

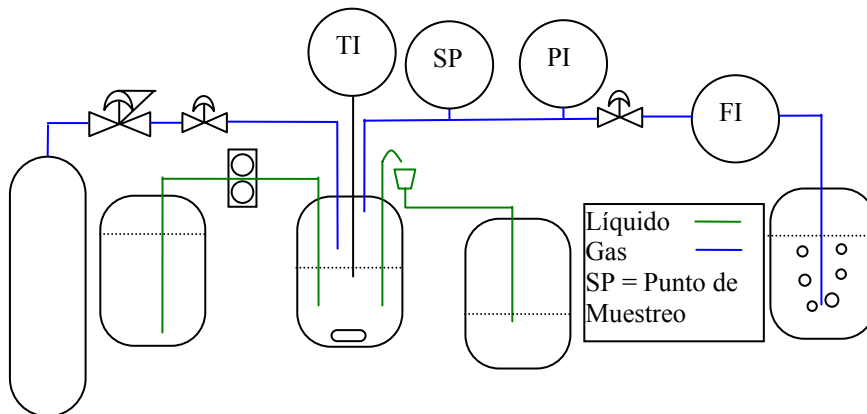
## 5. Metodología

### 5.1 Aparato Experimental



**Figura 1 Aparato Experimental**

El aparato experimental usado en esta investigación se muestra en la figura 2. Es un reactor enchaquetado de vidrio de 600 ml de capacidad nominal. La alimentación del líquido se realiza por medio de una espada de inmersión hasta un nivel de 3 cm aproximadamente a partir del fondo del reactor. La salida del líquido también se realiza mediante una espada de inmersión al mismo nivel que la espada de alimentación del líquido. Ambas espadas son de vidrio y se curvan al final para mejorar el mezclado del líquido alimentado y reducir la posibilidad de cortos circuitos. El gas se alimenta a través de una espada cuya salida se encuentra a 5 cm del nivel del líquido y abandona el absorbedor por la parte superior del absorbedor.



**Figura 2 Diagrama de Tubería e Instrumentación**

En la figura 3 se muestra un diagrama de tubería e instrumentación para el montaje completo. La presión se controla mediante la válvula reguladora del cilindro de alimentación y se mide usando un manómetro de tubo en “U” cuyo líquido de medición es un fluido a base de silicón, inerte a los materiales a usar. La presión se mantiene constante a 107.307 KPa. El flujo de salida del gas se controla mediante una válvula de aguja marca Parker de ¼ de pulgada y se mide usando un burbujómetro; teniendo un valor de 1 ml/s. El flujo de entrada del líquido se controla usando la bomba peristáltica marca MasterFlex previamente calibrada a 0.86 ml/s. El control de nivel se realiza por rebose mediante un cuello de ganso manteniéndose a 73 mm del fondo del reactor. Tanto la tubería como los accesorios están contruidos con acero inoxidable 316. La temperatura se mantiene constante a 25 °C usando la chaqueta del reactor y agua como fluido de enfriamiento. La agitación se realiza usando una barra magnética de 1 pulgada de largo. La agitación se calibró previamente para que no produjera perturbaciones en la superficie del líquido.

El volumen ocupado por el líquido se calcula en 404.6 ml; el volumen ocupado por el gas se estimó en 645.4 ml tomando en cuenta la tapa del absorbedor. El área de contacto se calcula en 561.5 mm<sup>2</sup>. Previo a la realización de los experimentos se hizo una corrida con agua para determinar el tiempo necesario para alcanzar el estado estable; siendo éste de 25 minutos aproximadamente. La salida de gases del absorbedor se burbujeó en una solución concentrada de hidróxido de sodio por razones de seguridad.

## 5.2 Materias Primas

Las aminas utilizadas (dietanolamina (CAS 111-42-2) y N-metildietanolamina (CAS 105-59-9)) fueron fabricadas por Aldrich y ambas tienen una pureza del 99 %. Para cada corrida se prepararon 2.5 litros de solución de aminas con agua deionizada.

Para la fase gas se utilizó una mezcla sintética preparada por Air Liquide para Infra con una composición de 94.7 % mol metano, 2.43 % mol de sulfuro de hidrógeno y 2.86 % mol de bióxido de carbono.

### **5.3 Procedimiento Experimental**

Antes de realizar cada experimento se aseguró que el equipo estuviera libre de contaminantes mediante una exhaustiva limpieza con agua jabonosa, un enjuague con agua destilada y otro con acetona. Para cada corrida se prepararon 2.5 litros de solución acuosa de aminas según las concentraciones determinadas en el diseño de experimentos. Para dar inicio a la corrida, se bombeó suficiente solución de aminas para alcanzar el nivel deseado en el interior del reactor. Posteriormente se ajustó la presión y se verificó la hermeticidad del equipo usando una solución jabonosa en las conexiones del equipo; esto último no sólo para asegurar la exactitud de las mediciones, sino también por razones de seguridad (el H<sub>2</sub>S es altamente tóxico). Posteriormente se fijó el flujo de salida del gas al nivel deseado para, por último, iniciar el bombeo en continuo de la solución de aminas. Una vez fijos los parámetros de operación deseados, se dejó estabilizar el equipo por 25 minutos y se realizaron dos muestreos: uno a los 25 minutos y otro a los 32 minutos; esto debido al tiempo de análisis.

### **5.4 Método de Análisis**

A pesar de que la metodología a seguir buscaba que el equipo se encontrara en estado estable al momento de muestrear, era necesario que se muestrearan al mismo tiempo la fase gas y la fase líquida para que las concentraciones de ambas fases correspondieran entre sí al estado estable. Dadas las limitaciones en cuanto a equipo de análisis y a que no es posible almacenar ninguna de las dos fases con la seguridad de no tener cambios de concentración durante el período de almacenamiento (Uribe (1999) y Pérez (2001)), se decidió analizar únicamente la fase gas y obtener las concentraciones de la fase líquida mediante un balance de materia.

Temperatura del Inyector	120 °C
Volumen de Muestra	0.2 ml mediante la técnica de inyección a presión atmosférica
Temperatura del Detector	150 °C
Tipo de Detector	TCD
Temperatura del Filamento	180 °C
Temperatura de la Columna	45 °C
Tipo de Columna	Empacada, Porapak Q
Gas Acarreador	Helio
Flujo de Gas Acarreador	30 ml/min
Tiempo de Análisis	7 min

**Tabla 1 Condiciones de Análisis Cromatográfico**

El método de análisis elegido fue la cromatografía de gases; para lo cual se tomó el procedimiento que indica Torres (2002) el cual fue modificado para obtener una mejor separación de los picos. Se utilizó un cromatógrafo de gases marca Varian modelo 3400 con las condiciones reportadas en la tabla 1.

Los datos se almacenaron y analizaron en una computadora utilizando un integrador PeakSimple modelo 203 y el programa PeakSimple 2.83. En la mayoría de los casos la integración se realizó en forma manual.

Para validar el método cromatográfico se realizaron 8 inyecciones de la mezcla utilizada como materia prima para la fase gas. Los tiempos de retención se muestran en la tabla 2

	Aire	Metano	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
Minutos	0.600	0.800	1.500	5.600

**Tabla 2 Tiempos de Retención**

Con los datos de las 8 inyecciones se calculó el coeficiente de variación, siendo éste de 0.21 para el metano, considerablemente menor al límite superior aceptable de 1.00. El coeficiente de variación se calcula dividiendo la varianza del conjunto de análisis de validación entre la media de dichos análisis y multiplicando el resultado por cien.

Para obtener la composición como porcentaje en mol a partir de los porcentajes de áreas se utilizó el método del valor de respuesta relativa citado por Dietz (1967) y por Rosie y Barry (1973). Para esto se calculó el valor de respuesta relativa tomando el CO<sub>2</sub> como referencia por ser éste el pico mejor definido. El procedimiento es el siguiente: La media del porcentaje de área de cada uno de los componentes de las 8 inyecciones de validación se multiplicó por la concentración de CO<sub>2</sub> en la materia prima y se dividió entre la composición de cada componente multiplicado por el porcentaje de área correspondiente al CO<sub>2</sub>; todo esto se multiplicó por 100.

Metano	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
76.93	100	37.37

**Tabla 3 Valores de Respuesta Relativa**

Los valores de respuestas relativas se reportan en la tabla 3. Para obtener la concentración molar de cada uno de los componentes se dividió el porcentaje de área entre el correspondiente valor de respuesta relativa. Los valores obtenidos se normalizaron, siendo el resultado, la concentración molar real de la muestra.

## 5.5 Cálculos

Para calcular los parámetros faltantes de nuestro sistema se propuso utilizar el algoritmo propuesto por Krishna y Standard (1976) utilizado por Al-Ghawas y Sandall (1991) para un sistema similar al manejado en la presente tesis.

Los flujos de difusión están dados por

$$(J_G) = [k_G^*](y^0 - y^i) \quad (1.)$$

Donde  $(y^0 - y^i)$  es una matriz columna de diferencias de composición. Las composiciones en la fase global son conocidas e iguales a las medidas en el experimento. Las composiciones en la interfase son desconocidas. Los fluxes difusionales de los tres gases deben satisfacer

$$\sum_{i=1}^3 J_{Gi} = 0 \quad (2.)$$

Y los fluxes totales se calculan de

$$N_i = J_{Gi} + y_i^0 N_t \quad (3.)$$

Identificando a los componentes como 1=CO<sub>2</sub>, 2=H<sub>2</sub>S y 3=CH<sub>4</sub> y suponiendo que el metano no se absorbe, podemos decir que

$$N_3 = J_{G3} + y_3^0 N_t = 0 \quad (4.)$$

Combinando las ecuaciones (5) y (7) se obtiene que

$$N_i = -\frac{J_{G3}}{y_3^0} = \frac{\left(\sum_{j=1}^2 J_{Gj}\right)}{y_3^0} \quad (5.)$$

Substituyendo  $N_t$  en la ecuación (6)

$$N_i = J_{Gi} + \left(\frac{y_i^0}{y_3^0}\right) \sum_{j=1}^2 J_{Gj} \quad (6.)$$

$$N_i = \sum_{j=1}^2 \left(\delta_{ij} + \frac{y_i^0}{y_3^0}\right) J_{Gj} \quad (7.)$$

Donde  $\delta_{ij}$  es la función delta de Kronecker que se define como

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases} \quad (8.)$$

En notación matricial, la ecuación (10) se convierte en

$$(N) = [\Lambda_G](J_G) \quad (9.)$$

Donde

$$\Lambda_{Gij} = \delta_{ij} + \frac{y_i^0}{y_3^0} \quad (10.)$$

La fase líquida puede tratarse de la misma forma. Similar a la ecuación (4)

$$(J_L) = [k_L^*](x^i - x^0) \quad (11.)$$

Donde la matriz  $[k_L^*]$  se toma como la matriz diagonal indicando que las interacciones moleculares en el líquido, que están representadas por los elementos no diagonales, son despreciables. Los elementos de dicha matriz están dados por

$$k_{Lii}^* = k_{Li}^0 C_L E_i \quad (12.)$$

Donde  $E_i$  es el factor de aceleración y  $C_L$  es la densidad molar de la fase líquida. Los fluxes totales se calculan como

$$(N) = [\Lambda_L](J_L) \quad (13.)$$

Donde

$$\Lambda_{Lij} = \delta_{ij} + \frac{x_i^0}{x_3^0} \quad (14.)$$

El valor de  $X_3^0$  representa la fracción molar del solvente en la fase líquida global. A bajas cargas de adsorbato se tiene que

$$x_i^0 \ll x_3^0 \quad (15.)$$

Por lo que la matriz  $[\Lambda_L]$  es igual a la matriz identidad.

La correcta descripción de la difusión molecular en un sistema de tres componentes gaseosos a condiciones isotérmicas e isobáricas está dada por las ecuaciones de Maxwell-Stefan; cuya forma para estado estable es

$$\frac{dy_i}{dx} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^3 \frac{y_i N_j - y_j N_i}{C_G D_{ij}} \quad (16.)$$

El gradiente para el tercer componente está dado por

$$\frac{dy_3}{dx} = -\sum_{i=1}^2 \frac{dy_i}{dx} \quad (17.)$$

La definición del coeficiente de transferencia de masa según la teoría de la película es

$$k_{Gij} = \frac{C_G D_{ij}}{x_G} \quad i \neq j \quad (18.)$$

Los coeficientes  $k_{Gij}$  son los coeficientes binarios de transferencia de masa en la mezcla de tres componentes a condiciones de cero flux.

Con la definición (21), la ecuación (19) puede escribirse como

$$\frac{dy_i}{dz} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^3 \frac{y_i N_j - y_j N_i}{k_{Gij}} \quad (19.)$$

O en términos de los fluxes difusionales

$$\frac{dy_i}{dz} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^3 \frac{y_i J_{Gj} - y_j J_{Gi}}{k_{Gij}} \quad (20.)$$

En Krishna y Standard (1976) puede encontrarse el procedimiento para obtener, de las ecuaciones (22) y (23), la siguiente ecuación.

$$[k_G^*] = [k_G][\Psi] \quad (21.)$$

Donde  $[\Psi]$  es la matriz de factores de corrección definida como

$$[\Psi] = [\Phi] \{e^{[\Phi][r]}\}^{-1} \quad (22.)$$

Esta matriz permite calcular los coeficientes de transferencia con reacción a partir de los coeficientes de transferencia binarios a flujo cero y los fluxes totales. La matriz  $[\Phi]$  se calcula de la siguiente forma

$$\Phi_{ii} = \frac{N_i}{k_{Gi3}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^3 \frac{N_k}{k_{Gik}} \quad (23.)$$

$$\Phi_{ij} = -N_i \left( \frac{1}{k_{Gij}} - \frac{1}{k_{Gi3}} \right) \quad i \neq j \quad (24.)$$

La matriz de los coeficientes de transferencia de masa a flujo cero en la fase gas global es el inverso de la matriz  $[\beta]$ , cuyos elementos se calculan como

$$\beta_{ii} = \frac{y_i^0}{K_{Gi3}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^3 \frac{y_k^0}{k_{Gik}} \quad (25.)$$

$$\beta_{ij} = -y_i^0 \left( \frac{1}{k_{Gij}} - \frac{1}{k_{Gi3}} \right) \quad i \neq j \quad (26.)$$

Si se asume que las especies están en equilibrio en la interfase, a condiciones isotérmicas e isobáricas, podemos escribir

$$(y^i) = [M](x^i) + (b) \quad (27.)$$

$$(y^0) = [M](x^0) + (b) \quad (28.)$$

Si el sistema puede representarse mediante la ley de Henry, la matriz (b) desaparece y la matriz [M] se convierte en la matriz diagonal cuyos elementos están dados por

$$M_{ii} = \frac{H_i C_L}{P} \quad (29.)$$

Análogo a la ecuación (4), los fluxes difusionales pueden calcularse usando la matriz de coeficientes globales de transferencia de masa en la fase gas

$$(J_G) = [K_G^*](y^0 - y^e) \quad (30.)$$

El gradiente de composiciones puede obtenerse de las ecuaciones (16) y (31) como

$$(y^0 - y^e) = [K_G^*]^{-1} [\Lambda_G]^{-1} (N) \quad (31.)$$

Ecuaciones (4) y (33) dan

$$(y^0 - y^i) = [k_G^*]^{-1} [\Lambda_G]^{-1} (N) \quad (32.)$$

Los gradientes de composición en la fase líquida se obtienen de las ecuaciones (14) y (16) usando las relaciones de equilibrio (30) y (31)

$$(y^i - y^e) = [M][k_L^*]^{-1} [\Lambda_L]^{-1} (N) \quad (33.)$$

La combinación de las ecuaciones (34), (35) y (36) nos da la fórmula general de suma de resistencias

$$[K_G^*]^{-1} [\Lambda_G]^{-1} = [k_G^*]^{-1} [\Lambda_G]^{-1} + [M][k_L^*]^{-1} [\Lambda_L]^{-1} \quad (34.)$$



La siguiente notación se utilizará para identificar los tres términos que aparecen en la ecuación (37)

$$[AOG]^{-1} = [K_G^*]^{-1} [\Lambda_G]^{-1} \quad (35.)$$

$$[AG]^{-1} = [k_G^*]^{-1} [\Lambda_G]^{-1} = [\Psi]^{-1} [\beta] [\Lambda_G]^{-1} \quad (36.)$$

$$[AL]^{-1} = [M] [k_L^*]^{-1} \quad (37.)$$

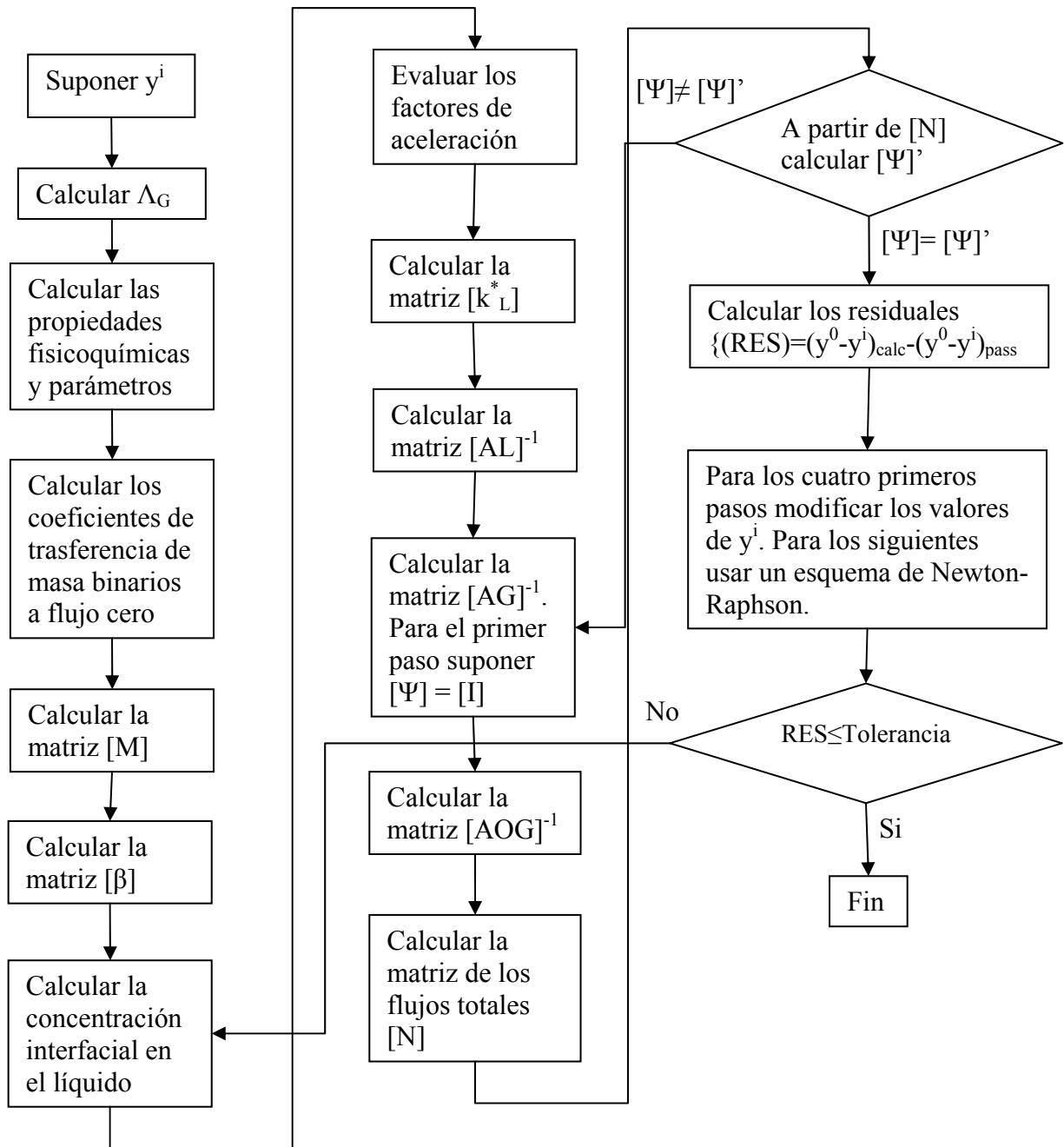


Figura 3 Algoritmo de cálculo

El método de solución para obtener tanto los elementos de la matriz (N) como las composiciones interfaciales procede a través de un sistema de doble iteración que se encuentra esquematizado en la figura 4.

### 5.6 Diseño de Experimentos

Experimento	Bloque	Factor 1 A: Conc. DEA % p/p	Factor 2 B: Conc. MDEA % p/p
1	Bloque 1	13.28	6.24
2	Bloque 2	13.28	6.24
3	Bloque 1	33.28	6.24
4	Bloque 2	33.28	6.24
5	Bloque 1	13.28	26.24
6	Bloque 2	13.28	26.24
7	Bloque 1	33.28	26.24
8	Bloque 2	33.28	26.24
9	Bloque 1	23.28	16.24
10	Bloque 1	23.28	16.24
11	Bloque 1	23.28	16.24
12	Bloque 2	23.28	16.24
13	Bloque 2	23.28	16.24
14	Bloque 2	23.28	16.24

**Tabla 4 Diseño de Experimentos**

Para la correcta evaluación del efecto de las concentraciones de aminas en el sistema a estudiar se eligió un modelo factorial  $2^2$  con 3 repeticiones en el punto central. Este modelo se eligió después de un cuidadoso análisis de las ecuaciones derivadas de los diversos modelos matemáticos de absorción con reacción; en los cuales, el efecto de la concentración del solvente químico es lineal. Para obtener un diseño más robusto se incluyeron dos bloques; cada uno de los cuales contiene un replicado completo del factorial. El bloque uno contiene los datos obtenidos en los muestreos a los 25 minutos y el bloque dos contiene aquellos obtenidos a los 32 minutos. Como respuestas se eligieron las concentraciones de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  en el gas de salida y los coeficientes convectivos de transferencia de masa para cada uno de los gases ácidos. La tabla 4 muestra como está conformado el diseño experimental.