



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA ABSORCIÓN
CON REACCIÓN QUÍMICA PARA EL SISTEMA CO₂-
MONOETANOLAMINA”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA:

ARTURO JOSUÉ MEDELLÍN GALVÁN



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

2016



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: Genovevo Silva Pichardo

VOCAL: Mariano Pérez Camacho

SECRETARIO: Luis Medina Torres

1er. SUPLENTE: Néstor Noé López Castillo

2do. SUPLENTE: Blanca Estela García Rojas

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO DE INGENIERÍA QUÍMICA, FACULTAD DE QUÍMICA

ASESOR DEL TEMA:

Mariano Pérez Camacho

SUSTENTANTE:

Arturo Josué Medellín Galván

Índice

1 Introducción.....	5
2 Objetivos y motivación	6
3 Introducción a los principios de tratamiento de gas con alcanolaminas.....	8
3.1 Antecedentes	8
3.1.1 Aminas comercialmente importantes	9
3.1.2 Proceso de tratamiento de gas ácido.....	12
3.2 Importancia de los datos de propiedades físicas y cinéticas en el diseño y simulación de sistemas de tratamiento de gas.....	13
3.3 Reacciones en el sistema CO ₂ + MEA + H ₂ O	14
3.3.1 Reacciones de CO ₂ con agua.....	14
3.3.2 Reacciones de CO ₂ con aminas	15
4 Estimación de propiedades de columnas de absorción en sistemas de absorción con reacción química de CO₂ con amina	18
4.1 Definir condiciones de entrada y salida del gas a tratar	18
4.2 Definir condiciones de entrada y salida de la alcanolamina.....	19
4.3 Calcular la cantidad de MEA requerida para la operación	20
4.4 Definir el empaque de la columna y sus propiedades.....	22
4.5 Obtener propiedades físicas de la MEA.....	24
4.6 Calcular propiedades físicas del gas.....	26
4.7 Calcular el flujo másico del gas y del líquido.....	29
4.8 Estimar el diámetro de la columna	29
4.9 Estimar la masa-velocidad de la MEA.....	33
4.10 Estimar la velocidad superficial de la MEA.....	33
4.11 Estimar los valores de k_L y a para la MEA	33
4.12 Estimar la solubilidad del CO ₂ en la solución de MEA	36
4.13 Estimar las difusividades de CO ₂ y de MEA en la solución.....	38
4.14 Estimar la constante de velocidad de reacción entre la MEA y el CO ₂	40
4.15 Estimar la influencia de la reacción reversible	40
4.16 Calcular la difusividad del CO ₂ en el gas	42
4.17 Calcular coeficiente volumétrico de transferencia de masa del lado gas ...	45
4.18 Definir los parámetros para calcular la velocidad de reacción	46
4.19 Calcular la velocidad de reacción en cualquier punto de la columna	48

4.20 Calcular la altura de la columna	49
5 Equipo experimental utilizado y resultados de pruebas de absorción	50
5.1 Descripción del equipo experimental	50
5.1.1 Columna de absorción	50
5.1.2 Empaques a utilizar	50
5.2 Descripción de las condiciones de operación	50
5.3 Descripción de los resultados experimentales para incluir en la secuencia de cálculo de la altura de la columna	51
5.4 Aplicación de la metodología de cálculo	51
5.5 Resultados de la secuencia de cálculo aplicada al Laboratorio de Ingeniería Química.....	52
6 Discusión de resultados	53
6.1 Viscosidad de la mezcla gaseosa	53
6.2 Valores de k_L y a de la MEA.....	53
6.3 Solubilidad de CO ₂ en la solución de MEA	54
6.4 Difusividades de CO ₂ y MEA en la solución.....	54
6.5 Mediciones de concentración de la MEA que sale de la torre.....	55
6.6 Conclusiones y recomendaciones.....	55
7 Bibliografía.....	57

1. INTRODUCCIÓN

Al terminar mi sexto semestre de la carrera, hacia julio de 2011, comencé a trabajar en Dow Chemical, una empresa líder a nivel mundial en la producción y comercialización de productos químicos. En esa época en Dow comencé a trabajar como becario del negocio de Dow Oil, Gas & Mining, donde mi puesto era el de Servicio Técnico y Desarrollo.

En abril de 2013, mi posición pasó a ser la de un empleado regular de tiempo completo, posición que desempeñé hasta mayo de 2014. El puesto que ocupé fue similar al que ocupaba como becario: Servicio Técnico y Desarrollo – TS&D por sus siglas en inglés – para el negocio de Dow Oil, Gas & Mining.

Las áreas que cubrí en mi posición abarcaban todos aquellos productos químicos o sistemas orientados al mercado de petróleo y gas, aunque tuve un fuerte enfoque hacia los procesos de tratamiento de gas. Como consecuencia, al buscar un tema para realizar mi tesis, el estudio de los procesos de absorción de gases ácidos en alcanolaminas me llamó la atención inmediatamente.

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

La relevancia de esta temática es tal que, en la enseñanza de Ingeniería Química en la Facultad de Química, existen prácticas del Laboratorio de Ingeniería Química que orientan a los alumnos a entender mejor estos procesos y sus características. Este trabajo muestra un enfoque experimental y aplicado al laboratorio para nutrir la enseñanza existente.

2. OBJETIVOS Y MOTIVACIÓN

Al trabajar en Dow Chemical adquirí diversos conocimientos relacionados a la química aplicada en procesos industriales. El tema que más utilicé en mis labores y el que más interesante me pareció fue el tratamiento de gas natural mediante procesos de endulzamiento con alcanolaminas. Durante casi tres años adquirí experiencia en estos procesos y tuve la oportunidad de visitar numerosas plantas de tratamiento y fungir como el ingeniero de soporte en representación de la compañía para todo México. Una de las motivaciones que tuve para realizar este trabajo fue la profundización de mis conocimientos en este tema de gran relevancia.

Actualmente no existen modelos que puedan predecir el comportamiento de sistemas de tratamiento de gas con exactitud de 100%. Sin embargo, ha habido grandes avances en el estudio de estos procesos y, con la introducción de programas de simulación y paquetes computacionales con gran capacidad numérica, se cuenta con herramientas que permiten modelar estos sistemas con exactitud suficiente para poder diseñar plantas de proceso que cubran las necesidades de los operadores. No obstante, todavía queda camino por recorrer en cuanto a la enseñanza básica de estos procesos. En la Facultad de Química, por ejemplo, las prácticas de laboratorio relacionadas con estos sistemas utilizan el concepto de absorción sin reacción química para sistemas de CO₂ y Monoetanolamina. Dada la relevancia de esta temática para la formación de ingenieros químicos, mi segunda motivación para realizar este trabajo fue el sentar las bases con un antecedente teórico y experimental para que en el mediano plazo se desarrolle una nueva práctica de laboratorio que involucre la absorción con reacción química de CO₂ en Monoetanolamina.

Con este trabajo se pretende dar un panorama del tratamiento de corrientes de gas mediante el uso de compuestos químicos conocidos como alcanolaminas, en particular la Monoetanolamina. Asimismo, el trabajo presenta una deducción

teórica utilizada para el diseño de torres de absorción utilizadas en este proceso y su comparación con resultados experimentales. En su mayoría, este trabajo está basado en la propuesta de Danckwerts para la estimación de parámetros de columnas de absorción de CO₂.

El trabajo está dividido en 4 secciones principales:

- La primera sección muestra una introducción al proceso de tratamiento de gas con alcanolaminas, incluyendo las aminas que se utilizan y el flujo del proceso que se desarrolla en las plantas de tratamiento.
- La segunda sección se enfoca en el desarrollo de una secuencia de cálculo teórica para la estimación de propiedades de columnas empacadas en procesos de absorción de CO₂ con Monoetanolamina. En esta parte se discuten puntos relacionados con las características hidrodinámicas de estas torres y la cinética de reacción de estos sistemas.
- La tercera sección describe el equipo experimental utilizado en este trabajo de investigación y los resultados obtenidos mediante la secuencia de cálculo descrita en la sección previa, aplicada a las condiciones experimentales del laboratorio.
- La cuarta sección presenta una discusión que contrasta los resultados obtenidos experimentalmente con los obtenidos de manera teórica, así como las conclusiones del trabajo y recomendaciones de próximos pasos para desarrollar el tema con mayor profundidad.

3. INTRODUCCIÓN A LOS PRINCIPIOS DE TRATAMIENTO DE GAS CON ALCANOLAMINAS

3.1 ANTECEDENTES

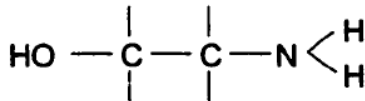
La separación de impurezas de gas ácido como dióxido de carbono (CO₂) y sulfuro de hidrógeno (H₂S) de mezclas de gas es una operación importante en el procesamiento de gas natural, refinación de petróleo, gasificación de carbón y manufactura de amoníaco. La cantidad de CO₂ y H₂S en estas corrientes de gas puede variar de algunos cientos de partes por millón a más de 30% en volumen. En la mayoría de los casos, el H₂S es removido casi en su totalidad de las mezclas de gas porque es altamente tóxico para el ser humano y extremadamente corrosivo para las tuberías de gas y otros equipos. En gas natural, el CO₂ es removido para alcanzar especificaciones de proceso, mejorar el valor calorífico del gas y reducir los costos de transportación. En plantas de amoníaco, por otro lado, el CO₂ es removido del gas de síntesis principalmente para prevenir la desactivación de catalizadores. Debido a que el CO₂ es considerado un gas de efecto invernadero importante que potencialmente contribuye al calentamiento global, recientemente ha habido un gran interés en desarrollar tecnologías para capturar y secuestrar las extensas cantidades de CO₂ producidas en fuentes industriales como instalaciones de generación de electricidad con combustibles fósiles.

Se han desarrollado diversas tecnologías para la remoción de CO₂ y H₂S de corrientes de gas. Estas incluyen absorción con solventes físicos y químicos, separación criogénica y separación con membranas. Dentro de estos métodos, la absorción con solventes químicos es uno de los más comunes y efectivos. En general, las soluciones acuosas de alcanolaminas son los solventes químicos utilizados con mayor frecuencia para la remoción de gases ácidos. La idea en este tipo de proceso es remover el componente ácido, como CO₂ y H₂S, de la fase gaseosa utilizando una base con la que reacciona de manera reversible. La

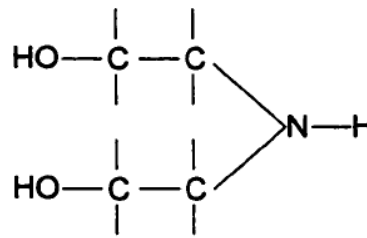
reversibilidad de estas reacciones es extremadamente importante pues permite el uso continuo de la solución de amina por extensos periodos de tiempo.

3.1.1 Aminas comercialmente importantes

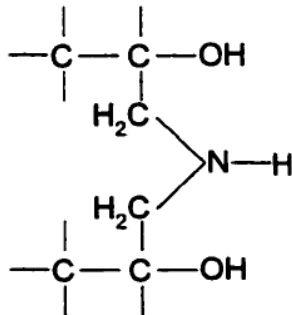
La siguiente figura enlista algunas de las alcanolaminas utilizadas más comúnmente en procesos de tratamiento de gas:



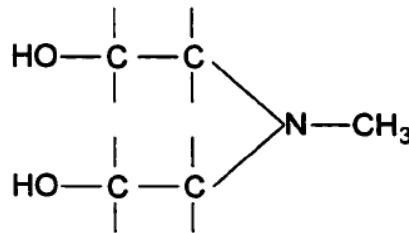
Monoethanolamine (MEA)



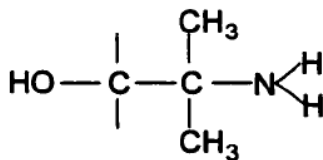
Diethanolamine (DEA)



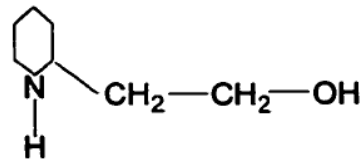
Diisopropanolamine (DIPA)



Methyldiethanolamine (MDEA)



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



2-piperidine ethanol (PE)

Figura 3.1 Alcanolaminas comunes utilizadas en procesos de tratamiento de gas

Estos solventes pueden ser equivalentes a moléculas de amoníaco con hidrógenos sustituidos. El número de sustituciones en el átomo de nitrógeno determina el tipo de alcanolamina. En aminas primarias, un átomo de hidrógeno en el nitrógeno es reemplazado por un grupo funcional; en aminas secundarias, dos átomos de hidrógeno son reemplazados, y en aminas terciarias, los tres átomos de hidrógeno son reemplazados. La estructura química de las alcanolaminas es ideal para la remoción de gases ácidos. El grupo amino brinda la basicidad suficiente para reaccionar con gases ácidos de manera reversible y el grupo hidroxilo hace la amina más soluble en agua, reduciendo así su presión de vapor, con lo que menos amina se pierde en la parte superior de absorbedoras y regeneradoras.

Las velocidades de reacción de H₂S y CO₂ difieren bastante en soluciones de alcanolaminas debido a las diferencias en su estructura. Al ser un ácido de Brønsted, el H₂S reacciona directamente con la amina en una neutralización ácido-base. Esta neutralización es mucho más rápida que la difusión de H₂S en el seno del líquido. Consecuentemente, el H₂S puede considerarse en equilibrio químico con el líquido en todos los puntos del contactor, incluida la película interfacial, y por lo tanto normalmente no se requieren datos cinéticos para modelar el transporte de H₂S.

La reacción de CO₂ con un solvente básico es mucho más lenta que aquella del H₂S. La menor velocidad de reacción del CO₂ se debe a su naturaleza como ácido de Lewis, el cual debe hidratarse antes de reaccionar en una neutralización ácido-base. También puede reaccionar de manera directa con la amina para formar un carbamato. La velocidad de hidratación y la carbamación son lentas y pueden ser comparables con la velocidad de difusión del CO₂. De este hecho se deriva la necesidad de obtener datos de velocidades de reacción confiables para que el contactor de gases ácidos pueda ser modelado de manera precisa.

Las soluciones acuosas de MEA y DEA son generalmente utilizadas para una remoción mayor de CO₂ cuando la presión parcial de CO₂ es relativamente baja y el requerimiento de pureza del producto es alto. La DIPA es utilizada principalmente en procesos donde es necesario absorber H₂S en preferencia a CO₂. Tanto las aminas primarias como secundarias reaccionan de manera fuerte con el CO₂ para formar carbamatos estables y sus calores de reacción son considerables. Como consecuencia, estas aminas requieren cantidades considerables de energía para su regeneración. La energía se suministra en una columna regeneradora a temperaturas elevadas, lo que hace a la amina susceptible a la degradación.

La MDEA es la amina terciaria utilizada de manera más frecuente y es principalmente usada para la remoción selectiva de H₂S de gas natural. La diferencia más importante entre las aminas primarias y secundarias y las aminas terciarias es que las aminas terciarias no reaccionan con CO₂ de manera directa para formar carbamatos. En lugar de ello, se cree que catalizan la hidrólisis de CO₂ a iones carbonato y bicarbonato. Esto también significa que la regeneración de una solución de MDEA rica en CO₂ requiere menor energía en comparación a la regeneración de aminas primarias y secundarias.

En muchas aplicaciones de tratamiento de gas la MDEA resulta ser muy selectiva hacia la remoción de H₂S, mientras que la DEA y MEA no son lo suficientemente selectivas. En las plantas que operan con MEA y DEA, esta falta de selectividad hacia H₂S provoca que se remueva mucho CO₂ e incrementa los costos de regeneración del solvente. Por ello, en años recientes ha incrementado el interés de utilizar mezclas de MDEA y DEA o MDEA y MEA. El beneficio de utilizar dichas mezclas de aminas es que combinan las ventajas de las altas velocidades de absorción de la MEA y DEA con las mejores características de regeneración de la MDEA. Además, brindan un grado de libertad adicional en la composición de la amina que puede ser manipulado para ejercer control en la selectividad de la MDEA hacia el H₂S sobre el CO₂.

Recientemente, una nueva clase de aminas, conocidas como aminas con impedimento estérico, ha sido introducida como una alternativa comercialmente atractiva en lugar de MEA, DEA y DIPA. Ejemplos de estas aminas son el 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), que es la forma con impedimento estérico de la MEA, y el 2-piperidina etanol (PE), que es la forma con impedimento estérico de la DEA. En comparación con las aminas primarias y secundarias, las aminas con impedimento estérico forman carbamatos menos estables y tienen buena selectividad hacia el H₂S.

3.1.2 Proceso de tratamiento de gas ácido

Un proceso típico de tratamiento de gas ácido se muestra de manera esquemática en la Figura 3.2. Una corriente de gas que contiene hidrocarburos típicos (CH₄, C₂H₆, C₃H₈, etc.) y gases ácidos es contactada a contracorriente con una solución descendiente de amina en una columna empacada o de platos para brindar condiciones favorables para la transferencia de masa y las reacciones químicas. La absorbedora opera a presión alta y temperatura baja (menor o igual a 40 °C). El gas purificado sale por la parte superior de la absorbedora. La solución que sale por el fondo de la absorbedora es rica en gases ácidos y es calentada en un intercambiador luego de una reducción de presión inducida en un tanque de expansión (tanque flash). El propósito de dicho tanque es la liberación de hidrocarburos disueltos. La solución rica es luego alimentada a la regeneradora, donde los gases ácidos son removidos de la solución mediante el calentamiento con vapor. La regeneradora opera a presión ligeramente superior a la atmosférica y a altas temperaturas (mayores a 120 °C). Los gases ácidos liberados por el domo de la regeneradora son incinerados o llevados a una planta de azufre. La solución de amina pobre que sale del rehervidor o de la columna es enfriada en el intercambiador amina/amina y una parte de esta se envía a una sección de filtros antes de regresar a la absorbedora.

El mayor consumo de energía en este proceso se da en la regeneradora. La energía suministrada al rehervidor es utilizada por dos razones: 1) para producir el suficiente vapor de agua como para reducir la presión parcial de la fase vapor de los gases ácidos y que se genere un gradiente que favorezca la desorción, y 2) para brindar suficiente energía como para revertir las reacciones que ocurren en la absorbedora. De hecho, las reacciones de CO₂ con soluciones acuosas de alcanolaminas son altamente exotérmicas, liberando energía en la absorbedora y requiriendo energía en la regeneradora.

La carga energética del rehervidor es el costo operativo más significativo en este tipo de sistema. Es por esto que es deseable obtener un mejor entendimiento de los principios subyacentes al proceso de absorción y desorción y encontrar solventes y/o modelos operativos que reduzcan la carga energética del rehervidor. Además, la regeneración es una etapa en la que las aminas están expuestas a altas temperaturas (~120 °C), lo cual puede acelerar reacciones irreversibles no deseadas entre la amina y los gases ácidos, las cuales dan como resultado productos en los que la amina no puede ser regenerada bajo condiciones operacionales típicas. Como resultado, cantidades significativas de amina pueden perderse o volverse inefectivas. La degradación de aminas se ha vuelto un tema relevante y sujeto a investigación considerable.

3.2 IMPORTANCIA DE LOS DATOS DE PROPIEDADES FÍSICAS Y CINÉTICAS EN EL DISEÑO Y SIMULACIÓN DE SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE GAS

El tratamiento de gas con alcanolaminas se ha practicado en la industria por más de medio siglo. Sin embargo, ha sido hasta tiempos recientes en los que se ha progresado significativamente en desarrollar los fundamentos de estos procesos aparentemente simples. La tecnología computacional moderna ha permitido utilizar modelos sofisticados de velocidades de transferencia de masa para diseñar y simular casi cualquier tipo de sistema de tratamiento de gas. Estos modelos

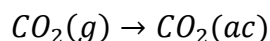
particularmente útiles en el desarrollo y comercialización de solventes mezclados, cuya composición puede ser adaptada para aplicaciones específicas.

Los modelos exhaustivos requieren cálculos de balances de materia y energía en cada fase para cada plato o sección de empacado. Esto involucra determinar las fuerzas impulsoras, los coeficientes de transferencia de masa y energía, el área interfacial y la interacción entre transferencia de masa y reacción química. Por lo tanto, un modelo basado en velocidades consiste en un modelo de equilibrio vapor-líquido (VLE, por sus siglas en inglés), un modelo de cinética de reacciones, un modelo hidrodinámico y un modelo para describir el efecto de la reacción en la transferencia de masa. Aunque estos modelos son lo suficientemente robustos como para entender sistemas de contacto gas-líquido a partir de principios fundamentales, y por ello tienen el potencial para predecir de manera precisa el desempeño de absorbedoras y regeneradoras, estos modelos sólo son tan precisos como los datos experimentales sobre los cuales están basados. Aunque se han hecho avances importantes en desarrollar modelos complejos para simular unidades de tratamiento de gas, muchos de estos carecen de información física y cinética básica.

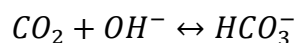
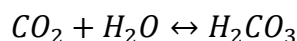
3.3 REACCIONES EN EL SISTEMA CO₂ + MEA + H₂O

3.3.1 Reacciones de CO₂ con agua

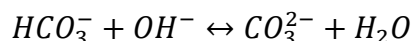
En solución acuosa, el CO₂ existe en diferentes formas. Primero se disuelve:



y luego reacciona con agua e iones hidroxilo:



Los iones bicarbonato rápidamente establecen equilibrio con los iones carbonato:



La reacción directa de CO₂ con agua es muy lenta ($k = 0.026 \text{ s}^{-1}$ a 298 K) y comúnmente despreciable en la interpretación de datos de velocidades de absorción, pues su contribución a la transferencia de masa es insignificante.

La reacción de CO₂ con los iones hidroxilo es rápida y puede mejorar la transferencia de masa incluso cuando la concentración de iones OH⁻ es baja. Pinsent et al. (1956) y Read (1975) han reportado correlaciones para la constante de velocidad y la constante de equilibrio para esta reacción. Read (1975) ha reportado una correlación para la constante de equilibrio de la reacción de equilibrio entre iones bicarbonato e iones carbonato.

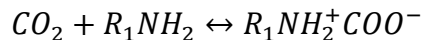
3.3.2 Reacciones de CO₂ con aminas

Los datos de reacciones de CO₂ con aminas acuosas se han interpretado mediante el mecanismo Zwitterión, propuesto inicialmente por Caplow (1968) y presentado nuevamente por Danckwerts (1979), o mediante el mecanismo de reacción de hidratación catalizada con base propuesto por Donaldson y Nguyen (1980). Este último mecanismo es aplicable para aminas terciarias, como la MDEA, ya que no forman carbamatos.

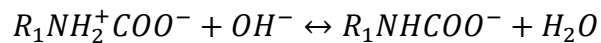
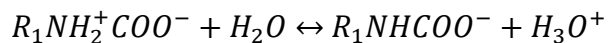
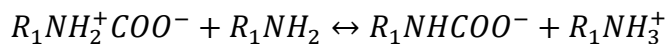
3.3.2.1 Mecanismo Zwitterión

De acuerdo a este mecanismo, el CO₂ en la fase líquida reacciona con la amina para formar un intermediario zwitterión que es subsecuentemente desprotonado por cualquier base en la solución (Danckwerts, 1979; Blauwhoff et al., 1984). Para el sistema CO₂-MEA-H₂O, el mecanismo zwitterión es descrito por las siguientes reacciones:

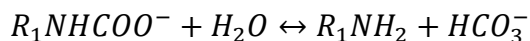
Formación del zwitterión de MEA:



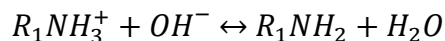
Desprotonación del zwitterión de MEA:



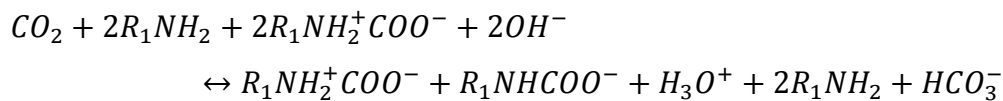
Reversión del carbamato de MEA:



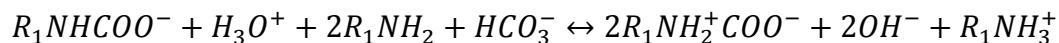
Desprotonación de la MEA:



Sumando las reacciones descritas, se tiene que:



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



Sumando las últimas dos ecuaciones se obtiene la ecuación generalizada:



4 ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES DE COLUMNAS DE ABSORCIÓN EN SISTEMAS DE ABSORCIÓN CON REACCIÓN QUÍMICA DE CO₂ CON AMINA

El objetivo de este capítulo es el desarrollo de una secuencia de cálculo que permita estimar las propiedades de una columna empacada necesarias para la remoción de una cantidad definida de CO₂ de corrientes de gas. En el siguiente capítulo se utilizará esta secuencia para estimar la altura de la columna de absorción del Laboratorio de Ingeniería Química, para posteriormente contrastar este cálculo con las condiciones reales de experimentación. En caso de tener una aproximación razonable, la metodología propuesta podría ser utilizada en otros sistemas, aunque esta temática es tratada en el último capítulo.

La metodología descrita a continuación incluye diversos conocimientos de transferencia de masa y procesos de separación. Los diferentes pasos de la secuencia de cálculo se presentan con el fundamento teórico para entender su relación con el proceso general. Esta secuencia pretende estimar la altura necesaria de una columna de absorción para alcanzar la absorción deseada de CO₂ a partir de una corriente de gas con otros componentes inertes a la Monoetanolamina.

4.1 DEFINIR CONDICIONES DE ENTRADA Y SALIDA DEL GAS A TRATAR

Es de vital importancia definir cuáles serán las condiciones a las que la columna de absorción estará operando. A nivel experimental, estas condiciones son definidas por el mismo sistema y por la remoción deseada. De manera general, las condiciones necesarias para iniciar la secuencia de cálculo para obtener la altura de una columna de absorción empacada son:

- **Flujo y composición del gas a tratar.** Comúnmente se utiliza una mezcla de aire y CO₂, aunque por practicidad se considerará una corriente de H₂,

N₂ y CO₂. El flujo normalmente se expresa en unidades de gmol/s y la composición de gas debe ser reportada como un dato del sistema.

- **Presión del gas a tratar.** Normalmente expresada en atmósferas, esta es considerada la presión de operación del sistema.
- **Temperatura de operación.** La reacción de CO₂ con aminas es exotérmica, ya que el CO₂ de la fase gaseosa pasa a un estado líquido con menor energía cinética, lo que provoca que se libere calor y que la temperatura de la solución de amina vaya incrementando conforme esta desciende en la torre. A nivel experimentación de laboratorio, una suposición común es considerar que la absorción con reacción se realiza de manera isotérmica, puesto que la cantidad de CO₂ absorbida normalmente no es suficiente como para elevar la temperatura de la solución de manera considerable. En el trabajo experimental se consideró la temperatura de operación como constante a lo largo de la columna.
- **Flujo y composición del gas tratado.** Al diseñar una columna de absorción, un insumo importante es la cantidad de CO₂ que puede tener la corriente de salida. Dependiendo del proceso para el cual se utilizará el gas tratado, esta cantidad puede variar entre algunas cuantas partes por millón hasta poco más de 2%. Al contrastar esta secuencia de cálculo con los resultados experimentales a nivel laboratorio, este dato será dado por las condiciones reales de la columna.

4.2 DEFINIR CONDICIONES DE ENTRADA Y SALIDA DE LA ALCANOLAMINA

El solvente a utilizar en la remoción de CO₂ de corrientes de gas es un parámetro fundamental para definir el sistema de tratamiento. Dadas las diferentes características que poseen los solventes, las propiedades que a continuación se mencionan pueden ser ajustadas para optimizar el sistema:

- **Concentración.** Dependiendo de la amina, la concentración óptima se encontrará en rangos diversos. En el caso de la MEA, se ha reportado que puede ser corrosiva cuando sus concentraciones en peso superan el 20%. Es importante considerar que a mayor concentración, mayor es la absorción de CO₂ en un mismo equipo, por lo que normalmente se busca incrementar la concentración de la alcanolamina a utilizar hasta el punto en que su corrosividad y viscosidad lo permitan.
- **Carga ácida.** Es el nombre con el que se le conoce a la relación existente entre la cantidad de CO₂ absorbido por la MEA y la cantidad de MEA en la solución, y se expresa en unidades de moles de CO₂ por moles de MEA. Normalmente se identifican dos tipos de carga ácida; la **carga de la amina rica** que sale por el fondo de la torre de absorción, llamada así porque es amina rica en gases ácidos, y la **carga de la amina pobre** que entra al domo de la torre de absorción, llamada así porque es amina pobre en gases ácidos. En la operación normal de una planta, la amina pobre siempre tiene cierta carga ácida, ya que eliminar por completo el gas ácido absorbido requiere una mayor cantidad de energía y puede no ser óptimo. Comúnmente se recomienda no incrementar la carga rica de la MEA a más de 0.35 a 0.40 mol CO₂/mol MEA, puesto que la solución puede volverse corrosiva. Las cargas óptimas deben ser calculadas para mantener la especificación del gas tratado en los límites deseados, minimizar el potencial de corrosión y optimizar el consumo energético de la unidad.

4.3 CALCULAR LA CANTIDAD DE MEA REQUERIDA PARA LA OPERACIÓN

Una vez que se conocen las características del gas a tratar, la cantidad de CO₂ que debe ser removido y las características operacionales del solvente a utilizar (en este caso, MEA), es necesario hacer un balance de materia para definir el flujo de solución a utilizarse en el proceso. Esto se puede calcular con los siguientes pasos:

1. **Calcular la cantidad de CO₂ que entra a la torre.** El flujo de CO₂ en la entrada al sistema se obtiene utilizando los datos de flujo total de gas y su composición de CO₂:

$$(\text{Flujo de mezcla})_i * (\text{Concentración de CO}_2)_i = (\text{Flujo de CO}_2)_i$$

$$\left(\frac{\text{gmol}_{\text{mezcla}}}{s} * \frac{\text{gmol}_{\text{CO}_2}}{\text{gmol}_{\text{mezcla}}} = \frac{\text{gmol}_{\text{CO}_2}}{s} \right)$$

2. **Calcular la cantidad de CO₂ que sale de la torre.** Dado que se busca una absorción casi total del CO₂, es válido aproximar el flujo de salida de CO₂ con la concentración de salida y el flujo de entrada del gas a tratar:

$$(\text{Flujo de mezcla})_i * (\text{Concentración de CO}_2)_f = (\text{Flujo de CO}_2)_f$$

3. **Calcular la cantidad de CO₂ absorbido en la torre.** Este cálculo es bastante simple y consiste en restar el flujo de CO₂ de la salida de la torre al flujo de entrada a la torre:

$$(\text{Flujo de CO}_2)_i - (\text{Flujo de CO}_2)_f = (\text{Flujo de CO}_2)_{\text{abs}}$$

4. **Calcular la cantidad de MEA requerida para absorber el CO₂ en la torre.** Este valor se puede estimar con las cargas ácidas estipuladas para la MEA. Si C_{rica} y C_{pobre} son las cargas rica y pobre de la MEA, respectivamente, se puede estimar cuántos moles de MEA son necesarios para llevar a cabo la operación con los resultados deseados mediante:

$$\frac{(\text{Flujo de CO}_2)_{\text{abs}}}{(C_{\text{rica}} - C_{\text{pobre}})} = \text{Flujo de MEA}$$

$$\left(\frac{\frac{\text{gmol}_{\text{CO}_2}}{s}}{\frac{\text{gmol}_{\text{CO}_2}}{\text{gmol}_{\text{MEA}}}} = \frac{\text{gmol}_{\text{MEA}}}{s} \right)$$

5. **Calcular la cantidad de solución de MEA requerida para absorber el CO₂ en la torre.** Dado que la solución utilizada para la remoción de CO₂ no es MEA pura, se debe ajustar el flujo de dicha solución con base en la concentración de MEA. Esta se puede trabajar en porcentaje peso o en molaridad. Para este último caso, el flujo de la solución se puede calcular de la siguiente manera:

$$\frac{\text{Flujo de MEA}}{\text{Molaridad de MEA}} = \text{Flujo de solución de MEA}$$

$$\left(\frac{\frac{\text{gmol}_{MEA}}{s}}{\frac{\text{gmol}_{MEA}}{L_{solución}}} = \frac{L_{solución}}{s} \right)$$

4.4 DEFINIR EL EMPAQUE DE LA COLUMNA Y SUS PROPIEDADES

La selección del empaque de la columna es un paso vital en el diseño de procesos de absorción de CO₂, ya que diferentes empaques tendrán diferentes características para propiciar la transferencia de masa. Para seleccionar el tipo de empaque apropiado para una columna, se deben evaluar factores como capacidad, eficiencia, flexibilidad, costo y características de caída de presión de cada tipo de empaque disponible.

Por muchos años, los anillos Raschig y las monturas Berl fueron los empaques utilizados más comúnmente, pero actualmente muchos de estos se han reemplazado por anillos Pall y monturas Intalox. En la mayoría de los casos, estos nuevos tipos de empaques permiten un diseño de la torre con mejores características económicas, ya que permiten incrementar el área de contacto entre el gas amargo y la amina de tratamiento. Los principales tipos de empaque se muestran en la figura 4.1:

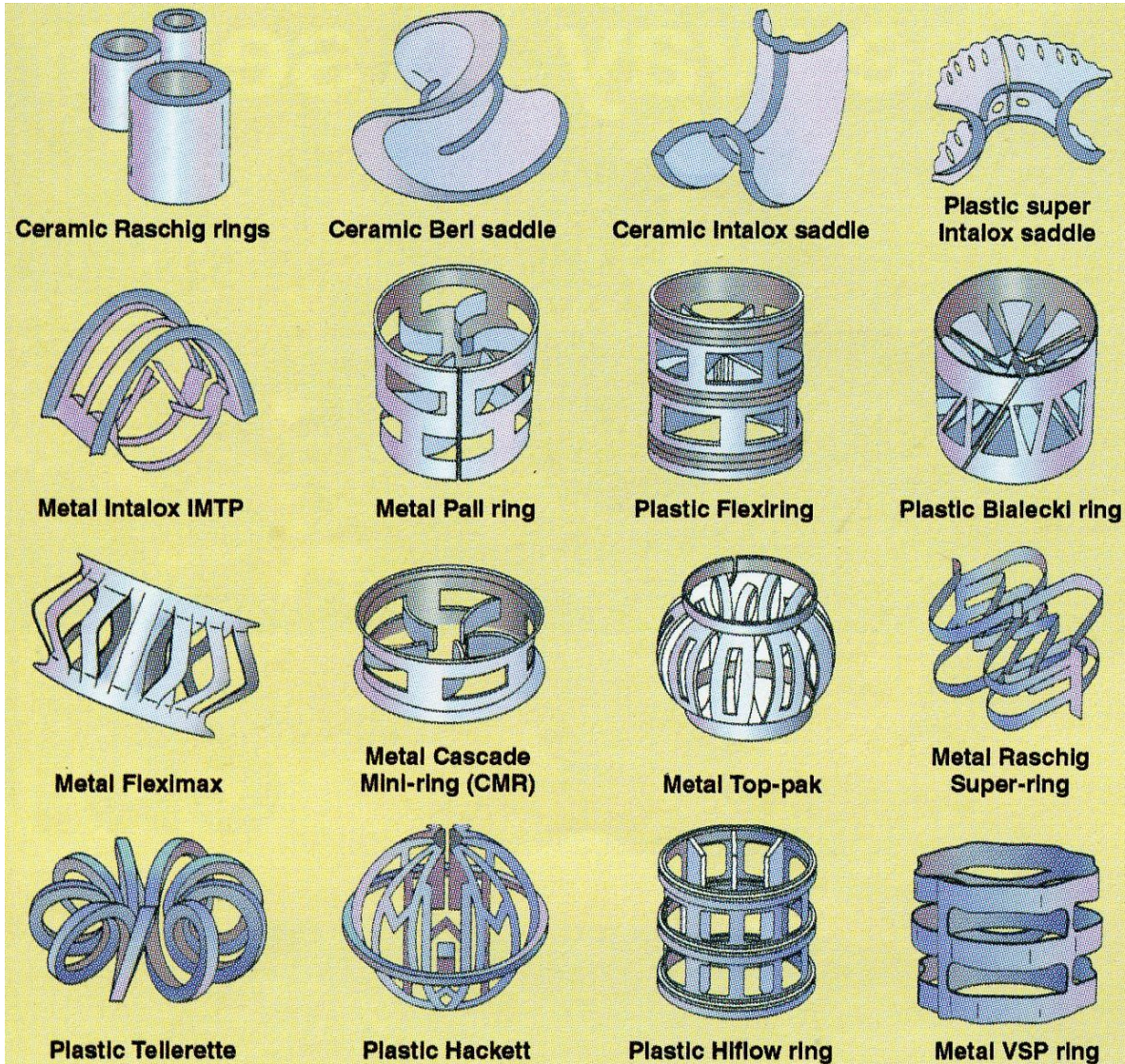


Figura 4.1 Principales tipos de empaque para columnas de absorción

Cada tipo de empaque tiene características hidrodinámicas que sirven para el diseño de columnas de absorción. La capacidad de propiciar la absorción de gas en el líquido de los diferentes empaques puede medirse en términos de la caída de presión que producen a lo largo de la columna. Dicha capacidad es inversamente proporcional a su **factor de empaque, F** , que es igual a la relación entre el área de empaque por unidad de volumen de la columna a , (en ft² empaque/ft³ de columna) y el cubo de la fracción de huecos del empaque, ϵ (adimensional). La siguiente tabla muestra los factores de empaque de diversos productos utilizados en columnas de absorción:

Tabla 4.1 Factor de empaque a/ϵ^3 , en ft^2/ft^3

Tipo de empaque	Material	Tamaño nominal del empaque										
		1/4	3/8	1/2	5/8	3/4	1	1 1/4	1 1/2	2	3	3 1/2
Súper Intalox	Cerámica	-	-	-	-	-	60	-	-	30	-	-
Súper Intalox	Plástico	-	-	-	-	-	33	-	-	21	16	-
Montura Intalox	Cerámica	725	330	200	-	145	98	-	52	40	22	-
Anillos Hy-Pak	Metal	-	-	-	-	-	42	-	-	18	15	-
Anillos Pall	Plástico	-	-	-	97	-	52	-	40	25	-	16
Anillos Pall	Metal	-	-	-	70	-	48	-	28	20	-	16
Monturas Berl	Cerámica	900 ⁱ	-	240 ⁱ	-	170 ^h	110 ^h	-	65 ^h	45 ⁱ	-	-
Anillos Raschig	Cerámica	1,600 ^{b,i}	1,000 ^{b,i}	580 ^c	380 ^c	255 ^c	155 ^d	125 ^{e,i}	95 ^e	65 ^f	37 ^{g,i}	-
Anillos Raschig, pared de 1/32 in	Metal	700 ⁱ	390 ⁱ	300 ⁱ	170	155	115 ⁱ	-	-	-	-	-
Anillos Raschig, pared de 1/16 in	Metal	-	-	410	290	220	137	110 ⁱ	83	57	32 ⁱ	-
Tellerettes	Plástico	-	-	-	-	-	40	-	-	20	-	-
Maspak	Plástico	-	-	-	-	-	-	-	-	32	20	-
Lessing exp.	Metal	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-
Partición cruzada	Cerámica	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-

^b pared de 1/16, ^c pared de 3/32, ^d pared de 1/8, ^e pared de 3/16, ^f pared de 1/4, ^g pared de 3/8
^h factores de empaque obtenidos con torres de 16 y 30 in
ⁱ extrapolado

4.5 OBTENER PROPIEDADES FÍSICAS DE LA MEA

Las propiedades físicas de la MEA en solución (o cualquier solución a utilizar) son de vital importancia para la determinar propiedades hidrodinámicas de la columna en pasos de cálculo posteriores, así como para calcular coeficientes de transferencia. Existe gran cantidad de información disponible en la literatura. Entre las propiedades físicas que se deben obtener para el solvente de remoción de gases ácidos están las siguientes:

- **Densidad de la solución.** Existen diversas correlaciones que pueden utilizarse para calcular la densidad de soluciones de alcanolaminas, como la de Hsu y Li (1997). Sin embargo, es más simple utilizar gráficas que muestran la variación de dicha propiedad con la temperatura y con la concentración de la amina en solución acuosa. La siguiente figura, desarrollada por Dow Chemical, muestra la densidad de soluciones de MEA a diferentes concentraciones y temperaturas:

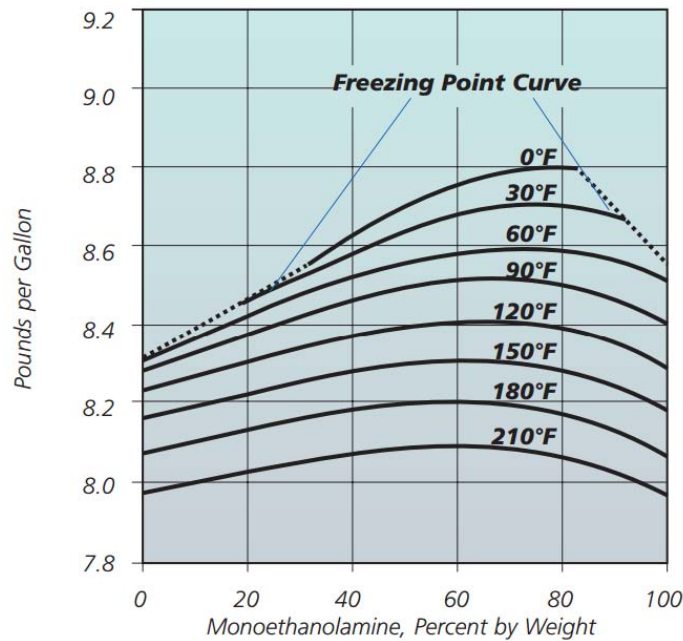


Figura 4.2 Densidad de soluciones acuosas de MEA a diferentes temperaturas

- **Viscosidad de la solución.** De manera similar a la densidad de soluciones de alcanolaminas, existen diversas correlaciones que pueden utilizarse, como la de Hsu y Li (1997). Adicionalmente, también existen gráficas que muestran la variación de dicha propiedad con la temperatura y con la concentración de la amina en solución acuosa. La siguiente figura, desarrollada por Dow Chemical, muestra la viscosidad de soluciones de MEA a diferentes concentraciones y temperaturas:

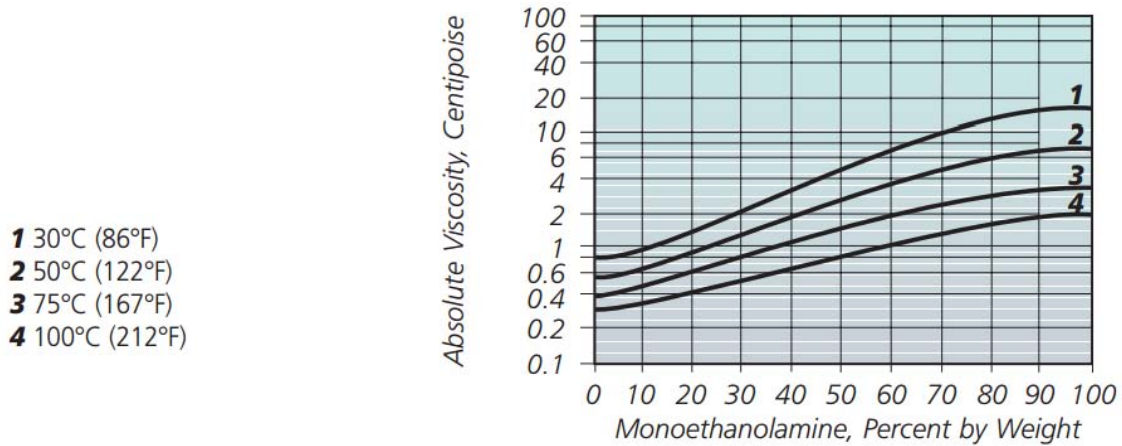


Figura 4.3 Viscosidad de soluciones acuosas de MEA a diferentes temperaturas

4.6 CALCULAR PROPIEDADES FÍSICAS DEL GAS

Para calcular propiedades hidrodinámicas de la columna y coeficientes de transferencia de masa en las interfaces de los empaques, es necesario obtener las siguientes propiedades físicas del gas, tanto en la entrada como a la salida de torre:

1. **Calcular el peso molecular del gas.** Dada la composición del gas, es posible calcular su peso molecular con la siguiente ecuación:

$$PM_{mezcla} = \sum_{i=1}^n c_i * PM_i = c_1 * PM_1 + c_2 * PM_2 + \dots + c_n * PM_n$$

2. **Calcular la densidad del gas.** Dada la composición del gas, es posible calcular su densidad utilizando la Ley de Gas Ideal:

$$P * V = n * R * T \quad \rightarrow \quad V = \frac{n * R * T}{P}$$

$$\left(atm * L = \cancel{gmol} * \frac{atm * L}{\cancel{gmol} * K} * K \right)$$

En este caso en particular, se considera que $R = 0.082057 \left(\frac{atm \cdot L}{gmol \cdot K} \right)$, T es la temperatura en K, V es el volumen en L y P es la presión en atm.

Sustituyendo la cantidad de materia, n , con la masa y el peso molecular, se tiene:

$$n = \frac{m}{PM_{mezcla}} \rightarrow m = n * PM_{mezcla}$$

$$\left(g_{mol} = \frac{\cancel{g}}{\frac{\cancel{g}}{g_{mol}}} \right)$$

Por lo tanto, considerando que la densidad es igual a la relación entre masa y volumen de una sustancia:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n * PM_{mezcla}}{\frac{n * R * T}{P}} = \frac{P * PM_{mezcla}}{R * T}$$

3. **Calcular la viscosidad del gas.** El cálculo de la viscosidad de mezclas de gas involucra ecuaciones de estado complicadas que pueden tomar la forma expuesta por Reichenberg (1979), donde:

$$\mu_m = \sum_{i=1}^n K_i \left(1 + 2 \sum_{j=1}^{i-1} H_{ij} K_j + \sum_{j=1 \neq i}^n \sum_{k=1 \neq i}^n H_{ij} H_{ik} K_j K_k \right)$$

Dado que la viscosidad de los gases no varía considerablemente a presiones menores a 50 atm, que está por encima del rango normal de operación de una planta de tratamiento de gas, se considera que la viscosidad en estas operaciones se vuelve una función de la temperatura. Con este precepto, se puede estimar la viscosidad de un gas mediante la fórmula de Sutherland:

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

Donde

:

μ = viscosidad a la temperatura T , en cP

μ_o = viscosidad a la temperatura T_o , en cP

T = temperatura absoluta a la cual se busca la viscosidad, en °R

T_o = temperatura absoluta a la cual se conoce la viscosidad, en °R

C = constante de Sutherland

Para el uso de esta fórmula se han establecido valores de viscosidad conocida para los principales gases, como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 4.2 Valores de viscosidad para los principales gases a temperaturas establecidas

Gas	Constante de Sutherland	T_o (°R)	μ_o (cP)
Aire	120	524.07	0.01827
NH ₃	370	527.67	0.00982
CO ₂	370	527.67	0.00982
CO	118	518.67	0.01720
H ₂	72	528.93	0.00876
N ₂	111	540.99	0.01781
O ₂	127	526.05	0.02018
SO ₂	416	528.57	0.01254

Tomando como base la recopilación de información hecha por Poling y Prausnitz (2001), se puede ver que para sistemas N₂-CO₂ la viscosidad de la mezcla de gas es muy similar a la viscosidad calculada mediante la ponderación de la composición de dicha mezcla con la viscosidad de cada uno de esos gases en estado puro. Es por esta razón que para calcular la viscosidad de la mezcla de gases a utilizar en este trabajo experimental se utiliza como aproximación la viscosidad de cada gas puro (obtenida mediante la ecuación de Sutherland) y su fracción en la mezcla a tratar.

4.7 CALCULAR EL FLUJO MÁSIICO DEL GAS Y DEL LÍQUIDO

Dentro de los pasos para calcular la altura de la columna de absorción es fundamental determinar el diámetro que tendrá esta columna. Aunque esto se discute en el siguiente paso de la metodología, es indispensable obtener el flujo másico del gas y del líquido.

- **Calcular el flujo másico del gas.** Conociendo el flujo molar del gas, que es un dato en el diseño de columnas de absorción, el flujo másico se obtiene de manera directa multiplicando dicho flujo molar por el peso molecular de la mezcla gaseosa:

$$(Flujo\ de\ mezcla)_i * PM_{mezcla} = Flujo\ másico\ de\ mezcla$$

$$\left(\frac{gmol_{mezcla}}{s} * \frac{g_{mezcla}}{gmol_{mezcla}} = \frac{g_{mezcla}}{s} \right)$$

- **Calcular el flujo másico de la MEA.** A partir del paso 4.3.5 se conoce el flujo volumétrico de solución de MEA requerido para el tratamiento del gas amargo que entra al sistema. Del paso 4.5 se puede obtener la densidad de dicha solución. Multiplicando el flujo másico por la densidad de la solución se puede obtener el flujo másico:

$$Flujo\ de\ solución\ de\ MEA * \rho_{solución\ MEA} = Flujo\ másico\ de\ MEA$$

$$\left(\frac{L_{solución}}{s} * \frac{g_{solución}}{L_{solución}} = \frac{g_{solución}}{s} \right)$$

4.8 ESTIMAR EL DIÁMETRO DE LA COLUMNA

Al diseñar columnas de absorción se pretende que la línea de operación esté por debajo de la línea de inundación. Esta medida de optimización permite operar con caídas de presión que no sean demasiado elevadas como para que el líquido se transforme en una fase continua y la columna se encuentre inundada. La masa-

velocidad del gas es un parámetro que varía de manera proporcional a la inundación de la columna, es decir, que a mayor flujo de gas por unidad de área, más cerca se opera de la inundación. En el diseño de columnas se debe escoger una masa velocidad suficientemente distante de aquella en que se provoca la inundación de la columna para garantizar una operación segura, pero no tan baja como para que se requiera una columna mucho más grande. Una regla heurística comúnmente utilizada es operar con masas velocidades que provoquen una operación a la mitad de la inundación.

Conociendo el flujo másico del gas y del líquido, la masa velocidad de estos se puede calcular si se conoce el diámetro de la columna. El diámetro de la columna se puede calcular si se conoce la masa-velocidad del gas en la línea de inundación y se propone un punto de operación para trabajar. Para conocer la masa-velocidad de inundación se utilizan gráficas de inundación como la propuesta por Eckert (1970) que se muestra en la figura 4.4. El proceso de cálculo es el siguiente:

1. **Calcular el valor del eje X de la gráfica de Eckert.** El valor de las abscisas en la gráfica de Eckert se calcula con la siguiente fórmula:

$$\text{Eje X} = \frac{L}{G} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Donde **L** y **G** son los flujos másicos por unidad de área del líquido y del gas, respectivamente. A pesar de no contar con el detalle por unidad de área, dado que ambos pasan por la misma sección transversal de la columna, se puede cancelar este parámetro y dividir los flujos másicos totales para obtener el mismo valor que si se dividieran los flujos por unidad de área. Del paso 4.5, 4.6 y 4.7 se conocen todos los parámetros de esta fórmula.

- Utilizar el valor del eje X de la gráfica de Eckert para estimar el valor del eje Y en condiciones de inundación. Como se puede observar en la figura 4.4, para un valor determinado del eje X, existe un único valor del eje Y en condiciones de inundación.

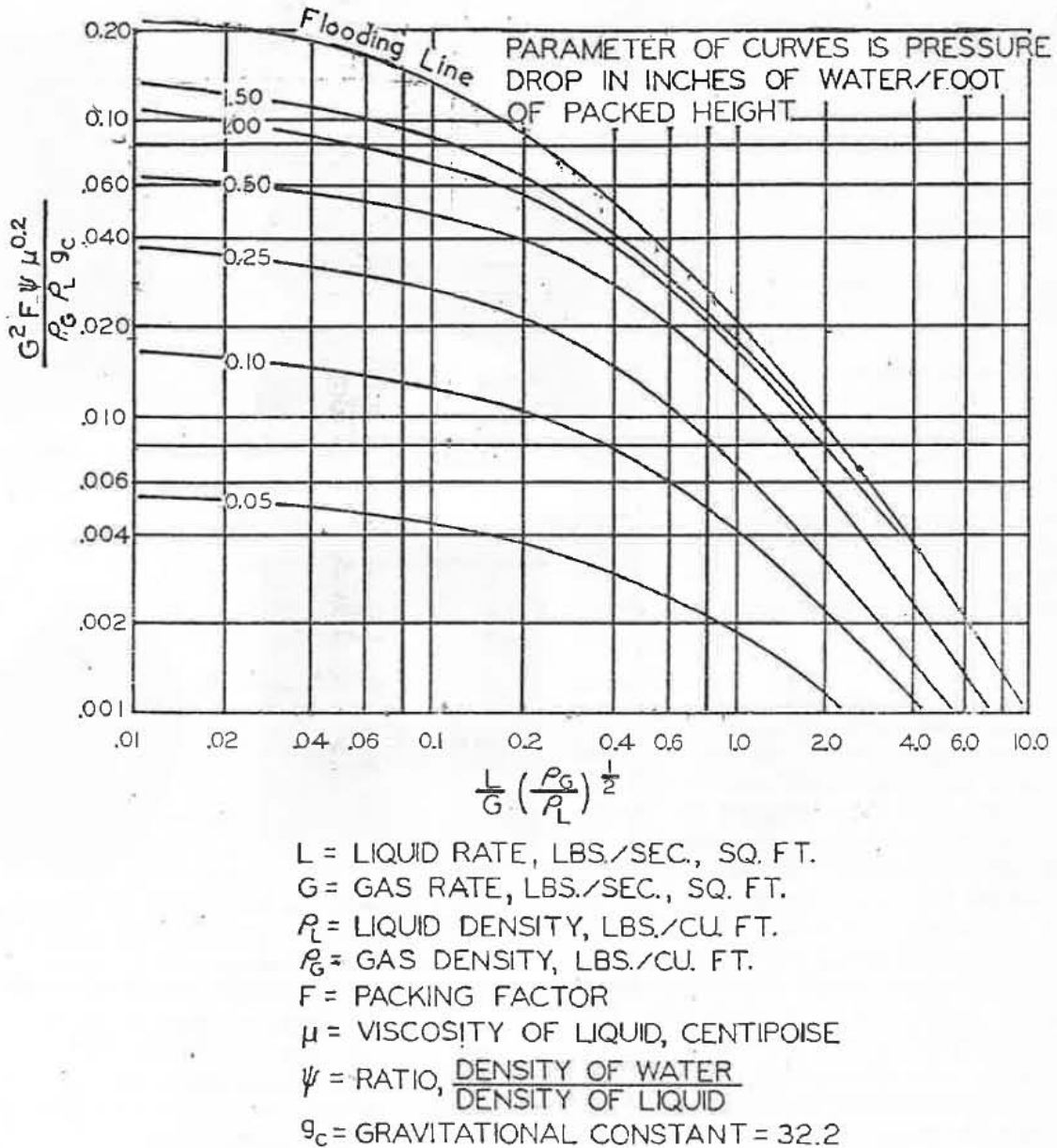


Figura 4.4 Correlación generalizada de caída de presión en torres empacadas

- Despejar el valor de la masa-velocidad del gas de inundación. El valor del eje Y en la gráfica de Eckert se calcula con la siguiente fórmula:

$$\text{Eje } Y = \frac{G_f^2 * F * \Psi * \mu_L^{0.2}}{\rho_G * \rho_L * g_c}$$

donde G_f es la masa velocidad del gas (en lbm/s-ft²), F es el factor de empaque (puede ser leído de la tabla 4.1, en ft² empaque/ft³ de columna), Ψ es la relación entre la densidad del agua y la densidad de la solución del líquido usado en la columna (adimensional), μ_L es la viscosidad del líquido de la columna (en cP), y g_c es la constante gravitacional (32.2 lbm/s-ft²).

Despejando la fórmula anterior se puede obtener el valor de G_f :

$$G_f = \sqrt{\frac{Y_f * g_c * \rho_G * \rho_L}{F * \Psi * \mu_L^{0.2}}}$$

4. **Despejar el valor de la masa-velocidad del gas de inundación.** Dado que G_f es el flujo másico por unidad de área del gas en la línea de inundación, definiendo a qué porcentaje de inundación se desea operar la torre se obtiene el valor de G de la operación. En otras palabras, si se desea operar a 50% de inundación, G será igual a $0.5G_f$.

5. **Calcular el diámetro de la torre.** Teniendo el flujo másico del gas y su masa-velocidad, y considerando que A es el área de la torre, es posible calcular el diámetro de esta con las siguientes fórmulas:

$$A = \frac{\text{Flujo másico de mezcla}}{G}$$

$$\left(\text{cm}^2 = \frac{\frac{\text{gmezcla}}{\text{s}}}{\frac{\text{gmezcla}}{\text{s}} * \text{cm}^2} = \text{cm}^2 \right)$$

$$A = \frac{\pi}{4} d^2 \quad \rightarrow \quad d = \sqrt{\frac{4A}{\pi}}$$

4.9 ESTIMAR LA MASA-VELOCIDAD DE LA MEA

Teniendo el área de la columna y el flujo másico de la MEA (o la solución a utilizar en la operación de remoción), la masa-velocidad puede calcularse simplemente dividiendo el flujo másico entre el área de la columna empacada.

4.10 ESTIMAR LA VELOCIDAD SUPERFICIAL DE LA MEA

La velocidad superficial del líquido se define como la velocidad del fluido que se mueve a través de una sección transversal y es igual a la velocidad de flujo volumétrico de ese fluido dividido por el área de la sección transversal. En el caso de la columna de absorción, la velocidad superficial del líquido se obtiene con la siguiente fórmula:

$$Velocidad\ superficial\ del\ líquido = \frac{Flujo\ volumétrico\ del\ líquido}{Área\ de\ la\ sección\ transversal\ de\ la\ columna}$$

$$\left(\frac{cm}{s} = \frac{\frac{cm^3}{s}}{cm^2} \right)$$

4.11 ESTIMAR LOS VALORES DE k_L y a para la MEA

Los valores de k_L , el coeficiente de absorción física del líquido, y a , el área efectiva interfacial específica, pueden ser obtenidos mediante gráficas reportadas por Danckwerts (1966). Estas gráficas se muestran en las figuras 4.5 y 4.6. Existe una consideración importante que resaltar en este procedimiento, y es que los valores reportados en las figuras 4.5 y 4.6 son para la absorción de CO₂ en soluciones que no son MEA (principalmente en bicarbonato de sodio). Por lo tanto, hay que suponer que las propiedades de la MEA no son considerablemente diferentes a las de dichas soluciones, aunque se debe considerar como un parámetro que puede introducir errores en los cálculos. Aunado a esto, las gráficas fueron hechas

con datos en el rango de 20 a 25°C, por lo que cualquier valor fuera de dicho rango se considerará una extrapolación y podrá introducir un error adicional.

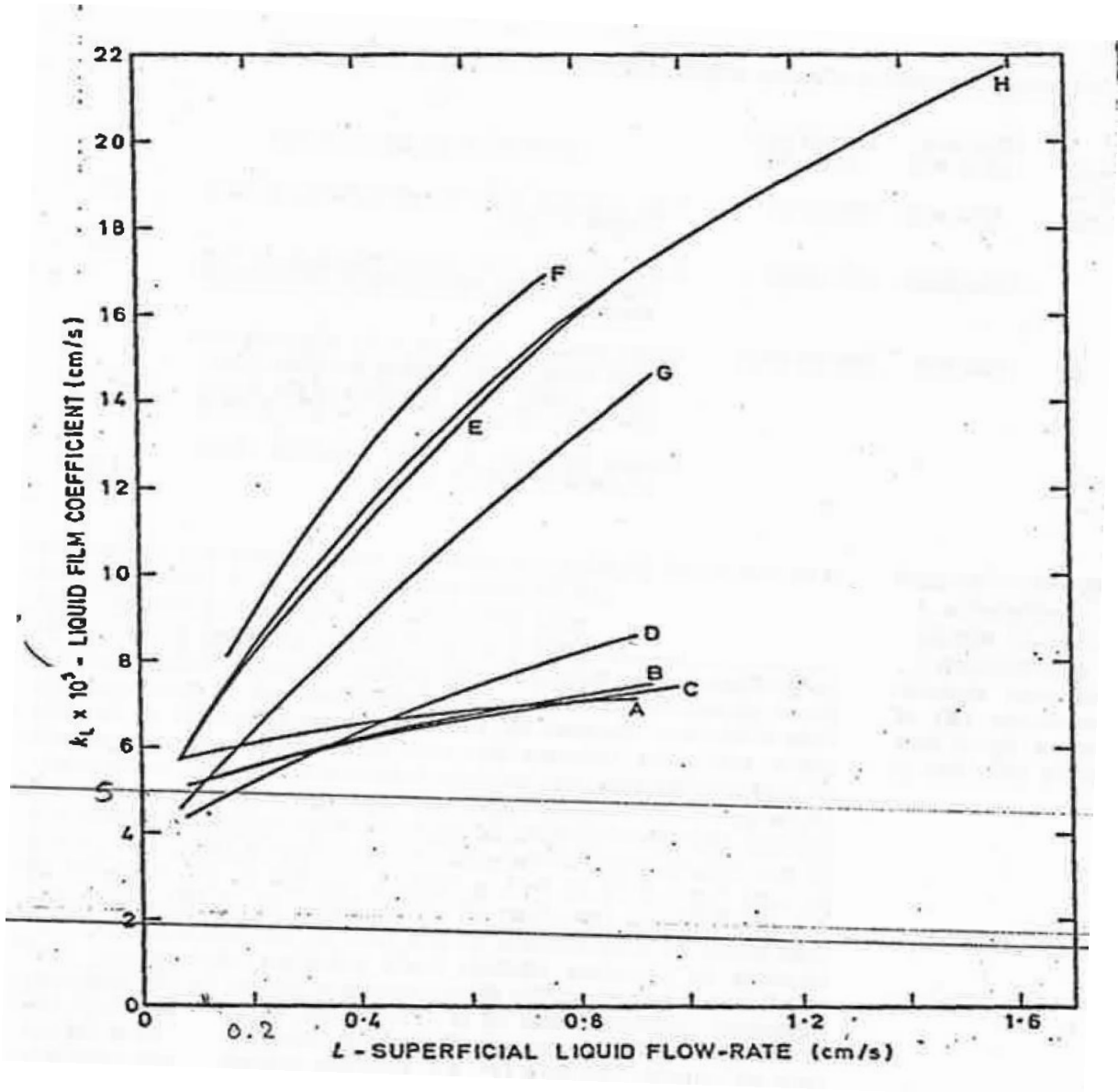


Figura 4.5 Valores del coeficiente de la película del líquido en varios empaques para la absorción de CO₂ en el rango de temperaturas de 20 a 25°C

Las figuras 4.5 y 4.6 muestran diversas curvas, las cuales pueden ser identificadas mediante la tabla 4.3 para cada tipo de empaque y operación.

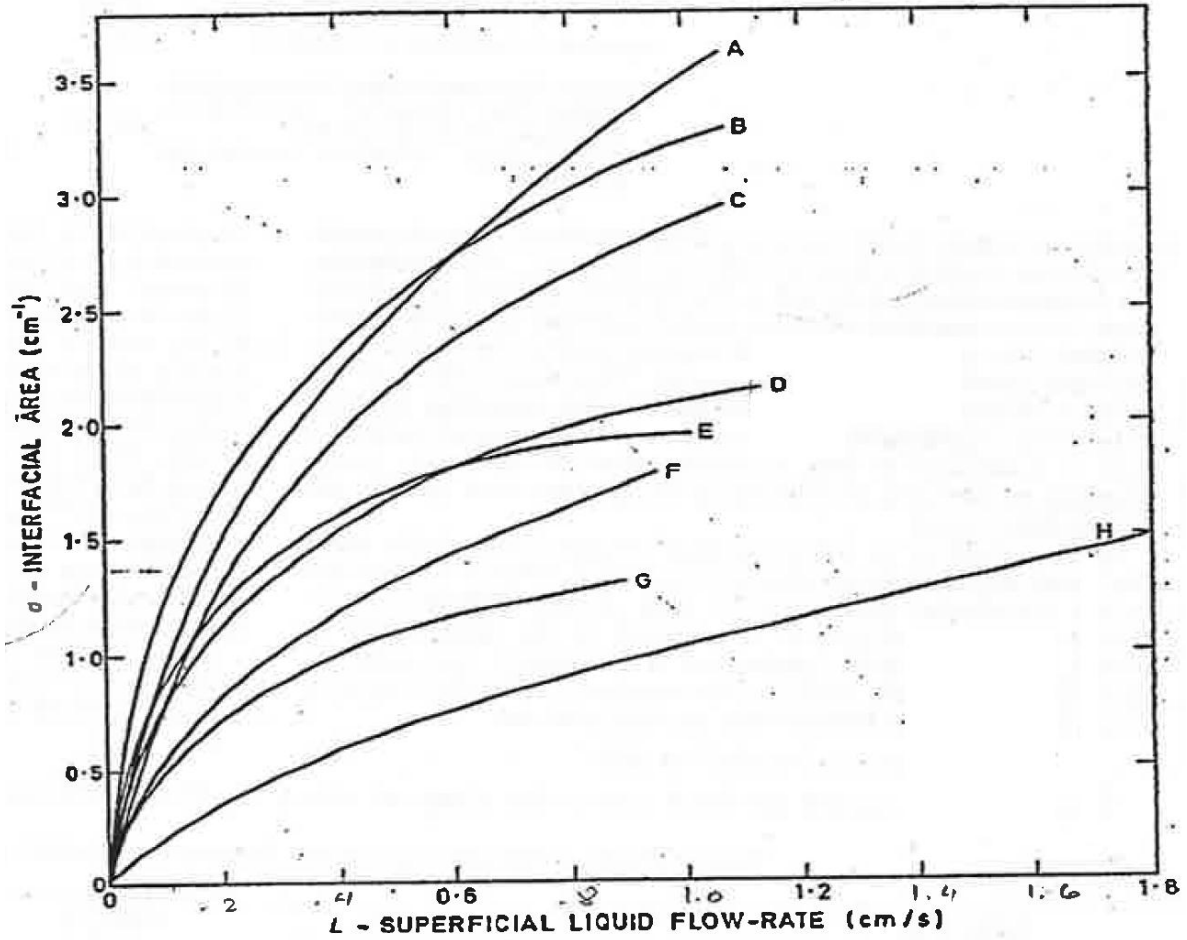


Figura 4.6 Valores del coeficiente del área interfacial en varios empaques para la absorción de CO₂ en el rango de temperaturas de 20 a 25°C

Tabla 4.3 Información de las curvas de las figuras 4.5 y 4.6

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

4.12 ESTIMAR LA SOLUBILIDAD DEL CO₂ EN LA SOLUCIÓN DE MEA

La solubilidad H (gmol/L-atm) de CO₂ en agua a presiones bajas está dada por la expresión:

$$\log_{10} H = \frac{1140}{T} - 5.30 \quad (T \text{ en } K)$$

No es posible medir por métodos convencionales la solubilidad de dióxido de carbono en soluciones con las que reacciona. No obstante, la información disponible sobre la solubilidad de CO₂, O₂, N₂, H₂, etcétera, en soluciones de sales neutrales, y también ciertas consideraciones teóricas, indican que es posible inferir la solubilidad de CO₂ en soluciones con las que reacciona. Se ha encontrado que la solubilidad de los gases en soluciones con las que no reacciona puede ser estimada con un error menor al 10% mediante la siguiente ecuación:

$$\log_{10} \left(\frac{H}{H_w} \right) = -K_S * I$$

donde:

$$K_S = i_+ + i_- + i_G$$

En estas expresiones H es la solubilidad en la solución de electrolito en cuestión, H_w es la solubilidad de CO₂ en agua, I es la fuerza iónica, e i_+ , i_- , i_G son las contribuciones debido a los cationes, aniones y el gas.

Los valores de i para CO₂ y otros iones a 15 y 25°C que reportaron van Krevelen y Hoftzyer (1948) se encuentran en la tabla 4.4. El efecto de la temperatura en K_S no es muy elevado, y su valor a cualquier temperatura práctica puede tomarse como aproximadamente igual a su valor a 25°C.

Tabla 4.4 Datos para el cálculo de K_s

Especie	i (L/gion)
Na ⁺	0.094
K ⁺	0.071
NH ₄ ⁺	0.031
CO ₃ ⁻	0.021
SO ₄ ⁻	0.021
OH ⁻	0.061
HCO ₃ ⁻	0.021
CO ₂	-0.01 (@15°C) -0.017 (@25°C)

La solubilidad del CO₂ en el líquido se puede calcular con la suposición de que es absorbido por la solución de MEA en la misma cantidad que es absorbido por una solución de bicarbonato de amonio (NH₄HCO₃) con la misma concentración total de nitrógeno. Esta suposición surge por la falta de datos empíricos para la solubilidad de CO₂ en soluciones de MEA.

Es importante recordar que la fuerza iónica I se obtiene con la siguiente fórmula:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$$

Donde c_i es la concentración molar del ion “i” y z_i es la carga de dicho ion. En el caso de la MEA, la reacción produce los iones **RNHCOO⁻** y **RNH₃⁺**, por lo que la fuerza iónica de la solución estará en función de cuánta MEA ha reaccionado con el CO₂ presente en el proceso. Conociendo la carga ácida a la entrada y salida del líquido de la torre, es posible definir la fuerza iónica de la solución de MEA en estos dos puntos.

Teniendo los datos anteriores y sustituyendo en la ecuación de solubilidad de CO₂ en soluciones de electrolitos, se puede calcular la relación entre la solubilidad del CO₂ en amina (con la información disponible se trata de bicarbonato de amonio) y su solubilidad en agua a las condiciones deseadas.

4.13 ESTIMAR LAS DIFUSIVIDADES DE CO₂ Y DE MEA EN LA SOLUCIÓN

La siguiente figura muestra los coeficientes de difusión de etanolaminas en solución acuosa a 25°C:

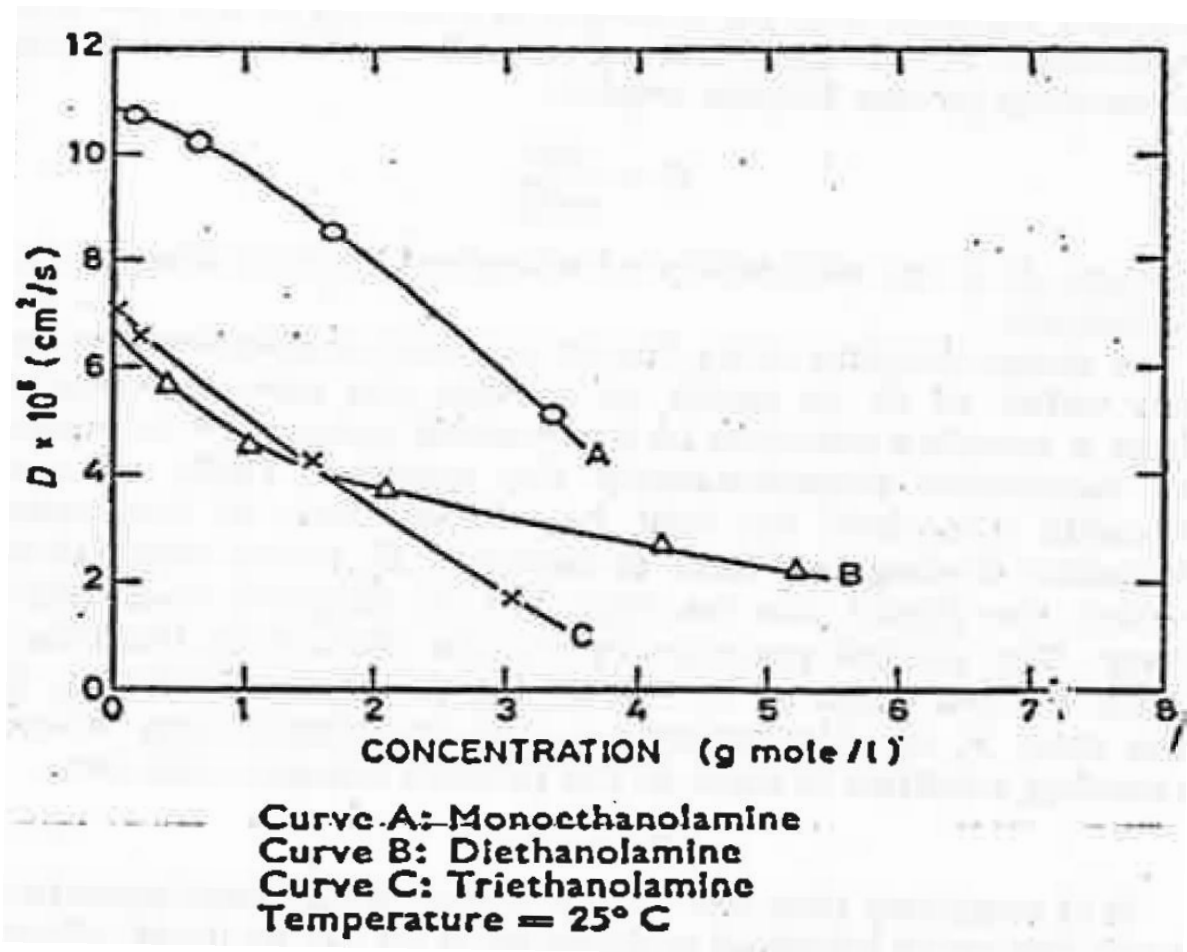


Figura 4.7 Difusividades de aminas en agua a 25°C

Con esta figura se puede estimar la difusividad de la MEA a la concentración establecida al inicio de la metodología de cálculo.

La difusividad de CO₂ en agua se puede estimar con la figura 4.8. Es importante considerar dos datos: la difusividad a 25°C para comparar con aquella de la MEA a esta temperatura y la difusividad a la temperatura de operación. Teniendo estos dos valores y la difusividad de MEA a 25°C, es posible hacer una regla de tres para estimar la difusividad de la MEA en solución acuosa a la temperatura de operación, bajo la suposición de que el coeficiente de temperatura para la difusividad de la amina en la solución es igual al de la difusividad de CO₂ en agua.

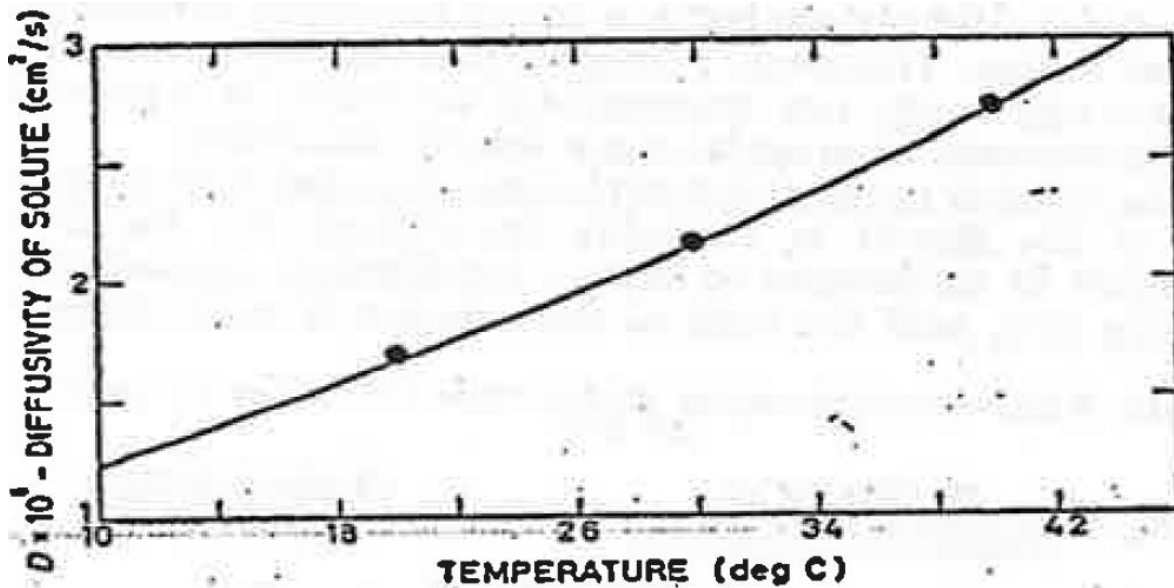


Figura 4.8 Difusividad de CO₂ en agua a varias temperaturas

Es importante calcular la relación entre la difusividad de la amina en la solución acuosa (que tiene cierto porcentaje de amina) y la difusividad de la amina en agua pura. Para esto se puede utilizar la curva de MEA de la figura 4.7 en el punto en el que la concentración molar de la MEA en la solución se aproxima a cero. Es válido suponer que la relación entre la difusividad de la MEA en solución acuosa y la difusividad de la MEA en agua pura es igual a la relación entre la difusividad de CO₂ en la solución acuosa de MEA y la difusividad de CO₂ en agua pura. Esta suposición ocurre a 25°C, por tener datos a esta temperatura, y se extrapola a la temperatura de operación de la columna.

Con las suposiciones mencionadas es posible hacer reglas de tres para obtener las difusividades del CO₂ y la MEA a la temperatura de operación.

4.14 ESTIMAR LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCIÓN ENTRE LA MEA Y EL CO₂

Como se comentó en el capítulo anterior, la reacción que ocurre entre la MEA y el CO₂ es la siguiente:



Esta reacción es de segundo orden, por lo que su velocidad de reacción se puede escribir de la siguiente manera:

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

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

Tabla 4.5 Constantes de velocidad de reacción (L/gmol-s) entre CO₂ y aminas comunes

Amina	Temperatura (°C)					
	15	20	25	30	35	45
MIPA	3,500	4,750	6,620	7,950		19,500
DIPA	230		400		680	
MEA		5,100 (@18°C)	7,600	10,200	13,000	
DEA			1,500		2,500	

4.15 ESTIMAR LA INFLUENCIA DE LA REACCIÓN REVERSIBLE

Considerando la reacción $CO_2 + 2R_1NH_2 \leftrightarrow R_1NHCOO^- + R_1NH_3^+$, la constante de equilibrio de este sistema está dada por:

$$K_c = \frac{[R_1NH_2]^2[CO_2]}{[R_1NHCOO^-][R_1NH_3^+]}$$

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

Tabla 4.6 Constantes de equilibrio a 20°C para la reacción de CO₂ con aminas comunes

Amina	K_c (gmol/L)
Amoniaco	$1.5 \cdot 10^{-4}$
MEA	$9.0 \cdot 10^{-6}$
DEA	$2.3 \cdot 10^{-4}$

Dado que no se encontraron valores de K_c reportados a otras temperaturas, es válido suponer que los valores a 20°C son válidos para un rango de temperaturas dentro de una operación normal, aunque esto generará cierto error en los cálculos.

Considerando que la concentración de CO₂ libre es menor que la concentración de MEA libre, una suposición válida puesto que las columnas se diseñan para no sobrepasar límites que vuelvan la solución de MEA corrosiva, la concentración de amina libre es $M(1 - 2\alpha)$ y la de R_1NHCOO^- y $R_1NH_3^+$ es $M\alpha$, donde α representa los moles de CO₂ absorbido por mol de amina, es decir, la carga ácida de la amina, y M representa la concentración inicial de la amina. Con esto, la concentración de equilibrio del CO₂, C_b , se puede calcular con la siguiente fórmula:

$$C_b \approx K_c \frac{\alpha^2}{(1 - 2\alpha)^2}$$

Con lo anterior, si se conoce la carga ácida de la amina en el domo y en el fondo de la columna, es posible conocer la presión parcial del CO₂ en el líquido en equilibrio, que es un indicador de qué tanto se estará llevando a cabo la reacción reversible. Para calcular esta presión parcial se puede utilizar la siguiente fórmula:

$$\frac{[CO_2]}{H} = p_{CO_2}$$

Esta presión parcial debe ser comparada con la presión de CO₂ en el gas, que se obtiene por las condiciones de especificación de la columna (concentración de CO₂ en el domo y el fondo y presión total de operación). En caso de que esta presión sea despreciable en comparación con la presión total de CO₂, se puede considerar que la reacción reversible no es un parámetro que afecte considerablemente la operación de absorción en la columna. Si en el domo de la columna la presión parcial de CO₂ en el líquido es despreciable en comparación con la presión total de CO₂, entonces es válido suponer que en el fondo de la torre esto será igual, dado que la presión total de CO₂ es mucho mayor dada la poca absorción que se ha llevado a cabo.

4.16 CALCULAR LA DIFUSIVIDAD DEL CO₂ EN EL GAS

La difusividad del CO₂ en el gas puede calcularse mediante la siguiente fórmula:

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

Donde $D_G = D_{AB}$ = coeficiente de difusión en el gas (en cm²/s), T es la temperatura (en K), M_1 y M_2 son los pesos moleculares del gas 1 y gas 2 (en g/gmol), respectivamente, P es la presión (en bar), r_{12} es la distancia característica para los gases en cuestión (en Å), e I_D es integral de la colisión por difusión (adimensional).

Los valores para r_{12} y I_D pueden obtenerse de Poling y Prausnitz (2001). r_{12} es función de r_1 y r_2 , y se obtiene mediante la fórmula:

$$r_{12} = \frac{r_1 + r_2}{2}$$

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

$$\varepsilon_{AB} = (\varepsilon_A * \varepsilon_B)^{\frac{1}{2}}$$

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

$$I_D = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{e^{DT^*}} + \frac{E}{e^{FT^*}} + \frac{G}{e^{HT^*}}$$

donde:

$$T^* = \frac{\kappa T}{\varepsilon_{AB}}$$

$\kappa = \text{cte. Boltzmann}$

$$A = 1.06036$$

$$B = 0.15610$$

$$C = 0.19300$$

$$D = 0.47635$$

$$E = 1.03587$$

$$F = 1.52996$$

$$G = 1.76474$$

$$H = 3.89411$$

La siguiente tabla muestra valores de r (denotado como σ) y ε para diversos gases:

Tabla 4.7 Valores para el cálculo de $r(\sigma)$ e I_D para diversas sustancias

Substance		$b_{0,\ddagger}$ cm ³ /g-mol	σ , Å	ϵ/k , K
Ar	Argon	56.08	3.542	93.3
He	Helium	20.95	2.551§	10.22
Kr	Krypton	61.62	3.655	178.9
Ne	Neon	28.30	2.820	32.8
Xe	Xenon	83.66	4.047	231.0
Air	Air	64.50	3.711	78.6
AsH ₃	Arsine	89.88	4.145	259.8
BCl ₃	Boron chloride	170.1	5.127	337.7
BF ₃	Boron fluoride	93.35	4.198	186.3
B(OCH ₃) ₃	Methyl borate	210.3	5.503	396.7
Br ₂	Bromine	100.1	4.296	507.9
CCl ₄	Carbon tetrachloride	265.5	5.947	322.7
CF ₄	Carbon tetrafluoride	127.9	4.662	134.0
CHCl ₃	Chloroform	197.5	5.389	340.2
CH ₂ Cl ₂	Methylene chloride	148.3	4.898	356.3
CH ₃ Br	Methyl bromide	88.14	4.118	449.2
CH ₃ Cl	Methyl chloride	92.31	4.182	350
CH ₃ OH	Methanol	60.17	3.626	481.8
CH ₄	Methane	66.98	3.758	148.6
CO	Carbon monoxide	63.41	3.690	91.7
COS	Carbonyl sulfide	88.91	4.130	336.0
CO ₂	Carbon dioxide	77.25	3.941	195.2
CS ₂	Carbon disulfide	113.7	4.483	467
C ₂ H ₂	Acetylene	82.79	4.033	231.8
C ₂ H ₄	Ethylene	91.06	4.163	224.7
C ₂ H ₆	Ethane	110.7	4.443	215.7
C ₂ H ₅ Cl	Ethyl chloride	148.3	4.898	300
C ₂ H ₅ OH	Ethanol	117.3	4.530	362.6
C ₂ N ₂	Cyanogen	104.7	4.361	348.6
CH ₃ OCH ₃	Methyl ether	100.9	4.307	395.0
CH ₂ CHCH ₃	Propylene	129.2	4.678	298.9
CH ₃ CCH	Methylacetylene	136.2	4.761	251.8
C ₃ H ₆	Cyclopropane	140.2	4.807	248.9
C ₃ H ₈	Propane	169.2	5.118	237.1
<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH	<i>n</i> -Propyl alcohol	118.8	4.549	576.7
CH ₃ COCH ₃	Acetone	122.8	4.600	560.2
CH ₃ COOCH ₃	Methyl acetate	151.8	4.936	469.8
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -Butane	130.0	4.687	531.4
<i>iso</i> -C ₄ H ₁₀	Isobutane	185.6	5.278	330.1
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	Ethyl ether	231.0	5.678	313.8
CH ₃ COOC ₂ H ₅	Ethyl acetate	178.0	5.205	521.3
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	<i>n</i> -Pentane	244.2	5.784	341.1
C(CH ₃) ₄	2,2-Dimethylpropane	340.9	6.464	193.4
C ₆ H ₆	Benzene	193.2	5.349	412.3
C ₆ H ₁₂	Cyclohexane	298.2	6.182	297.1
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	<i>n</i> -Hexane	265.7	5.949	399.3
Cl ₂	Chlorine	94.65	4.217	316.0
F ₂	Fluorine	47.75	3.357	112.6
HBr	Hydrogen bromide	47.58	3.353	449
HCN	Hydrogen cyanide	60.37	3.630	569.1
HCl	Hydrogen chloride	46.98	3.339	344.7
HF	Hydrogen fluoride	39.37	3.148	330
HI	Hydrogen iodide	94.24	4.211	288.7
H ₂	Hydrogen	28.51	2.827	59.7
H ₂ O	Water	23.25	2.641	809.1
H ₂ O ₂	Hydrogen peroxide	93.24	4.196	289.3
H ₂ S	Hydrogen sulfide	60.02	3.623	301.1
Hg	Mercury	33.03	2.969	750
HgBr ₂	Mercuric bromide	165.5	5.080	686.2
HgCl ₂	Mercuric chloride	118.9	4.550	750
HgI ₂	Mercuric iodide	224.6	5.625	695.6
I ₂	Iodine	173.4	5.160	474.2
NH ₃	Ammonia	30.78	2.900	558.3
NO	Nitric oxide	53.74	3.492	116.7
NOCl	Nitrosyl chloride	87.75	4.112	395.3
N ₂	Nitrogen	69.14	3.798	71.4
N ₂ O	Nitrous oxide	70.80	3.828	232.4
O ₂	Oxygen	52.60	3.467	106.7
PH ₃	Phosphine	79.63	3.981	251.5
SF ₆	Sulfur hexafluoride	170.2	5.128	222.1
SO ₂	Sulfur dioxide	87.75	4.112	335.4
SiF ₄	Silicon tetrafluoride	146.7	4.880	171.9
SiH ₄	Silicon hydride	85.97	4.084	207.6
SnBr ₄	Stannic bromide	329.0	6.388	563.7
UF ₆	Uranium hexafluoride	268.1	5.967	236.8

Una vez que se tienen todos los parámetros de la ecuación para calcular la difusividad de CO₂ en una mezcla binaria, es posible calcular la difusividad del CO₂ en la mezcla total de gases. Para esto, una vez que se conoce la difusividad del CO₂ en la mezcla binaria de sus componentes, se debe ajustar con la relación de estos y la cantidad de inertes en la mezcla total. Esto se ajusta como sigue (para una mezcla de tres gases):

$$D_G = \frac{1}{\frac{c_{gas\ 1}/c_{inertes\ de\ la\ mezcla}}{D_{CO_2-gas\ 1}} + \frac{c_{gas\ 2}/c_{inertes\ de\ la\ mezcla}}{D_{CO_2-gas\ 2}}}$$

4.17 CALCULAR EL COEFICIENTE VOLUMÉTRICO DE TRANSFERENCIA DE MASA DEL LADO GAS

En algunos procesos industriales para la absorción de CO₂ la velocidad de absorción no se ve fuertemente influenciada por la resistencia de la interface del lado gas. Sin embargo, a veces es necesario incluirla en los cálculos, por lo que el coeficiente de transferencia del lado gas, **k_G**, o el coeficiente volumétrico, **k_{Ga}**, debe ser estimado. El valor de **k_{Ga}** para amoniaco a presión atmosférica y 20°C se obtiene mediante una ecuación desarrollada por Norman (1961):

$$k_{Ga} = 0.0142 * G^{0.72} * L^{0.38} \left(k_{Ga} \text{ en } \frac{lbmol}{h \cdot ft^3 \cdot atm} \text{ y } G, L \text{ en } \frac{lb}{h \cdot ft^2} \right)$$

Este valor debe ser corregido para la presión total del sistema y la relación de los números de Schmidt de los sistemas CO₂-gas y amoniaco-aire (número de Schmidt de la columna).

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

$$Sc = \frac{\mu_G}{\rho_G D_G}$$

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

Para ajustar la fórmula de Norman la absorción de CO₂, se ha hecho investigación sobre el número de Schmidt de la mezcla amoniaco-aire a 1 atmósfera y 20°C, y este número es igual a 0.65. Con estos valores, el número de Schmidt a utilizar en los cálculos debe corregirse para tener un número global:

$$Sc_{columna} = \frac{Sc_{gas}}{Sc_{NH_3}} = \frac{Sc_{gas}}{0.65}$$

Con lo anterior, la fórmula de Norman puede ajustarse al sistema de absorción de CO₂ con MEA de la siguiente manera:

$$k_G a = 0.0142 * G^{0.72} * L^{0.38} * \left(\frac{Sc_{gas}}{0.65}\right)^{-\frac{2}{3}} * \frac{1}{P_{sistema}}$$

donde la presión del sistema se denota en atmósferas.

4.18 DEFINIR LOS PARÁMETROS PARA CALCULAR LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

Si R es la velocidad de reacción por unidad de área interfacial, se tiene:

$$Ra = k_G a * P * (m - m_i) = a * \gamma * k_L * H * P * m_i * 10^{-3} \frac{gmol}{cm^3 \cdot s}$$

donde el factor de 10⁻³ convierte las unidades de H en gmol/cm³-atm.

En esta ecuación, m y m_i son las fracciones molares de CO₂ en el seno del gas y en la interface del mismo, respectivamente. γ es el “factor de mejora” y se calcula como:

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

Por lo tanto:

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

$$m_i = m - \frac{Ra}{k_G a * P}$$

La siguiente gráfica brinda valores de γ para diferentes puntos de la columna:

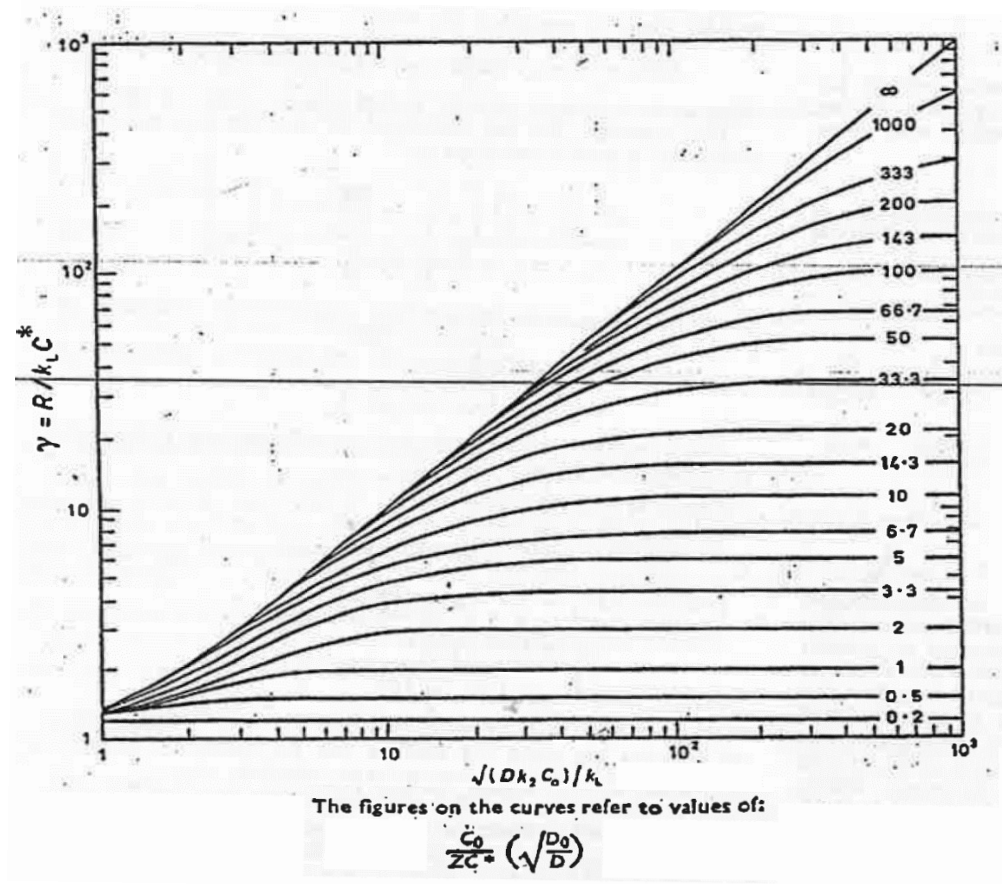


Figura 4.9 Estimación de valores de γ para columnas de absorción

Esta gráfica es general para la absorción de CO₂ en reacciones de segundo orden. Para el caso particular del sistema CO₂-MEA, los valores de los ejes se pueden sustituir de la siguiente manera:

$$C_0 = \text{Concentración de amina libre} = [Am]$$

$$Z = 2 = \text{Número de moles de amina que reaccionan con un mol de CO}_2$$

$$D_0 = \text{Difusividad de la amina} = D_{Am} \text{ (calculada en el paso 4.13)}$$

$$D = \text{Difusividad del CO}_2 = D_{CO_2} \text{ (calculada en el paso 4.13)}$$

$$k_2 = k_{Am} = \text{Constante de reacción de la amina (obtenida en el paso 4.14)}$$

4.19 CALCULAR LA VELOCIDAD DE REACCIÓN EN CUALQUIER PUNTO DE LA COLUMNA

Para encontrar el valor de **R** en cualquier punto de la columna, hay que comenzar un proceso iterativo de los parámetros de la sección anterior. Este proceso se realiza de la siguiente manera:

1. Suponer que $m_i = m$ como primera aproximación de valor para m_i
2. Calcular $C^* = H \cdot P \cdot m_i$
3. Calcular la concentración de amina libre $[Am]$ a partir de un balance de materia
4. Calcular $\frac{[Am]}{C^*} \sqrt{\frac{D_{Am}}{D_{CO_2}}}$, que corresponde a las curvas de la figura 4.9
5. Calcular $\frac{\sqrt{D_{CO_2} \cdot k_{Am} \cdot [Am]}}{k_L}$, que es igual al valor del eje X de la figura 4.9
6. De la figura 4.9 leer el valor correspondiente de γ
7. Calcular la primera iteración de **R** con la ecuación $R = \frac{\gamma \cdot k_L \cdot H \cdot P \cdot m \cdot 10^{-3}}{1 + \left(\frac{\gamma \cdot k_L \cdot a \cdot H \cdot 10^{-3}}{k_G a} \right)}$
8. Calcular la segunda aproximación de m_i con la ecuación $m_i = m - \frac{Ra}{k_G a \cdot P}$

Este proceso se debe repetir hasta que se tengan valores consecutivos de **R** que sean lo suficientemente aproximados.

4.20 CALCULAR LA ALTURA DE LA COLUMNA

Una vez que el proceso iterativo haya terminado y que un valor de **R** sea consistente para un punto seleccionado de la columna, la altura de la columna se puede despejar de la siguiente expresión:

$$10^{-3} \int_{[Am]_{fondo}}^{[Am]_{domo}} \frac{d[Am]}{R} = \frac{2ah}{L}$$

Donde **a** es el área interfacial efectiva calculada en el paso 4.11 y **L** es la velocidad superficial de la MEA calculada en el paso 4.10. Para obtener el área bajo la curva de la integral mencionada, el procedimiento más común es tabular diversos valores de **R** (iterados mediante el paso anterior), concentraciones de amina **[Am]** y fracciones molares de CO₂ en el gas **m**. Con esta tabulación se genera una gráfica de 1/R (eje Y) vs 10⁻³***[Am]** y se estima el área bajo la curva. Una vez teniendo el área bajo la curva se puede obtener la altura **h** de la columna con la siguiente expresión:

$$h = \frac{L * 10^{-3}}{2a} * \int_{[Am]_{fondo}}^{[Am]_{domo}} \frac{d[Am]}{R} = \frac{2ah}{L}$$

5 EQUIPO EXPERIMENTAL UTILIZADO Y RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE ABSORCIÓN

El objetivo de este trabajo es poder comparar una deducción teórica de la absorción de CO₂ en soluciones de MEA con experimentos llevados a cabo a nivel laboratorio. El trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Facultad de Química.

5.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL

5.1.1 Columna de absorción

- Longitud empacada de la columna = 106 cm
- Diámetro de la columna = 5.08 cm
- Área de la columna = 20.268 cm²
- Volumen de la columna = 2.148 * 10³ cm³

5.1.2 Empaques a utilizar

- Tipo de empaque: Anillo Raschig de vidrio de 0.445 in
- Área de empaque por unidad de volumen de columna (**a**) = 8.172 cm²/cm³
- Fracción de huecos de empaque (**ε**) = 0.693

5.2 DESCRIPCIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

- Flujo molar de gas a tratar = 0.0243 gmol_{mezcla}/s
- Fracción molar de CO₂ en la alimentación = 0.1527
- Fracción molar de N₂ en la alimentación = 0.6873
- Fracción molar de O₂ en la alimentación = 0.1599
- Peso molecular de la mezcla = 31.084 g_{mezcla}/gmol_{mezcla}

- Concentración molar de MEA en la entrada de la torre = 2.58 $\text{gmol}_{\text{MEA}}/\text{L}_{\text{solución}}$
- Temperatura de MEA en la entrada de la torre (°C) = 28 °C
- Densidad de la MEA medida a la entrada de la torre = 1.004 g/cm³
- Presión de operación = 0.771 atm

5.3 DESCRIPCIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES PARA INCLUIR EN LA SECUENCIA DE CÁLCULO DE LA ALTURA DE LA COLUMNA

- Fracción molar promedio de CO₂ en el domo de la columna = 0.1198
- Concentración molar promedio de MEA a la salida de la torre = 0.25 $\text{mol}_{\text{MEA}}/\text{L}_{\text{solución}}$

5.4 APLICACIÓN DE LA METODOLOGÍA DE CÁLCULO

Dados los resultados experimentales, muchos pasos de la secuencia de cálculo explicada en el capítulo 4 se pueden sustituir por los valores reales. En general, el proceso de cálculo se simplifica para obtener el siguiente:

1. Juntar pasos 4.1 y 4.2 como datos experimentales
2. Utilizar el paso 4.3 como un dato
3. Descomponer los parámetros del paso 4.3 para obtener los distintos flujos de MEA y solución requeridos en toda la secuencia
4. Calcular el factor de empaque del paso 4.4 con los datos experimentales
5. Utilizar el paso 4.5 como dato
6. Calcular las propiedades físicas del gas (paso 4.6) con base en las condiciones experimentales
7. Calcular los flujos máxicos del gas y de la MEA (paso 4.7)
8. Utilizar el diámetro de la columna como dato del paso 4.8
9. Calcular la masa velocidad del gas y de la MEA
10. Calcular la velocidad superficial de la MEA

11. Estimar los valores de k_L y a para la MEA, aproximando los datos de las figuras 4.5 y 4.6 con anillos Raschig de 1/2 in
12. Estimar la solubilidad del CO₂ en la solución de MEA
13. Estimar las difusividades de CO₂ y de MEA en la solución
14. Estimar la constante de la velocidad de reacción del CO₂ con la MEA utilizando la tabla 4.5 y aproximando la temperatura de operación a 30°C
15. Estimar si la reversibilidad de la reacción de absorción de CO₂ tiene relevancia como se explica en el paso 4.15, utilizando la aproximación a 20°C
16. Calcular la difusividad del CO₂ en el gas, utilizando los valores de la tabla 4.7 para las mezclas de CO₂-N₂ y CO₂-O₂, y posteriormente ajustando para la mezcla de CO₂-N₂-O₂
17. Calcular el coeficiente volumétrico de transferencia de masa del lado gas ($k_G a$) como se indica en el paso 4.17
18. Realizar iteraciones de la velocidad de reacción en diferentes puntos de la columna, como se muestra en los pasos 4.18 y 4.19
19. Calcular la altura de la torre como se muestra en el paso 4.20

5.5 RESULTADOS DE LA SECUENCIA DE CÁLCULO APLICADA AL LABORATORIO DE INGENIERÍA QUÍMICA

Para computar los cálculos de la metodología propuesta en el capítulo 4, se utilizó el programa de cálculo PTC Mathcad 15. La facilidad para realizar cálculos con variables personalizadas, aunada a la capacidad de procesamiento matemático que tiene este software, resultó en su elección para aplicar la metodología de cálculo a la torre empacada del Laboratorio de Ingeniería Química.

Una vez corriendo el paquete matemático, el resultado del cálculo obtenido mediante los resultados experimentales fue una **altura teórica de la torre de 127.883 cm**. La discusión de este resultado, que contrasta con la **altura real de 106 cm**, se discute en el siguiente capítulo.

6 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Al aplicar la metodología propuesta en el capítulo 4 a las condiciones operacionales del Laboratorio de Ingeniería Química, se obtuvo un resultado de la altura empacada con un **porcentaje de error del 20%**. Dadas las suposiciones que se hicieron en la secuencia de cálculo, este error se considera aceptable.

Sin embargo, vale la pena discutir los distintos factores que pudieron ocasionar que los resultados de la secuencia de cálculo presentaran esta desviación.

6.1 Viscosidad de la mezcla gaseosa

En la sección 4.6 se calcula la viscosidad de la mezcla gaseosa mediante la ecuación de Sutherland. Esta aproximación puede generar cierto error porque la viscosidad de una mezcla gaseosa no es directamente proporcional a la fracción molar de sus componentes. Considerando que la resistencia a la transferencia de masa en este proceso es importante, esta viscosidad afecta directamente al número de Schmidt y, por consiguiente, a la velocidad de reacción. Si la viscosidad de la mezcla de gas calculada es mayor que la viscosidad real de dicha mezcla, **$k_G a$** será menor; a menor **$k_G a$** , menor será la velocidad de reacción del CO₂ con la amina. Dado que la altura de la columna es inversamente proporcional a la integral de la velocidad de reacción, una viscosidad calculada mayor a la real implicará una altura calculada mayor a la real.

6.2 Valores de k_L y a de la MEA

Estos valores fueron calculados utilizando gráficas construidas para la absorción de CO₂ en agua. La consideración es que la solución de MEA tiene propiedades similares a las de bicarbonato de sodio utilizadas en las experimentaciones que llevaron a dichas gráficas; sin embargo, factores como la densidad y difusividad del líquido podrían tener una afectación directa a los valores de **k_L** y **a** obtenidos

en las figuras 4.5 y 4.6. Adicionalmente, los valores de estas gráficas están reportados a 20 y 25°C, y la operación se realizó a 28°C. Si bien la variación de temperatura es bastante pequeña, el error que se producido incrementa de manera que la variación de las propiedades de la solución de MEA entre 20-25°C y 28°C se desvía de la variación de las propiedades de las soluciones usadas entre 20-25°C y 28°C.

Finalmente, un parámetro de alta relevancia es el hecho de que las figuras 4.5 y 4.6 están desarrolladas con mediciones experimentales realizadas con anillos Raschig de cerámica, y aquellos utilizados en la torre del laboratorio son de vidrio. Este hecho podría ocasionar una diferencia significativa. Como ejemplo, los anillos Raschig de vidrio tienen un factor de empaque medido experimentalmente menor que los de cerámica, indicando que tienen mejores propiedades hidrodinámicas que estos últimos. Haciendo una consideración similar para kL y a , las mejores características de los empaques de vidrio podrían disminuir la altura necesaria de la torre, aproximando entonces el valor calculado al valor real medido.

6.3 Solubilidad de CO₂ en la solución de MEA

En el paso 4.12, se hace la suposición de que el CO₂ se absorbe en una solución de MEA en la misma proporción que una solución de NH₄HCO₃. Esto surge por la falta de datos empíricos y, aunque es una aproximación buena, la diferencia entre las características de absorción que presentan la MEA y el NH₄HCO₃ generan cierto error. Este error es desconocido y se le suma otro error desconocido: el efecto de la temperatura en la solubilidad de CO₂ en la amina.

6.4 Difusividades de CO₂ y MEA en la solución

En el paso 4.13, se aproxima la difusividad de CO₂ y MEA con mediciones en la literatura a 25°C. Dado que las condiciones de la columna son a mayor temperatura, y que la difusividad incrementa con la temperatura, existe aquí un

error adicional que debería considerarse. Esto ocurre porque, a mayor difusividad, menor será el número de Schmidt de la mezcla de gas. Como se discutió en el punto 6.1, este número es inversamente proporcional a la velocidad de reacción, por lo que un menor número de Schmidt propiciaría una mayor velocidad de reacción, lo que en consecuencia disminuiría la altura calculada de la torre.

6.5 Mediciones de concentración de la MEA que sale de la torre

Aunque la experimentación se realiza con el mayor cuidado posible, el proceso de titulación de la MEA que sale la torre (para conocer su concentración y estimar el CO₂ absorbido) implica un error humano y de la sensibilidad de la visión que no se puede evitar. Se espera que el error en la experimentación haya sido mínimo, pero no se puede obviar su existencia. Asimismo, el nivel de pureza del agente titulante puede ser un factor de error en la estimación de la cantidad de CO₂ absorbido.

6.6 Conclusiones y recomendaciones

Considerando que en el desarrollo de la secuencia de cálculo existen diversos parámetros que se aproximan mediante correlaciones empíricas conocidas o fórmulas de compuestos similares, es de esperarse que los resultados experimentales difieran con la predicción teórica de la altura de la columna. Sin embargo, si se toman en cuenta todos estos factores de desviaciones, haber calculado la altura de la torre con un error del 20% se considera aceptable.

En conclusión, la metodología propuesta por Danckwerts para el estudio de absorción con reacción química de CO₂ puede ser utilizada en otros sistemas con condiciones similares con una predicción razonable, sujeto a las siguientes recomendaciones:

- Utilizar un modelo más aproximado para el cálculo de viscosidades de mezclas gaseosas

- Obtener información específica de coeficientes de película líquida y área interfacial para soluciones de MEA
- Realizar la experimentación con empaques de cerámica para verificar aquellas desviaciones causadas por el uso de empaques de vidrio
- Usar un modelo de solubilidad de CO₂ específico para la mezcla de solución de MEA en agua
- Introducir el uso de una ecuación de estado para las difusividades de CO₂ y MEA a diversas temperaturas

7 BIBLIOGRAFÍA

- Danckwerts, P. V., Sharma, M. M., *THE ABSORPTION OF CARBON DIOXIDE INTO SOLUTIONS OF ALKALIS AND AMINES (WITH SOME NOTES ON HYDROGEN SULPHIDE AND CARBONYL SULPHIDE)*, The Chemical Engineer, October, 1966
- Henley, E. J., Seader, J. D., *EQUILIBRIUM-STAGE SEPARATION OPERATIONS IN CHEMICAL ENGINEERING*, John Wiley and Sons, 1981
- Eckert, J. S., *SELECTING THE PROPER DISTILLATION COLUMN PACKING*, Chemical Engineering Progress, 66 (3), 1970
- Poling, Bruce E., Prausnitz, John M. O'Connell, John P., *THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS*, 5ta. edición, McGraw-Hill, 2001
- McCabe, Warren L., Smith, Julian C., Harriott, Peter, *OPERACIONES UNITARIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA*, 7ma. edición, McGraw-Hill, 2007
- Sherwood, T. K., Shipley, G. H., Holloway, F. A. I., *FLOODING VELOCITIES IN PACKED COLUMNS*, Industrial & Engineering Chemistry, Vol. 30, Issue 7, July, 1938
- Norman, W. S., *DISTILLATION, ABSORPTION AND COOLING TOWERS*, John Wiley and Sons, 1961
- Danckwerts, P. V., Kennedy, A. M., Roberts, D., *KINETICS OF CO₂ ABSORPTION IN ALKALINE SOLUTIONS – PART II. ABSORPTION IN A PACKED COLUMN AND TESTS OF SURFACE-RENEWAL MODELS*, Chemical Engineering Science, October, 1966
- Van Krevelen, D. W., Hoftyzer, P. J., *GRAPHICAL DESIGN OF GAS-LIQUID CONTACTORS*, Chemical Engineering Science, January, 1963
- Brian, P. L., Hurley, J.F., Hasseltine, E. H., *PENETRATION THEORY FOR GAS ABSORPTION ACCOMPANIED BY A SECOND ORDER CHEMICAL REACTION*, American Institute of Chemical Engineers Journal, 1961
- Sharma, M. M., *KINETICS OF GAS ABSORPTION*, Ph.D. Thesis, 1964, University of Cambridge

- Thomas, W. J., Adams, M. J., *MEASUREMENTS OF DIFFUSION COEFFICIENTS OF CARBON DIOXIDE AND NITROUS OXIDE IN WATER AND AQUEOUS SOLUTIONS OF GLYCEROL*, Transactions of the Faraday Society, 1965
- Thomas, W. J., Furzer, I. A., *DIFFUSION MEASUREMENTS IN LIQUIDS BY THE GOUY METHOD*, Chemical Engineering Science, 1962
- Danckwerts, P. V., Gillham, A. J., *THE DESIGN OF GAS ABSORBERS I – METHODS FOR PREDICTING RATES OF ABSORPTION WITH CHEMICAL REACTION IN PACKED COLUMNS AND TESTS WITH 1 ½ RASCHIG RINGS*, Transactions of the Institution of Chemical Engineers, 1966
- Jamal, A., *ABSORPTION AND DESORPTION OF CO₂ AND CO IN ALKANOLAMINE SYSTEMS*, Ph.D. Thesis, 2002, The University of British Columbia
- Mannford Doble, M., *GAS ABSORPTION IN PACKED COLUMNS*, Ph.D. Thesis, 1966, University of Cambridge