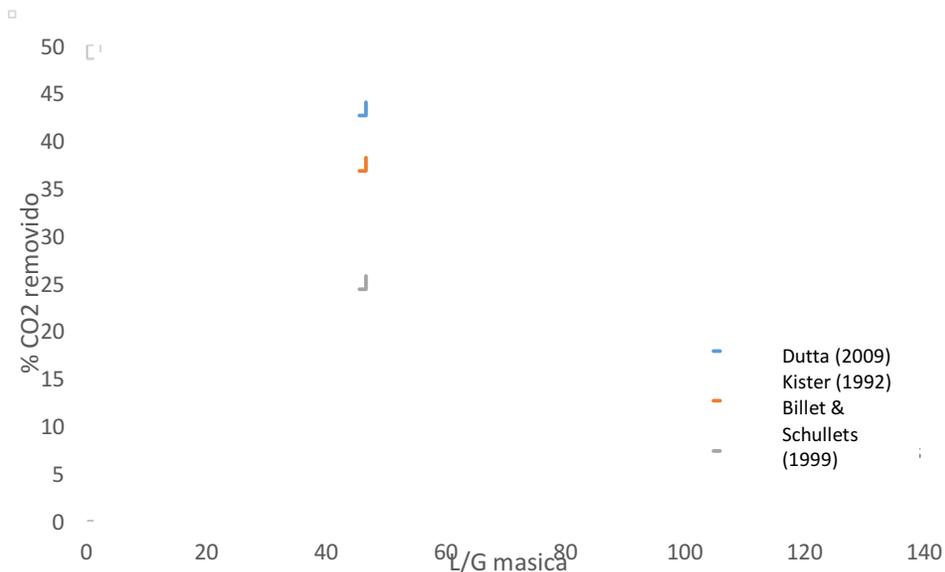


Figura H1 Comparación de los diferentes modelos para la predicción del líquido retenido h_L , lo que se observa el modelo de menor líquido retenido Billet & Shulleys tiene la eficiencia menor, mientras Dutta el de mayor h_L presenta la mayor eficiencia, pero obedecen la misma tendencia proporcional en la L/G .

Bibliografía

- Arellano Díaz, J., & Guzmán Pantoja, J. E. (1999). *Ingeniería Ambiental*. (Alfaomega, Ed.) (Primera ed.). México: México 2011.
- Bacha, J., Freel, J., Gibbs, A., Gibbs, L., Hemighaus, G., Hoekman, K., ... Mills, J. (2007). Diesel Fuels Technical Review. *Chevron Global Marketing*, 1–116.
- Cifuentes, J. L., Torres, M. D. P., & Frías, M. (1997). *El océano y sus recursos. ii. las ciencias del mar: oceanografía geológica y oceanografía química*. (Fondo de cultura economica, Ed.) (Segunda ed.). México
- Comportamiento, Manuel, E., & Rojas, O. (2012). Dinámico en una columna empacada para el proceso de absorción de CO_2 en meq : propuesta de protocolo experimental para la materia de “ laboratorio de ingeniería química iv .”, Tesis de licenciatura, UNAM CU, 2012
- Cormos, A. M., & Gaspar, J. (2012). Assessment of mass transfer and hydraulic aspects of CO_2 absorption in packed columns. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 6, 201–209.
- Dickson, A. G. (2010). Part 1 : Seawater carbonate chemistry The carbon dioxide system in seawater : equilibrium chemistry and measurements. *Guide to Best Practices for Ocean Acidification Research and Data Reporting*, 1–40.
- Dickson, A., & Goyet, C. (1992). Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water, 1994(September), 22.
- Dutta, B. K. (2009). Principles of mass transfer and separation processes. *Universiti Teknologi Petronas Malaysia, PHI Learning, 234-248*
- Geankopolis, C. J. (1998). *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. (CECSA, Ed.) (3rd ed.) University of Minnesota. 650-712
- Hansen, J. P. (2014). Seawater scrubbers Technical and legislative challenges. Alfa Laval Company Pd.D. Chemical eng. June 2014
- Helfre, J., Andre, P., Boot, C., Helfre, J., Andre, P., & Boot, C. (2013). Emission Reduction in the Shipping Industry : Regulations , Exposure and Solutions Emission Reduction in the Shipping Industry : Regulations , Exposure and Solutions, (July).
- Hombrevella, A., Kılıçaslan, A., & Péralès, J. (2011). Study of Exhaust Gas Cleaning Systems for vessels to fulfill IMO III in 2016, 291.
- J. Conti, J., & D. Holtberg, P. (2015). *Annual Energy Outlook 2015*. U.S. Energy Information Administration. Washington, DC 20585: U.S. Energy Information Administration.
- Jennifer, W. (2012). *Carbon Capture* (Springer).
- Macey, R., Oster, G., & Zahnley, T. (2003). Berkeley Madonna User ' s Guide. *University of California*.
- Mojica Prieto, F. J., & Millero, F. J. (2002). The values of $\text{pK}_1 + \text{pK}_2$ for the dissociation of carbonic acid in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(14), 2529–2540.
- Nauman, E. B. (2002). *Chemical Reactor Design, Optimization and Scaleup*. (McGraw-Hill, Ed.) New York.
- Paiva, J. L. De, & Kachan, G. C. (1998). Modeling and Simulation of a Packed Column for NO_x Absorption with Hydrogen Peroxide T) T), 5885(2), 609–614.
- Pérez-Salado Kamps, Á., Meyer, E., Ermatchkov, V., & Maurer, G. (2005). Enthalpy of dilution of ($\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) and ($\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) in pure water: experimental results and modeling. *Fluid Phase Equilibria*, 230(1-2), 153–169.
- Ponce, D. B. (2004). *Modelo mecanístico de transferencia de masa para empaques estructurados* (Vol. 1). Rutledge, V. J., & Rutledge, V. J. (2011). Dynamic Absorption Model for Off-Gas Separation, (July).
- Sharqaway, Mostafa H., Lienhard V, John H., and Subair, S. (2010). Thermophysical Properties of Seawater: A Review of Existing Correlations and Data, Desalination and Water Treatment, Appendix. *Desalination and Water Treatment*, 1–17.
- Stanger, R., Ting, T., & Wall, T. (2012). The feasibility of impurity control during compression of oxy-fuel flue gas: removing NO_x and SO_x as acid condensates | Global Carbon Capture and Storage Institute
- Taylor, P., Darake, S., Rahimi, A., Hatamipour, M. S., Hamzeloui, P., Darake, S., ... Hamzeloui, P. (2014). SO_2 Removal by Seawater in a Packed – Bed Tower : Experimental Study and Mathematical Modeling SO_2 (August 2015).

- Treybal, R. E. (1988). Operaciones de transferencia de masa, 1, 865.
- Wang, CQ, Yuan, X.G., T.Yu, K. Y. (2005). Review of mass transfer correlations for packed columns. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 8715.
- Wolf-Gladrow, R. E. Z. and D. (2003). Equilibrium. In ELSEVIER (Ed.), *CO2 in seawater: equilibrium, kinetics, Isotopes* (2nd ed., pp. 2–83)
- Mehrbach, C., Culberson, C.H., Hawley, J.E. and Pytkowicz, R.M., 1973. Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnology. Oceanography*, 18: 897-907.
- Sherman, D.M. (2009) Surface complexation modelling: mineral-fluid equilibria at the molecular scale. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 70, 181-205
- Hansson I. (1973) A new set of acidity constants for carbonic acid and boric acid in seawater. *Deep-Sea Res* 20, 461–478.
- Goyet C. and Poisson A. (1989) New determination of carbonic acid dissociation constants in seawater as a function of temperature and salinity. *Deep-Sea Res* 36, 1635–1654.
- Van Krevelen, D. W.; Hoftijzer, P. J. Studies of Gas Absorption. 1. Liquid Film Resistance to Gas Absorption in Scrubbers. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* 1947, 66, 49.
- Shulman, H. L.; de Gouff, J. J. Mass Transfer Coefficients and Interfacial Areas for 1-Inch Raschig Rings. *Ind. Engineering Chemical.* 1952, 44, 1915.
- Shulman, H. L.; Ullrich, C. F.; Wells, N. Performance of Packed Columns. 1. Total, Static and Operating Holdups. *AIChE J.* 1955, 1, 247.
- Billet, R.; Schultes, M. Advantage in Correlating Packing Column Performance. *Institute Chemical Engineering Symp. Ser.* 1992, 128, B129.
- Billet, R.; Schultes, M. Predicting Mass Transfer in Packed Columns. *Chem. Eng. Technol.* 1993, 16,1.
- Puranik, S. S.; Vogelpohl, A. Effective Interfacial Area in Irrigated Packed Columns. *Chem. Eng. Sci.* 1974, 29, 501.
- Kolev, N. Operational Parameters of Randomly Packed Columns. *Chem. Ing. Tech.* 1976, 48, 1105.
- Onda, K.; Sada, E.; Takeuchi, H. Gas Absorption with Chemical Reaction in Packed Columns. *J. Chemical Engineering Japan.* 1968, 1, 62.