

6. Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos en la cromatografía de gases se muestran en la tabla 5.

No. de Experimento	Orden de Corrida	Concentraciones (Fracción mol)		
		CH ₄ gas	CO ₂ Gas	H ₂ S Gas
1	6	9.682E-01	1.277E-02	1.903E-02
2	6	9.800E-01	1.262E-02	7.410E-03
3	4	9.947E-01	4.005E-03	1.300E-03
4	4	9.943E-01	4.391E-03	1.300E-03
5	2	9.901E-01	6.231E-03	3.705E-03
6	2	9.911E-01	6.234E-03	2.677E-03
7	1	9.831E-01	6.825E-03	1.005E-02
8	1	9.871E-01	5.141E-03	7.803E-03
9	3	9.268E-01	2.603E-02	4.717E-02
10	3	9.472E-01	2.063E-02	3.219E-02
11	5	9.211E-01	2.718E-02	5.172E-02
12	5	9.451E-01	2.146E-02	3.340E-02
13	7	9.233E-01	2.652E-02	5.014E-02
14	7	9.543E-01	2.118E-02	2.455E-02

Tabla 1 Concentraciones del Gas de Salida

Como puede observarse la mayor concentración de metano se consiguió en los experimentos 3 y 4 correspondientes a una concentración de aminas de 33.28 % de DEA (nivel alto) y 6.24 % de MDEA (nivel bajo). Algunos de los cromatogramas presentan picos no identificados como componentes de la mezcla. Tras una minuciosa revisión del equipo se determinó que dichos picos correspondían a falsos contactos en los cables del integrador; como dichos picos presentan una forma triangular muy bien definida, al contrario de los picos de los componentes que presentan una ligera cola, se decidió eliminar esos picos durante la integración manual. Los cromatogramas obtenidos se incluyen en el apéndice A. La repetibilidad de los resultados del bloque 1 contra el bloque 2 nos indica que la fase gaseosa era suficientemente homogénea como para tener un error muy bajo por haber medido las concentraciones únicamente en dicha fase. El resumen del análisis de varianza para la concentración de CO₂ se presenta en la tabla 6. Todos los análisis de varianza se calcularon usando el programa Design-Ease versión 6.0.11

Tabla de análisis de varianza [Suma parcial de cuadrados]						
Fuente	Suma de Cuadrados	G de L	Cuadrado Medio	Valor de F	Prob > F	
Bloque	0.011	1	0.011			
Modelo	1.30	3	0.43	29.79	0.0001	Significativo
A	0.67	1	0.67	46.15	0.0001	
B	0.071	1	0.071	4.90	0.0577	
AB	0.56	1	0.56	38.31	0.0003	
Curvatura	5.54	1	5.54	380.49	< 0.0001	Significativo
Residual	0.12	8	0.015			
Falta de ajuste	0.041	4	0.010	0.54	0.7186	no Significativo
Error Puro	0.076	4	0.019			
Cor Total	6.97	13				

Tabla 2 Análisis de Varianza para la Concentración de CO₂ en el Gas de Salida

Del análisis de varianza se puede ver que la probabilidad de que las variaciones detectadas sean debidas al error experimental es de 0.01% y que hay una probabilidad del 71.86 % de que la falta de ajuste del modelo de regresión a obtener sean debidas al error experimental. Las gráficas de normalidad de residuales y de residuales contra predichos nos indican que la distribución de los residuales es normal y que el error es constante. Dichas gráficas se incluyen en el apéndice B.

También es posible observar que los factores significativos son la concentración de DEA y la interacción entre la concentración de DEA y MDEA. Esto concuerda con los mecanismos propuestos por Littel *et al.*, (1991) en los cuales se determina que la velocidad de reacción del CO₂ con aminos secundarias es mucho más rápida que la velocidad de reacción con aminos terciarias. Mather (1997) menciona también que la velocidad de reacción de la MDEA con CO₂ es lenta. También obtenemos información de que la curvatura de la respuesta en el intervalo de concentraciones es significativa al contrario de la suposición que se hizo al elegir el diseño de experimentos.

Para obtener el modelo de regresión primero se utilizó una gráfica de Box-Cox para verificar la necesidad de una transformación de las respuestas. En este caso, una transformación logarítmica fue recomendada para mejorar el ajuste del modelo. El modelo obtenido es el siguiente en términos de factores reales

$$\ln(CO_2) = 1.41696 - 0.071857 \times DEA - 0.070915 \times MDEA + 2.64038 \times 10^{-3} \times DEA \times MDEA \quad (1.)$$

En el apéndice B se incluyen las gráficas de superficie de respuesta.

Tabla de análisis de varianza [Suma parcial de cuadrados]						
Fuente	Suma de Cuadrados	G de L	Cuadrado Medio	Valor de F	Prob > F	
Bloque	0.076	1	0.076			
Modelo	4.24	3	1.41	113.29	< 0.0001	Significativo
<i>A</i>	<i>0.61</i>	<i>1</i>	<i>0.61</i>	<i>49.23</i>	<i>0.0001</i>	
<i>B</i>	<i>0.38</i>	<i>1</i>	<i>0.38</i>	<i>30.27</i>	<i>0.0006</i>	
<i>AB</i>	<i>3.25</i>	<i>1</i>	<i>3.25</i>	<i>260.36</i>	<i>< 0.0001</i>	
Curvatura	4.35	1	4.35	348.27	< 0.0001	Significativo
Residual	0.100	8	0.012			
<i>Falta de ajuste</i>	<i>0.074</i>	<i>4</i>	<i>0.018</i>	<i>2.79</i>	<i>0.1719</i>	<i>no Significativo</i>
<i>Error Puro</i>	<i>0.026</i>	<i>4</i>	<i>6.585E-003</i>			
Cor Total	8.77	13				

Tabla 3 Análisis de Varianza para la Concentración de H₂S en el gas de salida

La tabla 7 muestra el análisis de varianza para la concentración de H₂S en el gas de salida. Como se puede apreciar, hay menos del 0.01 % de probabilidad que la variaciones en la concentración de H₂S sean debidas al error experimental. Hay una probabilidad del 17.19 % que la falta de ajuste del modelo de regresión a obtener sea debida al error experimental y, como en el caso anterior, las gráficas de normalidad de residuales y de residuales contra predichos nos muestran una buena normalidad de los residuales y un error constante con la excepción de los puntos 1 y 2 que muestran mayores residuales; aún así, se puede considerar satisfactorios los datos.

Para las concentraciones de H₂S, tanto la concentración de MDEA como de DEA y las interacciones entre ellas tienen un efecto significativo. El análisis de varianza también nos muestra evidencia de curvatura de la respuesta en el rango de concentraciones manejado.

Nuevamente, para obtener un modelo de regresión se utilizó la gráfica de Box-Cox con la cual se obtuvo que una transformación de inverso de raíz cuadrada era útil. El modelo, en términos de los factores reales es

$$\frac{1}{\sqrt{\text{Conc.H}_2\text{S}}} = -1.06129 + 0.13126 \times \text{DEA} + 0.12668 \times \text{MDEA} - 6.37528 \times 10^{-3} \times \text{DEA} \times \text{MDEA} \quad (2.)$$

Experimento	Fracción Mol					
	CH ₄ gas	CO ₂ Gas	H ₂ S Gas	CH ₄ líquido	CO ₂ líquido	H ₂ S líquido
1	9.682E-01	1.277E-02	1.903E-02	1.724E-03	8.238E-05	5.481E-05
2	9.800E-01	1.262E-02	7.410E-03	1.745E-03	8.395E-05	7.703E-05
3	9.947E-01	4.005E-03	1.300E-03	3.303E-03	1.706E-04	1.501E-04
4	9.943E-01	4.391E-03	1.300E-03	3.302E-03	1.695E-04	1.500E-04
5	9.901E-01	6.231E-03	3.705E-03	3.675E-03	1.788E-04	1.559E-04
6	9.911E-01	6.234E-03	2.677E-03	3.679E-03	1.790E-04	1.590E-04
7	9.831E-01	6.825E-03	1.005E-02	9.601E-03	3.758E-04	3.024E-04
8	9.871E-01	5.141E-03	7.803E-03	9.640E-03	3.837E-04	3.121E-04
9	9.268E-01	2.603E-02	4.717E-02	3.255E-03	1.043E-04	1.877E-05
10	9.472E-01	2.063E-02	3.219E-02	3.326E-03	1.231E-04	6.353E-05
11	9.211E-01	2.718E-02	5.172E-02	3.235E-03	1.001E-04	5.246E-06
12	9.451E-01	2.146E-02	3.340E-02	3.319E-03	1.205E-04	5.986E-05
13	9.233E-01	2.652E-02	5.014E-02	3.242E-03	1.023E-04	9.996E-06
14	9.543E-01	2.118E-02	2.455E-02	3.351E-03	1.230E-04	8.582E-05

Tabla 4 Concentraciones en el Líquido y Gas de Salida

Para obtener los coeficientes convectivos de transferencia de masa primero se realizó un balance de materia. Como la gran mayoría de los autores suponen que no hay absorción del gas solvente y algunos otros autores consideran la solubilidad del metano en agua despreciable, al diseñar el experimento se consideró que no habría absorción significativa de metano en la fase líquida; por lo que los grados de libertad eran adecuados para resolver las ecuaciones del balance de materia; sin embargo, en algunos de los puntos centrales, la concentración de gases ácidos en el gas de salida es mayor a la concentración en la entrada. Esto sólo puede ser debido a una importante transferencia de metano del gas al líquido por lo que al sistema de ecuaciones del balance de materia le faltaría un grado de libertad para poderse resolver. Esto nos lleva a realizar una suposición que nos permita resolver los balances de materia. La suposición que se hizo fue que; al ser tan grande la concentración de CH₄ en el gas, el flux difusional es muy grande y por lo tanto se puede alcanzar el equilibrio. Dicho equilibrio fue calculado con apoyo del simulador ASPEN usando el modelo de propiedades denominado AMINES (Kent-Eisenberg). El método fue validado contra los resultados reportados por Carrol (1997) y por Al-Ghawas *et al.*, (1989). Con esta suposición (metano en equilibrio en la fase gas y líquida) se obtuvo el balance de materia para cada uno de los experimentos. Las concentraciones de salida en el líquido y el gas se muestran en la tabla 7. También debido a esto, no es posible usar el programa propuesto para la obtención de los parámetros faltantes del equipo ya que una de las principales suposiciones en el desarrollo del algoritmo fue que el metano no se absorbía (ecuación (7.)). A pesar de esto, como complemento del presente trabajo, el software se desarrolló utilizando el lenguaje Fortran 90 y el Microsoft Fortran

Power Station 4.0. El código fuente puede encontrarse en el apéndice C junto con los resultados que arroja el programa para el sistema en estudio.

Experimento	Flux CO2	Flux H2S
1	3.53E-06	2.35E-06
2	3.59E-06	3.30E-06
3	4.92E-06	4.33E-06
4	4.89E-06	4.33E-06
5	4.91E-06	4.28E-06
6	4.91E-06	4.36E-06
7	7.92E-06	6.37E-06
8	8.08E-06	6.58E-06
9	2.93E-06	5.28E-07
10	3.46E-06	1.79E-06
11	2.81E-06	1.47E-07
12	3.39E-06	1.68E-06
13	2.88E-06	2.81E-07
14	3.46E-06	2.41E-06

Tabla 5 Flux Difusionales (mol / m² s)

Una vez conocido el balance de materia para cada experimento y el área de contacto, se calculó el flux difusional de cada uno de los gases ácidos. Los fluxes obtenidos se muestran en la tabla 9. Los fluxes difusionales obtenidos son menores a los reportados por Al-Ghawas (1991) los cuales tienen un promedio de 6×10^{-4} para CO₂ y 1.6×10^{-3} para H₂S. Es importante mencionar que el autor antes mencionado utiliza únicamente N-metildietanolamina en solución acuosa como absorbente y que su celda agitada cuenta con un agitador en la fase gas. Este último punto es muy importante para explicar las diferencias de fluxes; ya que, en el sistema a estudiar, la mayor resistencia a la transferencia de masa se observa en la fase gas. Se eligió comparar contra este autor ya que existen muy pocos datos de absorción simultánea de H₂S y CO₂ en aminas.

Experimento	$P^*_{CO_2}$	$P^*_{H_2S}$
1	6.49E-03	2.06E-04
2	6.61E-03	2.90E-04
3	2.01E-03	1.44E-04
4	2.00E-03	1.44E-04
5	3.24E-03	2.04E-04
6	3.25E-03	2.08E-04
7	1.44E-03	1.39E-04
8	1.47E-03	1.43E-04
9	1.51E-03	2.08E-05
10	1.78E-03	7.04E-05
11	1.45E-03	5.82E-06
12	1.74E-03	6.64E-03
13	1.48E-03	1.11E-05
14	1.78E-03	9.51E-05

Tabla 6 Presiones parciales en equilibrio con la composición en en líquido (KPa)

Con el flux difusional y las concentraciones en ambas fases se calculó el coeficiente convectivo global de transferencia de masa usando la ecuación

$$N_A = K_G (P_A^G - P_A^*) \quad (3.)$$

Siendo P_A^* la presión parcial del componente A en equilibrio con la concentración en la fase global líquida. Dicha presión fue calculada, al igual que el equilibrio del metano, con el simulador ASPEN y se reporta en la tabla 10. Los resultados fueron validados contra los reportados por Jou *et al.*, (1982).

Al intentar calcular los coeficientes convectivos de transferencia de masa de cada fase se descubrió que, al desconocer el porcentaje de la resistencia global que corresponde a cada una de las fases, el cálculo no podía realizarse. Sabiendo que la resistencia a la transferencia de masa de ambos gases se encuentra principalmente en la fase gas sería posible suponer un porcentaje para cada resistencia pero las resistencias calculadas de esta forma no serían más válidas que la resistencia en la fase global; por lo que los análisis de varianza se realizaron con los coeficientes globales.

Experimento	$K_G CO_2$	$K_G H_2S$
1	2.58E-06	1.15E-06
2	2.67E-06	4.15E-06
3	1.15E-05	3.11E-05
4	1.04E-05	3.11E-05
5	7.37E-06	1.08E-05
6	7.38E-06	1.52E-05

7	1.08E-05	5.91E-06
8	1.47E-05	7.85E-06
9	1.05E-06	1.04E-07
10	1.57E-06	5.17E-07
11	9.65E-07	2.66E-08
12	1.47E-06	4.71E-07
13	1.01E-06	5.22E-08
14	1.52E-06	9.16E-07

Tabla 7 Coeficientes Globales de Transferencia de Masa ($\text{mol/m}^2 \text{ s KPa}$)

La tabla 11 muestra los coeficientes globales de transferencia de masa. Como puede observarse, la menor resistencia a la transferencia de masa para el CO_2 se obtuvo en el experimento número 8 correspondiente a una concentración de 33.28 % p/p de DEA (nivel alto) y 26.24 % p/p de MDEA (nivel alto). En cambio, la menor resistencia a la transferencia de masa del H_2S se obtuvo en los experimentos 3 y 4 correspondientes a una concentración de aminas de 33.28 % de DEA (nivel alto) y 6.24 % de MDEA (nivel bajo). El resumen del análisis de varianza para el coeficiente de transferencia de masa para el CO_2 se presenta en la tabla 12.

Tabla de análisis de varianza [Suma parcial de cuadrados]						
Fuente	Suma de Cuadrados	G de L	Cuadrado Medio	Valor de F	Prob > F	
Bloque	0.015	1	0.015			
Modelo	3.46	3	1.15	59.15	< 0.0001	Significativo
A	2.24	1	2.24	114.76	< 0.0001	
B	1.01	1	1.01	52.10	< 0.0001	
AB	0.21	1	0.21	10.60	0.0116	
Curvatura	7.92	1	7.92	406.62	< 0.0001	Significativo
Residual	0.16	8	0.019			
Falta de ajuste	0.042	4	0.011	0.37	0.8184	no Significativo
Error Puro	0.11	4	0.028			
Cor Total	11.55	13				

Tabla 8 Análisis de Varianza para K_G de CO_2

Como en los anteriores análisis de varianza, hay menos del 0.01 % de probabilidad que las desviaciones en la respuesta sean causadas por error experimental. Por otro lado, hay un 81.84 % de probabilidad de que la falta de ajuste del modelo de regresión a obtener sea producto del error experimental. Las gráficas de normalidad de los residuales y de residuales contra predichos nos indican que la normalidad de los residuales es adecuada y que el error se puede considerar constante.

En este caso, los factores con efecto significativo en el coeficiente de transferencia de masa son la concentración de DEA, MDEA y la interacción entre

los dos al contrario de lo que se obtuvo para la concentración de CO₂. Esto puede ser debido a que el efecto de la concentración de la MDEA tiene un valor muy cercano al error experimental. Como en los casos anteriores, se aprecia una curvatura significativa en la respuesta.

Para obtener el modelo de regresión se utilizó nuevamente la gráfica de Box-Cox determinándose que una transformación inverso de la raíz cuadrada era adecuada. El modelo de regresión obtenido es, en términos de los factores reales

$$\frac{1}{\sqrt{K_{G-CO_2}}} = 320.37033 + 10.90402 \times DEA + 25.65874 \times MDEA - 1.10516 \times DEA \times MDEA \quad (4.)$$

La tabla 13 muestra el resumen del análisis de varianza para el coeficiente convectivo de transferencia de masa para el H₂S.

Tabla de análisis de varianza [Suma parcial de cuadrados]						
Fuente	Suma de cuadrados	G de L	Cuadrado medio	Valor de F	Prob > F	
Bloque	1.549E-003	1	1.549E-003			
Modelo	0.072	3	0.024	103.05	< 0.0001	Significativo
A	0.025	1	0.025	107.67	< 0.0001	
B	4.890E-004	1	4.890E-004	2.11	0.1845	
AB	0.046	1	0.046	199.38	< 0.0001	
Curvatura	0.10	1	0.10	433.43	< 0.0001	Significativo
Residual	1.855E-003	8	2.318E-004			
Falta de ajuste	1.253E-003	4	3.132E-004	2.08	0.2475	No Significativo
Error Puro	6.018E-004	4	1.504E-004			
Cor Total	0.18	13				

Tabla 9 Análisis de Varianza para K_G de H₂S

Nuevamente, hay una probabilidad menor al 0.01 % de que las variaciones obtenidas en la K_G del sulfuro de hidrógeno sean debidas al error experimental y hay un 24.75 % de probabilidad de que la falta de ajuste del modelo se deba a la misma causa. Las gráficas de normalidad de residuales y de residuales contra predichos muestran una buena normalidad y un error constante.

Para la K_G del H₂S, los factores significativos son la concentración de DEA y la interacción entre la DEA y la MDEA. También, como en los casos anteriores se observa una curvatura significativa. Cabe mencionar que sólo hay un 18.45 % de posibilidades de que el efecto de la concentración de MDEA en la respuesta en cuestión sea debido al error experimental. Este valor, si bien es suficiente como para considerar el efecto como no significativo a un nivel de confianza del 95%, también es cierto que no es muy alto y pudiera ser consecuencia del error experimental, de errores en la estimación de los equilibrios, o bien, de ambas.

Usando nuevamente la gráfica de Box-Cox se obtiene que la transformación logarítmica es adecuada para los datos utilizados. El modelo de regresión obtenido es el siguiente.

$$\ln(K_{G-H_2S}) = -10.8569 - 0.10299 \times DEA - 0.88908 \times MDEA + 7.47788 \times 10^{-3} \times DEA \times MDEA \quad (5.)$$