

## IV. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 PROCESO DE ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL

#### 4.1.1 El Gas Natural

Es una mezcla de hidrocarburos livianos en estado gaseoso, que en su mayor parte está constituida por metano y etano, y en menor proporción por propano, butanos, pentanos e hidrocarburos más pesados.[35]

Generalmente contiene impurezas como vapor de agua, gas carbónico y nitrógeno, también puede contener otras impurezas como sulfuro de hidrógeno, mercaptanos y helio.

El gas natural se encuentra:

Asociado: Cuando está mezclado con el crudo al ser extraído de su yacimiento, y

No asociado o libre: Cuando se encuentra sólo en el yacimiento.

Su composición y, por tanto, su gravedad específica, su peso molecular y su poder calorífico, son diferentes en cada yacimiento.

El aumento en la demanda de gas natural obliga a mejorar los procesos de endulzamiento, con el incremento de la producción de gas dulce y la disminución de los costos de operación. Estudios realizados en esta área se encaminan a la reducción de pérdidas de amina, control en la variación de la concentración de la solución y formación de espuma, mediante la manipulación de las variables operativas e implementación de dispositivos, obteniéndose excelentes resultados en el ahorro de costos sin alterar la capacidad ni la calidad de endulzamiento.[35]

Ante la problemática presentada en las plantas endulzadoras de gas amargo, ubicadas en la sonda de Campeche, donde se presentan pérdidas de amina así como bajos porcentajes de eficiencia en las plantas; la necesidad de analizar los factores y causas que lo originan, así como las condiciones y estado que guardan los equipos, es de una importancia relevante.[35-36]

#### **4.1.2 Definición del Gas Natural**

El gas natural es un combustible que se obtiene de rocas porosas del interior de la corteza terrestre y se encuentra mezclado con el petróleo crudo cerca de los yacimientos. Como se trata de un gas, puede encontrarse sólo en yacimientos separados. La manera más común en que se encuentra este combustible es atrapado entre el petróleo y una capa rocosa impermeable. En condiciones de alta presión se mezcla o disuelve aceite crudo.[36]

El gas natural arrastra desde los yacimientos componentes indeseables como son: el ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ), bióxido de carbono ( $CO_2$ ) y agua en fase gaseosa, por lo que se dice que el gas que se recibe es un gas húmedo, amargo e hidratado; amargo por los componentes ácidos que contiene, húmedo por la presencia de hidrocarburos líquidos e hidratado por la presencia de agua que arrastra desde los yacimientos.[36]

Existen diversas denominaciones para el gas natural y por lo general se asocia a los compuestos que forman parte de su composición. Por ejemplo cuando en el gas natural hay  $H_2S$  a nivel por encima de 4 ppm por cada pie cúbico de gas se dice que es un gas “amargo” y cuando la composición desciende a menos de 4 ppm se dice que es un gas “dulce”. [36]

### **4.1.3 Componentes del Gas Natural**

No existe una composición o mezcla que se pueda tomar para generalizar la composición del gas natural. Cada gas tiene su propia composición, de hecho dos pozos de un mismo yacimiento puede tener una composición diferente entre si. También la composición del gas varia conforme el yacimiento va siendo explotado, es por eso que se realiza un análisis periódico al gas que es extraído, para adecuar los equipos de explotación a la nueva composición y evitar problemas operacionales.[37]

Cuando el gas natural es extraído de los yacimientos presenta impurezas las cuales hay que eliminar ya que pueden provocar daños al medio ambiente, corrosión en equipos o disminuir el valor comercial del gas.[37]

El Metano es el principal constituyente de este combustible, con un punto de ebullición de  $-154^{\circ}\text{C}$ , el etano con un punto de ebullición de  $-89^{\circ}\text{C}$ , puede estar presente en cantidades de hasta 10%; el propano cuyo punto de ebullición es de hasta  $-42^{\circ}\text{C}$ , representa un 3%. El butano, pentano, hexano y octano también pueden estar presentes. [22]

La composición de una mezcla de gas natural puede ser expresada tanto en fracción molar, fracción volumen o fracción peso de sus componentes, aunque también puede ser expresada en porcentaje molar, en porcentaje volumen o porcentaje peso.[37]

### **4.1.4 Gases Ácidos**

Al  $\text{H}_2\text{S}$  y al  $\text{CO}_2$  se les denomina gases ácidos del gas natural. En muchos campos de donde es extraído el gas natural la presencia de estos compuestos es elevada los cuales le dan la denominación de “amargo” al gas natural. El ácido sulfhídrico, también conocido como sulfuro de hidrógeno, tiene la característica de tener un desagradable olor y ser muy tóxico. Cuando es separado del gas natural mediante el proceso de

endulzamiento, es enviado a plantas recuperadoras de azufre en donde es vendido en forma líquida para sus diversos usos industriales (producción de pólvora o usos médicos).

Por su parte el dióxido de carbono es un gas incoloro e inodoro, que a concentraciones bajas no es tóxico pero en concentraciones elevadas incrementa la frecuencia respiratoria y puede llegar a producir sofocación. Se puede licuar fácilmente por compresión, sin embargo, cuando se enfría a presión atmosférica se condensa como sólido en lugar de hacerlo como líquido.[22]

El dióxido de carbono es soluble en agua y la solución resultante puede ser ácida como resultado de la formación de ácido carbonilo, he aquí la propiedad corrosiva que el CO<sub>2</sub> presenta en presencia de agua.[22]

#### **4.1.5 Absorción de Gases Ácidos.**

La sección de absorción a nivel industrial, cuenta con los siguientes equipos:

- Torre Absorbedora de gases ácidos
- Separador de gas combustible

A esta sección se le alimenta dos corrientes, una de gas amargo proveniente de los módulos de compresión y otra de solución acuosa de Dietanol-amina.[35]

El gas amargo es alimentado por el fondo de la torre Absorbedora a una presión de 84.1 Kg. /cm<sup>2</sup> y 35°C, para ponerse en contacto a contracorriente con la solución de Dietanol-amina regenerada (DEA POBRE), misma que es alimentada por el primer plato de la torre. Antes de entrar a la torre Absorbedora la DEA POBRE pasa por un enfriador donde se abate la temperatura hasta unos 40°C aproximadamente.[22]

La torre Absorbedora de gas amargo, cuenta diferentes etapas en las cuales la solución de DEA POBRE se pone en contacto íntimo con el gas, absorbiéndole casi la

totalidad de los gases ácidos presentes en la corriente de gas amargo alimentada a la planta endulzadora.[35]

El gas dulce abandona la torre por el domo dirigiéndose al separador del gas combustible, el cual cuenta con una malla separadora para asegurar la recuperación de la DEA que el gas haya podido arrastrar. El gas dulce después de pasar por la válvula de control que regula la presión a esta sección es enviado a la red de gas combustible.[35]

La DEA recuperada sale del separador de gas combustible y se une a la corriente de DEA proveniente del fondo de la torre Absorbadora (DEA RICA), que se envía a la sección de regeneración de la Dietanol-amina.[35]

## 4.2 ESPUMAS

### 4.2.1 Problemática de la formación de espuma

El flujo turbulento del líquido dentro del proceso genera la formación de espuma. Esta espuma impide el contacto estrecho entre la amina y el gas, obteniéndose bajas producciones de gas con altos costos de producción y mantenimiento.[34]

Las aminas, cualquiera que sea su tipo: primarias, secundarias y terciarias (MEA, DEA y MDEA) por naturaleza no tienen ninguna tendencia a espumar; sin embargo, los sistemas de endulzamiento capturan suciedad principalmente de las corrientes de hidrocarburos a tratar, dichos contaminantes tienden a generar una serie de problemas que a continuación se describen junto con el impacto en costo directo sobre la producción y sobre el costo de mantenimiento de la planta.[34]

#### **Problemática 1:** Espuma en las etapas de equilibrio (Absorbedor y/o regenerador)

El principal problema toma lugar en el absorbedor ya que la espuma modifica el coeficiente de transferencia de masa entre la fase gas del HS y la fase líquida de la solución de aminas, por lo que el primer síntoma es observar que la concentración del HS en el gas dulce se eleva por arriba de las especificaciones (4 ppm. con la nueva regulación en materia de recuperación de azufre) teniendo que recurrir a las siguientes opciones:

a) El uso excesivo de antiespumante que termina tapando los sistemas de filtración a largo plazo con lo que se agrava el problema.

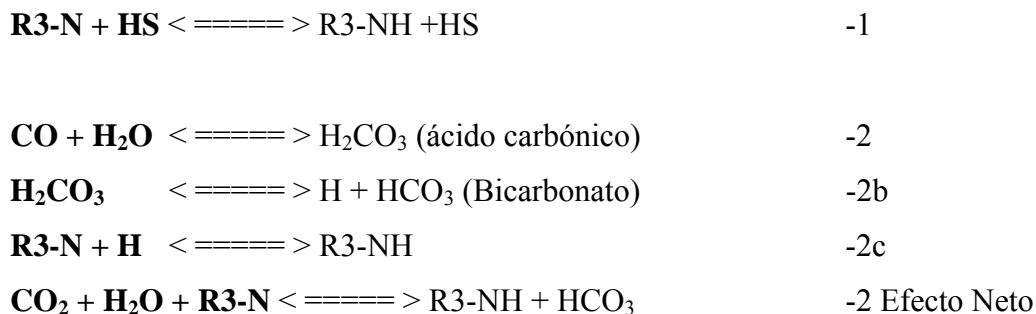
b) Bajar carga a la planta que se traduce directamente en costo de oportunidad por no operar FCC y corriente atrás o el contaminar el ambiente con altas emisiones de H<sub>2</sub>S.[34]

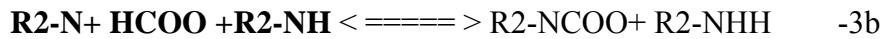
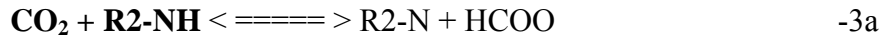
## **Problemática 2:** Micro espuma en las etapas de equilibrio (Absorbedor)

Usualmente la espuma en los contactores se puede identificar cuando la diferencial de presión en el “absorbedor” se dispara; sin embargo, la micro espuma es un síntoma continuo y muy pequeño que no genera gran cambio de presión a lo largo de la torre; es decir, la altura de espuma “normal” dentro de los platos excede esta “normalidad” por al menos 1/4 de su altura y se mantiene por un largo tiempo; esto tiene consecuencias graves en los mecanismos de reacción. [34]

Los mecanismos de reacción siguientes 1, 2 y 3 son típicos de las soluciones de amina MEA y DEA; la primera reacción (1) toma lugar en fase líquida durante el tiempo que pasa el gas por la altura del rebosadero del plato; de igual manera toma lugar la segunda reacción (2) comúnmente llamada la reacción del bicarbonato que esencialmente se resume en disolver el CO en la fase acuosa para formar ácido carbónico que finalmente reacciona como un ácido con la amina que es una base. [34]

Tanto la primera como la segunda reacción sólo toman lugar en la fase líquida, ya que se requiere que el gas se disuelva para finalmente reaccionar. Sin embargo, la tercera reacción toma lugar en la fase de espuma primordialmente, ya que el CO<sub>2</sub> reacciona de manera directa con la amina y la manera más fácil de hacerlo es en la forma de película o cuando existe una película líquida, tal como se presenta en la circunferencia de las burbujas de gas en el líquido (a lo largo de toda la altura del rebosadero del plato) o burbujas en la espuma (nivel de espuma)





Otro factor importante a considerar son las velocidades de reacción que a continuación se presentan en condiciones normales donde:

$$\mathbf{K1} \gg \mathbf{K3} > \mathbf{K2}$$

La reacción del bicarbonato es una reacción muy lenta y es el mecanismo más lento mediante el cual las aminas absorben el CO<sub>2</sub>, ahora si traducimos todo este conocimiento al fenómeno de la micro espuma obtenemos que en el momento que se presenta una espuma continua se promueve la reacción (3) sobre la otras dos, de tal manera que la calidad del gas tratado aumenta las ppm. de HS aun cuando aparentemente se tengan todas las condiciones para el endulzamiento. Como consecuencia se obtiene una calidad de gas dulce no adecuada por lo que es imposible aumentar la carga de gas amargo; en este momento el antiespumante puede funcionar, pero así se atacará el síntoma y no el problema que son las partículas suspendidas.[34]

#### 4.2.2. Definición

Las espumas son dispersiones aire-líquido, constituidas por un conjunto de burbujas gaseosas separadas por películas delgadas de líquido.

Los puntos de unión están formados por tres películas que forman ángulos de ciento veinte grados. El punto de unión se conoce como el borde de Plateau o triángulo de Gibbs. [30]



La introducción y estabilización de materias hidrófobas tales como ligantes, cargas y pigmentos en un sistema acuoso, tiene lugar por la utilización de tensoactivos. Las moléculas de ligantes se incorporan mediante la utilización de emulsionantes; mientras que los pigmentos y las cargas se incorporan en el medio acuoso mediante agentes humectantes y dispersantes.[31]

El inconveniente de estas sustancias tensoactivas es su tendencia a formar espuma. La principal razón por la que se forma espuma es la estabilización de las burbujas por las moléculas humectantes. La cantidad de espuma formada depende de distintos factores: los componentes de la fórmula, los métodos de producción y aplicación, y también el soporte.[30-32]

En un líquido des-ionizado (agua) exento de humectantes, las burbujas de aire suben a la superficie y se rompen. La elevada tensión superficial existente entre el aire y el líquido imposibilita la estabilización de las burbujas. Sin embargo, en sistemas con presencia de humectantes, se estabilizan las burbujas como partículas hidrófobas (figura 1).[30-32]

Estos humectantes, que tienen un carácter hidrófilo-hidrófobo, forman una capa alrededor de la burbuja, en la que los extremos hidrófobos se orientan en dirección a la burbuja y los extremos hidrófilos al agua. La tensión superficial entre la burbuja y el líquido se reduce, quedando la burbuja estabilizada. La burbuja asciende a la superficie donde se ha formado una capa de moléculas humectantes entre el líquido y el aire, a su llegada se forma una doble capa estable entre la capa de la burbuja y la capa de la superficie. Esta capa está compuesta de la monocapa de los humectantes en la superficie aire-líquido de la burbuja y de la monocapa de los humectantes que cubren la superficie del líquido y del aire. [1,5]

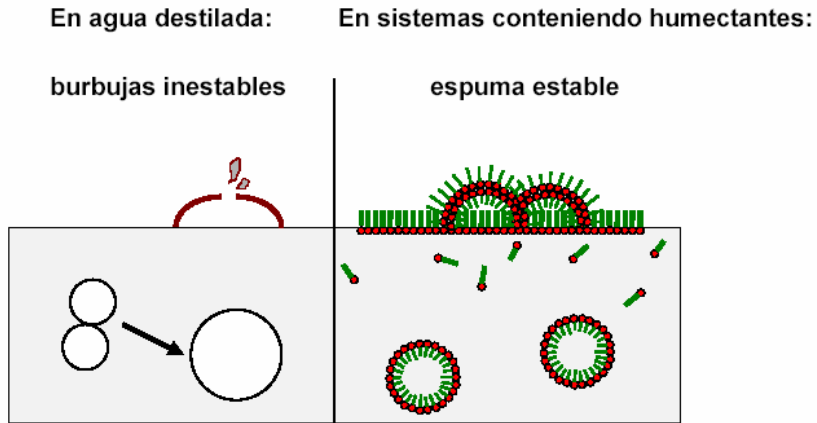


Figura 1.- Estabilización de las burbujas en agua conteniendo humectantes

#### 4.2.3 Clasificación y Formación de las burbujas

Según el mecanismo de formación de la espuma, las burbujas individuales forman una estructura esférica hermética. Por causa de determinados procesos osmóticos entre las burbujas, se produce un efecto de drenaje que causa la eliminación del agua del espacio entre las superficies de contacto de las burbujas (figura 2). [6,7]

Esta agua se concentra en el espacio vacío entre las burbujas. Debido a este efecto, la estructura esférica se transforma en una forma geométrica octaédrica estrechando las distancias entre las dobles capas (figura. 3). Esta espuma, denominada espuma poliédrica, consiste en una estructura hermética hexagonal formada por aire. [6, 7]

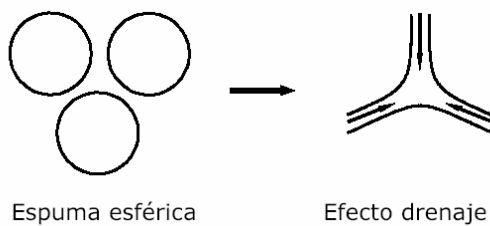


Figura 2.- Aproximación de las burbujas por causa del efecto de drenaje

Otros dos efectos permiten la estabilización de la espuma. El efecto *Marangoni* que describe la tendencia a generar las condiciones energéticamente más favorables. En el caso de falta de humectantes en una parte de la superficie líquida o de las burbujas, la tensión superficial se altera en esta zona y por lo tanto es diferente al resto. Mediante el denominado efecto de autocorrección, el sistema tiende a restaurar la tensión anterior, mediante la migración de moléculas humectantes.

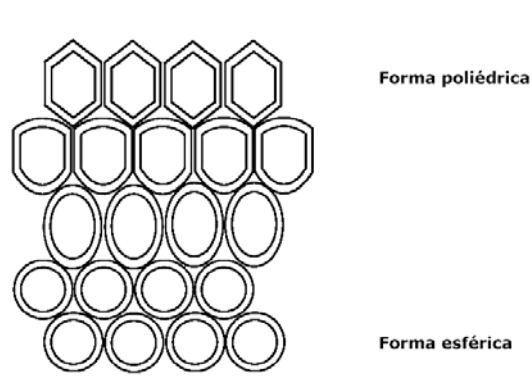


Figura 3.- Distorsión de las capas esféricas respecto a una forma geométrica octaédrica

El segundo efecto, es la repulsión electrostática de moléculas con la misma carga, perteneciente a dos monocapas diferentes. A causa de la aproximación de las dos capas a se produce el efecto drenaje, las capas deberían colapsar y así romperse las burbujas. [12]

Sin embargo esta aproximación se previene mediante fuerzas electrostáticas de las zonas cargadas de las moléculas tensoactivas, que mantienen las monocapas a una distancia de equilibrio evitando así su ruptura (figura 4). [12]

En la práctica el proceso descrito de estabilización de espuma a una estructura poliédrica, ocurre en escasas ocasiones en pinturas, recubrimientos acuosos y sistemas similares, durante los procesos de producción y aplicación. En general, los problemas aparecen durante la producción y aplicación por causa de burbujas individuales que dejan defectos en la aplicación de la película. Sin embargo, en otros procesos la estabilización de espuma es un efecto indeseable el cual busca ser minimizado. [24]

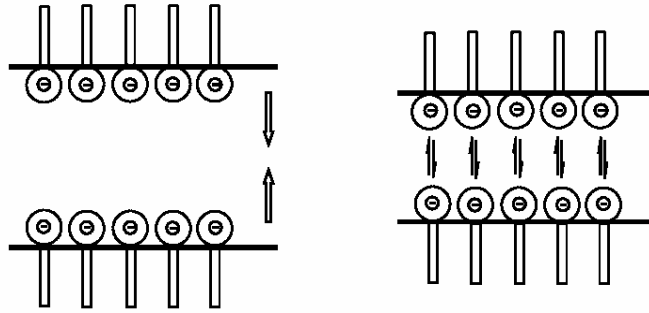


Figura 4.- Aproximación de las monocapas y repulsión electrostática

El conocimiento adquirido gracias al avance tecnológico en el campo de los antiespumantes nos ha ayudado a determinar los mecanismos de creación y destrucción de espuma, pudiendo así resolver los problemas que ésta crea. Sin embargo, el número de posibles ingredientes y por tanto el elevado número de combinaciones de estos compuestos en la formulación de un recubrimiento (p.e. ligantes, emulsionantes, humectantes, dispersantes, disolventes, espesantes), no permiten tener hasta ahora un método exacto para recomendar un tipo concreto de antiespumante que nos permita resolver un problema o para una determinada fórmula. Además, las influencias del sistema sobre el antiespumante hace que aumente la incertidumbre en la determinación de un antiespumante concreto. [24]

Es por esta razón que se busca realizar un estudio general sobre el comportamiento de la espuma, y lograr el efecto de minimización sin la necesidad de un antiespumante, esto mediante la consideración de características físicas como la tensión superficial.

#### 4.2.4 Generalidades

Generalmente se favorece la producción y la estabilidad de espumas con la presencia de agentes tensoactivos, aún de débil actividad superficial, sin embargo se ha visto que ciertas sales minerales de tensión superficial alta, dan espumas persistentes, por lo que no solo la tensión superficial es el único factor que interviene en la formación y estabilidad de las espumas.[32]

Las causas físicas de la formación de una espuma son varias: una agitación enérgica de líquido con el aire, la caída de un líquido desde cierta altura, el borboteo de aire u otro gas en el seno de un líquido etc.

Las causas físico-químicas pueden ser : la naturaleza del agua ;el agua dulce da por agitación con una solución de jabón una espuma importante y persistente, el agua dura no hace espuma en las mismas condiciones más que precipitando las sales de calcio y magnesio bajo la forma de jabones insolubles; otra causa es la presencia de impurezas orgánicas y su concentración de ellas, como se observa en los ríos contaminados con desechos orgánicos, asimismo otra causa química puede ser el desarrollo de gas después de una reacción química o bioquímica como el óxido de carbono, ácido sulfhídrico metano, un ejemplo cotidiano son las espumas de cerveza o de bebidas gaseosas que se forman por la liberación del gas disuelto.[30]

Un líquido puro no produce espuma, ya que no presenta variación de tensión superficial. Por el contrario, debe haber una diferencia de tensión superficial entre la solución y la capa superficial; mientras más grande sea esta diferencia más consistencia y estabilidad tendrá la espuma.[30]

La célula unitaria de la espuma es una burbuja; ésta puede estar presente en la superficie o en el seno del líquido. En la superficie, un menisco limita el volumen del gas de un lado, mientras que una película líquida limita la burbuja del resto del sistema. La película tiene dos paredes: una externa y otra interna formada cada una por una capa monomolecular del líquido. La ubicación y la forma de la espuma permite clasificarlas como espumas esféricas u oclusas y en poliédricas o superficiales. [26]

Las primeras están en el interior del líquido donde las presiones externa e interna son las mismas, por lo que el sistema está en equilibrio. Las espumas poliédricas o superficiales pueden ser consideradas como el resultado del resbalamiento del líquido a través de la espuma esférica. Estas espumas están formadas por células de gas separadas, las unas de las otras por finas láminas líquidas.[32]

La forma de obtención de la espuma así como la composición del líquido son factores que influyen en el tamaño de las burbujas.

Una burbuja en el interior de un líquido tiende a subir ya que la presión hidrostática va disminuyendo por lo que la burbuja tiende a expandirse a medida que se acerca a la superficie.

A mayor temperatura, la actividad superficial aumenta. En la CMC (condición crítica de la mezcla) se da el máximo de espumación.

En una película líquida las moléculas de los agentes espumantes están orientadas y concentradas entre las 2 superficies.

Los factores que contribuyen a la estabilidad de la espuma son:

- Constitución de la doble capa de Gibbs.
- La repulsión eléctrica de las superficies cargadas por los grupos ionizados del agente espumante impide el adelgazamiento de la película.
- Los enlaces hidrógeno que el agua forma con diferentes sustancias y que ligan todas las moléculas del líquido entre ellas.
- La viscosidad del medio líquido.
- La plasticidad de la película líquida así como su elasticidad, ya que disminuye la ruptura de la burbuja.

Todas estas fuerzas que se oponen al rompimiento de las espumas dependen de propiedades características de las capas superficiales y de las soluciones de los agentes de superficie que se sitúan en las dos superficies de contacto de las láminas líquidas y del gas que ellas aprisionan. [8]

Un líquido con una débil tensión de vapor favorece la estabilidad de la espuma; igualmente los iones de ciertos electrolitos provocan una mejor dispersión de la fase gaseosa; La adición de sustancias que aumentan la viscosidad del medio líquido, la

presencia de sustancias sólidas finamente pulverizadas y la temperatura, son factores que favorecen la formación de espumas y su estabilidad.[8,9]

Se han reportado burbujas de 60 cm. de diámetro y dos años de vida cuando se utilizan soluciones al 5 % de surfactante alcohol polivinílico de alto peso molecular. (Boys, 1985) recomienda el uso de una sustancia que aumenta la viscosidad de la película y agrega glicerina a soluciones al 2% de jabón. [17]

Una espuma formada con soluciones de dodecil sulfato de sodio que contiene una vida de 70 minutos, aumenta a 825 minutos cuando se le agregan pequeñas cantidades de alcohol láurico.[17]

En una burbuja, la presión interna es mayor que la externa: entonces, al buscar el equilibrio de presiones la burbuja crece, ya que entre menor sea el radio de la burbuja mayor es la presión en exceso, esto explica uno de los mecanismos de ruptura de una espuma, ya que el aire se difunde de la burbuja pequeña hacia la grande a través de la película que las separa y así las burbujas grandes crecen a expensas de las pequeñas hasta que se llegan a romper generalmente en la superficie. [8,9]

Elasticidad de la película.- Al crecer una burbuja, se va produciendo la elasticidad en la película. La elasticidad puede relacionarse con la variación de la tensión superficial por el agente tensoactivo. Una película se rompe cuando alcanza espesores del orden de 50 Å. La fuerza de gravedad influye en el adelgazamiento de la película hasta su eventual ruptura, ya que el líquido fluye hacia las paredes verticales y el borde de Plateau sufre una succión del líquido hacia el interior de la pared.[23]

Cuando una película se extiende se crean momentáneamente zonas de alta tensión superficial. Al migrar el surfactante hacia esas zonas, arrastra consigo una capa de solución. El resultado neto es que la película se adelgaza en las zonas adyacentes y se engrosan en las zonas que inicialmente tenían alta tensión superficial. Este efecto se llama de Gibbs-Marangoni. [23]

#### 4.2.5 Determinación del poder antiespumante

La tensión superficial de un líquido se opone a la formación de una película que forma los lados de las burbujas, por tanto, la disminución de la tensión superficial con la ayuda de sustancias con poder interfacial, permite la formación de espuma. [38]

No hay una relación directa entre la disminución de la tensión superficial y el volumen de la espuma, claramente definida; así como entre el poder espumante y otras propiedades de superficie (humectación, detergencia). [35]

Hablamos de poder espumante como el grado de aptitud que tienen ciertas sustancias tensoactivas para formar espuma así mismo, podemos hablar de eficacia de un agente espumante, al determinar el volumen y la estabilidad de una espuma obtenidos a partir de un volumen dado de una solución. En el estudio de las espumas es muy importante un aparato susceptible de darnos resultados reproducibles sobre el poder espumante, en unos métodos la producción de espuma se logra por agitación, en otros métodos se hace por inyección de aire, y en otros dejando caer de una altura determinada una solución de líquido a determinar. [38]

Ross y Mills [13] describen un espumómetro (figura 5), compuesto esencialmente de un cilindro medidor, provisto de una chaqueta de doble pared, donde se encuentra la solución de estudio.

Una modalidad de este método es el siguiente: Un gran embudo de separación provisto de doble pared (por donde circula agua para poder controlar la temperatura), termina en una punta de acero calibrada. La espuma se obtiene haciendo caer, bajo la forma de un hilo delgado de líquido la solución problema a partir de una altura determinada (90 cm.) a otra parte de la solución (50 al.) que se encuentra en una probeta de 500 al, de diámetro determinado donde se medirá la espuma. [13]



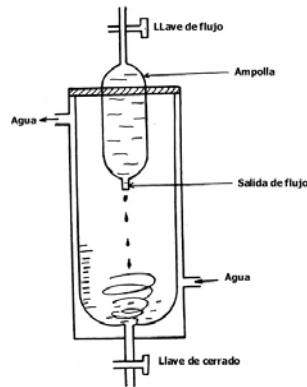


Figura 5.- Espumómetro

La estabilidad de la espuma producida es definida por varias medidas hechas a diferentes tiempos. Aunque este método no nos da información sobre la estructura de las espumas los datos sobre estabilidad de espumas a diferentes tiempos, son bastante reproducibles y es adaptado como método estándar de diferentes asociaciones. Este método nos permite conocer la influencia de la temperatura sobre la estabilidad de espumas y el efecto de la concentración de un tensoactivo sobre el poder espumante. Así mismo la influencia de la naturaleza del tensoactivo sobre la formación y estabilidad de espumas y el efecto sinérgico de los mismos cuando usamos mezclas de ellos. [30]

Para fines de este estudio es necesario utilizar un método que pudiese ser más completo, con la finalidad de simular al mismo tiempo el proceso de Endulzamiento de Gas Natural que es al que se enfoca este estudio, por esta razón se propone un método reproducible, el cual busca ser adaptable a diferentes tipos de proceso, dicho método se menciona más adelante.

#### 4.3 PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS ALCANOL-AMINAS

Para realizar un estudio donde las alcanol-aminas son parte fundamental, ya que es el solvente químico, donde se lleva a cabo la absorción y desorción de los gases ácidos en el proceso EGN, es importante conocer sus propiedades físicas las cuales se encuentran reportadas en las hojas de seguridad (Apéndice A)

### 4.3.1 Comparación de aminas

1. MDEA es una amina terciaria, es menos básica y se puede utilizar en concentraciones perceptiblemente más altas. Demostración de la Tabla 1 que para los flujos idénticos, MDEA tiene una mayor capacidad de reaccionar con el gas ácido porque puede ser utilizado en concentraciones más altas. Esta ventaja es realizada por el hecho de que es también selectiva, reaccionando con todo el sulfuro del hidrógeno [H<sub>2</sub>S], y solamente la parte del [CO<sub>2</sub>]. MEA y DEA reaccionan con todo el CO<sub>2</sub> presente en el gas ácido.
2. Otras características benéficas de la MDEA dan lugar a las promesas que incluyen la capacidad creciente para las unidades existentes, el costo de capital disminuido para las nuevas unidades, costos energéticos más bajos y una selectividad más alta que las aminas primarias o secundarias. La tabla 2 resume datos de operaciones reales de MDEA.
3. En el cargamento rico primario de MDEA que trataba han hecho un promedio de 0.5 topo de gas ácido por el topo de MDEA. Los requisitos del vapor de Reboiler se han extendido a partir de la 0.67 a 0.85 libra por el gpm del solvente en la circulación.
4. La selectividad del CO<sub>2</sub> es del 50% bajo 200 psig y más alto en presiones más bajas.
5. La MDEA también presenta ahorro de energía suministrada al rehervidor (cociente del reflujo de 0.5 a 1.0), al igual que para el condensador. Ha demostrado ser altamente selectiva para la absorción de H<sub>2</sub>S cuando se compara contra el CO<sub>2</sub> dando por resultado incluso tarifas más bajas de la circulación y un gas ácido de mayor calidad para reciclarla a la unidad de la recuperación del sulfuro.
6. Entre MEA, DEA, y MDEA, la MEA tiene una peor reputación relacionada con los problemas de corrosión. Las plantas de funcionamiento de MEA, de DEA y de MDEA han demostrado que la corrosión se puede reducir al mínimo bajo condiciones de funcionamiento apropiadas. Al menos basado en experiencia de la planta y datos del laboratorio, la corrosividad relativa de aminas se alinea como sigue: MEA > >

DEA >> MDEA. La tabla 6 resume los datos de la corrosión para las varias soluciones amina-basadas.

7. MDEA es amina terciaria y por lo tanto la formación del carbamatos con CO<sub>2</sub> no ocurre en sistema basado en ella. La MEA y DEA forman carbamatos con CO<sub>2</sub>. Por lo tanto la operación con MDEA es más estable.

8. Para resumir, las ventajas de MDEA incluyen, un rendimiento energético más alto, mayor capacidad ácida del retiro del gas, una resistencia más alta a la degradación, un tamaño más pequeño del equipo para las plantas nuevas y sobretodo mucho menos corrosividad con respecto a las aminas primarias y secundarias.

**Tabla 1.- Valores reportados para operación con aminas.**

<b>SOLVENTE</b>	<b>MEA</b>	<b>DEA</b>	<b>MDEA</b>
CONCENTRACIÓN %	15	30	35-50
CIRCULACIÓN SOLVENTE GPM	100	100	100
CAPACIDAD ÁCIDA MOL/HR DEL RETIRO DEL GAS	49,8	58,6	87,5
AUMENTO DE LA CAPACIDAD %es (BASE DE MEA = 100)	100	118	175

<http://www.amines.com/mdea.htm>

**Tabla 2.- Funcionamiento de MDEA.**

CONCENTRACIÓN SOLVENTE %	35-50
CIRCULACIÓN SOLVENTE, GPM	10-1600
CARGAMENTO RICO MOL/MOL DE MDEA	0,50
CARGAMENTO MAGRO MOL/MOL DE MDEA	0,01
VAPOR DE REBOILER, #/GPM	0,67-0,85
TEMPERATURA MAGRA O <sup>F</sup> De MDEA	130-160
EL RESBALÓN DEL CO <sub>2</sub> , % DEL CO <sub>2</sub> ELIMINADO	50

<http://www.amines.com/mdea.htm>

**Tabla 3.- Calor de la reacción con H<sub>2</sub>S Y CON CO<sub>2</sub>**

AMINA	CALOR DE LA REACCIÓN BTU/POUND	
	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>
MDEA	450	577
DEA	493	650
MEA	650	820

<http://www.amines.com/mdea.htm>

**Tabla 4.- Selectividad y Capacidad.**

AMINA	SELECTIVIDAD *	CAPACIDAD	
		Mol de amina de H <sub>2</sub> S/Mol	Mol de Co <sub>2</sub> /Mol De Amina
MDEA	3,85	0,10	0,12
DEA	2,27	0,09	0,32
MEA	0,89	0,07	0,50

\* Selectivity is defined as ratio of (mole percent of H<sub>2</sub>S removed to mole percent of H<sub>2</sub>S in feed gas) to (mole percent of CO<sub>2</sub> removed to mole percent of CO<sub>2</sub> in feed gas).

**Tabla 5.- Gammas recomendadas del cargamento rico y magro de la concentración de la amina.**

<u>Amina</u>	<u>Concentrado. Peso</u> %	<u>Cargamento Rico</u> M/M	<u>Cargamento</u> Magro M/M
MEA	15-20	0,30-0,35	0,10-0,15
DEA	25-30	0,35-0,40	0,05-0,07
MDEA	35-55	0,45-0,55	0,004-0,01

**Tabla 6.- Valores reportados sobre corrosión.**

<b>Solvente</b>	<b>Tarifa MPY de corrosión de C</b>
<b>Peso MEA Del 30%</b>	32
<b>Peso DEA Del 50%</b>	25
<b>Peso MEA Del 15%</b>	13
<b>Peso DEA Del 20%</b>	8
<b>Peso MDEA Del 50%</b>	3

<http://www.amines.com/mdea.htm>

#### **4.3.2 Etilen-glicol.**

El etilenglicol es el diol más simple; reacciona con un ácido graso para producir un mono o un diéster según los casos. Con excepción de los ácidos grasos muy cortos (C8-C10), los etilenglicol ésteres no son suficientemente hidrosolubles y tienen pocas aplicaciones. [41]

Estos ésteres de glicerol o derivados se usan a gran escala en acondicionamiento de alimentos, pan, emulsiones y espumas lácteas (helados, sorbetes, bebidas), estabilizador para margarinas, mantequillas, etc.

Se usan también en productos farmacéuticos y cosméticos como agentes emulsionantes, dispersantes o solubilizantes, estas aplicaciones provienen de la inocuidad de la gran mayoría de estos productos, la cual proviene esencialmente de su origen natural. Además se usan en algunas aplicaciones particulares como demulsionantes o antiespumantes. [41]

## 4.4 PRINCIPIOS BÁSICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA TENSIÓN INTERFACIAL

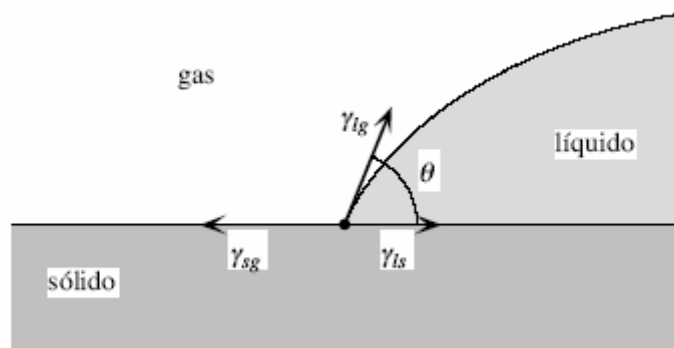
### 4.4.1 Tensión superficial

Todo el mundo ha observado alguna vez gotas líquidas en un medio gaseoso y ha visto la forma curva que asume la superficie libre de un líquido en reposo cerca de las paredes del recipiente que lo contiene. Tales observaciones no se pueden explicar mediante la condición de equilibrio hidrostático, pues es evidente que según las superficies de igual presión y densidad (que deben ser paralelas a la interfaz en su entorno) son siempre perpendiculares a la dirección de la gravedad. [8]

Es fácil mostrar que si la presión fuese la única fuerza de superficie presente, no sólo toda interfase debería ser plana, sino que tampoco podrían ocurrir saltos de presión a través de una interfase, contrariamente a lo que muestra el conocido fenómeno de la capilaridad. [8]

### 4.4.2 Línea de contacto triple y ángulo de contacto.

Por lo general, toda superficie de contacto entre dos fluidos está limitada por una línea a lo largo de la cual están en contacto tres medios, uno de ellos puede ser un sólido. La línea de contacto triple está sujeta a la tensión de tres interfases diferentes. En el equilibrio, la resultante de estas tres tensiones sobre un elemento  $dl$  de la línea de contacto debe tener componente nula en toda dirección a lo largo de la cual la línea de contacto se puede desplazar. [10]



**Figura 6.-** Equilibrio de una línea de contacto triple entre un sólido (1) un gas (2) y un líquido (3). Se han indicado las fuerzas por unidad de longitud de la línea de contacto triple suponiendo que todos los coeficientes de tensión interfacial son positivos.

En la figura 6 se representa una línea de contacto triple entre un sólido, un gas y un líquido (una gota líquida que descansa sobre una superficie sólida plana y está rodeada de aire). Claramente, la línea de contacto está obligada a desplazarse sobre la superficie del sólido. En el equilibrio, entonces, la resultante de las tensiones sobre un elemento  $dl$  de la línea de contacto debe tener componente nula en toda dirección del plano superficial del sólido. [10]

Esta breve explicación será útil más adelante, donde se mencionan los métodos para la determinación de la tensión superficial.

#### **4.4.3 Características de los coeficientes de tensión superficial**

La tensión superficial se origina en las fuerzas atractivas intermoleculares. Consideremos una molécula en el seno del fluido. En promedio, la resultante de las fuerzas de interacción que las moléculas vecinas ejercen sobre ella es nula. Por lo tanto, un cambio de posición de nuestra molécula no implica trabajo, y en consecuencia la energía libre del sistema no varía. Consideremos ahora una molécula que está en el entorno de la interfase (a una distancia menor o del orden del alcance de las fuerzas intermoleculares, esto es, unos  $10^{-7}$  cm.). En este caso, debido a la distinta naturaleza y concentración de las moléculas de uno y otro lado de la interfase, la resultante de las fuerzas de interacción que se ejercen sobre ella no es nula. Por lo tanto un cambio de posición de nuestra molécula requiere trabajo, y por consiguiente implica una variación de la energía libre del sistema. [12]

En base a estos conceptos, es fácil ver que  $\gamma$  (coeficiente de tensión superficial), es positivo cuando uno de los dos medios es líquido o sólido, y el otro un gas. En efecto, las moléculas de un líquido están sujetas a fuerzas atractivas ejercidas por las moléculas vecinas. Estas fuerzas se equilibran en promedio para las moléculas que están lejos de la interfaz. [12]

Pero a las moléculas que están cerca de la interfaz con el gas le faltan vecinos del lado del gas, y entonces experimentan una fuerza neta de cohesión, que tiende a alejarla de la interfaz. Por lo tanto las moléculas del líquido tienden a moverse hacia adentro, lo que es equivalente a decir que la interfaz entre un líquido y un gas se comporta como una membrana elástica en tensión, que tiende a contraerse. Si no hay otras fuerzas que se opongan a esta tendencia, el área de la interfaz toma el valor mínimo compatible con el volumen del líquido. Esta es la razón por la cual las gotas líquidas pequeñas son esféricas.[16]

En cambio, en una interfase líquido-líquido, se puede dar también la situación opuesta, en la cual  $\gamma < 0$ . En este caso, la interfase tiende a extenderse. Esta situación es claramente inestable y conduce a una mezcla de los dos líquidos.[16]

Los casos de interfases cerradas sólido-gas o sólido-líquido no tienen interés en este contexto, debido a que el contorno del sólido es indeformable. En cambio, se tiene un especial interés en los casos en los cuales hay líneas de contacto triples, que involucran dos fluidos y un sólido. [18]

El coeficiente de tensión superficial es función de la temperatura. Una relación empírica que describe con razonable aproximación el comportamiento de muchas superficies líquidas es la ecuación de Eötvös. [28]

$$\gamma = k \frac{T_c - T}{V_m^{2/3}}$$

Ecuación (1)

Donde:  $V_m$  es el volumen molar del líquido,  $T_c$  la temperatura crítica ( $T_c = 647$  °K para el agua) y  $k$  es una constante que se determina experimentalmente. El volumen molar de un líquido depende de la temperatura, pero no muy fuertemente, y depende muy débilmente de la presión a que está sometido el líquido cuya superficie estamos considerando. [28]



La ecuación de Eötvös predice que  $\gamma$  disminuye con la temperatura hasta que se anula a la temperatura crítica (donde un líquido y su vapor se confunden y desaparece la interfaz entre ambos). [28]

Esta ecuación no será empleada durante este trabajo, sin embargo es importante mencionarla para tener una idea clara sobre el efecto de la temperatura sobre la tensión superficial o interfacial.

Como ya se dijo, las fuerzas de tensión superficial dependen de lo que hay del otro lado de la superficie del líquido, pues siempre el espacio más allá de la superficie está ocupado por algún otro medio [6], cuyas moléculas interactúan con las del líquido que están cerca de la interfaz. Pero cuando el medio que rodea al líquido es un gas o un vapor, su influencia es escasa, debido a la baja densidad de sus moléculas. Por lo tanto en estos casos se puede suponer con buena aproximación que el coeficiente de tensión interfacial depende solamente del líquido. [20]

No es así, en cambio, cuando un líquido está en contacto con un sólido (por ejemplo, con las paredes del recipiente que lo contiene), o con otro líquido. En estos casos, debido a la alta densidad de estos medios, su interacción con el líquido a través de la interfaz es muy intensa. Dependiendo de la naturaleza de las sustancias en contacto, además, esta interacción puede ser atractiva, o por el contrario, repulsiva. Corresponde también puntualizar que, debido al corto alcance de las fuerzas intermoleculares, la presencia de películas delgadas (incluso monomoleculares) de contaminantes puede tener un efecto muy pronunciado. Este hecho tiene una enorme importancia práctica.

Debido a esto, podemos modificar según nos convenga los efectos de tensión interfacial, ya sea disolviendo en el líquido sustancias tensoactivas, como jabones y detergentes, ya sea recubriendo las superficies de sólidos con grasas y aceites. Los jabones y detergentes al disolverse en el agua disminuyen la tensión superficial de ésta y en consecuencia facilitan que moje y disuelva otras sustancias, y también facilitan la formación de espuma. Por el contrario, las grasas y aceites tienden a repeler el agua e impiden que los objetos se mojen. [20]

La contaminación de las aguas con jabones y detergentes (que siempre están presentes en las aguas servidas) es nociva para muchos organismos grandes y pequeños que subsisten gracias a los efectos de la tensión interfacial. Hay insectos que caminan sobre el agua gracias a la tensión superficial, y otros que al sumergirse llevan consigo una burbuja de aire que les permite respirar. [26]

Muchas aves y mamíferos acuáticos evitan que el agua impregne su plumaje o pelambre gracias a las películas de aceite que los recubren. [26]

Las circunstancias bajo las cuales la tensión superficial tiene efectos mecánicos significativos dependen de la magnitud de las otras fuerzas presentes en el sistema, y deben ser examinadas caso por caso. En general, son importantes en los sistemas donde las áreas de las interfases son grandes para su volumen. Muchos de estos sistemas revisten gran importancia tecnológica o práctica. [22]

Las emulsiones (como la mayonesa) son un ejemplo de este tipo. Otro ejemplo lo constituyen los flujos en medios porosos (por ejemplo el flujo de hidrocarburos líquidos en yacimientos). [26]

#### **4.4.4 Métodos de determinación de tensión interfacial y superficial**

Existen muchas técnicas para la determinación de la tensión interfacial que existe entre el sólido y el líquido, o entre el líquido y el gas, estos métodos consisten generalmente en la medición de un ángulo de contacto el cuál representa la fuerza de atracción que existe entre las diferentes fases. [24]

Estas técnicas pueden realizarse sobre sólidos o líquidos sobre líquidos, uno de estos métodos y que utilizado comúnmente es el denominado método de la gota pendiente, este se realiza mediante el análisis de la forma de la gota a partir de imágenes capturadas con una cámara de vídeo. [24]

El ángulo de contacto se determina depositando una gota de un líquido sobre un sólido o como ya se mencionó sobre otro líquido no miscible. Se ilumina la gota con luz difusa para producir una imagen de bordes definidos. La imagen de la gota se proyecta sobre el objetivo de un microscopio que dispone de un goniómetro graduado. [26]

El microscopio tiene adaptada una cámara de video que permite reproducir la imagen sobre un monitor en blanco y negro. El dispositivo consta de un pequeño banco óptico y dos trasladadores, uno vertical y otro horizontal. [26]

Estas imágenes se procesan y a partir de ellas se calculan las coordenadas del perfil de la gota. Para ello, se calibra y se corrigen adecuadamente los datos, ajustándolos a los datos teóricos que proporciona la solución de la ecuación de Young-Laplace. [26]

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad \text{Ecuación (2)}$$

La determinación de la tensión interfacial sólido vapor y sólido líquido es importante en multitud de problemas. Entre los diversos métodos existentes, basados en medida directa de la fuerza, ángulos de contacto, penetración capilar, flotación de película, etc., la medida de ángulos de contacto es el método más simple. [26]

#### **4.4.4.1 Método de la gota pendiente.**

La determinación de la tensión superficial o interfacial mediante el análisis de la forma de la gota asimétrica (ADSA) se realiza mediante el análisis de la forma de una gota de un líquido que pende de la punta de una aguja o tubo, o bien que flota cuando la gota del fluido es menos densa que la fase exterior, en este caso se obtiene la gota con una aguja curvada. [23]

La imagen de la gota se obtiene con una cámara de vídeo conectada a un ordenador. El dispositivo utilizado para la obtención de imágenes es el que se muestra en la Fig. 10 y consta de un banco óptico, trasladadores accionados con tornillos

micrométricos, una cámara termoestatizable y una fuente de iluminación de luz difusa. También se utiliza una tarjeta captura y programas que permiten la obtención de imágenes en periodos de tiempo de hasta treinta por segundo. [23]

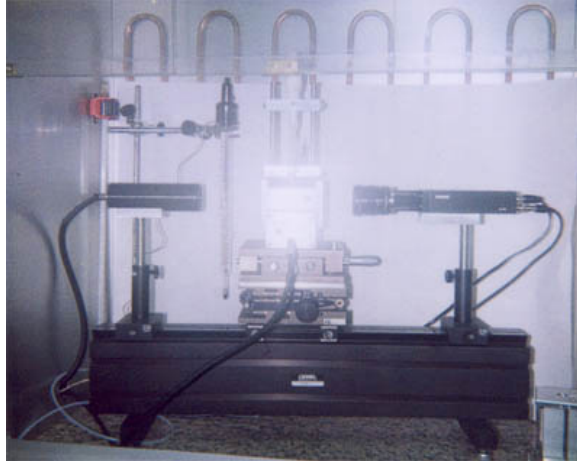


Figura 7.- Dispositivo de la gota pendiente.

Una de las ventajas de la utilización de la técnica ADSA para medir la tensión superficial o interfacial es que permite la utilización de pequeñas cantidades de muestra, lo que resulta ideal cuando se utilizan sustancias de interés de alto coste (por ejemplo en biotecnología). Permite además mantener superficies limpias, de modo que se pueden reproducir adecuadamente los resultados. Se evitarán los problemas de adsorción en la región que separa las tres fases, lo que distorsionaría los resultados de tensión superficial o interfacial en disoluciones de macromoléculas y proteínas, principalmente. [23]

Este es un método elegante de cálculo de la tensión superficial, que se ha beneficiado de los desarrollos informáticos que permiten la automatización, obtención y procesamiento de imágenes y cálculos complicados que, de otro modo, requerirían gran cantidad de tiempo.

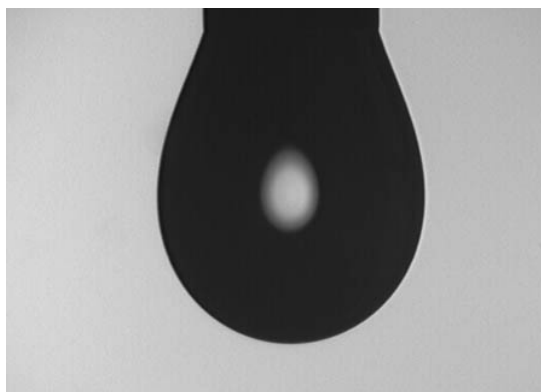


Figura 8.- Imagen de gota pendiente

Los ángulos de contacto son parámetro de interés en problemas donde la interfaz es importante: detergencia, flotación, mojado de superficies, tensión superficial o interfacial de sólidos, análisis de superficies de materiales para uso médico y problemas de adhesión de superficies poliméricas o de otra naturaleza. Los parámetros tensión superficial e interfacial también tienen interés en los procesos indicados anteriormente. La adsorción de tensoactivos u otro tipo de sustancias en la interfaz aceite-agua o aire-agua resulta de gran utilidad en diversas tecnologías relacionadas con la agricultura, como el uso de pesticidas, problemas de medio ambiente, productos como pinturas, tintas, petróleo, aditivos, en procesos de emulsificación y solubilización etc. La técnica ADSA permite estudiar cinéticas de adsorción en la interfaz aire/líquido y líquido/líquido.[23]

#### 4.4.4.2 Método de Ascenso Capilar

Este es uno de los métodos más antiguos (desde los tiempos de Leonardo da Vinci) para la medición de la tensión superficial. Cuando un capilar vertical (figura 9) se sumerge parcialmente en un líquido que lo moja perfectamente, este líquido asciende hasta un nivel **h**. Esta altura como una primera aproximación, se puede expresar como:

$$h = \frac{2 \sigma}{r \rho g} \quad \text{Ecuación (3)}$$

donde  $r$  es el radio del capilar (se supone igual al radio de curvatura),  $g$  es la aceleración de la gravedad y  $\rho$  es la densidad del líquido (menos la densidad del aire que lo rodea, la cual puede ser despreciable) (Bikerman, 1958).

Este método ha sido estudiado ampliamente y se ha tomado en cuenta muchos aspectos que influyen en los resultados. Entre éstos se encuentran: la desviación de la forma esférica del menisco, el ángulo de contacto, la forma de la sección transversal del capilar, etc.

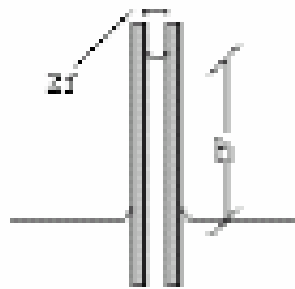


Figura 9.- El Método de Ascenso de nivel entre el menisco y la superficie líquida plana.

Comúnmente son utilizados capilares de cristal por ser transparentes y pueden ser mojados por la mayoría de los líquidos. Estos deben estar perfectamente limpios, colocados completamente en dirección vertical, se debe conocer con exactitud su radio y ser de sección transversal uniforme y sin desviaciones muy grandes de la geometría circular (Adamson, 1967).

#### 4.4.4.3 Método de Máxima Presión de Burbuja

El procedimiento, como se ilustra en la figura 10, consiste en formar una burbuja de un gas inerte en el líquido al cual se le desea medir la tensión superficial. Para tubos pequeños, la secuencia de formas que sigue la burbuja durante su formación es tal que, mientras sea ésta una sección esférica, su radio pasará a través de un mínimo justo en el momento cuando la forma sea hemisférica. En este punto el radio de la gota es igual al del tubo y es cuando el sistema sufre el mayor. El valor viene dado por:

$$\Delta P = 2 \frac{\sigma}{r} \quad \text{Ecuación (4)}$$

Donde  $r$  es el radio del tubo. Si el líquido moja el material sólido, la burbuja se forma en la pared interna y  $r$  será entonces el radio interno del tubo. Debido a que el tubo está a una distancia arbitraria  $t$  por debajo de la superficie del líquido, el  $\Delta$  está dado por la diferencia de presiones en la cual esta involucrada la hidrostática (Adamson, 1967).

El método de la máxima presión de burbuja es bueno con aproximadamente un 10% de exactitud, no depende del ángulo de contacto, requiere solamente conocimiento de la densidad del líquido y la medición puede ser realizada rápidamente.

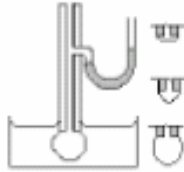


Figura 10.- Método de la máxima presión de burbuja

Así como estos existen muchos más, pero para finalidad de este estudio ya no se mención y se tomará como base el método de ángulo de contacto de gota yacente.

## 4.5 DISEÑO EXPERIMENTAL

### 4.5.1 Diseño Factorial

Los diseños factoriales son ampliamente utilizados en experimentos en los que intervienen varios factores para estudiar el efecto conjunto de éstos sobre una respuesta. El mas importante de estos casos especiales ocurre cuando se tienen  $k$  factores, cada uno con dos niveles. Estos niveles pueden ser cuantitativos como sería el caso de dos valores de temperatura, presión o tiempo, también pueden ser cualitativos como sería el caso de dos máquinas, dos operadores, los niveles “superior” e “inferior” de un factor o, quizás, la ausencia o presencia de un factor. [29]

El diseño  $2^k$  es particularmente útil en las primeras fases del trabajo experimental, cuando es probable que haya muchos factores por investigar. Conlleva el menor número de corridas con las cuales pueden estudiarse  $k$  factores en un diseño factorial completo. Debido a que sólo hay dos niveles para cada factor, debe suponerse que la respuesta es aproximadamente lineal en el intervalo de los niveles elegidos de los factores. [29]

A medida que el número de factores en un diseño factorial  $2^k$  aumenta, el número de ensayos necesarios para obtener una réplica completa sobrepasa rápidamente los recursos de la mayoría de los experimentadores. Una réplica completa de un diseño  $2^6$  requiere 64 ensayos. En este ensayo sólo 6 de los 63 grados de libertad corresponden a los efectos principales, y únicamente 15 corresponden a las interacciones de dos factores. Los 42 restantes corresponden a las interacciones de tres o más factores. [29]

Si el experimentador puede suponer razonablemente que algunas interacciones de orden superior, son despreciables, la información sobre los efectos principales y las interacciones de menor orden puede obtenerse realizando sólo una fracción del experimento factorial completo. [29]

Estos diseños factoriales se encuentran entre los tipos más ampliamente usados para el diseño de productos y procesos y para la detección y solución de problemas.

#### **4.5.2 Diseños de Respuesta de Superficie**

La metodología de superficies de respuesta, (MSR o RSM, por sus siglas en inglés) es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas útiles para modelar y analizar problemas en los cuales una respuesta de interés es influida por varias variables, y el objetivo es optimizar esta respuesta. Por ejemplo, supóngase que un ingeniero químico desea determinar los niveles de temperatura ( $x_1$ ) y presión ( $X_2$ ) que maximizan el rendimiento ( $y$ ) de un proceso. En rendimiento del proceso es función de los niveles de temperatura y presión, digamos

$$Y = f(x_1, x_2) + E \qquad \text{Ecuación (5)}$$



Donde E representa el ruido o error observado en la respuesta y. Si la respuesta esperada se denota por  $E(y) = f(x_1, x_2) = n$ , entonces la superficie representada por

$$n = f(x_1, x_2) \quad \text{Ecuación (6)}$$

se denomina superficie de respuesta, esta se representa como una superficie sólida en un espacio tridimensional. Para visualizar mejor la forma de una superficie de respuesta, a menudo se grafican los contornos de dicha superficie. [29]

Cada contorno corresponde a una altura específica de la superficie de respuesta. Tal gráfica es útil para estudiar los niveles de  $x_1$  y  $x_2$  que dan por resultado cambios en la forma o altura de la superficie de respuesta.

El objetivo eventual de la RSM consiste en determinar las condiciones de operación óptima para un sistema, o determinar la región del espacio de los factores en la que se satisfacen las condiciones de operación. La RSM no se usa principalmente para obtener un mayor entendimiento del mecanismo físico del sistema, a pesar de que la RSM se utiliza en un sentido especial. Los procedimientos de la RSM garantizan la convergencia sólo hacia un óptimo relativo. [29]

Por lo general debido a la curvatura de la superficie real, el experimentador requiere de un modelo cuyo grado sea mayor que o igual a 2, para aproximar la respuesta cuando se encuentra relativamente cercana al óptimo. En la mayoría de los casos, el modelo de segundo orden es adecuado. [29]

El ajuste y análisis de superficies de respuesta se facilitan en gran medida con la elección apropiada de un diseño experimental. Cuando se selecciona un diseño de superficie de respuesta, algunas de las características de un diseño deseable son como sigue:

1. Proporciona una distribución razonable de puntos de datos (y por tanto información) en toda la región de interés.
2. Permite investigar la idoneidad del modelo, incluyendo la falta de ajuste.

3. Permite la realización de experimentos en bloques.
4. Permite la construcción secuencial de diseños de orden superior.
5. Proporciona una estimación de error interna.
6. No requiere un número grande de corridas.
7. No requiere demasiados niveles de las variables independientes.
8. Asegura simplicidad de los cálculos de los parámetros del modelo.

#### **4.5.3. Operación Evolutiva**

La metodología de superficies de respuesta se aplica frecuentemente a operaciones en plantas piloto por el personal de investigación y desarrollo. En un proceso de producción a gran escala, por lo regular, se aplica una sola vez (o muy rara vez) porque el procedimiento experimental es relativamente elaborado. Sin embargo, las condiciones que son óptimas en una planta piloto no lo son en un proceso a gran escala.

La planta piloto puede producir diariamente 2 libras de productos, mientras que el proceso en la escala normal puede producir 2000 libras diarias. El “escalamiento” al pasar de la planta piloto a l proceso de producción en la escala normal, generalmente produce una distorsión en las condiciones óptimas. Aunque la planta a escala normal comienza su operación a niveles óptimos, generalmente se “desvía” de este punto a consecuencia de las variaciones de la materia prima, los cambios ambientales y al personal de operación. [29]

Se requiere un método para una operación continua y el monitoreo de un proceso en su escala normal, con el propósito de mover las condiciones de operación hacia el óptimo o para darle seguimiento a las desviaciones.

Para fines de este estudio, se desarrollo un experimento donde las variables a intervenir son:

**Tabla 7.- Rangos definidos para las variables**

		<b>(-) alfa</b>	<b>(+) alfa</b>
DEA	%	10.00	30.00
MDEA	%	10.00	35.00
EG	%	5.00	15.00
TEMPERATURA	C	20.00	86.00
FLUJO	SCFH	10.00	50.00
COMPOSICIÓN	%	10.00	50.00

Las respuestas a medir son: la altura de espuma y el ángulo de contacto, con las que se pretende encontrar la relación que existe entre unas y otras de acuerdo a la composición, concentración, temperaturas y flujos de las mezclas, todo esto con la finalidad de encontrar las condiciones óptimas para un control adecuado de la espuma formada.