



UNIVERSIDAD DE JAÉN

**FACULTAD DE CIENCIAS
EXPERIMENTALES
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
QUÍMICA, AMBIENTAL Y DE LOS
MATERIALES**

TESIS DOCTORAL

**ABSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO, A
ELEVADAS PRESIONES PARCIALES, POR
DISOLUCIONES ACUOSAS DE MEZCLAS
BINARIAS DE ALCANOLAMINAS**

**PRESENTADA POR:
ANA BELÉN LÓPEZ GARCÍA**

**DIRIGIDA POR:
DR. D. RAFAEL PACHECO REYES
DRA. DÑA. DOLORES LA RUBIA GARCÍA
DR. D. SEBASTIÁN SÁNCHEZ VILLASCLARAS**

JAÉN, 13 DE DICIEMBRE DE 2013

ISBN 978-84-8439-842-4



UNIVERSIDAD DE JAÉN

FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES

Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales

*Absorción de dióxido de carbono, a elevadas presiones parciales, por
disoluciones acuosas de mezclas binarias de alcanolaminas*

DIRECTORES DE LA MEMORIA

Fdo: Rafael Pacheco Reyes

Fdo: Mª Dolores La Rubia García

Fdo: Sebastián Sánchez Villasclaras

Jaén, 2013

Trabajo presentado por Ana Belén López García para optar al grado de Doctor

Jaén, octubre de 2013



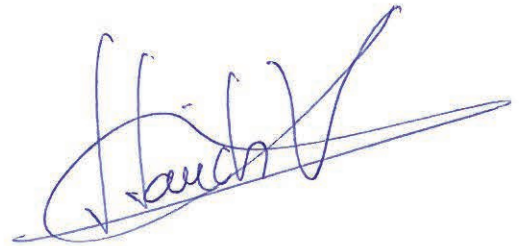
Fdo: Ana Belén López García

SEBASTIÁN SÁNCHEZ VILLASCLARAS, Catedrático de Universidad, en el área de Ingeniería Química y Director del Grupo de Investigación Bioprocesos (TEP-138) de la Universidad de Jaén,

INFORMA:

Que el trabajo de investigación "Absorción de dióxido de carbono, a elevadas presiones parciales, por disoluciones acuosas de mezclas binarias de alcanolaminas" ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales de la Universidad de Jaén, bajo la dirección de los Dres. D. Rafael Pacheco Reyes, Dña. María Dolores La Rubia García y D. Sebastián Sánchez Villasclaras, por Dña. Ana Belén López García para aspirar al grado de Doctora.

Jaén, octubre de 2013



Sebastián Sánchez Villasclaras

Me gustaría que estas líneas sirvieran para expresar mi más profundo y sincero agradecimiento

A los Dres. D. Rafael Pacheco Reyes, Dña. María Dolores La Rubia García y D. Sebastián Sánchez Villasclaras por su continua orientación, seguimiento y supervisión pero sobre todo, por la motivación y apoyo recibido durante estos años.

A los Dres. D. José Manuel Navaza, D. Diego Gómez Díaz, Dña. Alicia García Abuín y D. Antonio Rumbo por el interés, amabilidad y hospitalidad mostrados durante las estancias realizadas en el Departamento de Ingeniería Química de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universidad de Santiago de Compostela.

A los Dres. D. José Teixeira y D. André Mota, del Departamento de Ingeniería Biológica de la Universidade do Minho, por darme la oportunidad de trabajar con ellos durante mi estancia en dicha Universidad.

A la Consejería de Innovación Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía, por la concesión de la beca predoctoral para la Formación de Personal Docente e Investigador en Áreas de Conocimiento Deficitarias por Necesidades Institucionales, así como al Grupo de Investigación Bioprocesos (TEP-138), por la financiación de esta investigación.

Del mismo modo, a todas aquellas personas que creyeron en mí, a toda la gente que me apoyó, y muy especialmente a mis padres, hermana y esposo. Mil gracias por acompañarme en este proceso, por vuestra comprensión, paciencia y fortaleza que permitieron que pudiese, no sólo trabajar, sino también llegar a buen puerto.

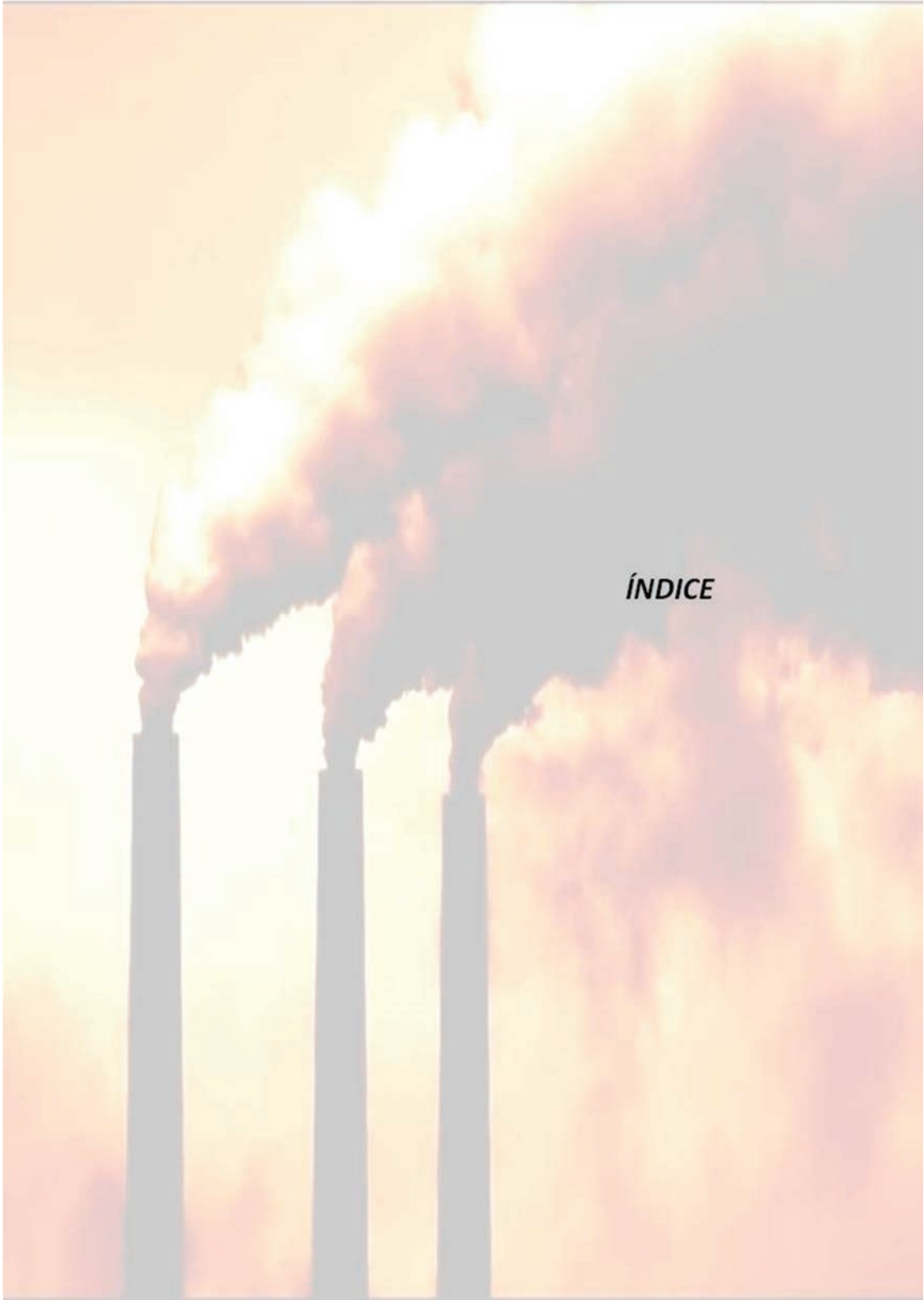
Finalmente, a mi hijo Pablo, porque a pesar de su corta edad, con su continua sonrisa me ha llenado de ánimo y fuerzas para afrontar la última etapa de este trabajo.

Ana Belén López García

A mis Padres y Hermana

A mi Esposo y a nuestro Hijo

*Por estar conmigo en aquellos momentos en que
la Investigación ocupaba mi tiempo y esfuerzo*



ÍNDICE

1. RESUMEN/SUMMARY	1/13
2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	23
2.1 DIÓXIDO DE CARBONO Y CAMBIO CLIMÁTICO.....	25
2.1.1 Fuentes de dióxido de carbono.....	27
2.2 ABSORCIÓN DE GASES.....	29
2.2.1 Absorción física.....	32
2.2.2 Absorción con reacción química.....	42
2.2.2.1 Régimen de reacción lenta.....	47
2.2.2.2 Régimen de reacción rápida.....	48
2.2.2.3 Régimen de reacción instantánea.....	52
2.2.3 Absorción simultánea de gases.....	53
2.2.4 Absorción de gases no isoterma.....	55
2.2.5 Desabsorción de gases.....	57
2.2.5.1 Desabsorción física.....	58
2.2.5.2 Desabsorción precedida de una reacción química.....	60
2.3 ABSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO.....	65
2.3.1 En disoluciones de hidróxidos.....	66
2.3.2 En disoluciones de carbonatos.....	67
2.3.3 En disoluciones de alcanolaminas.....	69
2.3.3.1 Alcanolaminas primarias.....	72
2.3.3.2 Alcanolaminas secundarias.....	80
2.3.3.3 Alcanolaminas terciarias.....	88
2.4 ABSORCIÓN DE CO ₂ EN MEZCLAS DE ALCANOLAMINAS.....	97
2.4.1 En mezclas de alcanolaminas primarias y terciarias.....	101
2.4.2 En mezclas de alcanolaminas primarias y estéricamente impedidas.....	105
2.4.3 En mezclas de alcanolaminas secundarias y terciarias.....	108
2.4.4 En mezclas de alcanolaminas secundarias y estéricamente impedidas.....	109
2.4.5 En mezclas de alcanolaminas terciarias y estéricamente impedidas.....	111
2.5 EQUIPOS DE CONTACTO GAS-LÍQUIDO.....	113
2.5.1 Reactores de tanque agitado.....	114
2.5.2 Columnas de relleno.....	114
2.5.3 Columnas de platos.....	115

Índice

2.5.4 Columnas de burbujeo.....	116
2.5.5 Otros contactores.....	118
3. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	119
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	123
4.1 REACTIVOS QUÍMICOS.....	125
4.1.1 Alcanolaminas.....	125
4.1.2 Otros productos.....	125
4.2 INSTALACIONES EXPERIMENTALES.....	127
4.2.1 Instalación con reactor tipo tanque agitado.....	127
4.2.1.1 Reactor tipo tanque agitado.....	127
4.2.1.2 Equipo de agitación.....	128
4.2.1.3 Circuito de termostatación.....	128
4.2.1.4 Suministro de dióxido de carbono.....	128
4.2.1.5 Medidor de burbuja.....	129
4.2.1.6 Registrador de datos.....	129
4.2.2 Instalación con columna de burbujeo.....	129
4.2.2.1 Columna de burbujeo.....	130
4.2.2.2 Suministro de dióxido de carbono.....	130
4.2.2.3 Otros equipos.....	130
4.3 PROCEDIMIENTO DE TRABAJO.....	131
4.3.1 Absorción con reacción química en disoluciones de mezclas de alcanolaminas.....	131
4.3.1.1 Preparación de las disoluciones.....	131
4.3.1.2 Desarrollo de los experimentos de absorción.....	131
4.3.2 Método de análisis.....	133
4.3.2.1 Composición de la fase gaseosa.....	133
4.3.2.2 Valoración de las disoluciones de alcanolaminas.....	134
4.3.2.3 Determinación de la concentración inicial de alcanolamina mediante la valoración del dióxido de carbono absorbido.....	134
4.3.3 Determinaciones en columna de burbujeo.....	135
4.3.3.1 Determinación del diámetro de las burbujas.....	135
4.3.3.2 Determinación del tamaño de burbujas y de la retención de gas.....	136

4.3.3.3 Determinación de áreas interfaciales y de los coeficientes de transferencia de materia.....	137
4.3.3.4 Identificación de especies de reacción.....	138
4.4 PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.....	141
4.4.1 Densidad.....	141
4.4.2 Índice de refracción.....	151
4.4.3 Solubilidad del CO ₂ en la disolución de alcanolamina.....	160
4.5 PROPIEDADES DE TRANSPORTE.....	163
4.5.1 Viscosidad de la fase líquida.....	163
4.5.2 Coeficiente de difusión.....	173
4.5.2.1 Coeficiente de difusión del dióxido de carbono en la fase líquida....	173
4.5.2.2 Coeficiente de difusión de la alcanolamina en la fase líquida.....	174
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	175
5.1 ABSORCIÓN DE CO ₂ EN UN REACTOR TIPO TANQUE AGITADO.....	177
5.1.1 Absorción de CO ₂ en disoluciones acuosas de MIPA/TEA.....	178
5.1.1.1 Influencia de la concentración.....	178
5.1.1.2 Influencia de la temperatura.....	180
5.1.2 Absorción de CO ₂ en disoluciones acuosas de DIPA/TEA.....	210
5.1.2.1 Influencia de la concentración.....	210
5.1.2.2 Influencia de la temperatura.....	211
5.2 ABSORCIÓN DE CO ₂ EN UNA COLUMNA DE BURBUJEO.....	235
5.2.1 Absorción de CO ₂ por disoluciones acuosas de MIPA/TEA.....	235
5.2.1.1 Determinación del tamaño de burbujas y de la retención de gas.....	235
5.2.1.2 Determinación del dióxido de carbono absorbido.....	242
5.2.1.2.1 Influencia de la concentración.....	242
5.2.1.2.2 Influencia del caudal de gas.....	248
5.2.1.3 Determinación del pH.....	254
5.2.1.4 Identificación de especies de reacción.....	259
5.2.2 Absorción de CO ₂ por disoluciones acuosas de DIPA/TEA.....	264
5.2.2.1 Determinación del tamaño de burbujas y de la retención de gas.....	264
5.2.2.2 Determinación del dióxido de carbono absorbido.....	268
5.2.2.2.1 Influencia de la concentración.....	268

5.2.2.2	Influencia del caudal de gas.....	272
5.2.2.3	Determinación del pH.....	276
5.2.2.4	Identificación de especies de reacción.....	279
6.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	283
6.1	ABSORCIÓN DE CO ₂ POR ALCANOLAMINAS EN UN REACTOR TIPO TANQUE AGITADO.....	285
6.1.1	Absorción de CO ₂ por disoluciones acuosas de MIPA.....	285
6.1.1.1	Régimen de reacción.....	287
6.1.1.2	Influencia de la concentración de MIPA.....	291
6.1.1.3	Elevación de la temperatura.....	292
6.1.2	Absorción de CO ₂ por disoluciones acuosas de DIPA.....	302
6.1.2.1	Régimen de reacción.....	302
6.1.2.2	Control de temperatura y parámetros cinéticos.....	304
6.1.2.3	Factores de aceleración y módulo de Hatta.....	308
6.1.3	Absorción de CO ₂ por disoluciones acuosas de TEA.....	310
6.1.3.1	Régimen de reacción.....	311
6.1.3.2	Control de temperatura y parámetros cinéticos.....	315
6.1.3.3	Factores de aceleración y módulo de Hatta.....	317
6.1.4	Absorción de CO ₂ por disoluciones acuosas de mezclas de MIPA/TEA.....	319
6.1.4.1	Absorción de CO ₂ por disoluciones de MIPA/TEA (75/25).....	319
6.1.4.1.1	Régimen de reacción.....	320
6.1.4.1.2	Control de temperatura y parámetros cinéticos.....	322
6.1.4.1.3	Factores de aceleración y módulo de Hatta.....	324
6.1.4.2	Absorción de CO ₂ por disoluciones de MIPA/TEA (50/50).....	326
6.1.4.2.1	Régimen de reacción.....	327
6.1.4.2.2	Control de temperatura y parámetros cinéticos.....	329
6.1.4.2.3	Factores de aceleración y módulo de Hatta.....	331
6.1.4.3	Absorción de CO ₂ por disoluciones de MIPA/TEA (25/75).....	334
6.1.4.3.1	Régimen de reacción.....	334
6.1.4.3.2	Control de temperatura y parámetros cinéticos.....	336
6.1.4.3.3	Factores de aceleración y módulo de Hatta.....	338
6.1.5	Absorción de CO ₂ por disoluciones acuosas de mezclas de DIPA/TEA.....	341
6.1.5.1	Absorción de CO ₂ por disoluciones de DIPA/TEA (75/25).....	341
6.1.5.1.1	Régimen de reacción.....	342
6.1.5.1.2	Control de temperatura y parámetros cinéticos.....	343
6.1.5.1.3	Factores de aceleración y módulo de Hatta.....	346

6.1.5.2 Absorción de CO ₂ por disoluciones de DIPA/TEA (50/50).....	349
6.1.5.2.1 Régimen de reacción.....	350
6.1.5.2.2 Control de temperatura y parámetros cinéticos.....	353
6.1.5.2.3 Factores de aceleración y módulo de Hatta.....	355
6.1.5.3 Absorción de CO ₂ por disoluciones de DIPA/TEA (25/75).....	358
6.1.5.3.1 Régimen de reacción.....	358
6.1.5.3.2 Control de temperatura y parámetros cinéticos.....	360
6.1.5.3.3 Factores de aceleración y módulo de Hatta.....	362
6.2 ABSORCIÓN DE CO₂ POR ALCANOLAMNINAS EN UNA COLUMNA DE BURBUJEO.....	365
6.2.1 Absorción de CO ₂ en disoluciones acuosas de MIPA.....	366
6.2.1.1 Determinación del tamaño de burbujas y de la retención de gas.....	366
6.2.1.2 Determinación del área interfacial gas-líquido e influencia de las distintas variables.....	369
6.2.1.3 Transferencia de materia gas-líquido.....	372
6.2.2 Absorción de CO ₂ en disoluciones acuosas de DIPA.....	381
6.2.2.1 Determinación del tamaño de burbujas y de la retención de gas.....	381
6.2.2.2 Determinación del área interfacial gas-líquido e influencia de las distintas variables.....	383
6.2.2.3 Transferencia de materia gas-líquido.....	387
6.2.3 Absorción de CO ₂ en disoluciones acuosas de TEA.....	395
6.2.3.1 Determinación del tamaño de burbujas y de la retención de gas.....	396
6.2.3.2 Determinación del área interfacial gas-líquido e influencia de las distintas variables.....	399
6.2.3.3 Transferencia de materia gas-líquido.....	401
6.2.4 Absorción de CO ₂ por disoluciones acuosas de mezclas de MIPA/TEA.....	409
6.2.4.1 Absorción de CO ₂ por disoluciones de MIPA/TEA (75/25).....	410
6.2.4.1.1 Determinación del tamaño de burbujas y de la retención de gas.....	410
6.2.4.1.2 Determinación del área interfacial gas-líquido e influencia de las distintas variables.....	411
6.2.4.1.3 Transferencia de materia gas-líquido.....	412
6.2.4.2 Absorción de CO ₂ por disoluciones de MIPA/TEA (50/50).....	415
6.2.4.2.1 Determinación del tamaño de burbujas y de la retención de gas.....	415
6.2.4.2.2 Determinación del área interfacial gas-líquido e influencia de las distintas variables.....	416
6.2.4.2.3 Transferencia de materia gas-líquido.....	417

Índice

6.2.4.3 Absorción de CO ₂ por disoluciones de MIPA/TEA (25/75).....	421
6.2.4.3.1 Determinación del tamaño de burbujas y de la retención de gas.....	421
6.2.4.3.2 Determinación del área interfacial gas-líquido e influencia de las distintas variables.....	422
6.2.4.3.3 Transferencia de materia gas-líquido.....	424
6.2.5 Absorción de CO ₂ por disoluciones acuosas de mezclas de DIPA/TEA.....	427
6.2.5.1 Absorción de CO ₂ por disoluciones de DIPA/TEA (75/25).....	428
6.2.5.1.1 Determinación del tamaño de burbujas y de la retención de gas.....	428
6.2.5.1.2 Determinación del área interfacial gas-líquido e influencia de las distintas variables.....	429
6.2.5.1.3 Transferencia de materia gas-líquido.....	431
6.2.5.2 Absorción de CO ₂ por disoluciones de DIPA/TEA (50/50).....	434
6.2.5.2.1 Determinación del tamaño de burbujas y de la retención de gas.....	434
6.2.5.2.2 Determinación del área interfacial gas-líquido e influencia de las distintas variables.....	435
6.2.5.2.3 Transferencia de materia gas-líquido.....	436
6.2.5.3 Absorción de CO ₂ por disoluciones de DIPA/TEA (25/75).....	440
6.2.5.3.1 Determinación del tamaño de burbujas y de la retención de gas.....	440
6.2.5.3.2 Determinación del área interfacial gas-líquido e influencia de las distintas variables.....	441
6.2.5.3.3 Transferencia de materia gas-líquido.....	443
7. CONCLUSIONES/CONCLUSIONS.....	447/457
8. NOMENCLATURA.....	463
9. BIBLIOGRAFÍA.....	473



1. RESUMEN/SUMMARY

El trabajo que se describe en esta Memoria, da cuenta de las tareas llevadas a cabo y de los resultados obtenidos, durante el periodo de investigación que ha constituido la realización de la Tesis Doctoral titulada: “*Absorción de dióxido de carbono, a elevadas presiones parciales, por disoluciones acuosas de mezclas binarias de alcanolaminas*”, desarrollada en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales de la Universidad de Jaén, cuya temática forma parte de la línea de investigación básica que sobre “*Transferencia de Materia en Procesos de Absorción de Gases*”, desarrolla el grupo “Bioprocesos (TEP-138, Junta de Andalucía),” y en transcurso de una estancia en el Departamento de Ingeniería Química de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería, de la Universidad de Santiago de Compostela.

La separación de gases ácidos (CO_2 , H_2S ,...) de las corrientes gaseosas que los contienen, mediante una operación de transferencia de materia, como es la absorción, son procesos muy empleados en la industria química, que se vienen realizando desde hace más de 75 años, y utilizan, como agente absorbente, disoluciones acuosas u orgánicas de alcanolaminas, siendo frecuentemente empleada dicha separación en la producción de gas natural, purificación de hidrógeno, tratamiento de gas de la refinería, producción de gas de síntesis... Pero, junto a la necesidad de eliminar CO_2 de las corrientes gaseosas en ciertos procesos industriales, se hace inexcusable la captación de dióxido de carbono procedente de la combustión de combustibles fósiles, para evitar el aumento de gases de efecto invernadero atmosférico y dar cumplimiento a los acuerdos y recomendaciones, que en materia de preservación del medio ambiente para nuestra generación y las venideras, han venido sucediéndose a lo largo de los últimos años. Por otra parte, existen datos (Li *et al.*, 2007) indicando que la demanda de energía se prevé que crezca en un 60% para el año 2030 y que las emisiones de CO_2 lo hagan en un 63%, lo que supondrá un 90% más del nivel de 1990. Ante este panorama, hay que seguir tomando conciencia del problema, los gobiernos deben hacer cumplir las tasas de emisión establecidas, y las industrias y los investigadores, debemos seguir poniendo el mayor empeño en evitar, cuando sea posible, la producción de dióxido de carbono y retener el contenido en los efluentes gaseosos, y para ello, por sus características absorbentes, el uso de las alcanolaminas puede ser de gran trascendencia.

Entre las alcanolaminas más utilizadas, se encuentran monoetanolamina, isopropanolamina, dietanolamina, diisopropanolamina, trietanolamina y N-metildietanolamina. También se han realizado ensayos con alcanolaminas estéricamente impedidas como la primaria 2-amino-2-metil-1-propanol; o las secundarias 2-isopropiletanolamina, que presentan buena capacidad de absorción para el CO_2 , alta velocidad de reacción y baja corrosión incluso a concentraciones elevadas, a la vez que una menor energía de regeneración que las alcanolaminas convencionales (Sartori *et al.*, 1983; Sartori *et al.*, 1987). Igualmente, en un intento de encontrar mejores ventajas, distintos grupos de investigación vienen ensayando con mezclas de alcanolaminas (Rinker *et al.*, 2000; Horng *et al.*, 2002; Liao *et al.*, 2002; Mandal *et al.*, 2004; Alí *et al.*, 2005).

Resumen

Existe bastante información bibliográfica relativa a la cinética de absorción en condiciones isotermas del CO₂ a bajas presiones parciales, en alcanolaminas clásicas (MEA, DEA o TEA), pero existen menores referencias cuando se considera el proceso a altas presiones parciales de dióxido de carbono. En cualquier caso, las reacciones entre el CO₂, y las distintas alcanolaminas es compleja y no del todo conocida (Astarita *et al.*, 1983; Rinker *et al.*, 1996), pues son sistemas muy complejos que involucran en ocasiones hasta treinta reacciones distintas (Shen *et al.*, 2000). Por ello, se necesita conocer con exactitud el comportamiento cinético de cada alcanolamina, que será distinta tanto por su estructura como por el disolvente orgánico o acuoso empleado en el proceso, pues de la velocidad con que tenga lugar este, dependerá el diseño del equipo industrial para realizar la absorción.

Además, tanto en la absorción física de un gas muy soluble como en la absorción con reacción química puede aumentar la temperatura de la fase líquida, principalmente cerca de la interfase de separación gas-líquido debido a los calores de disolución y reacción (Danckwerts, 1953; Mann y Moyes, 1977; Al-Ubaidi y Selim, 1992). En algunos sistemas, los aumentos de temperatura son muy despreciables, pero en otros, la elevación de temperatura es importante y tiene influencia en el proceso (Camacho *et al.*, 2005a), detectándose de forma indirecta, aumentos en la temperatura de la interfase de hasta 53°C en reacciones de cloración y de 58°C en reacciones de sulfonación (Mann y Clegg, 1975), o bien de forma directa mediante una técnica de infrarrojo, aumentos de temperatura de 20°C en la interfase de separación (Ponter *et al.*, 1974). Dependiendo del tipo de contactor utilizado existen diferencias en los incrementos de temperatura observados. Para una columna de paredes mojadas los incrementos son menores que para un reactor de área interfacial plana, debido a una mejor disipación del calor en la columna, por ello, en sistemas de absorción con reacción química es necesario conocer estos efectos térmicos, para realizar un diseño adecuado del reactor que se va a utilizar.

En el caso de los efectos térmicos producidos en la absorción con reacción química de CO₂ en disoluciones acuosas de alcanolaminas, se debe tener en cuenta la presión parcial del gas. En este sentido, todos los grupos de investigación que han trabajado a presiones parciales bajas, parecen coincidir en considerar despreciables los efectos térmicos. Sin embargo, cuando la absorción de CO₂ se realiza a presiones parciales elevadas, pueden producirse elevaciones de temperatura al no poder evacuarse con suficiente rapidez el calor que se genera, hecho que ya ponía de manifiesto Clarke (1964), cuando utilizando CO₂, a presiones cercanas a la atmosférica, en disoluciones acuosas de monoetanolamina, resaltaba la influencia del calor de reacción en las velocidades de absorción, influencia despreciable cuando la presión parcial del CO₂ en sus experimentos es del orden de 80 mm Hg. Del mismo modo, dichos efectos térmicos han sido detectados por este grupo de investigación, en la absorción de dióxido de carbono puro por disoluciones acuosas de 1-amino-2-propanol (Camacho *et al.*, 1997), monoetanolamina (Camacho *et al.*, 2000a), 3-amino-1-propanol (Camacho *et al.*, 2000b), 2-amino-2-metil-2-propanol (Camacho *et al.*, 2005a) y 2-metil-amino-etanol (Pacheco *et al.*, 2012).

La importancia de los estudios hidrodinámicos en los procesos de absorción gas-líquido, tanto en presencia como en ausencia de reacción química, ha aumentado en los últimos años, sobre todo en lo relacionado con el estudio del área interfacial generada entre ambas fases en los diferentes reactores gas-líquido (columnas de burbujeo, columnas de relleno, reactores con agitación gas-líquido o air-lift). Este hecho, es debido a la mejora que se produce en el proceso de absorción, si se aumenta el área interfacial gas-líquido, y de este modo, es posible aumentar la velocidad de transferencia de materia sin que implique cambios en el diseño del reactor.

No existen muchos trabajos, en los que se analice el proceso de absorción de dióxido de carbono mediante alcanolaminas en columnas de burbujeo, en los que se evalúe la influencia del área interfacial en el proceso. En trabajos previos realizados por este grupo de investigación, se estudiaron las alcanolaminas terciarias MDEA y TEA en las citadas columnas, en los que se consideró la influencia de la concentración de amina y el caudal de gas en el valor del área (Navaza *et al.*, 2009; La Rubia *et al.*, 2010). Sin embargo, otros autores (Maceiras *et al.*, 2010) han estudiado de forma más completa este proceso considerando además, la influencia del tiempo en el valor del área interfacial en los procesos de absorción de dióxido de carbono utilizando MEA, DEA y MDEA.

En la investigación realizada, cabría diferenciar dos partes, la primera, para la que se ha empleado un contactor tipo tanque agitado, tendría como objetivo principal el conocimiento de la capacidad de absorción del dióxido de carbono puro por las disoluciones acuosas de mezclas de alcanolaminas, y de estas individualmente. Además, evaluar la temperatura existente en la interfase gas-líquido y en base a ello, conocer si se opera bajo condiciones isotérmicas o no; establecer el régimen de reacción del CO₂ en cada mezcla binaria, y en los casos en que el proceso transcurre en régimen de reacción rápida, determinar el valor de las constantes cinéticas y proponer expresiones que relacionen dichas constantes con la temperatura y analizar, para cada caso, las relaciones existentes entre los factores de aceleración y el módulo de Hatta. La segunda parte, para la que se ha utilizado una columna de burbujeo, ha tenido entre sus objetivos, el conocer los diámetros de las burbujas y la retención de CO₂ en las mezclas de alcanolaminas, y determinar el coeficiente de transferencia de materia correspondiente a la fase líquida a partir de los datos de la velocidad de absorción de dióxido de carbono.

Para todos los experimentos, se ha utilizado dióxido de carbono puro y como absorbentes se han empleado disoluciones acuosas de mezclas binarias de alcanolaminas, como han sido la primaria (monoisopropanolamina, MIPA) o la secundaria (diisopropanolamina, DIPA) con la terciaria (trietanolamina, TEA). Así, se han preparado disoluciones acuosas en el rango de concentraciones de 5-20% total, en peso, variando las proporciones de las mezclas de los sistemas MIPA/TEA y DIPA/TEA según: 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 y 0/100, empleando como disolvente agua ultrapura. En los experimentos en columna de burbujeo, las mezclas se han estudiado al 10%.

Resumen

Para los sistemas MIPA/TEA y DIP/TEA ensayados y para las relaciones establecidas, se han determinado experimentalmente, en el rango de temperaturas indicado, propiedades físicas como la densidad, y de transporte como la viscosidad, lo que ha permitido establecer relaciones para calcular dichas propiedades en función de la concentración y la temperatura, para las mezclas y sus relaciones entre ellas. A la vez que, mediante correlaciones bibliográficas, calcular los coeficientes de difusión del dióxido de carbono en la fase líquida (D_A) y de las disoluciones de las mezclas de alcanolaminas en la fase líquida (D_B).

De igual modo, se ha evaluado puntualmente la variación del pH a lo largo de la absorción y se ha controlado la temperatura mediante medidas realizadas en el seno de las disoluciones, observándose, en algún caso, ciertos incrementos de temperatura en la fase líquida respecto a la de operación, si bien en los casos considerados que ocurren en régimen isoterma, las variaciones son despreciables.

El reactor tipo tanque agitado utilizado, operaba de forma discontinua respecto a las fases gaseosa y líquida, presentando un área interfacial plana y conocida, y operado con volúmenes de disolución de 100 mL, a la velocidad de agitación de 80 rpm, presión total la atmosférica y temperaturas de operación en un intervalo comprendido entre 288 y 313 K, analizándose la influencia que sobre la absorción ejercen, tanto la concentración inicial de las mezclas de alcanolaminas y sus proporciones, como la temperatura.

En el reactor tipo tanque agitado, se ha mantenido constante la presión total dentro de los límites impuestos por las condiciones atmosféricas, determinando el volumen de dióxido de carbono absorbido a lo largo del tiempo, de forma directa, mediante el uso de un contador de película jabonosa, lo que ha permitido conocer el caudal volumétrico y a partir de ello, la densidad de flujo por transporte total (N_A).

A partir de los resultados experimentales obtenidos, en la absorción de dióxido de carbono a altas presiones parciales, en disoluciones acuosas de mezclas de MIPA y TEA, en el rango de concentración total 5-20% en peso, para la relación MIPA/TEA (100/0) y en el intervalo de temperaturas 288-313 K, se ha comprobado que el proceso transcurre bajo condiciones no isotermas en un régimen de reacción instantáneo con elevación de la temperatura interfacial, en los intervalos de concentración ensayados, lo que resulta coincidente con lo establecido, en trabajos previos, por este grupo de investigación (Camacho *et al.*, 1997). A través de la teoría de la película y por medio de un modelo simplificado, en el que se supone que la disolución y difusión del dióxido de carbono tienen lugar a la temperatura de la interfase, se ha propuesto una expresión que permite evaluar la temperatura interfacial y a su vez, interpretar los resultados experimentales obtenidos.

De igual modo, de los resultados de los experimentos de absorción de CO_2 a altas presiones parciales, en disoluciones acuosas de mezclas de MIPA y TEA, realizados en el rango de temperaturas de 288 a 313 K y en el intervalo de concentración total del 5 al 20% en peso, para

las relaciones de MIPA/TEA (75/25) (50/50) y (25/75), se puede concluir que dichos procesos transcurren en condiciones isotérmicas, siguiendo un régimen de reacción moderadamente rápida, bajo una cinética de primer orden respecto a la alcanolamina total. Calculándose los valores de las constantes cinéticas para las distintas relaciones de MIPA/TEA, a cada temperatura.

A partir de las constantes cinéticas determinadas para el sistema MIPA/TEA, se han propuesto las siguientes expresiones válidas en el rango de temperaturas ensayadas y se han determinado las correspondientes energías de activación.

75/25	$\ln k_{1,1} = 28,70 - \frac{7886,5}{T}$	$(Ea)_{ap} = 65,6 \text{ kJ/mol}$
50/50	$\ln k_{1,1} = 25,87 - \frac{7067,3}{T}$	$(Ea)_{ap} = 58,8 \text{ kJ/mol}$
25/75	$\ln k_{1,1} = 28,54 - \frac{7897,1}{T}$	$(Ea)_{ap} = 65,7 \text{ kJ/mol}$

En cuanto a la absorción, bajo las mismas condiciones de temperatura y concentración, para el sistema monoisopropanolamina-trietanolamina, en su relación MIPA/TEA de 0/100. Hay que indicar que el proceso tiene lugar isotérmicamente, en un régimen de reacción moderadamente rápida, con un órdenes de reacción uno, tanto para trietanolamina como para el dióxido de carbono, determinándose los valores de las constantes cinéticas en el intervalo 288-313 K, y relacionándolas con las temperaturas según una ecuación tipo Arrhenius como la que se propone:

$$\ln k_2 = 20,83 - \frac{5623,4}{T}$$

Pudiendo deducirse un valor para la energía de activación aparente $(Ea)_{ap}$ de 46,8 kJ/mol.

Cabe señalar, que lo concluido para esta relación MIPA/TEA (0/100) ensayada, confirma lo indicado en anteriores investigaciones sobre disoluciones acuosas de TEA, realizadas por este grupo investigador (La Rubia *et al.*, 2012).

En lo que respecta a la absorción de dióxido de carbono a altas presiones parciales, en disoluciones acuosas de mezclas de diisopropanolamina y trietanolamina, en el rango de concentración total 5-20% en peso y temperaturas de 288 a 313 K, cabe señalar, que en lo que a la relación DIPA/TEA (100/0) se refiere, la absorción transcurre bajo condiciones isotérmicas en un régimen de reacción moderadamente rápida siguiendo una cinética de segundo orden respecto a la alcanolamina y de primer orden respecto al CO₂, hecho que confirma lo indicado con anterioridad por este grupo de investigación (Camacho *et al.*, 2005b). A partir de las

Resumen

constantes cinéticas obtenidas a cada temperatura, se ha realizado su correlación en la forma de una expresión tipo Arrhenius según:

$$\ln k_{1,2} = 33,64 - \frac{9661,3}{T}$$

Deduciéndose una energía de activación aparente $(Ea)_{ap}$ de 80,3 kJ/mol

En cuanto a los resultados obtenidos para la absorción de CO_2 a altas presiones parciales, en disoluciones acuosas de mezclas de DIPA y TEA, realizados en el rango de temperaturas y concentraciones totales ya citadas, y en lo que concierne a las relaciones de DIPA/TEA (75/25); (50/50); (25/75), se ha deducido, que en ningún caso se producen elevaciones de temperatura respecto a las de operación, por lo que transcurren de forma isotérmica. Del análisis de los resultados de absorción, se ha concluido que se sigue un régimen de reacción moderadamente rápida, con órdenes de reacción uno para la alcanolamina total y para el dióxido de carbono.

Los valores de las constantes cinéticas determinadas para las distintas relaciones de DIPA/TEA, a cada temperatura, han permitido su correlación a ecuaciones tipo Arrhenius como las que indican:

$$75/25 \quad \ln k_{1,2} = 18,41 - \frac{5016,3}{T} \quad (Ea)_{ap} = 41,7 \text{ kJ/mol}$$

$$50/50 \quad \ln k_{1,1} = 23,32 - \frac{6421,8}{T} \quad (Ea)_{ap} = 53,4 \text{ kJ/mol}$$

$$25/75 \quad \ln k_{1,1} = 21,30 - \frac{6017,9}{T} \quad (Ea)_{ap} = 50,0 \text{ kJ/mol}$$

Por último y en lo referente al sistema DIPA/TEA en su relación 0/100, cabe remitirse a lo indicado con anterioridad cuando se analizó el sistema MIPA/TEA a la misma relación de alcanolamina.

Para finalizar el análisis de los resultados obtenidos en la absorción en el reactor tipo tanque agitado, es de indicar, que en todos los casos, se han realizado cálculos para la determinación del módulo de Hatta (Ha), el factor de aceleración (E) y de aceleración instantáneo (Ei), estableciéndose las relaciones entre ellos concordantes con los regímenes de reacción propuestos, si bien en algunos casos se evidencian situaciones de transición.

Como se ha indicado anteriormente, en la segunda parte de la investigación, se ha estudiado la absorción de dióxido de carbono mediante las mezclas de disoluciones de alcanolaminas citadas, utilizando como contactor una columna de burbujeo de base cuadrada de 4 cm de

lado, 65 cm de altura y un volumen de 0,9 L, dotada en la parte inferior de un difusor de cinco orificios para la entrada de gas. Se ha operado en discontinuo respecto a la fase líquida y en continuo respecto a la fase gaseosa.

Uno de los objetivos de este estudio ha sido, evaluar la influencia de las diferentes variables de operación sobre parámetros hidrodinámicos, tales como la distribución del tamaño de burbujas de gas a lo largo del tiempo, la retención de CO₂ y la evolución del área interfacial gas-líquido.

Por otra parte, mediante los experimentos de absorción se ha podido determinar el dióxido de carbono absorbido y calcular el coeficiente de transferencia de materia en las diferentes condiciones de operación. Del mismo modo, se han analizado la influencia de la concentración inicial de las mezclas de alcanolaminas, el caudal de gas suministrado y el tiempo de operación en dicho proceso.

Además, con el fin de conocer con mayor profundidad el mecanismo de la reacción y obtener la estequiometría de reacción, se ha realizado un estudio de especiación, utilizando la técnica ¹³C RMN, que ha permitido el seguimiento de las especies presentes en la fase líquida, a lo largo de los distintos experimentos, para todas las concentraciones de amina y caudales estudiados.

Para cada disolución se ha estudiado el proceso de absorción a tres caudales distintos: 18 L/h, 30 L/h y 40 L/h, siendo la temperatura en todos los casos de 298 K.

Durante el desarrollo de cada uno de los experimentos de absorción, se ha registrado el dióxido de carbono absorbido, por diferencia de los caudales de entrada y salida a la columna a distintos intervalos de tiempo. Además, con el objetivo de evaluar el área interfacial y debido a la imposibilidad de utilizar métodos químicos en el cálculo, tales como el método de Danckwerts o el método del sulfito (Maalej *et al.*, 2003; Sobieszuk *et al.*, 2011), se ha empleado un método fotográfico, para lo cual, se han realizado grabaciones de las distintas partes de la columna con una cámara de video de alta resolución y posteriormente las imágenes se han tratado con el fin de evaluar la distribución del tamaño de burbujas en la fase líquida. Mediante este procedimiento, se ha podido determinar el diámetro medio de Sauter (d_{32}), de las burbujas, que junto con el volumen de gas retenido (\mathcal{E}_G), permite calcular el área interfacial específica para las distintas condiciones de operación. Además, durante la absorción, también se han registrado, a distintos intervalos de tiempo, las variaciones de pH de la fase líquida.

La distribución del tamaño de burbujas correspondientes al proceso de absorción de dióxido de carbono empleando disoluciones acuosas de MIPA, DIPA y TEA, muestra que existe una disminución acentuada en el tamaño de aquellas al inicio del proceso, debido a la alta velocidad de absorción, y a medida que la cantidad de amina disponible para reaccionar disminuye, también lo hace la reacción y por tanto, el tamaño de las burbujas aumenta. En el caso de las mezclas MIPA/TEA y DIPA/TEA, se aprecia un comportamiento distinto, pues a medida que avanza el experimento, el tamaño de las burbujas aumenta pero no de una forma

Resumen

importante, pudiéndose considerar, que el tamaño no se modifica a lo largo de los experimentos. En este sentido, posiblemente la presencia de TEA que disminuye la velocidad de la reacción y además, la mayor viscosidad de las mezclas esté afectando negativamente al tamaño de las burbujas (Henni *et al.*, 2003; Gómez-Díaz *et al.*, 2009; Rayer *et al.*, 2010).

Por otra parte, el volumen de gas retenido en la fase líquida aumenta a lo largo del tiempo hasta alcanzar un valor aproximadamente constante. El efecto de estos dos parámetros en el área interfacial es opuesto, y en el caso de todas las disoluciones estudiadas, se ha evaluado el parámetro que ejerce mayor influencia.

El análisis de la influencia de la concentración, indica un aumento del área interfacial cuando la concentración aumenta. Este comportamiento se debe a la influencia de la tensión superficial y de la viscosidad, así como al carácter ambifílico de estas sustancias (Mouza *et al.*, 2005; Clarke *et al.*, 2008). Una influencia similar se aprecia con el caudal, principalmente debido al efecto del volumen de gas retenido (García-Abuín *et al.*, 2010).

Considerando la composición de las mezclas MIPA/TEA, se aprecia que la que presenta mayor cantidad de MIPA la reacción es más rápida y por tanto, se produce una absorción más intensa. En este caso, debido a que se consume mayor cantidad de dióxido de carbono, el volumen de gas retenido es menor y las burbujas casi desaparecen dando lugar a unos valores de área interfacial menores. A medida que aumenta la cantidad de TEA, la absorción es más lenta, y esto produce que la retención de gas sea mayor y por lo tanto el área interfacial también lo es (Mouza *et al.*, 2005; Clarke *et al.*, 2008).

Sin embargo en las mezclas DIPA/TEA, a medida que aumenta la cantidad de TEA se produce una disminución de los valores del área interfacial. Al igual que ocurre en las mezclas MIPA/TEA, la presencia de TEA hace que la reacción sea más lenta. Sin embargo, en este caso, parece ser que es la viscosidad de la mezcla la que da lugar a burbujas más grandes, lo que hace que el área interfacial disminuya (Gómez-Díaz *et al.*, 2012).

Los estudios de especiación utilizando la técnica ^{13}C RMN en los experimentos de absorción de dióxido de carbono mediante disoluciones acuosas de MIPA y DIPA a distintas concentraciones y caudales, muestran que la absorción se produce mediante la formación de carbamato. Este mecanismo implica una estequiometría 2:1 para los dos sistemas. En el caso de las TEA se observa que la única vía por la que se produce la absorción de dióxido de carbono en disoluciones acuosas de TEA es la formación de bicarbonato y amina protonada. Este mecanismo implica una estequiometría 1:1 entre el dióxido de carbono y TEA. Por su parte, para las mezclas MIPA/TEA, se observa que se produce la formación tanto de carbamato como de bicarbonato. Sin embargo, en las mezclas DIPA/TEA en las condiciones de operación estudiadas, sólo se detecta la presencia de bicarbonato.

El régimen de reacción que presentan las disoluciones de las alcanolaminas ensayadas, permite utilizar las ecuaciones propuestas por Danckwerts y Sharma (1966), para ajustar los datos experimentales de la medida del gas absorbido por unidad de tiempo y volumen, realizados en la columna de burbujeo, junto con los valores del área interfacial específica para obtener los valores de los coeficientes de transferencia de materia referidos a la fase líquida.

En este sentido y en cuanto a la influencia de la concentración en los valores del coeficiente de transferencia de materia, se ha detectado que a medida que la concentración de amina aumenta en la fase líquida, se produce una disminución del coeficiente. Este comportamiento ha sido observado tanto en MIPA, DIPA y TEA y puede ser debido a la influencia simultánea de la reacción química y la viscosidad (Navaza *et al.*, 2009).

Por otra parte, en relación a la influencia del caudal de dióxido de carbono sobre dicho coeficiente, no se observa una influencia clara de esta variable de operación sobre el mismo. Finalmente, en cuanto a la influencia de la composición de las mezclas, en el caso de MIPA/TEA, la evolución del coeficiente de transferencia de materia con el caudal, es la misma que la observada en MIPA y además, se aprecia que se obtienen valores mayores a la proporción 50/50. En el caso de las mezclas DIPA/TEA, se observa que los valores del coeficiente de transferencia de materia aumentan con el caudal, siendo la proporción 50/50 la que presenta los más altos.

This Ph.D. dissertation entitled: "*Absorption of carbon dioxide at high partial pressures by binary mixtures of aqueous alkanolamine solutions*", describes the task completed and the results obtained during the research period at the laboratories of the Department of Chemical, Environmental and Materials Engineering of the University of Jaén and during a research fellowship at the Department of Chemical Engineering of the University College of Engineering of the University of Santiago de Compostela. The topic of the present dissertation is part of the basic research line on "*Mass-transfer in gas absorption processes*" developed by the group "Bioprocesses (TEP-138 Junta de Andalucía)".

The separation of acidic gases (CO_2 , H_2S ...) from gas streams that contain them, via a mass transfer operation, such as absorption, are processes very much used in the chemical industry, which have been performed for over 75 years and utilize, as an absorbent agent, aqueous or organic alkanolamine solutions, with such separation being frequently employed in the production of natural gas, hydrogen purification, refinery gas treatment, synthetic gas production... However, together with the need to eliminate CO_2 from the gas streams of specific industrial processes, the capture of carbon dioxide arising from the burning of fossil fuels has become inexcusable, in order to avoid an increase in atmospheric greenhouse gases and to comply with agreements and recommendations that have been introduced over the past years, which, regard the preservation of the environment for our generation and those to come. On the other hand, there is data (Li *et al.*, 2007) indicating that energy demand shall increase by 60% by 2030 and that CO_2 emissions shall increase by 63%, which would become 90% higher than the levels in 1990. According to this scenario, we must continue being conscious of this issue; governments must enforce the established emission rates and as industries and researchers we must continue providing our utmost efforts in order to avoid, where possible, the production of carbon dioxide and retain their contents in gaseous effluents, and for such purpose, due to their absorbent properties, the use of alkanolamines may be of great impact.

The most commonly alkanolamines used include are monoethanolamine, isopropanolamine, diethanolamine, diisopropanolamine, triethanolamine and N-methyldiethanolamine. Also tests have been made with steric hindered alkanolamines, such as the primary 2-amino-2-methyl-1-propanol, or the secondary 2-isopropylethanolamine, which have a good CO_2 absorption capacity, fast reaction rate and low corrosiveness, even at high concentrations, at the same time as requiring lower regeneration than do conventional alkanolamines (Sartori *et al.*, 1983; Sartori *et al.*, 1987). Also, searching for better advantages some research groups have tested alkanolamine mixtures (Rinker *et al.*, 2000; Horng *et al.*, 2002; Liao *et al.*, 2002; Mandal *et al.*, 2004; Alí *et al.*, 2005).

Ample information is available in literature concerning absorption kinetics under isothermal conditions of CO_2 at low partial pressures in classical alkanolamines (MEA, DEA or TEA), however less information is available on the process at high partial pressures of carbon dioxide. In any case, reactions between CO_2 and the different alkanolamines are complex and not entirely known (Astarita *et al.*, 1983; Rinker *et al.*, 1996), as these are highly complex systems

Summary

that at time involve up to thirty different reactions (Shen *et al.*, 2000). Therefore, it is necessary to know exactly the kinetic behavior of each alkanolamine, which would differ both in its structure as well as in terms of the organic or aqueous solvent used in the process. Also, the speed with which the process would take place would depend on the design of the industrial equipment used for the absorption.

Likewise, both for the physical absorption of a highly soluble gas and the absorption under a chemical reaction may increase the temperature of the liquid phase, mainly near the gas-liquid interphase, due to the solutions and reaction heat (Danckwerts, 1953; Mann and Moyes, 1977; Al-Ubaidi and Selim, 1992). Within some systems, temperature increases are negligible, but in others the temperature increase is significant and has an influence on the process (Camacho *et al.*, 2005a), either being detected indirectly with interphase temperature increases of up to 53°C in chlorination reactions and 58°C in sulphonation reactions (Mann and Clegg, 1975) or directly using an infrared technique with increases in temperature of 20°C during separation interphase (Ponter *et al.*, 1974). Depending on the type of contactor used, differences exist in the observed temperature increases. For a wetted-wall column, increases are lower than those in a flat area interfacial reactor, due to the greater heat dissipation in the column. Therefore, in absorption systems undergoing chemical reactions it is necessary to understand these thermal effects in order to make a suitable reactor design to be employed.

The thermal effects produced in the absorption of the chemical reaction of CO₂ in aqueous alkanolamines solutions must take the partial pressure of gas into account. In this sense, all the research groups that have worked with low partial pressures agree in considering the thermal effects negligible. However, when CO₂ absorption takes place at high partial pressures, this may cause temperature increases since heat generated cannot be removed quickly enough. This fact was noted by Clarke (1964) when using CO₂ at near atmospheric pressure in aqueous monoethanolamine solutions, thus highlighting the influence of the heat of reaction for the absorption rates and being negligible when the partial pressure of CO₂ in the experiments was around 80 mm Hg. Likewise, such thermal effects have been detected by our research group in the absorption of pure carbon dioxide in aqueous of 1-amino-2-propanol solutions (Camacho *et al.*, 1997), monoethanolamine (Camacho *et al.*, 2000a), 3-amino-1-propanol (Camacho *et al.*, 2000b), 2-amino-2-methyl-2-propanol (Camacho *et al.*, 2005a) and 2-methyl-amino-ethanol (Pacheco *et al.*, 2012).

The importance of hydrodynamic studies in the processes of gas-liquid absorption, both in the presence and absence of a chemical reaction, has increased in recent years, particularly in relation to the study of the interfacial area generated between both phases in various gas-liquid reactors (bubble columns, packed columns, gas-liquid agitation and air-lift reactors). This fact is due to improvements that occur in the absorption process by increasing the gas-liquid interfacial area and thus it is possible to increase the mass transfer rate speed without involving any changes in the reactor design.

There is not much work on the analysis of the absorption process of carbon dioxide using alkanolamines in bubble columns evaluating the influence of the interfacial area during the process. During previous work of this research group, the tertiary alkanolamines MDEA and TEA were studied in the above mentioned columns, in those that were considered as being influenced by the amine concentration and the gas flow rate in the value of the area (Navaza *et al.*, 2009; La Rubia *et al.*, 2010). However, other authors (Maceiras *et al.*, 2010) have studied this process in more detail by also considering the influence of time on the value of the interfacial area for the absorption processes of carbon dioxide using MEA, DEA and MDEA.

During this research, which could be divided into two parts, the first, for which a stirred tank contactor was used, had the main purpose of understanding the absorption capacity of pure carbon dioxide by mixtures of aqueous alkanolamine solutions, and of them individually. Furthermore, to evaluate the gas-liquid interfacial temperature, in order, to determine if it is operating under isothermal conditions or not; to establish the reaction rate of CO₂ in each binary mixture, and in those cases where the process undergoes at a fast reaction regime, determine the value of the kinetic constants and propose expressions that correlate these constants with temperature and analyze, for each case, the relationships between the enhancement factors and the Hatta number. The second part, for which a bubble column was used, had among its objectives, to determine the diameters of the bubbles and the retention of CO₂ in alkanolamine mixtures (gas hold-up) and to determine the mass transfer coefficient corresponding to the liquid phase according to the data of the carbon dioxide absorption rate.

For all experiments pure carbon dioxide was utilized and mixtures of aqueous binary alkanolamine solutions were used as absorbents, as well as a primary (monoisopropanolamine, MIPA) or a secondary (diisopropanolamine, DIPA) with a tertiary (triethanolamine TEA). Thus, aqueous solutions were prepared at concentrations ranging from 5-20% of total weight, varying the proportions of mixed MIPA/TEA and DIPA/TEA systems as: 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100, using ultrapure water as a solvent. During the bubble column experiments, the mixtures were studied at 10%.

For MIPA/TEA and DIPA/TEA systems, within the indicated temperature ranges, physical properties such as density and transport properties such as viscosity have been experimentally determined, making it possible to establish correlations in calculating these properties as function of concentration and temperature for the mixtures and the proportions between them. And at the same time, bibliographic correlations were used to calculate the diffusion coefficients of carbon dioxide in the liquid phase (D_A) and the alkanolamine mixtures solutions in the liquid phase (D_B).

Similarly, the pH variation was promptly evaluated during absorption and the temperature was controlled by taking measurements within the solutions, observing in some cases certain temperature increases in the liquid phase with respect to the operation, although for cases considered to occur under isothermal rates the variations were negligible.

Summary

The stirred tank reactor being used operated in batches with respect to the gas and liquid phases with stirring of 80 rpm maintaining a flat and known interfacial area. Volumes of 100 mL of the aqueous solutions were used and the temperature was set within the interval 288–313 K. The influence on the absorption process of both the initial concentration of the alkanolamine mixtures and their proportions, as well as temperature was analyzed.

Within the stirred tank reactor, the total pressure within the limits imposed by atmospheric conditions were maintained, determining the amount of carbon dioxide absorbed over time, in a direct manner, through the use of a soap film meter, which measured the volumetric flow rate, and from this, the total transport flow density (N_A).

From the experimental results obtained for the absorption of carbon dioxide at high partial pressures, within the concentration range of 5-20%, by total weight, for the MIPA/TEA ratio (100/0) and within the temperature range of 288-313 K, it was deduced that the process takes place under non-isothermal conditions at an instantaneous reaction regime with an increased interfacial temperature in the concentration interval assayed, which is coincidental with that being determined in previous work by our research group (Camacho *et al.*, 1997). Using the film theory and by means of a simplified model, where it is assumed that the dissolution and diffusion of carbon dioxide takes place at the interphase temperature, an expression had been proposed to calculate the interfacial temperature, and in turn, to interpret any experimental results.

Similarly, the results of the CO₂ absorption experiments at high partial pressures in mixtures of aqueous MIPA and TEA solutions, conducted within the temperature range of 288 to 313 K and within the total concentration range of 5 to 20%, by weight, for MIPA/TEA ratios of (75/25), (50/50) and (25/75), allow to conclude that these processes take place under isothermal conditions, following a moderately fast regimen with a first-order kinetics with respect to the total alkanolamine. The values of the kinetic constants for the MIPA/TEA ratios at each temperature were calculated.

From the kinetic constants determined for the MIPA/TEA system, the following valid expressions within the range of temperatures assayed had been proposed and the corresponding activation energies being determined.

75/25	$\ln k_{1,1} = 28.70 - \frac{7886.5}{T}$	$(Ea)_{ap} = 65.6 \text{ kJ/mol}$
50/50	$\ln k_{1,1} = 25.87 - \frac{7067.3}{T}$	$(Ea)_{ap} = 58.8 \text{ kJ/mol}$
25/75	$\ln k_{1,1} = 28.54 - \frac{7897.1}{T}$	$(Ea)_{ap} = 65.7 \text{ kJ/mol}$

Regarding absorption, at the same temperature and concentration for the monoisopropanolamine-triethanolamine system, with a MIPA/TEA ratio of 0/100, it is worth noting that the process takes place isothermally at a moderately fast reaction regime with a reaction order of one, both for triethanolamine and carbon dioxide, determining the values of the kinetic constants within the range of 288-313 K and relating them to temperatures according to an Arrhenius-type equation, as proposed:

$$\ln k_2 = 20.83 - \frac{5623.4}{T}$$

The apparent activation energy value $(Ea)_{ap}$ of 46.8 kJ/mol was deduced.

It should be noted that this MIPA/TEA (0/100) ratio being tested confirms what was previously researched in aqueous solutions of TEA conducted by our research group (La Rubia *et al.*, 2012).

In regard to the absorption of carbon dioxide at high partial pressures in aqueous mixtures of aqueous diisopropanolamine and triethanolamine solutions, in a total concentration range of 5-20%, by weight, and temperatures ranging from 288 to 313 K, it is noted in what the DIPA/TEA (100/0) ratio refers to, the absorption takes place under isothermal conditions with a moderately fast reaction regime following second-order kinetics with respect to the alkanolamine and first order with respect to CO_2 , a fact which confirms what was previously indicated by our research group (Camacho *et al.*, 2005b). From the kinetic constants obtained at each temperature, an Arrhenius-type expression was proposed, as:

$$\ln k_{1,2} = 33.64 - \frac{9661.3}{T}$$

The apparent activation energy $(Ea)_{ap}$ of 80.3 kJ/mol was deduced.

Regarding the results obtained during the CO_2 absorption at high partial pressures in aqueous mixtures of DIPA and TEA solutions, performed in the range of temperatures and total concentrations already mentioned, and with regard to the DIPA/TEA (75/25), (50/50) and

Summary

(25/75) ratios, it has been deduced that in no case does a temperature increase occur with respect to those of the operation, thus it occurs isothermally. After analyzing the absorption results, it was concluded that the process takes place under a moderately fast reaction regime, with reaction orders of one for total alkanolamine and for carbon dioxide.

The values of the kinetic constants determined for the different DIP/TEA ratios, at each temperature, allowed for its correlation into Arrhenius-type equations, as follows:

75/25	$\ln k_{1,2} = 18.41 - \frac{5016.3}{T}$	$(E_a)_{ap} = 41.7 \text{ kJ/mol}$
50/50	$\ln k_{1,1} = 23.32 - \frac{6421.8}{T}$	$(E_a)_{ap} = 53.4 \text{ kJ/mol}$
25/75	$\ln k_{1,1} = 21.30 - \frac{6017.9}{T}$	$(E_a)_{ap} = 50.0 \text{ kJ/mol}$

Finally, in regard to the DIP/TEA 0/100 ratio system, reference is made to that which was previously mentioned, while analyzing the MIP/TEA system at the same alkanolamine ratio.

To conclude the analysis of results obtained for the absorption in the stirred tank reactor, the Hatta number (Ha), the enhancement factor (E) and instantaneous enhancement factor (Ei) were calculated and the relationships established between them confirm the proposed reaction regimes, although some cases show transitional situations.

As previously indicated, during the second part of the research, the absorption of carbon dioxide was studied using mixtures of the mentioned alkanolamine solutions, utilizing a bubble column as a contactor with a 4 cm square base, having a height of 65 cm and a volume of 0.9 L, with a five-orifice gas diffuser in the interior. It was operated discontinuously with respect to the liquid phase and continuously for the gaseous phase.

One of the objectives of this study had been to evaluate the influence of the various operating variables on hydrodynamic parameters, such as size distribution of the gas bubbles over time, the retention of CO₂, and the evolution of the interfacial gas-liquid area.

Through the absorption experiments on the other hand, the absorbed carbon dioxide had been determined and the mass transfer coefficient under the various operating conditions was calculated. Similarly, the influence of the initial concentration of the alkanolamine mixtures, the supplied gas flow rate and the operation time have been analyzed.

Furthermore, in order to describe the reaction mechanism in greater detail and to obtain the reaction stoichiometry, a speciation study had been conducted using the ^{13}C NMR technique, which has allowed the monitoring of the species present in the liquid phase, over the various experiments for all amine concentrations and studied flow rates.

For each solution, the absorption process had been studied at three different flow rates: 18 L/h, 30 L/h and 40 L/h, with the temperature for all cases being at 298 K.

During development of each of the absorption experiments, the absorbed carbon dioxide had been registered using the difference between the input and output flow rates in the column at various intervals of time. Furthermore, with the objective of evaluating the interfacial area and due to the impossibility of using chemical methods for the calculation, such as the Danckwerts method or the sulfite method (Maalej *et al.*, 2003; Sobieszuk *et al.*, 2011), a photographic method was used, for which, recordings were made from different parts of the column with a high resolution video camera and the images had been subsequently treated in order to assess the distribution of bubble size in the liquid phase. Via this method, it has been determined that the Sauter Mean Diameter (d_{32}) of the bubbles, along with the gas hold-up (ϵ_G), makes it possible to calculate the specific interfacial area for the operating conditions. Furthermore, during the absorption, the pH variations of the liquid phase had also been recorded at various time intervals.

The bubble size distribution corresponding to the carbon dioxide absorption process, employing aqueous of MIPA, DIPA and TEA solutions, shows that there is a marked decline in the size of such at the beginning of the process, due to a high absorption rate, and as the amount of amine available for reaction decreases, so does the reaction and therefore bubble size increases. In the case of MIPA/TEA and DIPA/TEA mixtures, a different behavior can be observed, as during the progression of the experiment, bubble size increased, however, not in any significant manner and it can be considered that the size does not change throughout the experiments. In this sense, it is probably the presence of TEA that decreases the reaction rate and also the higher viscosity of the mixtures is adversely affecting the size of the bubbles (Henni *et al.*, 2003; Gómez-Díaz *et al.*, 2009; Rayer *et al.*, 2010).

Moreover, the gas hold-up in the liquid phase increases over time, reaching an almost constant value. The effect of these two parameters in the interfacial area is opposite, and in the case of all the solutions studied, we have evaluated the most influence parameter.

An analysis of the influence of the concentration indicates an increased interfacial area as the concentration increases. This behavior is due to the influence of surface tension and of viscosity as well as the nature of these ambiphilic substances (Mouza *et al.*, 2005; Clarke *et al.*, 2008). A similar influence can be observed in the flow rate, mainly due to the effect of the gas hold-up (García-Abuín *et al.*, 2010).

Summary

Considering the composition of the MIPA/TEA mixtures, it can be observed that containing the greatest quantity of MIPA has a faster reaction and therefore produces a more intense absorption. In this case, since it consumes a greater quantity of carbon dioxide, the volume of retained gas bubbles is smaller and the bubbles almost disappear resulting in a lower interfacial area values. As the amount of TEA increases, the absorption is slower and this causes the gas retention to be higher and therefore causing the interfacial area to also be greater (Mouza *et al.*, 2005; Clarke *et al.*, 2008).

However, in DIPA/TEA mixtures, as the amount of TEA increases it produces a decrease in the interfacial area values. Just as it occurs in MIPA/TEA mixtures, the presence of TEA causes a slower reaction. However, in this case, it appears that the viscosity of the mixture results in larger bubbles, which causes the interfacial area to decrease (Gómez-Díaz *et al.*, 2012).

Speciation studies utilizing the ^{13}C NMR Technique in carbon dioxide absorption experiments, using aqueous MIPA and DIPA solutions at various concentrations and flow rates, show that absorption occurs through the formation of carbamate. This mechanism involves a 2:1 stoichiometry for the two systems. For the case of TEAs, it is observed that the only route by which the absorption of carbon dioxide occurs in aqueous TEA solutions is in the formation of bicarbonate and protonated amine. This mechanism implies a 1:1 stoichiometry between the carbon dioxide and TEA. On the other hand, for MIPA/TEA mixtures, it is observed that it produces both the formation of carbamate and bicarbonate. However, in DIPA/TEA mixtures under the studied operating conditions, only the presence of bicarbonate is detected.

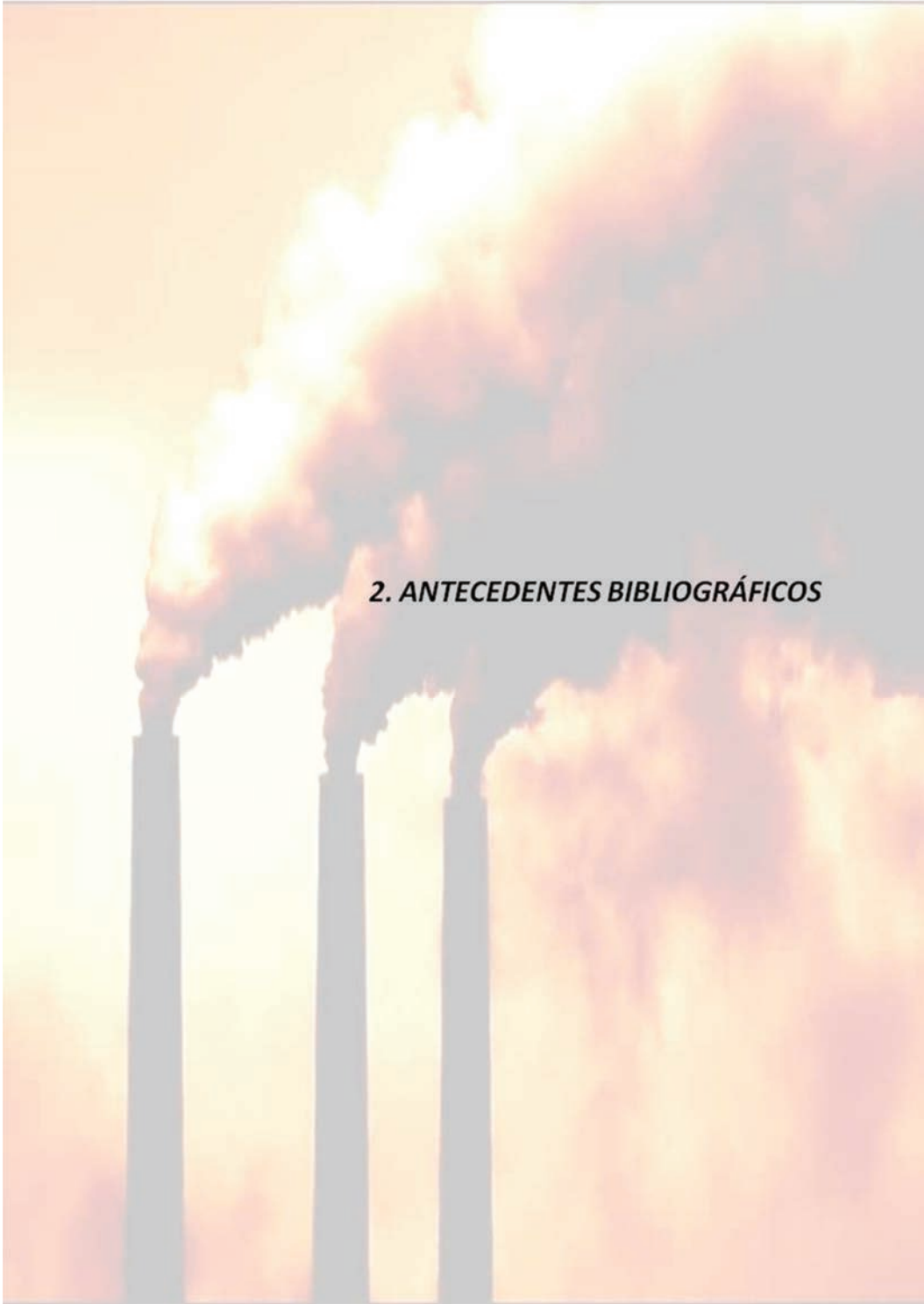
The reaction regime presented by the solutions of the tested alkanolamines allows the use of the equations proposed by Danckwerts and Sharma (1966), in order to adjust the experimental data for the measurement of absorbed gas per unit of time and volume carried out in the bubble column, along with specific interfacial area values, in order to obtain the values of the mass transfer coefficients related to the liquid phase.

In this respect and in regard to the influence of the concentration in the mass transfer coefficient values, it has been detected that as the amine concentration in the liquid phase increases there is a reduction in the coefficient. This behavior has been observed in MIPA, DIPA and TEA and may be due to the simultaneous influence of a chemical reaction and viscosity (Navaza *et al.*, 2009).

On the other hand, regarding the influence of the flow rate of carbon dioxide on the coefficient, there has been no clear influence observed for this operation variable on this parameter.

Finally, in relation to the influence of the composition of mixtures, in the case of MIPA/TEA, the evolution of the mass transfer coefficient with the flow rate is the same as that observed in MIPA and it also shows that greater values are obtained with the 50/50 proportion. For

DIPA/TEA mixtures, it is observed that the values of the mass transfer coefficient increase with the flow rate, being the 50/50 proportion showing the greatest.



2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2.1 DIÓXIDO DE CARBONO Y CAMBIO CLIMÁTICO

El estudio del clima es un campo de investigación complejo y en rápida evolución, debido a la gran cantidad de factores que intervienen. El clima de la Tierra nunca ha sido estático y como consecuencia de alteraciones en el balance energético, está sometido a variaciones en todas las escalas temporales, desde decenios a miles y millones de años. Entre las variaciones climáticas más destacables que se han producido a lo largo de la historia de la Tierra, figura el ciclo de unos 100.000 años, de períodos glaciares, seguido de períodos interglaciares.

Se llama cambio climático a la variación global del clima de la Tierra. Es debido a causas naturales y también a la acción del hombre y se producen a muy diversas escalas de tiempo y sobre todos los parámetros climáticos: temperatura, precipitaciones, nubosidad, etc. El término "efecto de invernadero" se refiere a la retención del calor del Sol en la atmósfera de la Tierra por parte de una capa de gases en la atmósfera. Sin ellos, la vida tal como la conocemos no sería posible, ya que el planeta sería demasiado frío. Entre estos gases se encuentran el dióxido de carbono, el óxido nitroso y el metano, que son liberados por la industria, la agricultura y la combustión de combustibles fósiles. El mundo industrializado ha conseguido que la concentración de estos gases haya aumentado un 30% desde el siglo pasado, cuando, sin la actuación humana, la naturaleza se encargaba de equilibrar las emisiones.

En la actualidad, existe un consenso científico, casi generalizado, en torno a la idea de que el modo de producción y consumo energético actual está generando una alteración climática global, que provocará, a su vez, serios impactos tanto sobre la tierra como sobre los sistemas socioeconómicos.

En 1988, se estableció el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre Cambio Climático (IPCC) con el fin de evaluar la información científica y socioeconómica disponible sobre el cambio climático y sus efectos.

Años después, la preocupación internacional en torno al cambio climático fue en aumento, celebrándose en 1992 la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC) cuyo objetivo final es la estabilización de las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera a un nivel que impida interferencias antropogénicas peligrosas en el sistema climático.

Para hacer efectiva la reducción de las emisiones globales de gases de efecto invernadero, en diciembre de 1997 se estableció el Protocolo de Kyoto cuyo objetivo principal era la reducción global de al menos 5% por debajo de niveles de 1990 para el período de 2008 a 2012.

En cuanto a las principales causas del cambio climático, el IPCC identificó seis gases potenciales: dióxido de carbono, metano, dióxido de nitrógeno, hexafluoruro de azufre, clorofluorocarbonos (CFC) e hidrofluorocarbonos (HFC). La Tabla 2.1, recoge las principales

Antecedentes Bibliográficos

fuentes emisoras que contribuyen de manera substancial a la producción de gases de efecto invernadero y su contribución en porcentaje al calentamiento global.

Tabla 2.1
Gases que producen el efecto invernadero

Gas y otros	Principales fuentes emisoras	Peso en la atmósfera (ppm)	Contribución al calentamiento (%)
Dióxido de Carbono	Centrales eléctricas de carbón (combustibles fósiles como antracita, petróleo, gas), industrias siderúrgicas y metalúrgicas, deforestación, destrucción de suelos.	380	76,7
Metano	Ganadería, deforestación, biomasa, agricultura, escapes de gasolina, minería.	1,5	14,3
Óxido Nitroso	Combustibles fósiles, cultivos, deforestación	0,3	7,9
Clorofluorocarbonos e hidrofluorocarbonos	Refrigeración, industrias petroquímicas, aire acondicionado, disolventes industriales, minería, aerosoles.		1,1
Ozono de nivel de tierra y otros (ej. partículas sólidas y líquidas, y sales)	Filtración de manganeso, radiación electromagnética, mecánica electromotriz, fotoquímicos, minería, construcciones civiles, etc		1,1

2.1.1 Fuentes de dióxido de carbono

Las emisiones de dióxido de carbono tienen dos orígenes, naturales y antropogénicas, habiendo sufrido estas últimas, un fuerte crecimiento en las últimas décadas.

Una de las principales fuentes antropogénicas es la combustión de combustibles fósiles, tanto en unidades de combustión de gran tamaño, como las utilizadas para la generación de energía eléctrica, como de pequeño, tales como los motores de los automóviles y los hornos utilizados en residenciales y centros comerciales. Además, las emisiones de dióxido de carbono son el resultado también de algunos procesos industriales como la fabricación de cemento o la producción de hidrógeno.

En la Tabla 2.2, se recogen las principales fuentes emisoras de CO₂ de todo el mundo con cantidades de más de 0,1 millones de toneladas de CO₂ al año.

Tabla 2.2
Fuentes emisoras de CO₂ de todo el mundo (PTECO₂, 2013).

Fuentes emisoras	Número de fuentes	Cantidad de emisiones (MtCO ₂ /año)
Industrias termoeléctrica que utilizan carbón	4942	11250
Producción de cemento	1175	932
Refinerías	638	798
Industrias siderúrgicas	269	646

Como puede verse en la Tabla 2.2, de entre todas las industrias, son las termoeléctricas las que mayores emisiones de dióxido de carbono generan, constituyendo entre el 30-40% de las emisiones totales (Carapellucci *et al.*, 2003; Stewart *et al.*, 2005). En estas industrias, las emisiones de dióxido de carbono se producen en los procesos de precombustión, postcombustión y oxicomcombustión.

La actual legislación Europea impone grandes restricciones a las industrias que emiten gases contaminantes con el fin de disminuir el impacto ambiental de estos procesos industriales. Para ello, es necesario modificar la composición de las corrientes gaseosas mediante eliminación o captura de uno a varios componentes (Yildirim *et al.*, 2012).

Antecedentes Bibliográficos

La captura de CO₂ consiste, en la separación del dióxido de carbono del resto de gases que se originan durante la combustión en centrales térmicas, refinerías de petróleo, fabricación de cemento e industria siderúrgica, fundamentalmente. Una vez separado, se transporta e inyecta en formaciones geológicas profundas, donde permanecerá confinado de forma segura por un tiempo indefinido. De esta forma se reduce la cantidad de CO₂ emitida a la atmósfera (PTECO₂, 2013).

Existen básicamente cinco operaciones para la eliminación de componentes de efluentes gaseosos: absorción, adsorción, filtración con membranas, conversión química y condensación. De estas operaciones, sin duda la absorción de gases es la más importante y la más utilizada en la separación de CO₂ de los gases generados tras la combustión convencional de los combustibles fósiles (Kohl y Nielsen, 1997).

2.2 ABSORCIÓN DE GASES

La absorción es una operación unitaria, empleada en la separación de uno o varios de los componentes de una mezcla gaseosa, que tiene como base la transferencia de materia desde una fase homogénea a otra, utilizando como fuerza impulsora un gradiente de concentración.

El proceso de absorción se denomina absorción física, cuando se trata de un proceso físico controlado por la transferencia de materia, que depende de la solubilidad del gas y de las condiciones de operación (ej. presión y temperatura). Cuando se produce una reacción entre el gas absorbido y algún soluto presente en el líquido absorbente, que acelera o exalta el proceso de separación, se trata de absorción química. En este caso, influye la estequiometría de la reacción, la concentración de los reactivos y la velocidad de transferencia de materia (Kenig, 2005).

En la elección de los disolventes de absorción, es necesario tener en cuenta diversos factores relacionados, principalmente, con la composición de la corriente gaseosa requerida para su posterior uso y coste. Sin embargo, otras características del disolvente tales como corrosividad, degradabilidad o facilidad de recuperación son de gran importancia, ya que influyen también en las pérdidas económicas (Zarzycki y Chacuk, 1993; Mondal *et al.*, 2011).

Desde el punto de vista comercial, los disolventes de absorción que se encuentran disponibles para la captura de ciertos gases, se clasifican en dos categorías: disolventes químicos y físicos. Los disolventes físicos, se utilizan comúnmente para altas corrientes de gas a presión, que requieren menos energía para la regeneración del disolvente que los disolventes químicos, pero tienen una capacidad de captura inferior. Ejemplos conocidos de disolventes físicos son: agua, carbonato de propileno (PC), metanol o N-metil-2-pirrolidona. En lo que respecta a la absorción química, los disolventes químicos típicos son las alcanolaminas, que se utilizan comúnmente en forma de disoluciones acuosas. Estos disolventes químicos incluyen monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), N-metildietanolamina (MDEA), diglicolamina (DGA), trietanolamina (TEA), diisopropanolamina (DIPA) o 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), entre otros.

Si bien la absorción se utiliza normalmente para recuperar productos de corrientes gaseosas con fines de producción, también se utiliza de modo creciente como método de control de emisiones contaminantes a la atmósfera, reteniendo las sustancias polucionantes. Tal es el caso de la eliminación de dióxido de azufre de los gases de combustión con disoluciones acuosas de hidróxido sódico, o la eliminación de óxidos de nitrógeno mediante disoluciones de agentes oxidantes.

La desabsorción es la operación unitaria contraria a la absorción, donde un gas disuelto en un líquido es arrastrado por otro gas inerte. Puede ser física cuando se trata de una operación inversa a la absorción física, o bien química cuando es precedida de una reacción química.

Antecedentes Bibliográficos

Por motivos económicos, las operaciones de absorción y desabsorción suelen realizarse de forma sucesiva, tanto si los procesos se ejecutan a escala industrial como de laboratorio. En el caso de absorción física, la eliminación del gas disuelto en el líquido puede conseguirse por aplicación de calor, mientras que en la absorción con reacción química se puede invertir el desplazamiento de la reacción con el fin de producir la desabsorción del gas y recuperar la disolución absorbente para ser reutilizada. El proceso se rentabiliza, cuando el gas recuperado puede ser empleado en otras aplicaciones.

Las operaciones de transferencia de materia, se caracterizan por la transferencia de una sustancia a través de otras, a escala molecular, mediante un fenómeno de difusión; produciéndose un movimiento de las moléculas individuales que se encuentra asociado a su energía térmica. La difusión se puede definir como el movimiento debido a un estímulo físico de un componente a través de una mezcla. Su principal causa es la existencia de un gradiente de concentraciones, de presión, de temperaturas, etc.

Si una disolución es completamente uniforme, con respecto a la concentración de sus componentes, no ocurrirá ninguna alteración. Sin embargo, si no existe la uniformidad, ésta se alcanzará espontáneamente por un proceso difusional, de forma que los componentes se moverán del lugar de mayor concentración al de menor. Aunque un gradiente de concentración es la causa más común de cualquier proceso de difusión, pueden existir otros gradientes que provoquen también este proceso. En este sentido, se habla de tres tipos de difusión: difusión térmica, difusión por presión y difusión forzada.

El mecanismo de difusión molecular está regido por la ley de Fick

$$J_{AZ} = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z} = C D_{AB} \frac{\partial x_A}{\partial z} \quad [2.1]$$

siendo,

- J_{AZ} : densidad de flujo por transporte molecular de A en la dirección z
- D_{AB} : coeficiente de difusión de A en B
- C : concentración total de A y B
- z : dirección en la que se produce la transferencia

Superpuesto al transporte molecular, puede producirse desplazamiento global de la mezcla y por tanto un transporte másico de ambos componentes.

Se habla de transporte total como la suma del transporte molecular y el transporte másico, resultando, la expresión de Fick como:

$$N_{Az} = (N_{Az} + N_{Bz}) \frac{C_A}{C} - D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad [2.2]$$

El primer término de la ecuación [2.2], representa la densidad de flujo molar de A que resulta del movimiento global del fluido y el segundo, es la densidad de flujo de A como resultante de la difusión molecular que se superpone al flujo global.

De forma análoga para el componente B:

$$N_{Bz} = (N_{Az} + N_{Bz}) \frac{C_B}{C} - D_{BA} \frac{\partial C_B}{\partial z} \quad [2.3]$$

A partir de la suma de las ecuaciones [2.2] y [2.3] se determina que:

$$J_{Az} = - J_{Bz} \quad [2.4]$$

y si además , resulta:

$$D_{AB} = D_{BA} \quad [2.5]$$

Cuando se trata de un flujo turbulento, además de la difusión molecular, se produce una difusión de remolino y la velocidad de difusión aumenta,

$$N_A = - (D_{AB} + E_D) \frac{dC_A}{dy} \quad [2.6]$$

donde , recibe el nombre de coeficiente de difusión de remolino.

El coeficiente de difusión, es una medida de la movilidad de los componentes. Es una propiedad del sistema que depende de la temperatura, de la presión y de la naturaleza de los componentes. En muchas ocasiones, es necesario determinarlo experimentalmente; pero en ausencia de datos experimentales, se recurre a su determinación mediante los llamados métodos de predicción que se basan en la teoría cinética de los gases y proporcionan estimaciones de bastante fiabilidad. Para la estimación de coeficientes de difusión en disoluciones líquidas diluidas de un componente A en un disolvente B, una de las correlaciones más recomendadas es la de Wilke y Chang (1955),

$$D_{AB}^{\circ} = \frac{(117,3 \cdot 10^{-18}) (\varphi M)^{0,5} T}{\mu v_A^{0,6}} \quad [2.7]$$

Antecedentes Bibliográficos

siendo,

- D_{AB} : coeficiente de difusión del soluto A en el disolvente B, m^2/s
- M : peso molecular del disolvente
- μ : viscosidad de la disolución, $kg/m\ s$
- T : temperatura, K
- φ : factor de asociación para el disolvente
- v_A : volumen molar del soluto en el punto de ebullición normal, $m^3/kmol$

El volumen molar del soluto en el punto de ebullición normal se obtiene mediante las contribuciones de los distintos átomos que componen la molécula de la sustancia, a partir de los datos de volúmenes atómicos y moleculares que existen en bibliografía, Treybal (1980), al igual que los valores del factor de asociación para los disolventes más empleados, que se encuentran recogidos en el citado texto.

2.2.1 Absorción física

En un proceso de absorción física, no hay reacción química entre los gases y la disolución. La absorción depende de la solubilidad del gas, y por lo tanto, de la presión parcial del mismo.

En la absorción física, cuando un gas se pone en contacto con la superficie de un líquido, no volátil, se produce una transferencia de materia desde la fase gaseosa a la líquida, a través de la interfase que las separa, que se encuentra controlada por la resistencia que opone cada fase a la transferencia. Se producirá una disolución del gas en el líquido hasta establecerse un equilibrio y, la concentración resultante del gas disuelto en el líquido será la solubilidad del gas, a la temperatura y presión de operación.

Cabe destacar, que las propiedades físicas, viscosidad y tensión superficial fundamentalmente, influyen sustancialmente en los procesos de transferencia de materia gas-líquido. Por ello, estas propiedades son de gran importancia a la hora de determinar tanto los coeficientes de transferencia de materia como el área interfacial.

Para un sistema gas-líquido, la densidad de flujo o rapidez de transferencia de materia que se produce a través de la interfase de separación, es directamente proporcional a la fuerza impulsora, siendo la constante de proporcionalidad el coeficiente individual de transferencia de materia, en la fase correspondiente, actuando como fuerza impulsora el gradiente de concentración.

Si se considera el sistema binario gas-líquido, a presión constante, que se representa en la Figura 2.1, siendo p_A la presión parcial del componente A en la fase gas y C_A la concentración del mismo en la fase líquida. Si p_A y C_A no son los valores de equilibrio, se establecerá inmediatamente transferencia de materia de una fase a otra.

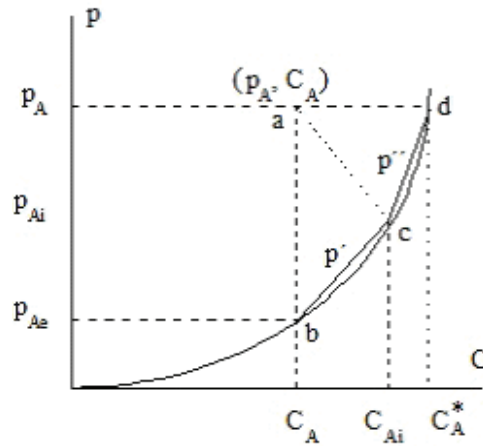


Fig. 2.1 Relación entre presiones parciales y concentraciones de un componente en un sistema binario gas-líquido

Suponiendo que el sistema está en equilibrio en la interfase y siendo p_{Ai} y C_{Ai} estos valores, la densidad de flujo del componente A, tendrá el mismo valor en la fase gas que en la fase líquida:

$$N_A = k_G (p_A - p_{Ai}) = -k_L (C_A - C_{Ai}) \quad [2.8]$$

donde,

- N_A : densidad de flujo del componente A, $\text{kmol/m}^2 \text{ s}$
- k_G : coeficiente individual de transferencia de materia en la fase gas, $\text{kmol/m}^2 \text{ kPa}$
- k_L : coeficiente individual de transferencia de materia en la fase líquida, m/s
- p_{Ai} : presión parcial del componente A en equilibrio con C_{Ai}
- C_A : concentración del componente A en el líquido en condiciones de no equilibrio, kmol/m^3
- C_{Ai} : concentración del componente A en equilibrio con p_{Ai} , kmol/m^3

Antecedentes Bibliográficos

ordenando los miembros, resulta:

$$-\frac{k_L}{K_G} = \frac{p_A - p_{Ai}}{C_A - C_{Ai}} \quad [2.9]$$

La pendiente de la línea ac, representa la relación entre los coeficientes individuales de transferencia de materia en las fases líquida y gaseosa. El cálculo de N_A mediante la expresión [2.8] no es posible debido al desconocimiento de p_{Ai} y C_{Ai} . Se recurre al empleo de los coeficientes globales de transferencia de materia para escribir la expresión [2.8] en la forma:

$$N_A = K_G (p_A - p_{Ae}) = -K_L (C_A - C_A^*) \quad [2.10]$$

siendo,

K_G : coeficiente global de transferencia de materia en la fase gas, kmol/m kPa s²

K_L : coeficiente global de transferencia de materia en fase líquida, m/s

p_{Ae} : presión parcial del componente A en equilibrio con C_A , kPa

C_A^* : concentración del componente A en equilibrio con p_A , kPa

La determinación, mediante análisis, de p_{Ae} y C_A^* , permite calcular el valor de N_A correspondiente.

Los coeficientes individuales y globales de transferencia de materia, están relacionados con las pendientes p' y p'' de las rectas bc y cd, respectivamente por las expresiones:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{p'}{k_L} \quad [2.11]$$

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{p''k_G} \quad [2.12]$$

Si controla la fase gaseosa, k_L será muy grande o bien p' muy pequeña, resultando la expresión [2.11] en la forma:

$$\frac{1}{K_G} \approx \frac{1}{k_G} \quad [2.13]$$

que indica que, los coeficientes global e individual referidos a la fase gaseosa tiene aproximadamente el mismo valor.

Si controla la fase líquida, k_G o bien p'' serán muy grandes, y la expresión [2.12] resulta:

$$\frac{1}{K_L} \approx \frac{1}{k_L} \quad [2.14]$$

en la que, los coeficientes global e individual referidos a la fase líquida tienen aproximadamente el mismo valor.

Las expresiones [2.11] y [2.12] ponen de manifiesto, que los coeficientes globales de transferencia de materia dependen de las concentraciones, excepto en el caso de que las pendientes p' y p'' sean iguales, cumpliéndose la ley de Henry para esta última condición, lo cual establece una proporcionalidad entre las concentraciones de las fases gaseosa y líquida.

Para calcular y correlacionar los coeficientes de transferencia de materia teniendo en cuenta las propiedades del fluido y los regímenes de flujo, se han propuestos diversas teorías, citándose a continuación las siguientes:

a) Teoría de la película. Modelo de Whitman

Este modelo se basa en la suposición de que para un fluido que fluye de forma turbulenta sobre un sólido, la resistencia completa a la transferencia de materia reside en una película estática en el fluido próximo a la superficie. El espesor de la película es más grande que la subcapa laminar, y es tal, que va a proporcionar la misma resistencia a la transferencia por difusión molecular que la que existe para el transporte por convección.

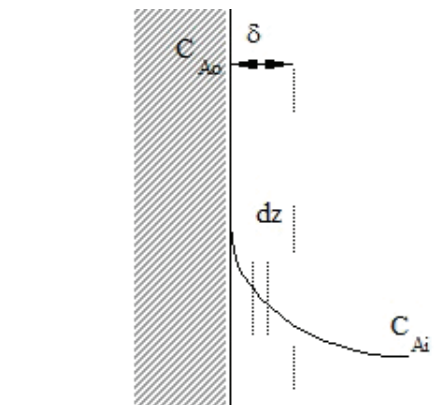


Fig. 2.2 Teoría de la película

La Figura 2.2 muestra que toda caída de concentración tiene lugar en la película, en lugar de en toda la longitud y, que en esa capa de espesor (δ), existe difusión molecular.

Antecedentes Bibliográficos

Considerando dentro de la curva un espesor dz , se va a tomar en cuenta el caso de un cilindro en el que circula un fluido. Como la película es muy delgada, se puede hacer una envolvente en la que se usan coordenadas rectangulares; para el caso de contradifusión equimolecular en régimen estacionario y sin generación, el balance al elemento diferencial conduce a:

$$\frac{d^2(C_A)}{dz^2} = 0 \quad [2.15]$$

siendo las condiciones límites:

$$\begin{aligned} z = 0 &\rightarrow C_A = C_{A_0} \\ z = \delta &\rightarrow C_A = C_{A_1} \end{aligned}$$

integrando

$$C_A = C_{A_0} + \frac{C_{A_1} - C_{A_0}}{\delta} z \quad [2.16]$$

teniendo en cuenta que:

$$N_{Az} = -D_{AB} \left(\frac{dC_A}{dz} \right) \quad [2.17]$$

y sustituyendo resulta:

$$N_{Az} = \frac{D_{AB}}{\delta_L} (C_{A_0} - C_{A_1}) \quad [2.18]$$

De acuerdo con la definición de coeficiente individual de transferencia de materia,

$$k'_c = \frac{D_{AB}}{\delta} \quad [2.19]$$

Por tanto, el coeficiente de transferencia de materia es proporcional al coeficiente de difusión, pero el problema que presenta esta teoría es que los datos experimentales muestran que es proporcional al $D_{AB}^{2/3}$.

La incapacidad de predecir el espesor de la película, limita el uso de la teoría como método para calcular los coeficientes de transferencia de materia. Este modelo fue desarrollado y ampliado a una interfase fluido-fluido en la teoría de la doble película.

b) Teoría de la doble película

Si se considera una fase gaseosa y otra líquida, el modelo, supone que la resistencia a la transferencia de materia está localizada en dos películas estáticas adyacentes a la interfase de espesor δ_G y δ_L . En estas películas no existe transporte másico, solamente existe transporte molecular, los reactivos se transfieren únicamente por difusión y la caída de concentración ocurre en el espesor de la película como se aprecia en la Fig. 2.3.

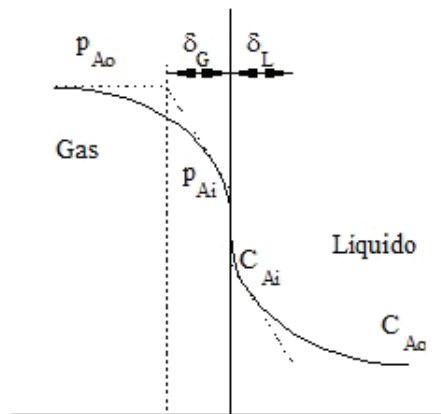


Fig. 2.3 Teoría de la doble película

Al igual que en modelo de Whitman (1923), la aplicación de la ley de Fick a ambas películas, hace que la densidad de flujo del componente A venga dada por:

$$N_{Az} = \frac{D_A^G}{\delta_G} (p_{A0} - p_{Ai}) = \frac{D_A^L}{\delta_L} (C_{Ai} - C_{A0}) \quad [2.20]$$

Pudiéndose deducir que los coeficientes individuales de transferencia de materia, son proporcionales a los coeficientes de difusión, pero ello no se puede verificar experimentalmente:

$$k_G = \frac{D_A^G}{\delta_G} \quad [2.21]$$

$$k_L = \frac{D_A^L}{\delta_L} \quad [2.22]$$

Antecedentes Bibliográficos

En cualquier caso, el modelo coincide con los resultados obtenidos en los casos más sencillos, y permite predecir la evolución de los sistemas, en los casos más complejos y no cabe duda de que si bien resulta algo ideal. Sin embargo es fácil de aplicar y describe de forma aceptable el proceso de transporte total, cuando los tiempos de contacto entre las fases son pequeños.

c) Teoría de la penetración

Con el objeto de adecuar a la realidad la teoría de la película, Higbie (1935), planteó un régimen no estacionario en el transporte de materia a través de las capas de líquido constituidas por pequeños elementos de fluido y estableció, que las capas no permanecen fijas sino que se van renovando a intervalos idénticos de tiempo. Un elemento de líquido es llevado desde las profundidades turbulentas hasta la interfase, donde permanece un determinado tiempo (el mismo para todos los elementos de líquido), durante el cual está en contacto con la fase gaseosa recogiendo el soluto y transportándolo hasta el seno del líquido.

Según esta teoría:

$$N_A = \sqrt{\left(\frac{4 D_{AB}}{\pi t_s}\right)} (C_{Ai} - C_{A0}) \quad [2.23]$$

de donde,

$$k_L = \sqrt{\left(\frac{4 D_A}{\pi t_s}\right)} \quad [2.24]$$

siendo t_s el tiempo de exposición de un elemento del fluido.

Como en el caso de la teoría de la película, la velocidad de flujo es función lineal de la fuerza impulsora expresada como diferencia de concentración, pero en este caso, es proporcional al coeficiente de difusión elevado a 0,5 en lugar de a la unidad.

d) Teoría de la renovación superficial. Modelo de Danckwerts

Danckwerts (1951) perfeccionó la teoría anterior, considerando que el tiempo se reemplazará por un tiempo promedio que se determina por una función de distribución de tiempo supuesto de tipo exponencial. Consideró que la probabilidad de que un elemento de fluido sea reemplazado por otro en la superficie y se mezcle con la masa global, es independiente del tiempo durante el cual se ha expuesto el elemento de fluido.

$$\Psi(t) = s e^{-st} \quad [2.25]$$

donde s es la velocidad de renovación superficial.

Las ecuaciones que plantea el modelo son:

$$N_{A,pr} = (C_{Ai} - C_{A0}) \sqrt{D_A s} \quad [2.26]$$

$$k_{L,pr} = \sqrt{D_A s} \quad [2.27]$$

En este modelo se plantea la proporcionalidad de k_L con D^{α} siendo $0,5 < \alpha < 1$.

e) Teoría de Toor y Marchello

Es una combinación de la teoría de la película y de la renovación superficial, que pretende unificarlas en una sola ecuación aplicable a la teoría de la película propuesta por Whitman y a la teoría de la renovación superficial propuesta por Danckwerts. Partiendo de esta última, considera que cuando el tiempo de exposición de los elementos de fluido es grande, o bien cuando la frecuencia s es muy pequeña, puede establecerse el perfil de concentraciones para el régimen estacionario requerido en la teoría de la película, donde k_L es proporcional a D_A . Cuando el tiempo de exposición es pequeño, o bien la frecuencia alta, no da tiempo a establecerse el perfil de concentraciones, con lo que el análisis de transferencia de materia hay que considerarlo en régimen no estacionario, propio de la teoría de la renovación superficial de Danckwerts. Las condiciones límite presentadas en este último caso establecen que el componente gaseoso no podría alcanzar la parte inferior del elemento líquido, dado el poco tiempo de exposición, y por tanto, se consideraba que dicho elemento tenía una profundidad infinita. Toor y Marchello (1958) consideran que, dependiendo de las circunstancias, el elemento de fluido puede tener una profundidad finita z_b (teoría de la película) o bien profundidad infinita (teoría de la renovación). El coeficiente de difusión podría estar afectado de un exponente genérico n , que estaría comprendido entre 0,1 y 1, cubriendo el vacío existente en el intervalo que se indica y estableciendo un puente entre ambas teorías, es decir, k_{Lm} es proporcional a D_A^n .

La ecuación genérica propuesta por Toor para el valor promedio del coeficiente individual de transferencia de materia aplicable a ambas teorías sería:

$$k_{Lm} = \sqrt{D_A s} \coth \sqrt{\frac{s z_b^2}{D_A}} \quad [2.28]$$

Antecedentes Bibliográficos

En la Figura 2.4 se puede apreciar que cuando s es pequeño (tiempo de exposición grande), z_b pequeño y D_A grande, se estaría próximo al origen de coordenadas y por tanto:

$$\frac{k_L}{D_A/z_b} \quad [2.29]$$

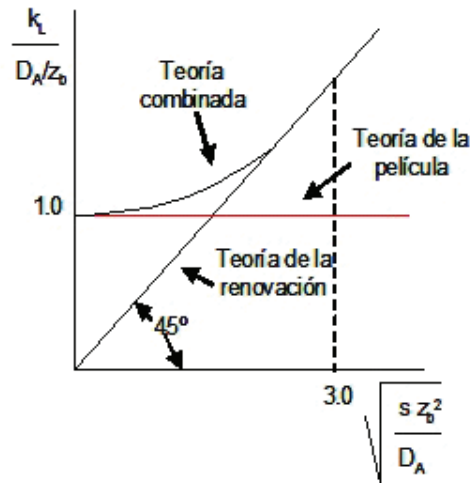


Fig. 2.4 Teoría de Toor y Marchello

de donde,

$$k_L = \frac{D_A}{z_b} \quad [2.30]$$

expresión que coincide con la ecuación [2.12] para el coeficiente individual de transferencia de materia en la fase líquida en la teoría de la película, teniendo muy poca influencia la teoría de la renovación. A medida que s y z_b aumentan y D_A disminuye, va cobrando importancia la teoría de la renovación y por tanto:

$$\frac{k_L}{D_A/z_b} = \sqrt{\frac{s z_b^2}{D_A}} \quad [2.31]$$

de donde,

$$k_L = \sqrt{s D_A} \quad [2.32]$$

expresión que coincide con la ecuación [2.19] para el coeficiente de transferencia de materia en la teoría de la renovación superficial, teniendo poca influencia la teoría propuesta por Whitman.

d) Teoría de King de la difusión turbulenta

King (1996) propuso modificaciones a la teoría de Toor y Marchello (1958), considerando el efecto amortiguador que produce la tensión superficial del líquido sobre el coeficiente de difusión turbulenta. El coeficiente n acotado por Toor y Marchello para valores comprendidos entre 0,5 y 1, según King (1996) puede tomar valores inferiores a 0,5, con lo que se amplía el campo de aplicación de la ecuación [2.28].

Considera el fenómeno no estacionario con la intervención simultánea de los mecanismos molecular y turbulento, proponiendo para el coeficiente de difusión una expresión que depende de la distancia:

$$D'_A = a z^n \quad [2.33]$$

siendo z la distancia, a y n constantes independientes del tiempo, y D'_A el coeficiente de difusión turbulenta.

Teniendo en cuenta que D'_A depende de la distancia, la ampliación de la segunda ley de Fick a los mecanismos molecular y turbulento conduce a la siguiente expresión:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[(D_A + a z^n) \frac{dC_A}{dz} \right] \quad [2.34]$$

con las condiciones límite siguientes:

$$\begin{aligned} t = 0; z > 0 &\rightarrow C_A = C_{A0} \\ t > 0; z = 0 &\rightarrow C_A = C_{Ai} \\ t > 0; z = \infty &\rightarrow C_A = C_{A0} \end{aligned}$$

La ecuación [2.34] con las condiciones límite anteriores, no tiene una solución general única. King (1996), la desarrolló para determinadas aplicaciones, y algunas soluciones concretas se indican seguidamente:

- Si t y n son altos la resolución del modelo conduce a la teoría de la película.
- Si t y a son pequeños y $n > 0$, el resultado se aproxima a la teoría de la penetración.
- Para cualquier valor de t y a siempre que $n = \infty$, la solución del modelo constituye la teoría combinada de Toor y Marchello.

Antecedentes Bibliográficos

2.2.2 Absorción con reacción química

La absorción con reacción química se realiza frecuentemente, utilizando un disolvente que reacciona con el gas o que contiene un soluto que es reactivo. Cuando se produce una reacción química en el líquido con las moléculas absorbidas al difundirse, se modifican los perfiles de concentración; de manera que, se ve afectada la rapidez de la absorción. Para un líquido que está estancado o sufre un flujo laminar, se puede escribir la ecuación de difusión en estado no estacionario, que representa la difusión con reacción de la siguiente forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad [2.35]$$

Resultando los siguientes casos:

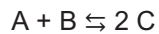
a) Absorción acompañada por una reacción de primer orden, para el caso reversible:



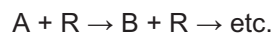
b) Absorción acompañada por una reacción irreversible muy rápida de segundo orden



c) Absorción acompañada de una reacción reversible muy rápida de segundo orden.



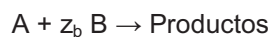
d) Absorción simultánea de dos o más gases que reaccionan rápidamente con un componente en el líquido.



e) Dos gases que se disuelven en un medio inerte y, luego, reaccionan entre sí.

Considerando el sistema químico más estudiado, como aquel en el que un componente gaseoso A reacciona con un componente B disuelto en el líquido, teniendo lugar una reacción irreversible de 2º orden. Si se supone que el gas A es puro, la resistencia que ofrece la fase gaseosa es despreciable frente a la que opone la fase líquida.

Si se considera que la reacción es escasa tonalidad térmica (ΔH_R muy pequeña), su estequiometría se puede representar de la forma:



y las velocidades de los dos componentes serán:

$$r_A = k_2 C_A C_B \quad [2.36]$$

$$r_B = z_b r_A \quad [2.37]$$

Si se supone condiciones de régimen estacionario, en la delgada película donde tiene lugar la reacción, el balance de materia para cada uno de los componentes sería:

$$D_A \left[\frac{d^2 C_A}{dx^2} \right] - k_2 C_A C_B = 0 \quad [2.38]$$

$$D_B \left[\frac{d^2 C_B}{dx^2} \right] - z_b k_2 C_A C_B = 0 \quad [2.39]$$

donde x , es la distancia en el interior de la fase líquida desde la interfase y D_A y D_B son los coeficientes de difusión de A y B en el seno de la disolución líquida.

Las condiciones límite del sistema exigen que en la interfase gas-líquido ($x = 0$) y $dC_B/dx = 0$, mientras que en la parte interna de la película líquida ($x = \delta_L$).

Para obtener la condición límite para el componente A, se considerará que una cierta cantidad de A reacciona dentro de la película mientras el resto pasa a través de ésta y reacciona en el seno del líquido. Si a es el área interfacial específica y β es la fracción de volumen de reactor ocupado por el líquido, el volumen que constituye el seno de la disolución líquida será $(\beta/a) - \delta_L$ y la condición límite para el componente A se podrá expresar como:

$$-D_A \left[\frac{dC_A}{dx} \right]_{x=\delta_L} = k_2 C_{A0} C_{B0} \left[\frac{\beta}{a} - \delta_L \right] \quad [2.40]$$

En principio, no es posible la resolución analítica completa del sistema de ecuaciones [2.38] a [2.39]; sin embargo, sí se pueden obtener soluciones aproximadas en parte del rango de valores variables. Los resultados de estas soluciones han sido desarrollados por distintos autores (Van Krevelen y Hoftijzer, 1948; Charpentier, 1981; Danckwerts, 1970; Astarita *et al.*, 1983) en términos del llamado factor de aceleración o factor de reacción (E), que se define por:

$$N_A = E k_L C_A^* \quad [2.41]$$

Si $E = 1$, esta ecuación es equivalente a [2.10] que se aplica al caso de absorción física; cuando $E > 1$, este factor de aceleración representa la relación entre la velocidad media de

Antecedentes Bibliográficos

absorción con reacción en un líquido agitado y la velocidad media de absorción física con una concentración cero del componente A en el seno del líquido.

Una representación gráfica de la solución completa del sistema de ecuaciones se muestra en la Figura 2.5, Charpentier (1981), donde el factor E se representa en función del parámetro adimensional módulo de Hatta (Ha) y de otro parámetro, z_D , que relaciona concentraciones y coeficientes de difusión, estando definidos éstos por:

$$Ha = \frac{1}{K_L} \sqrt{D_A k_2 C_{Bo}} \quad [2.42]$$

$$z_D = \left[\frac{D_B}{z_b D_A} \frac{C_{Bo}}{C_A^*} \right] \quad [2.43]$$

Esta Figura, además representa E vs Ha para distintos valores del parámetro:

$$\left[\frac{\beta}{a} \frac{k_L}{D_A} \right] \quad [2.44]$$

El significado físico de las regiones indicadas en la Figura 2.5, se aprecia mejor al considerar los perfiles de concentraciones, en la fase líquida que aparecen en la Figura 2.6 para distintos tipos de sistemas de absorción con reacción. La Figura 2.5 es de gran importancia a la hora de realizar la elección del tipo de reactor o absorbedor gas-líquido, ya que el valor del módulo de Hatta suministra información de si se requiere un valor elevado de área interfacial específica para una reacción dada de constante cinética k_2 . Apreciándose en la gráfica de la Figura 2.6, las cuatro regiones diferenciadas en cuanto al valor de Hatta, que se consideran a continuación.

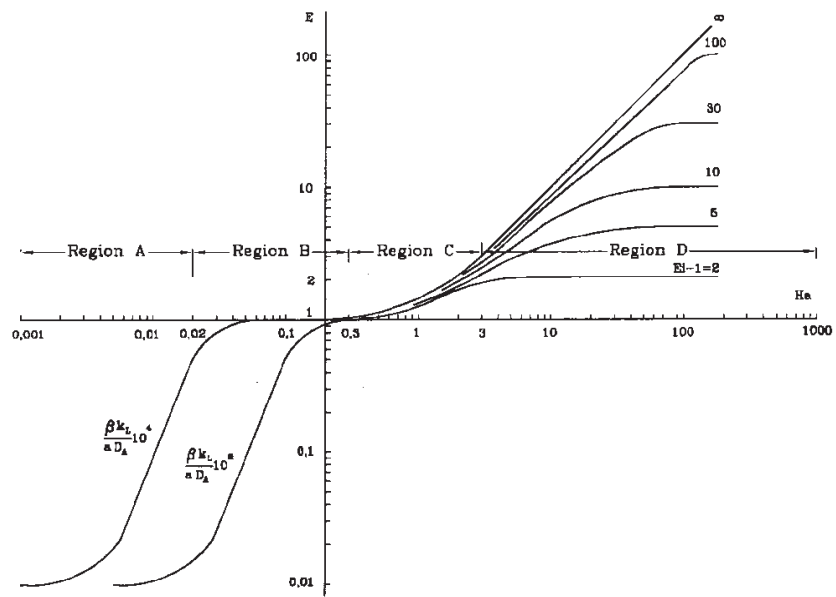


Fig. 2.5 Regiones características de cada tipo de régimen

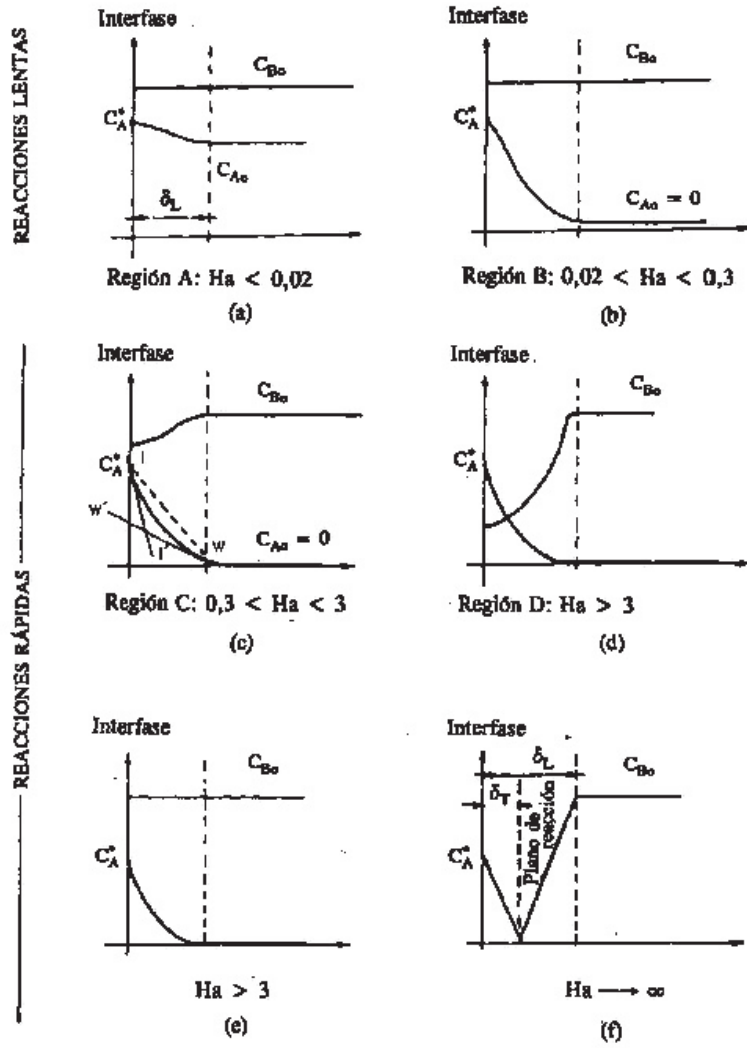


Fig. 2.6 Perfiles de concentración para distintos regímenes

2.2.2.1 Régimen de reacción lenta

A) Reacción muy lenta en el seno del líquido: $Ha < 0,02$ (Región A)

El gas no debe traspasar la película líquida para reaccionar muy lentamente en el seno del líquido, de tal forma que la concentración media del gas en el líquido (C_{A0}), sea próxima al valor de saturación (C_A^*). El requerimiento más importante es que el volumen de líquido respecto al volumen de total sea elevado, es decir, un alto valor de β , por lo que en estos casos puede ser apropiado el uso de una columna de burbujeo.

Si $C_{A0} = C_A^*$, la velocidad de transferencia de A por unidad de volumen de reactor es

$$R_A = k_2 C_A^* C_{B0} \beta \quad [2.45]$$

En el límite de las regiones A y B, Figura 2.5 (donde no existe reacción en la película) la concentración de A en el seno del líquido se puede determinar teniendo en cuenta que la cantidad que se transporta a través de la película reacciona en el seno de la disolución líquida, resultando,

$$\Phi = N_A a = k_L a (C_A^* - C_{A0}) = R_A = k_2 C_{A0} C_{B0} \beta \quad [2.46]$$

de donde,

$$C_{A0} = \frac{C_A^*}{1 + \left[\frac{k_2 C_{B0} \beta}{k_L a} \right]} \quad [2.47]$$

Lo que lleva a,

$$\Phi = N_A a = \frac{C_A^* a k_L}{1 + \left[\frac{k_2 C_{B0} \beta}{k_L a} \right]} \quad [2.48]$$

Interpretando la ecuación [2.46], se puede decir que, en el caso de una reacción química muy lenta $C_{A0} = C_A^*$, la velocidad global de transporte está controlada por la velocidad de la reacción química. De igual modo, se puede deducir, de la ecuación [2.47], la condición para el caso de una reacción muy lenta,

$$\frac{k_2 C_{B0} \beta}{k_L a} \ll 1 \quad [2.49]$$

Antecedentes Bibliográficos

B) Reacción lenta en el seno del líquido: $0,02 < Ha < 0,3$ (Región B)

En este caso, solamente una pequeña cantidad del gas absorbido reacciona en la película, el resto lo hace en el seno del líquido con lo que la concentración media del gas en el líquido no es tan alta como en el caso anterior (Fig. 2.6 b). Básicamente el proceso es una absorción física seguida de una reacción en el seno del líquido.

De nuevo son las ecuaciones [2.46] y [2.47] las que controlan el proceso. Ahora la condición para que la reacción sea suficientemente rápida y determine que C_{A0} se aproxime a cero en el seno del líquido, se puede deducir de la ecuación [2.47],

$$\frac{k_2 C_{B0} \beta}{k_L a} \gg 1 \quad [2.50]$$

Además, el volumen del líquido debe ser grande y cuando no se cumple la condición:

$$\frac{k_L \beta}{D_A a} > 10^2 \quad [2.51]$$

el valor de E es bastante menor que 1 en la parte de la región B donde $Ha < 0,1$. Así, para la situación concreta de una reacción lenta con $C_{A0} = 0$ y $E = 1$, esto es, para el caso en que se cumplan las condiciones [2.50] y [2.51], resulta,

$$\Phi = N_A a = k_L a (C_A^* - 0) = R_A = k_L a C_A^* \quad [2.52]$$

con lo que el área interfacial y la fracción de líquido en el reactor debe ser grande. En estos casos puede ser apropiado utilizar un reactor tipo tanque agitado.

La ecuación [2.52] indica, que la velocidad que controla el proceso viene determinada por el transporte másico a través de la película líquida. El flujo másico a través de la interfase es proporcional al producto $k_L a$. En esta situación, este es el fundamento de usar la reacción química como medida directa de $k_L a$, a partir de la velocidad de absorción cuando C_A^* es conocido, independientemente del grado de mezcla de la fase líquida.

2.2.2.2 Régimen de reacción rápida

A) Reacción moderadamente rápida: $0,3 < Ha < 3$ (Región C)

La reacción es lo suficientemente rápida para que una parte importante del gas reaccione en la película líquida antes de atravesarla. El gas no reaccionante pasa al seno del líquido donde C_{A0} es muy pequeño (Fig. 2.6.c).

Puesto que una cantidad pequeña de gas A, reacciona en la película líquida, el perfil de concentración se vuelve curvo, ya que el gradiente de concentración en la superficie (l') es superior al que existe en la cara interna de la película (ww'). El factor de aceleración, E, es la relación entre las pendientes l' y lw , (Fig. 2.6c). Si E es apreciablemente mayor que 1, la reacción tiene un efecto apreciable sobre la velocidad de absorción, correspondiendo esta situación al apartado B. En este caso, el área interfacial comienza a tener más importancia en el control de la velocidad global del proceso que el volumen de la fase de reacción.

B) Reacción rápida en la película de difusión: $Ha > 3$

Para valores de Hatta mayores que 3, la reacción es tan rápida que ocurre completamente en la película líquida durante el transporte del componente A. La concentración de A en el seno del líquido es prácticamente cero, cumpliéndose:

$$\Phi = N_A a = k_L a E C_A^* \quad [2.53]$$

Para estas reacciones, la velocidad de reacción será elevada si el área interfacial es grande. Así, se requiere un área interfacial grande en el contactor, mientras que la fracción de volumen de reactor, que ocupa la disolución líquida, no es un parámetro importante; por estas razones el uso de una columna de relleno o de platos puede ser el contactor apropiado.

El conjunto de soluciones obtenidas por Van Krevelen y Hoftijzer (1948), demuestran que el factor de aceleración se puede expresar como una función del módulo de Hatta y del factor de aceleración instantáneo, E_i . Los parámetros E, Ha y E_i están relacionados matemáticamente por:

$$E = \frac{\sqrt{\frac{Ha^2 (E_i - E)}{(E_i - 1)}}}{\tanh \sqrt{\frac{Ha^2 (E_i - E)}{(E_i - 1)}}} \quad [2.54]$$

En la Figura 2.7, se muestran las curvas representadas por dichos autores mediante la expresión [2.54], donde las distintas líneas corresponden a los valores diferentes del parámetro $z_D = E_i - 1$.

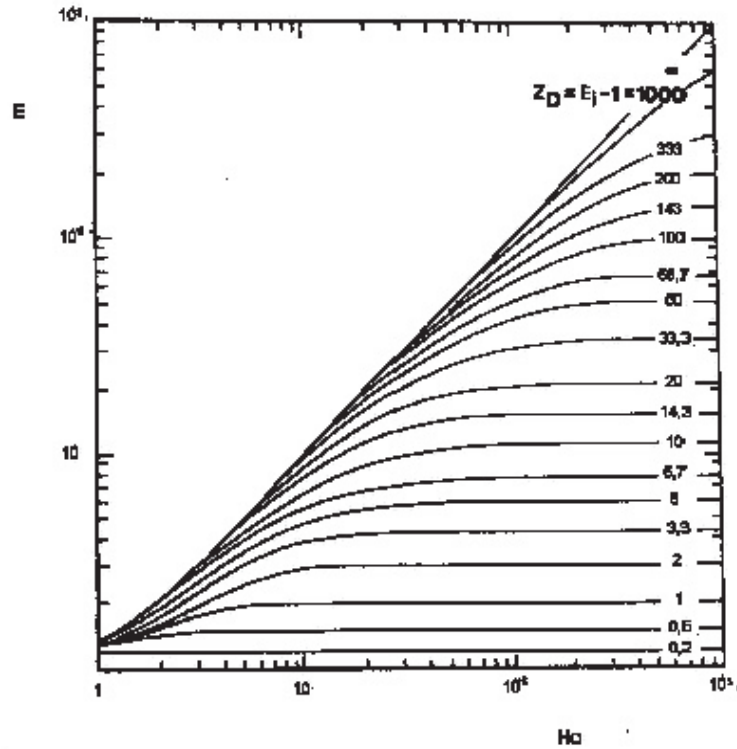


Fig. 2.7 Variación del factor de aceleración con el módulo de Hatta

Para un valor determinado de E_i , un aumento en el módulo de Hatta produce un aumento de E , hasta un valor límite que tiene lugar cuando $E = E_i$. En este contexto hay que considerar que en la teoría de la película E_i viene dado por:

$$E_i = 1 + \left[\frac{D_B}{z_b D_A} \right] \left[\frac{C_{B_0}}{C_A} \right] \quad [2.55]$$

Una de las consideraciones límites que se observa en la Figura 2.7, es el caso de una reacción rápida de pseudo-primer orden. En esta situación, se cumple que $3 < Ha < E_i/2$. Si la concentración del componente B en el seno del líquido es mayor que C_A^* , la cinética de la reacción se hace de pseudo- primer orden.

$$k_1 = k_2 C_{B_0} \quad [2.56]$$

siendo k_1 la constante cinética de una reacción de pseudo-primer orden

La ecuación

$$D_A = \left[\frac{d^2 C_A}{dx^2} \right] - k_2 C_A C_B = 0 \quad [2.57]$$

junto con las condiciones límites:

$$\begin{aligned} \text{para } x = 0 & \quad C_A = C_A^* \\ \text{para } x = \delta_L & \quad C_A = C_{A0} \end{aligned}$$

conduce a la expresión

$$C_A = \frac{1}{\sinh Ha} \left\{ C_{A0} \sinh \left[x \sqrt{\frac{C_{B0} k_2}{D_A}} \right] + C_A^* \sinh \left[\left(\frac{D_A}{k_L} - x \right) \sqrt{\frac{C_{B0} k_2}{D_A}} \right] \right\} \quad [2.58]$$

y la densidad de flujo media de absorción será:

$$N_A = -D_A \left[\frac{dC_A}{dx} \right]_{x=0} = k_L \left[C_A^* - \frac{C_{A0}}{\cosh Ha} \right] \left[\frac{Ha}{\tanh Ha} \right] \quad [2.59]$$

Si $Ha < Ei/2$, el punto que representa el factor de aceleración está próximo al límite de la diagonal de la Figura 2.7. Físicamente significa que el reactivo B difunde hacia la superficie lo suficientemente rápido para que no exista, en esta zona, disminución de este componente debido a la reacción, de manera que C_{B0} , permanece prácticamente constante. La velocidad local de reacción del gas disuelto sería $k_2 C_{B0} C_A$.

Por otra parte, como también $Ha > 3$, todo el gas disuelto reacciona en la película y nada difunde hacia el seno del líquido ($C_{A0} = 0$), siendo el perfil de concentración el que se muestra en la Figura 2.6e para este caso, y considerando la ecuación [2.59],

$$N_A = k_L C_A^* \left[\frac{Ha}{\tanh Ha} \right] \simeq Ha k_L C_A^* \quad [2.60]$$

y según la Figura 2.7, una adecuada aproximación sería

$$E = Ha \quad [2.61]$$

$$N_A = C_A^* \sqrt{D_A k_2 C_{B0}} \quad [2.62]$$

Antecedentes Bibliográficos

lo que permite:

$$\Phi = N_A a = a C_A^* \sqrt{D_A k_2 C_{B0}} \quad [2.63]$$

Esta situación corresponde a la absorción en régimen de reacción rápida de pseudo-primer orden. En este caso, el espesor de película, o el valor de k_L , es irrelevante y no aparece en la expresión para la densidad de flujo media, N_A , o para la velocidad de absorción por unidad de volumen del reactor, Φ . Esta situación concreta es la base de un método químico para medir el área interfacial directamente a partir de la densidad de flujo cuando $C_A^* (D_A k_2 C_{B0})^{1/2}$ es conocido.

2.2.2.3 Régimen de reacción instantánea

Puede observarse en la Figura 2.7, que para un valor determinado de E_i (es decir, para valores conocidos de z_b , D_A , D_B , C_A y C_{B0}) cuando $Ha > 10 E_i$, un aumento en el módulo de Hatta conduce a un valor límite del factor de aceleración, $E = E_i$.

En esta situación, el componente gaseoso A reacciona instantáneamente con el componente B debido a que la constante de velocidad es alta, la concentración de B es bastante menor que la solubilidad de A o la velocidad de transferencia de materia es pequeña.

Existe un plano anterior a la interfase, a la distancia δ_T , donde la concentración de ambos componentes es cero y la velocidad de reacción es igual a la que los dos componentes pueden difundir al plano de reacción. En este caso, la cinética de la reacción tiene poca importancia y el perfil de concentraciones es similar al que se muestra en la Figura 2.6f. El proceso global está controlado por la difusión de uno o ambos componentes.

La velocidad a la que ambos componentes reaccionan en el plano de reacción sería:

$$z_b D_A \frac{C_A^* - 0}{\delta_T} = D_B \frac{(C_B - 0)}{\delta_L - \delta_T} \quad [2.64]$$

por lo que la densidad de flujo media será:

$$N_A = D_A \frac{C_A^*}{\delta_T} = D_A \frac{C_A^*}{\delta_L} \left[1 + \frac{D_B}{z_b D_A} \frac{C_{B0}}{C_A^*} \right] \quad [2.65]$$

o bien

$$N_A = k_L C_A^* \left[1 + \frac{D_B}{z_b D_A} \frac{C_{B0}}{C_A^*} \right] = k_L C_A^* E_i \quad [2.66]$$

y

$$\Phi = N_A a = (a k_L) C_A^* E_i \quad [2.67]$$

También esta situación es importante, pues puede ser la base de un método químico para medir tanto $k_L a$ (cuando $C_A \ll C_{B0}$) como $k_G a$. En este último caso, se trataría de un soluto gaseoso mezclado con gas insoluble con el plano de reacción en la interfase.

2.2.3 Absorción simultánea de gases

En la absorción con reacción química de mezclas gaseosas multicomponentes, se establece una competencia entre los gases por el mismo reactivo de la fase líquida, lo que provoca que la selectividad de la absorción se pueda ver afectada incidiendo en la velocidad de absorción de los distintos componentes gaseosos.

En el caso más sencillo de separación de dos gases de una corriente gaseosa, los equilibrios que se producen son complejos, pues cada soluto afecta a la solubilidad del otro en el intento de reaccionar con la disolución absorbente.

Si A_1 y A_2 son los componentes gaseosos y B_1 el reactivo de la fase líquida, las reacciones simultáneas que se producen según Roper *et al.* (1962) son las siguientes:



Si las reacciones son irreversibles e instantáneas, el compuesto B_1 puede coexistir con cualquiera de los gases A_1 , A_2 ; sin embargo si las reacciones son reversibles tendrá lugar el siguiente equilibrio global:



Para muchas aplicaciones industriales es necesario eliminar tanto el CO_2 como el H_2S y posiblemente otros compuestos por razones económicas o ecológicas. El gas natural, los gases de refinerías y los gases de síntesis, contienen grandes cantidades de CO_2 y H_2S . Estas cantidades de CO_2 en el gas natural, reducen su valor calorífico como gas, por lo que se debe eliminar para aumentar la calidad del mismo. En el caso del H_2S , se debe eliminar debido a que tanto el propio gas como sus productos de reacción son muy corrosivos, ocasionando graves problemas en las instalaciones industriales y notables pérdidas económicas (Faiz *et al.*, 2011).

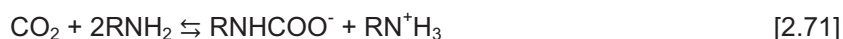
Antecedentes Bibliográficos

Los absorbentes que más se utilizan para la absorción simultáneas de CO₂ y H₂S son las alcanolaminas, entre ellas, MEA, MDEA, DEA y DIPA debido a su bajo precio, alta reactividad y fácil regeneración. Por estas razones, las tecnologías más ampliamente utilizada para la absorción simultánea de estos gases son el proceso Amine Guard FS que utiliza un disolvente denominado URCASOL, siendo uno de sus componentes mayoritarios MDEA. Mientras que el proceso ADIP utiliza DIPA o MDEA. Hay que indicar, que el proceso aMDEA desarrollado y patentado por la compañía BASF es de las pocas tecnologías que además elimina mercaptanos, gases que son necesarios eliminar junto con CO₂, H₂S y COS en los procesos de licuación de gases. En el proceso Benfield, se utiliza DEA junto con carbonato potásico caliente, siendo un proceso muy extendido por ser económico y muy eficaz (Yildirim *et al.*, 2012).

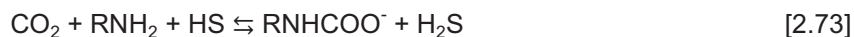
Las principales mezclas gaseosas procedentes de los procesos industriales que han sido objeto de investigación en el laboratorio son: CO₂-H₂S, CO₂-SO₂ y SO₂-NO₂, (Yildirim *et al.*, 2012). Los trabajos más relevantes se comentan a continuación.

En relación al uso de alcanolaminas, Astarita *et al.* (1982), aplica un modelo termodinámico simplificado, obtenido por extrapolación de los datos de equilibrio, a valores muy bajos de concentraciones de gases ácidos en disoluciones para el sistema CO₂-H₂S-monoetanolamina, e indica que si ambos gases se absorben de forma simultánea en régimen de reacción instantáneo, la dirección de la transferencia de materia para uno de los dos gases puede ser contraria respecto al signo de la fuerza impulsora, debido a que el componente con mayor fuerza impulsora desplaza al que tiene menor.

En este caso particular tienen lugar las siguientes reacciones:



siendo la reacción global:



Por otra parte, la eficacia de la separación entre el CO₂ y el H₂S parece depender del contactor empleado. En este sentido, Pacheco y Rochelle (1998) encuentran una separación más selectiva del sulfuro de hidrógeno cuando se utilizan columnas de platos frente a columnas de relleno.

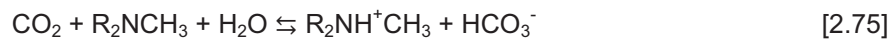
Más recientemente, se están utilizando contactores con membranas que junto con disoluciones acuosas de MEA, permiten la separación de estas mezclas de gases (Faiz *et al.*, 2009; Rongwong *et al.*, 2012).

Otros autores (Haimour *et al.*, 1987a), también han estudiado la absorción simultánea de CO₂-H₂S en un reactor tipo tanque agitado, para una mezcla que los contiene diluidos con N₂, empleando una disolución acuosa de metildietanolamina como agente absorbente.

La reacción global que ocurre entre el H₂S y la alcanolamina terciaria MDEA, es similar a la que tiene lugar con las alcanolaminas primarias y secundarias:



Para el CO₂ tiene lugar la reacción:



La reacción del H₂S se puede considerar como instantánea mientras que la del CO₂ es de segundo orden global (Haimour *et al.*, 1987a; Pacheco y Rochelle, 1998). Según Yu *et al.* (1985), esta amina terciaria actúa realmente como catalizador en la hidrólisis del dióxido de carbono.

Otras alcanolaminas utilizadas para estos gases han sido las mezclas de 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) y DEA, obteniéndose buenos resultados (Mandal *et al.*, 2004) y DEA + MDEA. (Mandal *et al.*, 2006). Los resultados experimentales obtenidos en estas investigaciones se ajustan bien al modelo matemático desarrollado por Rascol *et al.* (1997) que permite interpretar la transferencia simultánea de materia del CO₂ y H₂S en mezclas de alcanolaminas, utilizando la teoría de la película.

Por otra parte, Bontozoglou y Karabelas (1993) han utilizado, en sustitución de las alcanolaminas, disoluciones acuosas de hidróxido sódico para la absorción simultánea del sistema CO₂-H₂S, observando cierta absorción selectiva del sulfuro de hidrógeno.

2.2.4 Absorción de gases no isoterma

En algunos sistemas implicados en procesos de absorción tanto física como con reacción química, se puede producir un aumento de la temperatura de la fase líquida, principalmente cerca de la interfase de separación gas-líquido. Este efecto, debido a los calores de disolución y reacción, disminuye la solubilidad del gas e incrementa la velocidad de la reacción en las proximidades de la interfase gas-líquido (Danckwerts, 1953; Mann y Moyes, 1977; López-Arjona *et al.*, 2000).

Mientras que en algunos casos, estos efectos son despreciables dado que los aumentos de temperatura son muy pequeños (Danckwerts 1970), en otros, la elevación de temperatura influye significativamente en el proceso.

Antecedentes Bibliográficos

En este sentido, Mann y Moyes (1977) determinaron incrementos significativos de la temperatura, en la reacción de sulfonación de dodecibenceno con trióxido de azufre, y Chatterjee y Altwicker (1987), en las de cloración y oxidación de hidrocarburos. Ponter *et al.* (1974), por mediciones directas utilizando una técnica de infrarrojo, detectaron aumentos de temperatura de 20 °C en la interfase de separación.

Dependiendo del tipo de contactor elegido, se pueden encontrar diferencias en cuanto a los incrementos de temperatura observados; así, para una columna de paredes mojadas los incrementos son menores que para un reactor de área interfacial plana, debido a una mejor disipación del calor en la columna.

En sistemas de absorción con reacción química, es necesario conocer estos efectos térmicos para poder realizar un diseño adecuado del contactor utilizado en el proceso de absorción. En este sentido, distintos autores han analizado teóricamente para reacciones de primer y segundo orden, el incremento de temperatura interfacial, utilizando las teorías de la película o de la penetración. Para reacciones de primer orden, cabe destacar los enfoques argumentados por Danckwerts (1953), Shah (1972), Mann y Moyes (1977), Asai *et al.* (1985), Chatterjee y Altwicker (1987) y López-Arjona *et al.* (2000). En el caso de reacciones de segundo orden se pueden indicar los trabajos de Bhattacharya *et al.* (1987) y de Al-Ubaidi *et al.* (1990) que usan en sus modelos la teoría de la película, mientras que Evans y Selim (1990) y López-Arjona *et al.* (2000), emplean la teoría de la penetración.

En los modelos comentados hasta ahora, cabe señalar que, en absorción no isoterma, no consideran que puedan existir pérdidas por evaporación de la fase líquida o transporte de energía (no despreciable) hacia la fase gaseosa, debido a una elevación drástica de la temperatura en la interfase.

Sin embargo, otros autores (Al-Ubaidi y Selim, 1992) sí consideran la posible existencia de transferencia de materia y energía hacia la fase gaseosa, debido al incremento de temperatura interfacial.

En cuanto a los efectos térmicos producidos en la absorción con reacción química de CO₂ en disoluciones acuosas de alcanolaminas, hay que tener presente la presión parcial del gas. Todos los grupos de investigación que han trabajado a presiones parciales bajas parecen coincidir en considerar despreciables los efectos térmicos. Sin embargo, cuando la absorción de CO₂ se realiza a presiones parciales elevadas, pueden producirse elevaciones considerables de la temperatura al no poder evacuarse con suficiente rapidez el calor que se genera.

En los trabajos realizados por Clarke (1964) utilizando CO₂, a presiones cercanas a la atmosférica, en disoluciones acuosas de monoetanolamina, se resalta la influencia del calor de

reacción en las velocidades de absorción, influencia despreciable cuando la presión parcial del CO_2 en sus experimentos es del orden de 80 mm Hg.

Otras alcanolaminas estudiadas en relación a los efectos térmicos asociados en los procesos de absorción de dióxido de carbono a altas presiones parciales han sido, las primarias monoetanolamina, 1-Amino-2-propanol (MIPA), 3-amino-1-propanol (AP); las secundarias diisopropanolamina (DIPA) y 2-metil-amino-etanol (MAE) y las terciarias metildietanolamina y trietanolamina (TEA). Los experimentos se realizaron en un reactor tipo tanque agitado, en un intervalo de temperaturas comprendido entre 283-303 K y variando la concentración de alcanolamina entre 0,1 a 3,0 M. Se detectaron, a partir de medidas de temperatura y mediante un proceso iterativo, incrementos de temperatura significativos. Los valores máximos de dicho incrementos fueron próximos a 30 K en las disoluciones acuosas de MIPA (Camacho *et al.*, 1997), cercanos a 26 K para AP (Camacho *et al.*, 2000a), en torno a 30 K para el caso de MEA (Camacho *et al.*, 2000b), de hasta 0,5-1 K para disoluciones acuosas de AMP (Camacho *et al.*, 2005a), o 43 K para el caso de las disoluciones acuosas de MAE (Pacheco *et al.*, 2012). En todos los casos, se observó que el incremento de temperatura aumenta inicialmente con la concentración de alcanolamina, pero a valores elevados de la concentración, estos incrementos permanecen constantes e incluso experimentan cierta disminución. El hecho tendría cierta justificación, si se considera que cuando el gradiente de temperatura es elevado puede existir eliminación del calor generado mediante transporte por convección hacia la fase gaseosa, además de por transferencia hacia la fase líquida (Camacho *et al.*, 2000a). Para las demás alcanolaminas estudiadas, se comprobó que el proceso de absorción transcurría en condiciones isotermas (Camacho *et al.*, 2005b; Camacho *et al.*, 2008; La Rubia *et al.*, 2012).

La causa principal de la generación de calor en la absorción con reacción química es, obviamente, que los procesos son exotérmicos. De tal forma, que al aumentar la temperatura de la fase líquida en las inmediaciones de la interfase, se producen dos efectos contrapuestos; de un lado, el aumento de temperatura produce también aumento de la velocidad de absorción al incrementarse la constante cinética, por otra parte, la solubilidad del gas disminuye con el aumento de la temperatura, pudiendo equilibrarse ambos efectos. De forma general, se podría decir que la velocidad de absorción aumentará o disminuirá dependiendo de la influencia relativa de la temperatura sobre la constante de velocidad, coeficiente de difusión y solubilidad del gas que se trata de absorber.

2.2.5 Desabsorción de gases

La operación unitaria contraria a la absorción es la desabsorción, en ella un gas disuelto en un líquido es arrastrado por un gas inerte siendo eliminado del líquido.

Antecedentes Bibliográficos

La desabsorción de sustancias volátiles de los líquidos, sin reacción química o precedida de una reacción química, es una operación que se realiza frecuentemente en los procesos industriales y se puede decir que su importancia es similar.

El objetivo fundamental de la desabsorción física es la recuperación de uno o más gases reutilizables o bien la eliminación de gases que previamente habían sido absorbidos, con el fin de poder reutilizar el absorbente. Un proceso de desabsorción representa una etapa regenerativa para un sistema de absorción.

Para que pueda existir transferencia de materia, la fuerza impulsora es la diferencia entre la concentración del soluto en el líquido y la concentración que tendría la fase líquida si ésta estuviese en equilibrio con la fase gaseosa.

Generalmente los procesos de desabsorción van seguidos de los correspondientes de absorción, situándose próximos los equipos para que el líquido absorbente pueda ser liberado del soluto o solutos y poder ser reutilizado.

La desabsorción podrá ser física o precedida de reacción química según que la absorción haya sido física o química.

2.2.5.1 Desabsorción física

En el proceso de desabsorción física se podrían aplicar las consideraciones planteadas en el apartado 2.2.1, teniendo en cuenta que ahora la fuerza impulsora del proceso vendría dada por las diferencias de concentración del gas en el líquido y la correspondiente en condiciones de equilibrio.

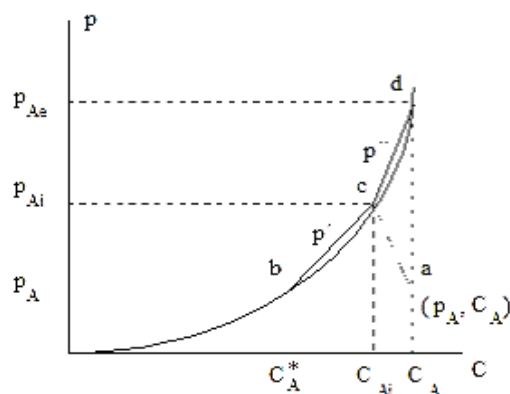


Fig. 2.8 Relaciones entre presiones parciales y concentraciones de un componente en un sistema binario gas-líquido para la desabsorción física.

En la Figura 2.8, se representa el sistema binario gas-líquido, siendo p_A y C_A valores de no equilibrio; se establecerá transferencia de materia desde la fase líquida a la fase gaseosa, siendo la densidad de flujo

$$N_A = k_L (C_A - C_{Ai}) = -k_G (p_A - p_{Ai}) \quad [2.76]$$

o bien

$$-\frac{k_L}{k_G} = \frac{p_A - p_{Ai}}{C_A - C_{Ai}} \quad [2.77]$$

Para los coeficientes globales de transferencia de materia se puede escribir:

$$N_A = K_L (C_A - C_A^*) = -K_G (p_A - p_{Ae}) \quad [2.78]$$

estando los coeficientes individuales y globales relacionados por las siguientes expresiones:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{p'k_G} \quad [2.79]$$

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{p''}{k_L} \quad [2.80]$$

Si controla la fase líquida, k_G o bien p' serán muy grandes, quedando la expresión [2.79] en la forma:

$$\frac{1}{K_L} \approx \frac{1}{k_L} \quad [2.81]$$

es decir, los coeficientes global e individual referidos a la fase líquida tienen aproximadamente el mismo valor.

Si controla la fase gaseosa, k_L será muy grande o bien p'' muy pequeña, quedando la expresión [2.80] en la forma:

$$\frac{1}{K_G} \approx \frac{1}{k_G} \quad [2.82]$$

es decir, los coeficientes global e individual referidos a la fase gaseosa tienen aproximadamente el mismo valor.

Antecedentes Bibliográficos

En la Tabla 2.3 se recogen ejemplos de desabsorción física de importancia industrial.

Tabla 2.3
Procesos industriales de desabsorción física

Procesos de separación
HCl de productos clorados
C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ de hidrocarburos pesados
CS ₂ de hidrocarburos pesados
NH ₃ de agua
CO ₂ y H ₂ S de carbonato de propileno
SO ₂ de agua
SO ₃ de ácido sulfúrico fumante
Acetileno de acetona
HCl mediante corriente de oxígeno (conversión de HCl en Cl ₂)
Eliminación de hidrocarburos volátiles contenidos en hidrocarburos pesados
Eliminación de hidrocarburos volátiles contenidos en aguas contaminadas

2.2.5.2 Desabsorción precedida de una reacción química

En el caso de que se produzcan reacciones químicas previas a una operación de desabsorción, el problema puede ser bastante más complejo que en la operación directa de absorción, de hecho se conoce menos este proceso.

La dificultad que entraña esta operación inversa, para recuperar el disolvente y poder reutilizarlo, es debida a la irreversibilidad de alguna de las reacciones que se producen en el proceso de absorción.

En la mayoría de los procesos de absorción, donde están involucradas reacciones químicas, es necesario realizar un proceso regenerativo, es decir, las disoluciones consumidas en las columnas de absorción podrían ser regeneradas y posteriormente reutilizadas nuevamente en el proceso de absorción.

La regeneración es, a menudo, acompañada de calor con el fin de alcanzar temperaturas relativamente elevadas; para este propósito se utiliza como agente desorbedor vapor o algún gas inerte. En algunos casos especiales las disoluciones consumidas no son regeneradas y consecuentemente desechadas, por ejemplo, en el caso de eliminación de pequeñas cantidades de CO₂, de una mezcla de varios gases, por disoluciones acuosas de hidróxido sódico, la disolución consumida, generalmente, no es regenerada. De la misma forma, en la producción de CO₂ por calentamiento del petróleo conteniendo algún sulfuro, la eliminación selectiva de SO₂ se realiza por absorción de este último gas en disoluciones acuosas de carbonatos y la disolución contaminada no es regenerada. En la Tabla 2.4 se recogen procesos de importancia industrial de la desabsorción precedida de una reacción química.

En ciertos casos, las operaciones de absorción se realizan bajo presión, mientras que la desabsorción se lleva a cabo mayoritariamente a presión atmosférica para incrementar la fuerza impulsora del proceso. De esta manera, una parte considerable del absorbente utilizado puede regenerarse debido a la saturación de la disolución consumida. Además, cuando las disoluciones acuosas son reutilizadas como absorbentes, utilizando vapor de agua como agente desorbedor, parte de este puede ser obtenido suministrando vapor indirecto en el calderín de la columna de desabsorción. Otra parte del vapor requerido, se aporta como alimentación directa del mismo; la disolución regenerada puede ser diluida y preparada a las especificaciones deseadas (Pires *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2008).

Tabla 2.4
Procesos de desabsorción precedida de reacción química

Procesos de separación
Separación de CO de mezclas amoniacales de ClCu
Separación de NO de mezclas de FeSO ₄ -NO
Separación de etilenglicol de agua en la fabricación de poliéster y poliamidas
Separación de Cl ₂ de agua y salmuera
Separación de CO ₂ en disoluciones carbonatadas de potasio y de alcanolaminas
Separación de H ₂ S de disoluciones de KOH y alcanolamina
Separación de Cl ₂ de SCl ₂
Separación de SO ₂ de disoluciones de dimetilnilina
Separación de HCl en la fabricación de sulfatos de alcoholes grasos

El proceso de absorción en la columna principal es susceptible de una evaluación analítica por medio de las teorías de la película y de la penetración. Esta evaluación es a veces útil para el diseño de la columna de desabsorción. Por ejemplo, en el caso de absorción de CO₂ en disoluciones acuosas de hidróxido de potasio y alcanolaminas, el coste de la columna de desabsorción es generalmente mayor que el de la columna de absorción. Los costes añadidos sumados a los costes de mantenimiento son algo mayores en las columnas de desabsorción.

Esto es debido a que las temperaturas de operación de las columnas de desabsorción son 110-130 °C, mientras que en el absorbedor la temperatura de operación está en el intervalo de 30-60°C (Dubois y Thomas, 2011; Zhang *et al.*, 2009). Por otro lado, la concentración de productos de degradación de las alcanolaminas es alta y puede alcanzar entre el 1-3% del contenido total de alcanolamina. Estos productos, son consecuencia de las reacciones irreversibles que tienen lugar con los gases minoritarios presentes en las corrientes gaseosas (O₂, SO₂, NO₂), con contaminantes del propio disolvente o con productos de corrosión (Bello y Idem, 2005; Freeman *et al.*, 2010; Goff y Rochelle, 2006; Supap *et al.*, 2009).

En la Figura 2.9, se muestra un esquema de una planta de tratamiento de gas.

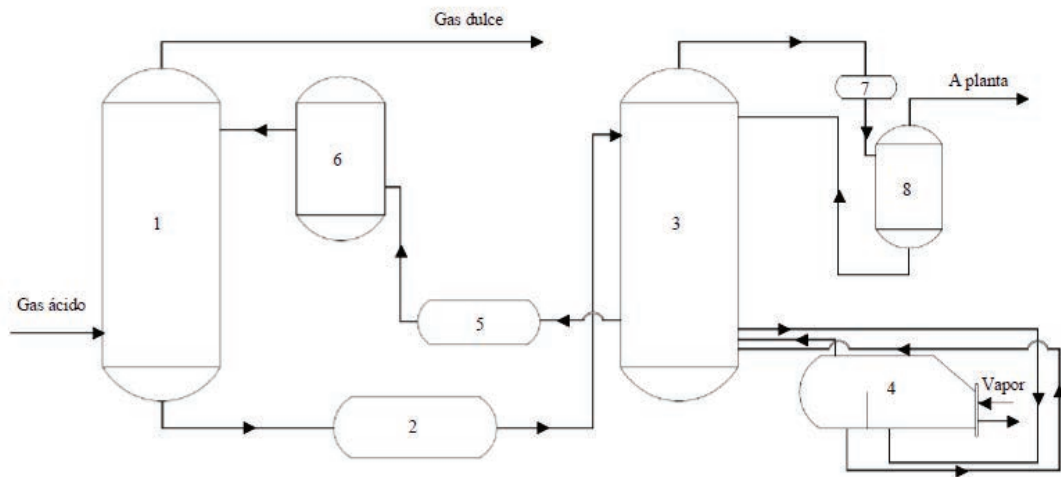


Fig. 2.9 Diagrama de flujo de una planta de tratamiento de gas: -1- Torre de absorción con alcanolamina; -2- Intercambiador de calor; -3- Torre de desabsorción; -4- Reactivador de alcanolamina; -5- Enfriadores de alcanolamina; -6- Tanque de almacenamiento de alcanolamina; -7- Condensador; -8- Tanque de refluo. Urencio (1957) y Bonis *et al.* (2008).

En la Tabla 2.5, se recogen ejemplos de importancia industrial de procesos simultáneos absorción-desorción con reacción química.

Tabla 2.5
Procesos simultáneos de absorción-desorción con reacción química

Procesos
Reacción entre HCl y alcoholes en presencia de ZnCl ₂ . Desabsorción de agua
Oxidación de compuestos orgánicos con HNO ₃ y NO ₂ . Desabsorción de NO
Absorción de N ₂ O ₄ en disoluciones acuosas de KCl. Desabsorción de NO
Absorción de óxidos de nitrógeno (NO ₂ y N ₂ O ₄) en agua. Desabsorción de NO
Cloración de disoluciones acuosas de NaBr. Desabsorción de Br ₂
Absorción de SO ₂ en disoluciones acuosas de NaCl. Desabsorción de ClO ₂
Absorción de C ₂ H ₂ en HF. Desabsorción de HF y C ₂ H ₃ F
Absorción de CO ₂ en disoluciones acuosas de SBA. Desabsorción de H ₂ S
Absorción de CO ₂ en disoluciones acuosas de HCN. Desabsorción de ClCN
Oxidación de compuestos orgánicos como tolueno, parafinas, etc. Desabsorción de agua
Absorción de fosfógeno en agua. Desabsorción de CO ₂
Absorción de SO ₂ , HCl y HF en disoluciones acuosas de carbonatos. Desabsorción de CO ₂
Cloración de compuestos orgánicos. Desabsorción de CO ₂
Absorción de O ₃ en ácidos grasos insaturados y ésteres. Desabsorción de O ₂
Absorción de SO ₂ y O ₂ en piro sulfato potásico mezclado con V ₂ O ₅ . Desabsorción de SO ₃
Reacción de HCl y CH ₃ OH en presencia de Cl ₂ Zn
Bromación con BrCl. Desabsorción de HCl
Absorción de NOCl en ciclohexano. Desabsorción de HCl
Absorción de CO ₂ y H ₂ S en el sistema DEA-K ₂ CO ₃ . Desabsorción de CO ₂ y H ₂ S

2.3 ABSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO

La elección del disolvente para la absorción de dióxido de carbono, depende de dos aspectos principalmente como son las características de la corriente gaseosa y las especificaciones en cuanto a pureza del gas. Otros aspectos a tener en cuenta, están relacionados con el coste, la degradabilidad, corrosividad o peligrosidad del mismo (Yildirim *et al.*, 2012).

Los disolventes más empleados con el CO₂, son principalmente disoluciones acuosas aunque debido al carácter ácido del gas, cualquier disolución alcalina será un buen disolvente químico.

La disolución de CO₂ en agua produce la formación de ácido carbónico según:



Por otra parte, como los disolventes del CO₂ son alcalinos, es importante la reacción de formación del ión bicarbonato:



El mecanismo de esta reacción se puede explicar considerando dos aspectos (Astarita, 1983).

El primero, se basa en la reacción [2.84] y la velocidad viene dada por,

$$r = k [\text{OH}^-] ([\text{CO}_2] - [\text{CO}_2]^*) \quad [2.85]$$

donde

$$[\text{CO}_2]^* = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{OH}^-] K_2} \quad [2.86]$$

siendo K₂ la constante de equilibrio para la reacción [2.84].

El segundo, está basado en la reacción directa del CO₂ con el agua, seguida de una rápida disociación del ácido carbónico,



En este caso, la velocidad de reacción viene dada por la ecuación

$$r = k [\text{CO}_2] \quad [2.88]$$

Antecedentes Bibliográficos

Sin embargo, el valor de k es bastante pequeño de forma que sólo a valores de $\text{pH} < 8$ este segundo mecanismo tiene una velocidad comparable con el primero.

2.3.1 En disoluciones de hidróxidos

Debido al carácter ácido del CO_2 , son muy empleadas como disolventes las disoluciones acuosas de NaOH y KOH (Danckwerts, 1970).

La reacción principal del dióxido de carbono en disoluciones acuosas de hidróxidos es:



siendo la constante de equilibrio:

$$K = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_2] [\text{OH}^-]^2} \quad [2.90]$$

siguiendo un mecanismo, que según Astarita (1983), sería:



Las disoluciones de hidróxidos son muy empleadas para disminuir la presión parcial de CO_2 en una corriente gaseosa, pues según la ley de Henry:

$$p_{\text{CO}_2} = \text{He} [\text{CO}_2] \quad [2.93]$$

y de acuerdo con la expresión [2.90],

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{\text{He}}{K} \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{OH}^-]^2} \quad [2.94]$$

Por ello, se pueden emplear disoluciones de hidróxidos para eliminar las últimas trazas de CO_2 en corrientes gaseosas que previamente han sido tratadas en otros procesos.

2.3.2 En disoluciones de carbonatos

Industrialmente, se utilizan disoluciones acuosas de carbonato potásico para absorber dióxido de carbono. Estas disoluciones son la base del proceso industrial conocido por proceso Benfield que es utilizado en la eliminación del dióxido de carbono en la síntesis de amoníaco (Yildirim *et al.*, 2012).

La reacción que tiene lugar con una disolución parcialmente carbonatada que contiene K_2CO_3 , es:



Pues debe considerar las reacciones parciales:



La reacción [2.96] puede considerarse instantánea al estar la concentración de OH^- en equilibrio con las de los iones HCO_3^- y CO_3^{2-} . Siendo la reacción [2.97] de gran importancia cuando el $pH > 10$.

En este proceso, sólo es necesario considerar las especies HCO_3^- y CO_3^{2-} , aunque existen en la fase líquida iones OH^- , H^+ y K^+ , además de agua. Sin embargo, el catión K^+ no participa en ninguna reacción por lo que se puede considerar como inerte, Astarita (1983). En cuanto a las concentraciones de los iones OH^- y H^+ son siempre menores que las de HCO_3^- y CO_3^{2-} , o de ambas conjuntamente, a menos que ocurra el proceso de desabsorción con formación de KOH , hecho bastante improbable.

En la reacción [2.96] la concentración de OH^- viene dada por la ecuación:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{K_2} \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad [2.98]$$

Por otra parte, la concentración de CO_2 libre, cuando la disolución está en equilibrio, se puede calcular según:

$$[CO_2]_e = \frac{K_2}{K_1} \frac{[HCO_3^-]^2}{[CO_3^{2-}]} \quad [2.99]$$

Antecedentes Bibliográficos

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+]}{[\text{CO}_2]} \quad [2.100]$$

$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad [2.101]$$

$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] \quad [2.102]$$

De acuerdo con la reacción [2.97], en el equilibrio la velocidad de la reacción inversa es igual a la velocidad de la reacción directa:

$$r_i = r_d = k_{\text{OH}} [\text{CO}_2] [\text{OH}^-] \quad [2.103]$$

Y el cociente entre las ecuaciones [2.100] y [2.102] conduce a:

$$\frac{K_1}{K_w} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2] [\text{OH}^-]} \quad [2.104]$$

y por tanto,

$$r_i = k_{\text{OH}} \frac{K_w}{K_1} [\text{HCO}_3^-] \quad [2.105]$$

La ecuación inversa es de primer orden con respecto a HCO_3^- (Danckwerts, 1970), y en condiciones de no equilibrio, la velocidad neta de reacción vendrá dada por:

$$r = r_d - r_i = k_{\text{OH}} \left\{ [\text{CO}_2] [\text{OH}^-] - \frac{K_w}{K_1} [\text{HCO}_3^-] \right\} \quad [2.106]$$

$$r = k_{\text{OH}} [\text{OH}^-] \left\{ [\text{CO}_2] - \frac{K_w}{K_1} \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{OH}^-]} \right\} \quad [2.107]$$

expresándose [2.106] en la forma:

$$r = k_{\text{OH}} [\text{OH}^-] ([\text{CO}_2] - [\text{CO}_2]_e) \quad [2.108]$$

siendo $[\text{CO}_2]_e$ la concentración de CO_2 en equilibrio con las concentraciones locales de HCO_3^- y CO_3^{2-} .

Algunos investigadores, han propuesto procesos de absorción eficientes en los que la disolución de carbonato podía estar a temperaturas próximas a 100°C. En este sentido, Savage *et al.* (1980) proporcionan los valores de la constante cinética para disoluciones concentradas de carbonato en un rango de temperaturas comprendido entre 50 y 110°C, utilizando CO₂ puro en un contactor de esfera mojada.

En los últimos años, se está investigando la absorción de dióxido de carbono mediante disoluciones de carbonatos a las que se les añade otras sustancias que mejoren la capacidad de absorción del disolvente. En este sentido, se han estudiado adiciones de ácido bórico (Ghosh *et al.*, 2009; Smith *et al.*, 2012), arginina (Shen *et al.*, 2013), piperizina (Oexmann *et al.*, 2008; Cullinane y Rochelle, 2004) o monoetanolamina (Thee *et al.*, 2012).

2.3.3 En disoluciones de alcanolaminas

Las alcanolaminas son sustancias que dan lugar a disoluciones más básicas que el carbonato potásico, por lo que reducen en mayor grado el contenido de gases ácidos.

En general, poseen al menos un grupo hidroxilo y un grupo amino, en su estructura química. El grupo hidroxilo incrementa la solubilidad en agua y reduce la presión de vapor de la alcanolamina. Por su parte, el grupo amino, es el que da el carácter alcalino a la disolución acuosa, necesario para la absorción de gases ácidos.

Las alcanolaminas se pueden dividir en tres grupos de acuerdo a su estructura química: primarias, secundarias y terciarias. Las alcanolaminas primarias tienen un átomo de nitrógeno y dos átomos de hidrógeno unidos a él directamente, las secundarias sólo un átomo de hidrógeno unido directamente y las terciarias ninguno.

Las reacciones de dióxido de carbono y alcanolaminas se han venido estudiando intensamente durante los últimos años debido a las ventajas que presentan en la separación de gases ácidos de las corrientes gaseosas tales como su bajo precio, alta reactividad y fácil regeneración. Una amplia variedad de alcanolaminas como monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), diisopropanolamina (DIPA), N-Metildietanolamina (MDEA) y recientemente 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) y 2-piperidinetanol (2-PE) han sido consideradas (Ko y Li, 2000).

Son muchas las industrias que utilizan la operación de absorción, por medio de disoluciones de alcanolaminas en disolventes acuosos u orgánicos, para la separación del dióxido de carbono en corrientes gaseosas. Entre ellas, se pueden destacar las que se recogen en la Tabla 2.6.

Antecedentes Bibliográficos

Tabla 2.6
Industrias que utilizan la absorción de CO₂ mediante disoluciones de alcanolaminas

Tipo de industria	Alcanolamina utilizada	Aplicación	Ref.
Petroquímica:			
Obtención de etileno y propileno a partir de la nafta.	Monoetanolamina	Eliminación de SH ₂ , COS y CO ₂ procedentes de la pirolisis.	Stephenson (1984) King (1980) Chenier (2002)
Petroquímica	Monoetanolamina	Separación de gases ácidos de los gases de refinería.	Kraus (2001)
Producción de H ₂ a partir de hidrocarburos contaminados.	Monoetanolamina	Separación de CO ₂ del H ₂ .	Chenier (2002)
Refino químico.	Etanolaminas (en general)	Eliminación de CO ₂ y SH ₂ en el refino químico.	Vian (1999)
Gas natural:			
Obtención de amoníaco sintético a partir del gas natural.	Monoetanolamina en una segunda etapa de absorción.	Eliminación de CO ₂ de la mezcla H ₂ , N ₂ , CO ₂ que procede de la conversión de la mezcla gas natural, aire y vapor.	Stephenson (1984) Kraus (2001)
Tratamiento de gas natural.	Monoetanolamina, Diisopropanolamina y Metildietanolamina.	Separación de SH ₂ y CO ₂ existente en el gas natural.	Kraus (2001)
Obtención de metano por separación del gas natural.	Monoetanolamina y Dietanolamina.	Eliminación de CO ₂ y SH ₂ .	Chenier (2002)
Obtención del gas de síntesis por disociación del gas natural y del petróleo.	Diisopropanolamina, Dietanolamina y Diglicolamina.	Purificación del gas de síntesis.	Weissermel <i>et al.</i> (1998)
Refinerías de aceite y plantas de gas natural.	Monoetanolamina	Eliminación de CO ₂ y SH ₂ de las corrientes gaseosas.	Kraus (2001)
Purificación de gases combustibles y producción de gases de síntesis.	Metildietanolamina	Separación de SH ₂ y CO ₂ .	Kraus (2001)
Gas ciudad:			
Descontaminación de efluentes gaseosos.	Monoetanolamina	Eliminación de CO del gas ciudad.	Kraus (2001)

Tabla 2.6 (Cont.)
Industrias que utilizan la absorción de CO₂ mediante disoluciones de alcanolaminas

Tipo de industria	Alcanolamina utilizada	Aplicación	Ref.
Industria del carbón:			
Obtención de gas de síntesis en el proceso de conversión del gas de agua.	Trietanolamina	Separación de CO ₂ y SH ₂ del gas de síntesis.	Seader <i>et al.</i> (2006)
Obtención de gases.	Dietanolamina	Eliminación de CO ₂ y SH ₂ de gases de hidrogenación, en purificación por vía húmeda.	Seader <i>et al.</i> (2006)
Pirogenación del carbón.	Etanolaminas (en general)	Eliminación de CO ₂ , SH ₂ y CNH de los gases de Pirogenación.	Vian (1999)
Química inorgánica del carbón.	Monoetanolamina	Separación de CO del gas procedente de los carbones bituminosos.	Vian (1999)
Recuperación de S a partir del gas de coquería y otros gases.	Trietanolamina	Fijación química de SH ₂ .	Vian (1999)

Producción de carbamidas.	Monoetanolamina	Eliminación de CO ₂ de la mezcla NH ₃ y CO ₂ .	Kraus (2001)

Transformación química del metano.	Monoetanolamina	Separación de CO ₂ del H ₂ resultante de la oxidación del metano.	Kraus (2001)

Obtención de hidrógeno a partir de metano.	Monoetanolamina y Dietanolamina	Separación de CO ₂ del H ₂ .	King (1980) Mujliónov <i>et al.</i> (1985)

Química orgánica:			
Producción de óxidos de etileno por el método de oxidación directa	Etanolaminas (en general)	Eliminación de CO ₂ de gases industriales de las etapas intermedias.	Stephenson (1984)

Depuración de residuos industriales gaseosos.	Etanolaminas (en general)	Eliminación de CO ₂ , N ₂ O y SH ₂ .	Mujliónov <i>et al.</i> (1985)

Purificación de gases.	Etanolaminas (en general)	Separación de CO ₂ y SH ₂ .	Weissermel <i>et al.</i> (1998)

Fabricación de jabón.	Etanolaminas (en general)	Eliminación de gases ácidos inhibidores de corrosión y productos intermedios.	Stephenson (1984)

Antecedentes Bibliográficos

La química de las reacciones del dióxido de carbono, en fase líquida, con las distintas alcanolaminas es compleja y no del todo conocida (Astarita *et al.*, 1983; Rinker *et al.*, 1996). La complejidad de estos sistemas se puede poner de manifiesto si se considera que en los esquemas de reacción para aminas primarias y secundarias pueden estar involucradas hasta treinta reacciones diferentes; en fase líquida pueden existir como mínimo nueve compuestos o especies iónicas distintas: $R'RNH$, $R'RNH_2^+$, $RNCOO^-$, CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , H^+ (ó H_3O^+) y H_2O , siendo R y R' los radicales $-CH_2-CH_2OH$ ó $-H$, (Shen *et al.*, 2000).

Por estas razones, es imprescindible conocer la cinética de las reacciones involucradas en el proceso para cada alcanolamina, ya que de esta forma se pueden determinar de las velocidades de absorción y consecuentemente utilizar esta información, para el diseño y optimización de los equipos industriales de absorción en los que se llevan a cabo dichos procesos. Por otra parte, es necesario tener presente que la cinética de estas reacciones será distinta si se trata de alcanolaminas primarias, secundarias o terciarias, influyendo también si el medio es acuoso o si se utilizan disolventes orgánicos.

Los distintos autores que trabajan en los procesos de absorción de CO_2 en estas alcanolaminas, utilizan técnicas experimentales diferentes, por lo que, se hace difícil la comparación de los datos cinéticos disponibles, incluso su comparación puede ser poco ilustrativa. La riqueza de las alcanolaminas es otro factor de suma importancia de cara a la obtención de la velocidad de absorción (Blauwhoff *et al.*, 1983), pues, pequeñas cantidades de alcanolamina primaria pueden contaminar a una secundaria o terciaria y provocar una modificación de la velocidad de reacción.

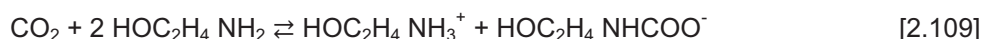
2.3.3.1 Alcanolaminas primarias

A) En medio acuoso

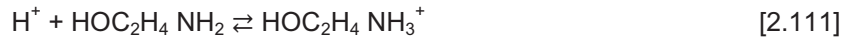
Las disoluciones acuosas de alcanolaminas son en la actualidad las más empleadas industrialmente.

Entre las aminas primarias la más utilizada es monoetanolamina (MEA), siendo de la que más información bibliográfica se dispone.

En medio acuoso el dióxido de carbono reacciona con monoetanolamina de acuerdo con la siguiente reacción global, (Astarita *et al.*, 1964; Danckwerts y McNeil, 1967),



con un mecanismo tiene lugar en dos pasos: formación del anión carbamato y posteriormente del catión,



Las constantes de equilibrio de estas reacciones son del orden de 10^{-5} y 10^{10} m^3/kmol , respectivamente, (Danckwerts y McNeil 1967), siendo la reacción [2.111] iónica y virtualmente instantánea, mientras que la primera reacción es de segundo orden y será la etapa controlante del proceso. Por tanto, la reacción global puede considerarse como una reacción irreversible de segundo orden, con un estequiometría 2:1 (amina – dióxido de carbono) y una constante de equilibrio de 10^5 m^3/kmol .

La velocidad de reacción aparente entre el CO_2 y una alcanolamina primaria se puede expresar en general como:

$$r = k_{m,n} C_A^m C_B^n \quad [2.112]$$

Experimentalmente se ha comprobado que en disoluciones acuosa de MEA, el orden respecto al CO_2 (m) es 1 y con respecto a la alcanolamina (n), también es uno, siendo el orden global de dos.

Los datos cinéticos relacionados con la reacción absorción de dióxido de carbono por disoluciones de MEA, son de gran importancia para poder simular y establecer modelos que permitan su uso en aplicaciones industriales. Numerosos autores han estudiado la cinética de este sistema y en la bibliografía existen varias revisiones en las que se recogen estos datos (Versteeg *et al.*, 1996; Aboudheir *et al.*, 2003; Luo *et al.*, 2012). Hay que indicar, que las discrepancias en cuanto a los datos cinéticos existentes en la bibliografía pueden deberse tanto a la técnica experimental utilizada, las correlaciones usadas o el método para interpretar los resultados aplicado.

En la Tabla 2.7 se recogen algunos trabajos referidos a la cinética de la reacción global de absorción de dióxido de carbono en disoluciones acuosas de alcanolaminas primarias, donde se indican los valores de algunos parámetros cinéticos así como el contactor y la técnica experimental utilizada.

De los trabajos revisados se puede destacar, que el rango de temperaturas estudiado en la bibliografía es muy similar, la mayoría de los estudios incluyen datos en el rango entre 293-313 K, a excepción de algunos más recientes que amplían el intervalo de temperaturas hasta 373 K (Dugas *et al.*, 2011) o 378 K (Jamal *et al.*, 2006).

En cuanto a las concentraciones de MEA evaluadas, la mayoría de los estudios utilizan concentraciones inferiores a $2 \text{ kmol}/\text{m}^3$, aunque existen algunas excepciones (Clarke *et al.*, 1964; Littel *et al.*, 1992a,b; Mimura *et al.*, 1998; Aboudheir *et al.*, 2003; Dang *et al.*, 2003;

Antecedentes Bibliográficos

Dugas *et al.*, 2011). Hay que indicar, que la mayoría de los autores consideran en sus estudios la expresión simplificada de Versteeg *et al.* (1996), la cual no tiene en cuenta la concentración de MEA. Sin embargo, a concentraciones mayores parece que existe una gran influencia de esta variable en los datos cinéticos (Luo *et al.*, 2012).

En relación a la interpretación de los datos de absorción, hay que indicar que, en la mayoría de los estudios se ha empleado una cinética de segundo orden, basándose en que la formación de zwitterion es la etapa determinante en el mecanismo de la reacción. Según algunos autores (Luo *et al.*, 2012), esta interpretación puede ser adecuada para concentraciones bajas de MEA, sin embargo al aumentar la concentración, el efecto de esta variable es más importante y es necesario obtener valores numéricos de la constante cinética.

Finalmente, resaltar los distintos tipos de contactores utilizados en la bibliografía. Algunos autores (Aboudheir *et al.*, 2003), consideran que el amplio rango de constantes cinéticas existentes en la bibliografía puede deberse a las dificultades en la determinación con exactitud del área interfacial gas-líquido.

Aunque MEA es la alcanolamina más utilizada por su alta velocidad de reacción, su uso presenta importantes problemas como son, los altos requerimientos energéticos para la regeneración del disolvente o la corrosión y degradación del disolvente, lo que hace que se estén empezando a emplear otro tipo de alcanolaminas.

Otras alcanolaminas primarias citadas por su uso absorbente en la bibliografía son: 3-amino-1 propanol (AP) (Penny y Ritter, 1983; Crooks y Donnellan, 1989), 2-amino-2-propanol (Crooks y Donnellan, 1989), neopentanolamina (NPA) (Giavarini, 1981), monoisopropanolamina (MIPA) (Sharma, 1965; Hikita *et al.* 1979), 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol (AEPD) (Yoon *et al.*, 2002) y 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol (AMPD) (Yoon *et al.* 2003).

Un grupo de aminas primarias de creciente importancia son las estéricamente impedidas como definidas por Sartori *et al.* (1983), como alcanolaminas primarias en las que el grupo amino está unido a un carbono terciario. Estas aminas son recomendadas como buenos absorbentes debido a su mayor capacidad de absorción, mayor selectividad y menores requerimientos energéticos, en la regeneración del disolvente, que las aminas convencionales, así como los problemas de corrosión y degradación del disolvente son menores (Aroonwilas y Veawab, 2004).

La estabilidad del carbamato en las aminas estéricamente impedidas es menor que el de las aminas primarias o secundarias como MEA o DEA, de hecho, esta baja estabilidad puede que sea la causa de la alta capacidad de absorción de los gases ácidos. En términos de estequiometría, mientras que 1 mol de amina estéricamente impedida reacciona con 1 mol de CO₂, 2 moles de amina primaria o secundaria reaccionan con 1 mol de CO₂. Esta relación estequiométrica indica, que tanto la capacidad de absorción como los iones de amina libre en

la reacción con la amina impedida y el CO_2 , son el doble que la de las alcanolaminas primarias o secundarias con el CO_2 (Yoon *et al.*, 2002).

Una de las alcanolaminas estéricamente impedidas más conocidas y utilizadas es 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), que es la forma estéricamente impedida de MEA. Se obtiene mediante sustitución de dos átomos de hidrógeno unidos al átomo de carbono α del grupo amino, por dos grupos metilo. Esta sustitución influye en las propiedades de la alcanolamina y en su capacidad de absorción (Bougie y Iliuta, 2012).

Chakraborty *et al.* (1986) estudiaron la cinética de la reacción del dióxido de carbono y las disoluciones acuosas de AMP, considerando que el orden de reacción es uno respecto al dióxido de carbono y a la alcanolamina. Estos mismos resultados fueron obtenidos por otros grupos de investigación. (Yih y Shen, 1988; Alper *et al.*, 1990) obtuvieron un orden de reacción intermedio entre uno y dos para AMP, y consideran que podría explicarse si la desprotonación del zwitterion no fuera instantánea, sin embargo los datos cinéticos que publican son obtenidos como si el orden respecto a la alcanolamina fuera uno. El estudio de Xu *et al.* (1996), fue de los primeros que considera el mecanismo del zwitterion y evalúa la absorción en un amplio rango de concentraciones y temperaturas y concluye que este mecanismo puede explicar las desviaciones del orden de reacción observadas por distintos grupos de investigación.

Otro de los aspectos que parece influir en la cinética es la existencia de efectos térmicos asociados al proceso de absorción (Bougie y Iliuta, 2012). En este sentido, hay que destacar el estudio realizado por este grupo de investigación (Camacho *et al.*, 2005a), en el cual se determinaron constantes cinéticas con un valor de $161,0 \text{ m}^3/\text{kmol s}$, a 313 K , del mismo orden que los obtenidos por Chakraborty *et al.* (1986) pero menores que los obtenidos por otros investigadores.

Tabla 2.7
Absorción de CO₂ en disoluciones acuosas de alcanolaminas primarias

AMINA	p _A kPa	C _{B0} kmol/m ³	T K	Tipo de contactor	k ₂ m ³ /kmol s	(Ea) _{ap} kJ/mol	Referencias
MEA	-	0,1-0,2	291	Chorro laminar	4070	-	Jensen <i>et al.</i> (1954)
	-	0,25-2,00	293	Chorro laminar	5400	-	Astarita (1961)
	-	0,01-2	298	Columna de paredes mojadas	5400	-	Emmert <i>et al.</i> (1962)
	10,33-103,25	1,6; 3,2; 4,8	298	Chorro laminar	7500	-	Clarke (1964)
	-	1,0	298-303	Chorro laminar	6970-9700	-	Sharma (1965)
	-	1,0	291-298	Chorro laminar	5100 -7600	41,8	Danckwerts y Sharma (1966)
	-	-	353	Reactor agitado	94000	39,7	Leder (1971)
	7,33-24,37	0,0152-0,177	278,6-308,4	Mezcla rápida	log k ₂ = 10,99 - (2152/T)	41,2	Hikita <i>et al.</i> (1977a)
	1,033-10,33	0,245-1,905	298	Chorro laminar	8400; 7150	-	Sada <i>et al.</i> (1976), (1977)
	-	288-318	0,125-2	Chorro laminar	3330-19600	-	Hikita <i>et al.</i> (1979)
	2,58-7,54	0,20-2,02	293	Columna de paredes mojadas	4300	-	Álvarez-Fuster <i>et al.</i> (1980)
	≈ 10,33	0,0265-0,0820	298	Transporte facilitado por membranas	6000	-	Donalson y Nguyen (1980)
	-	0,49-1,71	298	Reactor agitado	5720	-	Ladda y Danckwerts (1981)
	2,58-8,57	0,009-0,060	293	Técnicas de flujo parado en espectrofotómetro	3733	42,2	Penny y Ritter (1983)
	-	0,0175-0,0487	293-298	Técnicas de flujo parado	3600-4700	-	Barth <i>et al.</i> (1983)
	0,5-5	0,5-2,0	303	Reactor agitado	7740	-	Sada <i>et al.</i> (1985a)
	-	0,02-0,06	298	Técnicas de flujo parado	2450-4500	-	Crooks <i>et al.</i> (1989)
	-	0,013-0,45	278-298	Técnicas de flujo parado	1435, 2867 y 5545	-	Alper (1990)
	-	0-3,2	318-333	Reactor agitado	10400-25700	-	Littel <i>et al.</i> (1992b)
	≈ 1,0-5,2	0,9-2,5	298	Reactor agitado	3630	-	Mimura <i>et al.</i> (1998)
103,25	0,1-2,0	288-293	Reactor agitado	-	-	Camacho <i>et al.</i> (2000b)	
-	3-9	293-333	Chorro laminar	k _{MEA} =4,61 10 ⁹ exp ^(-4412/T)	-	Aboudheir <i>et al.</i> (2003)	
-	313-333	2,5-5	Columna de paredes mojadas	34650-42540	-	Dang <i>et al.</i> (2003)	

Tabla 2.7 (Cont.)

Absorción de CO₂ en disoluciones acuosas de alcanolaminas primarias

AMINA	p _A kPa	C _{B0} kmol/m ³	T K	Tipo de contactor	k ₂ m ³ /kmol s	(E _a) _{ap} kJ/mol	Referencias
MEA	-	298-313	0,005-0,035	Técnicas de flujo parado	5520-13600	-	Ali (2005)
	-	298-318	1	Columna de paredes mojadas	-	-	Sakwattanapongh <i>et al.</i> (2006)
	-	5-7,3	313-373	Columna de paredes mojadas	-	-	Dugas <i>et al.</i> (2011)
	-	0,1-0,5	293	Reactor agitado	-	-	García-Abuín <i>et al.</i> (2011c)
AMP	-	0,258-3,0	313	Columna de paredes mojadas	1270	-	Yih y Shen (1988)
	-	0,5-2,0	294-318	Columna de paredes mojadas	439, 687, 1179 y 1650	-	Saha <i>et al.</i> (1995)
	-	0,17-3,5	288-318	-	exp (16,454 - 24261/RT)	-	Xu <i>et al.</i> (1996)
	-	0,55-3,35	303-313	-	1150-1241	-	Seo <i>et al.</i> (2000)
	-	0,2-2,8	293-313	-	exp(25,815 – 5801,7/T)	-	Mandal <i>et al.</i> (2005)
	CO ₂ puro	0,1-3,0	288-313	Reactor agitado	log k ₂ = 29,2 - (8186,9/T)	68,1	Camacho <i>et al.</i> (2005a)
AEPD	-	5-25 % peso	305, 313 y 318	Columna de paredes mojadas	378, 855 y 1278	-	Yoon <i>et al.</i> (2002)
AP	103,25	0,1-2,0	288-293	Reactor agitado	-	-	Camacho <i>et al.</i> (2000a)
MIPA	103,25	0,1-2,0	288-293	Reactor agitado	-	-	Camacho <i>et al.</i> (1997)
AMPD	-	0,025-1,6	278-303	-	exp (23,690 - 5176,49/T)	-	Bouhamra <i>et al.</i> (1999)
	-	-	303, 313 y 318	Columna de paredes mojadas	382, 665 y 977	38,3	Yoon <i>et al.</i> (2003)

Antecedentes Bibliográficos

B) En disolventes orgánicos

El uso de disolventes no acuosos cada vez se está empleando de manera más frecuente en la eliminación de gases ácidos debido a su alta solubilidad y capacidad, baja corrosividad y menores requerimientos energéticos en la regeneración del disolvente usado (Sada *et al.* 1986).

En lo que se refiere a absorción física de dióxido de carbono en disoluciones no acuosas, los disolventes más empleados han sido: metanol, tolueno, clorobenceno, isobutanol (Hozawa *et al.* 1984), etanol (Pérez Gutiérrez, 1985; Limiñana *et al.* 1987), trietilenglicol monometil eter (Henni y Mather, 1995c).

En cuanto a absorción CO₂ con reacción química, los disolventes más utilizados han sido alcoholes, siendo las aminas más usadas MEA y MIPA.

En cualquiera de los disolventes usados, el orden de reacción con respecto al CO₂ es uno, sin embargo, existen discrepancias en cuanto al orden de reacción con respecto a la alcanolamina, variando entre 1 y 2, acercándose a este valor cuanto mayor es el número de carbonos del alcohol.

El mecanismo propuesto es similar al considerado para disoluciones acuosas, en el cual la reacción del CO₂ con la alcanolamina transcurre a través de la formación de un “zwitterion” seguido de la eliminación de un protón por una base B, (Danckwerts, 1979; Versteeg y van Swaaij, 1988b).



Park *et al.* (2002), investigaron la absorción de CO₂ en emulsiones agua-aceite de MEA, mostrando que el régimen de reacción para MEA es instantáneo. Por otra parte, Mortahed *et al.* (2011), estudiaron la absorción de MEA en n-heptano y keroseno.

En la Tabla 2.8 se hace referencia a algunos trabajos que sobre alcanolaminas primarias y en disolventes no acuosos existen en la bibliografía.

Tabla 2.8
Absorción de CO₂ en disoluciones orgánicas de alcanolaminas primarias

AMINA	Disolvente	p _A kPa	C _{B0} kmol/m ³	T K	Tipo de contactor	Orden de reacción (amina)	k m ³ /kmol s	Referencias
MEA	Etanol	1,0 - 6,2	0,2-1,0	293	Columnas de paredes mojadas	2	k ₁ k ₃ /k ₄ = 2872 (m ⁶ /kmol ² s)	Álvarez-Fuster <i>et al.</i> (1981)
	Etilenglicol	3,1 -10,3	0,2-1,1	293	Columnas de paredes mojadas	2	k ₁ k ₃ /k ₄ = 8162 (m ⁶ /kmol ² s)	Álvarez-Fuster <i>et al.</i> (1981)
	Etanol	0,1-5,0	1,5-2,0	303	Reactor área interfacial plana	1,62	k ₁ = 8333 (m ³ /kmol s)	Sada <i>et al.</i> (1985a)
	Metanol	0,1-5,0	0,5-2,0	303	Reactor área interfacial plana	1,72	k ₁ = 8333 (m ³ /kmol s)	Sada <i>et al.</i> (1985a)
	2-propanol	0,1-5,0	0,5-2,0	303	Reactor área interfacial plana	1,90	k ₁ = 8333 (m ³ /kmol s)	Sada <i>et al.</i> (1985a)
	Etanol	0,005-2,0	0,4-2,0	298	Columna de paredes mojadas	1,0	k ₁ = 480 (m ³ /kmol s)	Delgado <i>et al.</i> (1986)
	Amoniaco	-	0-0,8	279-304	Columna de paredes mojadas	2	k ₂ = 9,77 10 ⁷ exp (4955/T)	Darde <i>et al.</i> (2011)
MIPA	Metanol	0,1-5,0	0,5-2,0	303	Reactor área interfacial plana	1,47	k ₁ = 4390 (m ³ /kmol s)	Sada <i>et al.</i> (1986)
	Etanol	0,1-5,0	0,5-2,0	303	Reactor área interfacial plana	1,64	k ₁ = 3640 (m ³ /kmol s)	Sada <i>et al.</i> (1986)
	2-propanol	0,1-5,0	0,5-2,0	303	Reactor área interfacial plana	1,93	k ₁ = 3270 (m ³ /kmol s)	Sada <i>et al.</i> (1986)

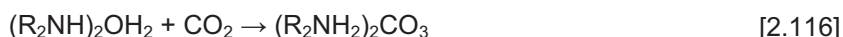
Antecedentes Bibliográficos

2.3.3.2 Alcanolaminas secundarias

A) En medio acuoso

En lo referente a las aminas secundarias, se han propuesto numerosos mecanismos para explicar la absorción de dióxido de carbono y pese a que existe acuerdo de que el orden de reacción con respecto al CO_2 es uno, no sucede lo mismo con respecto a la amina; a veces se considera de primer orden con respecto a la amina, otros de segundo orden e incluso que el orden varía entre primer y segundo orden, según la concentración de alcanolamina.

Para el caso de DEA, que es la amina secundaria más empleada industrialmente, cuando se propone una reacción de segundo orden, van Krevelen y Hoftijzer (1948) sugieren el siguiente mecanismo en el que se considera la formación de un carbonato amino neutro.



Por otro lado, Hikita *et al.* (1977a) propone la formación de un dímero de DEA, seguido por la formación de un carbamato que finalmente se ioniza,



donde la reacción [2.118] podría ser la que controla el proceso

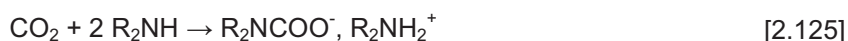
Asimismo, Danckwerts (1979) sugiere la formación de un compuesto intermedio al que llama "zwitterion", el cual reacciona con una molécula de alcanolamina libre para formar el carbamato, siendo esta última reacción la que controla el proceso.



Cuando se propone una reacción de primer orden respecto a DEA, es prácticamente unánime la aceptación de un mecanismo por el cual el CO_2 reacciona con la amina para formar ácido carbámico [2.122], que al ser un ácido fuerte se ioniza por completo e instantáneamente de la forma [2.123] siendo este último paso el controlante de la reacción, y posteriormente se forma el catión [2.124].



todo ello conduce a la ecuación estequiometría general:



representando el término R_2NCOO^- , R_2NH_2^+ el carbamato formado.

En general, los grupos que apoyan este mecanismo consideran que la formación de bicarbonato por reacción entre CO_2 y los iones OH^- presentes, es despreciable en cuanto a la contribución de la separación del CO_2 frente a la que pueda realizar la amina.

En cualquier caso, el orden de reacción respecto a DEA, mucho tiempo después de lo indicado por Versteeg y van Swaaij (1988b), sigue siendo un tema de discusión.

Otra alcanolamina secundaria utilizada industrialmente es diisopropanolamina (DIPA), aunque en menor proporción que DEA. También en este caso se acepta orden uno respecto al CO_2 ; los primeros trabajos indican orden de reacción uno respecto a la alcanolamina. Sin embargo, Blauwhoff *et al.* (1983) discrepan en cuanto al orden y el valor de la constante cinética, señalando que el orden puede variar en el intervalo 1,6-1,8 aumentando ligeramente con la concentración de alcanolamina. Por otro lado, Camacho *et al.* (2005b), estudiaron el proceso de absorción de dióxido de carbono, a altas presiones parciales, mediante disoluciones acuosas de DIPA, en un reactor tipo tanque agitado e indican que el proceso transcurre en régimen de reacción moderadamente rápido con una cinética de segundo orden para DIPA y de primer orden para el dióxido de carbono.

Menos estudiadas han sido aminas como metilaminoetanol (MAE) y etilaminoetanol (EAE) que pueden presentar cierto interés industrial ya que poseen excelentes características para la absorción y regeneración, así como alta capacidad y velocidad de absorción de dióxido de carbono. También presentan baja corrosión incluso a concentraciones elevadas de alcanolamina y menor energía de regeneración que las aminas primarias.

Pacheco *et al.* (2012), estudiaron el proceso de absorción de dióxido de carbono a, altas presiones parciales, mediante disoluciones acuosas de MAE, evaluando los efectos térmicos durante la absorción. Se desarrollaron experimentos en un reactor tipo tanque agitado y de los resultados deducen que el régimen de reacción es instantáneo con incremento de temperatura en la interfase.

Antecedentes Bibliográficos

También han sido estudiadas otras alcanolaminas secundarias estéricamente impedidas, como: piperidinetanol (PE), 2-(n-butilamino) etanol (NBAE) y 2-(tert-butilamino) etanol (TBAE).

Shen *et al.* (1991), Xu *et al.* (1993), y Paul *et al.* (2009) estudiaron la cinética de la reacción del dióxido de carbono y piperidinetanol a 313 K, (283 a 313) K y (303 a 323) K, respectivamente. Xu *et al.* (1993), utilizó como contactor un reactor tipo tanque agitado, mientras que Shen *et al.* (1991) y Paul *et al.* (2009) utilizaron una columna de paredes mojadas.

Shen *et al.* (1991), determinó que la reacción era de primer orden respecto al CO₂ y PE. Los datos cinéticos aportados, son mucho menores que los de los obtenidos por Xu *et al.* (1993), aunque éste se basó en el mecanismo del zwitterion para ajustar los datos experimentales. Además, estos autores comparan los resultados obtenidos para PE con los de AMP e indican que las constantes cinéticas obtenidas para la absorción de PE son menores, lo que significa que la velocidad de la reacción de absorción de dióxido de carbono mediante esta alcanolamina no es tan rápida como la de AMP.

Otros autores (Paul *et al.*, 2009), utilizando rango de concentraciones mayores, indican órdenes de reacción entre 1,10 y 1,12 con respecto a la alcanolamina, que pueden explicarse con el mecanismo del zwitterion.

En la Tabla 2.9 se hace referencia a los resultados obtenidos por los distintos grupos de investigación para las aminas indicadas anteriormente.

Tabla 2.9
Absorción de CO₂ en disoluciones de alcanolaminas secundarias

AMINA	p _A kPa	C _{B0} kmol/m ³	T K	Tipo de contactor	k ₂ m ³ /kmol s	(E _a) _{ap} kJ/mol	Orden de reacción (amina)	Referencias
DEA	≈ 103,25	0,99-4,02	283-329	Columna de relleno (anillos Raschig)	260 m ⁶ /kmol ² s (valor medio)	-	2	Cryder y Maloney (1941) Van krevelen y Hoftijzer (1948)
	5,47-41,30	0,17-4,63	302,4-313,6	Reactor agitado	-	-	2	Nunge y Gill (1963)
	-	1,0	298-303	Chorro laminar y columna de paredes mojadas	1500 (298 K) 2500 (303 K)	- -	1	Sharma (1965)
	18,59-90,86	0,1-1,0	278-298	Mezcla rápida	430	-	1	Coldrey y Harris (1976)
	≈ 103,25	0,25-1,92	298	Chorro laminar y columna de paredes mojadas	1340	-	1	Sada <i>et al.</i> (1976)
	8,78-29,94	0,17-0,72	278,8-313,3	Mezcla rápida	log k = 12,41-(2775/T) k en m ⁶ /kmol ² s	53,09	2	Hikita <i>et al.</i> (1977a)
	3,92-11,36	0,25-0,82	293	Columna de paredes mojadas	800 m ⁶ /kmol ² s	-	2	Alvarez-Fuster <i>et al.</i> (1980)
	≈ 1,033	0,031-0,088	298	Difusión a través de membranas porosas	1400	-	1	Donalson y Nguyen (1980)
	≈ 1,033	0,46-2,88	298	Reactor agitado	-	-	2(bajas conc.) 1 (altas conc.)	Ladda y Danckwerts (1981)
	0,52-7,23	0,005-4,0	293-333	Columna de paredes mojadas	log k = 10,44-(2274,5/T) k en m ³ /kmol s	43,89	1	Blanc y Demarais (1984)
-	0,5-1,5	303	Reactor agitado	1100 m ³ /kmol s	-	1,42	Sada <i>et al.</i> (1985a)	

Tabla 2.9 (Cont.)
Absorción de CO₂ en disoluciones de alcanolaminas secundarias

AMINA	p _A kPa	C _{B0} kmol/m ³	T K	Tipo de contactor	k ₂ m ³ /kmol s	(Ea) _{ap} kJ/mol	Orden de reacción (amina)	Referencias
DEA	-	0,5-2,3	298	Reactor agitado	5790 m ³ /kmol s	-	1	Versteeg y van Swaaij (1988b)
	-	0,2-3,0	303-318	Reactor agitado	4360 - 7310 m ³ /kmol s	-	1-2	Littel <i>et al.</i> (1992a)
	≈ 103,25	0,25-2,8	293-343	Mezcla rápida	$k_3 = 1,24 \cdot 10^6 e^{(-1701/T)}$	-	2	Rinker <i>et al.</i> (1996)
	CO ₂ puro	0,1-2,0	288-313	Reactor agitado	-	-	-	Sánchez A. (2001)
DIPA	-	1,0	288;298;308	Chorro laminar	230; 400; 680	41,8	1	Danckwerts y Sharma (1966)
	-	2,0	298	Reactor agitado	450	-	1	Groothuis (1966)
	CO ₂ puro	0,33-2,91	298	Reactor agitado	2440	-	1,6-1,8	Blauwhoff <i>et al.</i> (1983)
	140	1-3	323	Esfera mojada	1400	-	1	Savage y Kim (1985)
	0,66-3,94 0,66-3,94	0,23-2,97 0,20-3,96	293,298	Reactor agitado (discontinuo en ambas fases)	2090 2700	-	-	Versteeg y van Swaaij (1988b)
	CO ₂ puro	0,0413-1,90	288-313	Reactor agitado	$\ln k = 26,0 - (7360,5/T)$	59,9	-	Camacho F. <i>et al.</i> (2005b)
MAE	25-101	0,025-0,1	293-313	Columna de burbujeo	$\log k_2 = 20,69 - (3532/T)$	29,36	1	Sotelo <i>et al.</i> (1991a)
	0,5-1,5	0,9-2,5	298	Reactor agitado	7940	-	1	Mimura <i>et al.</i> (1998)
	-	0,02-0,05	303	Técnica de flujo parado en espectrofotómetro	60900	-	1,56	Bavbek y Alper (1999)
	-	0-0,04	283-308	Técnica de flujo parado	$k_3 = 2 \cdot 10^6 e^{(-3824/T)}$	-	-	Ali <i>et al.</i> (2002)
	CO ₂ puro	0,1-2,0	288-313	Reactor agitado	-	-	-	Sánchez A. (2001)
	CO ₂ puro	0,1-0,2	288-313	Reactor agitado	-	-	-	Pacheco <i>et al.</i> (2012)

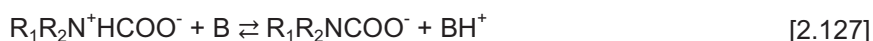
Tabla 2.9 (Cont.)
Absorción de CO₂ en disoluciones de alcanolaminas secundarias

AMINA	p _A kPa	C _{B0} kmol/m ³	T K	Tipo de contactor	k ₂ m ³ /kmol s	(Ea) _{ap} kJ/mol	Orden de reacción (amina)	Referencias
EAE	0,5-1,5	0,9-2,5	298	Reactor agitado	4170	-	-	Mimura <i>et al.</i> (1998)
	-	0,02-0,05	303	Técnica de flujo parado en espectrofotómetro	26200	-	-	Bavbek y Alper (1999)
NBAE	-	0-0,04	283-308	Técnica de flujo parado	0,79; 1,11; 2,00; 2,77	-	-	Ali <i>et al.</i> (2002)
TBAE	-	0-0,04	283-308	Técnica de flujo parado	0,04; 0,07; 0,19; 0,37	-	-	Ali <i>et al.</i> (2002)
PE	-	0,218-1,0	313	Columna de paredes mojadas	195	-	-	Keh-Perng <i>et al.</i> (1991)

Antecedentes Bibliográficos

B) En disolventes orgánicos

El mecanismo propuesto es idéntico al que se producía para disoluciones acuosas. Para el caso de alcanolaminas secundarias, el mecanismo transcurre a través de dos reacciones, la formación de un “zwitterion” seguido de la eliminación de un protón por una base B, (Danckwerts, 1979; Versteeg y van Swaaij, 1988b):



Desde el punto de vista de una aplicación industrial, cabe mencionar los procesos RECTISOL y AMISOL, el primero está basado en una absorción física siendo el disolvente metanol. En el segundo, el disolvente también es metanol y el absorbente una alcanolamina secundaria. Ambos procesos están patentados por la firma Lurgi (Kohl y Nielsen, 1997).

En la bibliografía, se pueden encontrar estudios de absorción de CO₂ en emulsiones de agua-aceite de DEA (Park *et al.*, 2002), que muestran que el régimen de reacción para DEA es rápido. Igualmente, se encuentran estudios de DEA en n-heptano y keroseno (Mortahed *et al.*, 2011).

La alcanolamina secundaria más estudiada en disolventes no acuosos es DEA. En la Tabla 2.10, se recogen algunas de las principales investigaciones realizadas con dicha amina.

Tabla 2.10
Absorción de CO₂ en disoluciones orgánicas de alcanolaminas secundarias

AMINA	Disolvente	p _A kPa	C _{Bo} kmol/m ³	T K	Tipo de contactor	Orden de reacción (amina)	k m ³ /kmol s	Referencias
DEA	Etanol	4,1 - 11,4	0,3 - 2,2	293	Columnas de paredes mojadas	2	$k_1k_3/k_4 = 133$ (m ⁶ /kmol ² s)	Álvarez-Fuster <i>et al.</i> (1981)
	Etilenglicol	11,4 - 100	0,25 - 2,1	293	Columnas de paredes mojadas	2	$k_1k_3/k_4 = 304$ (m ⁶ /kmol ² s)	Álvarez-Fuster <i>et al.</i> (1981)
	Metanol	0,1 - 10	0,5 - 1,5	303	Reactor área interfacial plana	1,52	$k_1 = 340$ (m ³ /kmol s)	Sada <i>et al.</i> (1986)
	Etanol	0,1 - 5	0,5 - 1,5	303	Reactor área interfacial plana	1,74	$k_1 = 290$ (m ³ /kmol s)	Sada <i>et al.</i> (1986)
	2-propanol	0,1 - 5	0,5 - 1,5	303	Reactor área interfacial plana	2,0	$k_1 = 240$ (m ⁶ /kmol ² s)	Sada <i>et al.</i> (1986)
	Etanol	1,3 - 6,6	0,5 - 2,5	293	Reactor área interfacial plana	1 - 2	$k_1 = 215$ (m ³ /kmol s)	Versteeg y van Swaaij (1988b)
	n-butanol	0,1 - 3,7	0,17 - 1,89	293	Reactor área interfacial plana	2	$k_1 = 59$ (m ⁶ /kmol ² s)	Versteeg y van Swaaij (1988b)
	Etanol	-	-	288 298 303	Reactor área interfacial plana	-	$k_1k_3/k_4 = 41$ $k_1k_3/k_4 = 97$ $k_1k_3/k_4 = 166$ (m ⁶ /kmol ² s)	Crooks y Donellan (1988)
	Polietilenglicol	-	-	293 298 303 308 313	Reactor área interfacial plana	-	$k_1k_3/k_4 = 175$ $k_1k_3/k_4 = 391$ $k_1k_3/k_4 = 474$ $k_1k_3/k_4 = 616$ $k_1k_3/k_4 = 1295$ (m ⁶ /kmol ² s)	Davis y Sandall (1993)
	DIPA	Polietilenglicol	-	-	293 298 303 308 313	Reactor área interfacial plana	-	$k_1k_3/k_4 = 147$ $k_1k_3/k_4 = 165$ $k_1k_3/k_4 = 285$ $k_1k_3/k_4 = 597$ $k_1k_3/k_4 = 630$ (m ⁶ /kmol ² s)

Antecedentes Bibliográficos

2.3.3.3 Alcanolaminas terciarias

A) En medio acuoso

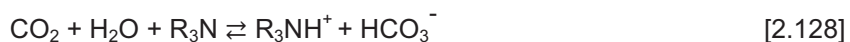
El empleo de alcanolaminas terciarias en los procesos de absorción de dióxido de carbono es cada día más frecuente debido a las ventajas que presentan sobre las alcanolaminas primarias o secundarias más utilizadas como son MEA o DEA, pues al margen de que en general, el uso de alcanolaminas primarias o secundarias tenga un coste relativamente alto, estos grupos de alcanolaminas inducen una serie de cuestiones que no se pueden obviar, como son:

- Alto consumo de energía en la regeneración del absorbente (para MEA 900 kcal/kg CO₂, Mimura *et al.*, 1997)
- Originan espumas
- Producen corrosión en los materiales
- Se evaporan rápidamente provocando grandes pérdidas de disolvente
- Se degradan rápidamente en presencia de oxígeno.

Todas estas circunstancias se traducen en un elevado coste y en este sentido, las aminas terciarias reducen estos problemas pese a reaccionar más lentamente con el dióxido de carbono (Pauly *et al.*, 1984; Kosseim *et al.*, 1984).

Las alcanolaminas terciarias, se diferencian de las primarias y secundarias en su reacción con el CO₂, pues éste no reacciona directamente con el grupo amino de la amina terciaria, resultando una reacción con una velocidad menor, comparada con las de los otros tipos de aminas, al no ser posible la formación de carbamatos.

En disoluciones acuosas, la reacción global se puede expresar como:



no obstante, el mecanismo completo incluye las reacciones de formación del ácido carbónico [2.129]



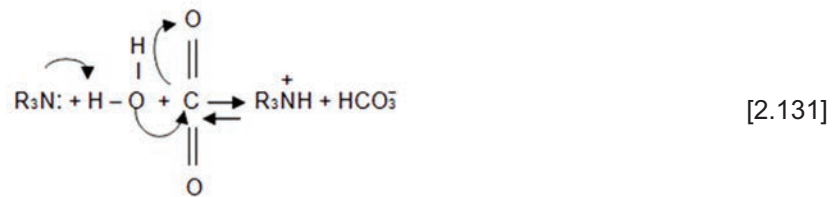
y el ión bicarbonato [2.130]



En el mecanismo, la reacción de hidratación del CO_2 [2.129] es lenta con una $k_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0265 \text{ s}^{-1}$ a 298 K (Pinsent *et al.*, 1956) y según Blauwhoff *et al.* (1984), usualmente despreciable. Sin embargo, este grupo de investigación considera que la reacción de formación del ión bicarbonato [2.130] es la que tiene mayor contribución al proceso (Blauwhoff *et al.*, 1983) ejerciendo la reacción del CO_2 con el grupo hidroxilo, el papel dominante cuando se opera a pH mayores de 8 (Austgen y Rochelle, 1991).

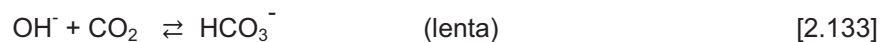
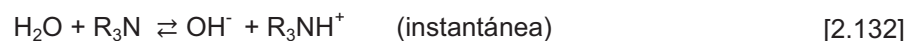
Donaldson y Nguyen (1980) consideran que el único mecanismo razonable que es consistente con sus resultados experimentales es una catálisis básica de la amina (TEA) en la reacción de hidratación del CO_2 .

Este supuesto efecto catalítico de la alcanolamina se basa inicialmente en la formación de un enlace de hidrógeno entre una molécula de amina y otra de agua, lo que debilita el enlace entre el grupo hidroxilo (OH^-) y el hidrógeno y por tanto aumenta la reactividad nucleofílica del agua hacia el dióxido de carbono, esquematizándose el proceso según:



incluyendo el mecanismo completo las reacciones [2.129] y [2.130].

Savage *et al.* (1981), consideran que el mecanismo para esta reacción sería:



Ante la posibilidad de que en el proceso de absorción pudiera tener lugar la formación de un monoalquilcarbonato, como sugieren Jørgensen y Faurholt (1954), esquematizado en [2.134],



Antecedentes Bibliográficos

Algunos grupos de investigación (Blauwhoff *et al.*, 1984; Yu *et al.*, 1985), consideran que dicha reacción contribuye de forma despreciable a la velocidad global para pH menor de 12 y sólo ocurre a valores de pH extremadamente altos, como se desprende del estudio realizado por Jørgensen y Faurholt (1954).

Por otra parte, Haimour *et al.* (1984) aunque consideran que el mecanismo entre el dióxido de carbono y las alcanolaminas terciarias en disolución acuosa no está totalmente comprendido, para el caso de la absorción de CO₂ en disoluciones acuosas de MDEA, indican que a nivel de estequiometría el proceso que tiene lugar es el que se describe en [2.128].

En este sentido, distintos grupos de investigación (Blauwhoff *et al.*, 1983; Barth *et al.*, 1984; Haimour *et al.*, 1987b) han encontrado buena concordancia entre los resultados obtenidos para las disoluciones acuosas de MDEA y el mecanismo propuesto por Donaldson y Nguyen (1980).

Trietanolamina (TEA) y metildietanolamina (MDEA) han sido las alcanolaminas terciarias más ampliamente estudiadas existiendo la coincidencia en todos los grupos de investigación en cuanto al orden de reacción, uno con respecto al dióxido de carbono y dos para la reacción global, tanto en TEA como en MDEA.

Para disoluciones acuosas de TEA a 298 K existe buena concordancia entre los resultados de los distintos autores (Donaldson y Nguyen, 1980; Barth *et al.*, 1981; Blauwhoff *et al.*, 1984), sin embargo, comparados con los obtenidos por Sada *et al.* (1976) y Hikita *et al.* (1977a) los valores resultan más bajos. Estas discrepancias se cree que son debidas a las pequeñas cantidades de aminas primarias y secundarias que se encuentran en las aminas terciarias como impurezas, (Versteeg y van Swaaij 1988c). Como indican Versteeg y van Swaaij (1988b), estas impurezas pueden tener un efecto importante en las velocidades de la reacción determinadas experimentalmente incluso a bajas concentraciones.

Para el caso de metildietanolamina (MDEA), se han realizado muchos estudios de absorción de CO₂ usando agua como disolvente pero existen discrepancias acerca de la interpretación de los datos cinéticos. Por ejemplo, la constante cinética de segundo orden para MDEA-CO₂ a 20°C oscila entre 1,35 (Haimour *et al.*, 1987b) y 4,7 m⁶/kmol² s (Rinker *et al.*, 1995). Algunas de las discrepancias son debidas a los distintos equipos empleados o por la inconsistencia de los datos de propiedades físicas como solubilidad y coeficiente de difusión del CO₂ en disoluciones acuosas de MDEA (Ko y Li, 2000). Además, no existe consenso en cuanto al efecto de la reacción del hidróxido con el dióxido de carbono en la determinación de la velocidad de absorción del CO₂ por disoluciones acuosas de MDEA y lo que es más importante, en la estimación de los coeficientes cinéticos de la reacción del CO₂ con MDEA. Littel *et al.* (1990), consideran que el efecto de esta reacción es despreciable mientras que otros autores (Tomcej y Otto, 1989; Versteeg y van Swaaij 1988c), creen que esta reacción es importante y se trata de una reacción irreversible de pseudo-primer orden.

El hecho de que MDEA reacciona instantáneamente con H₂S mientras que su reacción con el CO₂ es mucho más lenta, hace que las disoluciones acuosas de MDEA se empleen con frecuencia como absorbente selectivo para H₂S mientras el CO₂ prácticamente no se absorbe (Kohl y Riesenfeld, 1985).

Aspectos como el anteriormente citado, junto a las propias características reactivas de las alcanolaminas primarias o secundarias, respecto a las terciarias, que hacen que el calor de reacción necesario para la formación de carbamato sea relativamente alto, mientras que para la formación de bicarbonato solamente se necesite una cantidad pequeña, y por tanto, la energía de regeneración sea pequeña para las aminas terciarias, lo que supone un gran ahorro de energía y la reducción de los costes totales de operación de las unidades de eliminación de gases ácidos (Yoon *et al.*, 2002), hacen que a nivel de investigación se preste mucha atención a las alcanolaminas terciarias. Así, otras alcanolaminas terciarias estudiadas han sido 2-(dietilamino)etanol (DEAE) (Kim y Savage 1987; Littel *et al.*, 1990; Sotelo *et al.*, 1991b), dimetilmonoetanolamina (DMMEA) (Versteeg y van Swaaij 1988b; Littel *et al.*, 1990) y más recientemente triisopropanolamina (TIPA), (Chauhan *et al.*, 2003).

Finalmente indicar que la cinética de la reacción del CO₂ con alcanolaminas terciarias en disolución acuosa ha sido analizada por distintos grupos de investigación tal como se recoge en la Tabla 2.11.

Tabla 2.11
Absorción de dióxido de carbono en disoluciones acuosas de alcanolaminas terciarias

AMINA	p_A kPa	C_{B0} kmol/m ³	T K	Tipo de contactor	k_2 m ³ /kmol s	$(E_a)_{ap}$ kJ/mol	Referencias
TEA	≈ 103,25 (CO ₂ puro)	0,5-1,6	298	Columna de paredes mojadas	16,8	-	Sada <i>et al.</i> (1976)
	14,46-33,04	0,34-1,06	293-313	Mezcla rápida	$\log k = 10,72 - (2688/T)$	51,41	Hikita <i>et al.</i> (1977a)
	≈ 10,33	0,1-1,0	298	Difusión a través de membranas porosas	2,7	-	Donalson y Nguyen (1980)
	-	0,02-0,2	298	Técnicas de flujo parado en espectrofotómetro	2,85	41,8	Barth <i>et al.</i> (1981) Barth <i>et al.</i> (1984)
	≈ 103,25 (CO ₂ puro)	0,1-1,0	298	Reactor agitado	2,90	-	Blauwhoff <i>et al.</i> (1983)
	5-101	0,01-0,5	293-313	Columna de burbujeo	$\ln k_2 = 15,01 - (4,089/T)$	-	Sotelo <i>et al.</i> (1990)
	-	-	293-333	Reactor agitado (discontinuo en ambas fases)	$k_2 = 1,01 \cdot 10^4 e^{-4415/T}$	-	Littel <i>et al.</i> (1990)
	≈ 103,25 (CO ₂ puro)	0,8-2,5	297-353	Reactor agitado	$k_2 = 0,5315 \cdot 10^7 e^{-4304/T}$	35,8	Rangwala <i>et al.</i> (1992)
CO ₂ puro	0,1-0,2	288-313	Reactor agitado	$\ln k = 20,1 - (5623,4/T)$	46,7	La Rubia <i>et al.</i> (2012)	
MDEA	8,78-32,0	0,02-2,0	298	Técnicas de flujo parado en espectrofotómetro	3,2 (valor medio)	-	Barth <i>et al.</i> (1981), (1984)
	≈ 103,25 (CO ₂ puro)	0,45-1,63	298	Reactor agitado	4,8	-	Blauwhoff <i>et al.</i> (1983)
	≈ 103,25 (CO ₂ puro)	1,0-2,5	333	Reactor agitado (discontinuo en ambas fases)	50	58,52	Yu <i>et al.</i> (1985)

Tabla 2.11 (Cont.)

Absorción de dióxido de carbono en disoluciones acuosas de alcanolaminas terciarias

AMINA	p_A kPa	C_{Bo} kmol/m ³	T K	Tipo de contactor	k_2 m ³ /kmol s	(Ea) _{ap} kJ/mol	Referencias
MDEA	≈ 103,25 (CO ₂ puro)	0,85-1,7	288-308	Reactor agitado (continuo en ambas fases)	$\ln k_2 = 29,799 - (8625/T)$	-	Haimour <i>et al.</i> (1987b)
	-	1,58-3,35	293-348	Esfera mojada	$k_2 = 1,615 \cdot 10^8 e^{-5134/T}$	42,7	Tomcej y Otto (1989)
	-	-	293-333	Reactor agitado (continuo en ambas fases)	$k_2 = 1,34 \cdot 10^8 e^{-5771/T}$	-	Littel <i>et al.</i> (1990)
	≈ 103,25 (CO ₂ puro)	0,8-0,25	297-354	Reactor agitado	$k_2 = 1,154 \cdot 10^9 e^{-5770/T}$	47,9	Rangwala <i>et al.</i> (1992)
	100	0,85	293-342	Esfera mojada	$k_{21} = 2,91A10^7 e^{-4579/T}$	37,8	Rinker <i>et al.</i> (1995)
	100-170	0,84-4,4	296-343	Reactor agitado	$k_2 = 0,5315 \cdot 10^7 e^{-4304/T}$	44,3	Pani <i>et al.</i> (1997)
	-	1,0-2,5	293; 298; 303	Columna de paredes mojadas	$k_2 = 4,01 \cdot 10^8 e^{-4500/T}$	44,9	Ko <i>et al.</i> (2000)
	CO ₂ puro	0,1-0,3	288-313	Reactor agitado	$k = 22,4 - 6243,5/T$	51,9	Camacho <i>et al.</i> (2008)
DEAE	-	0,24-0,9	323	-	-	-	Kim y Savage (1987)
	-	-	293-333	Reactor agitado (discontinuo en ambas fases)	$k_2 = 3,36 \cdot 10^6 e^{-5413/T}$	-	Littel <i>et al.</i> (1990)
	5-25	0,005-0,025	283-293	Columna de burbujeo	$k_2 = 1,75A10^8 e^{-4749/T}$	39,45	Sotelo <i>et al.</i> (1991b)
DMMEA	-	-	293	-	-	-	Versteeg y van Swaaij (1988b)
	-	-	303; 318; 333	Reactor agitado (discontinuo en ambas fases)	$k_2 = 1,65 \cdot 10^6 e^{-5479/T}$	-	Littel <i>et al.</i> (1990)

Antecedentes Bibliográficos

B) En disolventes orgánicos

El uso de disoluciones orgánicas de alcanolaminas terciarias, TEA o MDEA, en los procesos de separación selectiva del H₂S cuando se encuentra presente junto al CO₂ viene siendo objeto de estudio por distintos grupos de investigación, así como aplicado industrialmente.

En principio, aceptando el mecanismo propuesto por Donaldson y Nguyen (1980) para disoluciones acuosas de alcanolaminas terciarias, la absorción en disoluciones etanólicas debería corresponder a una absorción física. Así, Versteeg y van Swaaij (1988c) estudiaron la absorción de CO₂ en disoluciones de MDEA y etanol con objeto de comprobar la reactividad de dicha disolución de acuerdo con el mecanismo propuesto y consideran que la velocidad de absorción del dióxido de carbono en esta disolución puede ser descrita completamente por un balance de materia no estacionario para absorción física y es casi idéntica a la velocidad de absorción del N₂O. Estos autores establecen que la cantidad de CO₂ absorbido por una mezcla de MDEA + etanol es prácticamente la misma que se puede disolver físicamente en la disolución y las diferencias encontradas pueden deberse a la presencia de alcanolaminas primarias y secundarias que contaminarían la alcanolamina terciaria.

A partir de estos resultados, consideran que en disoluciones no acuosas de alcanolaminas terciarias no existe reacción, incluso no existe la formación de alquilcarbonato sugerido por Jørgensen *et al.* (1954) entre el CO₂ y las alcanolaminas terciarias. Este resultado estaría en concordancia con el mecanismo aceptado. Estos resultados desde el punto de vista de la separación selectiva de H₂S, son de especial relevancia por cuanto hacen posible suprimir la coabsorción del CO₂ a los niveles más bajos posibles, como es el de la absorción física.

Sin embargo, han existido discrepancias a lo anteriormente indicado, así Sada *et al.* (1989) realizaron estudios de absorción de CO₂ en disolventes no acuosos (metanol, etanol y 2-propanol) con trietanolamina a 303 K, determinándose que el orden de reacción con respecto al dióxido de carbono y respecto a TEA es uno para todos los disolventes, obteniendo un valor para la constante cinética de 13,8 dm³/mol s, que está en contradicción con el mecanismo de reacción propuesto por Donaldson y Nguyen (1980) y con los resultados obtenidos por Versteeg y van Swaaij (1988c).

Para llegar a las conclusiones citadas, Sada *et al.* (1989) consideran que en disoluciones alcohólicas de TEA, el CO₂ disuelto puede reaccionar con TEA solvatada formando un par de iones [2.135]:



siendo (Hsol) el disolvente y si éste presentara una constante dieléctrica alta como el agua, el par de iones se disociaría en R₃NH y CO₂ sol⁻(HCO₃).

No obstante, investigaciones posteriores descartan la reacción entre el dióxido de carbono y las alcanolaminas terciarias en disoluciones orgánicas en ausencia de agua (Kreulen *et al.* 1993; Xu *et al.*, 2002), por lo que lo observado por Sada *et al.* (1989) pudiera deberse a la presencia de agua en el etanol o a las impurezas que pudieran estar presentes en la amina, aspectos éstos que no son aclarados por estos autores.

Por último, Versteeg *et al.* (1996) realiza una revisión en la que de nuevo incide en la ausencia de reacción de las alcanolaminas terciarias en dichos disolventes orgánicos.

Por otra parte, Henni y Mather (1995a), indicaron que las mezclas de tetraetilenglicol monometil éter TEGMME (50 % en peso) + MDEA y metanol (50% en peso) + MDEA (Henni y Mather, 1995b) absorben más CO₂ que el TEGMME o el metanol puros para presiones inferiores a 4000 kPa, aspecto que también fue tenido en cuenta por Rivas *et al.* (1979), cuando afirma que estos resultados sólo pueden deberse a la formación de complejos o la existencia de reacción química, y puesto que es conocido que MDEA no reacciona con el dióxido de carbono en ausencia de agua, Henni *et al.* (2000) indican que solamente puede deberse a la presencia de alcanolaminas primarias o secundarias como impurezas.

Basándose en este mecanismo, Park *et al.* (2006a y 2006b) han estudiado la absorción de dióxido de carbono utilizando TEA y MDEA en metanol, etanol, n-butanol, etilenglicol, propilenglicol y propilencarbonato, en un reactor tipo tanque agitado de área plana a 298 K y 101,3 kPa. Estos autores proponen un mecanismo de transferencia de materia acompañado de una reacción rápida de pseudo-primer orden para las dos alcanolaminas, y establecen correlaciones empíricas entre las constantes cinéticas y la solubilidad del disolvente empleado concluyendo que cuanto mayor es la polaridad del disolvente con más facilidad se producirá la reacción [2.135].

Por todo lo anterior, parece deducirse que para mejorar los procesos de absorción de H₂S se emplean aminas terciarias que no reaccionan en ausencia de agua con el CO₂ pero sí instantáneamente con el H₂S, ya que no se produce la hidratación del CO₂ y la formación del bicarbonato es casi despreciable, mientras que la reacción de neutralización del H₂S ocurre porque sólo tiene lugar la transferencia de un protón. Considerando este hecho, los disolventes no acuosos con aminas terciarias tienen un gran interés para muchos investigadores (Xu *et al.*, 2002). Así, Gazzì *et al.* (1986), publicaron resultados de ensayos en planta piloto para la eliminación de H₂S en disoluciones no acuosas de alcanolaminas terciarias en los que se obtuvieron selectividades muy altas, sin embargo no indican el tipo de amina terciaria ni el disolvente empleado.

Del mismo modo, y a tenor de lo recogido en la bibliografía (Rivas *et al.*, 1979), se podría considerar que las mezclas adecuadas de disolventes no acuosos deben ser mejores que los puros en términos tanto de selectividad como de capacidad, sobre todo a altas presiones.

Antecedentes Bibliográficos

Finalmente cabe indicar que en la bibliografía, se puede encontrar estudios recientes de absorción de CO₂ en emulsiones agua- aceite de TEA (Park *et al.*, 2002) que muestran que el régimen de reacción para TEA es lento. Por otra parte, en estudios posteriores Park *et al.* (2004) analizaron la absorción de dióxido de carbono por disoluciones de MDEA en agua y benceno, en un reactor tipo tanque agitado a 0,101 MPa y a 25 °C. Encontrando, que el factor de aceleración aumenta con la concentración, la agitación y la fracción volumétrica de benceno. Por otro lado, se debe señalar que estos disolventes forman una capa orgánica sobre los equipos de absorción disminuyendo los problemas de absorción.

La posibilidad de utilizar alcanolaminas en mezclas de disolventes acuosos y no acuosos, con el fin de eliminar selectivamente determinados gases ácidos, está siendo considerada en la actualidad. En este sentido, Hamborg *et al.* (2010) han determinado las constantes de disociación de MDEA en mezclas agua-etanol y agua-metanol en el rango de temperaturas 283 a 323 K, con el fin de utilizar esta información en procedimientos de simulación que permitan mejorar los procesos de absorción y desorción (Hamborg *et al.*, 2011).

2.4 ABSORCIÓN DE CO₂ EN MEZCLAS DE ALCANOLAMINAS

La utilización de mezclas de alcanolaminas presenta muchas ventajas respecto al uso de alcanolaminas simples. Mediante estas mezclas se pueden combinar los beneficios de los distintos tipos de alcanolaminas y paliar, en cierto modo, las desventajas de otras.

En la Tabla 2.12, se recogen las distintas propiedades que presentan las alcanolaminas primarias, secundarias y terciarias más utilizadas en el tratamiento de gases ácidos. Es necesario tener en cuenta estas propiedades a la hora de elegir el mejor absorbente para los procesos de tratamientos de gases.

Tabla 2.12
Características cualitativas de las alcanolaminas utilizadas en la eliminación de CO₂ (Hiller *et al.*, 2000)

Alcanolaminas		
Primarias MEA	Secundarias DEA	Terciarias TEA, MDEA
Alta	Entalpía de reacción ←	Baja
Alta	Entalpía de evaporación ←	Baja
Alta	Velocidad de reacción ←	Baja
Alta	Corrosividad ←	Baja
Baja	Mol de CO ₂ /mol amina →	Alta

A la vista de la tabla, se aprecia que las entalpías de reacción y evaporación decrecen de primarias a terciarias. Estas entalpías, están directamente relacionadas con la energía necesaria para la regeneración del disolvente. Por tanto, la regeneración de las alcanolaminas terciarias requiere menos consumo de energía que las alcanolaminas primarias.

Otro aspecto importante es la velocidad de reacción, que en las alcanolaminas primarias es mayor que en las terciarias. Por lo tanto, es necesario que circule mayor cantidad de disolvente cuando se trata de la utilización de las alcanolaminas terciarias.

Antecedentes Bibliográficos

Por otra parte, la corrosividad del medio afecta a la elección del material en las instalaciones industriales y a la eficiencia del proceso de absorción, limitando la capacidad de trabajo. Pues las alcanolaminas primarias y secundarias, y sus productos de degradación son muy corrosivos. Ello produce un incremento en los costes, ya que es necesaria la utilización de materiales resistentes a la corrosión (Hagewiesche *et al.*, 1995).

En cuanto a la capacidad de absorción, definida como moles de dióxido de carbono absorbido por mol de alcanolamina, se ha constatado que aumenta de alcanolaminas primarias a terciarias. Esto implica que son necesarias concentraciones mayores de alcanolaminas primarias para obtener resultados comparables en cuanto a eliminación de dióxido de carbono a los obtenidos por alcanolaminas terciarias.

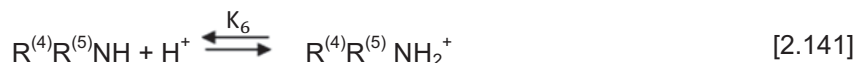
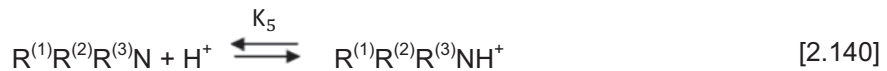
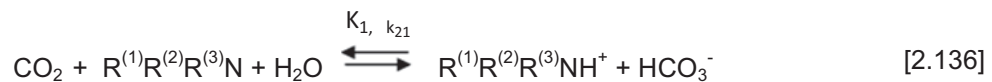
Otro de los grandes problemas, desde el punto de vista operacional, en las plantas de tratamiento de gases que elimina CO₂ y H₂S, mediante disoluciones de alcanolaminas es la formación de espumas. Este fenómeno, ocurre tanto al inicio como durante la operación en el absorbedor y regenerador; siendo algunas de las principales causas que lo provocan la alta velocidad del gas, la presencia de residuos de la degradación de las alcanolaminas o la de contaminantes de la corriente gaseosa. El impacto que tiene este fenómeno en los costes es muy importante, pues supone una excesiva pérdida de disolvente en la absorción y la implantación de medidas de prevención y control de contaminantes (Thitakamol *et al.*, 2008). En este sentido, las alcanolaminas terciarias forman menos espumas que las primarias o secundarias, siendo por ello las primeras las más interesantes desde este punto de vista.

Si se tienen en cuenta las ventajas e inconvenientes que presentan los distintos tipos de alcanolaminas, se puede considerar que las mezclas de ellas, podrían dar lugar a absorbentes con buena capacidad de absorción, menores problemas de corrosión y más rentables desde el punto de vista económico. Hay que indicar, que además de mezclas de alcanolaminas, hay abundante bibliografía relacionada con mezclas en las que participan las alcanolaminas convencionales y pequeñas cantidades de otras amina tales como piperizina (Pz), hexametildiamina (HMDA), entre otras (Seo *et al.*, 2000; Sun *et al.*, 2005; Choi *et al.*, 2007).

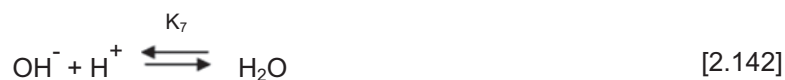
Chakravarty *et al.* (1985), realizaron los primeros estudios en los que se planteaba la posibilidad de utilizar mezclas de alcanolaminas. Desde entonces, se han realizado numerosas investigaciones en las que se han analizado muchas combinaciones. Entre las mezclas más estudiadas están las que implican las alcanolaminas primarias o secundarias con alcanolaminas terciarias con la intención de combinar la alta capacidad de absorción de las alcanolaminas terciarias y la mayor velocidad de absorción de las primarias y secundarias (Hagewiesche *et al.*, 1995; Mandal *et al.*, 2006). Aunque más recientemente, se han realizado estudios de mezclas de alcanolaminas terciarias, obteniéndose resultados mejores que los obtenidos con las alcanolaminas individualmente (Fouad *et al.*, 2011).

Por otra parte, hay que destacar, que debido a que las alcanolaminas estéricamente impedidas no forman carbamato estable (Saha *et al.*, 1995), la cantidad de iones bicarbonato y carbonato presentes en la disolución es mayor que la de carbamato. Por lo tanto, los costes de regeneración, cuando se usan como absorbentes del dióxido de carbono, son menores que los de las alcanolaminas terciarias. Por esta razón, se han estudiado ampliamente las mezclas de alcanolaminas primarias y secundarias con alcanolaminas estéricamente impedidas (Chakraborty *et al.*, 1996; Mandal *et al.*, 2001).

En cuanto a los aspectos cinéticos relacionados con la reacción del dióxido de carbono y las mezclas de alcanolaminas, el mecanismo de reacción más ampliamente utilizado en las investigaciones es el planteado por Hagewiesche *et al.* (1995), donde indica que las reacciones que tienen lugar entre el CO₂ para las mezclas de disoluciones acuosas de alcanolaminas terciarias R⁽¹⁾R⁽²⁾R⁽³⁾N, con primarias y secundarias, R⁽⁴⁾R⁽⁵⁾NH, donde los superíndices de R indican distintos radicales que se unen a la amina terciaria o secundaria, son las que se consideran a continuación:

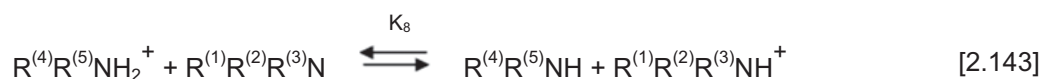


Antecedentes Bibliográficos



En general, y para una reacción (i), en las reacciones anteriores, se ha considerado que K_i es la constante de equilibrio de dicha reacción y que k_{2i} es la constante cinética de segundo orden para dicha reacción (i). Las reacciones [2.136] a [2.138], se consideran reversibles con velocidad de reacción finita. Mientras las reacciones [2.139] a [2.142] se consideran reversibles e instantáneas respecto a la transferencia de materia y al equilibrio, ya que solo implican la transferencia de un protón. Hay que tener en cuenta, que no todas las constantes de equilibrio son independientes. Sólo seis constantes de equilibrio lo son, las restantes se pueden determinar estableciendo las relaciones adecuadas entre las primeras. Por lo tanto, $K_2 = K_1/K_7K_5$.

La interacción entre la alcanolamina protonada y no protonada de acuerdo con la reacción:

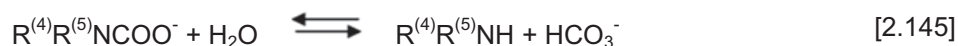


implica sólo la transferencia de un protón, y se considera que es instantánea y en equilibrio. La reacción [2.143] está incluida en el mecanismo anterior ya que se puede obtener por una relación de las constantes de equilibrio de las reacciones [2.140] y [2.141]. Por lo tanto, $K_8 = K_5/K_6$.

Por otro lado, la reacción directa del CO_2 y el agua



y la reacción de reversión del carbamato a bicarbonato (o hidrólisis del carbamato).



en algunas ocasiones, pueden despreciarse ya que son lentas y para contactos gas-líquido cortos no tiene mucha influencia (Pinset *et al.*, 1956; Danckwerts *et al.*, 1967).

A continuación se comentan los trabajos más relevantes realizados por distintos grupos de investigación relacionados con la absorción de dióxido de carbono en mezclas de alcanolaminas.

2.4.1 En mezclas de alcanolaminas primarias y terciarias

El hecho de que la alcanolamina primaria MEA sea una de las más empleadas a nivel industrial debido a su alta reactividad y bajo coste, ha hecho que sea una de las más usadas en mezclas con otras alcanolaminas con la intención de mejorar algunas de sus desventajas. Una de ellas está relacionada con la estequiometría de la reacción de esta alcanolamina ya que son 0,5 moles de dióxido de carbono los que pueden reaccionar por mol de alcanolamina siendo el carbamato el producto final de la reacción. Otros inconvenientes que presenta esta alcanolamina, son los altos requerimientos energéticos y los problemas de corrosión (Mandal *et al.*, 2001).

Las ventajas que presentan las alcanolaminas terciarias en cuanto al menor consumo de energía, menores problemas de corrosión y mayores capacidades de absorción, hacen que sean las principales alcanolaminas utilizadas en las mezclas.

Por estas razones, la absorción del dióxido de carbono en mezclas de MEA y las alcanolaminas terciarias (MDEA o TEA) ha sido ampliamente estudiada.

Critchfield y Rochelle (1987), determinaron la velocidad de absorción del dióxido de carbono en mezclas de MEA y MDEA en un reactor tipo tanque agitado. Estos autores, consideran la reacción entre el CO₂ y MEA es instantánea, y que la reacción de reversión del carbamato a bicarbonato es tan lenta en relación a la transferencia de materia, que el mecanismo descrito por Astarita *et al.* (1981) proporciona una etapa paralela adicional para la difusión del CO₂ desde la interfase gas-líquido al seno de la disolución.

Versteeg *et al.* (1990), en su trabajo en el que tratan la mezcla MEA/MDEA en un reactor tipo tanque agitado, desarrollan un modelo en el que el proceso de absorción se presenta como un sistema de reacciones reversibles paralelas, de acuerdo tanto con la teoría de la película, como la de la penetración. Este estudio, incluye los efectos de las interacciones entre las alcanolaminas protonadas y desprotonadas. Cuando estos autores asumen que la alcanolamina terciaria desprotona completamente a la primaria, sus predicciones, mediante el modelo establecido, se ajustan a los resultados experimentales y también justifican los resultados obtenidos por Critchfield y Rochelle (1987).

Este mismo sistema es estudiado por Rangwala *et al.* (1992), que aplican una modificación del modelo de la cinética de pseudo-primer orden basado en la teoría de la película para la predicción de la velocidad de absorción de dióxido de carbono por la mezcla. La reacción de la

Antecedentes Bibliográficos

reversión del carbamato es considerada como lenta y que ocurre en el seno de la disolución por lo que, estos autores, aplican el mecanismo propuesto por Astarita *et al.* (1981). En este caso la contribución de los iones OH^- es considerada despreciable.

En el trabajo de Hagewiesche *et al.* (1995), se plantea de nuevo el proceso de absorción de este sistema, desde el punto de vista teórico y experimental. El modelo matemático que presentan, es capaz de predecir la velocidad de absorción y los factores de aceleración a partir de la cinética de la reacción química, la hidrodinámica del proceso y las propiedades físicas de la mezcla. El modelo planteado, se basa en considerar la absorción del dióxido de carbono como reacciones paralelas reversibles de acuerdo con la teoría de la penetración de Higbie. Como resultados relevantes, estos autores indican que pequeñas cantidades de MEA añadidas a las disoluciones de MDEA aumentan la velocidad de la reacción. También, indican que existe participación de MDEA en la neutralización de algunos protones que resultan de la reacción entre MEA y el CO_2 , además de la desprotonación de parte de MEA por MDEA que está presente en exceso y que contribuye de manera importante en la velocidad de absorción y en los factores de aceleración, sobre todo en el caso de contactos largos.

La cinética de la reacción entre MEA y MDEA ha sido estudiada por diversos grupos de investigación. Liao *et al.* (2002) realizaron estudios en una columna de paredes mojadas en el rango de temperaturas entre 328-293 K. Se evaluaron diez sistemas con concentraciones de MEA entre 0,1-0,5 kmol/m^3 mezclada con MDEA a las concentraciones de 1 y 1,5 kmol/m^3 . Basándose en la reacción de pseudo-primer orden de la absorción de dióxido de carbono, se determinó la constante cinética global. Se comprobó que pequeñas cantidades de MEA a las disoluciones acuosas de MDEA daban lugar a una mejora significativa de la velocidad de absorción de CO_2 . En este caso, se consideró el mecanismo del zwitterion para el caso de MEA y una cinética de pseudo-primer orden para MDEA.

Un estudio realizado por Horng *et al.* (2002), analiza MEA y TEA en una columna de paredes mojadas y en un rango de temperaturas comprendidas entre 293-328 K. Las concentraciones de MEA usadas variaron entre 0,1-0,5 kmol/m^3 y para el caso de TEA 1 y 1,5 kmol/m^3 . Estos autores comprobaron que pequeñas cantidades de MEA a las disoluciones acuosas de TEA mejoraban significativamente la velocidad de absorción de CO_2 , y consideran el mecanismo del zwitterion para el caso de MEA y un mecanismo de pseudo-primer orden para TEA.

La mezcla de la alcanolamina primaria N-etilamina (EEA) y la terciaria N,N- Dietilenetanolamina (DEEA), ha sido estudiada por el interés que presentan estas dos alcanolaminas al poder obtenerse a partir de recursos renovables (Vaidya *et al.*, 2007). Las concentraciones estudiadas variaron entre 1,5 - 2,5 kmol/m^3 para DEEA y el intervalo de temperatura 298-308 K. En este estudio, se comprueba que EEA actúa como un activador de la reacción entre el dióxido de carbono y DEEA.

Antecedentes Bibliográficos

En la Tabla 2.13 se muestra, a modo de resumen, los principales parámetros y las constantes cinéticas que se han obtenidos en los trabajo que utilizan mezclas de estas alcanolaminas.

Tabla 2.13
Absorción de CO₂ en disoluciones acuosas de mezclas de alcanolaminas primarias y terciarias

Sistema (1)/(2)	T K	C_{Bo(1)} kmol/m³	C_{Bo(2)} kmol/m³	k_{2,(1)} m⁶/kmol²s	k_{2,(1)} k_{(1)/k₋₁} m⁶/kmol²s	k_{2,(1)} k_{H2O/k₋₁} m⁶/kmol²s	k_{2,(1)} k_{(2)/k₋₁} m⁶/kmol²s	Referencias
MEA/MDEA	303-310	0,1-0,5	1,0-1,5	$7,973 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{6243}{T}\right)$	$1,56 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{7544}{T}\right)$	$1,1 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{3472}{T}\right)$	$8,676 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(-\frac{3637}{T}\right)$	Liao <i>et al.</i> (2002)
MEA/TEA	303-310	0,1-0,5	1,0-1,5	$3,014 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{5376,2}{T}\right)$	$1,56 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{3569,8}{T}\right)$	$-1,7 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{2135,1}{T}\right)$	$1,643 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{366,4}{T}\right)$	Hong <i>et al.</i> (2002)

2.4.2 En mezclas de alcanolaminas primarias y estéricamente impedidas

Las ventajas que presentan las alcanolaminas estéricamente impedidas (AMP, AHPD o PE) respecto a las convencionales, tales como alta capacidad de absorción, velocidad de absorción, selectividad y mayor resistencia a la degradación (Sartori *et al.*, 1983; Say *et al.*, 1984; Goolstein *et al.*, 1984) hace atractiva la posibilidad de utilizar mezclas de éstas junto con las alcanolaminas primarias.

De esta forma, la velocidad de absorción de dióxido de carbono en disoluciones acuosas de MEA + AMP ha sido investigada por Xiao *et al.* (2000) en columna de paredes mojadas a las temperaturas 303, 308 y 313 K. Diez sistemas se estudiaron en los que la concentración de AMP varió entre 1,5 y 1,7 kmol/m³ y se hicieron mezclas con varias concentraciones de MEA entre 0 a 0,4 kmol/m³. Para representar los datos experimentales, estos autores sugieren un mecanismo de reacción consistente en una cinética de primer orden para MEA y un mecanismo de zwitterion para AMP.

Por otro lado, Alí *et al.* (2005) estudió el mismo sistema en el intervalo de temperaturas de 298 a 313 K, variando la concentración de AMP entre 0,05 y 0,35 kmol/m³. En cuanto a las mezclas las concentraciones AMP/MEA se modificaron en la relación molar entre 0,05 a 1,08, con la finalidad de determinar la influencia de AMP en cinética de la reacción de MEA con el dióxido de carbono. Igualmente, se realizó el estudio, considerando el mecanismo del zwitterion para todas las alcanolaminas que intervenían. En este caso, se obtuvo una constante cinética de pseudo-primer orden y valores mayores que los correspondientes a la suma de las constantes cinéticas de los procesos con las alcanolaminas individuales. Según los autores, esto puede ser debido al efecto de alguna de las alcanolaminas en la desprotonación del zwitterion de la otra. En este estudio, parece ser que MEA tiene una mayor habilidad en la desprotonación que AMP, conclusión similar a la alcanzada por Choi *et al.* (2009), que indica que MEA se desprotona en muchas ocasiones de forma instantánea.

Otro aspecto importante desde el punto de vista industrial de las mezclas de MEA y AMP, es la formación de espumas, en este sentido, en el trabajo de Thitakamol *et al.* (2008) se estudian los efectos de los parámetros del proceso en el comportamiento de las espumas. Como conclusión presentan que las mezclas MEA/AMP en la proporción 2:1 forman espumas, mientras las proporciones 1:1 y 1:2, no lo hacen.

También se ha estudiado la cinética de los procesos de absorción y desorción utilizando un novedoso reactor semiesférico en la absorción de dióxido de carbono con la mezcla MEA/AMP (Jamal *et al.*, 2006).

En el caso de la alcanolamina estéricamente impedida AHMP (2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanediol), presenta una capacidad de absorción cercana a 1 mol de dióxido de carbono por mol de alcanolamina, mayor que la del sistema MDEA/CO₂. La mezcla de MEA y AHMP ha

Antecedentes Bibliográficos

sido estudiada por Muraleedharan *et al.* (2012), en una columna de paredes mojadas a las temperaturas 303, 313 y 323 K, manteniendo la concentración total de alcanolamina en el 30% en peso. En todos los casos, se obtienen velocidades de absorción mayores que la alcanolamina estéricamente impedida individualmente y se comprobó que a medida que aumenta la concentración de AHMP, este valor disminuye. Finalmente, estos autores concluyen con que la mezcla formada por una pequeña cantidad de 5% MEA y 25% de AHMP, es la que mejores características presenta, teniendo en cuenta tanto la velocidad de absorción como la capacidad de absorción.

En la Tabla 2.14 se muestra, a modo de resumen, los principales parámetros y las constantes cinéticas que se han obtenidos en los trabajos que utilizan mezclas de estas alcanolaminas.

Tabla 2.14

Absorción de CO₂ en disoluciones acuosas de mezclas de alcanolaminas primarias y estéricamente impedidas

Sistema	T K	C _{Bo MEA} kmol/m ³	C _{Bo AMP} kmol/m ³	k _{2,AMP} m ⁶ /kmol ² s	k _{2, AMP} k _{AMP} /k ₋₁ m ⁶ /kmol ² s	k _{2, AMP} k _{H2O} /k ₋₁ m ⁶ /kmol ² s	k _{2, AMP} k _{MEA} /k ₋₁ m ⁶ /kmol ² s	Referencias
MEA/AMP	303-313	0-0,4	1,5-1,7	$10^{(6,595 - \frac{1059,2}{T})}$	$10^{(13,23 - \frac{3036,3}{T})}$	$10^{(6,595 - \frac{1059,2}{T})}$	$10^{(19,607 - \frac{5032,9}{T})}$	Xiao <i>et al.</i> (2000)
MEA/AMP	298-313	0,05-1,08	0,05- 0,35	$\exp\left(23,316 - \frac{5063,2}{T}\right)$	$\exp\left(12,951 - \frac{1872,1}{T}\right)$	$\exp\left(14,768 - \frac{3532,7}{T}\right)$	$\exp\left(23,28 - \frac{3457,6}{T}\right)$	Ali <i>et al.</i> (2005)

Antecedentes Bibliográficos

2.4.3 En mezclas de alcanolaminas secundarias y terciarias

La alcanolamina secundaria más ampliamente utilizada y estudiada es dietanolamina, debido a que presenta similares características que las alcanolaminas primarias, si bien su reactividad es menor. No obstante, también tiene aspectos, como la capacidad de absorción, que serían interesantes mejorar y por estas razones se mezclan con otras alcanolaminas.

En los últimos años, se han desarrollado muchas investigaciones en relación a la absorción de dióxido de carbono en disoluciones acuosas de mezclas de DEA y MDEA. Glasscock *et al.* (1991) estudiaron la absorción/desorción de las disoluciones acuosas de MDEA/DEA en el rango de temperaturas 288-313 K con un reactor tipo tanque agitado. Estos autores, indican que el modelo basado en el mecanismo de zwitterion propuesto por Blauwhoff *et al.* (1984) representa de forma adecuada la velocidad de transferencia de materia para la mezcla estudiada, en un amplio rango de condiciones experimentales. En el mecanismo del zwitterion, para el caso de DEA y MDEA, según estos autores, se produce una desprotonación por MDEA en la segunda etapa del mecanismo.

Rinker *et al.* (2000), estudiaron este sistema en un contactor de flujo laminar y en un reactor tipo tanque agitado. En su trabajo, desarrollan un modelo basado en la teoría de la penetración, el cual incorpora gran cantidad de reacciones reversibles y tienen en cuenta los equilibrios químicos, las transferencias de materia y la cinética. La reacción entre el dióxido de carbono y DEA es descrita mediante el mecanismo del zwitterion y en las condiciones experimentales estudiadas, parece ser que MDEA no contribuye a la desprotonación del zwitterion.

En investigaciones realizadas por Zhang *et al.* (2002), estudian, en una columna de platos las mezclas de MDEA y DEA en las proporciones 50/3 a 50/10 para una concentración total de amina de 3,0 M y un rango de temperaturas de 313 a 343 K. Se desarrolla un mecanismo basado en la activación homogénea y se propone una ecuación para el cálculo de la velocidad de absorción.

Más recientemente, Mandal *et al.* (2006), han estudiado esta mezcla desde el punto de vista teórico y experimental usando una columna de paredes mojadas. Por otro lado, Lin *et al.* (2009), investigaron en el sistema en el rango de temperaturas de 30 a 40 °C, variando la concentración de MDEA entre 1 y 1,5 kmol/m³ y la de DEA entre 0,1 a 0,4 kmol/m³. Estos autores indican, que la adición de pequeñas cantidades de DEA a MDEA aumenta significativamente la velocidad de la absorción del dióxido de carbono. En este estudio, también se considera como modelo cinético, el mecanismo de zwitterion para DEA y una cinética de primer orden para MDEA, para la obtención de los datos cinéticos.

También se ha evaluado la mezcla DEA/MDEA en la absorción de CO₂ y H₂S (Adams *et al.*, 1998).

2.4.4 En mezclas de alcanolaminas secundarias y estéricamente impedidas

En cuanto a las mezclas de alcanolaminas secundarias y las estéricamente impedidas, se comentan seguidamente algunos de los trabajos recogidos en la bibliografía.

La cinética de la absorción de dióxido de carbono por disoluciones acuosas de DEA + AMP a las temperaturas 303, 308 y 313 K, ha sido estudiada por Wang *et al.* (2004) en una columna de paredes mojadas. Las concentraciones de AMP fueron entre 1 y 1,5 kmol/m³, mientras que las adiciones de DEA fueron (0,1, 0,2, 0,3 y 0,4) kmol/m³. A partir de sus resultados, consideran una reacción de segundo orden para AMP y el mecanismo de zwitterion para DEA.

En el estudio cinético realizado por Alí *et al.* (2005) para el sistema AMP/DEA en el intervalo de temperaturas de 298 a 313 K, se varió la concentración de AMP entre 0,05 y 0,35 kmol/m³. En cuanto a las mezclas, las concentraciones AMP/DEA se modificaron en la relación molar 0,06, 1,01 y 1,9, y se consideró el mecanismo del zwitterion para todas las alcanolaminas que intervenían. En esta ocasión, se obtuvieron resultados más ambiguos y se determina una constante cinética de pseudo-primer orden. Este mismo sistema, ha sido estudiado por Mandal *et al.*, (2005) que desarrollaron una investigación en la que se evaluaba la absorción simultánea de CO₂ y H₂S en disoluciones acuosas de dicha mezcla.

En la Tabla 2.15 se hace referencia a los resultados de los distintos grupos de investigación en relación a las mezclas anteriormente citadas.

Tabla 2.15

Absorción de CO₂ en disoluciones acuosas de mezclas de alcanolaminas secundarias y estéricamente impedidas

Sistema	T K	C _{Bo AMP} kmol/m ³	k ₂ a 298 K m ³ /kmol s	k _{2, AMP} m ⁶ /kmol ² s	k _{2, AMP} k _{AMP/k-1} m ⁶ /kmol ² s	k _{2, AMP} k _{H2O/k-1} m ⁶ /kmol ² s	k _{2, AMP} k _{DEA/k-1} m ⁶ /kmol ² s	Referencias
DEA/AMP	298-313	0,006-0,380	556	$\exp\left(22,829 - \frac{4919,6}{T}\right)$	$\exp\left(13,996 - \frac{2217,7}{T}\right)$	$\exp\left(14,425 - \frac{3421}{T}\right)$	$\exp\left(23,799 - \frac{4243,1}{T}\right)$	Ali et al. (2005)
DEA/AMP	303-313	1,0-1,5	611	$\exp\left(19,502 - \frac{3902}{T}\right)$	-	-	-	Wang et al. (2004)

2.4.5 En mezclas de alcanolaminas terciarias y estéricamente impedidas

Las ventajas que presentan las alcanolaminas terciarias en la absorción del dióxido de carbono, ya se han comentado ampliamente. Sin embargo, su baja velocidad de absorción se puede mejorar mediante la mezcla con otras alcanolaminas terciarias, estéricamente impedidas o un activador. De esta forma, se podría obtener un disolvente con alta capacidad de absorción, bajos requerimientos energéticos durante la recuperación del disolvente y buena estabilidad.

Con esta finalidad, Huang *et al.* (2011) han estudiado la cinética de la absorción de dióxido de carbono por disoluciones acuosas en mezclas de MDEA y AMP, a las temperaturas 303, 308 y 313 K en una columna de paredes mojadas. Las concentraciones de AMP variaron entre 1 y 1,5 kmol/m³, mientras que las adiciones de MDEA fueron de 0,1, 0,2, 0,3 y 0,4 kmol/m³. Los resultados obtenidos permitieron concluir que se producía una reacción de segundo orden para AMP y el mecanismo de zwitterion para MDEA. En la Tabla 2.16, se recogen los principales resultados obtenidos por estos investigadores.

Tabla 2.16
Absorción de CO₂ en disoluciones acuosas de mezclas MDEA y alcanolaminas estéricamente impedidas

Sistema	T K	C_{B0} MDEA kmol/m ³	C_{B0} AMP kmol/m ³	k_{2,AMP} m ³ /kmol s	k_{2,AMP} k_{AMP}/k₋₁ m ⁶ /kmol ² s	k_{2,AMP} k_{H2O}/k₋₁ m ⁶ /kmol ² s	k_{2,AMP} k_{MDEA}/k₋₁ m ⁶ /kmol ² s	Referencias
MDEA/AMP	298-313	1,0-1,5	0,1- 0,5	$4,408 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{6250}{T}\right)$	$6,297 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{7942}{T}\right)$	$706,4 \exp\left(-\frac{890,6}{T}\right)$	$3,162 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{3725}{T}\right)$	Huang <i>et al.</i> (2011)

2.5 EQUIPOS DE CONTACTO GAS-LÍQUIDO

En las operaciones de transferencia de materia en sistemas gas-líquido, la función principal de los equipos empleados es producir el contacto entre las fases de la manera más eficaz posible.

La mayoría de los equipos que se utilizan en la absorción gas-líquido, tanto en los procesos industriales como a nivel de laboratorio se dividen en tres grandes grupos, según el tipo de contacto que presenta (Kenig *et al.*, 2005).

En la Tabla 2.17, se recogen las unidades de absorción con reacción de importancia industrial

Tabla 2.17
Unidades de absorción con reacción

Características del grupo de unidades	Tipo de unidad
Ambas fases en continuo	<ul style="list-style-type: none"> • Columnas de relleno • Contactores de película delgada • Columna de paredes mojadas • Reactor de área interfacial plana • Absorbedor jet laminar • Columna de disco de esfera
Una fase gaseosa dispersa y una fase líquida continua	<ul style="list-style-type: none"> • Columna de platos • Columna de platos con relleno • Columnas de burbujeo • Columnas de burbujeo con relleno • Columnas agitadas mecánicamente • Absorbedores jet
Fase líquida dispersa y fase gaseosa continua	<ul style="list-style-type: none"> • Columnas pulverizadas • Equipos Venturi

En los contactores gas-líquido la velocidad de transferencia de materia depende de los coeficientes de transferencia de materia y del área interfacial específica disponible para la transferencia gas-líquido, entre otros factores.

Antecedentes Bibliográficos

En estos tipos de equipos de contacto, la principal resistencia a la transferencia de materia se encuentra en la fase líquida, por lo que conocer las características de la misma, es fundamental para el adecuado diseño de los equipos de contacto gas-líquido.

En las plantas industriales, los equipos más utilizados en los procesos de absorción de CO₂ con alcanolaminas, son las columnas de relleno y las de platos, si bien en ocasiones se emplean contactores de otro tipo.

A continuación, se comentan algunas características de los contactores más utilizados, tanto en laboratorio como a escala industrial.

2.5.1 Reactores de tanque agitado

Se trata de reactores tipo mezcla completa que operan en discontinuo. Están formados por un recipiente cilíndrico equipado con doble camisa por la que circula un fluido termostático con el fin de operar en condiciones isotérmicas. El sistema está dotado con una tapa con entrada y salida de gas, mientras que la agitación se realiza mediante un eje o bien con un agitador magnético o varilla.

Este tipo de equipos ha sido muy utilizado en laboratorio para el caso de la absorción de dióxido de carbono en alcanolaminas ya que el área interfacial se puede conocer con bastante aproximación (Haimour *et al.*, 1987; Pacheco *et al.*, 2012).

2.5.2 Columnas de relleno

Las columnas de relleno se emplearon en las primeras operaciones de absorción de gases, pues se operaba con gases ácidos y estos equipos proporcionaban el método más fácil de obtener una construcción antiácida.

En las columnas de relleno la transferencia de materia se hace de forma continuada. La torre de relleno más común es la que consiste en una carcasa cilíndrica que contiene el material inerte en su interior. Este material inerte, es el que recibe el nombre de relleno y su objetivo es proporcionar una superficie de contacto más amplia entre el vapor y el líquido extractor, de esta manera aumenta su turbulencia y por tanto, mejora su eficacia. Además, se les suelen colocar pantallas deflectoras en las paredes de forma que éstas devuelvan la corriente de líquido absorbente hacia el centro, ya que dicha corriente tiende a acumularse en las paredes.

La mayoría de estos contactores son muy semejantes entre sí. Existen tipos de relleno muy variados en cuanto a forma y tamaño, siendo los de uso más frecuente los anillos y sillas o monturas. Los anillos son cilindros huecos que tienen igual altura que diámetro externo. Se

suelen situar al azar en el interior de la columna quedando inclinados respecto al eje de la misma, dando lugar con ello a la circulación de los fluidos en zig-zag. Los más conocidos son los anillos Rasching y los anillos Lessing, entre otros. En cuanto a las sillas o monturas, se trata de un relleno que ofrece menores pérdidas de presión que los anillos, pero tienen un coste más elevado.

Hay que indicar que, si se trata de un proceso en el que se necesite una torre de relleno, se suele optar por instalar varias más pequeñas colocadas en serie. Del mismo modo, cuando la cantidad de líquido necesaria para disolver el gas es demasiado pequeña para mojar la superficie de relleno necesario, se suelen montar varias unidades colocadas en serie con recirculación de líquido. Aunque en las columnas de relleno, el gas y el líquido pueden circular en paralelo, es más usual la operación en contracorriente.

Algunas aplicaciones de la absorción son la producción industrial de disoluciones ácidas o básicas en agua, la eliminación de SO₂ de gases de combustión con disoluciones acuosas de hidróxido sódico o la recuperación de gases ácidos como H₂S y CO₂ con disoluciones de alcanolaminas (Prasad *et al.*, 2011; Kreangkrai *et al.*, 2010).

2.5.3 Columnas de platos

Este tipo de columna está compuesta por una cámara cilíndrica vertical con platos horizontales a intervalos regulares que dividen la columna en etapas. En cada uno de los platos se produce el contacto gas-líquido de forma que tenga lugar la transferencia de materia sin arrastre de vapor o inundación excesiva.

Se suelen utilizar columnas de platos de flujo cruzado o de platos de flujo a contracorriente; son las primeras las más utilizadas por tener mayores ventajas, para la eficiencia de la transferencia, respecto a las segundas.

Los platos de flujo cruzado son los de mayor preferencia en las operaciones de absorción, aunque tienen el inconveniente de que si el flujo de gas es pequeño, el líquido puede pasar por los orificios practicados en el plato, de aquí que se empleen los platos de válvulas que al disminuir el flujo de gas, se cierran e impiden el paso del gas a su través.

En los platos a contracorriente, el líquido y el gas fluyen por las mismas aberturas y lo hacen de modo intermitente. Éstas suelen ser simples orificios o largas ranuras.

Las columnas de platos dan mayor eficacia que las de relleno aunque también son mayores para ellas las pérdidas de presión y la capacidad de líquido. Las columnas de platos se utilizan en la industria en los casos que no se pueden emplear las torres de relleno, ya sea por las pérdidas de presión o por la corrosividad del producto utilizado. Cuando se opera a presiones

Antecedentes Bibliográficos

relativamente bajas, la caída de presión provocada por el relleno tiene importancia y se prefiere la columna de platos donde ésta no es tan importante. También son de gran utilidad las columnas de platos cuando la carga es superior a la que se puede tratar en una columna de relleno o si el fluido lleva partículas sólidas cuya presencia puede obstruir el relleno y cuando la velocidad del líquido puede provocar inundaciones en la columna de relleno.

Para grandes instalaciones, la columna de platos se encuentra muy extendida, sin embargo cuando el diámetro de la columna no es muy grande, es frecuente el uso de la columna de relleno.

Tanto las columnas de platos como las de relleno son los equipos industriales más usados en la absorción de CO₂ por disoluciones de alcanolaminas; la elección entre ellas depende de las condiciones de operación (Dahanasekaran *et al.*, 2010).

2.5.4 Columnas de burbujeo

Las columnas de burbujeo son unidades de transferencia de materia en las que, uno o varios gases se ponen en contacto y reacciona con la fase líquida o con algún componente disuelto o suspendido en ella. Se caracterizan porque el gas está disperso en la fase líquida en forma de burbujas y ofrecen ventajas tales como una alta velocidad de transferencia de materia y bajos costes de mantenimiento en comparación con otros tipos de contactores. Además, debido al alto grado de mezcla, no existe necesidad de dispositivos de mezcla internos adicionales (Palmeri *et al.*, 2008).

Las etapas de transferencia de materia, que bajo ciertas condiciones determinan la velocidad a la que se lleva a cabo todo el proceso, pueden tener lugar antes o después de la reacción química. Por lo tanto, es de gran importancia que se garantice una alta tasa de transferencia de materia.

La columna de burbujeo ha demostrado ser un contactor muy eficaz y es muy utilizado en las industrias químicas para hidrogenación, oxidación, cloración, alquilación y otros procesos.

En su forma más simple, la columna de burbujeo es un cilindro vertical en el que el gas entra por la parte inferior a través de un distribuidor de gas que puede variar en el diseño. La fase líquida puede ser suministrada en forma discontinua o de forma continua en contracorriente con el flujo de la fase gas. En contraste con las operaciones de transferencia de materia física, el flujo a contracorriente no ofrece ventajas significativas dado que la reacción en sí garantiza la suficiente conversión durante el intercambio de materia. Este tipo de equipos se enfrían o calientan, por lo general, mediante un sistema de intercambio de calor interno, con el fin de evitar problemas de control de temperatura. A menudo, la parte superior de la columna está ensanchada para facilitar la separación del gas.

Este tipo de columnas se caracterizan por la ausencia de cualquier medio mecánico de agitación, por lo que el gas se distribuye de manera uniforme en la fase líquida. La relación entre longitud y diámetro puede variar. Son habituales cocientes longitud/diámetro de entre 3 y 6 e incluso pueden alcanzar valores de 10.

Su facilidad de construcción y el que no sea necesaria la agitación mecánica en el interior, son dos características que permiten que se utilicen con gases corrosivos incluso a elevadas presiones y temperaturas.

Además, al tener coeficientes de transferencia de materia altos, garantiza una temperatura uniforme en todo el equipo, incluso con fuertes reacciones exotérmicas. Esto es de especial importancia cuando se trata de reacciones en las que la selectividad depende en gran medida de la temperatura. Estos equipos trabajan bien a caudales de gas elevados, ya que una alta velocidad de circulación del líquido, da lugar al ascenso de las burbujas de gas y asegura que los sólidos que pudieran estar presentes, tales como catalizadores, reactivos o biomasa, estén uniformemente distribuidos (Kantarcei y Borak, 2005).

Por otro lado, dado que la fase líquida posee una densidad algo superior a la fase gas, la velocidad de flujo del líquido a través de la columna de burbujeo es baja. En este caso, la velocidad del gas es el parámetro más importante y, junto con la coalescencia de la fase gaseosa, determina el área interfacial para la transferencia de materia. El gas ascendente que pasa a través del equipo en forma de burbujas, arrastra líquido que a continuación se desplaza hacia abajo, formando el característico modelo de flujo de este tipo de contactores.

Las burbujas están distribuidas de manera uniforme en el líquido cuando los caudales son bajos, dando lugar a lo que se conoce como flujo homogéneo. Sin embargo, este flujo no se mantiene cuando el gas fluye más rápidamente a través de la columna. En este caso, las burbujas forman agregados dando lugar a otras más grandes que se elevan más rápidamente que las pequeñas. Este tipo de flujo se conoce como heterogéneo y es muy frecuente cuando la velocidad del gas es elevada (Kantarcei y Borak, 2005).

El coeficiente de transferencia de materia, es mayor cuando se forman burbujas grandes, pero el área interfacial no se incrementa y no es proporcional al flujo de gas. Por lo tanto, la conversión del reactante de la fase gas obtenida en régimen de operación heterogéneo está casi siempre por debajo de la obtenida en régimen homogéneo.

Los efectos perjudiciales del régimen heterogéneo pueden minimizarse tomando medidas como el uso de platos perforados, la estabilización de la circulación o la incorporación de distribuidores de gas especiales. La velocidad del gas a la cual se produce el paso de régimen homogéneo a heterogéneo es función tanto de las propiedades de coalescencia del medio como del tipo de distribución del gas.

Antecedentes Bibliográficos

2.5.5 Otros contactores

Además de los comentados anteriormente, existen otros equipos industriales que se emplean para absorción de CO₂ por disoluciones de alcanolaminas. Se trata de las torres y cámaras de aspersion, absorbedores centrífugos, y columnas de paredes mojadas.

A) Torres de pulverización

Son dispositivos en los que el líquido se atomiza en una corriente gaseosa por medio de una boquilla que lo dispersa en forma de gotas. El sistema puede operar con flujo a contracorriente, dispersándose el líquido de arriba hacia abajo y penetrando el gas por la parte baja de la torre; o bien, pueden operar en corrientes paralelas como son las cámaras horizontales de aspersion. En general, son equipos de bajo rendimiento y se emplean cuando la resistencia a la transferencia de materia se encuentra principalmente en la fase gaseosa. Como variante de éste equipo se utiliza la torre de rociado centrífuga, en la que el gas penetra en la torre de forma tangencial mientras que el líquido lo hace por el fondo.

B) Absorbedores centrífugos

Son equipos empleados en la absorción de CO₂ por alcanolamina, consistentes en un sistema de forma cónica que contiene en su parte superior una serie de anillos concéntricos que engranan con otro sistema de anillos que se encuentra situado por debajo del anterior, a determinada altura y colocados sobre un plato giratorio. El líquido y el gas se introducen por la parte superior, mediante corrientes paralelas situadas a ambos lados del eje de giro del plato y en las proximidades del centro del mismo. Por efecto del giro, el líquido se eleva hasta el primer anillo del plato, choca contra el anillo superior que actúa como deflector y cae en el plato en el espacio existente entre el primer y segundo anillo, así sucesivamente hasta salir del plato y caer en el fondo del aparato donde existen una salida para el gas y otra para el líquido.

C) Columna de paredes mojadas

Se trata de un tipo de contactor que permite controlar la superficie de contacto entre las fases y de este modo, determinar el área interfacial. Está formada, por un cilindro vertical, que en ocasiones puede estar termostatizado, por cuya pared interior desciende con flujo laminar una delgada película de líquido. El gas circula contracorriente o en paralelo por la parte libre del tubo. Tras el contacto, los componentes no absorbidos salen por la parte superior de la columna y el líquido junto con el gas absorbido, por la parte inferior.

Es un equipo muy utilizado a nivel de laboratorio tanto en disoluciones de alcanolaminas individuales (Ko et al., 2000; Yoon et al., 2002), como en mezclas de ellas (Liao *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2004; Huang *et al.*, 2011).



3. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

Los objetivos de esta investigación han sido, en primer lugar, realizar un estudio experimental de la velocidad de absorción de dióxido de carbono puro por disoluciones acuosas de mezclas binarias de alcanolaminas, empleando para ello, una primaria (monoisopropanolamina, MIPA) o secundaria (diisopropanolamina, DIPA) con una terciaria (trietanolamina, TEA), con el fin de conocer el comportamiento que presentan tanto las mezclas, como las alcanolaminas individualmente.

Como objetivos específicos para la primera parte de la investigación, se han planteado los siguientes:

- Establecer el régimen de reacción del CO_2 en cada mezcla binaria.
- En los casos en que el proceso transcurra en régimen de reacción rápida, determinar el valor de las constantes cinéticas y deducir las expresiones que relacionen dicha constante con la temperatura.
- Evaluar la temperatura existente en la interfase gas-líquido.
- Analizar, para cada caso, las relaciones existentes entre los factores de aceleración y el módulo de Hatta.
- Conocer la capacidad de absorción del CO_2 , de las mezclas de alcanolaminas y de estas de forma individual.

Como instalación experimental se ha utilizado un contactor gas-líquido tipo tanque agitado, discontinuo respecto a ambas fases, de área interfacial plana y conocida, operando con volúmenes de disolución de 100 mL, a la velocidad de agitación de 80 rpm y presión total la atmosférica.

Con el fin de poder determinar la densidad de flujo por transporte total con la máxima precisión, se utilizó CO_2 puro y un contador de película jabonosa que permite la medida directa del dióxido de carbono absorbido y asegura la no influencia de la transferencia de materia en la fase gaseosa.

Para alcanzar los objetivos propuestos, se han considerado como variables de operación:

- La concentración inicial de las mezclas de alcanolaminas en la fase líquida.
- La temperatura.

Así, se han preparado disoluciones en el rango de concentraciones de 5-20% total, en peso, variando las proporciones de las mezclas de alcanolaminas MIPA/TEA y DIPA/TEA en 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 y 0/100 en el intervalo 288-313 K, empleando como disolvente agua ultrapura. Las cantidades correspondientes a las distintas concentraciones, se han tomado, en todos los casos, mediante pesada en balanza de precisión.

Objetivos de la Investigación

Se han determinado experimentalmente propiedades físicas y de transporte como la densidad, el índice de refracción y la viscosidad y, lo que ha permitido, a partir de correlaciones bibliográficas, el cálculo, a cada temperatura, de:

- El coeficiente de difusión del CO₂ en la fase líquida.
- El coeficiente de difusión de las mezclas de alcanolaminas en la fase líquida.

En segundo lugar, se ha tratado de analizar de un modo global el proceso de absorción de dióxido de carbono en las disoluciones acuosas anteriormente mencionadas y la influencia de las diferentes variables de operación sobre los parámetros hidrodinámicos utilizando como contactor una columna de burbujeo. Para ello, se ha tenido en cuenta el mecanismo de la reacción química, el área interfacial generada entre las fases gaseosa y líquida y la velocidad de transferencia de materia gas-líquido.

Para esta segunda parte, se han fijado como objetivos específicos:

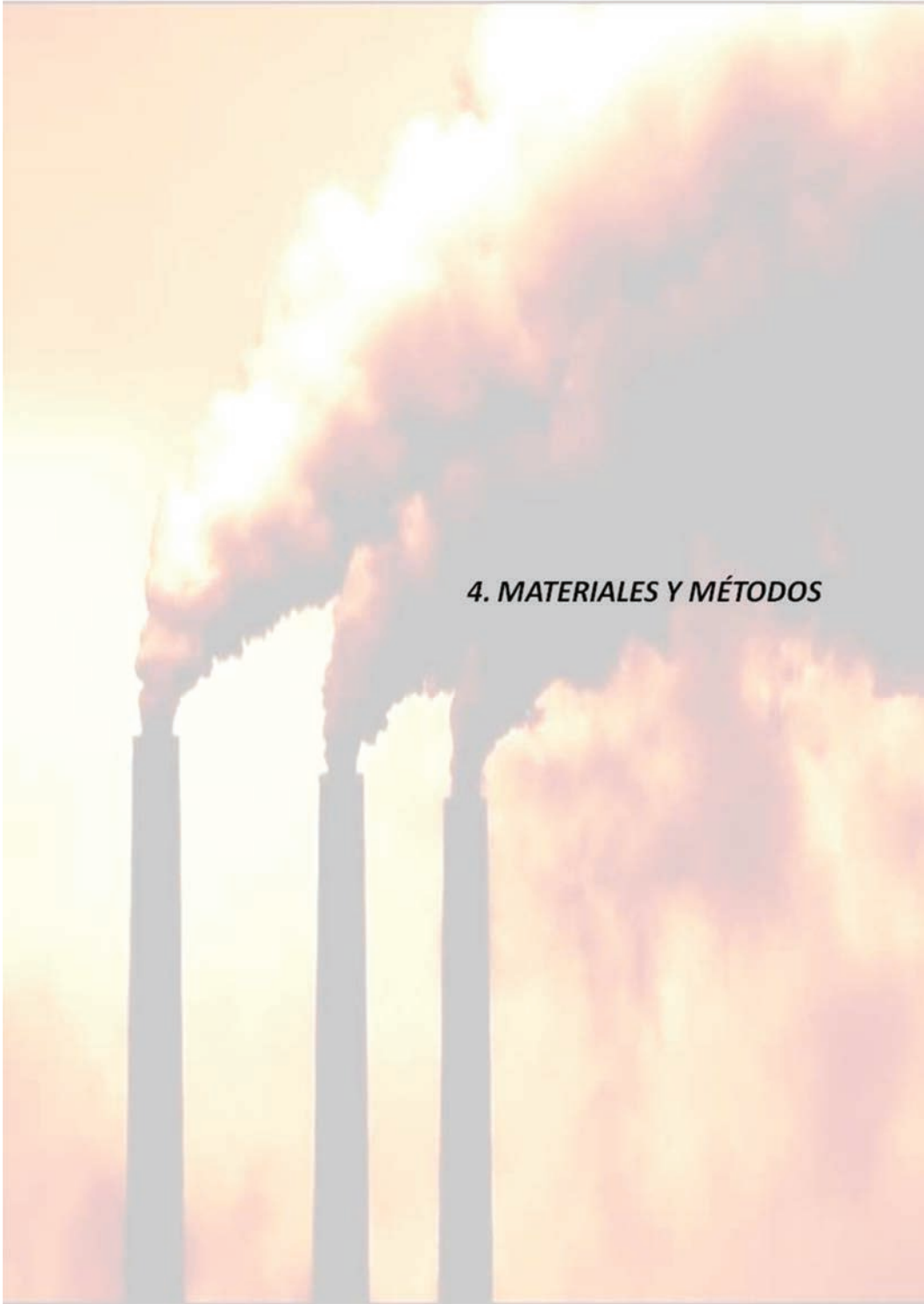
- Determinar los diámetros de las burbujas, la distribución de tamaños, el volumen de gas retenido por la fase líquida y el área interfacial en las mezclas de alcanolaminas y evaluar la influencia que sobre ellos tienen las distintas variables de operación.
- Establecer, mediante un estudio de especiación, el mecanismo de reacción y la estequiometría de la reacción de las alcanolaminas y el dióxido de carbono mediante la técnica de espectroscopía de resonancia magnética nuclear.
- Conocer el dióxido de carbono absorbido por las disoluciones de alcanolaminas estudiadas, así como determinar los coeficientes de transferencia de materia referidos a la fase líquida.

Para alcanzar los objetivos indicados, la columna de burbujeo utilizada estaba configurada en forma de base cuadrada de $16 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ de área y 0,65 m de altura, utilizando un volumen de disolución de 0,9 L. La entrada de dióxido de carbono se realiza por la parte inferior de la columna por 5 orificios y se ha operado en discontinuo respecto a la fase líquida y en continuo respecto a la fase gaseosa.

Para esta parte de la investigación, se han considerado como variables de operación:

- Concentración inicial de las mezclas de alcanolaminas en la fase líquida.
- Caudal de dióxido de carbono suministrado.
- Tiempo de proceso.

En este caso, se seleccionaron las mismas mezclas y proporciones de absorbentes que en la parte primera pero a una concentración total del 10% en peso y a la temperatura de 298 K.



4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 REACTIVOS QUÍMICOS

4.1.1 Alcanolaminas

Se han utilizado las siguientes alcanolaminas:

- 1-amino-2-propanol, $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-NH}_2$, 99,5%, Merck.
- Bis-(2 hidroxipropil)-amina, $\text{NH}[\text{CH}_2\text{-CHOH-CH}_3]_2$, 98%, Fluka.
- Trietanolamina, $\text{N-(CH}_2\text{-CH}_2\text{OH)}_3$, 99%, Panreac.

4.1.2 Otros productos

- Ácido clorhídrico, HCl, 35%, PA, Panreac.
- Agua ultrapura. Resistividad 18,2 M Ω -cm.
- Anaranjado de metilo, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$, RE, Panreac.
- Azul de timol, $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{S}$, RE, Panreac.
- Carbonato sódico anhidro, Na_2CO_3 , EQP, Panreac.
- Cloruro de bario 2-hidrato, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, PRS, Panreac.
- Dióxido de carbono, CO_2 , 99,99%, Air Liquid.
- Fenolftaleína, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$, PA, Panreac.
- Hidróxido sódico, PA, (NaOH), 98%, Panreac.
- Silicona, pasta A, QP, Panreac.

4.2 INSTALACIONES EXPERIMENTALES

Los experimentos de absorción en el reactor tipo tanque agitado, se han llevado a cabo en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química, Ambiental y de los Materiales de la Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Jaén, y los experimentos de absorción en columna de burbujeo en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universidad de Santiago de Compostela.

4.2.1 Instalación con reactor tipo tanque agitado

La Figura 4.1 muestra los elementos básicos que constituyen la instalación empleada y que se detallan a continuación.

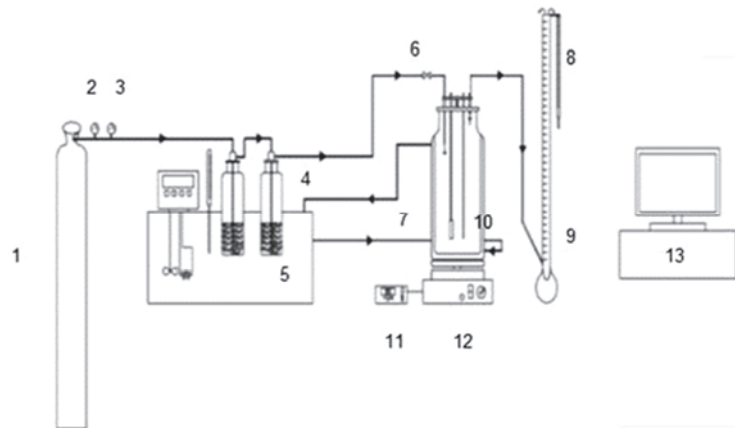


Fig. 4.1 Instalación de absorción usando reactor tipo tanque agitado

4.2.1.1 Reactor tipo tanque agitado

El contactor gas-líquido, -7-, utilizado en los experimentos es un reactor tipo tanque agitado con geometría cilíndrica y superficie interfacial plana y cerrada. Posee una camisa de termostatación, por la que circula agua procedente de un baño con el fin de mantener una temperatura constante, tanto en la fase líquida como en la fase gaseosa, a lo largo del experimento. Además, el reactor está provisto de una tapa con cuatro bocas esmeriladas, dos para las corrientes de entrada y salida del gas y dos más, una para el sensor del termómetro digital y otra para el medidor del pH.

Materiales y Métodos

Las características del reactor son:

Volumen útil: 500,00 mL
Diámetro interno: 6,70 cm
Diámetro externo: 9,50 cm
Altura interior: 20,00 cm
Altura exterior: 21,50 cm
Área interfacial: 35,26 cm²

4.2.1.2 Equipo de agitación

El equipo de agitación está formado por un agitador magnético, Heidolph mod. MR2000, -12-, provisto de un cuentarrevoluciones digital, mod. MR 2002, -11-, y una varilla de agitación magnética cilíndrica de teflón, -10-, de 19 mm de longitud y 8 mm de diámetro que permite operar a 80 rpm manteniendo el área plana en el reactor cuando el volumen de la fase líquida es de 100 mL.

4.2.1.3 Circuito de termostatación

El circuito de termostatación, -4-, está formado por un baño Selecta, mod. Unitronic-320, equipado con selector de temperatura, resistencia, termómetro y una bomba que recircula el agua del baño a través de la camisa del reactor y permite operar en el rango de temperaturas de trabajo.

4.2.1.4 Suministro de dióxido de carbono

El dióxido de carbono se suministra desde un bombona a presión, -1-, provista de un manorreductor de alta presión, -2-, hasta la entrada de la instalación donde existe otro de baja presión, -3-, y una válvula de aguja que permite regular el caudal de gas. El dióxido de carbono se hace pasar a través del agua contenida en dos frascos lavadores, con difusor incorporado, que están sumergidos en el agua del baño, -5-. El objetivo es saturar de agua el gas a la temperatura de operación, evitando así la posible humidificación del CO₂ en el propio reactor y como consecuencia la interferencia de este proceso con el que se pretende estudiar.

La instalación cuenta con otra válvula, -6-, próxima a la entrada del reactor, que permite cortar el suministro de gas al contactor al inicio del proceso de absorción. La entrada de CO₂ al reactor se produce a través de un tubo de vidrio cuyo extremo está próximo a la fase líquida.

4.2.1.5 Medidor de burbuja

Con el fin de medir el flujo de CO₂ consumido a lo largo del proceso de absorción, se utiliza un medidor de burbuja, -9-, que está formado por una bureta termostatazada de 50 mL de capacidad con una salida lateral en su parte inferior, conectada mediante goma de gases a la boca de salida del reactor. En su parte inferior dispone de una pera de goma que contiene una disolución de agua jabonosa, que facilita la formación de la burbuja al paso del gas. En la parte superior del medidor existe un termómetro, -8-, que permite conocer la temperatura exterior en las proximidades del flujómetro.

4.2.1.6 Registrador de datos

La medida de los tiempos parciales que la burbuja tarda en recorrer un volumen determinado, se realiza mediante un programa informático, -13-. El programa recoge parejas de valores, volumen-tiempo, que representados gráficamente, permiten determinar el caudal de gas absorbido.

4.2.2 Instalación con columna de burbujeo

En la Figura 4.2, se muestran los elementos que constituyen esta instalación, describiéndose a continuación.

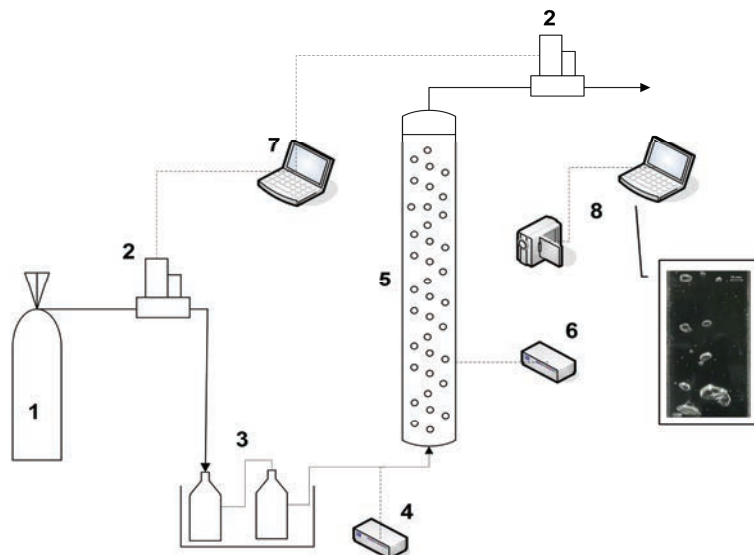


Fig. 4.2 Instalación de absorción usando un contactor tipo columna de burbujeo

Materiales y Métodos

4.2.2.1 Columna de burbujeo

El equipo de contacto utilizado, -5-, para los estudios hidrodinámicos, ha sido una columna de burbujeo de sección cuadrada de 4 cm de lado construida en poli-metil-metacrilato.

Otras características de la columna son:

Altura: 65,0 cm

Volumen de líquido: 0,9 L

4.2.2.2 Suministro de dióxido de carbono

El CO₂ puro empleado, procede de una bala, -1-, provista de dos manorreductores de alta y baja presión, y una válvula de aguja que permite regular el caudal. Este es fijado gracias a un controlador de caudal (Alicant Scientific, MC-5SLMP-D), -2-. Con el fin de humidificar el gas a la temperatura de trabajo, y evitar su posible humidificación en el interior de la columna, y por tanto la interferencia en el proceso de absorción, el CO₂ se hace pasar a través del agua contenida en dos frascos lavadores, -3-, que se encuentran en el interior de un baño termostatzado.

La presión del CO₂ se mide a la entrada de la columna mediante un manómetro digital, -4-, y se introduce en la misma por su parte inferior, mediante un difusor provisto de cinco orificios. Una vez en el interior de la columna, el gas se dispersa en el seno de la fase líquida en forma de burbujas que ascienden a lo largo de aquella. La temperatura del gas de la columna y el pH de la disolución presente en su interior, se determina mediante un termómetro y un medidor de pH situados en un lateral de la misma, -6-. El gas no absorbido, después de su contacto con la fase líquida, sale por la parte superior de la columna y se determina mediante un sistema registrador de datos, -7-.

4.2.2.3 Otros equipos

Además de los elementos citados anteriormente, la instalación, cuenta con determinados equipos adicionales que se emplean para la grabación del proceso de absorción, el posterior análisis de los datos y el tratamiento de imágenes.

La grabación del proceso de absorción se realizó con una cámara de video digital de alta resolución Sony (DCR-PC330E), y las imágenes obtenidas se descargaron en un ordenador para su posterior tratamiento, -8-, empleando el software de tratamiento de imágenes Image Tool v3.0.

4.3 PROCEDIMIENTO DE TRABAJO

A continuación se describe el procedimiento seguido a lo largo de la investigación realizada.

4.3.1 Absorción con reacción química en disoluciones de mezclas de alcanolaminas

Se han realizado experimentos de absorción con reacción química del dióxido de carbono en disoluciones acuosas de alcanolaminas en un contactor tipo tanque agitado en el intervalo de temperaturas 288-313 K y en una columna de burbujeo a 298 K.

En ambos contactores, las mezclas de alcanolaminas utilizadas han sido:

- Monoisopropanolamina (MIPA) + Trietanolamina (TEA)
- Diisopropanolamina (DIPA) + Trietanolamina (TEA)

4.3.1.1 Preparación de las disoluciones

Se han preparado disoluciones en el rango de concentración 5-20% (en peso) referido al total de ambas aminas, variando las proporciones de las mezclas de alcanolaminas MIPA/TEA y DIPA/TEA en 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 y 0/100, empleando como disolvente agua ultrapura. Las cantidades correspondientes a las distintas concentraciones, se han tomado, en todos los casos, mediante pesada en balanza de precisión $\pm 0,0001$ g.

Para el caso del contactor tipo tanque agitado, y para todos los experimentos y mezclas, se prepararon tres volúmenes de 100 mL, distribuidos de la siguiente forma: dos para la realización del experimento y su réplica, y el tercero para determinar la concentración inicial real de cada mezcla, dado que se debe conocer con exactitud la concentración de la disolución disponible al comienzo del proceso de absorción.

Para el caso de la columna de burbujeo, se prepararon dos volúmenes de 0,9 L de disolución, a la concentración 10% (en peso) referido al total de ambas aminas, variando las proporciones de las mezclas de alcanolaminas MIPA/TEA y DIPA/TEA en 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 y 0/100, utilizando un volumen para desarrollar el experimento, y otro para su réplica.

4.3.1.2 Desarrollo de los experimentos de absorción

Todos los procesos de absorción, se realizaron por duplicado, siguiendo los procedimientos que, en cada caso, se consideran a continuación.

Materiales y Métodos

A) En un reactor tipo tanque agitado.

Se llevaron a cabo seis series experimentales a las temperaturas de 288, 293, 298, 303, 308 y 313 K, para cada mezcla de alcanolaminas, utilizando las concentraciones de 5, 10, 15 y 20% total en peso y variando las proporciones de MIPA/TEA y DIPA/TEA en 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 y 0/100, mediante la técnica que se indica seguidamente.

Se depositan 100 mL de disolución en un recipiente seco y cerrado, que se coloca en el baño de la instalación experimental durante 20 minutos, a la temperatura de operación, con el fin de que la disolución adquiera este nivel térmico. Pasado este tiempo, se procede a introducir la disolución acuosa en el reactor. Previo a ello, se hace pasar un flujo de CO₂ durante 10 minutos, por el interior del reactor al objeto de evacuar el aire que pudiera existir en el mismo. Introducida la disolución y cerrado el contactor, se mantiene la corriente gaseosa durante dos minutos, con el fin de desplazar el posible aire que pudiera haber penetrado al poner la disolución absorbente; al cabo de este tiempo, se forma una burbuja en el medidor, se lleva a su posición más alta, se corta el suministro de CO₂, se conecta el equipo de agitación de la fase líquida a 80 rpm, y se comienza a contar el tiempo que tarda la burbuja en descender un volumen determinado del medidor. Las medidas de los tiempos se realizan con la ayuda de un programa informático elaborado al efecto. El experimento finaliza cuando la burbuja ha recorrido los 50 mL del medidor.

Finalizado el experimento, se toman las temperaturas de la interfase y del seno de la disolución, utilizando un termómetro digital.

B) En la columna de burbujeo

Se introduce la disolución de alcanolamina en la columna por su parte superior y de forma cuidadosa para evitar la formación de espumas. A continuación, se cierra y se mide el pH de la fase líquida antes de iniciarse el proceso de absorción mediante un medidor que se encuentra introducido en la columna por un orificio lateral. Se conectan los equipos de medida de entrada y salida del CO₂, se fija el caudal del gas y se abre la válvula de la bala suministradora de éste, comenzándose a registrar los datos de salida del dióxido de carbono cada 20 segundos mediante un sistema informático. Al propio tiempo, se registran, a intervalos de 5 minutos, las variaciones de pH de la fase líquida.

La cantidad de gas absorbido por unidad de tiempo, n' , se determina a partir de la diferencia entre los caudales de gas a la entrada, Q_e y a la salida de la columna, Q_s y asumiendo un comportamiento ideal del gas.

$$n' = Q_e - Q_s \quad [4.1]$$

Durante el desarrollo de cada uno de los experimentos de absorción, y a intervalos de 30 minutos, se van realizando grabaciones de la parte superior e inferior de la columna con una cámara de video de alta resolución (Sony, DCR-PC330E), las cuales, mediante su descarga en un ordenador y posterior tratamiento con el software Image Tool v3.0 permitirán el análisis de datos e imágenes con el fin de evaluar la distribución del tamaño de burbujas en la fase líquida.

4.3.2 Método de análisis

4.3.2.1 Composición de la fase gaseosa

La composición del dióxido de carbono que llega al reactor debe ser evaluada con el objetivo de conocer la presión parcial del gas; para ello hay que tener en cuenta que la presión total estará influenciada tanto por la presión de vapor del agua a la temperatura de operación como por la presión debida a los gases que acompañan al CO₂ y que dependerá de la pureza del gas utilizado. El gas empleado ha sido del 99,99% de riqueza, teniendo como impurezas vapor de agua, oxígeno y cantidades muy pequeñas de hidrocarburos (C_nH_m).

Así, el cálculo de la presión parcial inicial del CO₂, vendrá dado por la ecuación [4.2]:

$$p_A = P - p_v - p_i \quad [4.2]$$

siendo,

p_A : presión parcial del CO₂, kPa

P : presión total barométrica, kPa

p_v : presión parcial del vapor de agua a la temperatura de operación, kPa

p_i : presión debida a las impurezas, kPa

La presión total se ha medido en un barómetro tipo resorte, colocado en las proximidades de la instalación experimental.

Los valores de la presión de vapor del agua se correlacionan con la temperatura mediante una expresión tipo Antoine, [4.3], (Felder y Rousseau, 1986).

$$\log p_v = W - \frac{Y}{T+Z} \quad [4.3]$$

donde p_v se expresa en mm Hg, y T en °C

La ecuación [4.3] se puede aplicar en los rangos de temperaturas 0-60°C y 60-150°C, siendo, en cada caso, los valores de los parámetros W , Y y Z los que se recogen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1
Parámetros de la ecuación [4.3]

Temperatura °C	W	Y	Z
0-60	8,10765	1750,286	235,0
60-150	7,96681	1668,210	228,0

El término p_i , se determina a partir de la pureza del gas. Al ser éste del 99,99%, y dada su pequeña contribución a la expresión [4.2], se ha considerado despreciable.

4.3.2.2 Valoración de las disoluciones de alcanolaminas

Para determinar la concentración exacta de las disoluciones de alcanolaminas se han tomado 2 mL de disolución y se ha valorado utilizando una microbureta de 2 mL con una disolución de HCl 0,5 N (previamente contrastada con una disolución patrón de Na_2CO_3 de concentración 5 g/L) empleando como indicador naranja de metilo.

4.3.2.3 Determinación de la concentración inicial de alcanolamina mediante la valoración del dióxido de carbono absorbido

Como se indicó en el apartado 4.3.1.2, durante la realización de los experimentos se hace pasar una corriente de CO_2 durante dos minutos, antes de comenzar a contar el tiempo de operación y una vez la disolución de alcanolamina está depositada en el reactor. Por tanto, dado que en este tiempo puede haber reaccionado alguna cantidad de alcanolamina, es necesario conocer la concentración exacta de la misma al inicio del proceso de absorción y se analiza mediante el método de Winkler. Para ello, tras hacer pasar la corriente de CO_2 durante dos minutos, se toma una muestra de 2 mL, se le adiciona 2 mL de disolución 0,5 N de NaOH (contrastada con una disolución de HCl de concentración conocida, utilizando fenolftaleína como indicador); posteriormente, se le adicionan 2 mL de BaCl_2 0,5 N y se procede a su valoración con HCl 0,5 N, previamente contrastado con Na_2CO_3 y usando como indicador una disolución de azul timol al 0,04% en agua. Para todo ello se utiliza:

- Matraz de fondo redondo, de 150 mL, con dos bocas laterales para carga y con una salida superior adaptable a la microbureta enrasada.

- Microbureta de enrase automático de 2 mL provista de aguja y un depósito de 200 mL.
- Agitador magnético, Heidolph MR2000.
- Varilla agitadora magnética de 10 mm de longitud y 8 mm de diámetro que se introduce en el matraz.

4.3.3 Determinaciones en columna de burbujeo

4.3.3.1 Determinación del diámetro de las burbujas

El diámetro de las burbujas se midió utilizando un método fotográfico, basado en la toma de imágenes de aquellas, tanto en la parte inferior como superior de la columna. Para ello, se empleó una cámara de video (Sony, DCR-PC330E). Para cada caudal de gas utilizado, se analizaron un mínimo de 60 burbujas bien definidas a lo largo de la columna, con el fin de evaluar la distribución del tamaño de las burbujas en la fase líquida.

Para determinar las características geométricas de las burbujas se utilizó el software Image Tool v3.0, mediante el cual se puede convertir la grabación en fotogramas y seleccionar las fotografías en las que se puedan analizar las burbujas de forma más nítida. Además este software permite la medida de las dimensiones de las burbujas. En la Figura 4.3 se muestra una captura de pantalla del software utilizado.

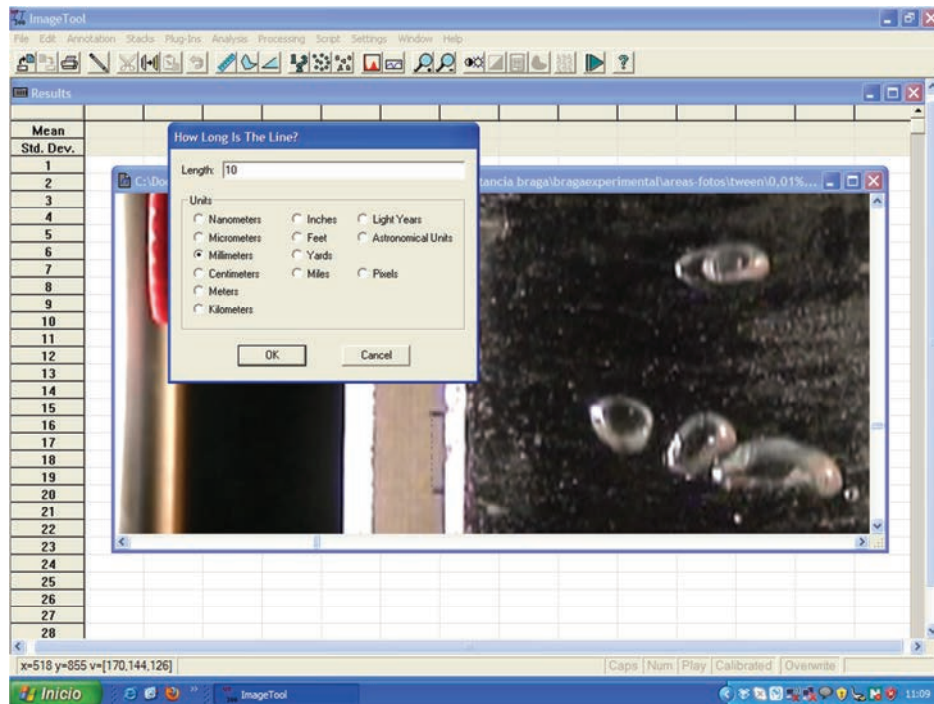


Fig. 4.3 Captura de pantalla del software empleado para medir el diámetro de las burbujas

4.3.3.2 Determinación del tamaño de burbujas y de la retención de gas

En todos los experimentos de absorción, se observó un incremento en la altura del líquido del interior de la columna, debido a la retención de gas por el líquido absorbente. Este incremento en la altura varía de un experimento a otro y su valor dependerá de la alcanolamina usada, de su concentración y fundamentalmente del caudal volumétrico de gas utilizado.

Para poder determinar el área interfacial gas-líquido es importante conocer el gas retenido (ϵ_G); este gas retenido se midió utilizando el método de la expansión de volumen. El cambio de volumen en la columna de burbujeo, se basó en el cambio observado en el nivel de líquido y en el aumento de este valor después de haber introducido el gas. Así, el gas retenido se calcula mediante la expresión [4.4] (Vasconcelos *et al.*, 2003):

$$\epsilon_G = \frac{\Delta H}{\Delta H + H_L} \quad [4.4]$$

siendo,

H_L : altura del líquido en la columna

ΔH : incremento en el nivel del líquido al introducir el gas

Las imágenes obtenidas muestran que las burbujas tienen forma elipsoide. Por esta razón, se determinaron los ejes mayor E , y menor e , de la elipsoide (proyectada en dos dimensiones), y el diámetro de la esfera equivalente (d) fue tomado como representante de la dimensión de la burbuja, ec. [4.5].

$$d = \sqrt[3]{E^2 e} \quad [4.5]$$

Diferentes autores (Shah *et al.*, 1982) recomiendan utilizar el diámetro medio de Sauter (d_{32}), que puede ser determinado utilizando los datos calculados para el diámetro equivalente, según la expresión [4.6].

$$d_{32} = \frac{\sum_i (n_i d_i^3)}{\sum_i (n_i d_i^2)} \quad [4.6]$$

siendo,

n_i : número de burbujas analizadas

d_i : burbujas que tienen diámetro equivalente

4.3.3.3 Determinación de áreas interfaciales y de los coeficientes de transferencia de materia

El diámetro medio de Sauter y el gas retenido permiten calcular el área interfacial específica (a) utilizando la ecuación [4.7] (van't Riet *et al.*, 1991).

$$a = \frac{6 \varepsilon_G}{d_{32} (1 - \varepsilon_G)} \quad [4.7]$$

Para poder obtener los coeficientes de transferencia de materia referidos a la fase líquida K_L , para cada una de las condiciones experimentales utilizadas, debe calcularse inicialmente, el coeficiente volumétrico de transferencia de materia ($K_L a$), el cual se basa en la medición del gas absorbido por unidad de tiempo y volumen, según la ecuación [4.8] (Vázquez *et al.*, 1997).

$$\frac{dC}{dt} = K_L a (C_A^* - C_A) \quad [4.8]$$

siendo,

- a : área interfacial específica
- C_A^* : solubilidad del gas en la fase líquida
- C_A : concentración de dióxido de carbono en la fase líquida

La integración de la ecuación [4.8] permite obtener la [4.9] y representando el primer miembro de ésta frente al tiempo, se obtiene una línea recta cuya pendiente es ($K_L a$).

$$\ln\left(\frac{C_A^*}{C_A^* - C_A}\right) = K_L a t \quad [4.9]$$

A partir de los datos experimentales del coeficiente volumétrico de transferencia de materia y del área interfacial, los valores del coeficiente de transferencia de materia para cada condición experimental, puede calcularse por medio de la ecuación [4.10].

$$K_L = \frac{K_L a}{a} \quad [4.10]$$

4.3.3.4 Identificación de especies de reacción

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) permite resolver la estructura de compuestos orgánicos y organometálicos, posibilita la determinación de la estereoquímica del esqueleto carbonado y proporciona una información valiosa de otros núcleos magnéticamente activos. La RMN es una espectroscopía de absorción, cuyo fundamento radica en la propiedad que poseen algunos núcleos de absorber energía cuando son sometidos a la acción de radiofrecuencias. Este tipo de radiación provoca un tránsito entre niveles de energía resultante de la interacción de un campo magnético externo con las distintas orientaciones del espín nuclear.

En la actualidad, la RMN se considera como una de las técnicas más empleadas en la dilucidación de estructuras moleculares en fase líquida, por lo que constituye un pilar básico en investigaciones que precisan de dicha información.

El uso del método de cálculo hasta ahora descrito hace necesario conocer la velocidad a la cual se produce el consumo de la amina en la fase líquida por reacción química con el dióxido de carbono. Tratando de evitar la toma de muestras a lo largo del tiempo, lo cual modificaría el volumen de la fase líquida en el equipo de contacto, se ha determinado dicha variación considerando la cantidad de dióxido de carbono absorbido. Este procedimiento hace necesario conocer el mecanismo mediante el cual tiene lugar la reacción entre ambos compuestos. Con

el fin de tener la certeza de la estequiometría del proceso global, se ha realizado un estudio de especiación durante el experimento mediante la técnica ^{13}C RMN.

Los espectros se obtuvieron en un espectroscopio Varian, mod. Mercury a 300 MHz (Fig. 4.4). Se realizaron réplicas de determinados experimentos de absorción a un caudal de gas de 30 L/h. Se tomaron muestras en la zona media de la columna a distintos tiempos del experimento, se introdujeron en un portamuestras y se taparon hasta su posterior análisis en los Servicios Técnicos Centrales de la Universidad de Santiago de Compostela. Se usó metanol tetradeuterado (CD_3OD) como referencia interna para el procesamiento de los espectros por ^{13}C RMN. Para el tratamiento de los espectros se usó el software MestrReC 4.7 desarrollado por 'Mestre Lab Research'.



Fig. 4.4 Espectroscopio Varian, mod. Mercury a 300 MHz

4.4 PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Se han determinado experimentalmente las densidades y los índices de refracción de las disoluciones acuosas de alcanolaminas formadas por monoisopropanolamina + trietanolamina y diisopropanolamina + trietanolamina en el rango de temperaturas 288 - 313 K. Los sistemas analizados han variado su concentración total en amina del 5 % al 20 % (concentración total en peso) variando las proporciones de MIPA/TEA y DIPA/TEA en 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 y 0/100. La solubilidad del dióxido de carbono en las disoluciones acuosas se ha obtenido a partir de correlaciones bibliográficas.

4.4.1 Densidad

Las densidades ρ , de las disoluciones acuosas de alcanolaminas usadas fueron medidas con un densímetro y analizador de sonido AntonPaar, mod. DSA 5000 (Fig. 4.5). La incertidumbre de las medidas de densidad y velocidad del sonido fue de $\pm 5 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ y $\pm 0,8 \text{ m/s}$, respectivamente.



Fig. 4.5 Densímetro y analizador de sonido AntonPaar DSA 5000

En las Figuras 4.6 a 4.13 se muestran las variaciones de la densidad de los sistemas ensayados para cada concentración y temperatura.

Materiales y Métodos

Los resultados obtenidos de las densidades a las distintas temperaturas de operación para ambos sistemas se han ajustado mediante regresión lineal por el método de mínimos cuadrados a la ecuación de una recta del tipo [4.11]. Los valores de los parámetros se recogen en las Tablas 4.2 a la 4.9 para cada una de las temperaturas de trabajo.

$$\rho = a_0 + b C_{B_0} \quad [4.11]$$

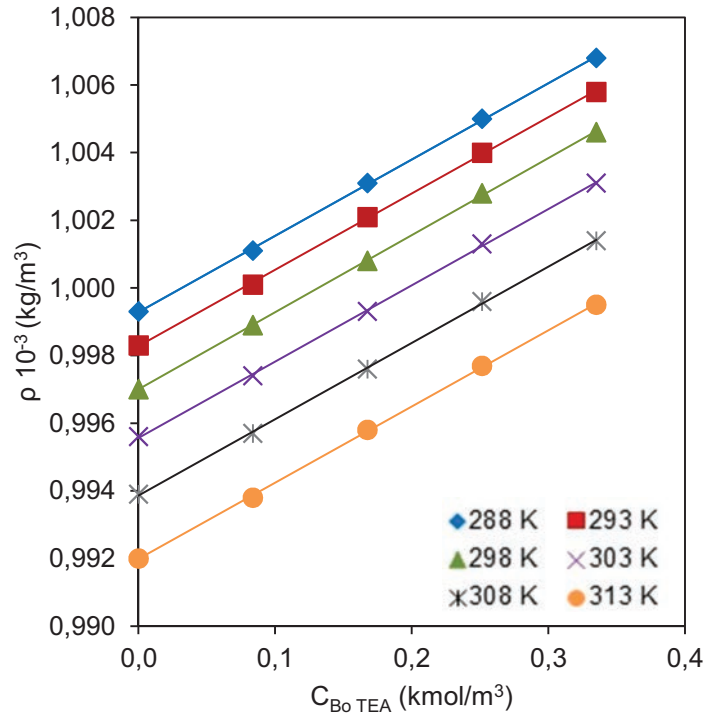


Fig. 4.6 Variación de la densidad de la disolución con la concentración de TEA en el sistema MIPA/TEA (5% total de amina) a las temperaturas indicadas

Tabla 4.2

Parámetros de la ecuación [4.11]

5% de concentración total de alcanolamina en el sistema MIPA/TEA

T	a_0	b	r^2
K	kg/m ³	kg/kmol	
288	999,3	22,6	0,999
293	998,3	22,6	0,999
298	997,0	22,8	0,999
303	995,6	22,6	0,999
308	993,9	22,6	0,999
313	992,0	22,6	0,999

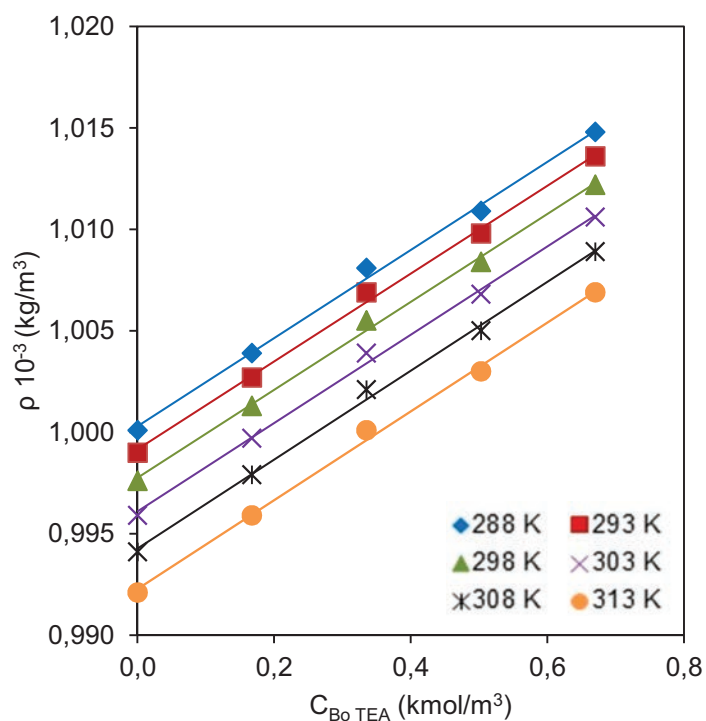


Fig. 4.7 Variación de la densidad de la disolución con la concentración de TEA en el sistema MIPA/TEA (10% total de amina) a las temperaturas indicadas

Tabla 4.3
Parámetros de la ecuación [4.11]
10% de concentración total de alcanolamina en el sistema MIPA/TEA

T	a_0	b	r^2
K	kg/m ³	kg/kmol	
288	1000,0	21,7	0,997
293	999,1	21,7	0,998
298	997,7	21,7	0,998
303	996,1	21,8	0,997
308	994,3	21,9	0,997
313	992,3	21,9	0,997

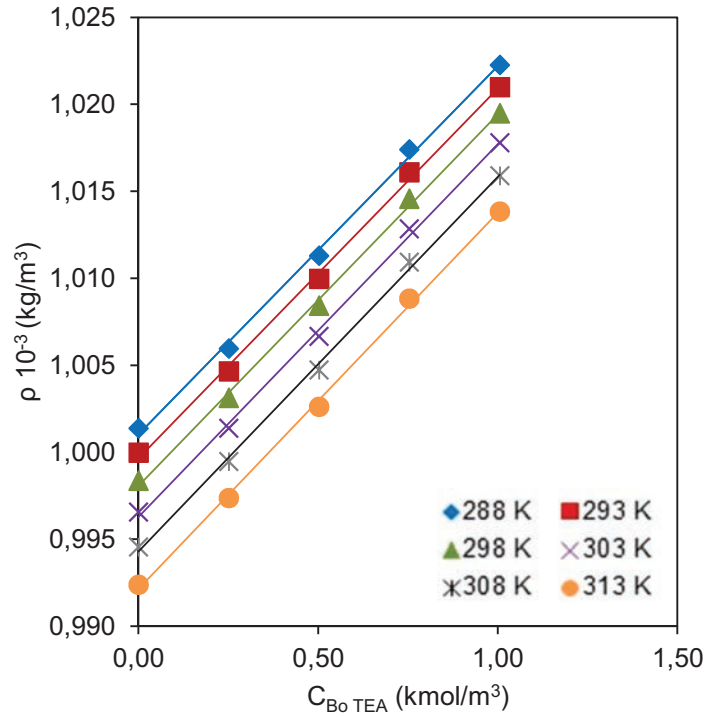


Fig. 4.8 Variación de la densidad de la disolución con la concentración de TEA en el sistema MIPA/TEA (15% total de amina) a las temperaturas indicadas

Tabla 4.4

Parámetros de la ecuación [4.11]

15% de concentración total de alcanolamina en el sistema MIPA/TEA

T (K)	a_0	b	r^2
K	kg/m ³	kg/kmol	
288	1001,0	21,2	0,998
293	999,6	21,3	0,998
298	998,1	21,4	0,998
303	996,3	21,4	0,998
308	994,3	21,5	0,999
313	992,1	21,6	0,999

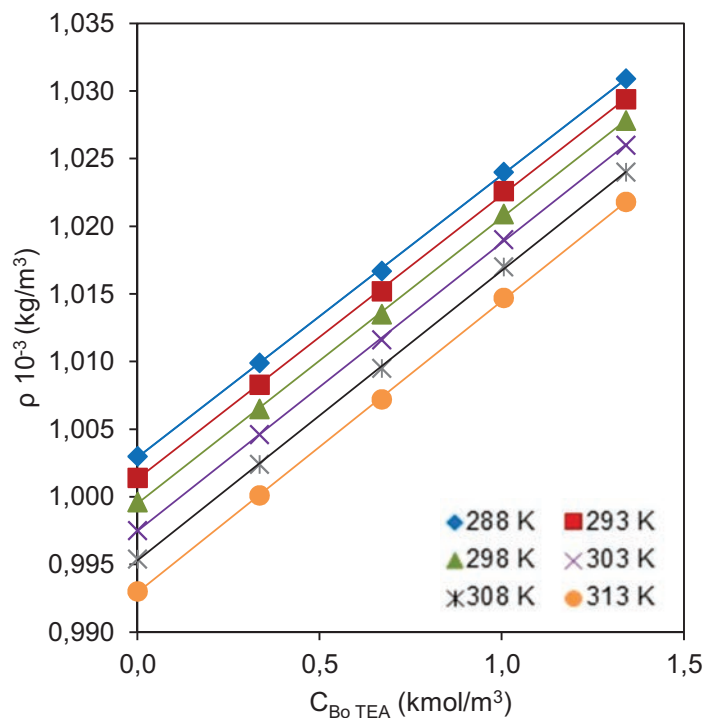


Fig. 4.9 Variación de la densidad de la disolución con la concentración de TEA en el sistema MIPA/TEA (20% total de amina) a las temperaturas indicadas

Tabla 4.5
Parámetros de la ecuación [4.11]
20% de concentración total de alcanolamina en el sistema MIPA/TEA

T	a _o	b	r ²
K	kg/m ³	kg/kmol	
288	1002,9	20,9	0,999
293	1001,3	21,0	0,999
298	999,5	21,1	0,999
303	997,5	21,3	0,999
308	995,3	21,4	0,999
313	992,9	21,5	0,999

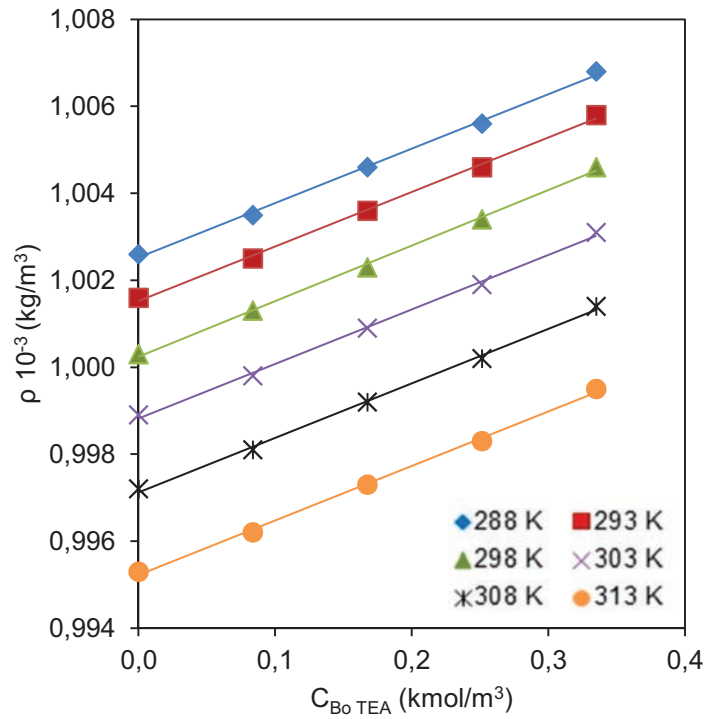


Fig. 4.10 Variación de la densidad de la disolución con la concentración de TEA en el sistema DIPA/TEA (5% total de amina) a las temperaturas indicadas

Tabla 4.6
Parámetros de la ecuación [4.11]
5% de concentración total de alcanolamina en el sistema DIPA/TEA

T	a _o	b	r ²
K	kg/m ³	kg/kmol	
288	1002,5	12,5	0,998
293	1001,5	12,5	0,998
298	1000,2	12,5	0,998
303	998,8	12,5	0,998
308	997,1	12,5	0,998
313	995,2	12,5	0,998

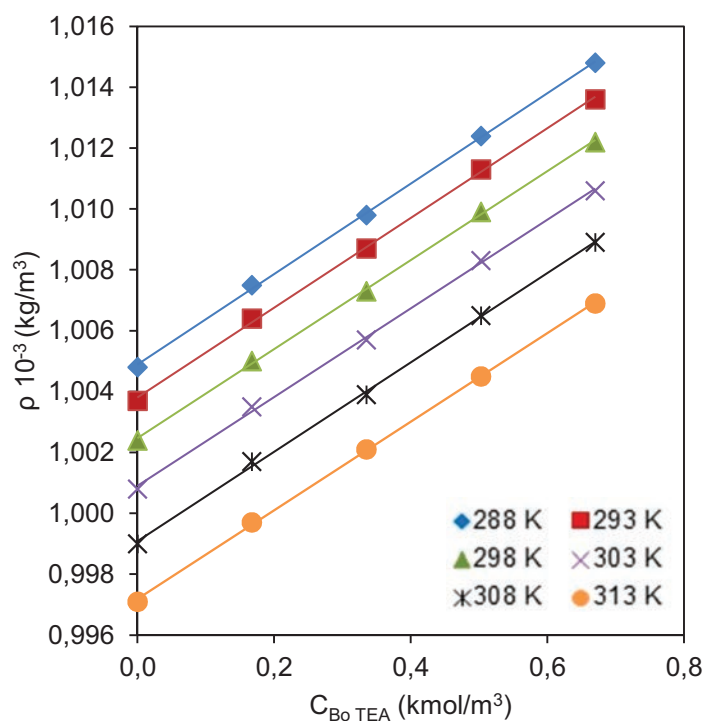


Fig. 4.11 Variación de la densidad de la disolución con la concentración de TEA en el sistema DIPA/TEA (10% total de amina) a las temperaturas indicadas

Tabla 4.7
Parámetros de la ecuación [4.11]
10% de concentración total de alcanolamina en el sistema DIPA/TEA

T	a _o	b	r ²
K	kg/m ³	kg/kmol	
288	1004,9	14,9	0,999
293	1003,8	14,7	0,999
298	1002,5	14,6	0,999
303	1000,9	14,6	0,999
308	999,1	14,7	0,999
313	997,2	14,6	0,999

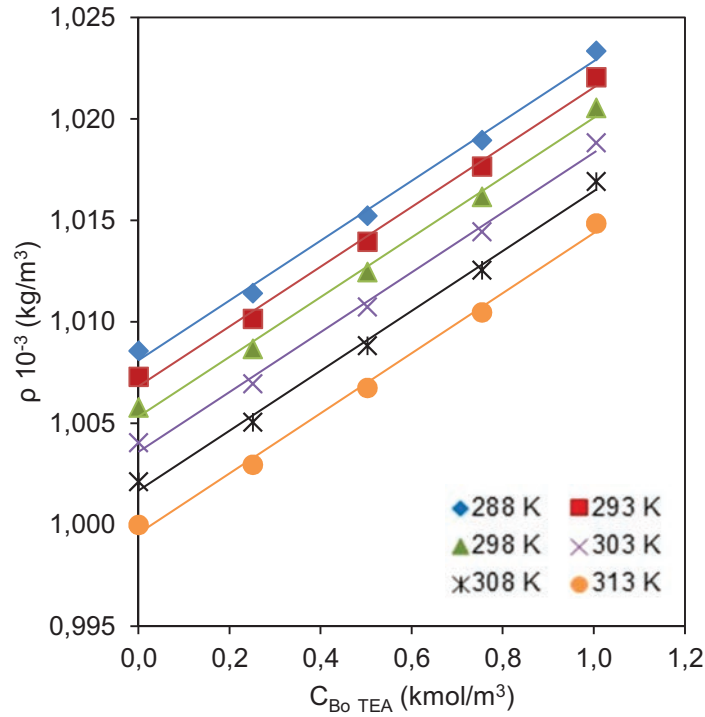


Fig. 4.12 Variación de la densidad de la disolución con la concentración de TEA en el sistema DIPA/TEA (15% total de amina)

Tabla 4.8

Parámetros de la ecuación [4.11]

15% de concentración total de alcanolamina en el sistema DIPA/TEA

T	a ₀	b	r ²
K	kg/m ³	kg/kmol	
288	1008,1	14,7	0,995
293	1006,8	14,7	0,995
298	1005,3	14,7	0,995
303	1003,6	14,7	0,996
308	1001,7	14,8	0,996
313	999,6	14,8	0,996

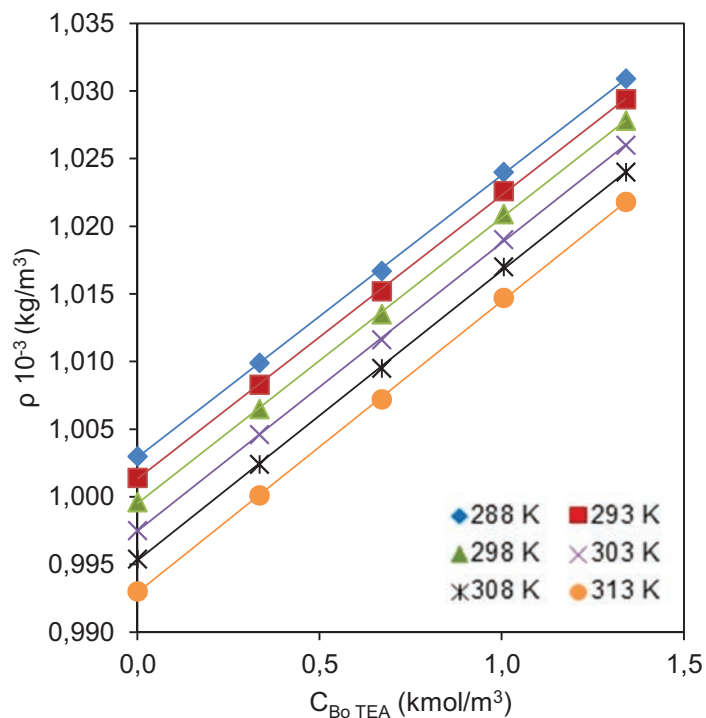


Fig. 4.13 Variación de la densidad de la disolución con la concentración de TEA en el sistema DIPA/TEA (20% total de amina) a las temperaturas indicadas

Tabla 4.9
Parámetros de la ecuación [4.11]
20% de concentración total de alcanolamina en el sistema DIPA/TEA

T	a _o	b	r ²
K	kg/m ³	kg/kmol	
288	1002,9	20,9	0,999
293	1,001,3	21,0	0,999
298	999,5	21,1	0,999
303	997,5	21,3	0,999
308	995,3	21,4	0,999
313	992,9	21,5	0,999

4.4.2 Índice de refracción

Los índices de refracción (n_D), de las disoluciones de alcanolaminas ensayadas en los procesos de absorción, fueron medidos usando un refractómetro Atago, mod. RX-5000 (Fig. 4.14). Antes de las mediciones, el refractómetro fue calibrado con agua destilada-desionizada de acuerdo con las instrucciones del equipo. Se prepararon disoluciones acuosas de alcanolaminas para el mismo rango de concentraciones y temperaturas que las utilizadas para la determinación de las densidades. El valor del índice de refracción para cada concentración y temperatura corresponde al valor medio de tres medidas experimentales, siendo la incertidumbre de la medición de $\pm 6,7 \cdot 10^{-5}$.



Fig. 4.14 Refractómetro Atago RX-5000

Los resultados de los índices de refracción obtenidos, se han representado gráficamente frente a las concentraciones para cada temperatura, como se muestran en las Figuras 4.15 a 4.22. Estos valores se han ajustado mediante regresión polinomial a una ecuación del tipo [4.12],

$$n_D = b_0 + b_1 C_{B_0} + b_2 C_{B_0}^2 \quad [4.12]$$

recogiéndose los valores de los parámetros correspondientes en las Tablas 4.10 a 4.17.

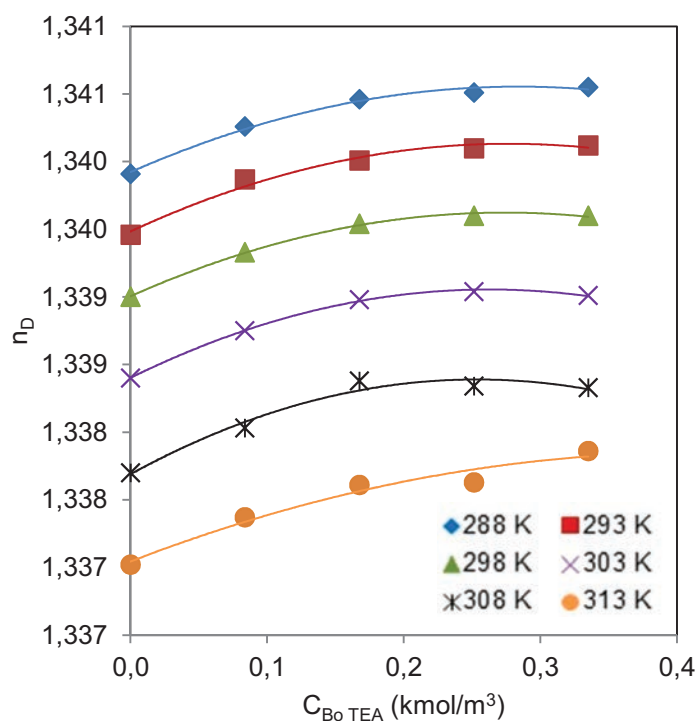


Fig. 4.15 Variación del índice de refracción de la disolución con la concentración de TEA en el sistema MIPA/TEA (5% total de amina) a las temperaturas indicadas

Tabla 4.10
Parámetros de la ecuación [4.12]
5% de concentración total de alcanolamina en el sistema MIPA/TEA

T	b_0	$b_1 \cdot 10^2$	$b_2 \cdot 10^2$
K		m ³ /kmol	m ⁶ /kmol ²
288	1,340	0,45	-0,78
293	1,340	0,47	-0,84
298	1,339	0,45	-0,82
303	1,338	0,50	-0,95
308	1,338	0,55	-1,09
313	1,337	0,39	-0,47

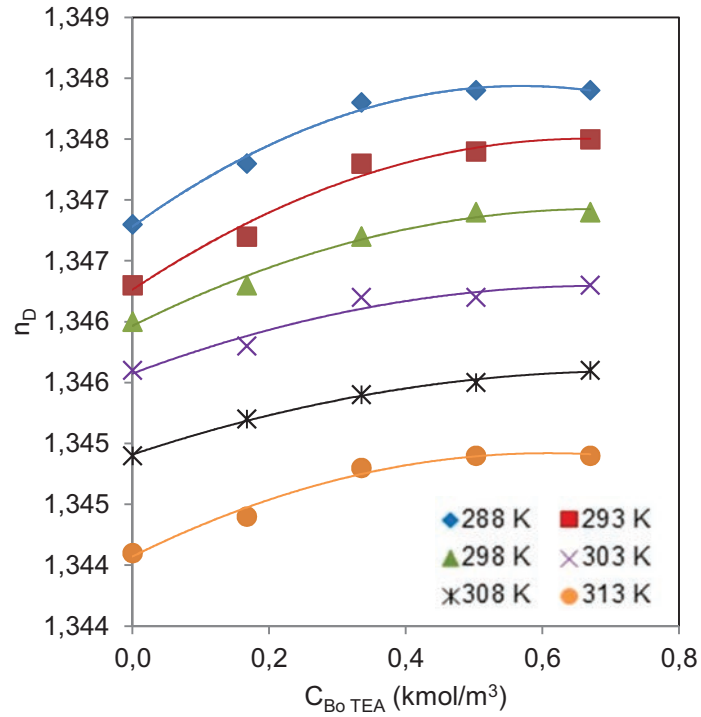


Fig. 4.16 Variación del índice de refracción de la disolución con la concentración de TEA en el sistema MIPA/TEA (10% total de amina) a las temperaturas indicadas

Tabla 4.11

Parámetros de la ecuación [4.12]

10% de concentración total de alcanolamina en el sistema MIPA/TEA

T	b_0	$b_1 \cdot 10^2$	$b_2 \cdot 10^2$
K		$m^3/kmol$	$m^6/kmol^2$
288	1,347	0,41	-0,36
293	1,346	0,37	-0,28
298	1,346	0,28	-0,20
303	1,346	0,21	-0,15
308	1,345	0,19	-0,13
313	1,344	0,28	-0,23

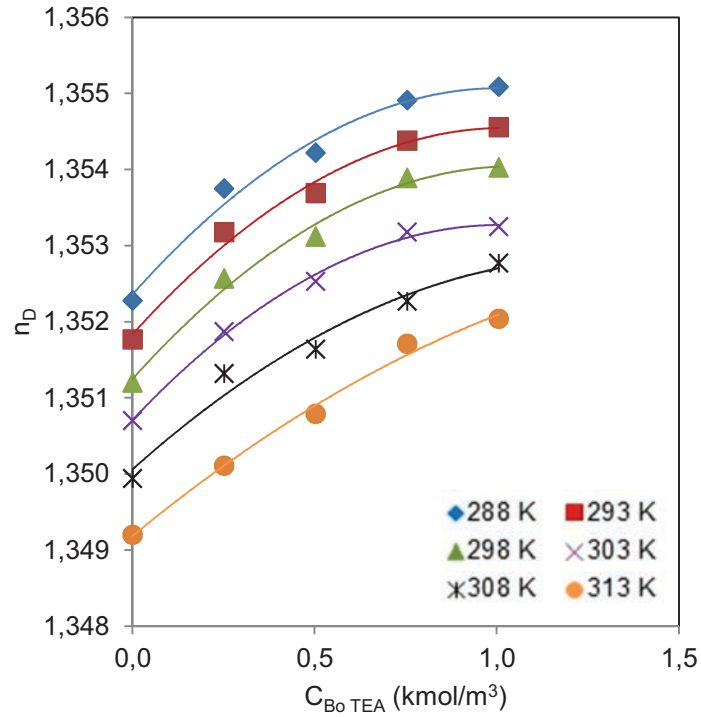


Fig. 4.17 Variación del índice de refracción de la disolución con la concentración de TEA en el sistema MIPA/TEA (15% total de amina) a las temperaturas indicadas

Tabla 4.12

Parámetros de la ecuación [4.12]

15% de concentración total de alcanolamina en el sistema MIPA/TEA

T	b_0	$b_1 \cdot 10^2$	$b_2 \cdot 10^2$
K		$m^3/kmol$	$m^6/kmol^2$
288	1,352	0,54	-0,27
293	1,352	0,53	-0,26
298	1,351	0,53	-0,25
303	1,350	0,51	-0,25
308	1,350	0,43	-0,16
313	1,349	0,39	-0,10

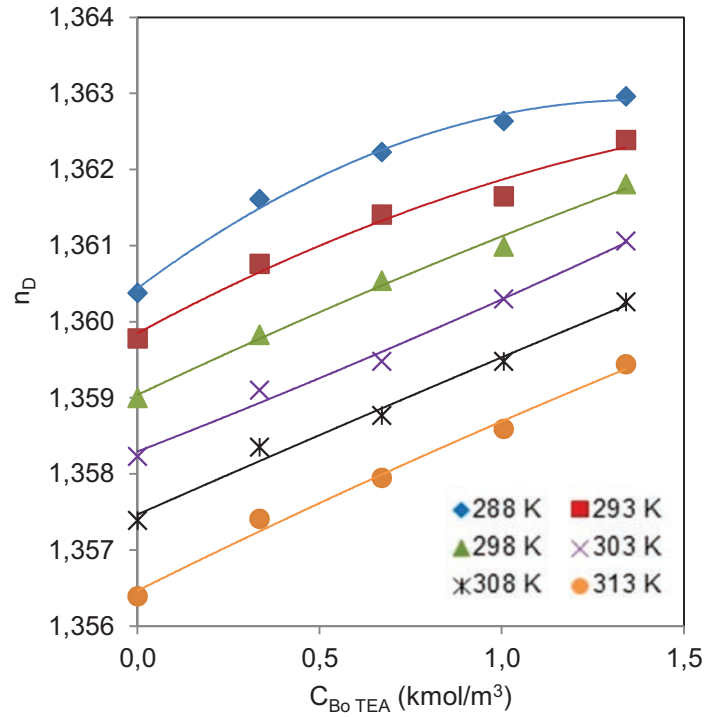


Fig. 4.18 Variación del índice de refracción de la disolución con la concentración de TEA en el sistema MIPA/TEA (20% total de amina) a las temperaturas indicadas

Tabla 4.13

Parámetros de la ecuación [4.12]

20% de concentración total de alcanolamina en el sistema MIPA/TEA

T	b_0	$b_1 \cdot 10^2$	$b_2 \cdot 10^2$
K		$m^3/kmol$	$m^6/kmol^2$
288	1,360	0,36	-0,13
293	1,360	0,26	-0,06
298	1,359	0,23	-0,02
303	1,358	0,19	-0,01
308	1,358	0,21	-0,04
313	1,357	0,24	-0,02

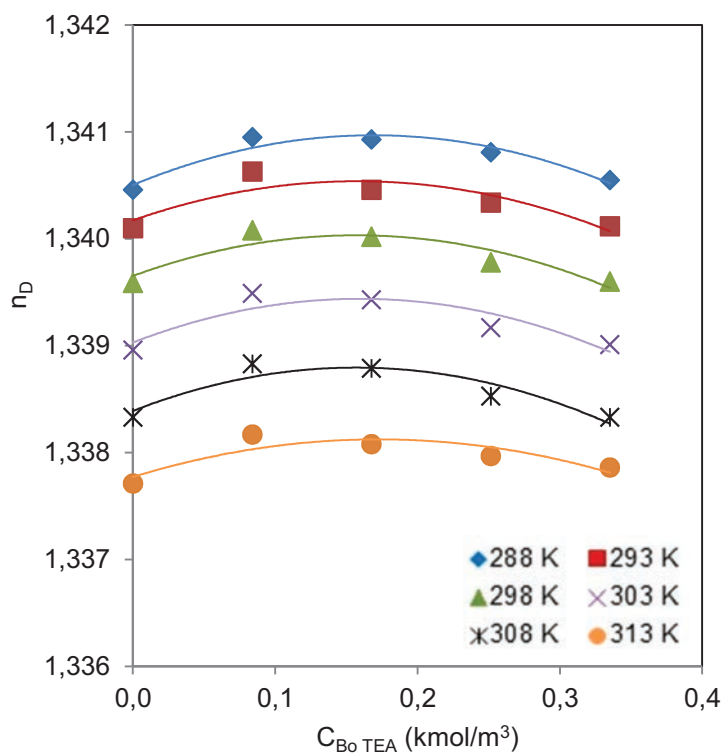


Fig. 4.19 Variación del índice de refracción de la disolución con la concentración de TEA en el sistema DIP/TEA (5% total de amina) a las temperaturas indicadas

Tabla 4.14

Parámetros de la ecuación [4.12]

5% de concentración total de alcanolamina en el sistema DIP/TEA

T	b_0	$b_1 \cdot 10^2$	$b_2 \cdot 10^2$
K		$m^3/kmol$	$m^6/kmol^2$
288	1,340	0,55	-1,63
293	1,342	0,46	-1,48
298	1,340	0,48	-1,55
303	1,339	0,51	-1,61
308	1,338	0,52	-1,65
313	1,338	0,41	-1,18

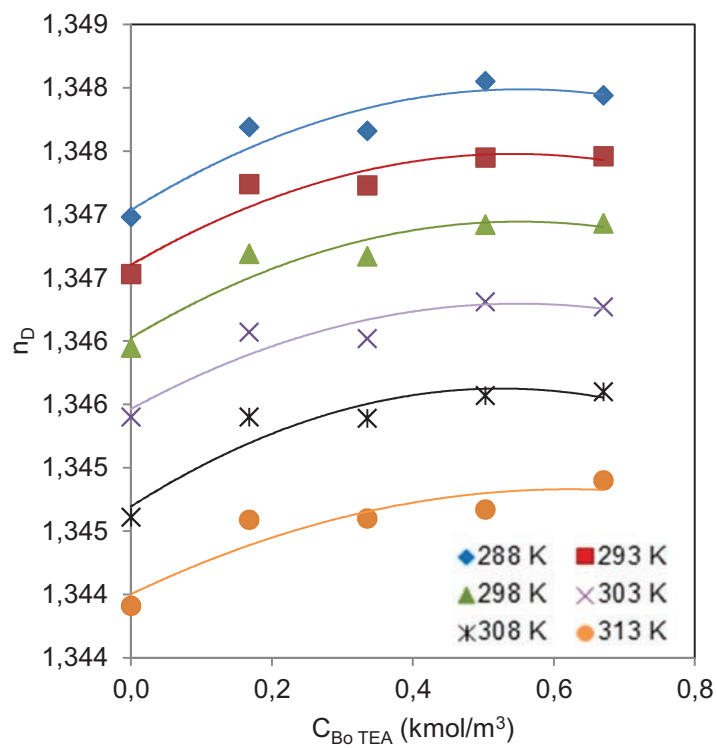


Fig. 4.20 Variación del índice de refracción de la disolución con la concentración de TEA en el sistema DIPA/TEA (10% total de amina) a las temperaturas indicadas

Tabla 4.15

Parámetros de la ecuación [4.12]

10% de concentración total de alcanolamina en el sistema DIPA/TEA

T	b_0	$b_1 \cdot 10^2$	$b_2 \cdot 10^2$
K		$m^3/kmol$	$m^6/kmol^2$
288	1,347	0,34	-0,31
293	1,347	0,32	-0,30
298	1,346	0,33	-0,30
303	1,346	0,30	-0,27
308	1,345	0,36	-0,34
313	1,344	0,27	-0,21

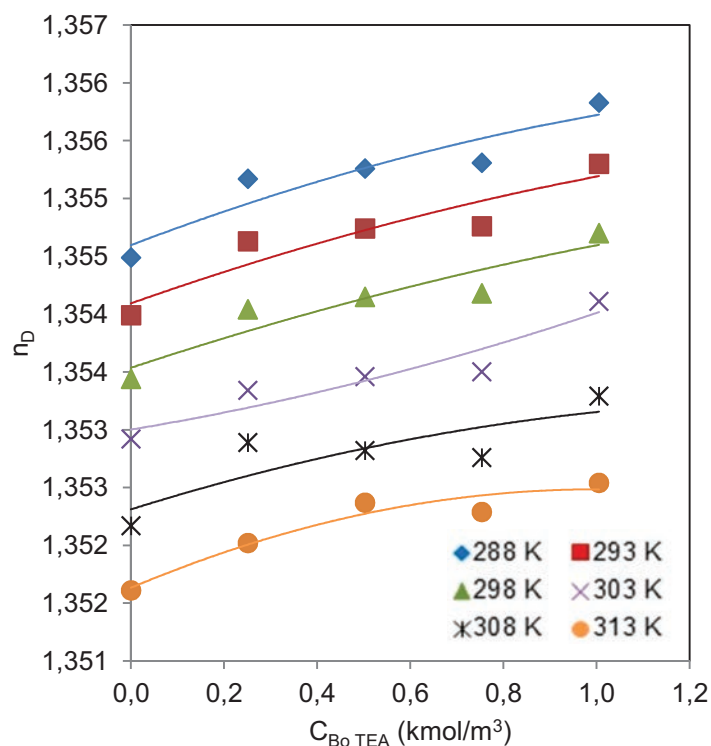


Fig. 4.21 Variación del índice de refracción de la disolución con la concentración de TEA en el sistema DIPA/TEA (15% total de amina) a las temperaturas indicadas

Tabla 4.16
Parámetros de la ecuación [4.12]
15% de concentración total de alcanolamina en el sistema DIPA/TEA

T	b_0	$b_1 \cdot 10^2$	$b_2 \cdot 10^2$
K		m^3/kmol	m^6/kmol^2
288	1,355	0,15	-0,04
293	1,354	0,14	-0,03
298	1,354	0,13	-0,03
303	1,353	0,07	-0,03
308	1,352	0,13	-0,04
313	1,352	0,17	-0,08

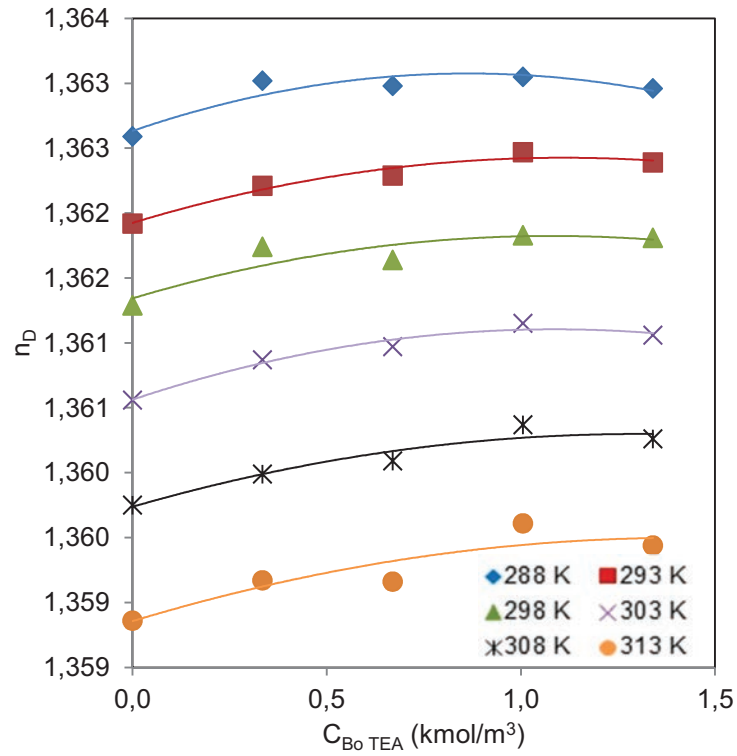


Fig. 4.22 Variación del índice de refracción de la disolución con la concentración de TEA en el sistema DIPA/TEA (20% total de amina) a las temperaturas indicadas

Tabla 4.17

Parámetros de la ecuación [4.12]
20% de concentración total de alcanolamina en el sistema DIPA/TEA

T	b_0	$b_1 \cdot 10^2$	$b_2 \cdot 10^2$
K		$m^3/kmol$	$m^6/kmol^2$
288	1,363	0,10	-0,06
293	1,362	0,09	-0,04
298	1,361	0,09	-0,04
303	1,361	0,10	-0,05
308	1,360	0,09	-0,03
313	1,359	0,09	-0,03

4.4.3 Solubilidad del CO₂ en la disolución de alcanolamina

La solubilidad del CO₂ en agua se puede determinar a partir de la ley de Henry:

$$p_A = H_e C_A \quad [4.13]$$

siendo,

p_A : la presión parcial del CO₂ en la fase gaseosa, atm.

H_e : la constante de Henry, atm m³/kmol

C_A : la concentración de CO₂ disuelto en la fase líquida (kmol/m³), en equilibrio con el gas a la presión parcial, p_A .

De forma rigurosa esta constante, H_e , depende de la temperatura, del disolvente y en menor grado de la presión, McCabe *et al.* (1975). En esta investigación, la presión total del sistema ha sido la atmosférica, no habiéndose producido grandes variaciones de presión y por ello su influencia se ha considerado despreciable.

En cuanto a la concentración, determinados autores consideran que la solubilidad del CO₂ en disoluciones de alcanolamina se ve poco influida por la presencia de este soluto. Según Álvarez-Fuster *et al.* (1980) la solubilidad del dióxido de carbono en disoluciones de MEA-agua y MEA-etanol no depende prácticamente de la concentración de amina, hecho que también ha sido observado por otros autores como Nunge *et al.* (1963) y Clarke *et al.* (1964) que han trabajado con sistemas cuya fase líquida estaba constituida por una disolución de alcanolamina en agua.

Considerando estos resultados, en el desarrollo de este trabajo se ha tenido en cuenta que la solubilidad del CO₂ en disoluciones acuosas de MIPA/TEA y DIPA/TEA no depende de la concentración de amina.

En cuanto a la temperatura, cabe señalar que influye notablemente sobre los valores de la constante de Henry.

En nuestro caso, para cada una de las temperaturas de operación y para las disoluciones de MIPA y TEA puras, el valor de H_e se ha determinado mediante la expresión propuesta por Danckwerts y Sharma (1966) para la solubilidad del CO₂ en agua pura:

$$H_{e_{H_2O}} = 10^{(5,3 - \frac{1140}{T})} \quad [4.14]$$

siendo,

He_{H_2O} : solubilidad del CO_2 en agua pura, atm $m^3/kmol$

T : temperatura de operación, K

En el caso de disoluciones de DIPA pura, se ha seguido el procedimiento usado por Danckwerts (1970), siendo el valor de He para el rango de temperaturas entre 15 y 25°C:

$$He = 10^{\left(5,3 + 0,035 C_{B_0} - \frac{1140}{T}\right)} \quad [4.15]$$

Y para el intervalo entre 30 y 40°C

$$He = 10^{\left(5,3 + 0,026 C_{B_0} - \frac{1140}{T}\right)} \quad [4.16]$$

siendo,

C_{B_0} : concentración de alcanolamina, $kmol/m^3$

T : temperatura de operación, K

Para el caso de disoluciones acuosas formadas por la mezcla MIPA/TEA, el valor de He se ha determinado mediante la expresión propuesta por Danckwerts y Sharma (1966) [4.14] para la solubilidad del CO_2 en agua pura, ya que ni MIPA ni TEA puras tienen en cuenta la contribución de la concentración de amina (C_{B_0}) para el cálculo de He .

Para los experimentos realizados con disoluciones acuosas de DIPA/TEA, He se ha determinado según [4.17].

$$He_{DIPA/TEA} = X_{DIPA} He_{DIPA} + X_{TEA} He_{TEA} \quad [4.17]$$

siendo,

X_{DIPA} : fracción molar de DIPA

X_{TEA} : fracción molar de TEA

4.5 PROPIEDADES DE TRANSPORTE

Las propiedades de transporte que se han determinado han sido la viscosidad de la fase líquida, el coeficiente de difusión del dióxido de carbono en la fase líquida y el coeficiente de difusión de las alcanolaminas en las disoluciones.

La viscosidad se ha obtenido de forma experimental mientras que los coeficientes de difusión han sido evaluados mediante correlaciones bibliográficas.

4.5.1 Viscosidad de la fase líquida

Se han determinado experimentalmente las viscosidades de cada una de las disoluciones acuosas de MIPA/TEA y DIPA/TEA para el mismo rango de concentraciones y temperaturas que las utilizadas para la determinación de las propiedades físicas.

Para las mediciones se ha usado un viscosímetro Schott-Geräte mod. AVS 350 Ubbelohde. Cada determinación se repitió al menos 5 veces, siendo la incertidumbre de la medida de $\pm 0,0024 \text{ mm}^2/\text{s}$ (Fig. 4.23).



Fig. 4.23 Viscosímetro Schott-Geräte mod. AVS 350 Ubbelohd

La viscosidad cinemática se determinó a partir del tiempo de tránsito del líquido a través del capilar del viscosímetro, según la expresión [4.18]

Materiales y Métodos

$$v = K' - (t - \theta) \quad [4.18]$$

siendo,

t : tiempo de fluidez.

K' : constante característica del viscosímetro.

Dada la distinta viscosidad de las alcanolaminas empleadas, se utilizaron, en el equipo, dos capilares diferentes:

Capilar N° I: $0,63 \pm 0,01$ mm de diámetro interno, y $K' = 0,01013$ mm²/s

Capilar N° 0c: $0,46 \pm 0,01$ mm de diámetro interno, y $K' = 0,003164$ mm²/s

θ : valor de corrección de los efectos finales:

Capilar N° I: 71718 t⁻²

Capilar N° 0c: $12619,92$ t⁻².

Los parámetros K y θ fueron suministrados por el fabricante del equipo.

La viscosidad dinámica (μ) se calculó a partir del producto de la viscosidad cinemática (ν) y la correspondiente densidad (ρ) de la mezcla, para cada composición.

$$\mu = \nu \rho \quad [4.19]$$

En las Figuras 4.24 a 4.31, se muestran las representaciones gráficas de la variación de la viscosidad respecto a la concentración de amina, para las temperaturas ensayadas.

Se han ajustado los datos obtenidos de viscosidad (en mPa s) para las disoluciones acuosas de MIPA/TEA y DIPA/TEA, a las temperaturas de operación, mediante regresión polinomial, a una ecuación del tipo [4.20],

$$\mu = d_0 + d_1 C_{B_0} + d_2 C_{B_0}^2 \quad [4.20]$$

recogiéndose en las Tablas 4.18 a 4.25 los valores de los parámetros correspondientes a esta ecuación [4.20].

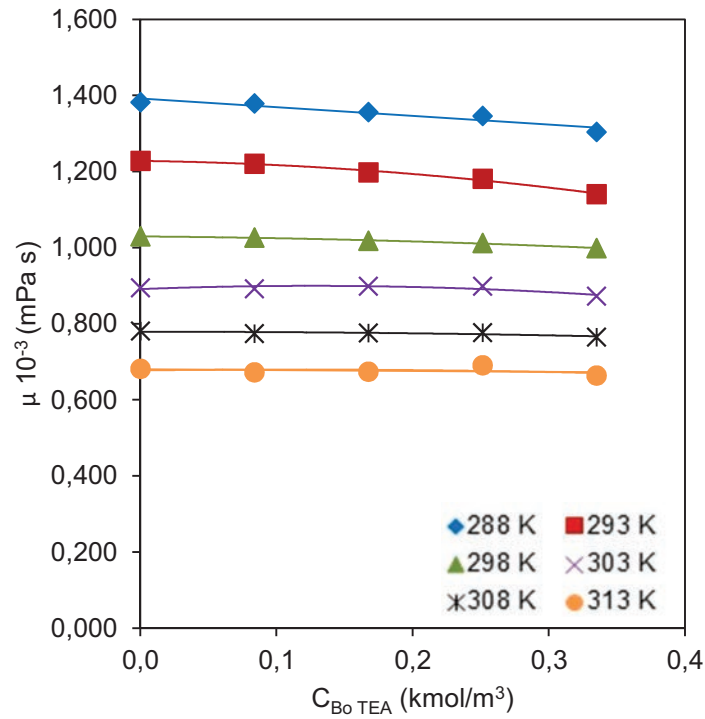


Fig. 4.24 Variación de la viscosidad de la disolución con la concentración de TEA en el sistema MIPA/TEA (5% total de amina) a las temperaturas indicadas

Tabla 4.18

Parámetros de la ecuación [4.20]

5% de concentración total de alcanolamina en el sistema MIPA/TEA

T	d_0	d_1	d_2
K	mPa s	mPa s m ³ /kmol	mPa s m ⁶ /kmol ²
288	1,3822	0,0044	-0,6624
293	1,2279	0,0485	-0,6176
298	1,0294	0,0291	-0,1842
303	0,8910	0,1361	-0,5413
308	0,7787	0,0026	-0,1129
313	0,6772	0,0429	-0,1903

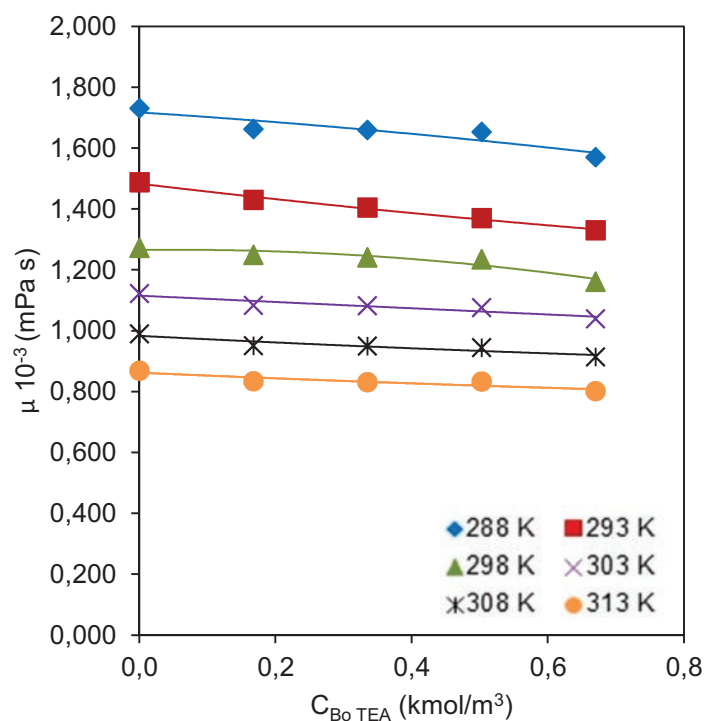


Fig. 4.25 Variación de la viscosidad de la disolución con la concentración de TEA en el sistema MIPA/TEA (10% total de amina) a las temperaturas indicadas

Tabla 4.19
Parámetros de la ecuación [4.20]
10% de concentración total de alcanolamina en el sistema MIPA/TEA

T	d ₀	d ₁	d ₂
K	mPa s	mPa s m ³ /kmol	mPa s m ⁶ /kmol ²
288	1,7174	-0,1442	-0,0806
293	1,4831	-0,2670	0,0649
298	1,2653	-0,0264	-0,2514
303	1,1152	-0,1049	0,0029
308	0,9832	-0,1148	0,0312
313	0,8607	-0,0973	0,0240

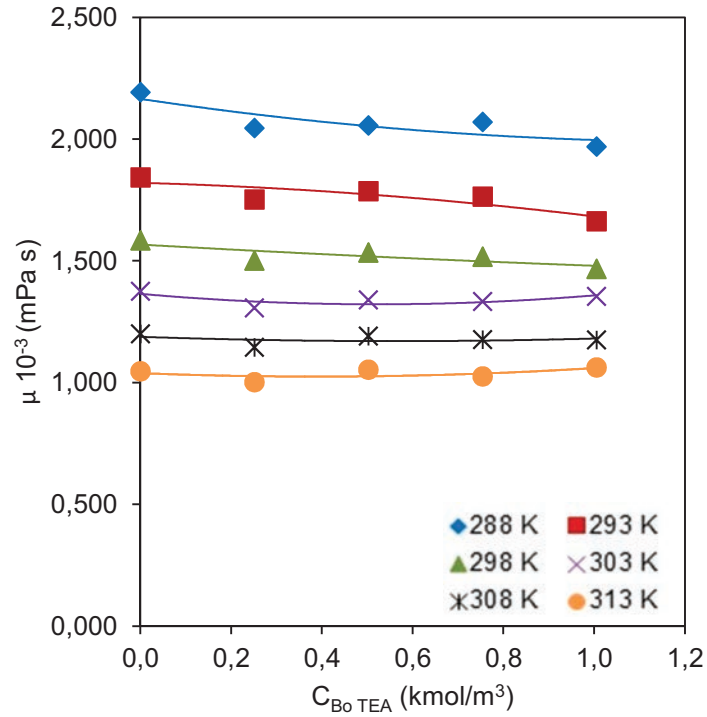


Fig. 4.26 Variación de la viscosidad de la disolución con la concentración de TEA en el sistema MIPA/TEA (15% total de amina) a las temperaturas indicadas

Tabla 4.20

Parámetros de la ecuación [4.20]

15% de concentración total de alcanolamina en el sistema MIPA/TEA

T	d ₀	d ₁	d ₂
K	mPa s	mPa s m ³ /kmol	mPa s m ⁶ /kmol ²
288	2,1652	-0,2780	0,1091
293	1,8204	-0,0512	-0,0868
298	1,5669	-0,1057	0,0186
303	1,3644	-0,1649	0,1584
308	1,1880	-0,0628	0,0557
313	1,0388	-0,0726	0,0933

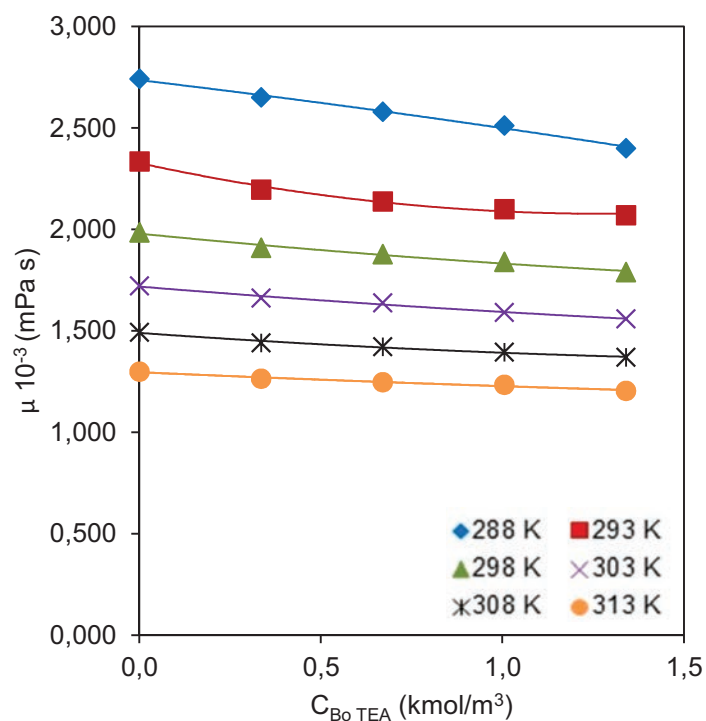


Fig. 4.27 Variación de la viscosidad de la disolución con la concentración de TEA en el sistema MIPA/TEA (20% total de amina) a las temperaturas indicadas

Tabla 4.21
Parámetros de la ecuación [4.20]
20% de concentración total de alcanolamina en el sistema MIPA/TEA

T	d_0	d_1	d_2
K	mPa s	mPa s m ³ /kmol	mPa s m ⁶ /kmol ²
288	2,7350	-0,2123	-0,0242
293	2,3262	-0,3891	0,1514
298	1,9784	-0,1765	0,0293
303	1,7175	-0,1460	0,0210
308	1,4892	-0,1269	0,0293
313	1,2953	-0,0781	0,0095

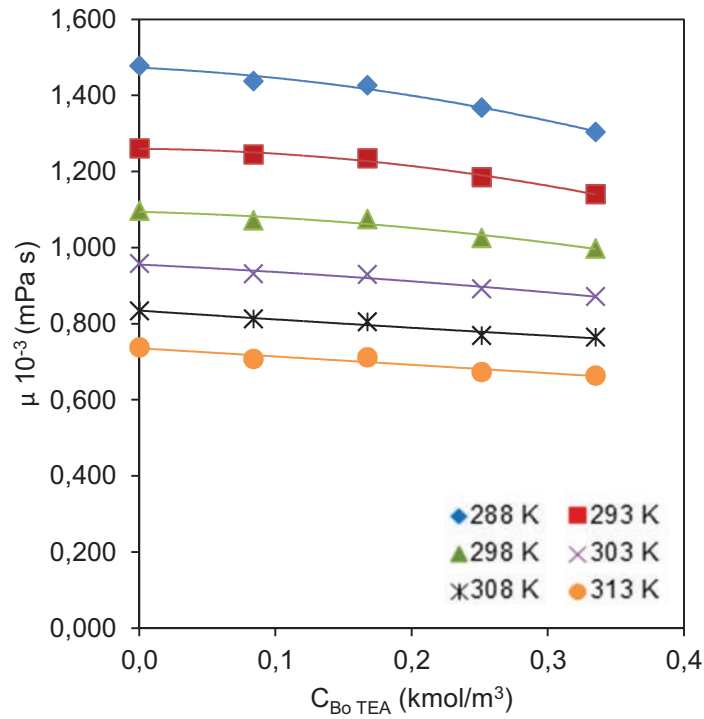


Fig. 4.28 Variación de la viscosidad de la disolución con la concentración de TEA en el sistema DIPA/TEA (5% total de amina) a las temperaturas indicadas

Tabla 4.22

Parámetros de la ecuación [4.20]
5% de concentración total de alcanolamina en el sistema DIPA/TEA

T	d ₀	d ₁	d ₂
K	mPa s	mPa s m ³ /kmol	mPa s m ⁶ /kmol ²
288	1,4729	-0,1715	-0,9768
293	1,2597	-0,0307	-0,9768
298	1,0941	-0,0934	-0,5901
303	0,9555	-0,1734	-0,2340
308	0,8345	-0,2377	-0,0610
313	0,7355	-0,2150	-0,0102

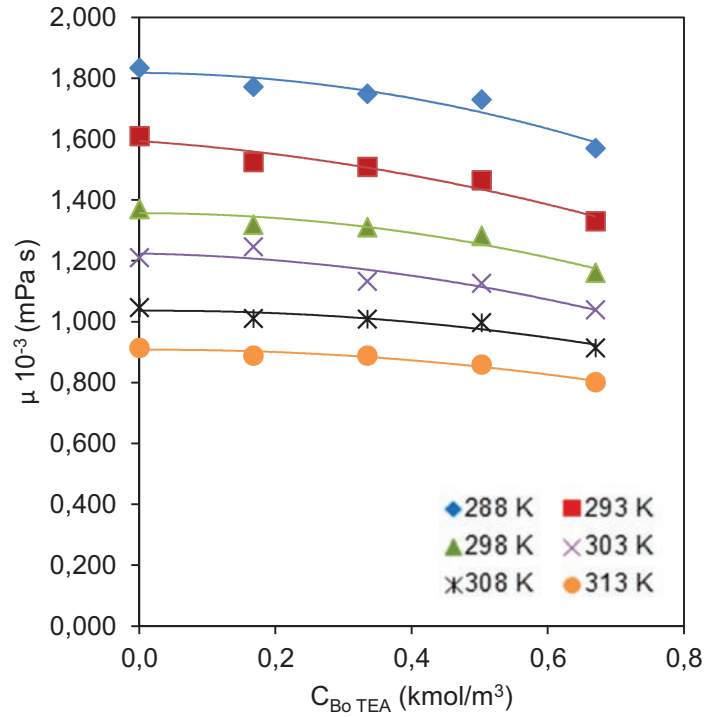


Fig. 4.29 Variación de la viscosidad de la disolución con la concentración de TEA en el sistema DIPA/TEA (10% total de amina) a las temperaturas indicadas

Tabla 4.23

Parámetros de la ecuación [4.20]

10% de concentración total de alcanolamina en el sistema DIPA/TEA

T	d ₀	d ₁	d ₂
K	mPa s	mPa s m ³ /kmol	mPa s m ⁶ /kmol ²
288	1,8176	-0,0128	-0,4884
293	1,5935	-0,1517	-0,3256
298	1,3567	-0,0004	-0,4045
303	1,2241	-0,0416	-0,3510
308	1,0359	0,0148	-0,2696
313	0,9079	0,0109	-0,2442

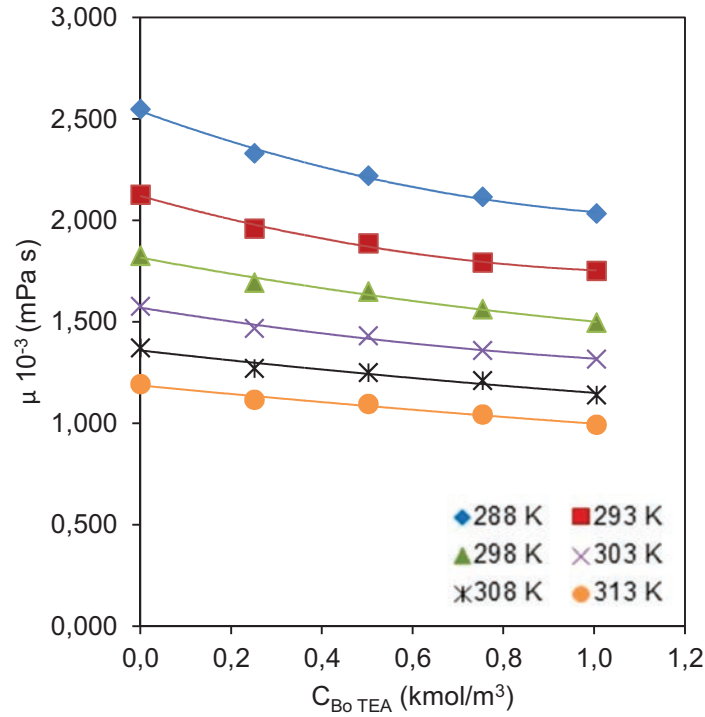


Fig. 4.30 Variación de la viscosidad de la disolución con la concentración de TEA en el sistema DIPA/TEA (15% total de amina) a las temperaturas indicadas

Tabla 4.24
Parámetros de la ecuación [4.20]
15% de concentración total de alcanolamina en el sistema DIPA/TEA

T	d ₀	d ₁	d ₂
K	mPa s	mPa s m ³ /kmol	mPa s m ⁶ /kmol ²
288	2,5379	-0,8124	0,3153
293	2,1199	-0,6300	0,2636
298	1,8157	-0,4160	0,1009
303	1,5689	-0,3589	0,1085
308	1,3582	-0,2519	0,0433
313	1,1858	-0,2156	0,0273

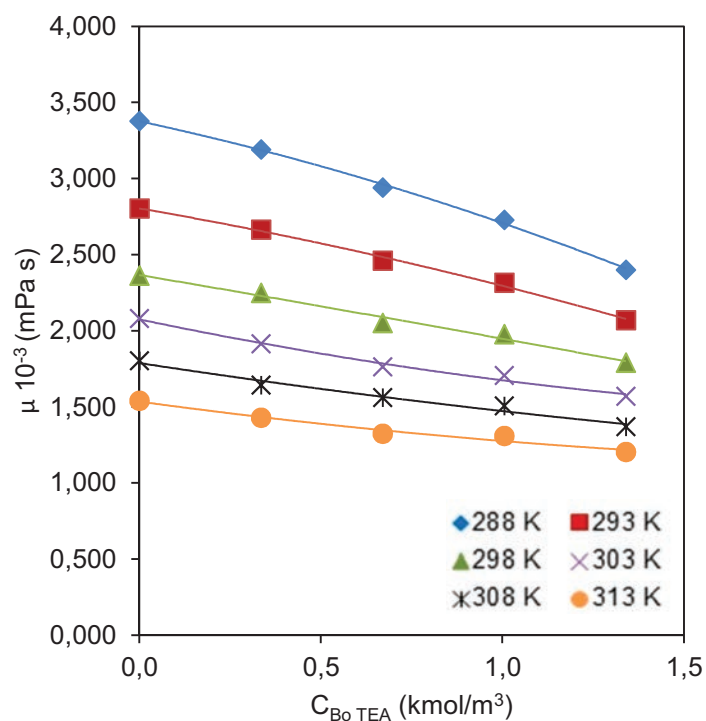


Fig. 4.31 Variación de la viscosidad de la disolución con la concentración de TEA en el sistema DIPA/TEA (20% total de amina) a las temperaturas indicadas

Tabla 4.25
Parámetros de la ecuación [4.20]
20% de concentración total de alcanolamina en el sistema DIPA/TEA

T	d ₀	d ₁	d ₂
K	mPa s	mPa s m ³ /kmol	mPa s m ⁶ /kmol ²
288	3,3763	-0,5135	-0,1552
293	2,8035	-0,4111	-0,0973
298	2,3661	-0,4038	-0,0146
303	2,0745	-0,4988	0,0986
308	1,7875	-0,3632	0,0477
313	1,5343	-0,3244	0,0655

4.5.2 Coefficiente de difusión

Para la interpretación de los resultados experimentales, es necesario conocer los coeficientes de difusión del dióxido de carbono y de las alcanolaminas en las disoluciones acuosas utilizadas. Estas propiedades de transporte se han determinado mediante correlaciones bibliográficas.

4.5.2.1 Coeficiente de difusión del dióxido de carbono en la fase líquida

El coeficiente de difusión del dióxido de carbono, $D_{\text{CO}_2, \text{B}}$ en las disoluciones de alcanolaminas usadas, se ha calculado mediante la ecuación [4.21] propuesta por Sada *et al.* (1978).

$$\frac{D_{\text{CO}_2, \text{B}}}{D_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}}} = \frac{D_{\text{N}_2\text{O}, \text{B}}}{D_{\text{N}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}}} \quad [4.21]$$

El coeficiente de difusión del CO_2 en agua, $D_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}}$, se ha calculado mediante la expresión [4.22] (Versteeg *et al.*, 1987), ecuación globalizada obtenida a partir de los datos experimentales de distintos autores, admitiéndose que puede tener un error de $\pm 2\%$ sobre los datos bibliográficos utilizados.

$$D_{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}} = 2,35 \cdot 10^{-6} e^{\left(-\frac{2119}{T}\right)} \quad [4.22]$$

El coeficiente de difusión del monóxido de dinitrógeno en agua, $D_{\text{N}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}}$, se ha calculado mediante la ecuación [4.23] (Versteeg *et al.*, 1988).

$$D_{\text{N}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}} = 5,07 \cdot 10^{-6} e^{\left(-\frac{2371}{T}\right)} \quad [4.23]$$

Siendo necesario conocer el coeficiente de difusión del monóxido de dinitrógeno en disoluciones acuosas de alcanolaminas, $D_{\text{N}_2\text{O}, \text{B}}$. Para ello se ha usado la relación de Stoke-Einstein modificada [4.24].

$$D_{\text{N}_2\text{O}, \text{B}} \mu_{\text{B}}^{\text{Y}} = \text{cte} = D_{\text{N}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}} \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Y}} \quad [4.24]$$

Las viscosidades de las disoluciones de alcanolaminas, μ_{B} , corresponden a los datos experimentales obtenidos en esta investigación. Sin embargo, los datos de viscosidad del agua ultrapura se han tomado de los obtenidos en investigaciones realizadas anteriormente en este Departamento (Pacheco, 1995). Siendo γ una constante cuyo valor corresponde a 0,8 de acuerdo con la bibliografía (Versteeg y van Swaaij, 1988a), extendiéndose su valor a todas las temperaturas de operación y disoluciones acuosas de alcanolaminas.

4.5.2.2 Coeficiente de difusión de la alcanolamina en la fase líquida

El coeficiente de difusión de la alcanolamina en la fase líquida, $D_B \equiv D_{A,B}^0$, se ha calculado mediante la correlación empírica propuesta por Wilke y Chang (1955). Esta ecuación [4.25], válida para disoluciones de no electrolitos, es una de las más recomendadas en la bibliografía, Treybal (1980).

$$D_{A,B}^0 = \frac{(117,3 \cdot 10^{-18}) (\varphi M)^{0,5} T}{\mu v_A^{0,6}} \quad [4.25]$$

siendo,

- $D_{A,B}^0$: coeficiente de difusión de la alcanolamina en la fase líquida, m^2/s
- M : peso molecular del disolvente, g/mol
- μ : viscosidad de la disolución, kg/ms
- T : temperatura de operación, K
- φ : factor de asociación para el disolvente (para el agua $\varphi = 2,26$)
- v_A : volumen molar de la alcanolamina en el punto de ebullición normal, $m^3/kmol$
Este valor, se puede calcular a partir de la fórmula molecular del soluto usando los volúmenes atómicos y moleculares recogidos en Treybal (1980)

Sustituyendo los valores correspondientes a M , φ y v_A en la expresión [4.25] se obtienen las ecuaciones que permiten calcular el valor del coeficiente de difusión de la alcanolamina pura y de las mezclas de alcanolaminas en la fase líquida, obteniéndose para cada una de ellas las siguientes expresiones:

$$MIPA-H_2O \quad D_{MIPA,H_2O} = 3,0617 \cdot 10^{-15} \frac{T}{\mu} \quad [4.26]$$

$$DIPA-H_2O \quad D_{DIPA,H_2O} = 2,1591 \cdot 10^{-15} \frac{T}{\mu} \quad [4.27]$$

$$TEA-H_2O \quad D_{TEA,H_2O} = 2,0799 \cdot 10^{-15} \frac{T}{\mu} \quad [4.28]$$

$$MIPA/TEA-H_2O \quad D_{MIPA/TEA,H_2O} = 1,6147 \cdot 10^{-15} \frac{T}{\mu} \quad [4.29]$$

$$DIPA/TEA-H_2O \quad D_{DIPA/TEA,H_2O} = 1,3977 \cdot 10^{-15} \frac{T}{\mu} \quad [4.30]$$



5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En el presente capítulo, se recogen los resultados experimentales obtenidos en la presente investigación. El apartado 5.1, contiene los correspondientes a los experimentos de absorción realizados en el contactor tipo tanque agitado, mientras que en el apartado 5.2 se consideran los que atañen a los experimentos que se han llevado a cabo en columna de burbujeo.

Independientemente del contactor empleado, los experimentos se han designado con las letras MT y DT para las mezclas de alcanolaminas MIPA/TEA y DIPA/TEA respectivamente, habiéndose agrupado en series en las que se ha mantenido constante la temperatura de operación, siendo variable la concentración inicial de las disoluciones dentro de cada serie.

5.1 ABSORCIÓN DE CO₂ EN UN REACTOR TIPO TANQUE AGITADO

Los resultados experimentales obtenidos en la absorción de CO₂ por disoluciones acuosas de las mezclas de alcanolaminas MIPA/TEA y DIPA/TEA se recogen en las Tablas 5.1 a 5.30 y en las 5.31 a 5.54 respectivamente.

En dichas tablas, se recogen los valores de las densidades de flujo determinadas en cada experimento, N_A , la presión parcial de CO₂ y la concentración inicial de alcanolamina para cada temperatura de trabajo.

Por otra parte, se han realizado las representaciones gráficas del CO₂ absorbido por unidad de superficie, Q , frente al tiempo, t , para cada experimento. En las Figuras 5.1 a 5.30 y 5.31 a 5.54 se muestran dichas representaciones para las disoluciones acuosas de las mezclas de alcanolaminas MIPA/TEA y DIPA/TEA respectivamente.

Las densidades de flujo, N_A , se han calculado suponiendo que el gas tiene un comportamiento ideal, utilizando la expresión [5.1]

$$N_A = \frac{n'}{A} = \frac{P Q'}{R T A} \quad [5.1]$$

siendo,

n' : caudal molar, kmol/s

A : área interfacial, m²

P : presión total, kPa

Q' : caudal volumétrico, m³/s

R : constante de los gases, kPa m³/ K kmol

Resultados Experimentales

El caudal volumétrico Q' es la pendiente de las rectas obtenidas en las representaciones gráficas del volumen de CO_2 absorbido ($V-V_0$) frente al tiempo (t), para cada experimento y se determina mediante ajuste por el método de mínimos cuadrados.

5.1.1 Absorción de CO_2 en disoluciones acuosas de MIPA/TEA

En los experimentos de absorción de CO_2 en disoluciones acuosas de MIPA/TEA se ha considerado la influencia que ejercen, tanto la concentración de las mezclas de alcanolaminas, como la temperatura para una velocidad de agitación constante de la fase líquida de 80 rpm, obteniéndose los resultados experimentales que se consideran seguidamente.

5.1.1.1 Influencia de la concentración

En la Figura 5.1, se muestra una representación gráfica del consumo de dióxido de carbono por unidad de superficie, frente al tiempo, para los experimentos de absorción de la serie MIPA/TEA, a la temperatura de 293 K, operando a una presión parcial, de CO_2 , prácticamente constante, en los que la concentración total de alcanolamina, C_{B_0} , ha variado en el rango 5-20% en peso, siendo la relación entre ambas alcanolaminas de 50/50.

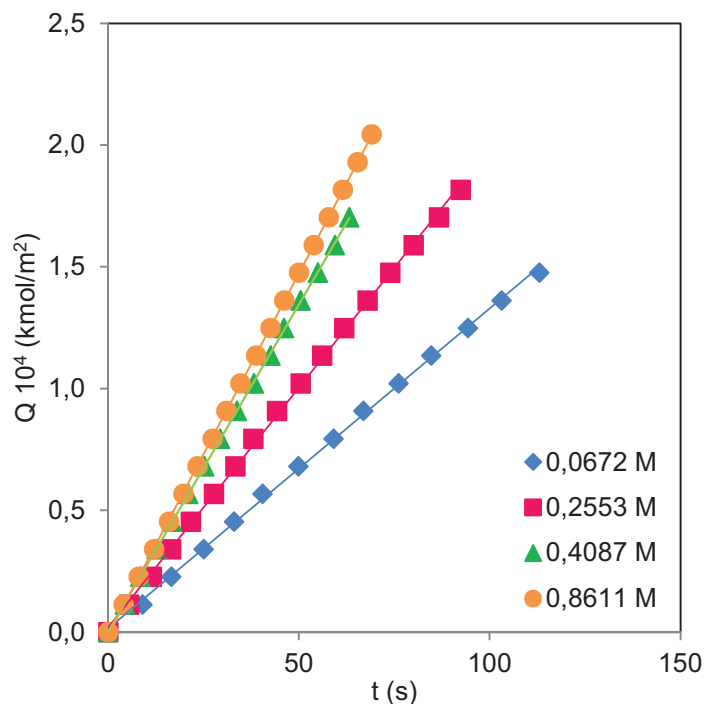


Fig. 5.1 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 293 K en el sistema MIPA/TEA (50/50)

A la vista de la Figura 5.1, se aprecia que los caudales volumétricos de dióxido de carbono que se consumen, aumentan al hacerlo la concentración total de la mezcla, lo que se puede deducir a partir del incremento en las pendientes de las líneas. Cabe señalar, que en general, algunas de estas líneas, a partir de un determinado tiempo, superior al utilizado en el ajuste de Q vs t , para calcular el valor de N_A , presentan cierta tendencia a perder la linealidad que puede ser debido a la disminución de la cantidad de reactivo disponible para mantener la reacción en las mismas condiciones de operación.

La Tabla 5.1, recoge los resultados experimentales para la serie MIPA/TEA (50/50), bajo las condiciones ensayadas en las que los experimentos se identifican como MT, correspondientes a la mezcla MIPA/TEA, seguidos del número 9 a 12, que hacen referencia a la relación entre ambas aminas, en este caso 50/50 y la temperatura T2, que corresponde a la segunda de las ensayadas, 293 K, del intervalo 288-313 K. En ella, se puede apreciar el aumento que experimentan los valores de la densidad de flujo por transporte total, N_A , con la concentración total de alcanolamina.

Resultados Experimentales

Tabla 5.1

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema MIPA/TEA (50/50) a 293K

EXPTO	p_A kPa	C_{Bo} kmol/m ³	η	$N_A 10^6$ kmol/m ² s
MT9-T2	94,90	0,0672	0,5445	1,5475
MT10-T2	94,90	0,2553	0,1433	2,1262
MT11-T2	94,90	0,4087	0,0895	2,7088
MT12-T2	95,56	0,8611	0,0425	2,9613

5.1.1.2 Influencia de la temperatura

En las Figuras 5.2 a 5.30, se muestran los resultados experimentales correspondientes al sistema MIPA/TEA en sus relaciones 100/0 a 0/100, para la serie de temperatura 288, 293, 298, 303, 308 y 313 K. A la vista de las mismas, se aprecia un aumento del consumo de CO₂ por unidad de superficie con el tiempo, según evoluciona la temperatura, puesto de manifiesto por el aumento de las pendientes de las líneas.

En las Tablas 5.2 a 5.30, se recogen los valores de N_A obtenidos para la serie de temperaturas en los rangos de concentración y relaciones que se indican. Un análisis de las mismas, permite deducir el aumento que experimenta el valor de la densidad de flujo por transporte total al ir incrementándose la temperatura, cuando se opera en las mismas relaciones de MIPA/TEA y para concentraciones totales similares.

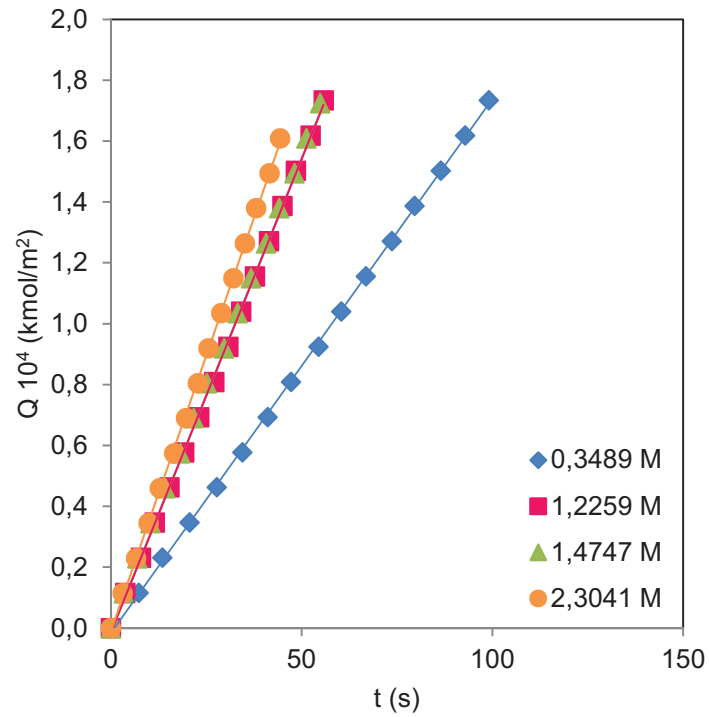


Fig. 5.2 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 288 K en el sistema MIPA/TEA(100/0)

Tabla 5.2

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema MIPA/TEA (100/0) a 288K

EXPTO	p_A kPa	C_{Bo} kmol/m ³	η	$N_A \cdot 10^6$ kmol/m ² s
MT1-T1	95,80	0,3489	0,1234	1,7274
MT2-T1	95,80	1,2259	0,0351	3,0425
MT3-T1	95,26	1,4747	0,0290	3,2015
MT4-T1	95,26	2,3041	0,0186	3,6723

Resultados Experimentales

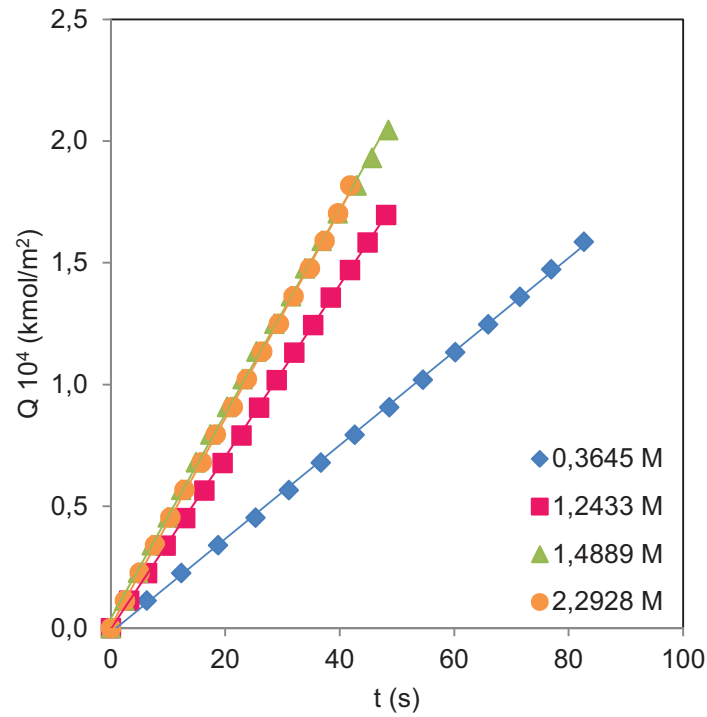


Fig. 5.3 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 293 K en el sistema MIPA/TEA(100/0)

Tabla 5.3

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema MIPA/TEA (100/0) a 293K

EXPTO	p _A kPa	C _{Bo} kmol/m ³	η	N _A 10 ⁶ kmol/m ² s
MT1-T2	94,96	0,3645	0,1171	2,0367
MT2-T2	94,76	1,2433	0,0343	3,5391
MT3-T2	95,16	1,4889	0,0287	4,1129
MT4-T2	95,16	2,2928	0,0187	4,4764

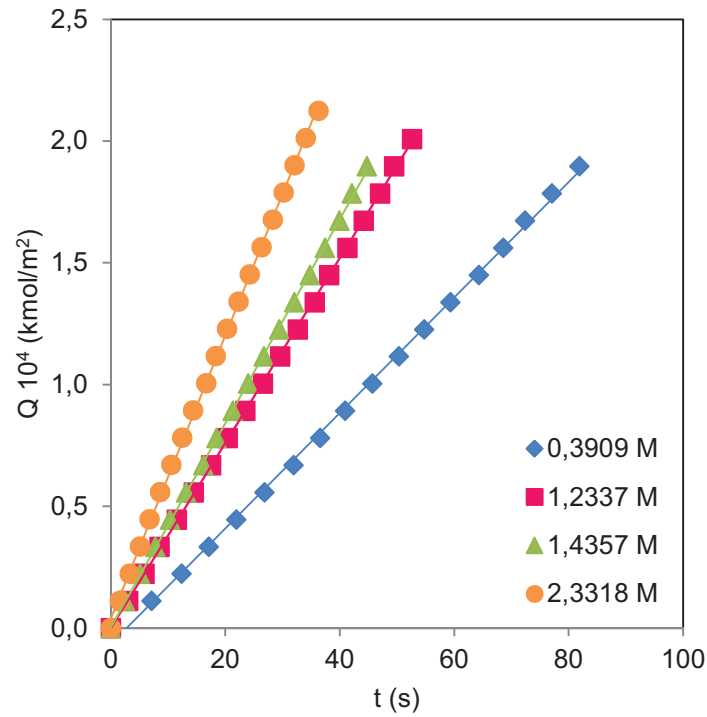


Fig. 5.4 CO_2 absorbido por unidad de superficie a 298 K en el sistema MIPa/TEA(100/0)

Tabla 5.4

Densidades de flujo en la absorción de CO_2 en el sistema MIPa/TEA (100/0) a 298K

EXPTO	p_A kPa	C_{Bo} kmol/m^3	η	$N_A \cdot 10^6$ $\text{kmol/m}^2 \text{ s}$
MT1-T3	94,13	0,3909	0,1082	2,4184
MT2-T3	93,93	1,2337	0,0342	3,8760
MT3-T3	94,33	1,4357	0,0295	4,3400
MT4-T3	94,33	2,3318	0,0182	5,6964

Resultados Experimentales

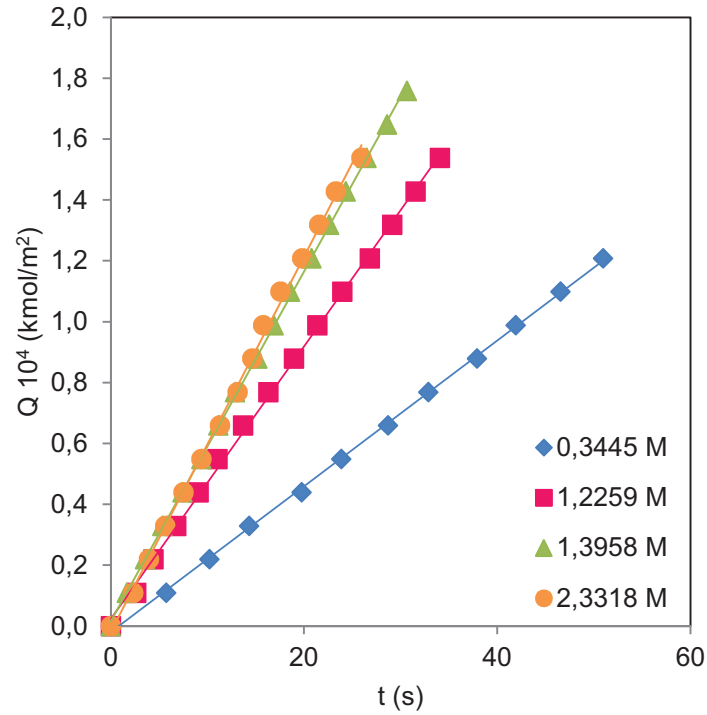


Fig. 5.5 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 303 K en el sistema MIPA/TEA(100/0)

Tabla 5.5

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema MIPA/TEA (100/0) a 303K

EXPTO	p _A kPa	C _{Bo} kmol/m ³	η	N _A 10 ⁶ kmol/m ² s
MT1-T4	93,05	0,3445	0,1214	2,5671
MT2-T4	92,85	1,2259	0,0340	4,6045
MT3-T4	93,25	1,3958	0,0300	5,2290
MT4-T4	93,25	2,3318	0,0180	6,2671

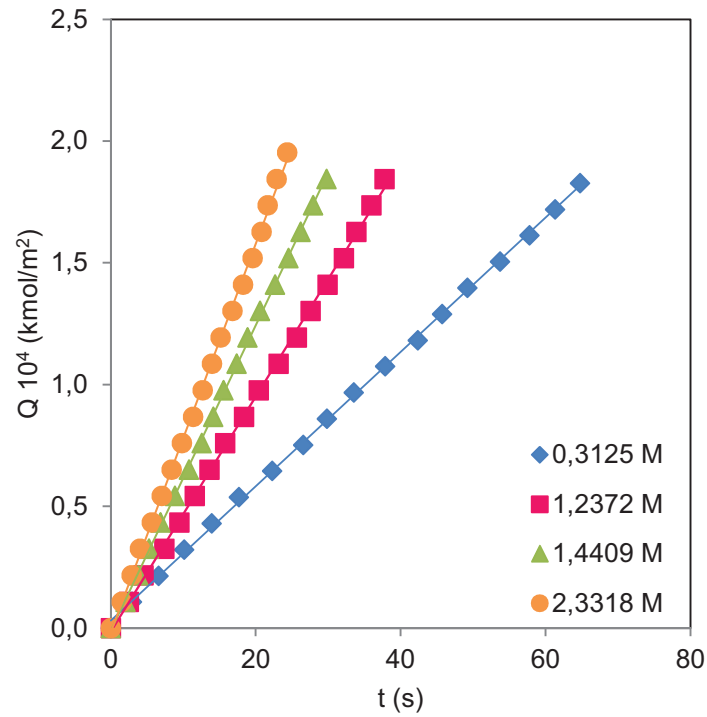


Fig. 5.6 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 308 K en el sistema MIPA/TEA(100/0)

Tabla 5.6

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema MIPA/TEA (100/0) a 308K

EXPTO	p_A kPa	C_{Bo} kmol/m ³	η	$N_A 10^6$ kmol/m ² s
MT1-T5	91,68	0,3125	0,1319	2,7987
MT2-T5	91,48	1,2372	0,0332	5,1341
MT3-T5	91,88	1,4409	0,0287	5,8925
MT4-T5	91,88	2,3318	0,0177	7,9842

Resultados Experimentales

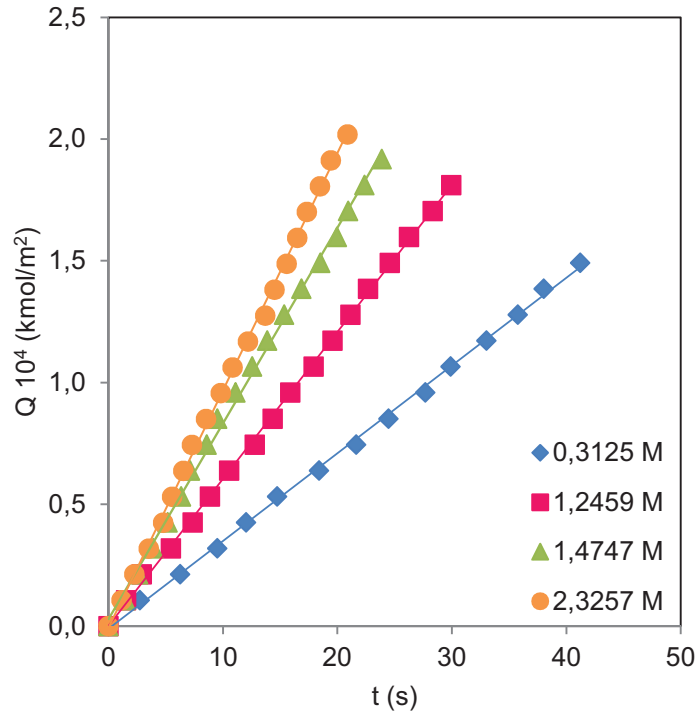


Fig. 5.7 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 313 K en el sistema MIPA/TEA(100/0)

Tabla 5.7

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema MIPA/TEA (100/0) a 313K

EXPTO	p _A kPa	C _{Bo} kmol/m ³	η	N _A 10 ⁶ kmol/m ² s
MT1-T6	89,93	0,3125	0,1293	3,6416
MT2-T6	89,73	1,2459	0,0324	6,3624
MT3-T6	90,13	1,4747	0,0275	7,4682
MT4-T6	90,13	2,3257	0,0174	9,9755

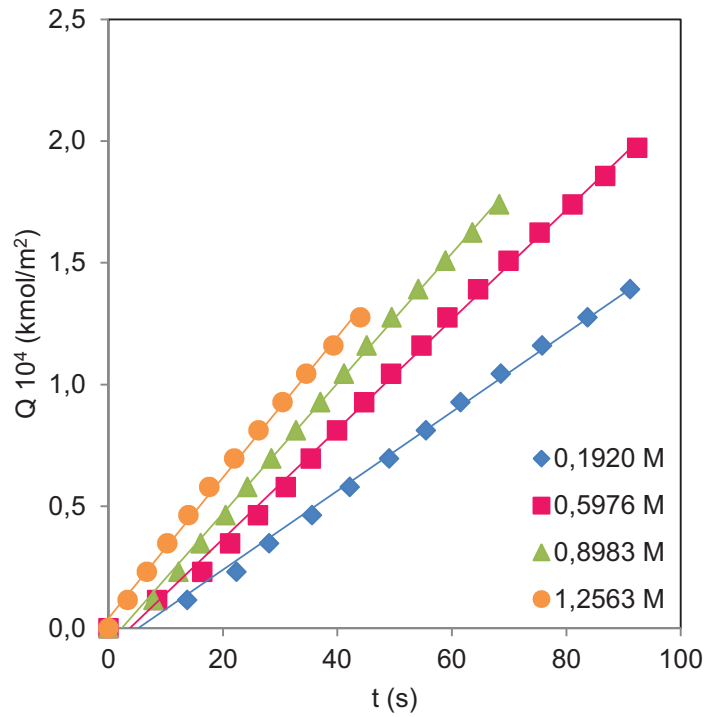


Fig. 5.8 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 288 K en el sistema MIPA/TEA(75/25)

Tabla 5.8

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema MIPA/TEA (75/25) a 288K

EXPTO	p _A kPa	C _{Bo} kmol/m ³	η	N _A 10 ⁶ kmol/m ² s
MT5-T1	96,19	0,1920	0,2252	1,4666
MT6-T1	96,19	0,5976	0,0724	2,2303
MT7-T1	96,19	0,8983	0,0481	2,6804
MT8-T1	96,19	1,2563	0,0344	2,9464

Resultados Experimentales

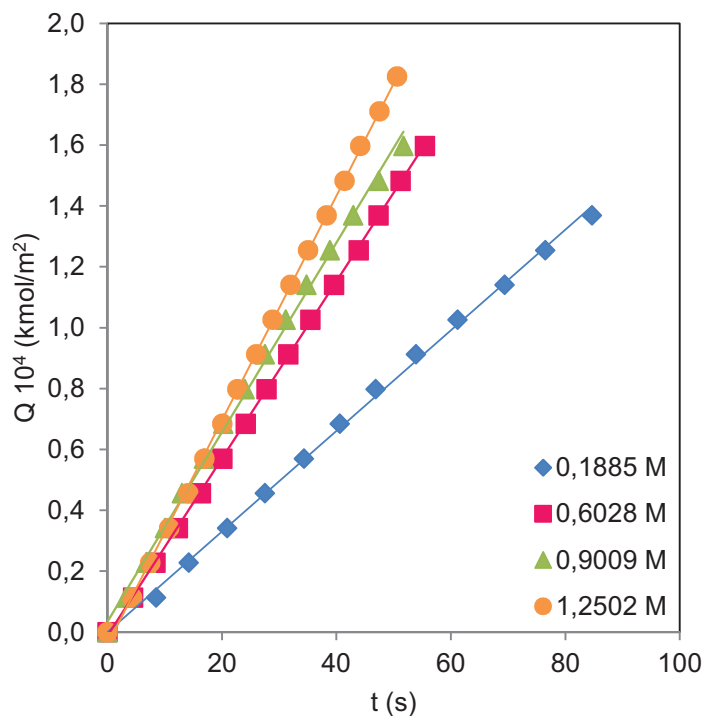


Fig. 5.9 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 293 K en el sistema MIPA/TEA(75/25)

Tabla 5.9

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema MIPA/TEA (75/25) a 293K

EXPTO	p _A kPa	C _{Bo} kmol/m ³	η	N _A 10 ⁶ kmol/m ² s
MT5-T2	95,53	0,1885	0,1951	1,6931
MT6-T2	95,53	0,6028	0,0610	2,8342
MT7-T2	95,53	0,9009	0,0408	3,2776
MT8-T2	95,53	1,2502	0,0294	3,6651

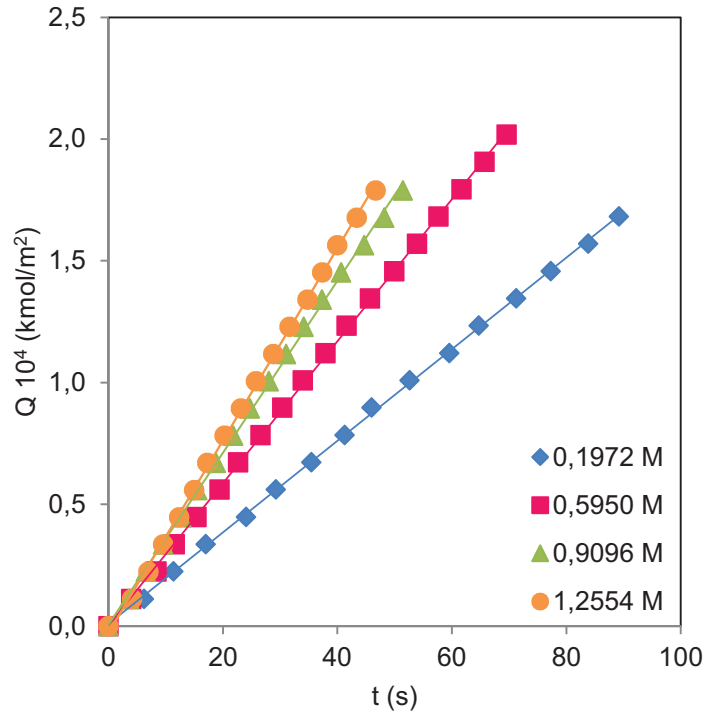


Fig. 5.10 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 298 K en el sistema MIPA/TEA(75/25)

Tabla 5.10

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema MIPA/TEA (75/25) a 298K

EXPTO	p_A kPa	C_{Bo} kmol/m ³	η	$N_A \cdot 10^6$ kmol/m ² s
MT5-T3	94,71	0,1972	0,1590	1,8408
MT6-T3	94,71	0,5950	0,0527	2,9941
MT7-T3	94,41	0,9096	0,0344	3,6394
MT8-T3	94,41	1,2554	0,0249	4,0205

Resultados Experimentales

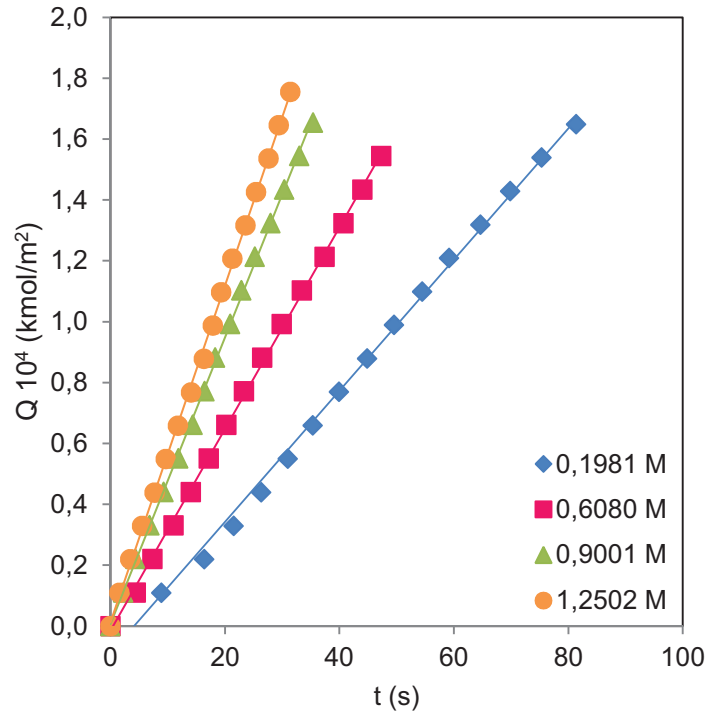


Fig. 5.11 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 303 K en el sistema MIPA/TEA(75/25)

Tabla 5.11

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema MIPA/TEA (75/25) a 303K

EXPTO	p _A kPa	C _{B0} kmol/m ³	η	N _A 10 ⁶ kmol/m ² s
MT5-T4	93,33	0,1981	0,1349	2,1142
MT6-T4	93,66	0,6080	0,0441	3,4482
MT7-T4	93,66	0,9001	0,0298	4,5218
MT8-T4	93,13	1,2502	0,0213	5,0031

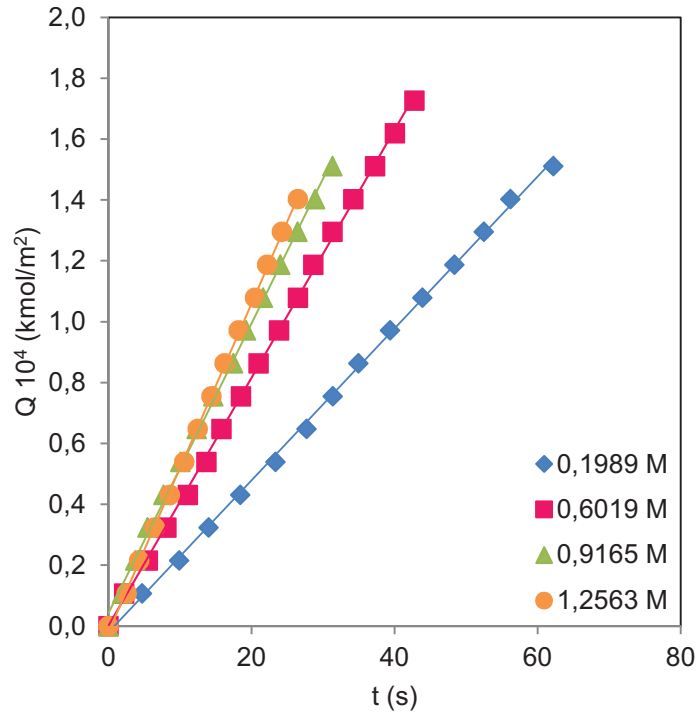


Fig. 5.12 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 308 K en el sistema MIPA/TEA(75/25)

Tabla 5.12

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema MIPA/TEA (75/25) a 308K

EXPTO	p _A kPa	C _{B0} kmol/m ³	η	N _A 10 ⁶ kmol/m ² s
MT5-T5	91,78	0,1989	0,1147	2,4996
MT6-T5	91,78	0,6019	0,0379	3,9081
MT7-T5	91,78	0,9165	0,0249	4,9074
MT8-T5	91,78	1,2563	0,0182	5,4467

Resultados Experimentales

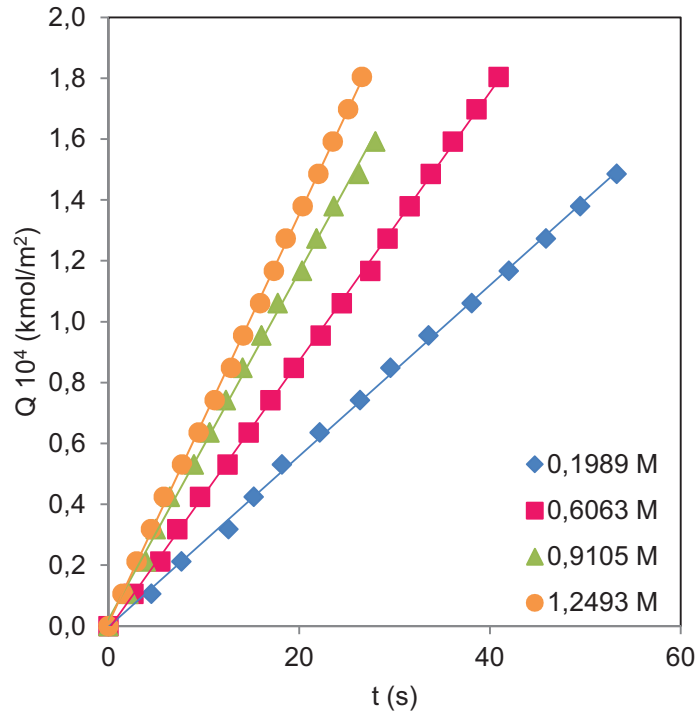


Fig. 5.13 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 313 K en el sistema MIPA/TEA(75/25)

Tabla 5.13

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema MIPA/TEA (75/25) a 313K

EXPTO	p _A kPa	C _{B0} kmol/m ³	η	N _A 10 ⁶ kmol/m ² s
MT5-T6	89,93	0,1989	0,0981	2,7755
MT6-T6	89,93	0,6063	0,0324	4,6608
MT7-T6	89,93	0,9105	0,0214	5,8464
MT8-T6	89,93	1,2493	0,0156	6,8781

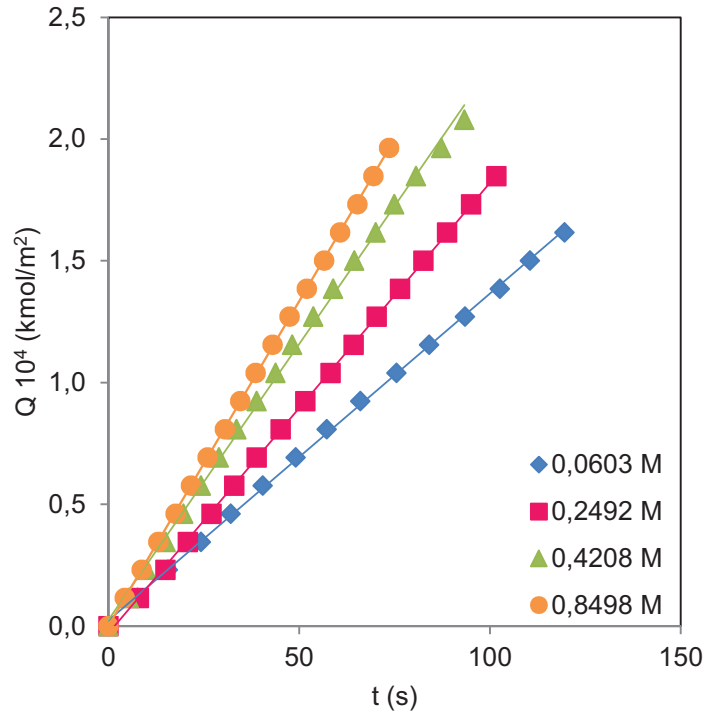


Fig. 5.14 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 288 K en el sistema MIPa/TEA(50/50)

Tabla 5.14

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema MIPa/TEA (50/50) a 288K

EXPTO	p_A kPa	C_{Bo} kmol/m ³	η	$N_A \cdot 10^6$ kmol/m ² s
MT9-T1	95,53	0,0603	0,7136	1,3487
MT10-T1	95,53	0,2492	0,1727	1,8625
MT11-T1	95,53	0,4208	0,1023	2,3171
MT12-T1	95,53	0,8498	0,0506	2,6319

Resultados Experimentales

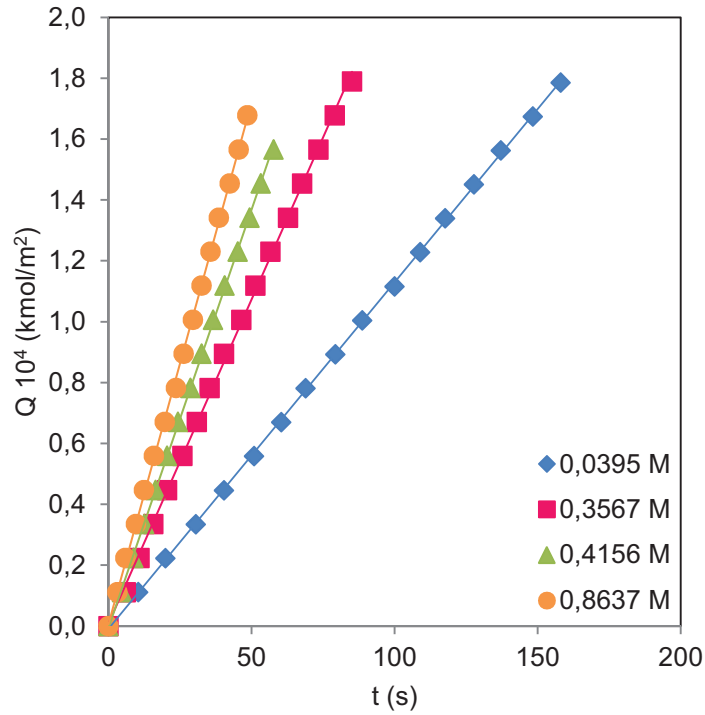


Fig. 5.15 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 298 K en el sistema MIPa/TEA(50/50)

Tabla 5.15

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema MIPa/TEA (50/50) a 298K

EXPTO	p _A kPa	C _{B0} kmol/m ³	η	N _A 10 ⁶ kmol/m ² s
MT9-T3	94,07	0,0395	0,7901	1,7400
MT10-T3	94,07	0,3067	0,0877	2,5628
MT11-T3	94,07	0,4156	0,0752	2,7893
MT12-T3	94,73	0,8637	0,0362	3,4867

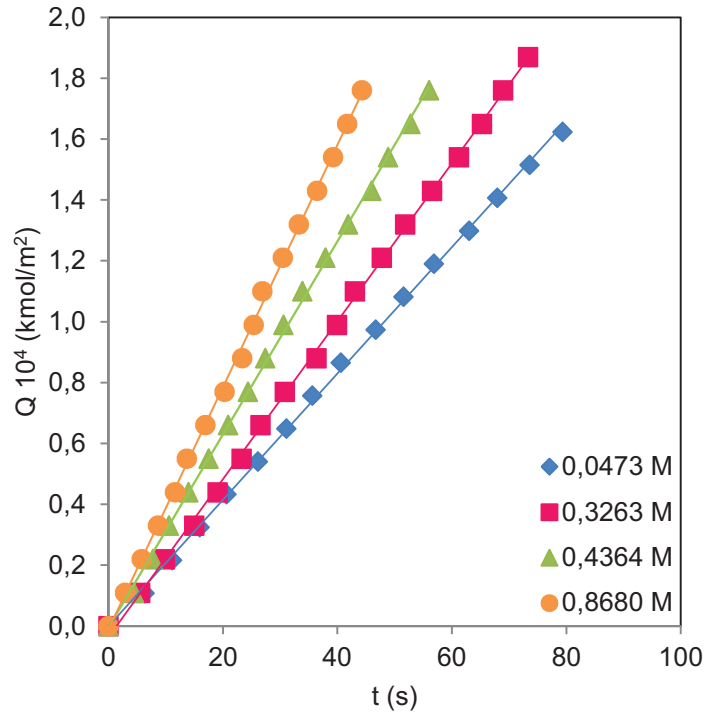


Fig. 5.16 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 303 K en el sistema MIPa/TEA(50/50)

Tabla 5.16

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema MIPa/TEA (50/50) a 303K

EXPTO	p_A kPa	C_{B_0} kmol/m ³	η	$N_A \cdot 10^6$ kmol/m ² s
MT9-T4	93,59	0,0573	0,5652	2,0320
MT10-T4	93,59	0,2963	0,0819	2,8771
MT11-T4	93,59	0,4364	0,0613	3,0887
MT12-T4	93,59	0,8680	0,0308	3,9259

Resultados Experimentales

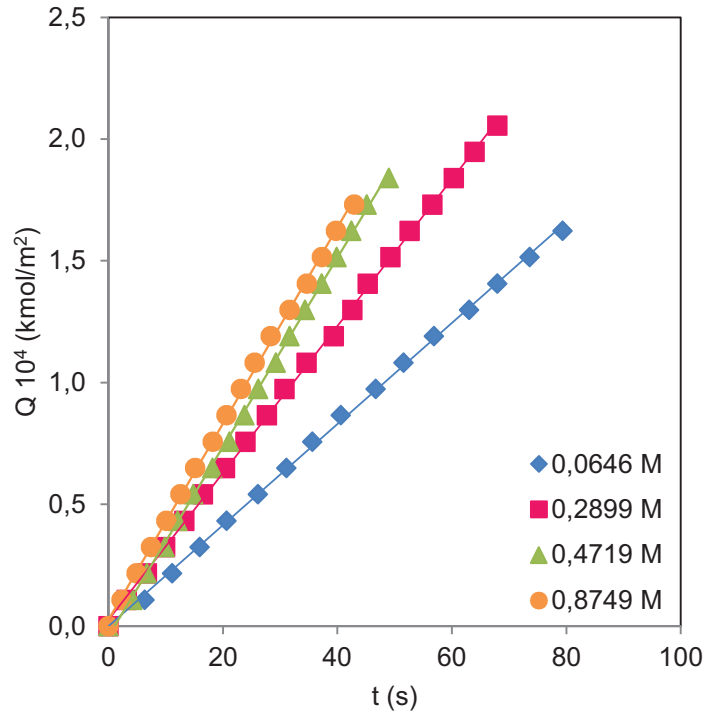


Fig. 5.17 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 308 K en el sistema MIPa/TEA(50/50)

Tabla 5.17

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema MIPa/TEA (50/50) a 308K

EXPTO	p_A kPa	C_{Bo} kmol/m ³	η	$N_A \cdot 10^6$ kmol/m ² s
MT9-T5	92,21	0,0646	0,3542	1,9990
MT10-T5	92,21	0,2899	0,0789	2,9393
MT11-T5	92,01	0,4719	0,0485	3,5877
MT12-T5	92,01	0,8749	0,0262	4,1757

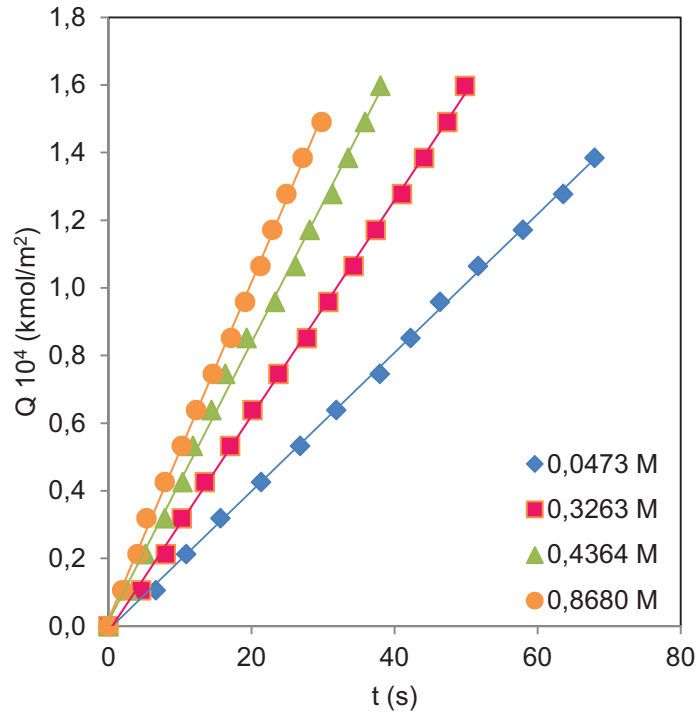


Fig. 5.18 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 313 K en el sistema MIPa/TEA (50/50)

Tabla 5.18

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema MIPa/TEA (50/50) a 313K

EXPTO	p _A kPa	C _{Bo} kmol/m ³	η	N _A 10 ⁶ kmol/m ² s
MT9-T6	90,26	0,0507	0,3864	2,0651
MT10-T6	90,26	0,2995	0,0654	3,2657
MT11-T6	90,26	0,4407	0,0445	4,1024
MT12-T6	90,26	0,8671	0,0226	4,9558

Resultados Experimentales

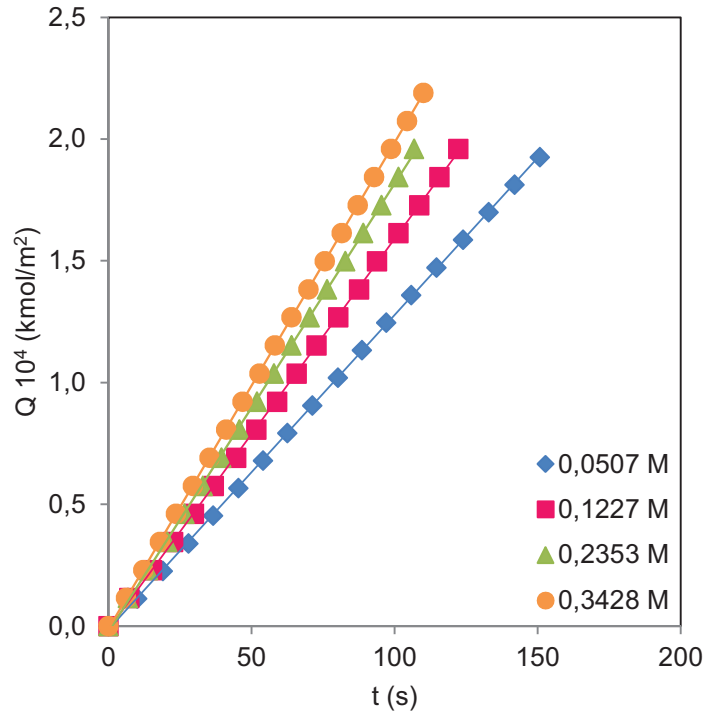


Fig. 5.19 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 288 K en el sistema MIPa/TEA(25/75)

Tabla 5.19

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema MIPa/TEA (25/75) a 288K

EXPTO	p _A kPa	C _{B0} kmol/m ³	η	N _A 10 ⁶ kmol/m ² s
MT13-T1	95,53	0,0507	0,8470	1,2797
MT14-T1	95,53	0,1227	0,3500	1,6146
MT15-T1	95,53	0,2353	0,1825	1,8744
MT16-T1	95,53	0,3428	0,1253	2,0048

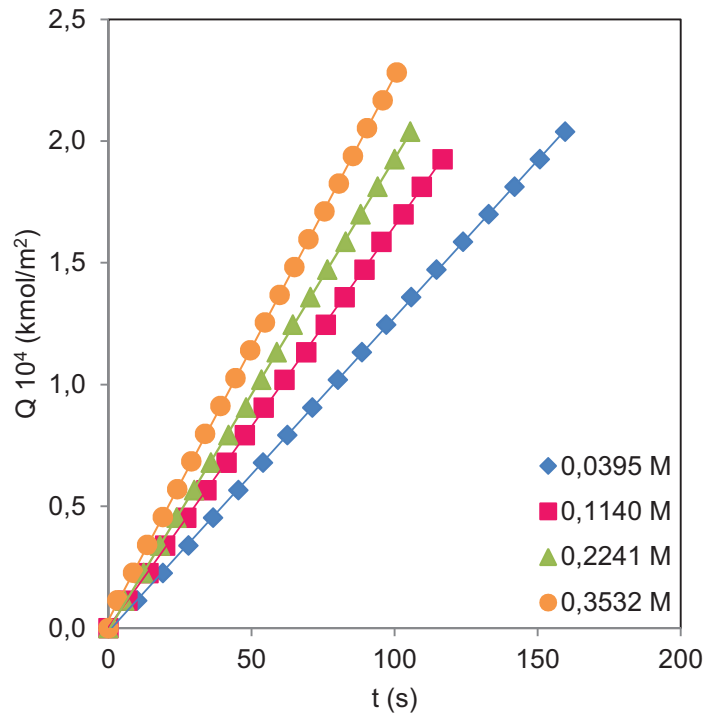


Fig. 5.20 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 293 K en el sistema MIPA/TEA(25/75)

Tabla 5.20

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema MIPA/TEA (25/75) a 293K

EXPTO	p_A kPa	C_{B_0} kmol/m ³	η	$N_A \cdot 10^6$ kmol/m ² s
MT13-T2	94,92	0,0395	0,9243	1,2898
MT14-T2	94,92	0,1140	0,3203	1,6565
MT15-T2	94,92	0,2241	0,1629	1,9341
MT16-T2	95,53	0,3532	0,1041	2,2611

Resultados Experimentales

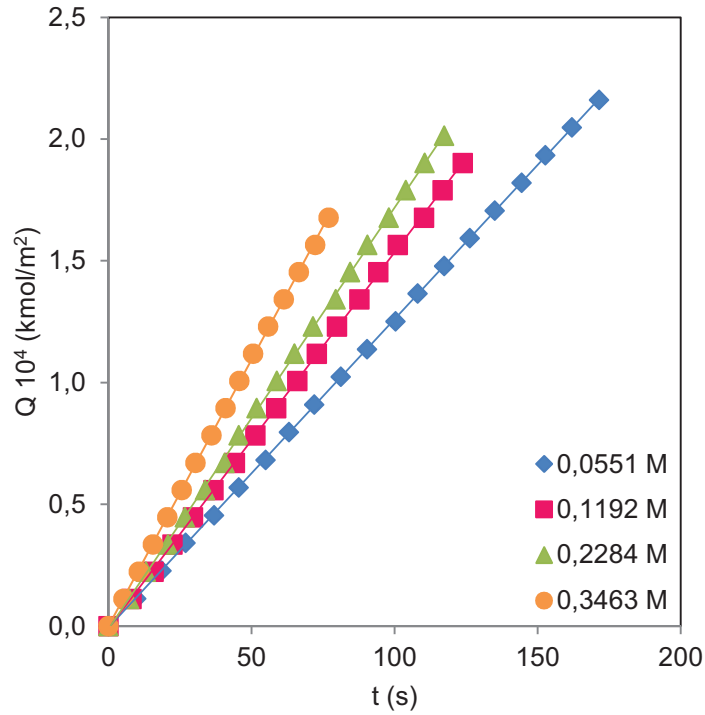


Fig. 5.21 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 298 K en el sistema MIPa/TEA(25/75)

Tabla 5.21

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema MIPa/TEA (25/75) a 298K

EXPTO	p _A kPa	C _{B0} kmol/m ³	η	N _A 10 ⁶ kmol/m ² s
MT13-T3	94,47	0,0551	0,5676	1,3034
MT14-T3	94,47	0,1192	0,2624	1,7363
MT15-T3	94,47	0,2284	0,1369	2,1033
MT16-T3	94,47	0,3463	0,0903	2,4312

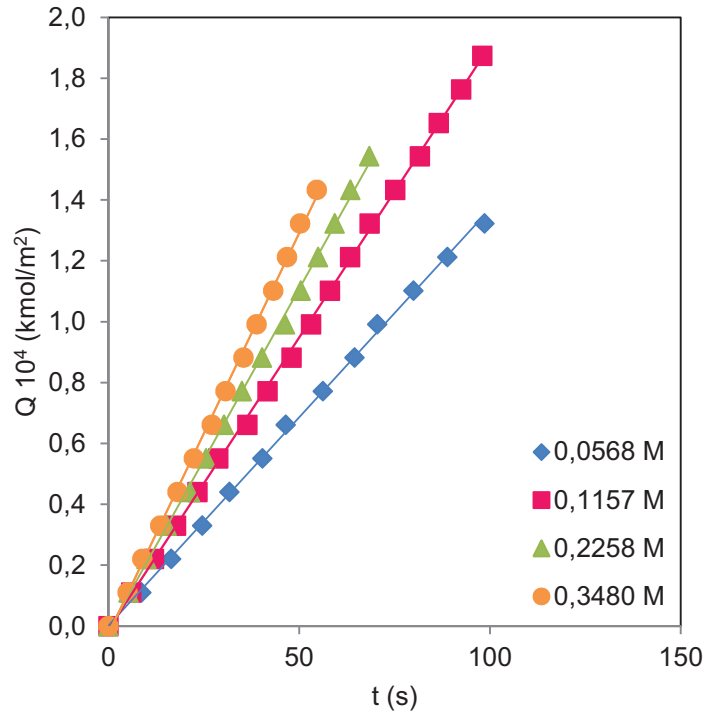


Fig. 5.22 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 303 K en el sistema MIPA/TEA(25/75)

Tabla 5.22

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema MIPA/TEA (25/75) a 303K

EXPTO	p _A kPa	C _{B0} kmol/m ³	η	N _A 10 ⁶ kmol/m ² s
MT13-T4	93,60	0,0568	0,4717	1,4091
MT14-T4	93,60	0,1157	0,2316	1,9296
MT15-T4	93,60	0,2258	0,1187	2,3224
MT16-T4	93,60	0,3480	0,0770	2,6340

Resultados Experimentales

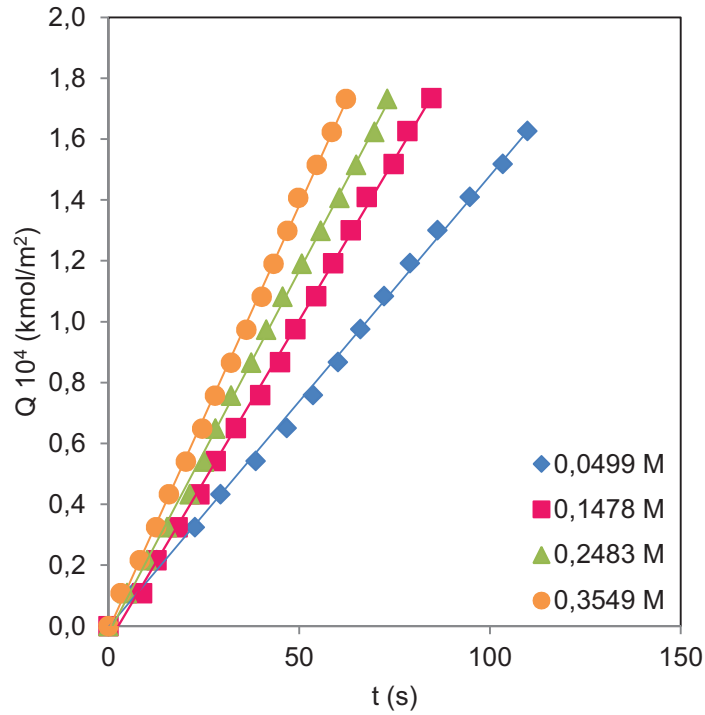


Fig. 5.23 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 308 K en el sistema MIPA/TEA(25/75)

Tabla 5.23

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema MIPA/TEA (25/75) a 308K

EXPTO	p_A kPa	C_{Bo} kmol/m ³	η	$N_A \cdot 10^6$ kmol/m ² s
MT13-T5	92,18	0,0499	0,4596	1,5185
MT14-T5	92,18	0,1478	0,1552	2,1837
MT15-T5	91,98	0,2483	0,0922	2,5897
MT16-T5	91,98	0,3549	0,0645	2,8911

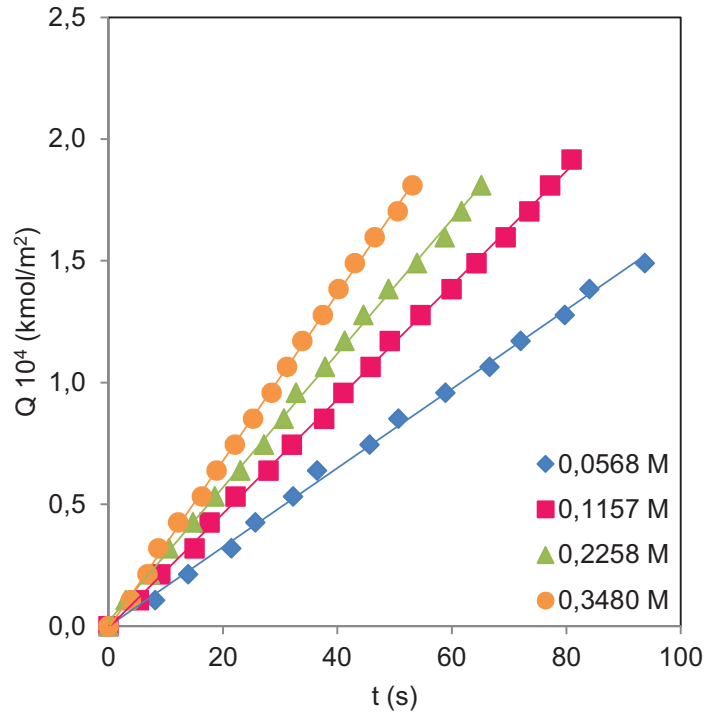


Fig. 5.24 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 313 K en el sistema MIPa/TEA(25/75)

Tabla 5.24

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema MIPa/TEA (25/75) a 313K

EXPTO	p _A kPa	C _{B0} kmol/m ³	η	N _A 10 ⁶ kmol/m ² s
MT13-T6	92,18	0,0490	0,3998	1,5850
MT14-T6	92,18	0,1651	0,1187	2,3494
MT15-T6	91,98	0,2561	0,0765	2,8930
MT16-T6	91,98	0,3610	0,0543	3,1993

Resultados Experimentales

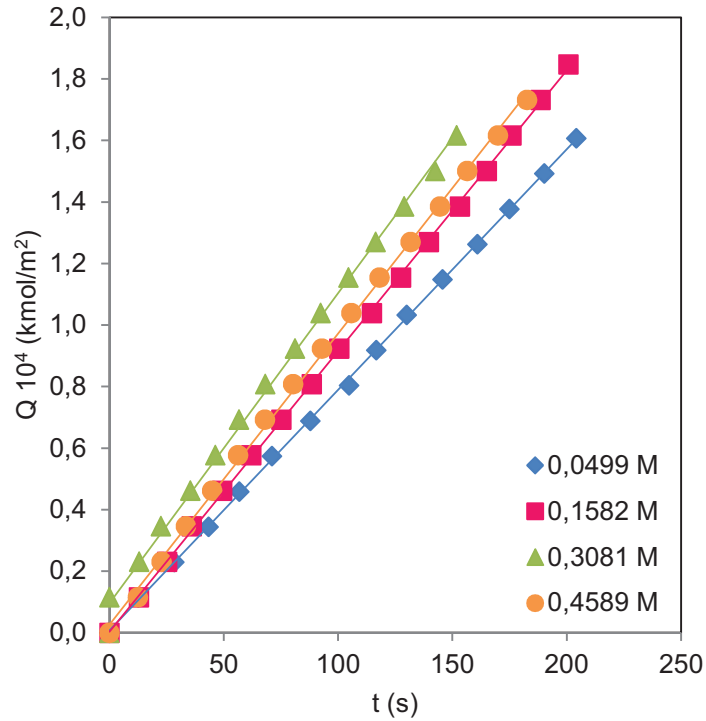


Fig. 5.25 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 288 K en el sistema MIPa/TEA(0/100)

Tabla 5.25

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema MIPa/TEA (0/100) a 288K

EXPTO	p _A kPa	C _{B0} kmol/m ³	η	N _A 10 ⁶ kmol/m ² s
MT17-T1	95,13	0,0499	0,8569	0,7812
MT18-T1	95,66	0,1582	0,2718	0,9064
MT19-T1	95,66	0,3081	0,1396	0,9969
MT20-T1	95,66	0,4589	0,0937	1,0185

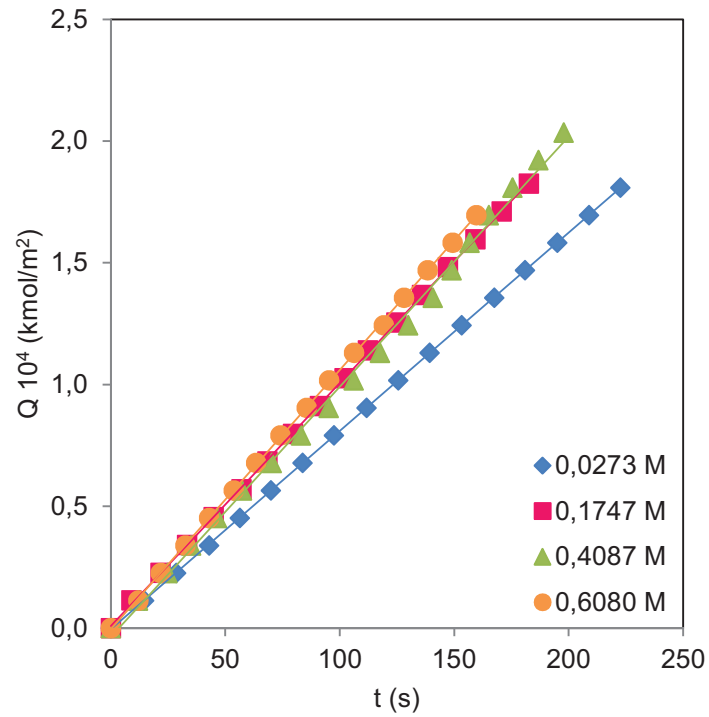


Fig. 5.26 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 293 K en el sistema MIPa/TEA(0/100)

Tabla 5.26

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema MIPa/TEA (0/100) a 293K

EXPTO	p_A kPa	C_{B_0} kmol/m ³	η	$N_A 10^6$ kmol/m ² s
MT17-T2	94,69	0,0525	0,6940	0,8151
MT18-T2	95,56	0,1773	0,2074	0,9892
MT19-T2	94,69	0,2847	0,1280	1,0268
MT20-T2	94,69	0,4286	0,0850	1,0640

Resultados Experimentales

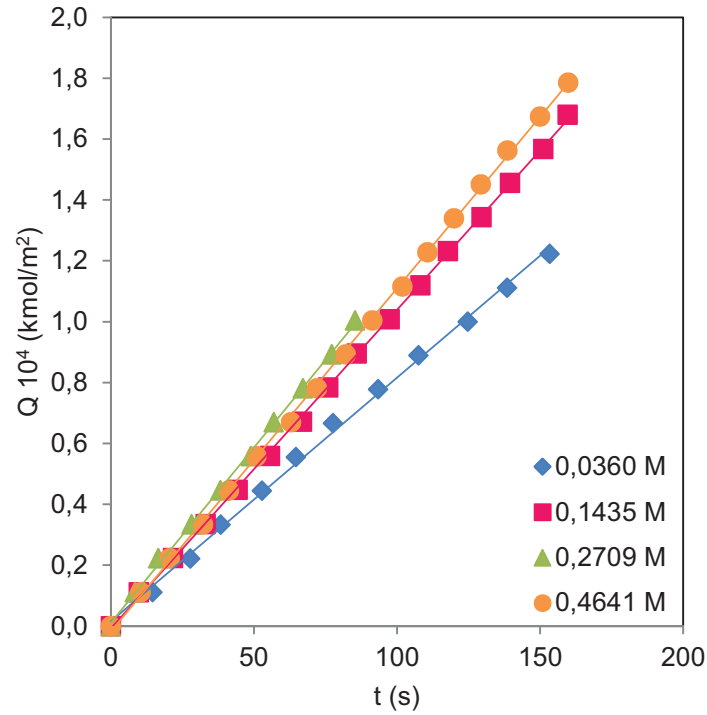


Fig. 5.27 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 298 K en el sistema MIPa/TEA(0/100)

Tabla 5.27

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema MIPa/TEA (0/100) a 298K

EXPTO	p _A kPa	C _{B0} kmol/m ³	η	N _A 10 ⁶ kmol/m ² s
MT17-T3	93,86	0,0360	0,8632	0,8527
MT18-T3	94,60	0,1435	0,2182	1,0513
MT19-T3	94,27	0,2709	0,1152	1,1050
MT20-T3	94,27	0,4641	0,0672	1,1264

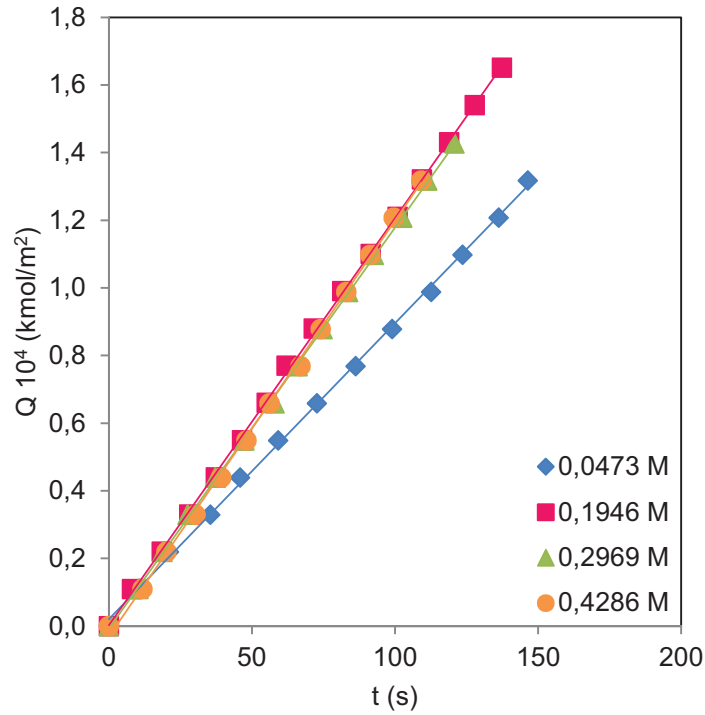


Fig. 5.28 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 303 K en el sistema MIPa/TEA(0/100)

Tabla 5.28

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema MIPa/TEA (0/100) a 303K

EXPTO	p _A kPa	C _{Bo} kmol/m ³	η	N _A 10 ⁶ kmol/m ² s
MT17-T4	91,41	0,0473	0,5616	0,9336
MT18-T4	96,00	0,1946	0,1376	1,2064
MT19-T4	95,73	0,2969	0,0899	1,2366
MT20-T4	95,73	0,4286	0,0622	1,2455

Resultados Experimentales

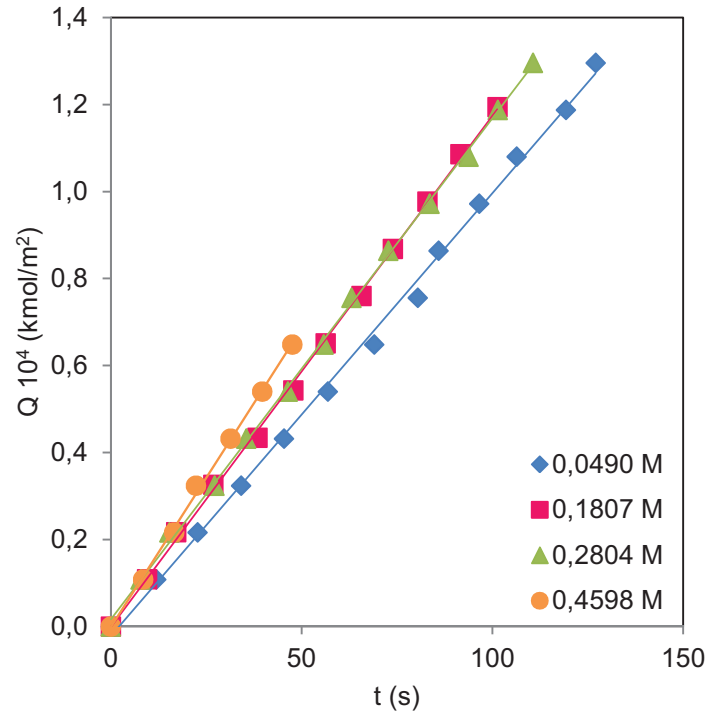


Fig. 5.29 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 308 K en el sistema MIPA/TEA(0/100)

Tabla 5.29

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema MIPA/TEA (0/100) a 308K

EXPTO	p_A kPa	C_{Bo} kmol/m ³	η	$N_A \cdot 10^6$ kmol/m ² s
MT17-T5	95,73	0,049	0,4640	1,0357
MT18-T5	96,26	0,1807	0,1268	1,222
MT19-T5	95,73	0,2804	0,0814	1,2667
MT20-T5	95,73	0,4598	0,0497	1,3729

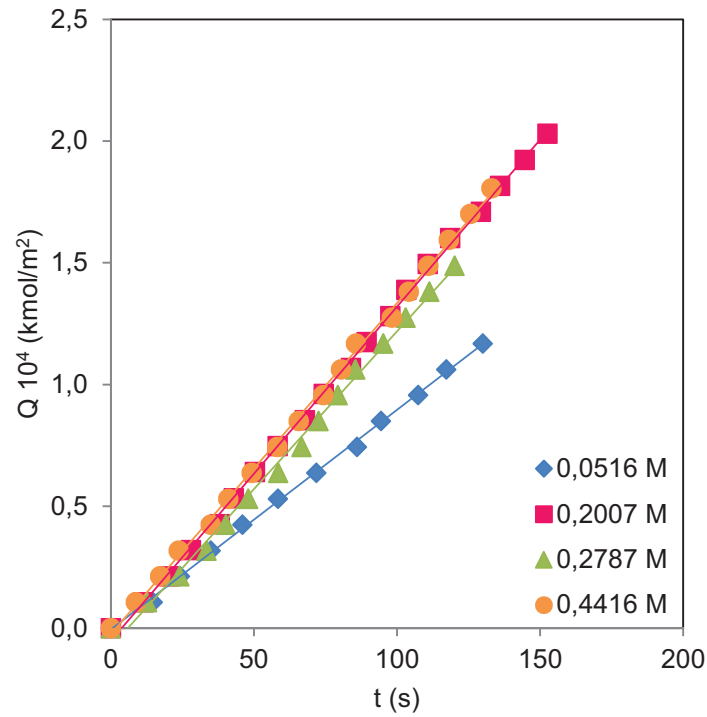


Fig. 5.30 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 313 K en el sistema MIPa/TEA(0/100)

Tabla 5.30

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema MIPa/TEA (0/100) a 313K

EXPTO	p_A kPa	C_{B_0} kmol/m ³	η	$N_A 10^6$ kmol/m ² s
MT17-T6	90,06	0,0516	0,3788	1,1354
MT18-T6	90,06	0,2007	0,0974	1,3206
MT19-T6	90,06	0,2787	0,0701	1,3357
MT20-T6	90,06	0,4416	0,0443	1,3869

Resultados Experimentales

5.1.2 Absorción de CO₂ en disoluciones acuosas de DIPA/TEA

En los experimentos de absorción de CO₂ en disoluciones acuosas de DIPA/TEA se considera el efecto de la concentración inicial de las mezclas de alcanolaminas y de la temperatura, operando bajo condiciones de agitación constante de 80 rpm.

5.1.2.1 Influencia de la concentración

La representación gráfica del consumo de la fase gaseosa, por unidad de superficie, frente al tiempo, para los experimentos de absorción incluidos en la serie DIPA/TEA, a la temperatura de 293 K, operando a una presión parcial de CO₂ prácticamente constante, se muestra en la Figura 5.31, en los que la concentración total de alcanolamina, C_{B0}, ha variado en el rango de 5-20 % en peso, siendo las relaciones entre ambas alcanolaminas de 50/50.

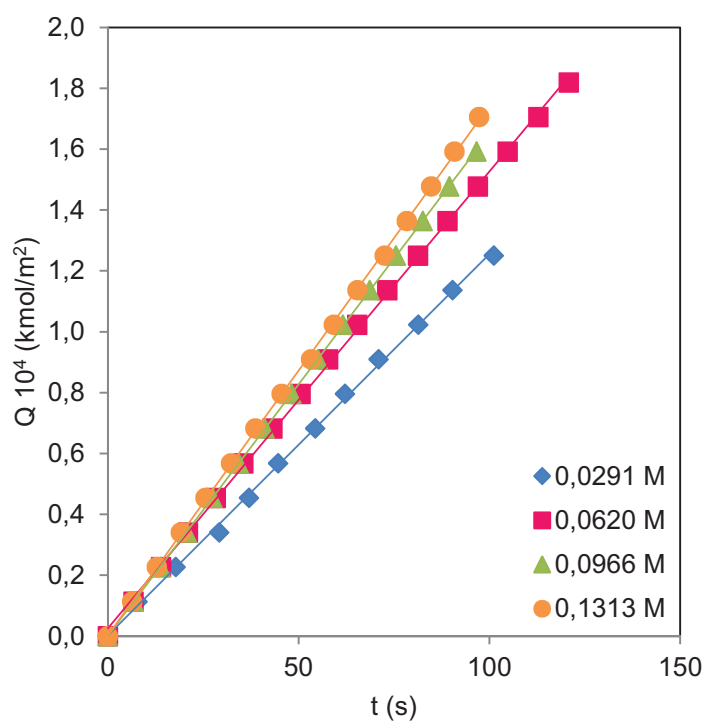


Fig. 5.31 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 293 K en el sistema DIPA/TEA (50/50)

El análisis de la Figura 5.31, pone de manifiesto el crecimiento en las pendientes de las líneas trazadas, a medida que aumenta la concentración total de la mezcla C_{Bo} . Lo que viene a indicar el aumento de la cantidad de CO_2 absorbido por unidad de superficie. Apreciándose la curvatura de algunas de las citadas líneas, como ya se comentó en el apartado correspondiente a la mezcla MIPA/TEA.

La Tabla 5.31, recoge los resultados experimentales para el sistema DIPA/TEA, ensayado según las condiciones fijadas. A partir de la tabla, se puede apreciar el aumento que experimenta la densidad de flujo, N_A , con la concentración.

Tabla 5.31
Densidades de flujo en la absorción de CO_2 en el sistema DIPA/TEA (50/50) a 293K

EXPTO	p_A kPa	C_{Bo} kmol/m ³	η	$N_A \cdot 10^6$ kmol/m ² s
DT9-T2	95,23	0,0291	1,2490	1,2634
DT10-T2	95,23	0,0620	0,5815	1,5006
DT11-T2	95,23	0,0966	0,3702	1,6349
DT12-T2	95,23	0,1313	0,2701	1,7387

5.1.2.2 Influencia de la temperatura

Los resultados experimentales correspondientes al sistema DIPA/TEA, en las relaciones de 100/0 a 0/100 para la serie de temperatura de 288, 293, 298, 303, 208 y 313 K, se recogen en las Figuras 5.32 a 5.54. De igual modo que para el sistema MIPA/TEA, anteriormente estudiado, a la vista de las gráficas que constituyen las figuras, se aprecia un aumento en el consumo de CO_2 absorbido por unidad de superficie respecto al tiempo, a medida que se eleva la temperatura de operación, hecho que se contrasta por el aumento de las pendientes de las líneas.

Por otra parte, los valores de las densidades de flujo para cada uno de los experimentos, en cada serie y para los rangos de concentración y relaciones indicadas, se recogen en las Tablas 5.32 a 5.54, en las que se aprecia que para similares concentraciones, aumentan los valores de N_A con la temperatura.

Resultados Experimentales

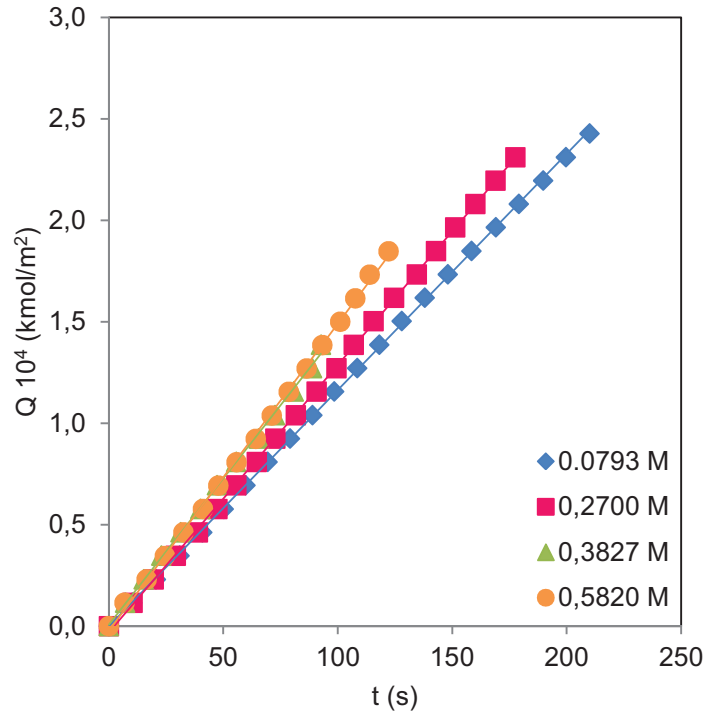


Fig. 5.32 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 288 K en el sistema DIPA/TEA (100/0)

Tabla 5.32

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema DIPA/TEA (100/0) a 288K

EXPTO	p _A kPa	C _{Bo} kmol/m ³	η	N _A 10 ⁶ kmol/m ² s
DT1-T1	97,35	0,0793	0,5384	1,1665
DT2-T1	97,35	0,2700	0,1557	1,3247
DT3-T1	97,35	0,3827	0,1089	1,4155
DT4-T1	97,35	0,5820	0,0704	1,5112

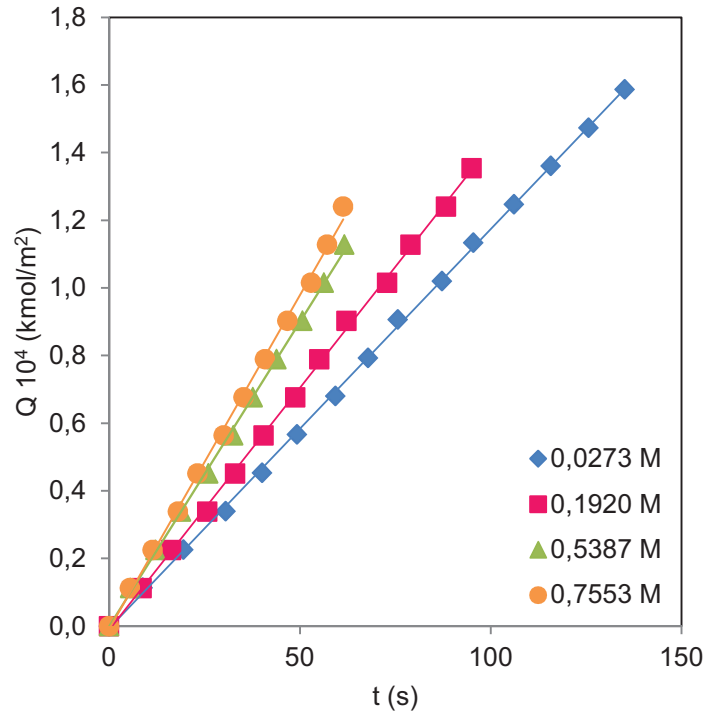


Fig. 5.33 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 293 K en el sistema DIPA/TEA (100/0)

Tabla 5.33

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema DIPA/TEA (100/0) a 293K

EXPTO	p _A kPa	C _{Bo} kmol/m ³	η	N _A 10 ⁶ kmol/m ² s
DT1-T2	95,63	0,0273	1,3120	1,1972
DT2-T2	97,86	0,1920	0,1884	1,4772
DT3-T2	95,63	0,5387	0,0638	1,7639
DT4-T2	95,63	0,7553	0,0447	1,9403

Resultados Experimentales

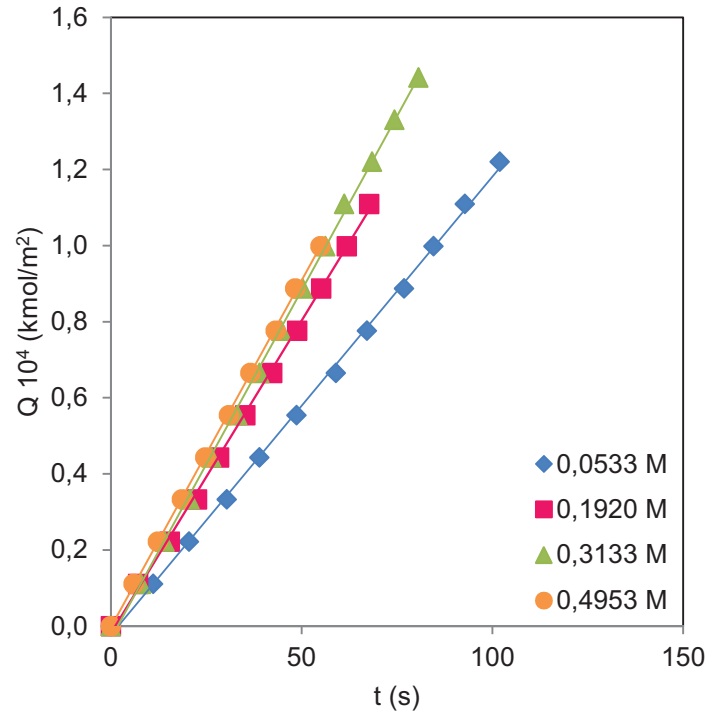


Fig. 5.34 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 298 K en el sistema DIPA/TEA (100/0)

Tabla 5.34

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema DIPA/TEA (100/0) a 298K

EXPTO	p _A kPa	C _{B0} kmol/m ³	η	N _A 10 ⁶ kmol/m ² s
DT1-T3	97,35	0,0533	0,5822	1,2169
DT2-T3	97,75	0,1920	0,1606	1,6425
DT3-T3	97,35	0,3133	0,0970	1,8296
DT4-T3	97,35	0,4953	0,0511	2,0248

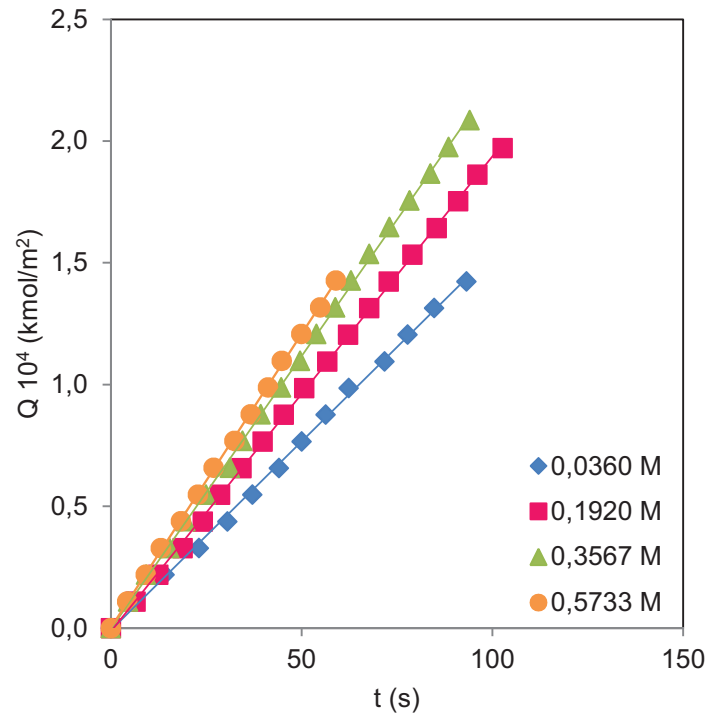


Fig. 5.35 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 303 K en el sistema DIPA/TEA (100/0)

Tabla 5.35

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema DIPA/TEA (100/0) a 303K

EXPTO	p_A kPa	C_{Bo} kmol/m ³	η	$N_A 10^6$ kmol/m ² s
DT1-T4	97,35	0,0360	0,7384	1,4893
DT2-T4	97,96	0,1920	0,1381	1,9512
DT3-T4	97,65	0,3567	0,0734	2,2410
DT4-T4	97,65	0,5733	0,0451	2,4156

Resultados Experimentales

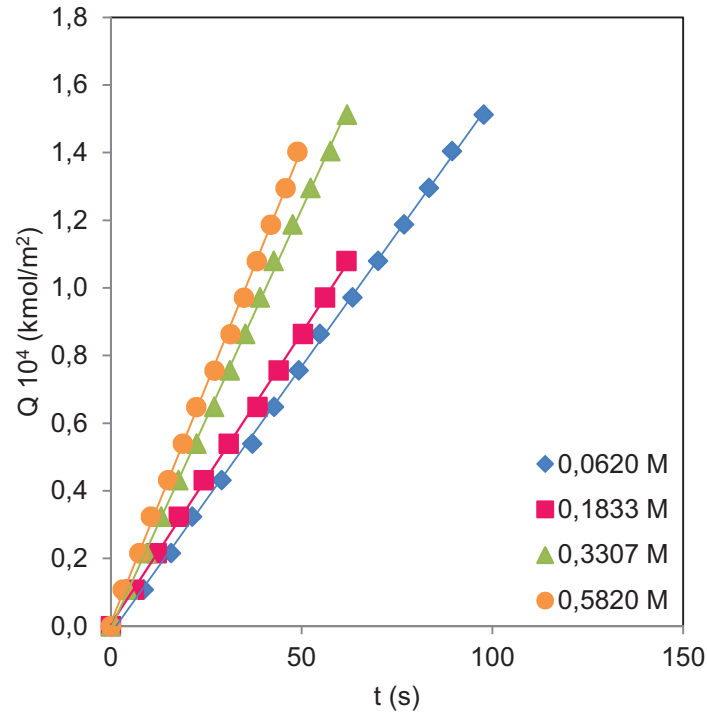


Fig. 5.36 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 308 K en el sistema DIPA/TEA (100/0)

Tabla 5.36

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema DIPA/TEA (100/0) a 308K

EXPTO	p_A kPa	C_{Bo} kmol/m ³	η	$N_A 10^6$ kmol/m ² s
DT1-T5	95,22	0,0620	0,3581	1,6069
DT2-T5	97,86	0,1833	0,1238	2,0502
DT3-T5	97,96	0,3307	0,0681	2,4127
DT4-T5	97,96	0,5820	0,0381	2,8000

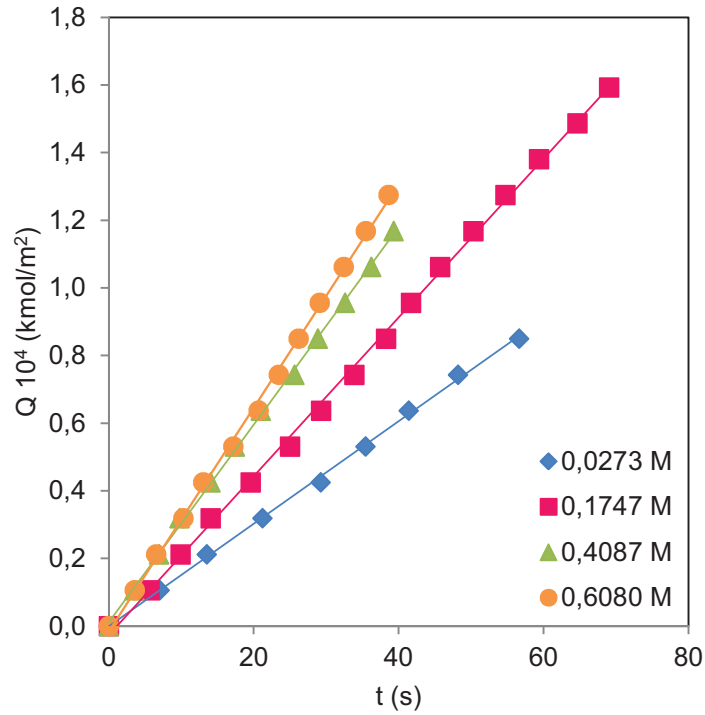


Fig. 5.37 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 313 K en el sistema DIPA/TEA (100/0)

Tabla 5.37

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema DIPA/TEA (100/0) a 313K

EXPTO	p_A kPa	C_{Bo} kmol/m ³	η	$N_A \cdot 10^6$ kmol/m ² s
DT1-T6	95,22	0,0273	0,3788	1,6622
DT2-T6	97,96	0,1747	0,0980	2,4092
DT3-T6	97,96	0,4087	0,0701	3,0302
DT4-T6	97,96	0,6080	0,0443	3,1881

Resultados Experimentales

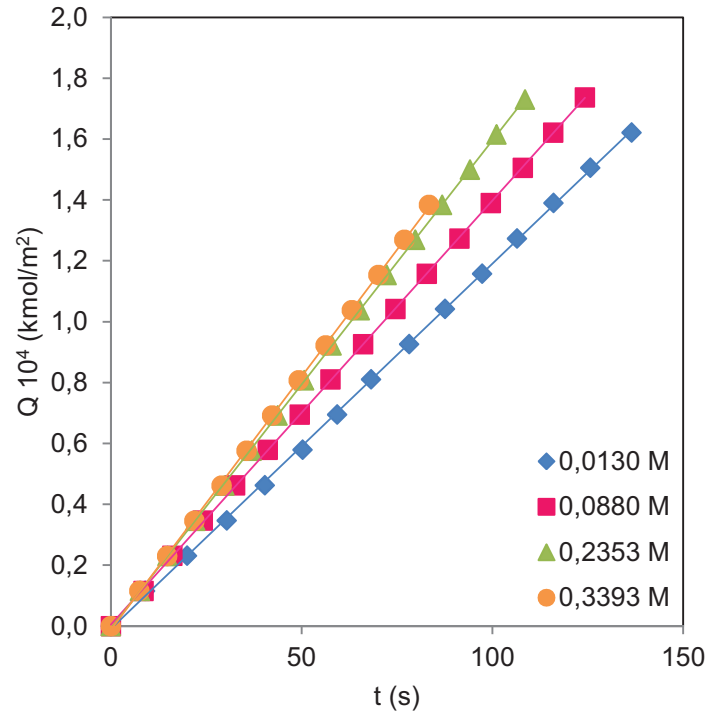


Fig. 5.38 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 288 K en el sistema DIPA/TEA (75/25)

Tabla 5.38

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema DIPA/TEA (75/25) a 288K

EXPTO	p _A kPa	C _{Bo} kmol/m ³	η	N _A 10 ⁶ kmol/m ² s
DT5-T1	96,00	0,0130	3,2616	1,1734
DT6-T1	96,00	0,0880	0,4734	1,3953
DT7-T1	95,60	0,2353	0,1732	1,6006
DT8-T1	95,60	0,3393	0,1180	1,6794

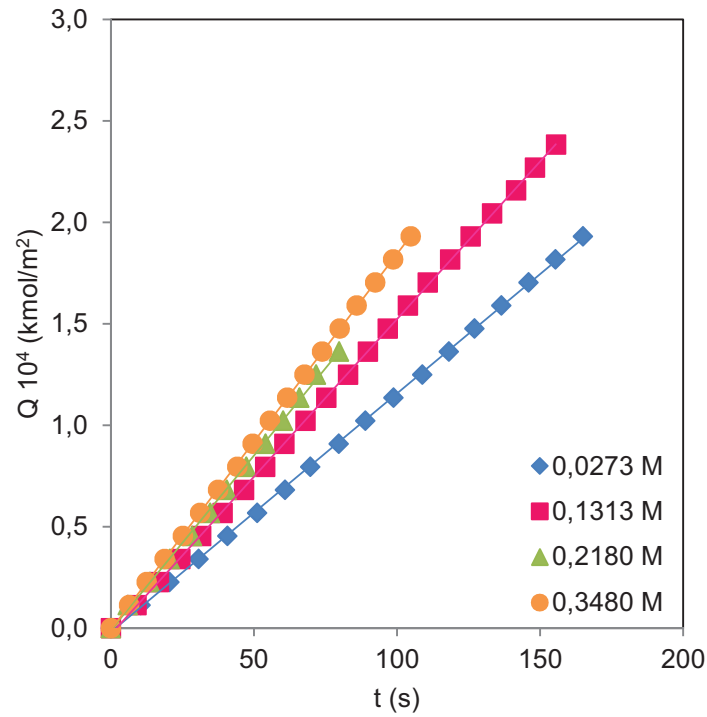


Fig. 5.39 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 293 K en el sistema DIPA/TEA (75/25)

Tabla 5.39

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema DIPA/TEA (75/25) a 293K

EXPTO	p _A kPa	C _{B0} kmol/m ³	η	N _A 10 ⁶ kmol/m ² s
DT5-T2	95,12	0,0273	1,3170	1,2805
DT6-T2	95,12	0,1313	0,2690	1,5332
DT7-T2	95,12	0,2180	0,1592	1,7211
DT8-T2	95,12	0,3480	0,0980	1,8485

Resultados Experimentales

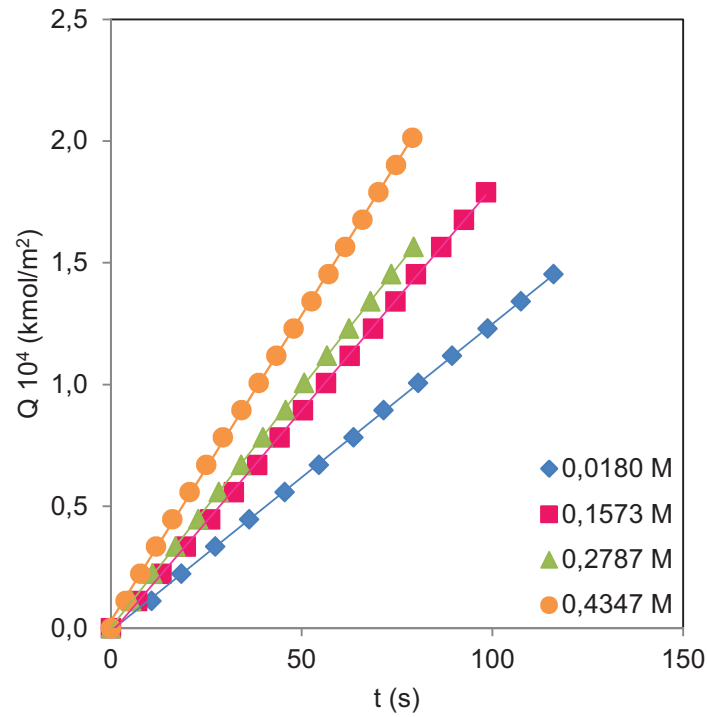


Fig. 5.40 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 298 K en el sistema DIPA/TEA (75/25)

Tabla 5.40

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema DIPA/TEA (75/25) a 298K

EXPTO	p _A kPa	C _{Bo} kmol/m ³	η	N _A 10 ⁶ kmol/m ² s
DT5-T3	94,51	0,0180	1,5096	1,3602
DT6-T3	94,51	0,1573	0,1985	1,7933
DT7-T3	94,51	0,2787	0,1116	1,9676
DT8-T3	94,51	0,4347	0,0711	2,2022

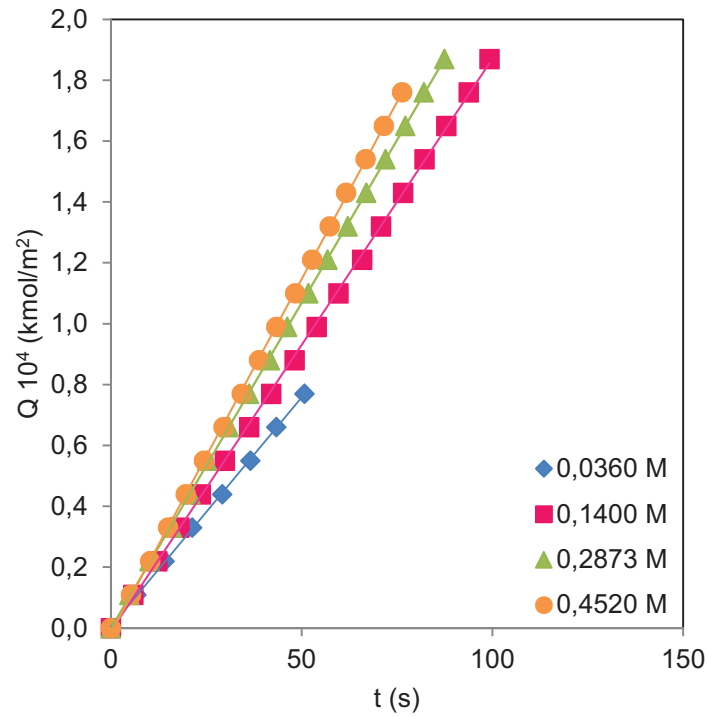


Fig. 5.41 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 303 K en el sistema DIPA/TEA (75/25)

Tabla 5.41

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema DIPA/TEA (75/25) a 303K

EXPTO	p_A kPa	C_{Bo} kmol/m ³	η	$N_A 10^6$ kmol/m ² s
DT5-T4	93,39	0,0360	0,7330	1,4764
DT6-T4	93,39	0,1400	0,1860	1,8565
DT7-T4	93,39	0,2873	0,0895	2,1820
DT8-T4	93,13	0,4520	0,0560	2,5415

Resultados Experimentales

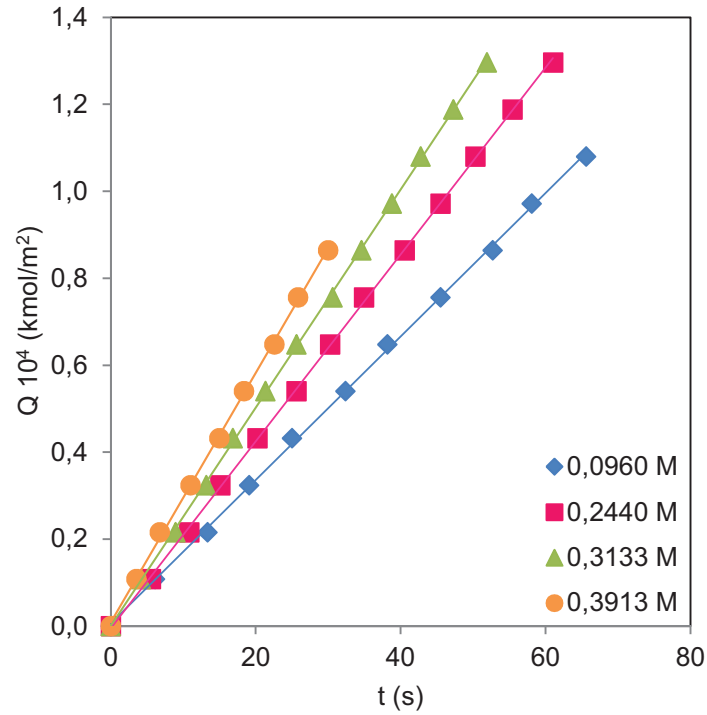


Fig. 5.42 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 308 K en el sistema DIPA/TEA (75/25)

Tabla 5.42

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema DIPA/TEA (75/25) a 308K

EXPTO	p _A kPa	C _{B0} kmol/m ³	η	N _A 10 ⁶ kmol/m ² s
DT5-T5	91,77	0,0560	0,2348	1,6187
DT6-T5	91,77	0,2140	0,0912	2,1846
DT7-T5	91,77	0,3133	0,0701	2,4403
DT8-T5	91,77	0,3913	0,0554	2.6370

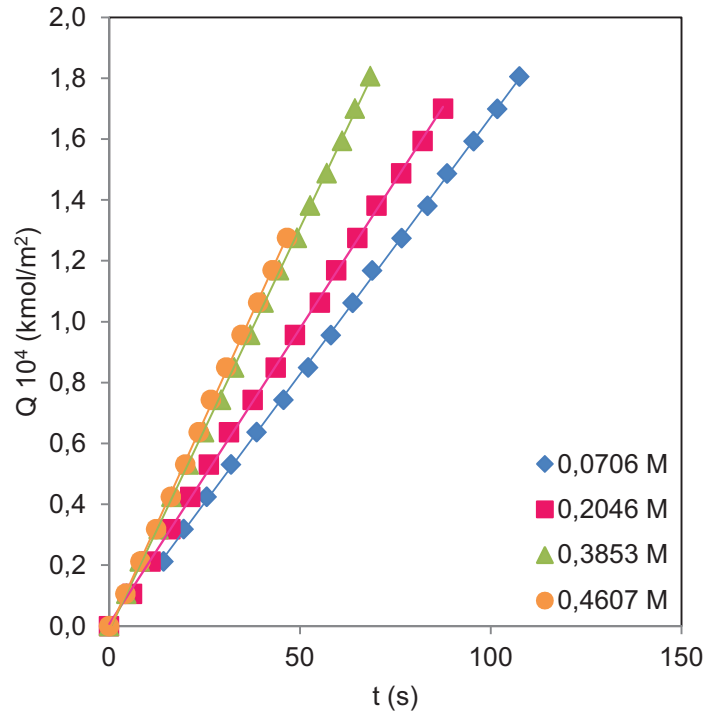


Fig. 5.43 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 313 K en el sistema DIPA/TEA (75/25)

Tabla 5.43

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema DIPA/TEA (75/25) a 313K

EXPTO	p _A kPa	C _{B0} kmol/m ³	η	N _A 10 ⁶ kmol/m ² s
DT5-T6	89,99	0,0706	0,2719	1.7691
DT6-T6	90,06	0,2046	0,0922	2.3260
DT7-T6	90,06	0,3853	0,0484	2.7791
DT8-T6	90,06	0,4607	0,0395	2.9906

Resultados Experimentales

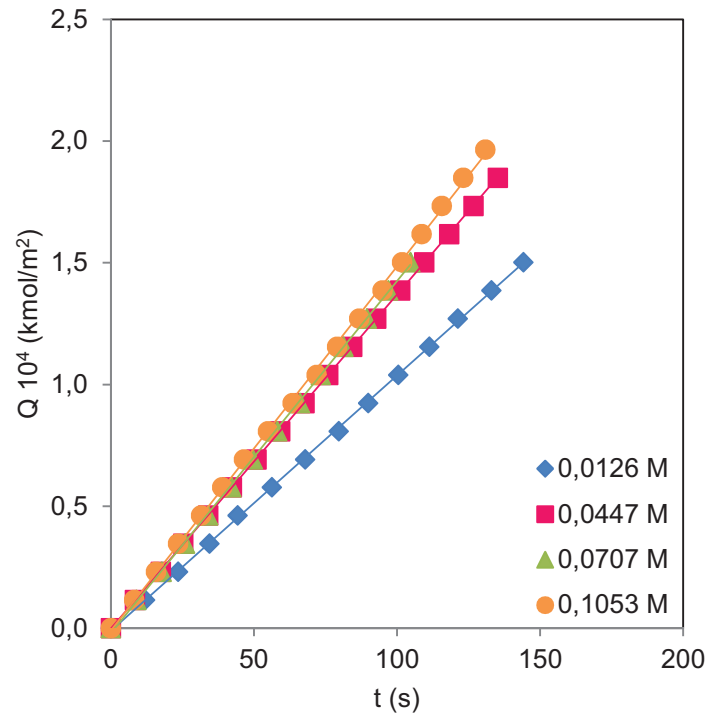


Fig. 5.44 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 288 K en el sistema DIPA/TEA (50/50)

Tabla 5.44

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema DIPA/TEA (50/50) a 288K

EXPTO	p _A kPa	C _{Bo} kmol/m ³	η	N _A 10 ⁶ kmol/m ² s
DT9-T1	95,33	0,0126	3,3902	1,0455
DT10-T1	95,33	0,0447	0,9486	1,3575
DT11-T1	95,33	0,0707	0,5948	1,5030
DT12-T1	95,33	0,1053	0,3958	1,6536

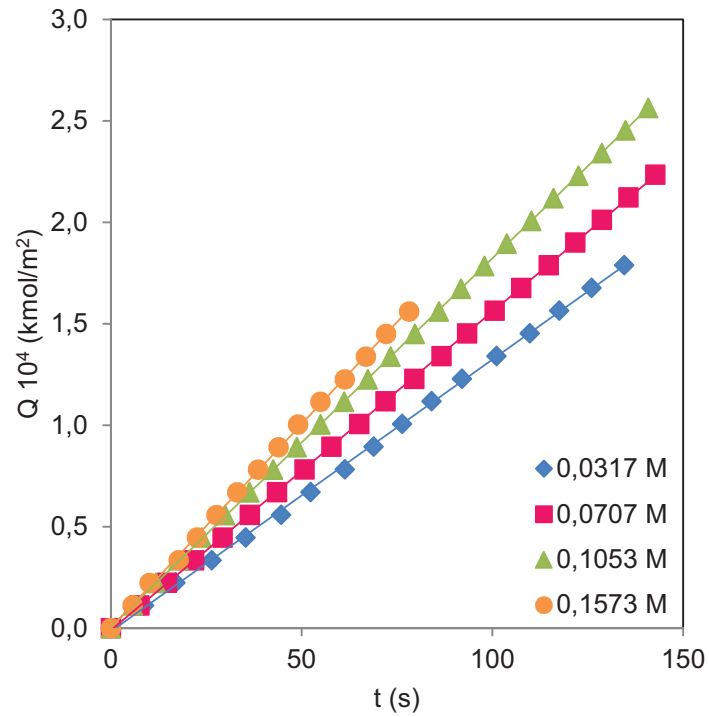


Fig. 5.45 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 298 K en el sistema DIPA/TEA (50/50)

Tabla 5.45

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema DIPA/TEA (50/50) a 298K

EXPTO	p_A kPa	C_{Bo} kmol/m ³	η	$N_A \cdot 10^6$ kmol/m ² s
DT9-T3	94,41	0,0317	0,9817	1,3009
DT10-T3	94,41	0,0707	0,4364	1,5951
DT11-T3	94,11	0,1053	0,2904	1,8113
DT12-T3	94,11	0,1573	0,1928	1,9957

Resultados Experimentales

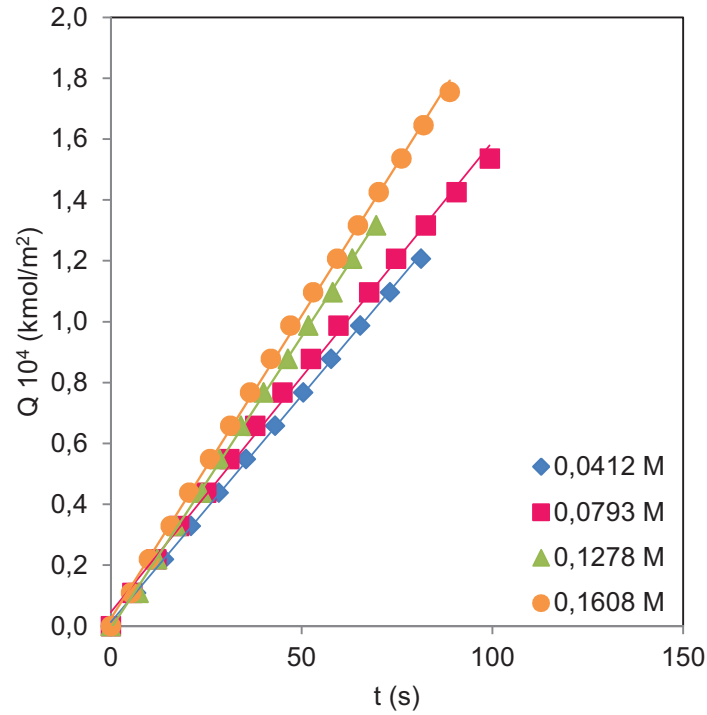


Fig. 5.46 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 303 K en el sistema DIPA/TEA (50/50)

Tabla 5.46

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema DIPA/TEA (50/50) a 303K

EXPTO	p _A kPa	C _{Bo} kmol/m ³	η	N _A 10 ⁶ kmol/m ² s
DT9-T4	93,13	0,0412	0,6432	1,4310
DT10-T4	93,13	0,0793	0,3321	1,6748
DT11-T4	93,13	0,1278	0,2049	1,9334
DT12-T4	93,13	0,1608	0,1619	2,0952

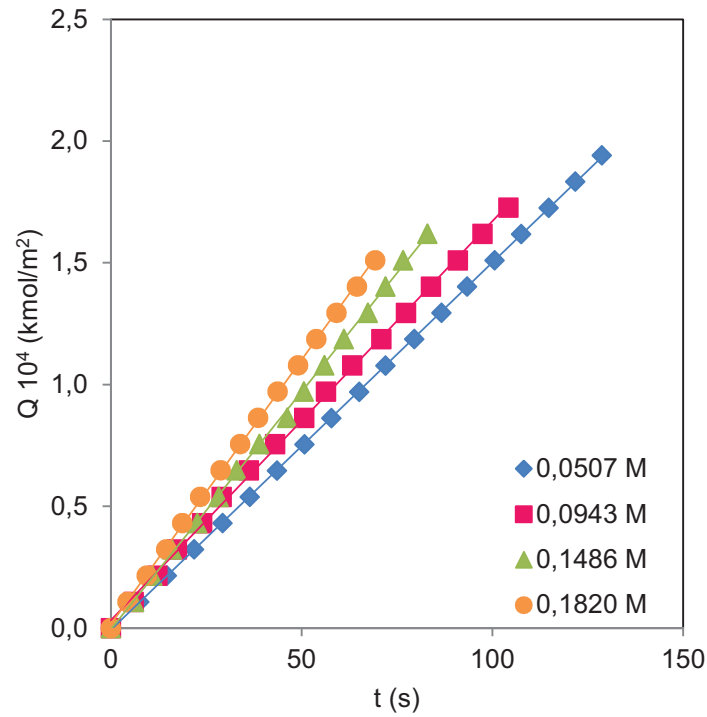


Fig. 5.47 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 308 K en el sistema DIPA/TEA (50/50)

Tabla 5.47

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema DIPA/TEA (50/50) a 308K

EXPTO	p_A kPa	C_{Bo} kmol/m ³	η	$N_A \cdot 10^6$ kmol/m ² s
DT9-T5	91,75	0,0507	0,4471	1,4983
DT10-T5	91,75	0,0943	0,2390	1,8155
DT11-T5	91,75	0,1486	0,1508	1,9783
DT12-T5	91,75	0,1820	0,1224	2,1430

Resultados Experimentales

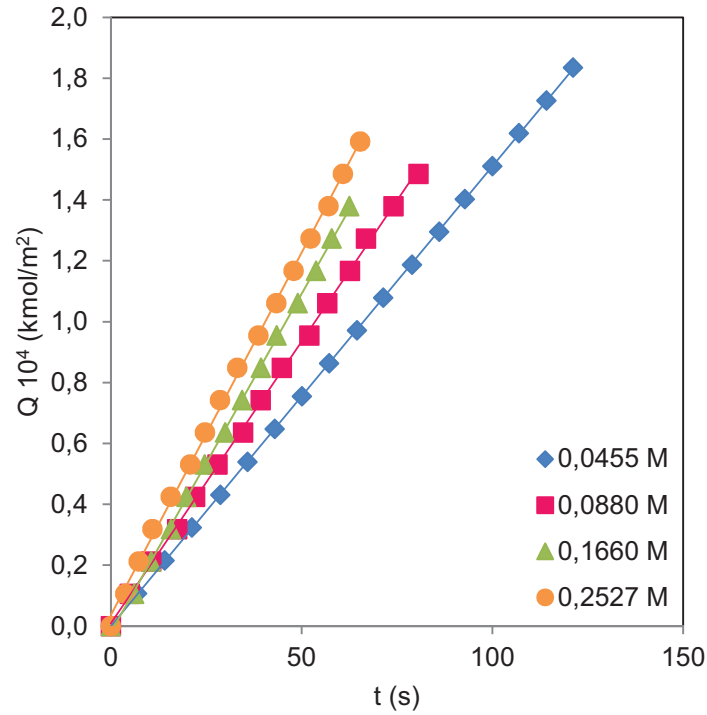


Fig. 5.48 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 313 K en el sistema DIPA/TEA (50/50)

Tabla 5.48

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema DIPA/TEA (50/50) a 313K

EXPTO	p_A kPa	C_{Bo} kmol/m ³	η	$N_A 10^6$ kmol/m ² s
DT9-T6	89,95	0,0455	0,4256	1,5144
DT10-T6	89,95	0,0880	0,2183	1,8834
DT11-T6	89,95	0,1660	0,1148	2,2245
DT12-T6	89,95	0,2527	0,0748	2,5248

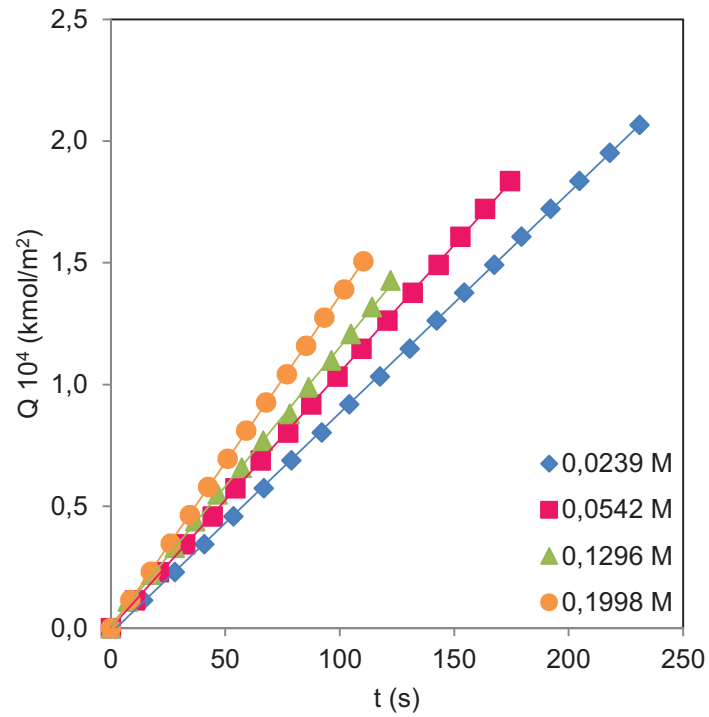


Fig. 5.49 CO_2 absorbido por unidad de superficie a 288 K en el sistema DIPA/TEA (25/75)

Tabla 5.49

Densidades de flujo en la absorción de CO_2 en el sistema DIPA/TEA (25/75) a 288K

EXPTO	p_A kPa	C_{B_0} kmol/m^3	η	$N_A \cdot 10^6$ $\text{kmol/m}^2 \text{ s}$
DT13-T1	95,13	0,0239	1,7877	0,8843
DT14-T1	95,13	0,0542	0,7857	1,0495
DT15-T1	95,06	0,1296	0,3311	1,2651
DT16-T1	95,06	0,1998	0,2143	1,3739

Resultados Experimentales

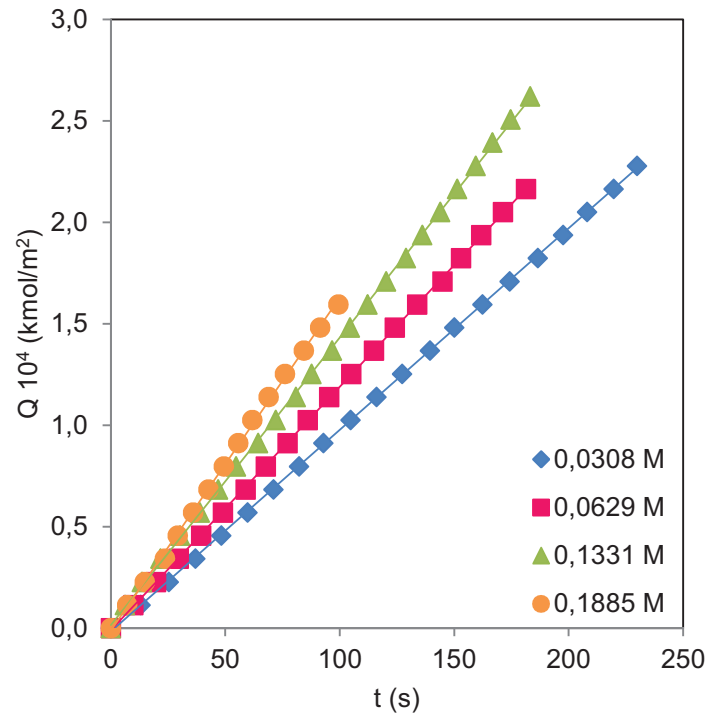


Fig. 5.50 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 293 K en el sistema DIPA/TEA (25/75)

Tabla 5.50

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema DIPA/TEA (25/75) a 293K

EXPTO	p_A kPa	C_{Bo} kmol/m ³	η	$N_A 10^6$ kmol/m ² s
DT13-T2	95,43	0,0308	1,1897	0,9935
DT14-T2	95,43	0,0629	0,5816	1,1584
DT15-T2	95,43	0,1331	0,2741	1,3409
DT16-T2	95,43	0,1885	0,1932	1,4649

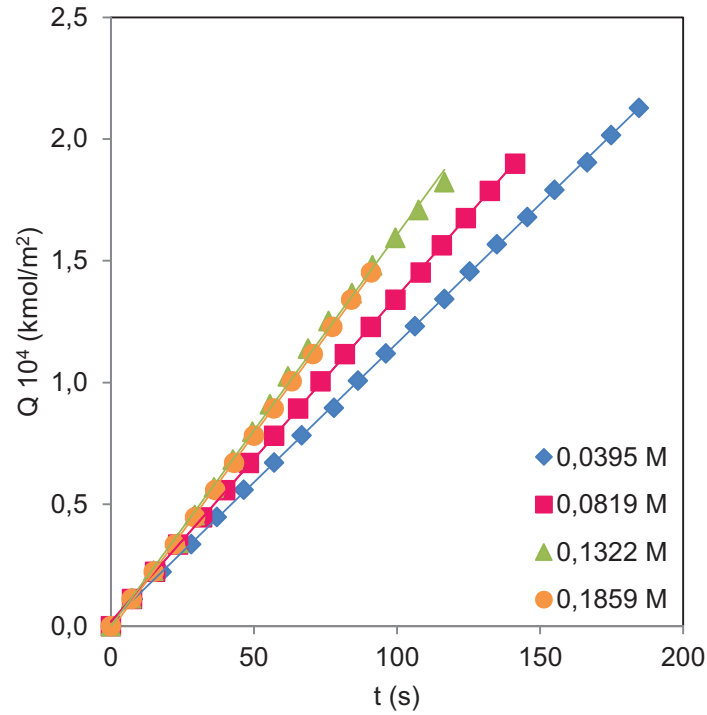


Fig. 5.51 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 298 K en el sistema DIPA/TEA (25/75)

Tabla 5.51

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema DIPA/TEA (25/75) a 298K

EXPTO	p_A kPa	C_{Bo} kmol/m ³	η	$N_A 10^6$ kmol/m ² s
DT13-T3	94,60	0,0395	0,7924	1,1425
DT14-T3	94,33	0,0819	0,3809	1,3219
DT15-T3	94,33	0,1322	0,2356	1,4809
DT16-T3	94,33	0,1859	0,1672	1,5683

Resultados Experimentales

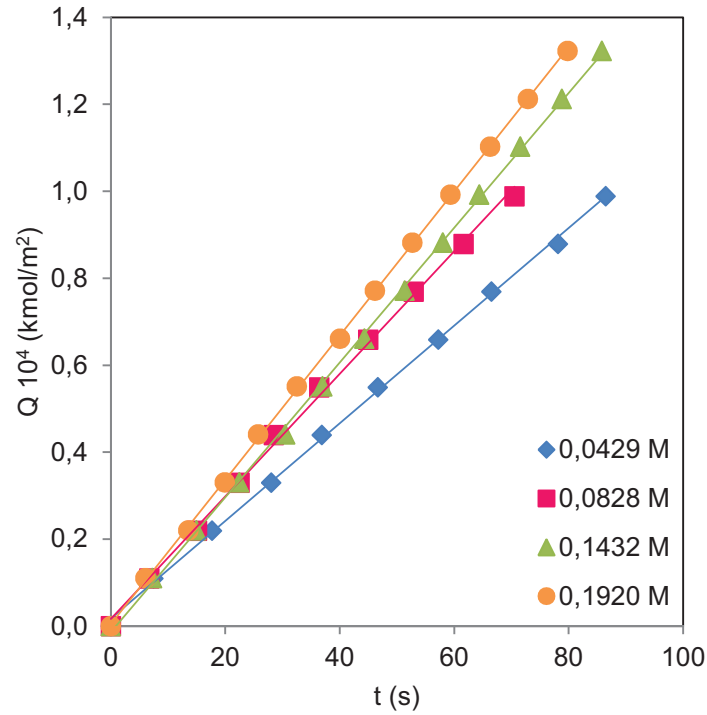


Fig. 5.52 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 303 K en el sistema DIPA/TEA (25/75)

Tabla 5.52

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema DIPA/TEA (25/75) a 303K

EXPTO	p _A kPa	C _{Bo} kmol/m ³	η	N _A 10 ⁶ kmol/m ² s
DT13-T4	93,30	0,0429	0,6209	1,2306
DT14-T4	93,60	0,0828	0,3226	1,3951
DT15-T4	93,60	0,1452	0,1837	1,5894
DT16-T4	93,60	0,1920	0,1387	1,6639

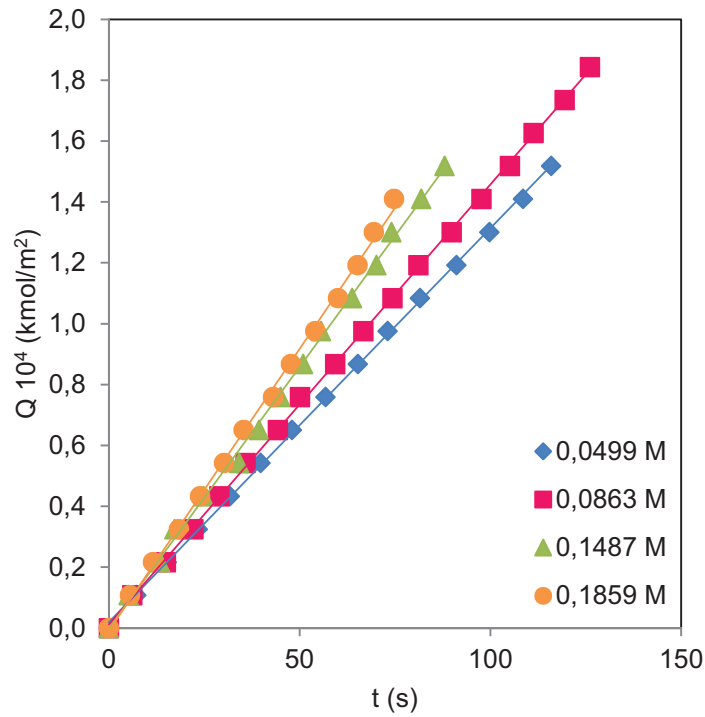


Fig. 5.53 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 308 K en el sistema DIPA/TEA (25/75)

Tabla 5.53

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema DIPA/TEA (25/75) a 308K

EXPTO	p_A kPa	C_{Bo} kmol/m ³	η	$N_A 10^6$ kmol/m ² s
DT13-T5	92,18	0,0499	0,4592	1,3186
DT14-T5	92,18	0,0863	0,2650	1,4643
DT15-T5	92,18	0,1487	0,1535	1,6900
DT16-T5	92,18	0,1859	0,1226	1,7943

Resultados Experimentales

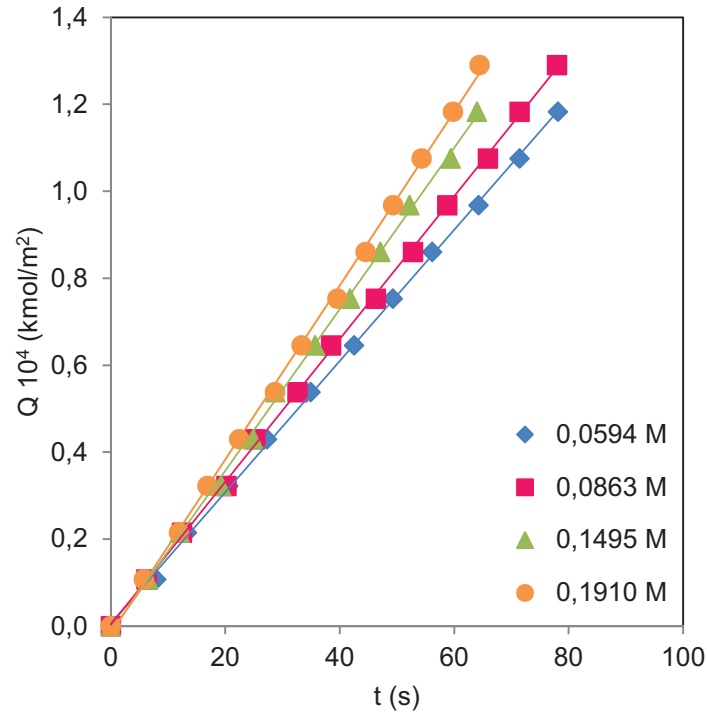


Fig. 5.54 CO₂ absorbido por unidad de superficie a 313 K en el sistema DIPA/TEA (25/75)

Tabla 5.54

Densidades de flujo en la absorción de CO₂ en el sistema DIPA/TEA (25/75) a 313K

EXPTO	p _A kPa	C _{B0} kmol/m ³	η	N _A 10 ⁶ kmol/m ² s
DT13-T6	89,66	0,0594	0,3269	1,5172
DT14-T6	89,66	0,0863	0,2246	1,6313
DT15-T6	89,66	0,1495	0,1294	1,8559
DT16-T6	89,66	0,1911	0,1010	1,9514

5.2 ABSORCIÓN DE CO₂ EN UNA COLUMNA DE BURBUJEO

En este apartado, se recogen los resultados experimentales obtenidos tras realizar experimentos de absorción de dióxido de carbono utilizando la columna de burbujeo como reactor. Así como, los parámetros hidrodinámicos tales como la distribución de tamaño de la burbuja, la retención de gas, el área interfacial específica y el área interfacial gas-líquido.

Las disoluciones empleadas como absorbentes han sido alcanolaminas MIPA, DIPA y TEA y las mezclas de MIPA/TEA y DIPA/TEA. Se han preparado disoluciones acuosas a un 10% total en peso, variando las proporciones de las aminas para las mezclas según 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 y 0/100. Siendo los caudales de gas utilizados de 18, 30 y 40 L/h para cada fase líquida. Todos los experimentos se desarrollaron a una temperatura de 298 K.

5.2.1 Absorción de CO₂ por disoluciones acuosas de MIPA/TEA

En los experimentos de absorción de CO₂ por disoluciones acuosas de MIPA/TEA, se ha considerado la influencia que ejerce la composición de la mezcla, el caudal de gas y el tiempo de experimentación sobre los distintos parámetros y sobre el proceso de absorción.

5.2.1.1 Determinación del tamaño de burbujas y de la retención de gas

El estudio hidrodinámico llevado a cabo en esta investigación se basa en la utilización de un método fotográfico para el análisis del tamaño de las burbujas en diferentes posiciones de la columna y a distintos tiempos.

En el apartado 4.3.3 se detalló el procedimiento llevado a cabo para realizar la determinación del tamaño de las burbujas así como la retención de gas en el líquido. En las Tablas 5.55 a 5.59, se recogen los valores obtenidos para el diámetro medio de Sauter (d_{32}), la retención de gas en el líquido (\mathcal{E}_G), el área interfacial específica (a) y el área interfacial gas-líquido (A) para las disoluciones acuosas de MIPA/TEA utilizadas y los diferentes caudales empleados. Hay que indicar, que se recogen los valores de dichos parámetros de forma representativa, en algunos momentos de los experimentos, iniciales, intermedios y finales, pero se registraron datos a menores intervalos de tiempo, pues la evolución en el tiempo de estos parámetros, ha sido uno de los objetivos de esta investigación.

En la Figura 5.55, se muestra a modo de ejemplo, de las fotografías tomadas para el análisis del tamaño de burbuja.

Resultados Experimentales

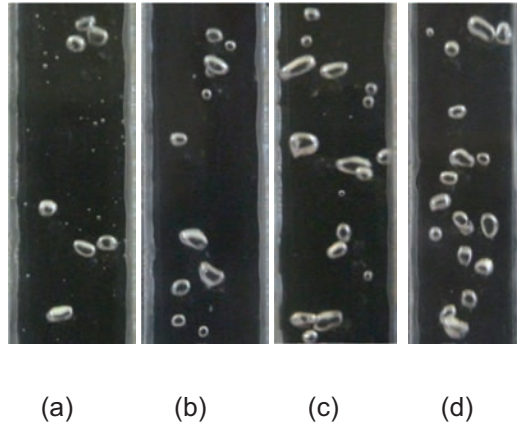


Fig. 5.55 Fotografías de la columna de burbujeo usando disoluciones acuosas de MIPA/TEA (100/0).
 $C_{Bo} = 1,3314 \text{ M}$. $Q_A = 18 \text{ L/h}$. (a) $t = 0 \text{ min}$; (b) $t = 30 \text{ min}$; (c) $t = 60 \text{ min}$; (d) $t = 90 \text{ min}$.

En la Tabla 5.55, se recogen los parámetros determinados para el sistema MIPA/TEA (100/0) que corresponde a las disoluciones acuosas de MIPA. Se observa en todas las concentraciones y caudales, cómo el diámetro de las burbujas es pequeño en los primeros instantes del experimento, sin embargo cuando aumenta el tiempo, el tamaño de las burbujas se va haciendo mayor. Por otra parte, se aprecia que la retención de gas en todos los casos, aumenta a lo largo del tiempo hasta alcanzar un valor aproximadamente constante.

En cuanto al área interfacial, se aprecia un aumento del valor del área generada entre las fases con el tiempo de operación hasta alcanzar un máximo seguido de una ligera caída hacia un valor relativamente constante. Si se analiza la influencia de la concentración, se aprecia un aumento del área cuando la concentración aumenta. Y en cuanto al caudal de gas alimentado, Su análisis muestra una clara influencia de esta variable de operación en todos los casos, pues a medida que se alimenta un caudal mayor, se observa un aumento en el área interfacial.

Tabla 5.55
Parámetros hidrodinámicos para el sistema MIPA/TEA (100/0) a 298 K

C_{B_0} MIPA kmol/m ³	Q_A L/h	t min	$d_{32} 10^3$ m	$\epsilon_G 10^2$ m	$a 10^{-3}$ m ² /m ³	$A 10^4$ m ²	
1,3314	18	0	8,81	0,0089	0,0061	55,12	
		30	6,74	0,0142	0,0128	115,32	
		90	9,16	0,0142	0,0094	84,78	
	30	0	5,90	0,0086	0,0088	79,05	
		40	9,27	0,0194	0,0128	115,25	
		260	11,58	0,0194	0,0103	92,29	
	40	0	9,29	0,0089	0,0058	52,27	
		30	14,23	0,0246	0,0106	95,58	
		60	14,36	0,0263	0,0113	101,45	
		90	14,39	0,0263	0,0112	101,22	
	0,9985	18	30	7,77	0,0142	0,0111	99,95
			90	9,49	0,0142	0,0091	81,90
150			10,92	0,0142	0,0079	71,17	
30		30	9,72	0,0192	0,0121	108,93	
		60	11,74	0,0194	0,0101	90,98	
		90	12,37	0,0194	0,0096	86,33	
40		0	8,17	0,0089	0,0066	59,42	
		30	14,3	0,0246	0,0106	95,08	
0,6657		18	0	5,12	0,0063	0,0074	66,44
	30		6,75	0,0121	0,0109	97,89	
	60		8,45	0,0124	0,0089	80,46	
	90		8,45	0,0124	0,0086	77,68	
	30	0	7,62	0,0086	0,0068	61,20	
		30	6,25	0,0192	0,0188	169,47	
		60	7,66	0,0194	0,0155	139,54	
	40	0	6,61	0,0089	0,0082	73,43	
		20	5,70	0,0194	0,0208	187,30	
		90	8,32	0,0263	0,0195	175,14	
	0,3328	18	0	11,47	0,0089	0,0047	42,25
			30	13,04	0,0142	0,0066	59,46
60			16,73	0,0142	0,0052	46,19	
30		0	7,46	0,0086	0,0069	62,53	
		30	8,43	0,0178	0,0129	116,19	
		60	7,92	0,0194	0,0150	134,85	
40		0	7,00	0,0089	0,0077	69,41	
		30	7,13	0,0246	0,0212	190,70	
		60	6,65	0,0263	0,0243	219,05	

Resultados Experimentales

En las Tabla 5.56 a 5.58, se recogen los parámetros hidrodinámicos para la mezcla MIPA/TEA, en sus relaciones 75/25, 50/50 y 25/75. En ellas, se puede apreciar un comportamiento similar al observado en las disoluciones 100/0, correspondientes a MIPA, en las que los valores de los diámetros de las burbujas son pequeños al inicio de los experimentos y van aumentando con el tiempo. En cuanto al volumen de gas retenido en todos los casos, aumenta a lo largo del tiempo hasta estabilizarse.

El área interfacial aumenta con el transcurso de los experimentos hasta alcanzar un máximo seguido de una disminución salvo en el caso de las mezclas 50/50 y 25/75, pues a 30 L/h el área se mantiene o incluso sigue aumentando ligeramente.

Si se analiza la influencia de las distintas alcanolaminas se aprecia que a medida que aumenta la cantidad de TEA se produce una disminución del área. Y en relación al caudal de gas alimentado, se observa una clara influencia, al aumentar el área interfacial en todos los casos.

Tabla 5.56
Parámetros hidrodinámicos para el sistema MIPA/TEA (75/25) a 298 K

C_{Bo} MIPA/TEA kmol/m ³	Q_A L/h	t min	$d_{32} 10^3$ m	$\epsilon_G 10^2$ m	$a 10^{-3}$ m ² /m ³	$A 10^4$ m ²
1,1661	18	0	5,00	0,0089	0,0108	97,13
		30	7,44	0,0142	0,0116	104,37
		60	7,70	0,0142	0,0112	100,85
		180	9,87	0,0142	0,0087	78,70
	30	0	5,99	0,0086	0,0086	77,83
		30	9,36	0,0178	0,0116	104,71
		60	9,34	0,0194	0,0127	114,38
		90	10,73	0,0194	0,0111	99,53
	40	0	5,16	0,0178	0,0053	48,10
		20	6,14	0,0194	0,0193	173,93
		40	8,55	0,0263	0,0189	170,36
		60	10,28	0,0263	0,0157	141,73
		80	12,69	0,0263	0,0128	114,79

Tabla 5.57
Parámetros hidrodinámicos para el sistema MIPA/TEA (50/50) a 298 K

C_{Bo} MIPA/TEA kmol/m ³	Q_A L/h	t min	$d_{32} 10^3$ m	$\epsilon_G 10^2$ m	$a 10^{-3}$ m ² /m ³	$A 10^4$ m ²
1,0008	18	0	5,00	0,0089	0,0108	97,13
		15	4,11	0,0089	0,0131	118,12
		45	6,70	0,0142	0,0129	116,01
		105	7,34	0,0142	0,0118	105,91
	30	0	5,99	0,0086	0,0086	77,83
		15	8,12	0,0178	0,0134	120,62
		45	8,11	0,0194	0,0146	131,66
		75	7,85	0,0194	0,0151	136,17
	40	0	20,37	0,0178	0,0053	48,10
		15	5,27	0,0194	0,0225	202,84
		45	5,01	0,0263	0,0323	290,83
		75	8,53	0,0263	0,0190	170,85

Tabla 5.58
Parámetros hidrodinámicos para el sistema MIPA/TEA (25/75) a 298 K

C_{Bo} MIPA/TEA kmol/m ³	Q_A L/h	t min	$d_{32} 10^3$ m	$\epsilon_G 10^2$ m	$a 10^{-3}$ m ² /m ³	$A 10^4$ m ²
0,8356	18	0	6,40	0,0089	0,0084	75,93
		30	6,42	0,0142	0,0135	121,05
		60	6,83	0,0142	0,0126	113,80
		150	6,55	0,0142	0,0132	118,58
	30	0	7,40	0,0086	0,0070	62,96
		30	7,07	0,0178	0,0154	138,56
		60	7,39	0,0194	0,0161	144,48
		90	6,38	0,0194	0,0186	167,41
	40	0	10,09	0,0089	0,0053	48,10
		30	8,90	0,0246	0,0170	152,73
		60	9,10	0,0263	0,0178	160,07
		90	11,14	0,0263	0,0145	130,74

Resultados Experimentales

En la Tabla 5.59, se recogen los parámetros determinados para el sistema MIPA/TEA (0/100) que corresponde a las disoluciones acuosas de TEA. Se aprecia, en todas las concentraciones y caudales, que el tamaño de las burbujas, que inicialmente es pequeño, va aumentando a medida que se desarrolla el experimento. En cuanto al volumen de gas retenido, en todos los casos, se ha observado, un aumento a lo largo del experimento hasta alcanzar un valor aproximadamente constante.

Finalmente, en cuanto al área interfacial, se aprecia un aumento de su valor con el tiempo de operación hasta alcanzar un máximo, seguido de una disminución hasta estabilizarse. Además, se comprueba que a medida que aumenta la concentración y el caudal de gas, existe un aumento del área interfacial.

Tabla 5.59
Parámetros hidrodinámicos para el sistema MIPA/TEA (0/100) a 298 K

$C_{Bo\ TEA}$ kmol/m ³	Q_A L/h	t min	$d_{32}\ 10^3$ m	$\epsilon_G\ 10^2$ m	$a\ 10^{-3}$ m ² /m ³	$A\ 10^4$ m ²
0,6703	18	0	10,18	0,0089	0,0053	48,00
		30	9,17	0,0142	0,0094	84,76
		60	8,12	0,0142	0,0106	95,66
		120	9,30	0,0142	0,0093	83,50
	30	0	8,48	0,0086	0,0061	55,00
		30	9,05	0,0178	0,0120	109,26
		60	11,12	0,0194	0,0107	96,09
		150	12,56	0,0194	0,0096	86,00
	40	205	13,55	0,0194	0,0088	78,85
		0	9,70	0,0089	0,0056	50,05
		30	11,82	0,0246	0,0128	115,00
		60	12,60	0,0263	0,0128	115,64
0,5027	18	200	13,98	0,0263	0,0099	89,00
		0	9,36	0,0089	0,0058	51,90
		30	8,59	0,0142	0,0100	90,41
		60	7,51	0,0142	0,0115	103,50
	30	120	8,37	0,0142	0,0103	92,78
		0	6,76	0,0086	0,0077	68,96
		30	6,02	0,0178	0,0181	162,86
		60	11,00	0,0194	0,0108	97,16
	40	90	13,68	0,0194	0,0087	78,11
		0	9,42	0,0089	0,0057	51,58
		30	12,59	0,0246	0,0120	107,97
		60	13,66	0,0263	0,0119	106,69
0,3351	18	90	15,01	0,0263	0,0108	97,04
		0	9,67	0,0089	0,0056	50,21
		30	8,36	0,0142	0,0103	92,92
		60	8,73	0,0142	0,0099	89,00
	30	90	8,82	0,0142	0,0098	88,10
		0	5,83	0,0086	0,0089	79,92
		30	5,65	0,0178	0,0193	160,52
		60	5,33	0,0194	0,0223	200,36
	40	0	7,53	0,0089	0,0072	64,45
		30	9,70	0,0246	0,0156	140,24
		60	11,53	0,0263	0,0140	126,36
		0,1676	18	0	6,91	0,0089
30	7,99			0,0142	0,0108	97,30
60	8,35			0,0142	0,0103	93,00
90	8,63			0,0142	0,0100	90,00
30	0		7,23	0,0086	0,0072	64,48
	30		9,49	0,0178	0,0115	103,28
	60		14,00	0,0194	0,0085	76,33
	40		0	6,51	0,0089	0,0083
30			7,87	0,0246	0,0192	172,76
60			12,12	0,0263	0,0134	120,20

Resultados Experimentales

5.2.1.2 Determinación del dióxido de carbono absorbido

Se han realizado experimentos de absorción de dióxido de carbono en columna de burbujeo utilizando como absorbentes las disoluciones acuosas de aminas puras y las mezclas de ellas. En estos experimentos se ha cuantificado el caudal molar de CO₂ absorbido (n') mediante la diferencia de los caudales de entrada (Q_e) y salida a la columna (Q_s) tal y como se detalló en el apartado 4.3.1.2. La diferencia de caudales permite determinar los caudales molares de dióxido de carbono absorbidos por unidad de volumen de la columna (N_V) mediante la ecuación [5.2] considerando que el gas tiene un comportamiento ideal.

$$N_V = \frac{n'}{V} = \frac{P (Q_e - Q_s)}{R T} \quad [5.2]$$

siendo,

- V : volumen, m³
- P : presión total, kPa
- R : constante de los gases, kPa m³/ K kmol
- T : temperatura, K
- n' : caudal molar, kmol/s

5.2.1.2.1 Influencia de la concentración

En las Figuras 5.56 a 5.61, se muestran los resultados experimentales del caudal molar de dióxido de carbono absorbido, para las distintas disoluciones acuosas de alcanolaminas de la serie MIPA/TEA frente al tiempo de operación a 298 K. En ellas se han representado, para cada alcanolamina, el efecto de las concentraciones en el proceso de absorción para los caudales de gas utilizados.

Las Figuras 5.56 a 5.58, muestran los experimentos de las disoluciones acuosas de MIPA a distintos caudales de CO₂ donde se aprecia que inicialmente se produce una disminución rápida del caudal de dióxido de carbono absorbido, para posteriormente evolucionar de forma más lenta. Este comportamiento se ha observado para todas las concentraciones. A medida que aumenta la concentración de amina se aprecia como aumenta la duración de los experimentos y además, cómo el caudal de CO₂ absorbido disminuye más lentamente. Este comportamiento es similar en todos los caudales ensayados.

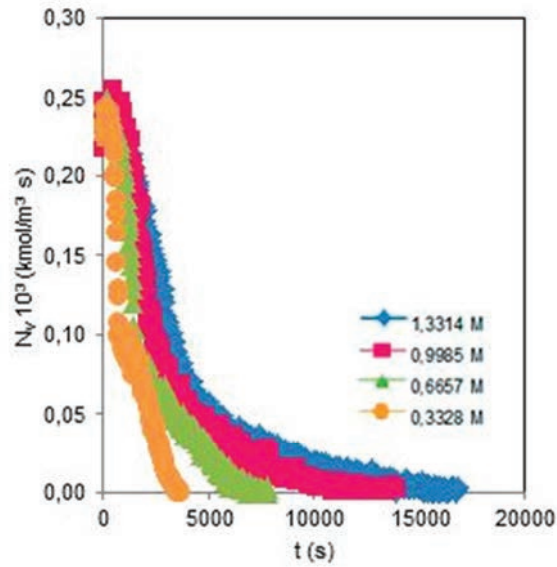


Fig. 5.56 Efecto de la concentración inicial de alcanolaminas en el proceso de absorción para el sistema MIPA/TEA (100/0) a 298 K. $Q_A = 18$ L/h.

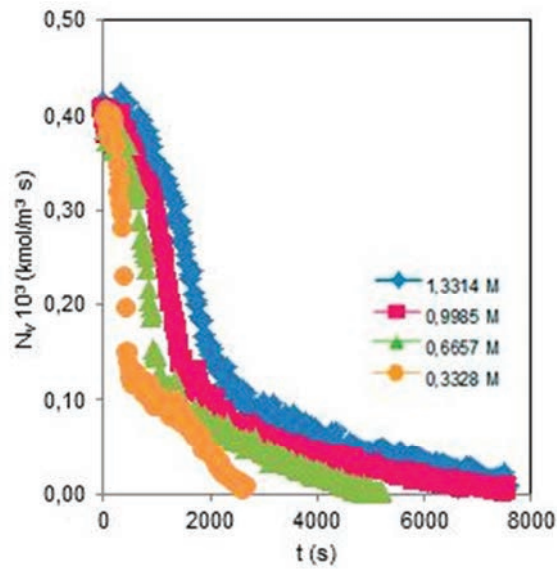


Fig. 5.57 Efecto de la concentración inicial de alcanolaminas en el proceso de absorción para el sistema MIPA/TEA (100/0) a 298 K. $Q_A = 30$ L/h.

Resultados Experimentales

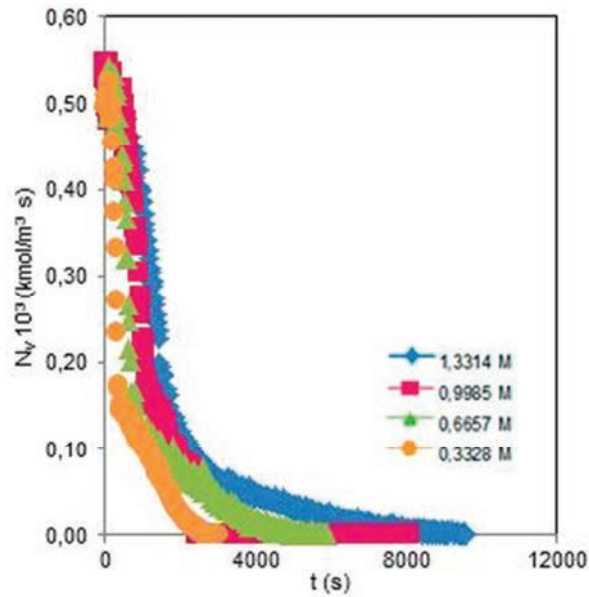


Fig. 5.58 Efecto de la concentración inicial de alcanolaminas en el proceso de absorción para el sistema MIPA/TEA (100/0) a 298 K. $Q_A = 40$ L/h.

Las Figuras 5.59 a 5.61 muestran los resultados experimentales para las mezclas MIPA/TEA a todas las proporciones y caudales ensayados. Para las mezclas 75/25 y 50/50 se aprecia, al igual que en el caso de MIPA, que inicialmente se produce una disminución rápida del caudal de dióxido de carbono absorbido, para posteriormente hacerlo de forma más lenta. Sin embargo, para la mezcla 25/75, la disminución se produce de forma prácticamente constante. En cuanto al tiempo de duración de los experimentos, la mezcla 25/75 es la que presenta mayor tiempo. Este comportamiento es similar a todos los caudales empleados.

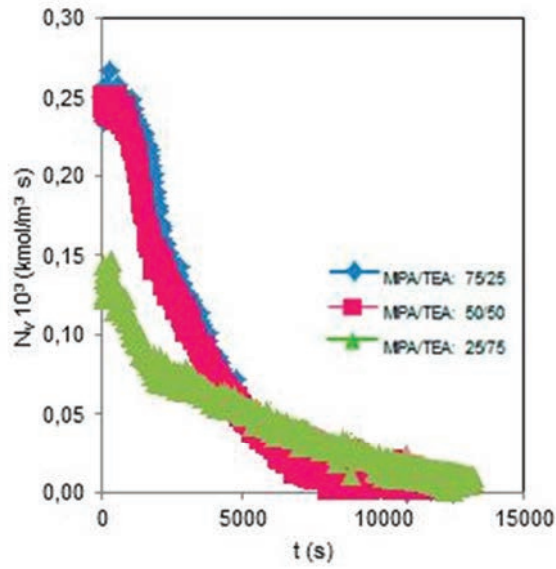


Fig. 5.59 Efecto de la concentración inicial de alcanolaminas en el proceso de absorción para el sistema MIPA/TEA a 298 K. $Q_A = 18 \text{ L/h}$.

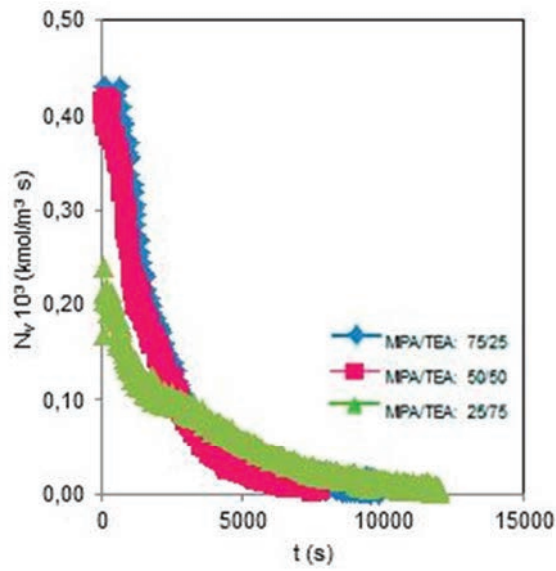


Fig. 5.60 Efecto de la concentración inicial de alcanolaminas en el proceso de absorción para el sistema MIPA/TEA a 298 K. $Q_A = 30 \text{ L/h}$.

Resultados Experimentales

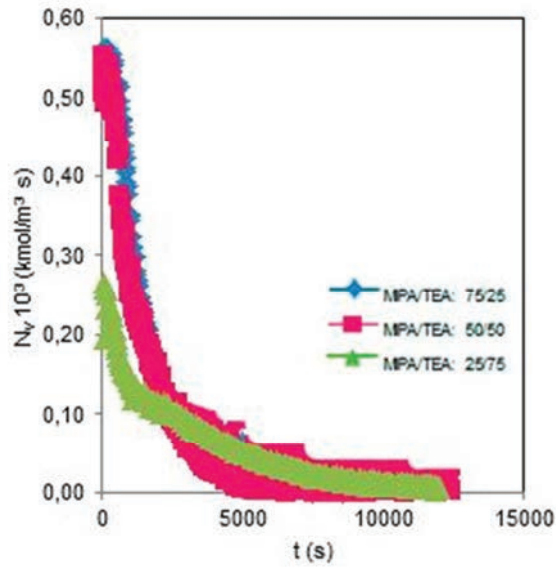


Fig. 5.61 Efecto de la concentración inicial de alcanolaminas en el proceso de absorción para el sistema MIPA/TEA a 298 K. $Q_A = 40$ L/h.

En las Figuras 5.62 a 5.64 se muestran los resultados experimentales para las disoluciones acuosas correspondientes a TEA pura para cada una de las concentraciones y caudales de gas ensayados. En ellas, se observan que a bajas concentraciones de TEA se produce una rápida disminución del caudal de dióxido de carbono absorbido. A medida que la concentración es mayor, se hace más lenta. También se aprecia que el tiempo que el experimento necesita para alcanzar la saturación del proceso, es mayor a medida que la concentración de amina es más elevada. Este comportamiento se ha comprobado para todas los caudales empleados, como se aprecia en las figuras indicadas.

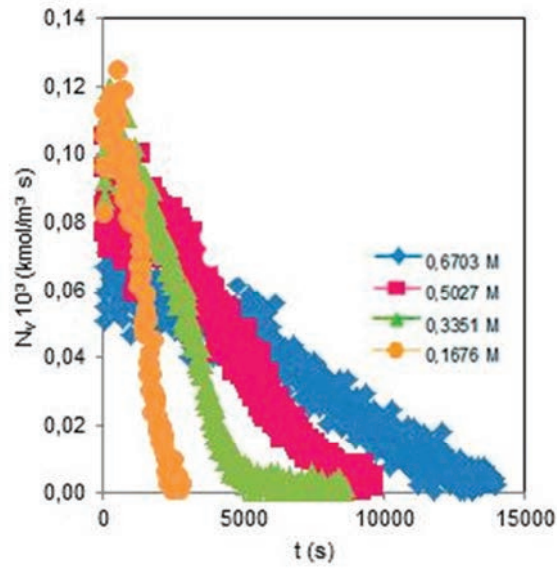


Fig. 5.62 Efecto de la concentración inicial de alcanolaminas en el proceso de absorción para el sistema MIPA/TEA (0/100) a 298 K. $Q_A = 18$ L/h.

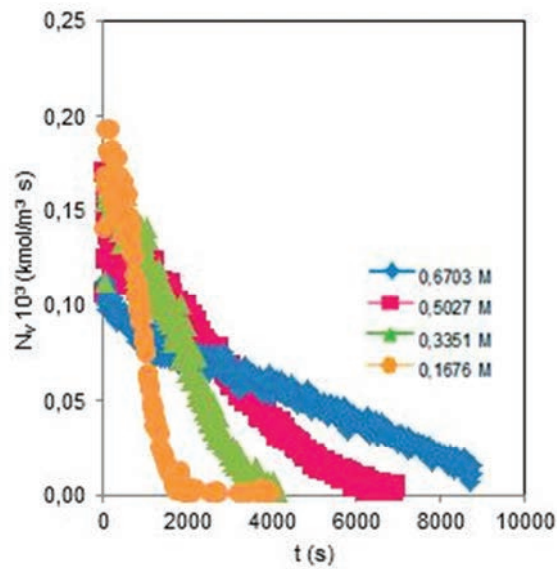


Fig. 5.63 Efecto de la concentración inicial de alcanolaminas en el proceso de absorción para el sistema MIPA/TEA (0/100) a 298 K. $Q_A = 30$ L/h.

Resultados Experimentales

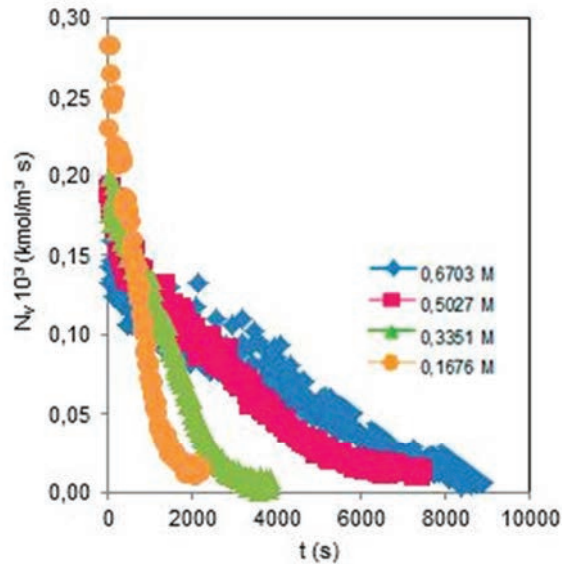


Fig. 5.64 Efecto de la concentración inicial de alcanolaminas en el proceso de absorción para el sistema MIPA/TEA (0/100) a 298 K. $Q_A = 40$ L/h.

5.2.1.2.2 Influencia del caudal de gas

En las Figuras 5.65 a 5.75 se muestra la influencia del caudal de dióxido de carbono en el proceso de absorción para una misma composición de la fase líquida, observándose un mismo comportamiento en todos los casos. A medida que los caudales son mayores, la duración de los experimentos disminuye y por otra parte, las representaciones van disminuyendo de pendiente a medida que disminuye el caudal, lo que indica que la cantidad de CO_2 absorbido disminuye más lentamente a menores caudales.

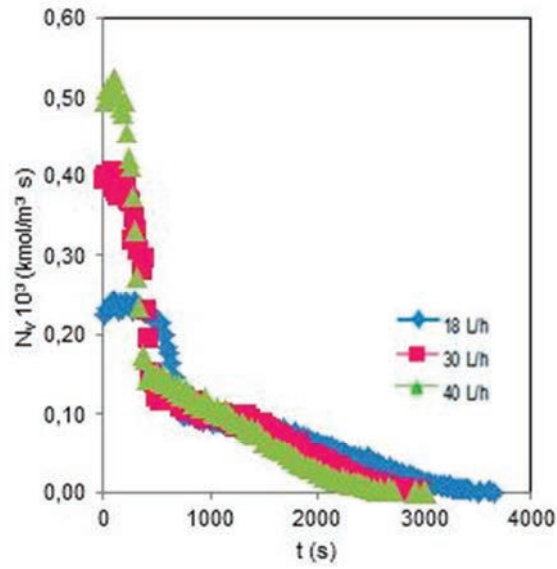


Fig. 5.65 Influencia del caudal de gas en el proceso de absorción para el sistema MIPA/TEA (100/0) a 298 K. $C_{B_0} = 0,3328 \text{ M}$

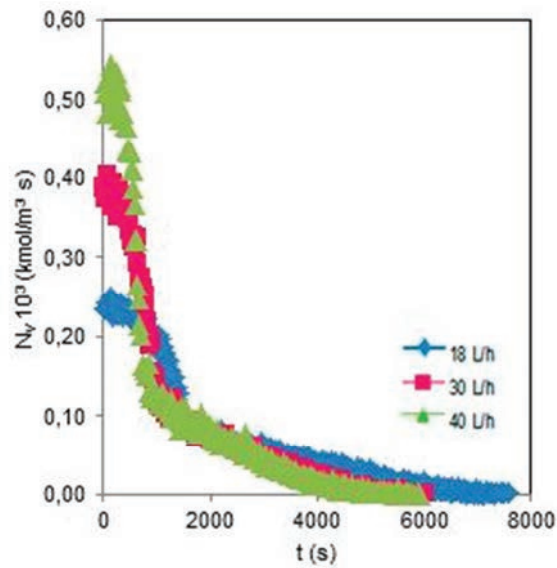


Fig. 5.66 Influencia del caudal de gas en el proceso de absorción para el sistema MIPA/TEA (100/0) a 298 K. $C_{B_0} = 0,6657 \text{ M}$

Resultados Experimentales

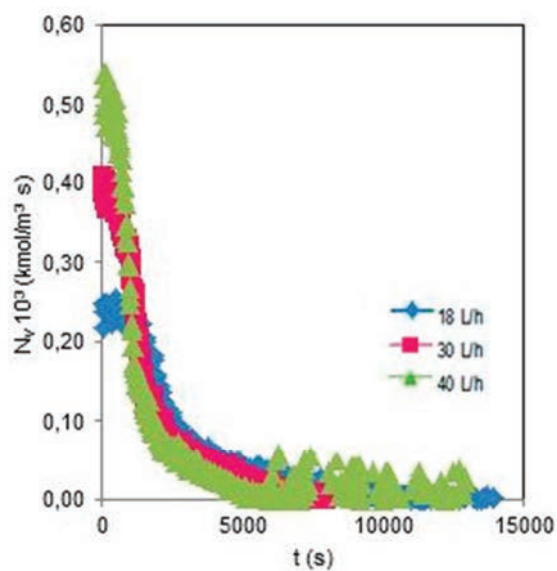


Fig. 5.67 Influencia del caudal de gas en el proceso de absorción para el sistema MIPA/TEA (100/0) a 298 K. $C_{B_0} = 0,9985$ M

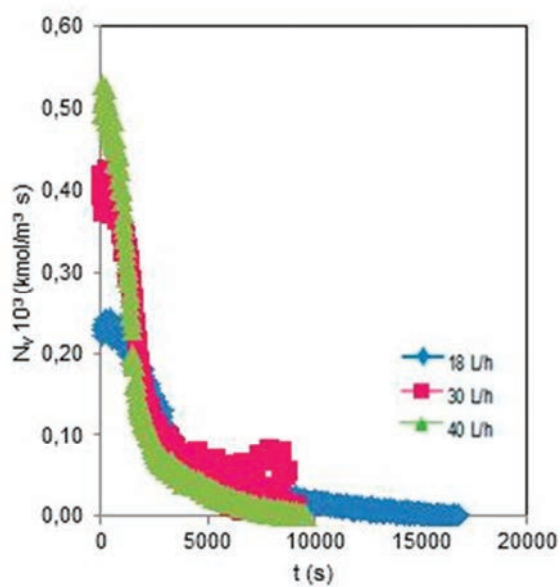


Fig. 5.68 Influencia del caudal de gas en el proceso de absorción para el sistema MIPA/TEA (100/0) a 298 K. $C_{B_0} = 1,3314$ M

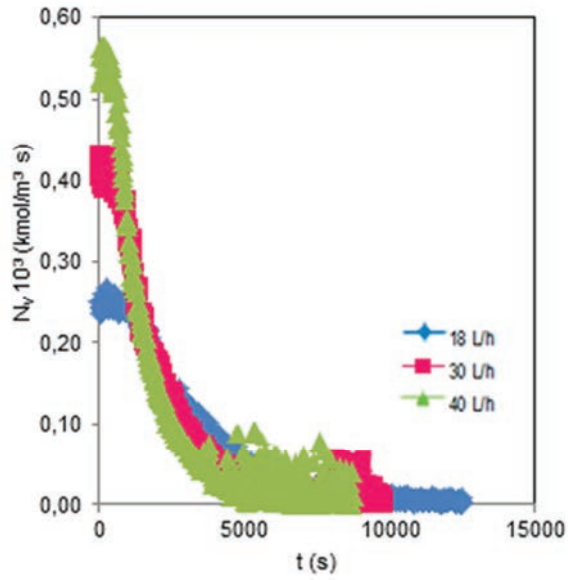


Fig. 5.69 Influencia del caudal de gas en el proceso de absorción para el sistema MIPA/TEA (75/25) a 298 K

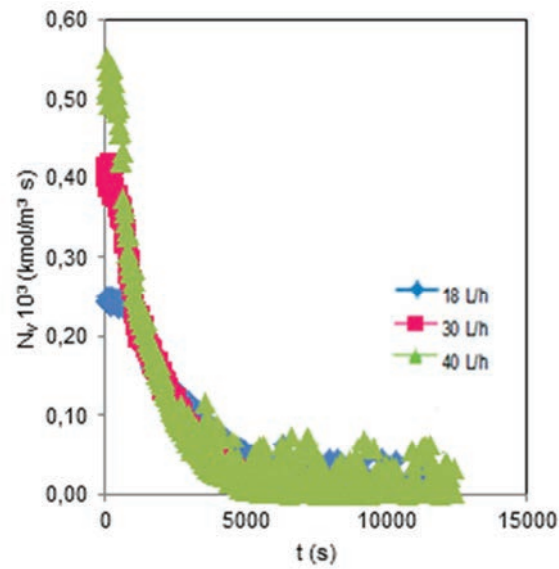


Fig. 5.70 Influencia del caudal de gas en el proceso de absorción para el sistema MIPA/TEA (50/50) a 298 K

Resultados Experimentales

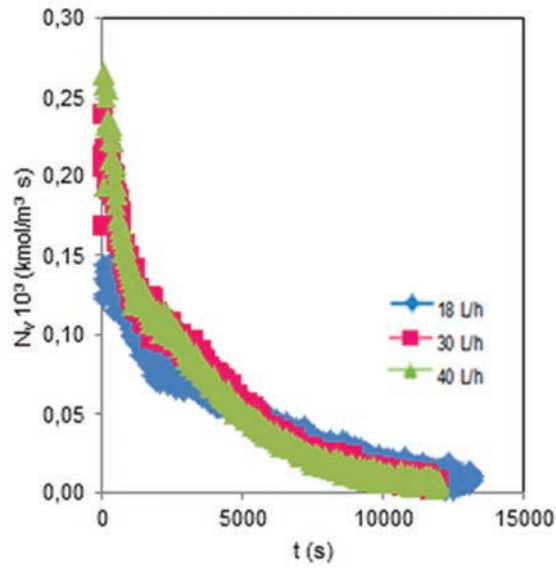


Fig. 5.71 Influencia del caudal de gas en el proceso de absorción para el sistema MIPA/TEA (25/75) a 298 K

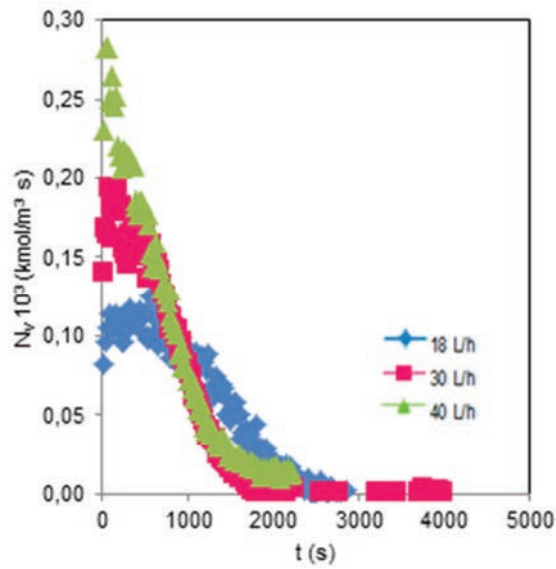


Fig. 5.72 Influencia del caudal de gas en el proceso de absorción para el sistema MIPA/TEA (0/100) a 298 K. $C_{B_0} = 0,1675$ M

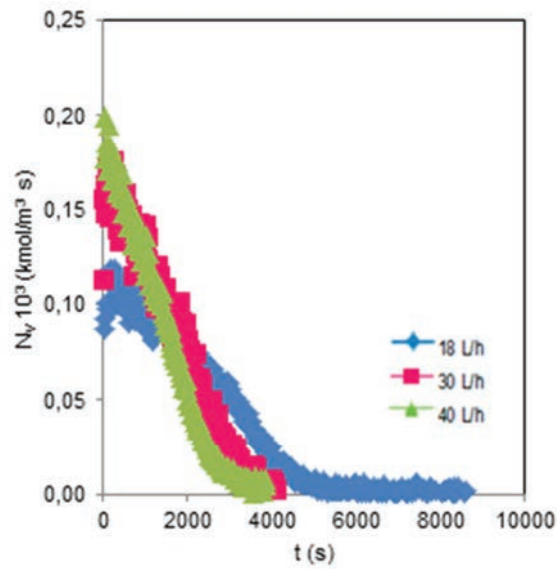


Fig. 5.73 Influencia del caudal de gas en el proceso de absorción para el sistema MIPA/TEA (0/100) a 298 K. $C_{Bo} = 0,3351$ M

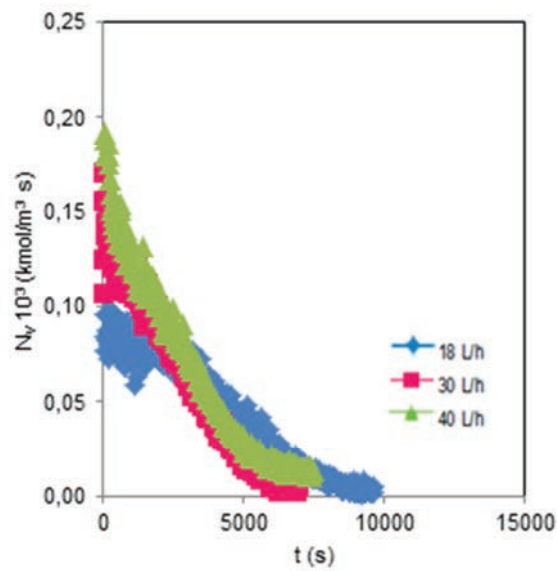


Fig. 5.74 Influencia del caudal de gas en el proceso de absorción para el sistema MIPA/TEA (0/100) a 298 K. $C_{Bo} = 0,5027$ M

Resultados Experimentales

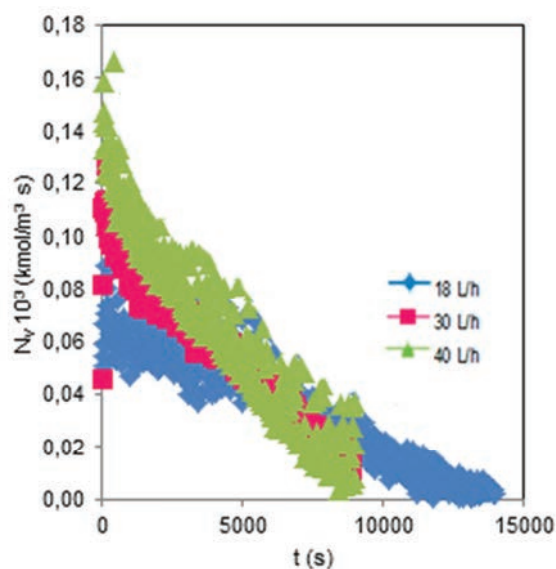


Fig. 5.75 Influencia del caudal de gas en el proceso de absorción para el sistema MIPA/TEA (0/100) a 298 K. $C_{B_0} = 0,6703$ M

5.2.1.3 Determinación del pH

A lo largo de los experimentos de absorción, se tomaron medidas de pH a distintos intervalos de tiempo. En las Tablas 5.60 a 5.64, se recogen los valores obtenidos para todas las mezclas y caudales estudiados en esta investigación.

En las disoluciones acuosas de MIPA, se aprecia que a lo largo de los experimentos el pH disminuye en todas las concentraciones y caudales. A medida que aumenta la concentración de alcanolamina los pH aumentan ligeramente en el transcurso de los experimentos para un mismo caudal, si bien, no puede establecerse una tendencia clara. Para la misma concentración los valores del pH al inicio y al final de los experimentos disminuyen a medida que aumenta el caudal.

Tabla 5.60

Variación del pH en el transcurso de los experimentos en el sistema MIPA/TEA (100/0) a 298 K

C_{B_0} MIPA kmol/m ³	Q_A L/h	t min	pH	Q_A L/h	t min	pH	Q_A L/h	t min	pH
1,3314	18	0	11,23	30	0	10,97	40	0	10,17
		10	10,45		10	9,84		10	9,92
		25	9,77		35	8,07		20	8,83
		35	8,82		45	7,88		30	8,16
		45	8,16		150	7,3		40	7,91
		105	7,55					60	7,63
								80	7,48
								100	7,37
								120	7,31
								140	7,29
0,9985	18	0	11,20	30	0	10,93	40	0	10,63
		15	9,70		10	9,90		10	9,33
		25	9,30		20	9,12		20	8,11
		35	8,63		30	8,17		30	7,92
		45	8,07		40	7,94		40	7,74
		70	7,81		60	7,66		50	7,61
		80	7,68		80	7,48		60	7,48
		100	7,53		90	7,42		155	7,21
		120	7,43		110	7,31		175	7,2
		140	7,32		130	7,27			
0,6657	18	0	11,30	30	0	11,32	40	0	11,31
		10	9,93		25	8,19		10	8,86
		30	8,35		45	7,77		30	8,25
		60	7,85		65	7,54		60	7,84
		85	7,49		85	7,4		90	7,35
		105	7,39		95	7,35		100	7,34
		115	7,37						
0,3328	18	0	11,24	30	0	11,00	40	0	10,72
		10	9,68		15	8,14		15	8,02
		25	7,85		30	7,51		30	7,46
		50	7,2		40	7,25		90	7,14
		60	7,13						

Resultados Experimentales

En las mezclas MIPA/TEA, se aprecia que en el transcurso de los experimentos el pH decrece en todas las proporciones y caudales ensayados. A medida que aumenta la proporción de TEA, para un mismo caudal, se aprecia que los valores de pH iniciales aumentan para todos los caudales. Para la misma mezcla, los valores del pH al inicio y al final de los experimentos disminuyen a medida que aumenta el caudal.

Tabla 5.61

Variación del pH en el transcurso de los experimentos en el sistema MIPA/TEA (75/25) a 298 K

C_{Bo} MIPA/TEA kmol/m ³	Q_A L/h	t min	pH	Q_A L/h	t min	pH	Q_A L/h	t min	pH	
1,1661	18	0	10,69	30	0	11,01	40	0	10,47	
		10	9,91		10	9,85		20	8,07	
		25	8,92		20	8,77		30	7,67	
		35	8,23		30	7,98		55	7,42	
		50	7,94		40	7,77		80	7,35	
		65	7,28		60	7,48				
		105	7,27		70	7,42				
					80	7,38				
						120		7,32		

Tabla 5.62

Variación del pH en el transcurso de los experimentos en el sistema MIPA/TEA (50/50) a 298 K

C_{Bo} MIPA/TEA kmol/m ³	Q_A L/h	t min	pH	Q_A L/h	t min	pH	Q_A L/h	t min	pH
1,0008	18	0	11,00	30	0	11,44	40	0	11,40
		15	9,45		15	8,98		15	8,53
		25	8,44		30	8,34		35	7,87
		40	7,99		45	7,92		45	7,71
		55	7,69		55	7,76		55	7,59
		70	7,56		65	7,58		65	7,53
		80	7,48		75	7,52			
		95	7,38		95	7,47			

Tabla 5.63

Variación del pH en el transcurso de los experimentos en el sistema MIPA/TEA (25/75) a 298 K

C_{Bo} MIPA/TEA kmol/m ³	Q_A L/h	t min	pH	Q_A L/h	t min	pH	Q_A L/h	t min	pH
0,8356	18	0	11,30	30	0	11,26	40	0	11,11
		10	9,83		10	9,47		15	8,94
		20	9,26		30	8,58		30	8,32
		30	8,73		40	8,33		60	7,9
		40	8,47		60	8,03		90	7,69
		60	8,26		90	7,74		120	7,42
		70	8,1						
		85	7,97						
		105	7,75						
		120	7,67						

En ella se aprecia, que a lo largo de los experimentos, el pH disminuye en todas las concentraciones y caudales. A medida que aumenta la concentración de amina los pH aumentan ligeramente en el transcurso de los experimentos, para un mismo caudal, y para la misma concentración, los valores del pH al inicio y al final de los experimentos disminuyen a medida que aumenta el caudal.

Por último, la Tabla 5.64, recoge los valores de pH obtenidos en los experimentos del sistema MIPA/TEA (0/100), que corresponderían a las disoluciones de Trietanolamina pura.

Resultados Experimentales

Tabla 5.64

Variación del pH en el transcurso de los experimentos en el sistema MIPA/TEA (0/100) a 298 K

$C_{Bo\ TEA}$ kmol/m ³	Q_A L/h	t min	pH	Q_A L/h	t min	pH	Q_A L/h	t min	pH
0,6703	18	0	9,37	30	0	9,49	40	0	8,9
		10	8,64		10	8,4		55	7,63
		40	8,08		20	8,21		65	7,52
		60	7,89		30	8,07		75	7,43
		80	7,67		40	7,93		85	7,37
		100	7,54		55	7,74		95	7,28
		130	7,4		145	7,2		105	7,24
		150	7,33					115	7,19
		160	7,28					220	7,08
0,5027	18	0	9,72	30	0	9,76	40	0	9,56
		10	8,86		10	8,6		15	8,46
		30	8,29		30	8,03		25	8,2
		40	8,11		40	7,81		35	7,97
		50	8,01		50	7,66		45	7,82
		60	7,87		60	7,51		55	7,63
		70	7,74		70	7,43		65	7,48
		125	7,36		80	7,37		80	7,4
		135	7,34		90	7,32		100	7,32
		160	7,28		105	7,28		105	7,29
0,3351	18	0	9,69	30	0	9,37	40	0	9,22
		15	8,34		10	8,36		10	8,06
		30	7,93		20	7,81		25	7,55
		40	7,77		30	7,55		40	7,19
		55	7,42		40	7,32		60	7,08
					50	7,29			
		60	7,14						
0,1676	18	0	8,93	30	0	9,21	40	0	9,55
		10	8,07		10	7,39		15	7,12
		20	7,26		20	7,06		25	6,87
		30	6,99		30	6,85		25	6,87
		40	6,86						

5.2.1.4 Identificación de especies de reacción

Como se ha indicado en el apartado 4.3.3.4, en la presente investigación se ha empleado la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) para seguir la especiación de la disolución acuosa de las distintas alcanolaminas durante los experimentos de absorción de CO_2 . El análisis de la especiación implica el estudio de las diferentes especies presentes en el mecanismo de reacción entre el CO_2 y la disolución acuosa de alcanolaminas.

Para entender completamente el proceso de absorción química del CO_2 en alcanolaminas, es necesario conocer el equilibrio existente entre las especies HCO_3^- y CO_3^{2-} y para determinar las señales del equilibrio, se analizaron cinco muestras de $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ por la técnica del ^{13}C .

La Figura 5.76, muestra que el desplazamiento químico de una disolución acuosa de CO_3^{2-} , de concentración 0,1M, provoca una señal a 168,7 ppm. En el otro extremo, a 161,4 ppm, aparece el desplazamiento químico de una disolución acuosa, 0,1 M de HCO_3^- .

Se analizaron también, tres disoluciones formadas por la mezcla de $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ en las relaciones volumétricas que se indican a continuación: 1:1; 1:2 y 2:1, para las concentraciones 0,1 M en bicarbonato y carbonato, antes citadas.

La primera de las relaciones analizadas proporcionó una señal a desplazamiento químico de 165,2 ppm, la segunda de 166,5 ppm y la tercera a 163,9 ppm.

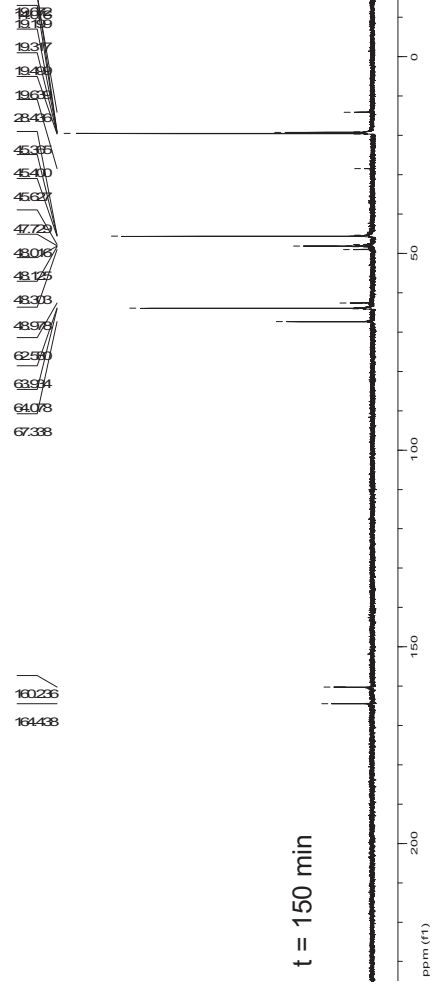
Resultados Experimentales



Fig. 5.76 Espectros de RMN para las mezclas $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$

Se realizaron experimentos de absorción para todas las disoluciones empleadas y a todos los caudales utilizados en esta investigación y se tomaron muestras a distintos tiempos para analizar las especies que aparecían mediante la técnica de RMN citada. En las Figuras 5.77 a 5.79, se muestran a modo de ejemplo, algunos espectros a determinados tiempos del proceso con las distintas disoluciones ensayadas. Se puede observar que a tiempo inicial cero $t(0)$, aparecen las señales correspondientes a los carbonos de las alcanolaminas y a tiempos mayores las señales de los iones carbamato y/o bicarbonato.

Resultados Experimentales



164.473

67.378

64.139

64.103

48.315

48.177

48.133

45.730

45.694

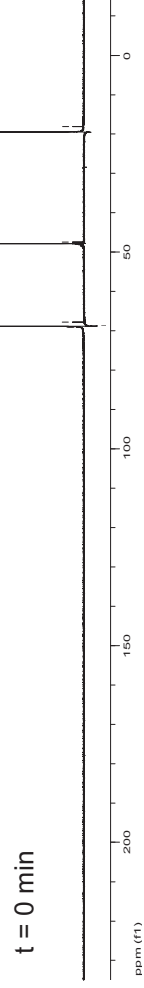
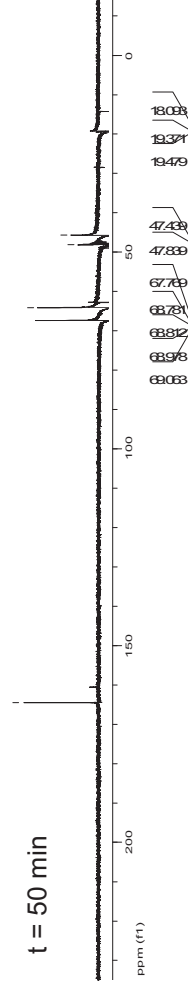


Fig. 5.77 Espectros de RMN en disoluciones de MIPA/TEA (100/0) a 298 K.
 $C_{B_0} = 1,3314 \text{ M}$. $Q_A = 30 \text{ L/h}$.

Resultados Experimentales

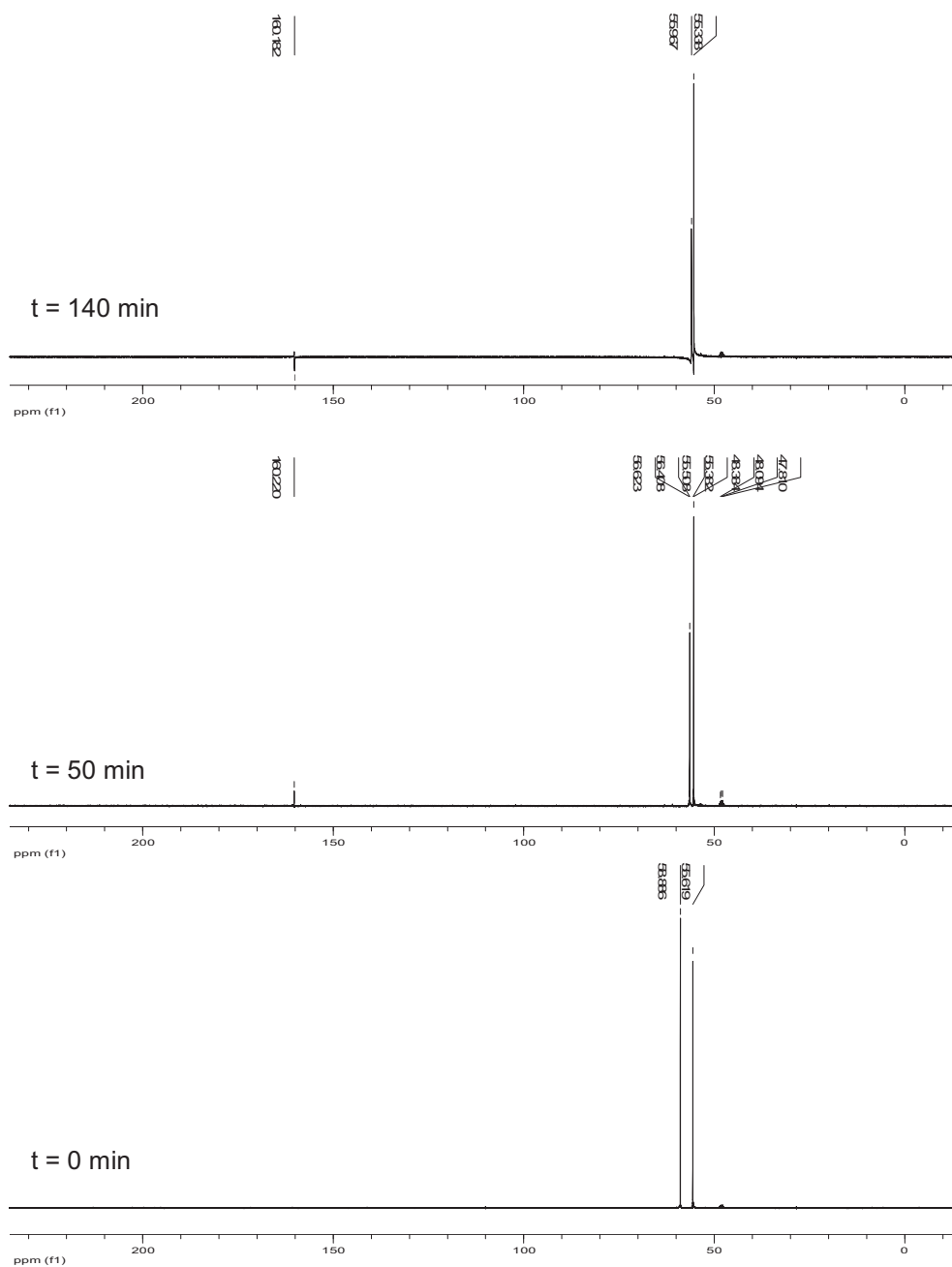


Fig. 5.78 Espectros de RMN en disoluciones de MIPA/TEA (0/100) a 298 K.
 $C_{B_0} = 0,6703$ M. $Q_A = 30$ L/h.

Resultados Experimentales

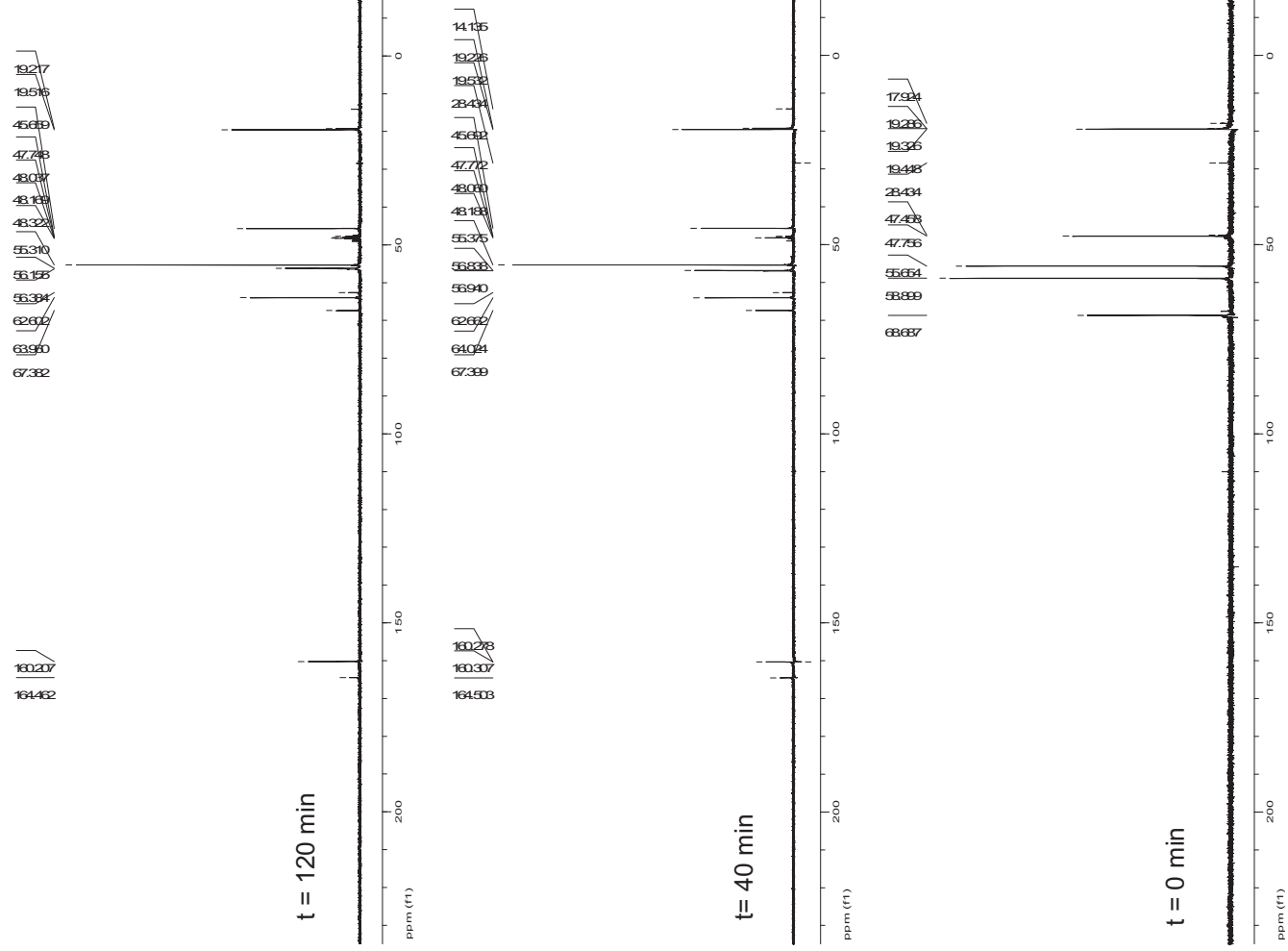


Fig. 5.79 Espectros de RMN en disoluciones de MIPA/TEA (50/50) a 298 K. $Q_A = 30$ L/h.

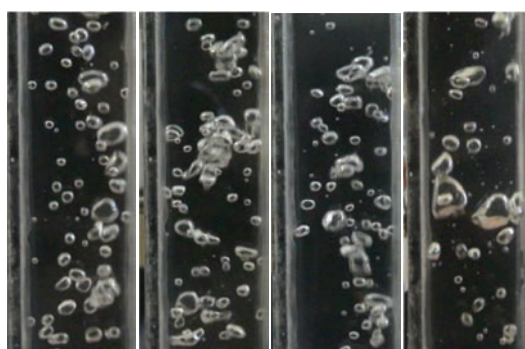
Resultados Experimentales

5.2.2 Absorción de CO_2 por disoluciones acuosas de DIPA/TEA

En los experimentos de absorción de CO_2 por disoluciones acuosas de DIPA/TEA, se ha considerado la influencia que ejerce la concentración de alcanolaminas, la composición de la mezcla, el caudal de gas y el tiempo sobre los distintos parámetros hidrodinámicos y sobre el proceso de absorción.

5.2.2.1 Determinación del tamaño de burbujas y de la retención de gas

En la Figura. 5.80, se muestra, a modo de ejemplo, algunas fotografías del proceso de absorción de dióxido de carbono mediante disoluciones acuosas de DIPA/TEA, en distintos instantes del experimento, utilizadas para calcular el tamaño de burbuja.



(a) (b) (c) (d)

Fig. 5.80 Fotografías de la columna de burbujeo usando disoluciones de DIPA/TEA (75/25). $Q_A = 40$ L/h. (a) $t = 15$ min; (b) $t = 35$ min; (c) $t = 55$ min; (d) $t = 135$ min.

En la Tabla 5.65, se recogen los parámetros determinados para las disoluciones acuosas de DIPA (DIPA/TEA (100/0)) a distintos caudales y tiempos. Se observa en todas las concentraciones y caudales, cómo el diámetro de las burbujas aumenta a medida que avanza el experimento. En el caso, del volumen de gas retenido, se aprecia que en todos los casos, aumenta a lo largo del tiempo hasta alcanzar un valor aproximadamente constante.

En cuanto al área interfacial, se aprecia un aumento de su valor con el tiempo de operación, hasta alcanzar un máximo y posteriormente se produce una ligera disminución hacia un valor relativamente constante. A mayores concentraciones se aprecia un aumento del área y a medida que se alimenta un caudal mayor se observa también un aumento en el área interfacial.

Tabla 5.65
Parámetros hidrodinámicos para el sistema DIPA/TEA (100/0) a 298 K

C_{B0} DIPA kmol/m ³	Q_A L/h	t min	$d_{32} 10^3$ m	$\epsilon_G 10^2$ m	$a 10^{-3}$ m ² /m ³	$A 10^4$ m ²	
0,7508	18	0	5,09	0,0089	0,0074	66,75	
		30	5,05	0,0142	0,0145	130,68	
		60	5,38	0,0142	0,0141	126,47	
	30	0	6,12	0,0142	0,0141	126,93	
		40	8,84	0,0194	0,0134	120,84	
		160	10,63	0,0194	0,0112	100,48	
	40	0	5,84	0,0089	0,0092	83,15	
		30	9,56	0,0246	0,0158	142,19	
		120	11,05	0,0246	0,0137	123,09	
0,5631	18	0	7,07	0,0089	0,0069	62,00	
		30	7,83	0,0142	0,0126	113,00	
		60	7,73	0,0142	0,0120	108,20	
		105	7,78	0,0142	0,0109	98,00	
	30	0	6,1	0,0086	0,0085	76,37	
		30	6,29	0,0192	0,0187	168,27	
		60	8,79	0,0194	0,0135	121,57	
	40	0	5,24	0,0089	0,0103	92,59	
		75	10,86	0,0263	0,0149	134,19	
		105	12,68	0,0263	0,0128	114,92	
	0,3754	18	0	8,09	0,0089	0,0067	60,05
			30	7,93	0,0142	0,0109	98,03
60			8,27	0,0142	0,0104	94,00	
150			8,93	0,0142	0,0097	87,00	
30		0	6,14	0,0086	0,0084	75,95	
		30	9,00	0,0192	0,0131	117,59	
		60	12,76	0,0194	0,0093	83,75	
40		0	6,32	0,0089	0,0085	76,88	
		20	11,64	0,0263	0,0139	125,16	
		90	9,03	0,0263	0,0179	161,34	
0,1877		18	0	7,51	0,0089	0,0072	64,69
			30	7,88	0,0142	0,0110	98,62
	60		8,18	0,0142	0,0106	95,00	
	150		8,83	0,0142	0,0098	88,00	
	30	0	6,14	0,0086	0,0084	75,95	
		30	9,00	0,0192	0,0131	117,59	
		60	12,76	0,0194	0,0093	83,75	
	40	0	6,32	0,0089	0,0085	76,88	
		30	10,86	0,0246	0,0139	125,16	
		60	9,03	0,0263	0,0179	161,34	

Resultados Experimentales

En las Tablas 5.66 a 5.68, se recogen los parámetros hidrodinámicos para las mezclas DIPA/TEA. En ellas se puede observar un comportamiento similar que para el caso de las disoluciones acuosas de DIPA/TEA (100/0).

Donde se aprecia que para todas las proporciones y caudales, que los valores de los diámetros de las burbujas son pequeños al inicio de los experimentos y van aumentando con el tiempo. Por otro lado, el volumen de gas retenido, en todos los casos, aumenta con el tiempo hasta estabilizarse.

El área interfacial aumenta con el transcurso de los experimentos hasta alcanzar un máximo seguido de una disminución. Sin embargo, para las mezclas 50/50 y 25/75, a un caudal de 30 L/h, el área sigue aumentando.

Por otra parte se comprueba que, a medida que se aumenta la cantidad de TEA se produce una disminución del área.

Y en relación al caudal de gas alimentado, se aprecia una clara influencia, pues aumenta el área interfacial en todos los casos.

Para la relación (0/100) del sistema DIPA/TEA, hay que remitirse a los datos recogidos en la Tabla 5.60, pues supone una disolución acuosa de Trietanolamina pura y ello ya ha sido comentado.

Tabla 5.66
Parámetros hidrodinámicos para el sistema DIPA/TEA (75/25) a 298 K

C_{B_0} DIPA/TEA kmol/m ³	Q_A L/h	t min	$d_{32} 10^3$ m	$\epsilon_G 10^2$ m	$a 10^{-3}$ m ² /m ³	$A 10^4$ m ²
0,7307	18	0	4,05	0,0089	0,0133	120,00
		15	5,07	0,0142	0,0170	153,19
		45	5,83	0,0142	0,0148	133,28
		75	6,64	0,0142	0,0130	117,08
		105	6,67	0,0142	0,0130	116,57
	30	0	3,44	0,0086	0,0151	135,60
		30	5,32	0,0178	0,0205	184,08
		60	6,32	0,0194	0,0188	169,16
		90	8,62	0,0194	0,0138	123,88
	40	0	3,04	0,0089	0,0178	160,00
		15	6,62	0,0246	0,0228	205,52
		30	5,98	0,0263	0,0271	243,50
		45	6,51	0,0263	0,0249	223,84
		60	6,16	0,0263	0,0263	236,42
		75	6,99	0,0263	0,0232	208,39

Tabla 5.67
Parámetros hidrodinámicos para el sistema DIPA/TEA (50/50) a 298 K

C_{B_0} DIPA/TEA kmol/m ³	Q_A L/h	t min	$d_{32} 10^3$ m	$\epsilon_G 10^2$ m	$a 10^{-3}$ m ² /m ³	$A 10^4$ m ²
0,7105	18	0	4,05	0,0089	0,0133	120,00
		15	5,62	0,0142	0,0154	138,24
		45	6,07	0,0142	0,0142	128,08
		75	6,61	0,0142	0,0131	117,48
	30	0	3,45	0,0086	0,0150	135,00
		15	5,82	0,0178	0,0187	168,35
		45	5,93	0,0194	0,0200	180,22
		75	5,78	0,0194	0,0205	184,76
	40	0	3,04	0,0089	0,0178	160,00
		15	7,33	0,0246	0,0206	185,43
		35	6,20	0,0263	0,0261	235,03
		135	6,40	0,0263	0,0253	227,75

Resultados Experimentales

Tabla 5.68
Parámetros hidrodinámicos para el sistema DIPA/TEA (25/75) a 298 K

C_{Bo} DIPA/TEA kmol/m ³	Q_A L/h	t min	$d_{32} 10^3$ m	$\epsilon_G 10^2$ m	$a 10^{-3}$ m ² /m ³	$A 10^4$ m ²
0,6904	18	0	4,12	0,0089	0,0131	118,00
		15	6,11	0,0142	0,0141	127,12
		45	6,31	0,0142	0,0137	123,08
		75	6,71	0,0142	0,0129	115,81
	30	0	3,76	0,0086	0,0138	124,00
		15	6,72	0,0178	0,0162	145,8
		30	6,36	0,0194	0,0187	167,85
		60	6,20	0,0194	0,0191	172,26
	40	0	3,39	0,0089	0,0159	143,18
		15	7,72	0,0246	0,0196	176,24
		35	6,90	0,0263	0,0235	211,27
		55	7,24	0,0263	0,0224	201,15
120		6,68	0,0263	0,0242	217,98	

5.2.2.2 Determinación del dióxido de carbono absorbido

A continuación, se consideran los resultados experimentales obtenidos en los experimentos de absorción de dióxido de carbono, en columna de burbujeo, utilizando como absorbentes las disoluciones acuosas de la mezcla DIPA/TEA en las distintas proporciones y caudales. Se han estudiado como variables, la concentración de amina, la composición de la mezcla y los caudales de CO₂ alimentado.

5.2.2.2.1 Influencia de la concentración

En las Figuras 5.81 a 5.83, se muestran los experimentos de las disoluciones acuosas de DIPA, donde se aprecia que se produce una disminución más rápida del caudal de dióxido de carbono absorbido, al comienzo de los experimentos, para luego hacerse más lento. Comportamiento que se ha observado para todas las concentraciones.

Por otra parte, a medida que aumenta la concentración de alcanolamina aumenta la duración de los experimentos y el caudal de CO₂ absorbido disminuye, más lentamente, a las mayores concentraciones, como es el caso del 0,7508 M. Este comportamiento es similar en todos los caudales ensayados.

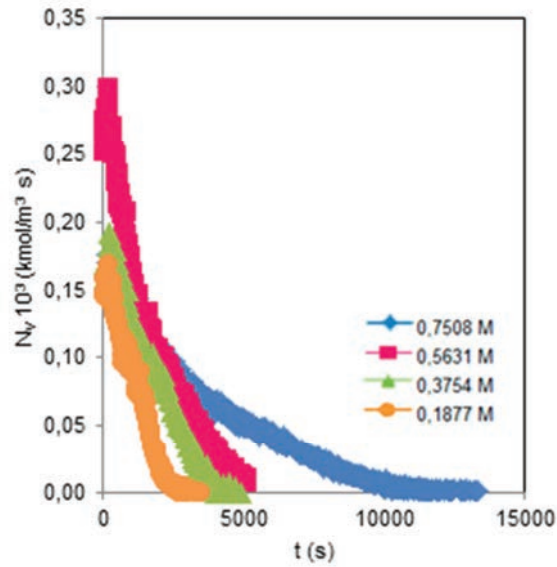


Fig. 5.81 Efecto de la concentración inicial de alcanolaminas en el proceso de absorción para el sistema DIPA/TEA (100/0) a 298 K. $Q_A = 18$ L/h

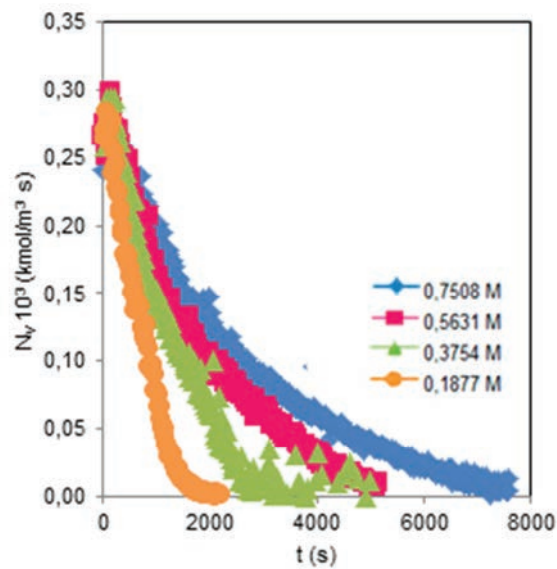


Fig. 5.82 Efecto de la concentración inicial de alcanolaminas en el proceso de absorción para el sistema DIPA/TEA (100/0) a 298 K. $Q_A = 30$ L/h

Resultados Experimentales

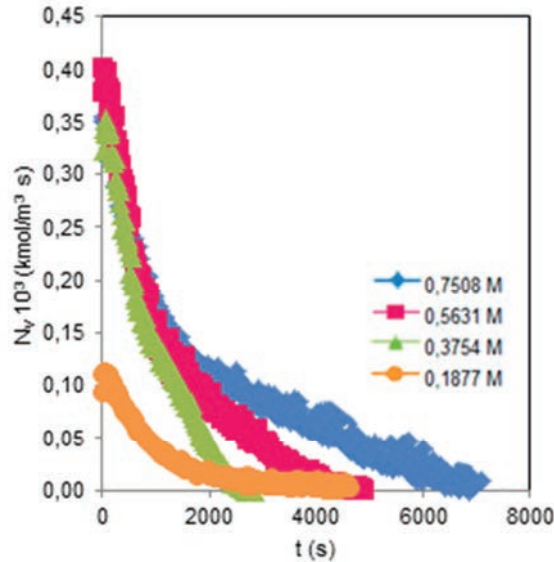


Fig. 5.83 Efecto de la concentración inicial de alcanolaminas en el proceso de absorción para el sistema DIPA/TEA (100/0) a 298 K. $Q_A = 40$ L/h

En las Figuras 5.84 a 5.86, se muestran los resultados experimentales para las mezclas DIPA/TEA a todas las proporciones y caudales ensayados. Para las mezclas 75/25 y 50/50 se aprecia, al igual que en el caso de DIPA, que inicialmente se produce una disminución rápida del caudal de dióxido de carbono absorbido para posteriormente producirse de forma más lenta. Sin embargo, la mayor cantidad de TEA en la mezcla 25/75, da lugar a que la disminución se produzca de forma prácticamente constante y mucho más lenta. En cuanto al tiempo de duración de los experimentos la mezcla 25/75 es la que mayores tiempos presenta. Este comportamiento es similar a todos los caudales empleados.

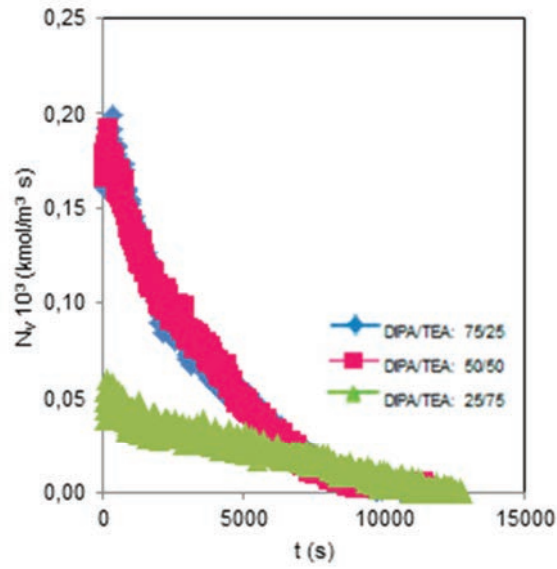


Fig. 5.84 Efecto de la concentración inicial de alcanolaminas en el proceso de absorción para el sistema DIPA/TEA a 298 K. $Q_A = 18$ L/h

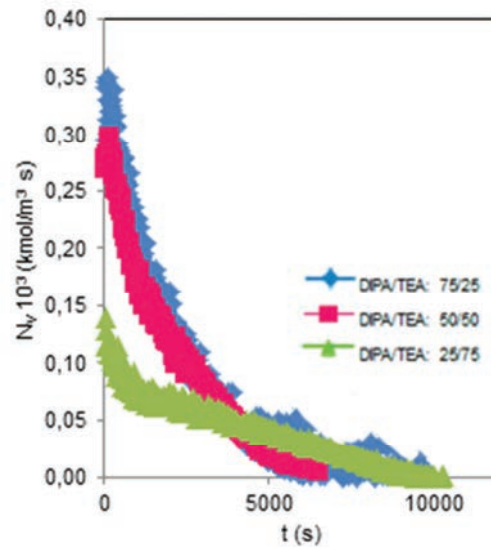


Fig. 5.85 Efecto de la concentración inicial de alcanolaminas en el proceso de absorción para el sistema DIPA/TEA a 298 K. $Q_A = 30$ L/h.

Resultados Experimentales

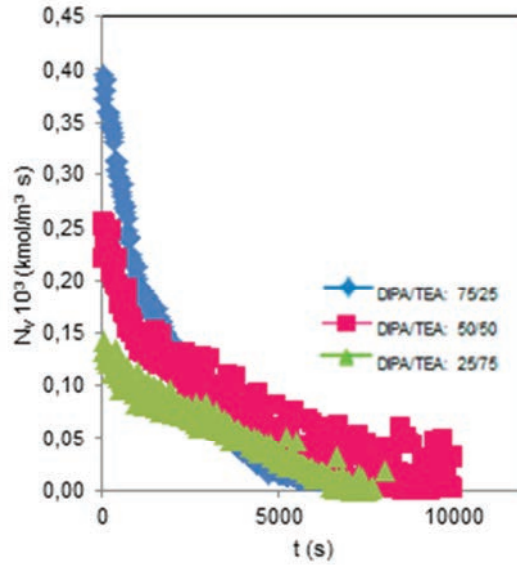


Fig. 5.86 Efecto de la concentración inicial de alcanolaminas en el proceso de absorción para el sistema DIPA/TEA a 298 K. $Q_A = 40 \text{ L/h}$

5.2.2.2.2 Influencia del caudal de gas

Las Figuras 5.87 a 5.93, muestran la influencia del caudal de dióxido de carbono en el proceso de absorción para una misma composición de la fase líquida y una misma concentración total de amina. La duración de los experimentos disminuye a medida que se aumenta el caudal. Por otra parte, las representaciones van disminuyendo de pendiente a medida que lo hace el caudal, lo que indica que la cantidad de dióxido de carbono absorbido disminuye más lentamente a menores caudales. El comportamiento es similar en todas las composiciones y concentraciones estudiadas.

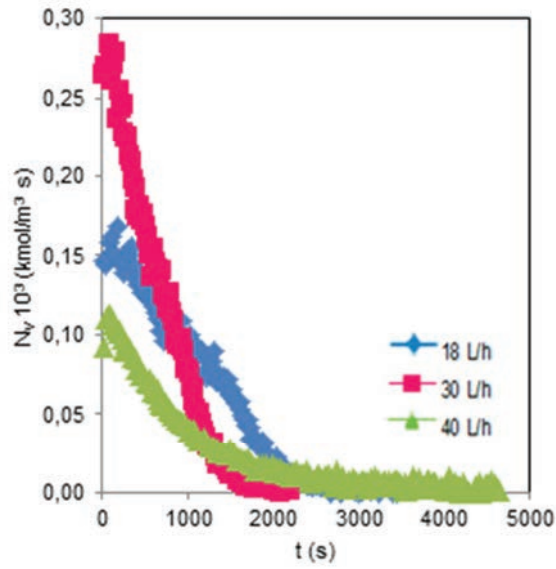


Fig. 5.87 Influencia del caudal de gas en el proceso de absorción para el sistema DIPA/TEA (100/0) a 298 K. $C_{B_0} = 0,1877 \text{ M}$

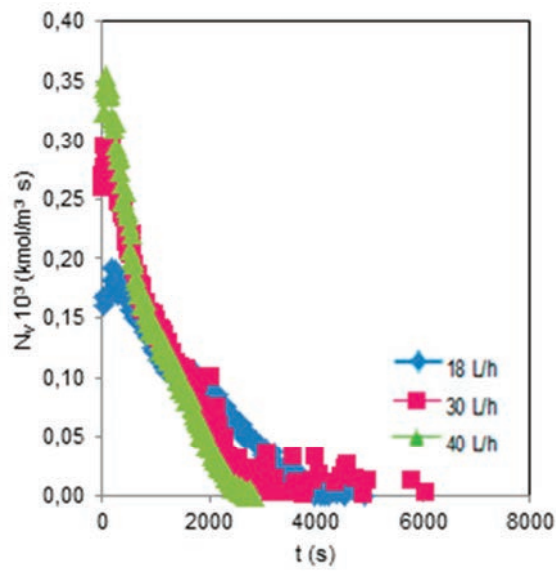


Fig. 5.88 Influencia del caudal de gas en el proceso de absorción para el sistema DIPA/TEA (100/0) a 298 K. $C_{B_0} = 0,3754 \text{ M}$

Resultados Experimentales

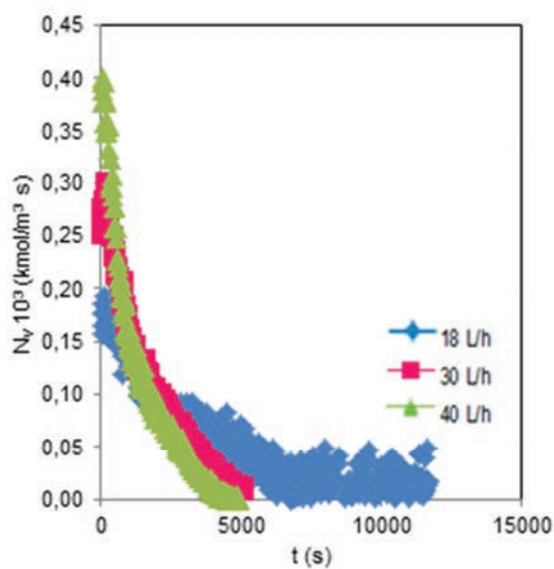


Fig. 5.89 Influencia del caudal de gas en el proceso de absorción para el sistema DIP/TEA (100/0) a 298 K. $C_{B_0} = 0,5631$ M

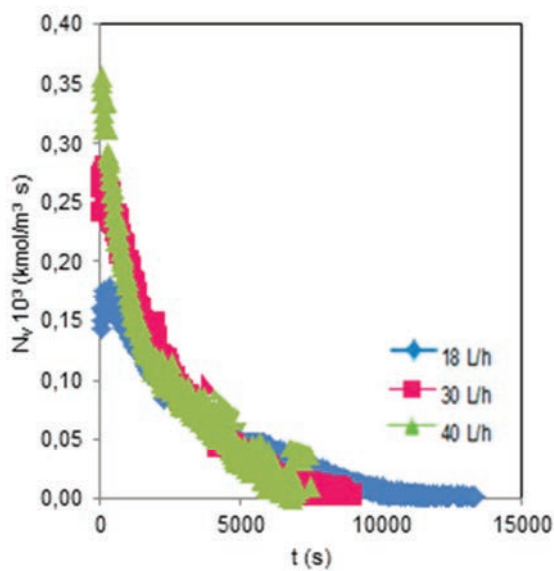


Fig. 5.90 Influencia del caudal de CO₂ en el proceso de absorción para el sistema DIP/TEA (100/0) a 298 K. $C_{B_0} = 0,7508$ M

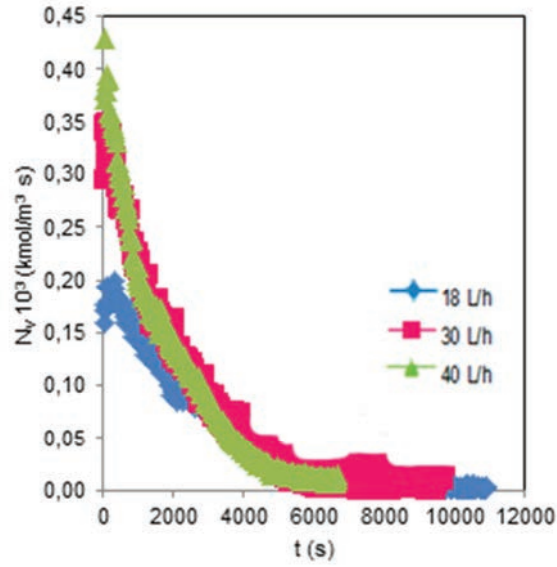


Fig. 5.91 Influencia del caudal de gas en el proceso de absorción para el sistema DIPA/TEA (75/25) a 298 K

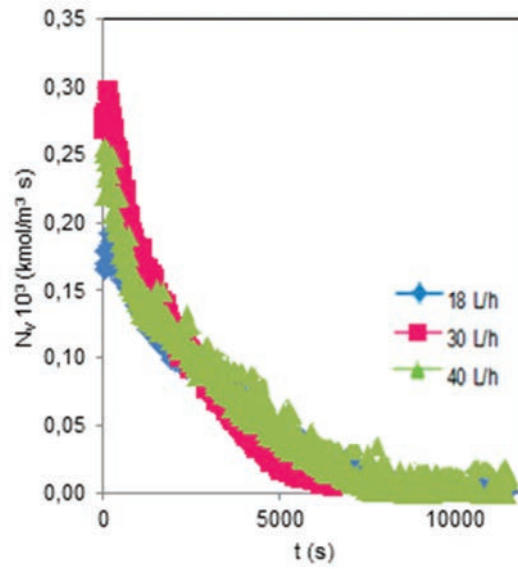


Fig. 5.92 Influencia del caudal de gas en el proceso de absorción para el sistema DIPA/TEA (50/50) a 298 K

Resultados Experimentales

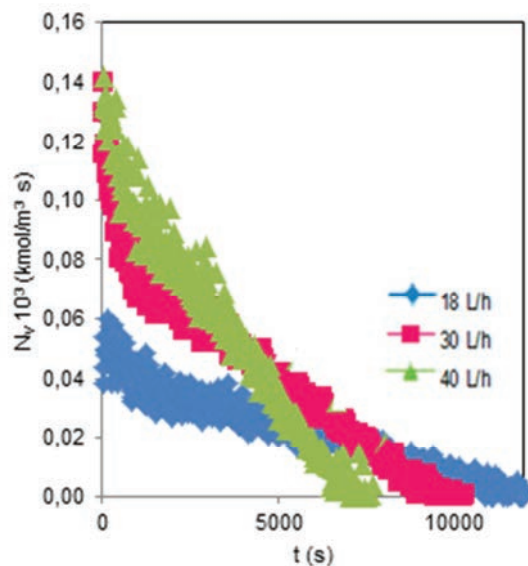


Fig. 5.93 Influencia del caudal de gas en el proceso de absorción para el sistema DIPA/TEA (25/75) a 298 K

5.2.2.3 Determinación del pH

A continuación, se recogen las medidas de pH tomadas a distintos intervalos de tiempo durante los experimentos de absorción de las mezclas DIPA/TEA a todas las concentraciones, composiciones de mezcla y caudales estudiados.

En las disoluciones acuosas de DIPA (Tabla 5.69), se aprecia que a lo largo de los experimentos el pH disminuye en todas las concentraciones y caudales. A medida que aumenta la concentración de amina los pH aumentan ligeramente en el transcurso de los experimentos para un mismo caudal. En cuanto a la influencia del caudal, para la misma concentración los valores del pH al inicio y al final de los experimentos disminuyen a medida que aumenta el caudal.

En el caso de las mezclas DIPA/TEA, (Tablas 5.70 a 5.72), se aprecia que en el transcurso de los experimentos el pH va disminuyendo en todas las proporciones y caudales ensayados. Para una misma composición de mezcla, cuando se aumenta el caudal de gas, no se observa una tendencia clara pues el pH disminuye al caudal de 30 L/h, pero al de 40 L/h aumenta. Por otra parte, a medida que aumenta la proporción de TEA, para un mismo caudal, se aprecia que los valores de pH iniciales aumentan para todos los caudales.

Tabla 5.69

Variación del pH en el transcurso de los experimentos en el sistema DIPA/TEA (100/0) a 298 K

C_{B_0} DIPA kmol/m ³	Q_A L/h	t min	pH	Q_A L/h	t min	pH	Q_A L/h	t min	pH
0,7508	18	0	10,87	30	0	10,56	40	0	10,04
		10	9,23		15	8,79		10	8,88
		35	8,67		30	8,52		20	8,45
		45	8,53		90	7,56		30	8,12
		60	8,65					120	7,14
		90	7,72						
0,5631	18	0	10,44	30	0	10,5	40	0	10,01
		10	9,48		10	9,2		10	8,62
		20	9,04		20	8,43		70	7,10
		30	8,55		30	8,15		80	7,05
		40	8,28		40	7,9			
		50	8,18		50	7,69			
		60	7,95		60	7,5			
		70	7,40		85	7,29			
		105	7,33		95	7,27			
		175	7,26						
		200	7,25						
0,3754	18	0	10,70	30	0	10,39	40	0	10,34
		35	7,97		10	8,46		20	7,96
		100	7,16		20	8,09		30	7,47
					30	7,71		45	7,2
					45	7,21		55	7,15
					60	7,18			
0,1877	18	0	10,05	30	0	10,05	40	0	9,78
		15	8,05		15	7,83		10	7,91
		30	7,10		30	6,94		20	7,04
		40	6,90					35	6,89

Resultados Experimentales

Tabla 5.70

Variación del pH en el transcurso de los experimentos en el sistema DIPA/TEA (75/25) a 298 K.

C_{B_0} DIPA/TEA kmol/m ³	Q_A L/h	t min	pH	Q_A L/h	t min	pH	Q_A L/h	t min	pH
0,7307	18	0	10,03	30	0	10,11	40	0	10,27
		10	9,17		10	9,04		30	8,06
		20	8,62		20	8,09		40	7,85
		30	8,34		30	7,72		50	7,51
		40	8,16		50	7,36		60	7,28
		50	7,97		60	7,26		70	7,2
		60	7,76		80	7,18		80	7,15
		70	7,64						
		80	7,56						
		90	7,37						
		120	7,19						

Tabla 5.71

Variación del pH en el transcurso de los experimentos en el sistema DIPA/TEA (50/50) a 298 K

C_{B_0} DIPA/TEA kmol/m ³	Q_A L/h	t min	pH	Q_A L/h	t min	pH	Q_A L/h	t min	pH
0,7105	18	0	10,54	30	0	10,67	40	0	10,53
		10	9,33		10	8,62		15	8,94
		25	8,51		25	8,28		35	8,37
		45	8,14		35	8,03		45	8,12
		75	7,78		45	7,85		55	7,90
		55	7,67		75	7,54			
		80	7,40		120	7,39			
		100	7,37						

Tabla 5.72

Variación del pH en el transcurso de los experimentos en el sistema DIPA/TEA (25/75) a 298 K

C_{B_0} DIPA/TEA kmol/m ³	Q_A L/h	t min	pH	Q_A L/h	t min	pH	Q_A L/h	t min	pH
0,6904	18	0	10,64	30	0	10,78	40	0	10,43
		10	9,61		10	9,19		20	8,65
		30	8,84		30	8,60		30	8,45
		50	8,54		40	8,43		40	8,06
		90	8,17		60	8,11		60	7,86
		120	7,92		90	7,86		80	7,62
		150	7,80		120	7,52		90	7,49
		180	7,47		180	7,40		105	7,44

5.2.2.4 Identificación de especies de reacción

A continuación, en las Figuras. 5.94 y 5.95, se muestran los espectros de las distintas disoluciones DIPA/TEA ensayadas a la concentración de 10%. En ellos aparecen indicadas las señales correspondientes a los carbonos de las alcanolaminas así como a los iones bicarbonato y carbamato, ya comentados en el apartado 5.2.1.4.

Resultados Experimentales

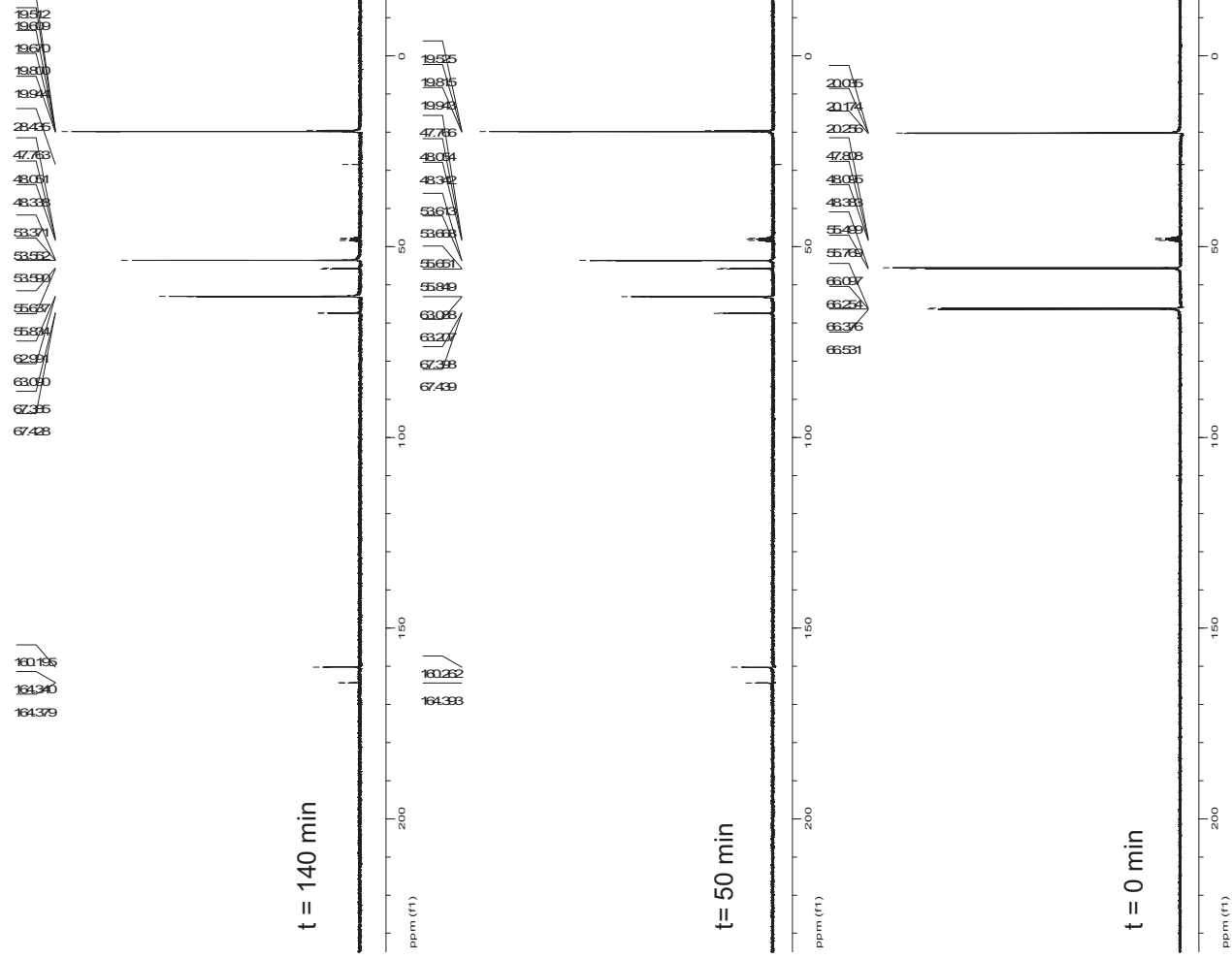


Fig. 5.94 Espectros de RMN en disoluciones de DIPA/TEA (100/0) a 298 K.
 $C_{\text{B}_0} = 0,7508$ M. $Q_A = 30$ L/h

Resultados Experimentales

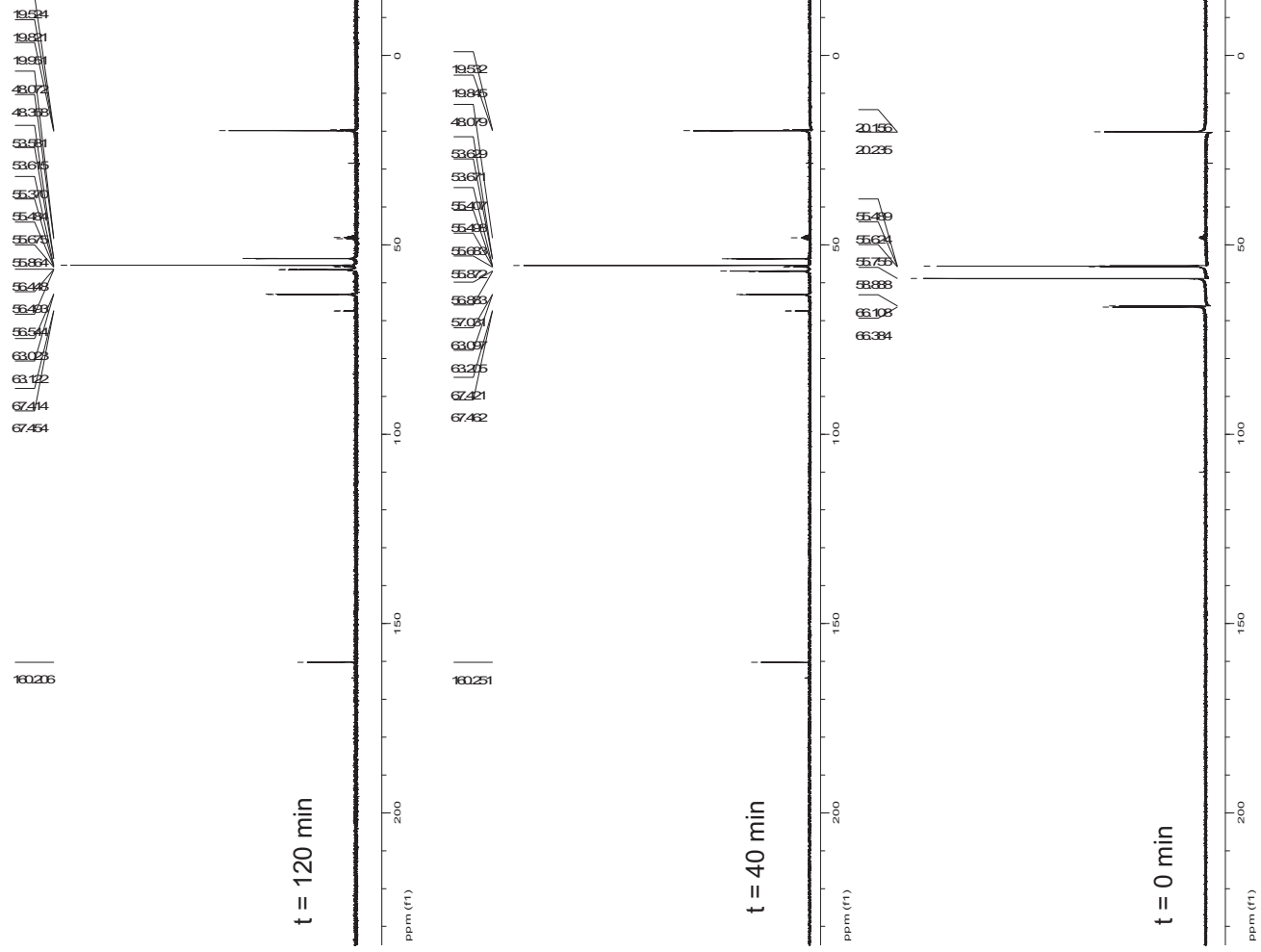
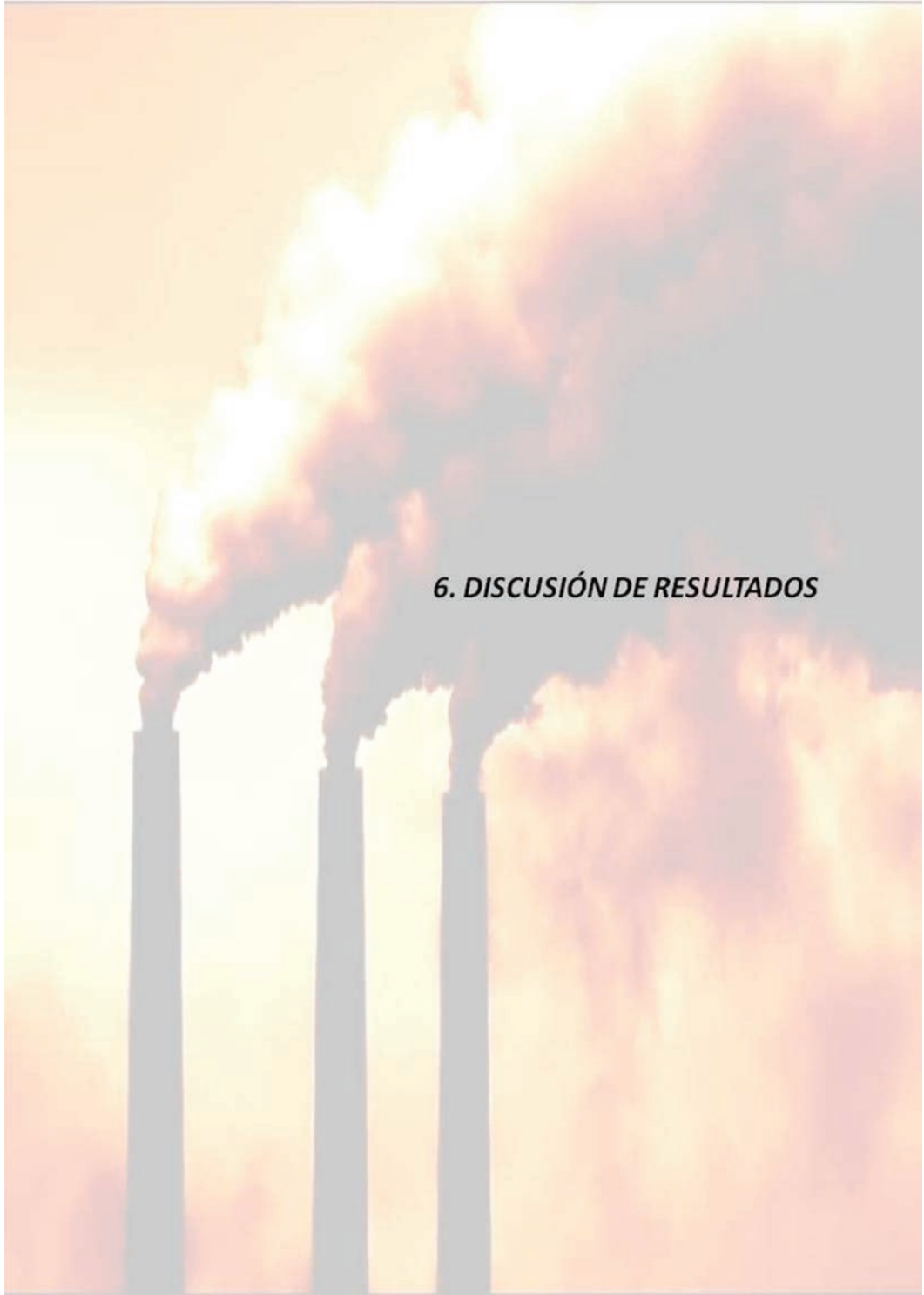


Fig. 5.95 Espectros de RMN en disoluciones de DIPA/TEA (50/50) a 298 K. $Q_A = 30$ L/h



6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1 ABSORCIÓN DE CO₂ POR ALCANOLAMINAS EN UN REACTOR TIPO TANQUE AGITADO

En este capítulo, se van a analizar los resultados obtenidos en la absorción de dióxido de carbono en las mezclas de alcanolaminas ensayadas, en un reactor tipo tanque agitado a las temperaturas fijadas. Pero antes de comenzar dicho análisis, procede considerar el comportamiento de las disoluciones acuosas de las alcanolaminas a emplear (MIPA, DIPA y TEA), de forma individualizada, dado que las relaciones ensayadas para los sistemas MIPA/TEA y DIPA/TEA, han sido 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 y 0/100, correspondiendo, en consecuencia, la primera y la última relación a las disoluciones acuosas de las alcanolaminas puras.

6.1.1 Absorción de CO₂ por disoluciones acuosas de MIPA

Monoisopropanolamina, CH₃-CHOH-CH₂-NH₂, es una alcanolamina primaria, que presenta un grupo alcohol secundario y en la que tanto el grupo alcohol (-OH), como el grupo amino (-NH₂), pueden reaccionar con el dióxido de carbono, según:



En la que $-\text{NHCOO}^-$ es un derivado del ácido carbámico y $-\text{OCOO}^-$ un derivado del ácido carbónico.

Cabe señalar que la reacción [6.2], se encuentra influenciada por el pH de la disolución, y según Astarita *et al.* (1964), dicha reacción sólo es posible a valores de pH iguales o superiores a 11, de modo que a $\text{pH} < 10$, la formación del derivado del ácido carbónico resultaría despreciable.

Medidas puntuales de pH, realizadas a 293 K en los experimentos de absorción, indican que en general, y para bajas concentraciones, el pH se sitúa inicialmente a valores de 10,40, disminuyendo a lo largo del proceso hasta valores menores a 9,60, y para altas concentraciones, se sitúa en 11,10, evolucionando hasta un pH de 9,71, lo que resulta concordante con lo indicado por Pacheco (1995). Lo anterior vendría a indicar que sólo durante los primeros momentos de la reacción, puede estar produciéndose el derivado del ácido carbónico, para posteriormente ser mayoritaria la formación del ácido carbámico.

Por otra parte, en una disolución acuosa de MIPA, el CO₂, además de la reacción de formación de un derivado del ácido carbámico [6.1], puede experimentar la reacción,

Discusión de Resultados



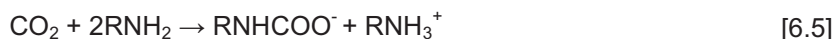
y dado el carácter básico de la amina, también ocurriría la reacción [6.4].



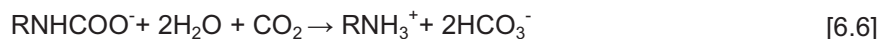
La importancia relativa con la que se pueden transcribir las reacciones [6.1], [6.3] ó [6.4], depende de las constantes de velocidad, además de las concentraciones de alcanolamina y del ión OH^- presente, siendo la relación de carbonatación $\left(\eta = \frac{C_A^*}{C_B}\right)$ o cociente entre los moles de dióxido de carbono en el equilibrio y de la alcanolamina en disolución, un factor determinante para que se produzcan dichas reacciones en mayor o menor extensión.

Así, según Astarita *et al.* (1964), cuando la relación de carbonatación es inferior a 0,5, la reacción que ocurre con mayor extensión es la [6.1] y el producto mayoritario que se produce es el carbamato. Pero si $\eta \geq 0,5$, además puede ocurrir una reversión del carbamato a bicarbonato. De modo que, para alcanolaminas primarias,

Si $\eta < 0,5$



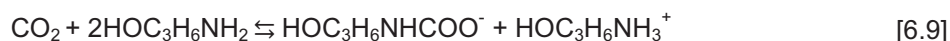
Si $\eta \geq 0,5$, además de la [6.4], puede ocurrir



En el caso de MIPA, la reacción de formación del carbamato transcurre según un mecanismo de dos pasos, en el que el primero lo hace de forma rápida y da lugar a la formación del anión carbamato y posteriormente el segundo, que lo hace de forma virtualmente instantánea, originando el catión:



lo que supone una reacción global:



mecanismo que según Hikita *et al.* (1977b) es análogo al producido en monoetanolamina y para el que Astarita *et al.* (1964) y Danckwerts y McNeil (1967) ya coincidían en la reacción global y sus etapas, lo que puede extenderse a las alcanolaminas primarias.

El régimen por el que transcurre la reacción de CO₂ con una alcanolamina, según Astarita *et al.* (1964), se encuentra relacionado con la reacción de carbonatación (η), y cuando $\eta < 0,5$, la reacción sigue un mecanismo de segundo orden en el que se contemplan tres posibles regímenes:

a) Si $C_{B0}/2C_A^* \ll 1$, la concentración de amina en disolución es prácticamente nula, la reacción química se puede considerar despreciable y el proceso corresponde al régimen hidrodinámico o de absorción física y la velocidad de absorción se expresaría como:

$$N_A = k_L C_A^* \quad [6.10]$$

siendo,

k_L : coeficiente individual de transferencia de materia en la fase líquida

C_A^* : solubilidad del CO₂ disuelto en equilibrio con la fase gaseosa

b) Si $1 \ll C_{B0}/2C_A^* \ll \sqrt{k C_{B0} \theta}$, donde k es la constante cinética y θ el tiempo medio de residencia de los elementos en la interfase, la concentración de amina en disolución es suficiente como para que se produzca la reacción del CO₂, y el proceso transcurre en un régimen de reacción instantáneo, y la densidad de flujo por transporte total (N_A), vendría dada por:

$$N_A = k_L \frac{C_{B0}}{2} \quad [6.11]$$

c) Si $\sqrt{k C_{B0} \theta} \ll C_{B0}/2C_A^*$, no existen limitaciones en el transporte, controlando el proceso la alcanolamina y el dióxido de carbono, lo que es característico de un régimen de reacción rápido y en este caso, la velocidad de absorción, se expresa según:

$$N_A = C_A^* \sqrt{D_A k C_{B0}} \quad [6.12]$$

donde D_A es el coeficiente de difusión del dióxido de carbono.

6.1.1.1 Régimen de reacción

En las Tablas 5.2 a 5.7, se recogen los resultados experimentales obtenidos, expresados como densidades de flujo por transporte total (N_A), las presiones parciales de CO₂ (p_A) y las relaciones de carbonatación (η), para cada concentración de monoisopropanolamina y temperaturas ensayadas. De igual modo, en las Figuras 5.2 a 5.7 se muestran las variaciones

Discusión de Resultados

de dióxido de carbono absorbido por unidad de superficie con el tiempo, para cada concentración y temperatura.

A partir de los resultados y de acuerdo con lo indicado en el apartado 6.1.1 se puede considerar que la reacción que se desarrolla mayoritariamente es la formación del derivado del ácido carbámico [6.1].

Por otra parte, del análisis de las tablas de resultados, se concluye que en todos los experimentos realizados con disoluciones acuosas de MIPA, la relación de carbonatación (η) es menor de 0,5, siendo por tanto el carbamato el producto de la reacción (Astarita *et al.*, 1964), ocurriendo esta, según lo descrito en [6.7] y [6.8].

En consecuencia, la reacción transcurre mediante un mecanismo de segundo orden, en el que cabe contemplar los tres posibles regímenes de reacción citado con anterioridad.

Dado que se opera con dióxido de carbono puro, a presiones parciales próximas a las atmosféricas, con pequeñas variaciones entre los experimentos, hace que el cociente $C_B/2C_{A0}$, sea mucho mayor que uno, por lo que, la expresión [6.10] no podría aplicarse para correlacionar los resultados experimentales obtenidos, descartando que el régimen de reacción sea hidrodinámico.

Suponiendo que la absorción tuviera lugar en un régimen de reacción rápida, de orden “m” respecto al CO_2 y “n” respecto a MIPA, para el cálculo de la densidad de flujo por transporte total, (N_A), sería de aplicación la expresión [6.13], Charpentier (1981).

$$N_A = \sqrt{\frac{2}{m+1} D_A k_{m,n} C_A^{m+1} C_{B0}^n} \quad [6.13]$$

Puesto que ha sido ampliamente comprobado que el orden de reacción del dióxido de carbono en su absorción por disoluciones acuosas de alcanolaminas primarias es uno (Clarke, 1964; Álvarez-Fuster *et al.*, 1981), considerando ello, la expresión [6.13] resulta:

$$N_A = C_{A0} \sqrt{D_A k_{1,n} C_{B0}^n} \quad [6.14]$$

Ecuación que coincide con la [6.12], propuesta por Astarita *et al.* (1964), cuando el orden de reacción respecto a la alcanolamina es la unidad.

Linealizando la expresión [6.14], en la forma:

$$\log \left[\frac{N_A^2}{C_{A0}^2 D_A} \right] = \log k_{1,n} + n \log C_{B0} \quad [6.15]$$

y dado que C_{A0} coincide con la concentración de CO_2 en equilibrio con la fase gaseosa C_A^* , pudiendo esta determinarse mediante la ley de Henry ($p_A = He C_A^*$), la ecuación [6.15], resulta:

$$\log \left[\frac{N_A^2 He^2}{p_A^2 D_A} \right] = \log k_{1,n} + n \log C_{B0} \quad [6.16]$$

A partir de los resultados experimentales obtenidos se han realizado representaciones graficas del primer miembro de la ecuación [6.16] frente a $\log C_{B0}$.

En la Figura 6.1 se muestra una representación para los experimentos realizados a 298 K.

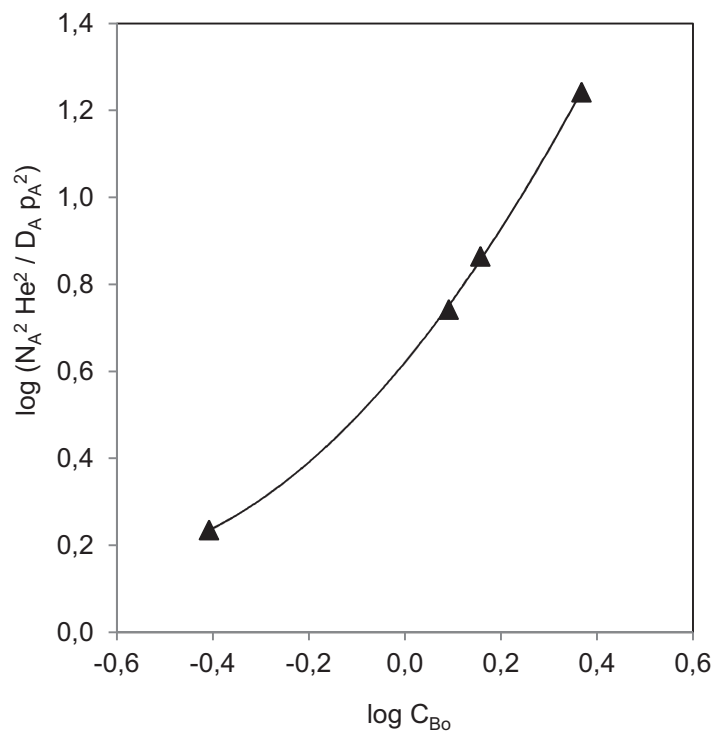


Fig. 6.1 Determinación del régimen de reacción de MIPA a 298 K

A la vista de la Figura 6.1, se aprecia la ausencia de una relación lineal que sería indicativo de un régimen de reacción rápida, obteniéndose representaciones similares para las restantes

Discusión de Resultados

temperaturas ensayadas, por lo que en principio, podría descartarse que la absorción de CO_2 por disoluciones acuosas de MIPA, transcurra en régimen de reacción rápida.

Por otra parte, se han realizado representaciones graficas de N_A vs C_{B_0} , como se muestra a título de ejemplo en la Figura 6.2 para la serie a 298 K, en la que se aprecia una relación lineal, que supone concordancia con la expresión [6.11] propuesta por Astarita *et al.* (1964), y hace pensar que el proceso pueda tener lugar en régimen de reacción instantáneo, dado que se observan representaciones similares para el resto de las temperaturas, como se aprecia en la Figura 6.3, en las que se han suprimido los experimentos MT4-T1; MT4-T2 y MT4-T4 que se apartan del comportamiento lineal.

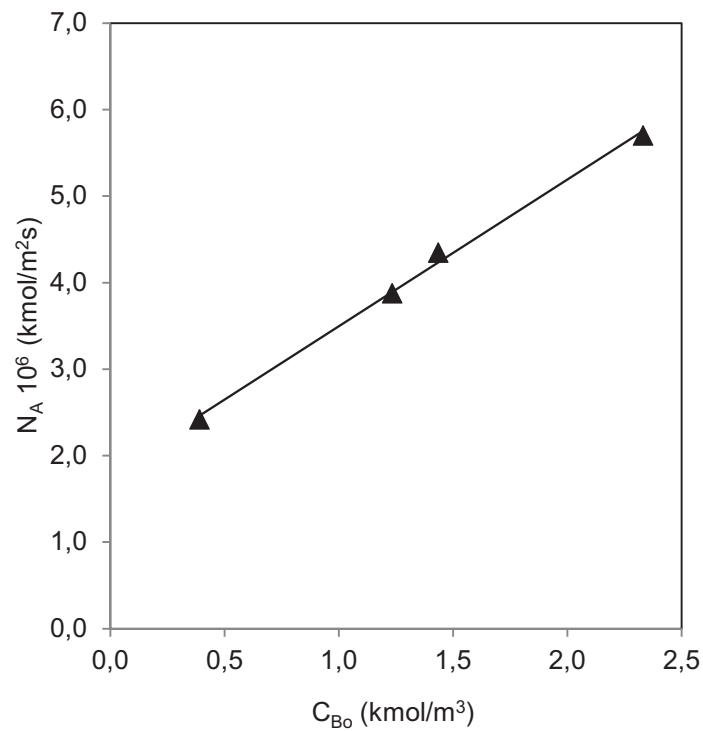


Fig. 6.2 Variación de N_A con la concentración de MIPA a 298 K

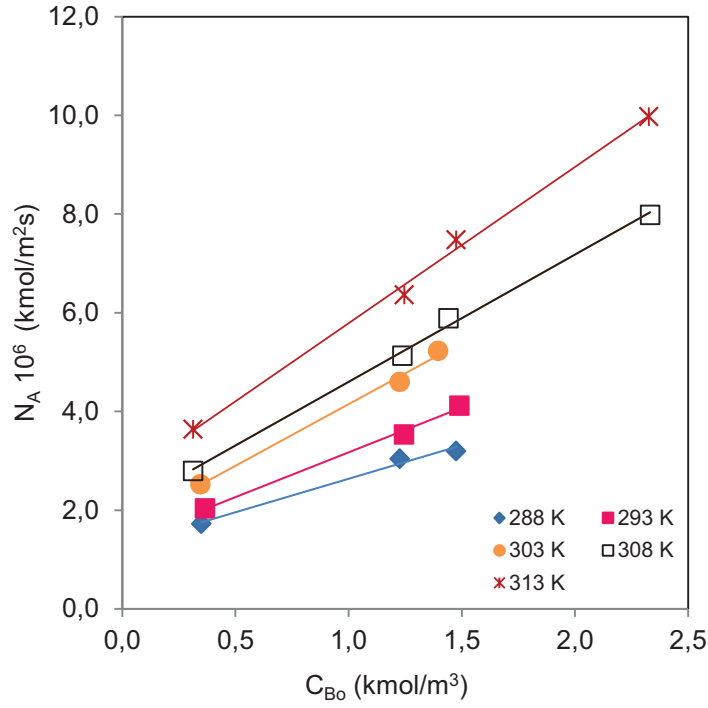


Fig. 6.3 Variación de N_A con la concentración de MIPA a las temperaturas indicadas

6.1.1.2 Influencia de la concentración de MIPA

En general, la densidad de flujo en un proceso de absorción química, se puede expresar de la forma:

$$N_A = E k_L C_A^* \quad [6.17]$$

En los casos en que el régimen de reacción es instantáneo, el factor de aceleración (E) y el factor de aceleración instantáneo (Ei), coinciden.

De acuerdo con la teoría de la película, el factor de aceleración instantáneo se expresa como:

$$E_i = 1 + \left(\frac{D_B}{z D_A} \frac{C_{B_0}}{C_A^*} \right) \quad [6.18]$$

Y considerando que $E = E_i$, la ecuación [6.17] resulta:

Discusión de Resultados

$$N_A = \left[1 + \frac{D_B}{z D_A} \frac{C_{B_0}}{C_A^*} \right] k_L C_A^* \quad [6.19]$$

Cabe señalar que para el caso que nos ocupa, la estequiometría de la reacción (z) es 2 y cuando puede considerarse que $D_A \approx D_B$ y $C_{B_0}/2C_A^* \gg 1$, la expresión [6.19] coincide con la ecuación [6.11], propuesta por Astarita *et al.* (1964), para un régimen de reacción instantáneo.

$$N_A = k_L \frac{C_{B_0}}{2} \quad [6.20]$$

Analizando las representaciones gráficas de N_A vs C_{B_0} , se aprecia que si bien existen concordancia con la expresión anterior, en lo que a relación lineal se refiere, sin embargo existe una ordenada en el origen (0.0), que no se puede obviar. Además, en relación con la expresión [6.11], la pendiente de las rectas obtenidas, debería ser igual a la mitad del valor del coeficiente individual de transferencia de materia obtenido (Pacheco, 1995), en la misma instalación experimental e iguales condiciones, y según se aprecia en la Tabla 6.1, la pendiente obtenida para cada temperatura, resulta muy diferente del valor de $k_L/2$, por lo que podría concluirse que el ajuste a la expresión [6.11] no es del todo apropiado.

Tabla 6.1
Parámetros cinéticos en el proceso de absorción con MIPA

T	$k_L/2 \cdot 10^5$	pend 10^6	$0.0 \cdot 10^6$	r^2
K	m/s	m/s	kmol/m ² s	
288	1,20	1,36	1,28	0,987
293	1,45	1,81	1,36	0,995
298	1,60	1,69	1,80	0,996
303	1,67	2,50	1,65	0,994
308	1,78	2,58	2,02	0,997
313	2,04	3,17	2,62	0,996

6.1.1.3 Elevación de la temperatura

Al entrar en contacto el dióxido de carbono con la fase líquida, parte difunde y parte reacciona con la alcanolamina. Tanto en uno como en otro caso, se produce un desprendimiento de energía debido a los calores de disolución y/o reacción, lo que podría ocasionar un aumento de la temperatura de la fase líquida, pudiendo convertir la absorción en un proceso no isoterma.

En reacciones con distintas alcanolaminas primarias, los efectos térmicos indicados no han sido observados por diversos autores, (Danckerts, 1953; Clarke, 1964; Hikita *et al.*, 1977a; Álvarez-Fuster *et al.*, 1980), que emplean bajas presiones parciales de CO_2 , tiempo de contacto muy reducidos, y utilizan contactores que facilitan la eliminación del calor generado, como son las columnas de paredes mojadas, reactores de mezcla rápida, chorro laminar, etc. Además, el uso de bajas presiones parciales de dióxido de carbono, les permite operar en régimen de reacción rápida. Sin embargo, este grupo de investigación que opera con CO_2 puro y contactor tipo tanque agitado, sí ha observado dichos efectos térmicos con disoluciones acuosas de MIPA (Camacho *et al.*, 1997); MEA (Camacho *et al.*, 2000b); 3-amino-1-propanol (Camacho *et al.*, 2000a); 2-amino-2-metil-1-propanol (Camacho *et al.*, 2005a) y 2-metil-amino-etanol (Pacheco *et al.*, 2012).

Al finalizar el proceso de absorción, se ha medido, mediante un termómetro de alta precisión, la temperatura en el seno de la disolución y en las proximidades de la interfase, detectándose importantes incrementos de temperatura, respecto a la de operación, que alcanzan en algunos casos hasta 1°C . Si se tiene en cuenta que la reacción tiene lugar en una delgada película muy próxima a la interfase gas-líquido, podría ocurrir que la elevación en ella fuera de tal modo elevada, que transmitiera a la masa líquida el calor necesario como para detectar los incrementos citados, siendo los perfiles de concentración y temperatura, a la luz de la teoría de la película, los que se muestran en la Figura 6.4.

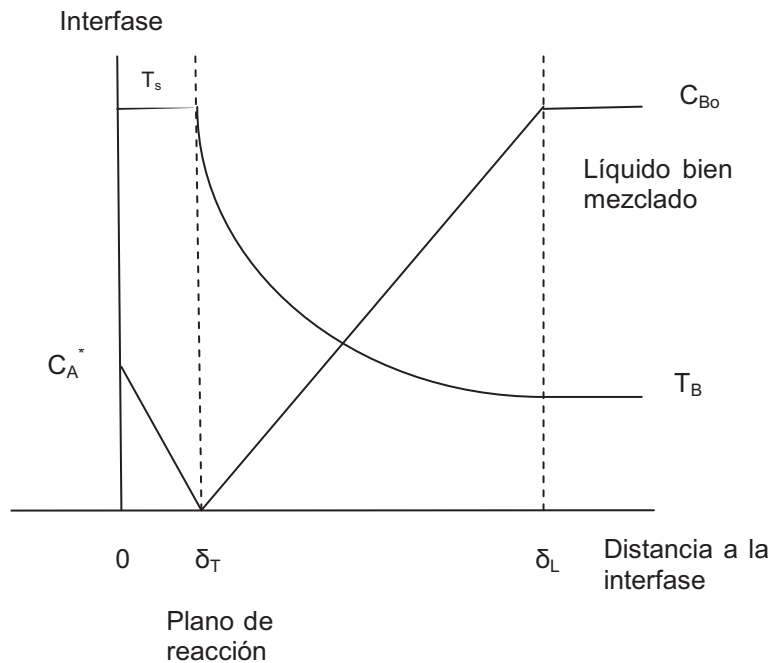


Fig. 6.4 Perfiles de concentración y temperatura

Discusión de Resultados

Produciéndose la reacción sólo en el plano que se encuentra a una profundidad $\delta_T = \delta_L/Ei$, donde se desprendería el calor de reacción y en la interfase el calor de disolución, por lo que la zona $0-\delta_T$, donde se disuelve el CO_2 y se difunde, será donde se produzca el aumento de temperatura, y en el resto de la película, que sería la mayor parte, pues en general $Ei \gg 1$, sólo se difundiría MIPA (Pacheco, 1995).

En consecuencia, si se admite que la absorción de CO_2 puro por disoluciones acuosas de MIPA, transcurre en régimen instantáneo no isotermo, se debe suponer una temperatura (T_s) en el seno de la película interfacial y dado que T_B es la temperatura en el seno de la disolución y a su vez, la de operación, el incremento de temperatura en la película sería de $T_s - T_B$.

Se han aplicado a nuestros resultados experimentales, distintos modelos para el régimen no isotermo, encontrando una buena consistencia entre N_A y C_{Bo} , cuando se hace una modificación de la ecuación [6.19], según la expresión [6.21], que permitirá evaluar la temperatura de la interfase (T_s).

$$N_A = \left(1 + \frac{D_B}{z D_{As}} \frac{C_{Bo}}{C_{As}^*} \right) k_L C_{As}^* \quad [6.21]$$

en la que considerando el valor de $z = 2$ y que $C_{As}^* = p_{As}/He_s$, la expresión resulta:

$$N_A = k_L \frac{p_{As}}{He_s} + \frac{D_B k_L C_{Bo}}{2 D_{As}} \quad [6.22]$$

En la que He_s , p_{As} y D_{As} , estarían referidas a la temperatura de la interfase (T_s), mientras que D_B y k_L lo son a las temperaturas de operación (T_B), dado que la difusión de la alcanolamina hasta la interfase ocurre prácticamente a esa temperatura y el coeficiente individual de transferencia de materia para la fase líquida, que afecta a toda la configuración del reactor, también vendría dado a dicho T_B .

Para determinar T_s , se ha hecho uso de la secuencia de cálculo que se muestra en la Figura 6.5, empleada en investigaciones anteriores por este grupo de investigación.

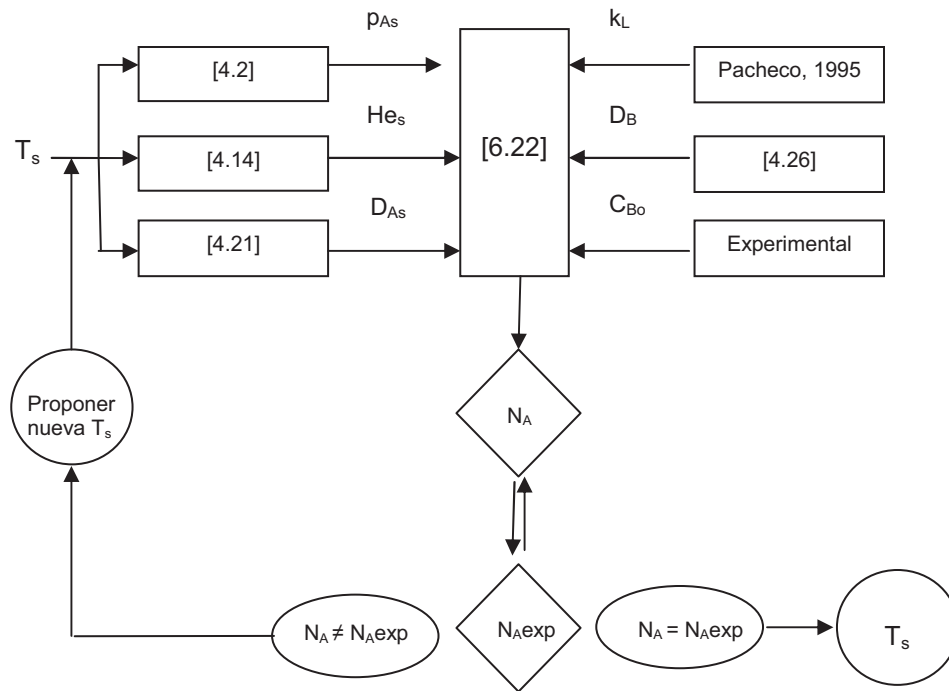


Fig. 6.5 Secuencia de cálculo para la determinación de T_s

En dicha secuencia, supuesto un valor de T_s , se determinan los valores de ρ_{As} , He_s y D_{As} , por medio de las expresiones [4.1], [4.14] y [4.21] respectivamente, que se aplican a la expresión [6.22], junto a los valores de k_L , D_B y C_{B0} . Ello, permitiría la obtención de un valor de N_A que se compara con el experimental, determinando mediante este procedimiento iterativo, el valor de T_s , para todo el rango de concentración y temperatura ensayadas.

En la Tabla 6.2, se recogen los valores de T_s obtenidos por los experimentos realizados, junto a los incrementos de temperatura detectados en los experimentos considerados en régimen de reacción instantáneo.

En la Figura 6.6, se muestra a modo de ejemplo una representación gráfica de $\Delta T = T_s - T_B$ frente a la concentración de alcanolamina.

Discusión de Resultados

Tabla 6.2
Temperatura interfacial en los experimentos con MIPA

EXPTO	p_{As} kPa	$\mu_{dis} 10^3$ kg/m s	He_s kPa m ³ /kmol	$D_{As} 10^9$ m ² /s	$D_B 10^9$ m ² /s	T_s K	ΔT K
MT1-T1	90,29	1,115	4555,6	2,644	0,790	312,6	24,6
MT2-T1	85,07	1,713	5997,2	2,801	0,514	323,2	35,2
MT3-T1	82,17	1,883	6552,1	2,856	0,468	326,7	38,1
MT1-T2	87,13	1,006	5418,1	3,012	0,891	319,2	26,2
MT2-T2	77,73	1,491	7516,3	3,360	0,601	332,4	39,4
MT3-T2	79,06	1,627	7330,6	3,138	0,551	331,4	38,4
MT1-T3	84,47	0,861	6094,2	3,369	1,060	323,8	25,8
MT2-T3	70,17	1,263	8898,4	3,947	0,722	339,7	41,7
MT3-T3	70,76	1,359	8866,1	3,786	0,671	339,5	41,5
MT4-T3	62,80	1,787	10126,8	3,475	0,510	345,4	47,4
MT1-T4	84,49	0,736	6088,1	3,446	1,260	323,8	20,8
MT2-T4	70,62	1,098	8821,7	3,986	0,845	339,3	36,3
MT3-T4	72,86	1,168	8502,2	3,745	0,794	337,7	34,7
MT1-T5	84,05	0,640	6194,0	3,539	1,473	324,5	16,5
MT2-T5	64,21	0,965	9862,0	4,386	0,976	344,2	36,2
MT3-T5	66,29	1,037	9600,3	4,126	0,909	343,0	35,0
MT4-T5	58,87	1,351	10704,3	3,718	0,697	348,0	40,0
MT1-T6	85,22	0,561	5911,7	3,553	1,707	322,6	9,60
MT2-T6	61,91	0,845	10211,7	4,701	1,134	345,8	32,8
MT3-T6	64,75	0,914	9840,2	4,366	1,048	344,1	31,1
MT4-T6	57,39	1,173	10926,4	3,959	0,817	348,9	35,9

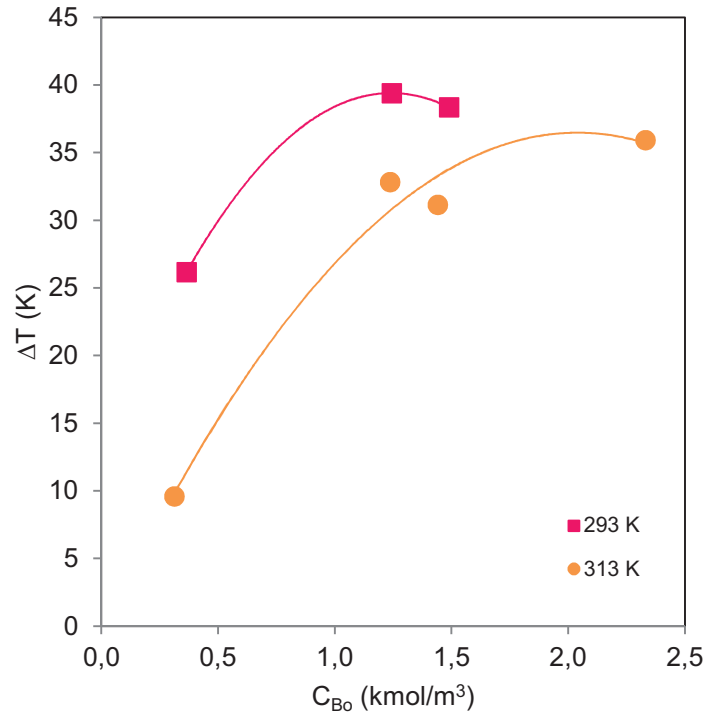


Fig. 6.6 Variación de los incrementos de temperatura interfacial con la concentración inicial de MIPA a las temperaturas indicadas

A partir de la Tabla 6.2, se puede indicar que la temperatura de la interfase, se incrementa respecto a la de operación a medida que lo hace la concentración de alcanolamina, observándose que en el intervalo de 288 a 298 K, los incrementos oscilan entre 24,6 K para la concentración más baja a 288 K, hasta 47,4 K, para la concentración más elevada, y lo hacen de forma regular, también con la temperatura. En cambio, entre 303 y 313 K, los incrementos calculados para concentraciones similares, no siguen la secuencia de seguir aumentando con la temperatura, sino que incluso disminuyen hasta alcanzar el valor más bajo, ($\Delta T = 9,6$ K) que se aprecia a 313 K para la menor concentración y el más elevado ($\Delta T = 40,0$ K) a un $T_B = 308$ K a la mayor C_{Bo} . Estas alteraciones en los incrementos de temperatura, podrían achacarse a que a mayores temperaturas, cuando la generación de calor es elevada, puede existir una eliminación del mismo, además de por transferencia hacia la fase líquida, por convección hacia la fase gaseosa. Ello podría justificar la presencia de las gotas de vapor condensado detectadas en la parte superior del reactor.

Discusión de Resultados

6.1.1.4 Factores de aceleración y módulo de Hatta

Tras determinar la temperatura de la interfase, T_s , y considerando que la constante cinética de la reacción del CO_2 con MIPA está bien establecida, a través de Hikita *et al.* (1977b).

$$\log k_2 = 10,99 - \frac{2152}{T} \quad [6.23]$$

Se puede determinar el módulo de Hatta (Ha), mediante:

$$Ha = \sqrt{\frac{k_{2s} C_{B0} D_{As}}{k_L^2}} \quad [6.24]$$

Al propio tiempo, el factor de aceleración instantáneo a la temperatura T_s , Ei_s , se puede calcular según,

$$Ei_s = 1 + \frac{D_B}{z D_{As}} \frac{C_{B0} He_s}{p_{As}} \quad [6.25]$$

siendo $z = 2$, por la estequiometría de la reacción.

Empleando los valores de Ha y Ei_s , y utilizando la ecuación de DeCoursey (1974), se puede determinar el factor de aceleración E .

$$E = \sqrt{\frac{Ha^4}{4 (Ei_s - 1)^2} + \frac{Ei_s Ha^2}{Ei_s - 1} + 1} - \frac{Ha^2}{2 (Ei_s - 1)} \quad [6.26]$$

En la Figura 6.7 se muestra la secuencia de cálculo aplicada para la determinación de Ha , Ei_s y E , en el régimen de reacción supuesto como instantáneo no isoterma.

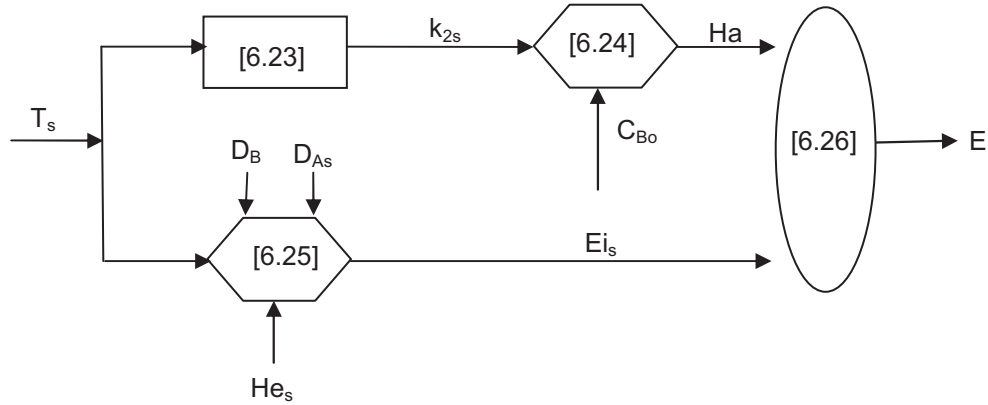


Fig. 6.7 Secuencia de cálculo para determinar Ha , Ei_s y E

En la Tabla 6.3 se recogen los resultados correspondientes a Ha , Ei_s y E , para los experimentos realizados en régimen de reacción instantáneo no isoterma. Donde se aprecia que para todos los experimentos realizados, se cumple la condición de régimen de reacción instantáneo, $E \approx Ei_s$ y $Ha > 10 Ei_s$, que confirma el régimen de reacción instantáneo con elevación de temperatura propuesto.

Por otra parte, la representación en coordenadas logarítmicas de E vs Ha (Fig. 6.8), también permite confirmar el régimen de reacción indicado, al apreciarse que todos los puntos se encuentran ubicados sobre una supuesta curva que estaría situada en el primer cuadrante y alejados de la bisectriz del mismo.

Aspectos que se corresponden con lo apuntado por este grupo de investigación para esta alcanolamina, en condiciones similares de operación (Camacho *et al.*, 1997).

Discusión de Resultados

Tabla 6.3
Factores de aceleración y módulo de Hatta en experimentos con MIPA

EXPTO	T _s K	k _{2s} m ³ /kmol s	Ei _s	Ha	E
MT1-T1	312,6	12745,7	3,63	142,88	3,63
MT2-T1	323,2	21417,1	6,82	357,31	6,82
MT3-T1	326,7	25311,6	7,75	430,20	7,75
MT1-T2	319,2	17681,2	4,35	151,40	4,35
MT2-T2	332,4	32799,9	11,76	402,24	11,75
MT3-T2	331,4	31286,5	13,12	415,50	13,11
MT1-T3	323,8	22076,1	5,43	167,98	5,43
MT2-T3	339,7	45107,9	15,31	461,69	15,30
MT3-T3	339,5	44798,8	16,94	486,10	16,92
MT4-T3	345,4	57579,0	28,61	672,90	28,56
MT1-T4	323,8	22034,4	5,54	153,12	5,53
MT2-T4	339,3	44376,8	17,22	440,88	17,20
MT3-T4	337,7	41391,8	18,27	440,40	18,24
MT1-T5	324,5	22763,4	5,79	140,93	5,79
MT2-T5	344,2	54770,6	22,15	484,24	22,10
MT3-T5	343,0	52059,0	23,98	494,20	23,92
MT4-T5	348,0	63934,7	40,77	661,30	40,62
MT1-T6	322,6	20844,6	6,21	118,21	6,19
MT2-T6	345,8	58493,8	25,78	454,77	25,70
MT3-T6	344,1	54542,0	27,88	460,45	27,78
MT4-T6	348,9	66462,1	46,66	607,79	46,40

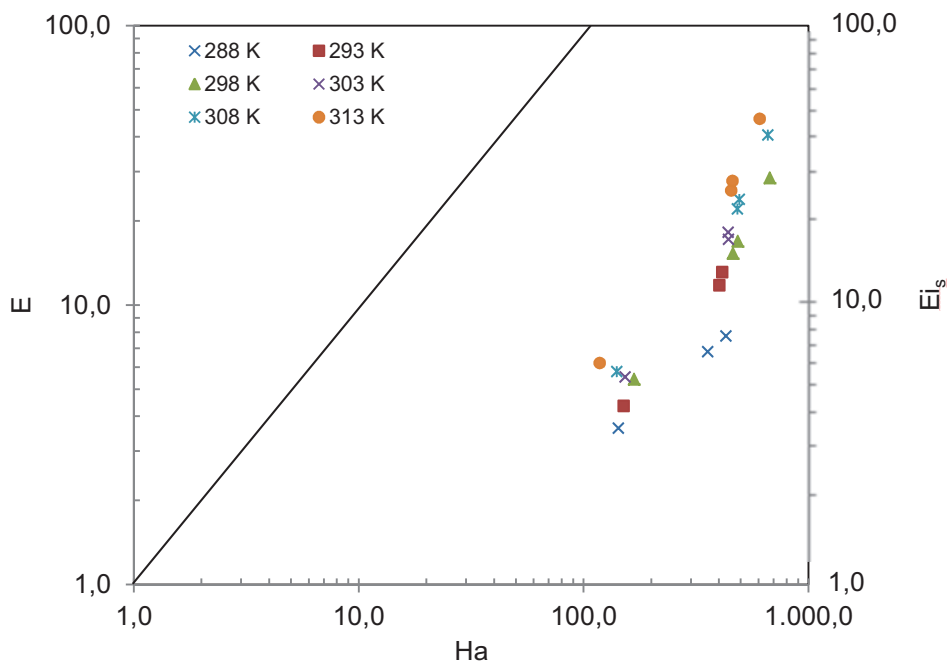


Fig. 6.8 Variación del factor de aceleración (E) con el módulo de Hatta (Ha) en los experimentos de MIPA a las temperaturas indicadas

Discusión de Resultados

6.1.2 Absorción de CO₂ por disoluciones acuosas de DIPA

Diisopropanolamina, HN-(CH₂-CHOH-CH₃)₂, es una alcanolamina secundaria en la que el nitrógeno se encuentra unido a dos grupos de isopropanol.

Tanto los grupos alcohol, como el grupo amino, pueden reaccionar con el dióxido de carbono. Así, el grupo -OH, dará lugar a un derivado del ácido carbónico, según la reacción [6.2], indicada en el apartado 6.1.1 de esta investigación, y que de acuerdo con Astarita *et al.* (1964), sólo es posible a pH ≥ 11.

Por su parte, el grupo amino (-NH), reaccionará para producir un derivado del ácido carbámico, según,



Se han medido los pH de las disoluciones de DIPA, a la temperatura de 293 K, apreciándose un descenso de sus valores, a medida que transcurre el proceso, que puede generalizarse para las restantes concentraciones ensayadas. Así, para la menor concentración (0,0273 M), inicialmente resulta un valor de 9,64 y de 9,46 al finalizar el experimento. Por su parte, para la mayor concentración ensayada a esta temperatura, (0,7553 M), las medidas indican un valor de 10,28 al inicio y de 10,17 al final del experimento, valores similares a los obtenidos en investigaciones anteriores (Sánchez, 2001).

6.1.2.1 Régimen de reacción

En las Tablas 5.32 a 5.37 y en las Figuras 5.32 a 5.37 se recogen los resultados experimentales obtenidos en la absorción de dióxido de carbono en disoluciones acuosas de diisopropanolamina.

Con el fin de determinar el régimen de reacción, se han realizado representaciones gráficas de los valores de la densidad de flujo, N_A, frente a la concentración total de alcanolamina, C_{B0}, a todas las temperaturas ensayadas (Fig.6.9).

A la vista de la Figura 6.9, se aprecia que no existe una relación lineal entre los valores de N_A y C_{B0}, lo que parece descartar que en el rango de temperaturas y concentraciones ensayadas se haya operado bajo un régimen de reacción instantáneo.

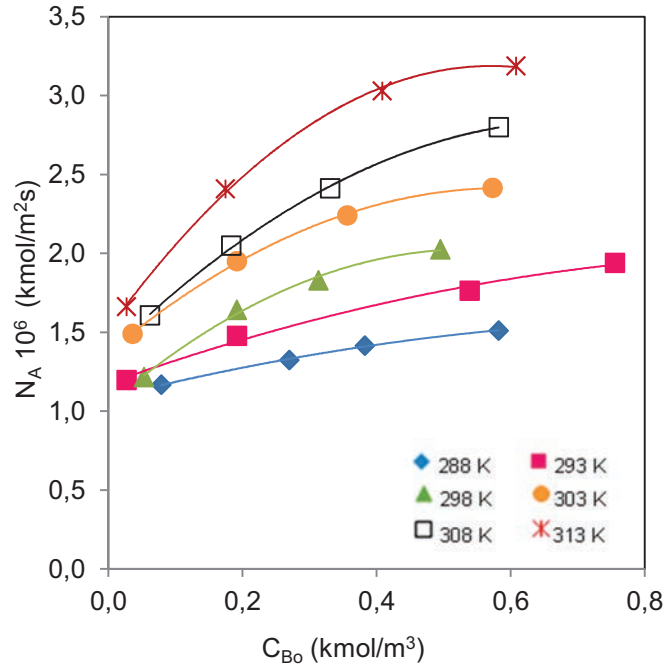


Fig. 6.9 Variación de N_A con la concentración de DIPA a las temperaturas indicadas

Con el objetivo de comprobar si el proceso ocurre bajo un régimen de reacción rápida, se aplicó la expresión [6.13] propuesta por Charpentier, (1981). Admitiendo el orden uno respecto al CO_2 , la expresión anterior se transforma en [6.14], expresión que se puede linealizar en la forma [6.15]. Puesto que C_{A0} coincide con la concentración de CO_2 en equilibrio con la fase gaseosa, C_{A0}^* y esta se puede evaluar mediante la ley de Henry ($p_A = H_e C_A^*$), resulta la expresión [6.16].

La aplicación de esta expresión a los datos obtenidos y su representación gráfica permite, a partir de la ordenada en el origen, calcular la constante cinética $k_{1,n}$ a la temperatura de operación y a partir de la pendiente, obtener el orden de reacción respecto a la alcanolamina.

A partir de los resultados experimentales se han realizado las representaciones de la Figura 6.10.

Discusión de Resultados

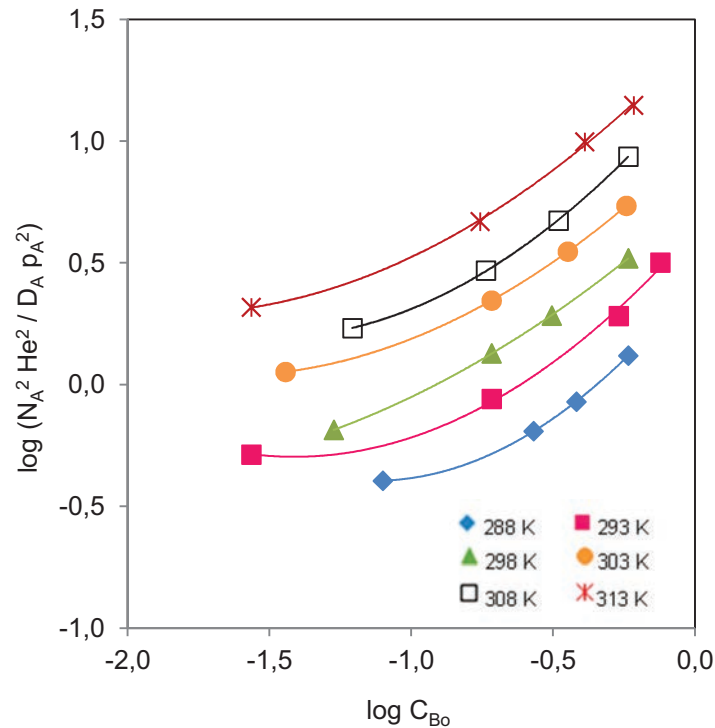


Fig. 6.10 Determinación del régimen de reacción para DIPA a las temperaturas indicadas

Como se deduce de la Figura 6.10, los datos obtenidos no se ajustan al comportamiento requerido para una cinética de primer orden respecto a DIPA y régimen de reacción rápida, por lo que se puede descartar el orden de reacción supuesto respecto a DIPA.

6.1.2.2 Control de temperatura y parámetros cinéticos

El control de la temperatura en el seno de la disolución, al finalizar el proceso de absorción, no muestra valores significativamente diferentes a los de la temperatura de operación de cada experimento, pues los incrementos respecto a dicha temperatura de operación oscilan entre 0,1 y 0,2°C, lo que cabría considerar que la absorción de CO₂ por disoluciones acuosas de diisopropanolamina, transcurre bajo condiciones isotérmicas.

Suponiendo un régimen de reacción rápido, con una cinética de segundo orden respecto a la alcanolamina y uno respecto al CO₂, la expresión [6.14] resulta:

$$N_A = C_{A0} C_{B0} \sqrt{D_A k_{1,2}} \quad [6.28]$$

y puesto que C_{A0} coincide con la concentración de CO_2 en equilibrio con la fase gaseosa C_{A0}^* , resulta:

$$N_A = C_{B0} \frac{p_A}{p_{He}} \sqrt{D_A k_{1,2}} \quad [6.29]$$

y una ordenación posterior conduce a:

$$\frac{N_A}{p_A} \frac{p_{He}}{D_A^{1/2}} = \sqrt{k_{1,2} C_{B0}} \quad [6.30]$$

La aplicación de la expresión [6.30] a nuestros datos experimentales permite la representación del primer miembro de la expresión frente a C_{B0} , (Fig. 6.11).

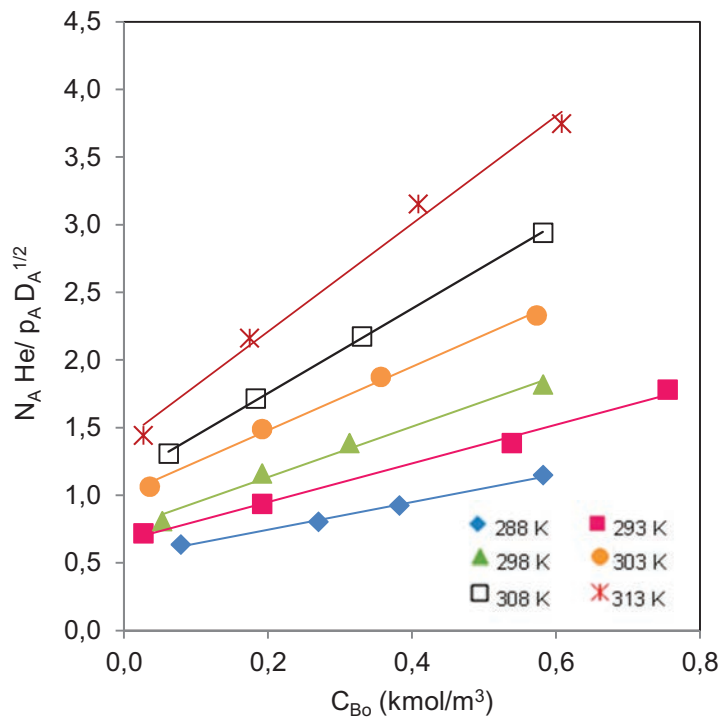


Fig. 6.11 Determinación del régimen de reacción para DIPA a las temperaturas indicadas para una cinética de segundo orden respecto a la amina

Discusión de Resultados

El análisis de la Figura 6.11, muestra la existencia de una aceptable relación lineal para cada temperatura, lo que indicaría que el régimen por el que transcurre el proceso sería el de una reacción rápida, a la vez que confirma el orden de reacción propuesto para el sistema, siendo ello coincidente con lo indicado por este grupo de investigación en estudios anteriores (Camacho *et al.*, 2005b).

La aplicación del método de mínimos cuadrados a los datos representados, ha permitido obtener los valores de la constante cinética, $k_{1,2}$, para cada una de las temperaturas en que se ha operado, como se recoge en la Tabla 6.4 junto a la bondad del ajuste.

Tabla 6.4
Parámetros cinéticos en la absorción de CO₂ con DIPA

T K	k_{1,2} m ⁶ /kmol ² s	0.0	r²
288	1,04	0,54	0,995
293	2,05	0,66	0,993
298	3,50	0,76	0,987
303	5,51	1,01	0,996
308	9,78	1,13	0,999
313	15,88	1,41	0,990

A partir de los datos recogidos en la Tabla 6.4, se ha tratado de ajustar los valores correspondientes de $k_{1,2}$ y T a una expresión tipo Arrhenius (Fig. 6.12), donde la representación de $\ln k_{1,2}$ frente a $1/T$, permite apreciar una relación lineal aceptable.

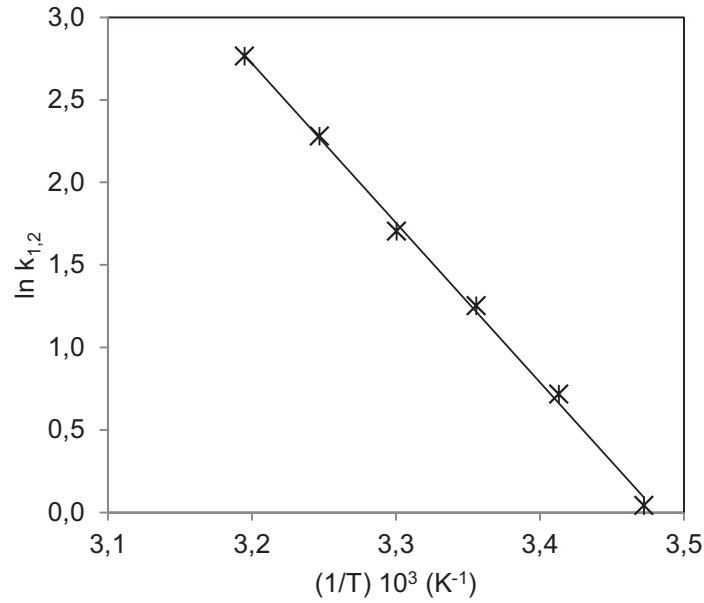


Fig. 6.12 Variación de la constante cinética con la temperatura

El ajuste de los datos, mediante el método de mínimos cuadrados, ha permitido proponer una expresión para la constante cinética de acuerdo con el orden propuesto, que es válida para el intervalo de temperaturas ensayadas.

$$\ln k_{1,2} = 33,64 - \frac{9661,3}{T} \quad [6.31]$$

Deduciéndose a partir de esta ecuación un valor para la energía de activación aparente $(Ea)_{ap}$ de 80,3 kJ/ mol, que es muy superior a 41,8 kJ/mol obtenido por Danckwerts y Sharma, 1966, cuando operan bajo condiciones diferentes y consideran un régimen de reacción uno respecto a la alcanolamina, y algo mayor que el obtenido en investigaciones anteriores bajo similares condiciones (Camacho *et al.*, 2005b).

Discusión de Resultados

6.1.2.3 Factores de aceleración y módulo de Hatta

Determinada la expresión para la constante cinética, aplicable al rango de temperaturas ensayadas, se puede calcular el módulo de Hatta, mediante la expresión [6.24].

De igual modo, empleando la expresión [6.25], se ha evaluado el factor de aceleración instantáneo E_i , a las temperaturas de operación, siendo $z = 2$, de acuerdo con la estequiometría de la reacción.

Finalmente, con los valores de H_a y E_i obtenidos y aplicando la ecuación de DeCoursey (1974) [6.26], se ha determinado el factor de aceleración, E .

Los resultados obtenidos para E_i , E y H_a , se recogen en la Tabla 6.5. El análisis de los mismos, indica que se cumple la hipótesis de régimen de reacción rápida propuesta, por cuanto $E_i \gg E$ y $E_i > H_a$, sin embargo, no se cumple la condición de régimen de reacción rápido propiamente dicho, que supondría que $E = H_a$, sino que se observan valores prácticamente coincidentes entre E y $\sqrt{1+H_a^2}$, que sería indicativo de un régimen moderadamente rápido. Sólo las mayores concentraciones de DIPA para los experimentos a 303, 308 y 313 K, se aprecia una mayor diferencia, lo que podría indicar que en esos casos se podría estar en un régimen de transición desde el moderadamente rápido al rápido, o rápido propiamente dicho como se puede apreciar al ser $E \approx H_a$.

Por otra parte, en la mayoría de los experimentos se cumple que $0,3 < H_a < 3,0$, lo que coincide con Charpentier (1981), y confirma los resultados obtenidos por este grupo de investigación (Camacho *et al.*, 2005b), en el sentido de que el proceso de absorción de CO_2 por disoluciones acuosas de DIPA, transcurre en régimen de reacción moderadamente rápido.

La representación gráfica de E vs H_a (Fig. 6.13), en coordenadas logarítmicas, viene a confirmar lo indicado, apreciándose que para altas concentraciones y temperaturas, los valores se ajustan de forma aceptable a la bisectriz del primer cuadrante, hecho característico del régimen de reacción rápida.

Tabla 6.5
Factores de aceleración y módulo de Hatta en los experimentos con DIPA

EXPTO	T K	Ei	Ha	E	$\sqrt{1 + Ha^2}$
DT1-T1	288	2,17	0,15	1,01	1,01
DT2-T1		3,59	0,46	1,09	1,10
DT3-T1		4,39	0,62	1,16	1,17
DT4-T1		5,90	0,82	1,26	1,29
DT1-T2	293	1,80	0,06	1,00	1,00
DT2-T2		3,26	0,40	1,07	1,08
DT3-T2		6,23	0,96	1,34	1,38
DT4-T2		8,36	1,17	1,48	1,54
DT1-T3	298	2,11	0,15	1,01	1,01
DT2-T3		3,54	0,51	1,11	1,12
DT3-T3		4,75	0,78	1,24	1,27
DT4-T3		7,57	1,25	1,53	1,60
DT1-T4	303	1,98	0,14	1,01	1,01
DT2-T4		3,85	0,68	1,18	1,21
DT3-T4		5,75	1,17	1,45	1,54
DT4-T4		8,40	1,65	1,79	1,93
DT1-T5	308	2,44	0,30	1,04	1,04
DT2-T5		4,12	0,84	1,26	1,31
DT3-T5		6,10	1,43	1,61	1,74
DT4-T5		9,69	2,18	2,16	2,40
DT1-T6	313	2,02	0,16	1,01	1,01
DT2-T6		4,38	0,98	1,33	1,40
DT3-T6		8,21	2,07	2,04	2,30
DT4-T6		11,66	2,76	2,58	2,94

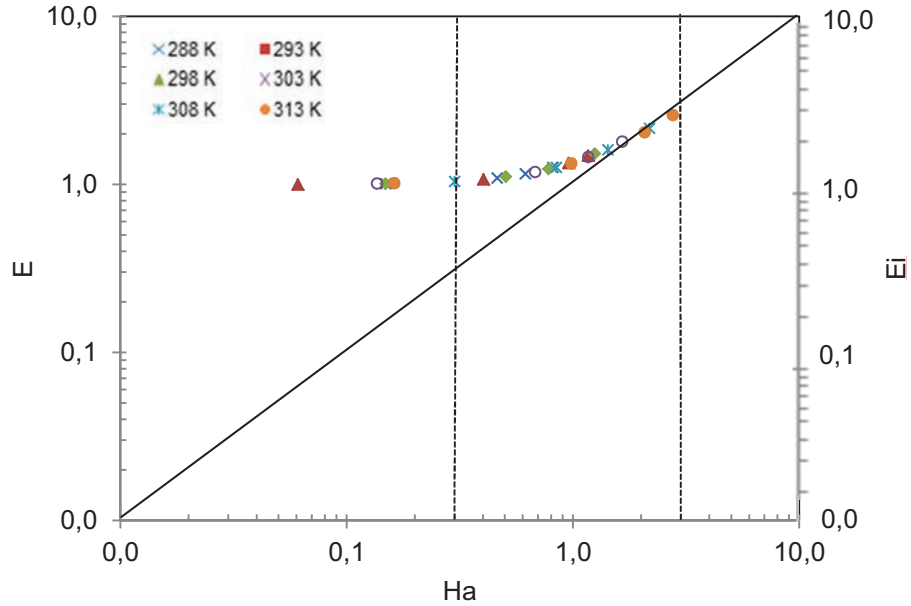
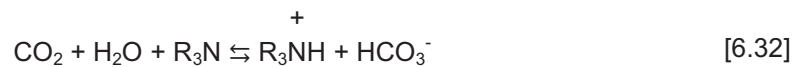


Fig. 6.13 Variación del factor de aceleración (E) con el módulo de Hatta (Ha) en los experimentos de DIPA a las temperaturas indicadas

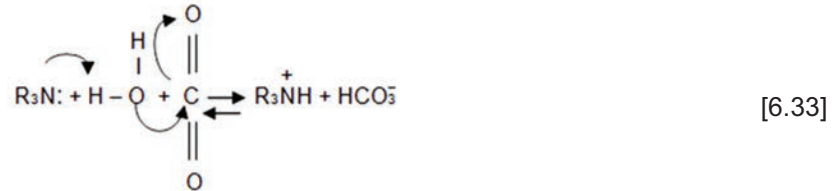
6.1.3 Absorción de CO₂ por disoluciones acuosas de TEA

Trietanolamina (HO-CH₂-CH₂)₂-N-CH₂-CH₂-OH, es una amina terciaria en la que el nitrógeno se une a tres grupos etanólicos.

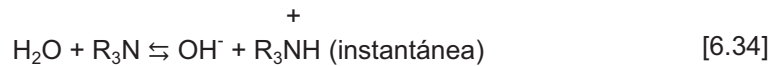
En general, en una disolución acuosa, la reacción del CO₂ con alcanolaminas terciarias se puede expresar como:



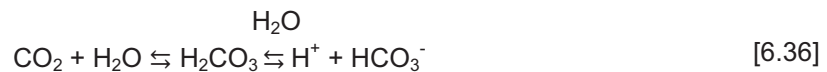
La reacción que tiene lugar entre el dióxido de carbono y las disoluciones acuosas de TEA, es una catálisis básica de la alcanolamina en la reacción de hidratación del CO₂ (Donalson y Nguyen, 1980).



Una reacción en dos fases de acuerdo con el siguiente mecanismo propuesto por Savage *et al.* (1981):



El mecanismo incluye las reacciones [6.3] y [6.4], y la importancia relativa de ellas y de la [6.33], dependerá de las concentraciones de amina, pero que según Blanwhoff *et al.* (1983), en este caso, la contribución de la [6.3] parece ser de importancia, e implicaría un mecanismo que incluye la reacción directa del CO₂ con el agua, a la que seguiría una disociación rápida del ácido carbónico, según:



reacción en la que el pH tendría gran importancia, al verse favorecida a valores de pH iguales o superiores a 11. De todo lo anterior, se deduciría que las alcanolaminas terciarias no reaccionan directamente con el CO₂ y por tanto no forman carbamato.

Las medidas de pH realizadas de forma puntual a 293 K, indican que tanto a la menor concentración como a la mayor, el pH disminuye, situándose en el primer caso a un valor de 8,61 al inicio del experimento y 8,35 al finalizar el mismo, mientras que para concentraciones más elevadas, lo hace a 9,80 y 9,62, datos que se mueven en el mismo entorno que los detectados por este grupo de investigación en el curso de anteriores investigaciones (La Rubia, 2005).

6.1.3.1 Régimen de reacción

Los resultados experimentales obtenidos en la absorción de dióxido de carbono en disoluciones acuosas de TEA aparecen en las Tablas 5.25 a 5.30, donde se recogen los valores de las densidades de flujo, N_A, la presión parcial del CO₂ y las relaciones de carbonatación obtenidas para cada una de las concentraciones iniciales de TEA y temperaturas

Discusión de Resultados

ensayadas. Mostrándose en las Figuras 5.25 a 5.30, las variaciones de Q frente a t para todos los experimentos realizados.

Al igual que ocurre con los experimentos con las otras alcanolaminas antes consideradas, al operar con CO_2 puro, la presión parcial inicial del mismo oscila muy poco de un experimento a otro, siendo sólo función de la presión parcial del agua y de la temperatura de operación.

Para conocer el régimen de reacción, se han realizado representaciones de N_A vs C_{B_0} , como la que se muestra en la Figura 6.14 para la serie a 298 K.

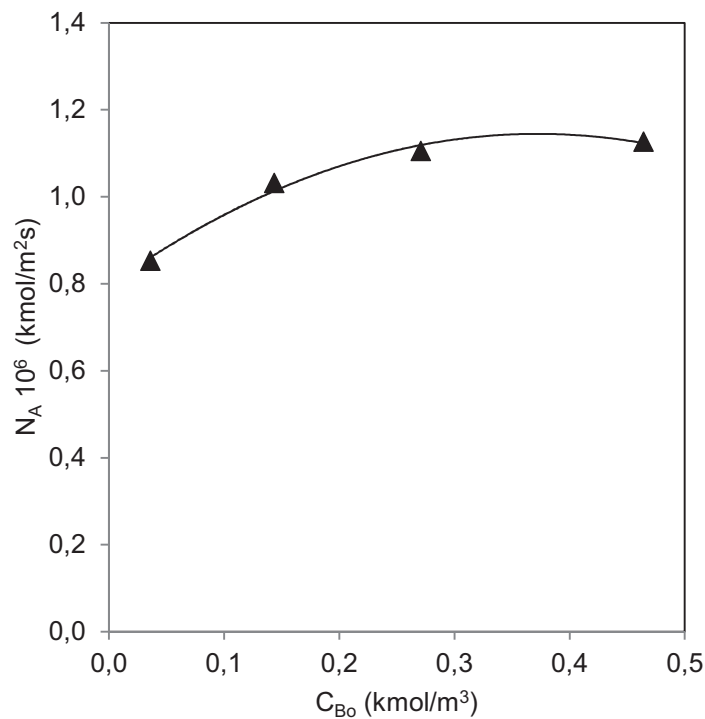


Fig. 6.14 Variación de N_A en los experimentos con TEA a 298 K.

El análisis de la Figura 6.14, nos indica la ausencia de relación lineal entre la densidad de flujo y la concentración de TEA, lo que permitiría descartar la existencia de un régimen de reacción instantánea, pudiéndose pensar que la absorción tiene lugar en régimen de reacción rápida.

Representaciones similares realizadas para el resto de las temperaturas ensayadas (Fig. 6.15) han permitido las mismas consideraciones, lo que supondría, como hipótesis a comprobar, que se puede estar en presencia de un régimen de reacción rápida.

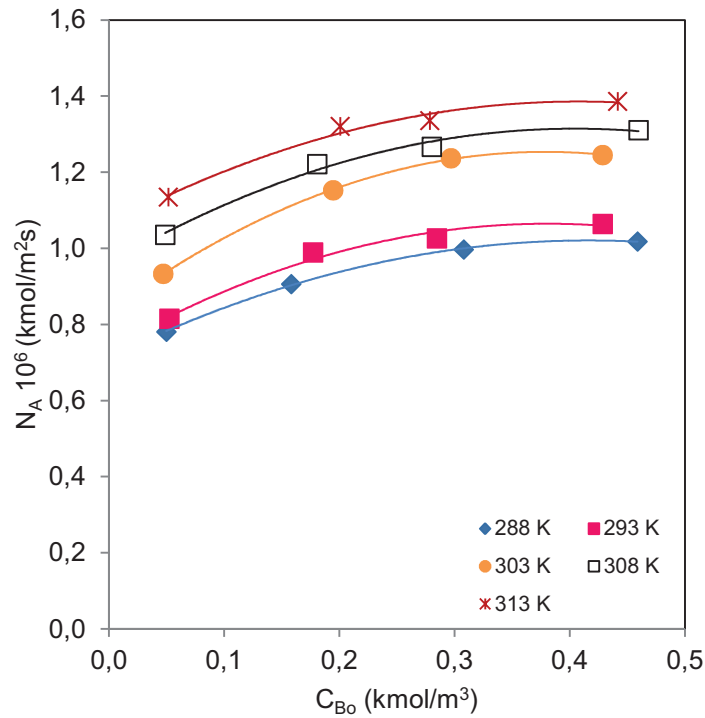


Fig. 6.15 Variación de N_A en los experimentos con TEA a las temperaturas indicadas

Para comprobar dicha hipótesis, se va a aplicar a los resultados experimentales la expresión propuesta por Charpentier, (1981) [6.13], ya citada en apartados anteriores.

$$N_A = \sqrt{\frac{2}{m+1}} D_A k_{m,n} C_A^{m+1} C_{B0}^n$$

La concordancia en cuanto al orden de reacción entre todos los grupos de investigación que han estudiado la absorción de dióxido de carbono por disoluciones acuosas de TEA, con distintos tipos de contactores, indica que la reacción transcurre con un orden de reacción uno respecto al CO_2 , Hikita *et al.* (1977a), Blauwhoff *et al.* (1983), por lo que admitiendo ello, resulta la expresión [6.14], que linealizada conduce a la [6.15] y esta a la [6.16].

Discusión de Resultados

$$\log \left[\frac{N_A^2 He^2}{p_A^2 D_A} \right] = \log k_{1,n} + n \log C_{Bo}$$

Las representaciones gráficas de $\log [(N_A^2 He^2) / (D_A^2 p_A^2)]$ frente a $\log C_{Bo}$, ha permitido la Figura 6.16, que a modo de ejemplo se muestra para la serie a 298 K. En ella, la relación lineal obtenida, sería indicativo del régimen de reacción rápida propuesto.

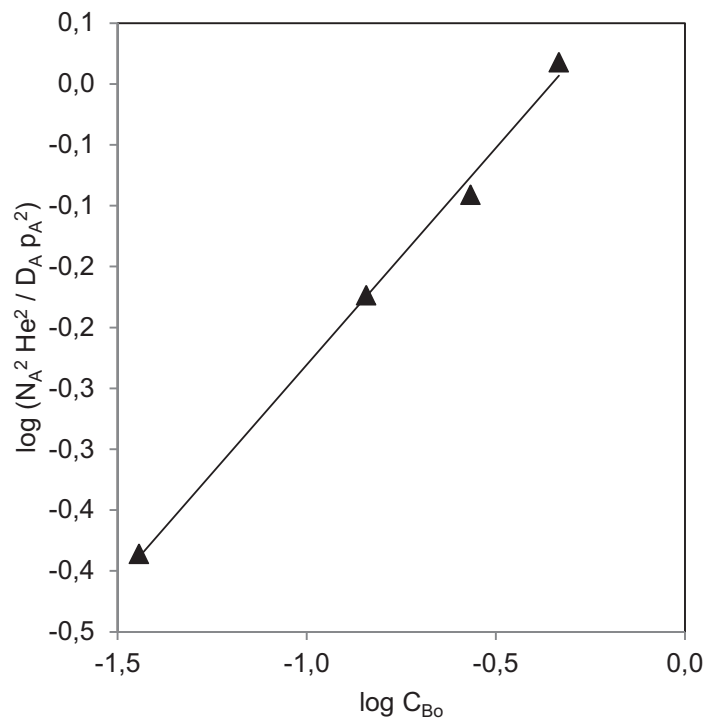


Fig. 6.16 Determinación del régimen de reacción para TEA a 298 K

De la pendiente de la línea trazada en dicha figura, se deduce un valor para el orden de reacción de TEA de 0,85 y de la ordenada en el origen, un valor para la constante cinética de 3,10, lo que hace pensar en que nos encontramos ante una cinética de primer orden respecto a la alcanolamina.

6.1.3.2 Control de temperatura y parámetros cinéticos

Las medidas de temperatura realizadas en el seno de la disolución, en los experimentos de absorción con disoluciones acuosas de TEA, no muestran variaciones de temperatura respecto a las de operación, pues oscilan entre 0,1 y 0,2°C, lo que viene a indicar la no existencia de efectos térmicos y en consecuencia, que la reacción entre el dióxido de carbono y trietanolamina tiene lugar bajo condiciones isotérmicas.

A partir de las representaciones gráficas similares a la Fig. 6.16, realizadas a las restantes temperaturas y concentraciones consideradas en régimen de reacción rápida, se han obtenido los órdenes de reacción y las constantes cinéticas que se recogen en la Tabla 6.6. Donde se aprecia cierta concordancia con lo indicado anteriormente respecto al orden de reacción, y coincidencias en cuanto a los resultados obtenidos por La Rubia *et al.* (2012).

Tabla 6.6
Parámetros cinéticos en el proceso de absorción con TEA

T K	k_2 (m ³ /kmol s)	pend	r ²
288	1,65	0,85	0,992
293	2,23	0,99	0,997
298	3,10	0,85	0,999
303	4,72	0,76	0,995
308	5,93	0,69	0,994
313	8,19	0,58	0,989

Los resultados obtenidos para las constantes cinéticas se han tratado de correlacionar con la temperatura (T), según una ecuación de tipo Arrhenius. Así, en la Figura 6.17 se ha representado ln k_2 vs 1/T, apareciendo una buena linealidad.

Discusión de Resultados

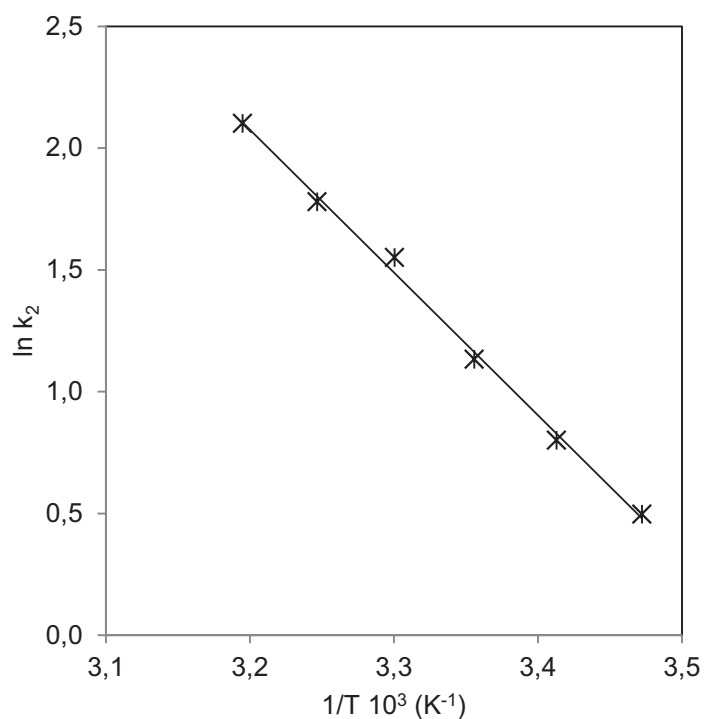


Fig. 6.17 Variación de la constante cinética con la temperatura en los experimentos con TEA

El ajuste por el método de mínimos cuadrados, resulta aceptable, por lo que se puede deducir la expresión:

$$\ln k_2 = 20,83 - \frac{5623,4}{T} \quad [6.37]$$

Dicha ecuación es comparable con la obtenida por Hikita *et al.* (1977a), que emplea un contactor distinto, presiones parciales de CO₂ reducidas, pero un rango de concentraciones similar. Del mismo modo, también lo es con el obtenido en investigaciones anteriores por este grupo de investigación bajo las mismas condiciones (La Rubia *et al.*, 2012).

A partir de la ecuación para la cinética obtenida [6.37], se ha deducido la energía de activación aparente (Ea)_{ap}, resultando un valor de 46,8 kJ/mol, semejante al obtenido por Hikita *et al.* (1977a) y La Rubia *et al.* (2012).

6.1.3.3 Factores de aceleración y módulo de Hatta

Una vez determinada la expresión de la constante cinética en el rango de temperaturas ensayado, y empleando la secuencia de cálculo de la Figura 6.7, pero a las temperaturas de operación T_B , se van a determinar los valores de Ha , Ei y E , mediante las expresiones [6.24], [6.25] y [6.26], siendo $z = 1$ debido a la estequiometría de la reacción (Tabla 6.7).

De los datos presentados en la Tabla 6.7 se deduce, que en cada uno de los experimentos considerados en régimen de reacción rápida, se cumple que $Ei \gg E$ y $Ei > Ha$, que serían los requerimientos necesarios para confirmar dicha hipótesis. No obstante, no resulta $E = Ha$, como sería necesario para un régimen de reacción rápido propiamente dicho, siendo $E \approx \sqrt{1 + Ha^2}$, que es propio de un régimen moderadamente rápido. No obstante, los experimentos MT20-T5 y MT20-T6, correspondientes a 308 y 313 K, muestran valores muy similares para E y Ha , lo que podría hacer pensar en un régimen de reacción rápido que se pondría de manifiesto al aumentar la temperatura y a concentraciones elevadas.

Finalmente la representación de E vs Ha (Fig. 6.18), en coordenadas logarítmicas, confirma el régimen de reacción propuesto y muestra que la mayor parte de los valores de Ha , se encuentran comprendidos entre 0,3 y 3,0 que vendría a indicar que la absorción de CO_2 puro por disoluciones acuosas de trietanolamina, para el rango de temperaturas y concentraciones ensayado, tiene lugar en un régimen de reacción moderadamente rápido. Sin embargo, a concentraciones muy bajas, surgen valores de Ha inferiores a 0,3, y en estos casos, se podría pensar que los experimentos transcurren en un régimen de reacción lenta o intermedio entre lenta y moderadamente rápida. Por el contrario, el ajuste de algunos puntos a la bisectriz del primer cuadrante, confirmaría lo indicado anteriormente en el sentido de que a la mayor concentración y a temperaturas igual o superiores a 308 K, el proceso puede estar ocurriendo en un régimen de reacción rápida.

Discusión de Resultados

Tabla 6.7
Factores de aceleración y módulo de Hatta en experimentos con TEA

EXPTO	T K	Ei	Ha	E	$\sqrt{1 + Ha^2}$
MT17-T1	288	1,43	0,17	1,01	1,01
MT18-T1		2,29	0,51	1,11	1,12
MT19-T1		3,44	0,93	1,32	1,37
MT20-T1		4,63	1,30	1,56	1,64
MT17-T2	293	1,58	0,18	1,02	1,02
MT18-T2		3,95	0,90	1,31	1,16
MT19-T2		5,48	1,26	1,55	1,35
MT20-T2		5,48	1,26	1,55	1,61
MT17-T3	298	1,44	0,14	1,01	1,01
MT18-T3		2,68	0,55	1,13	1,14
MT19-T3		4,09	0,99	1,36	1,41
MT20-T3		6,27	1,57	1,76	1,86
MT17-T4	303	1,70	0,22	1,02	1,02
MT18-T4		3,70	0,87	1,29	1,32
MT19-T4		5,06	1,28	1,55	1,62
MT20-T4		6,86	1,75	1,89	2,01
MT17-T5	308	1,85	0,27	1,03	1,03
MT18-T5		3,96	0,94	1,34	1,37
MT19-T5		5,52	1,41	1,65	1,73
MT20-T5		8,38	2,16	2,21	2,38
MT17-T6	313	2,10	0,30	1,04	1,04
MT18-T6		5,02	1,11	1,45	1,49
MT19-T6		6,48	1,50	1,72	1,80
MT20-T6		9,59	2,23	2,29	2,45

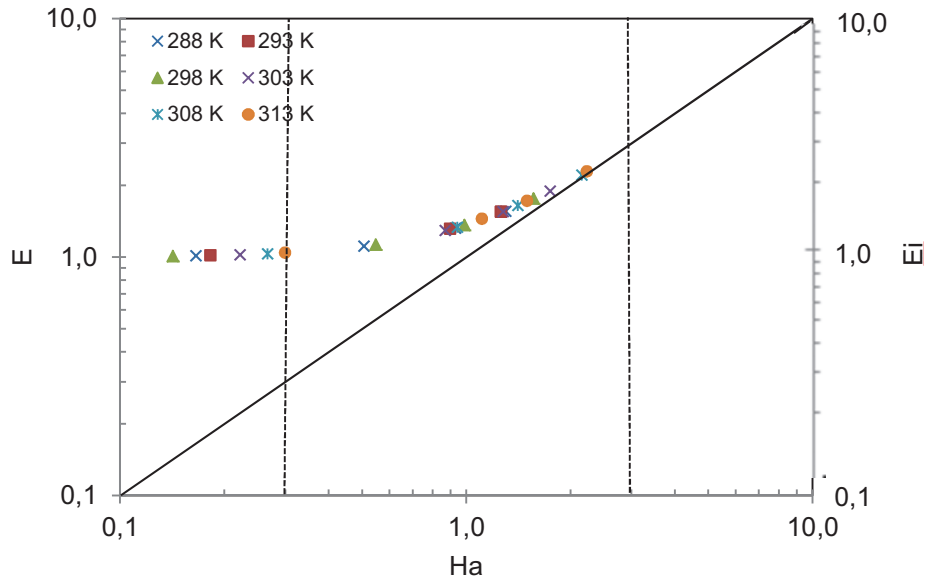


Fig. 6.18 Variación del factor de aceleración (E) con el módulo de Hatta (Ha) en los experimentos de TEA a las temperaturas indicadas

6.1.4 Absorción de CO_2 por disoluciones acuosas de mezclas de MIPA/TEA

A continuación, se van a considerar los resultados experimentales obtenidos en la absorción de dióxido de carbono a altas presiones parciales por disoluciones acuosas de mezclas de monoisopropanolamina y trietanolamina. Dos alcanolaminas que ya han sido estudiadas de forma individual en los apartados 6.1.1 y 6.1.3 respectivamente, como parte integrante de los objetivos de esta investigación, que comprende para el sistema MIPA/TEA, las relaciones 100/0; 75/25; 50/50; 25/75 y 0/100 y que corresponden con la 100/0 y 0/100.

En los apartados que se desarrollan seguidamente, se analizarán los comportamientos de la mezcla de alcanolaminas para detectar la influencia, que la proporción entre ellas puede afectar a su comportamiento como absorbente del CO_2 .

6.1.4.1 Absorción de CO_2 por disoluciones de MIPA/TEA (75/25)

En las Figuras 5.8 a 5.13, se muestran las representaciones gráficas de Q vs t , de los experimentos realizados con mezclas de MIPA y TEA en la relación 75/25, en el rango de temperaturas de 288 a 313 K. De igual modo, en la Tabla 5.8 a 5.13 se recogen para cada

Discusión de Resultados

temperatura, los valores de las densidades de flujo, (N_A), a las concentraciones iniciales de alcanolaminas (C_{B_0}) establecidas, las condiciones de operación y las relaciones de carbonatación.

El control de pH realizado de forma puntual a la mayor concentración y 298 K de temperatura, indica que al inicio del experimento, se sitúa en un valor de 10,69, descendiendo según evoluciona la absorción hasta 10,12 al finalizar el mismo, comportamiento que es similar al observado para los casos de MIPA o TEA puros.

En este sentido, cabe señalar que en principio, la absorción se verá influenciada tanto por la formación del carbamato propio de la alcanolamina primaria, como es el caso de MIPA [6.38].



Como por la presencia de TEA, que evolucionaría, según el mecanismo descrito en 6.1.3, dando lugar a la formación de bicarbonato, según [6.39], pero no de carbamato.



El estudio de las relaciones de carbonatación indica que en todos los experimentos, $\eta < 0,5$ y según Astarita *et al.* (1964), cuando ello ocurre, el producto mayoritario de la reacción es el carbamato, sin perjuicio del bicarbonato que se puede estar produciendo.

6.1.4.1.1 Régimen de reacción

Con el fin de determinar el régimen de reacción por el que transcurre el proceso de absorción, se han considerado los criterios de Astarita *et al.* (1964), lo que ha permitido descartar la existencia de un régimen de reacción hidrodinámico o de absorción física.

La representación gráfica de N_A vs C_{B_0} , para el rango de concentraciones ensayada, se muestra en la Figura 6.19, para todas las temperaturas.

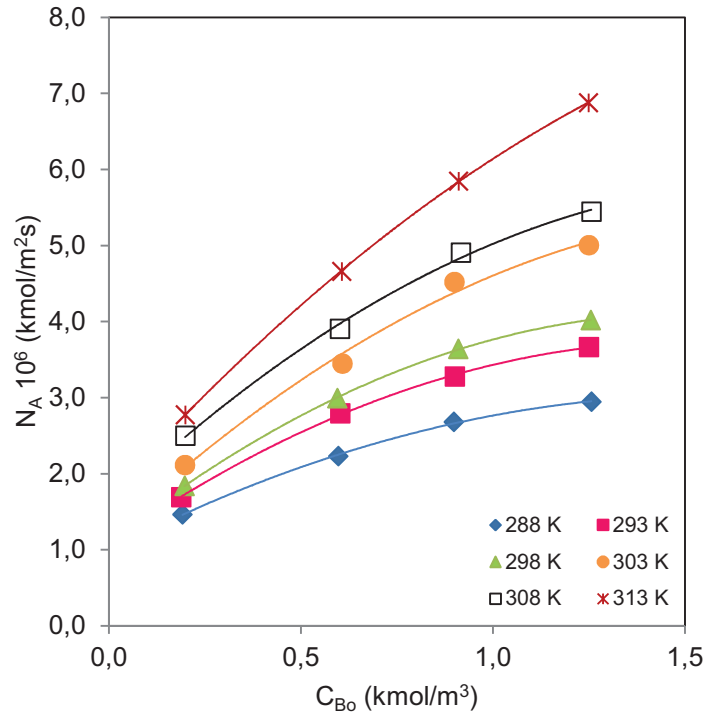


Fig. 6.19 Variación de N_A en los experimentos MIPA/TEA (75/25) a las temperaturas indicadas

Del estudio de la Figura 6.19, se puede concluir que la ausencia de relación lineal, descarta la existencia de un régimen de reacción instantáneo. Sin embargo, se puede considerar que el proceso podría transcurrir en régimen de reacción rápido. Para comprobar esta hipótesis, se aplica a los resultados experimentales la expresión propuesta para este tipo de régimen (Charpentier, 1981), considerando ordenes de reacción para el CO_2 y mezcla de alcanolaminas de uno. Su linealización, ha permitido la representación de $\log [(N_A^2 He^2)/(D_A p_A^2)]$ para la serie a 298 K (Fig. 6.20), donde se aprecia cierta relación lineal que sería indicativo del tipo de régimen propuesto.

Discusión de Resultados

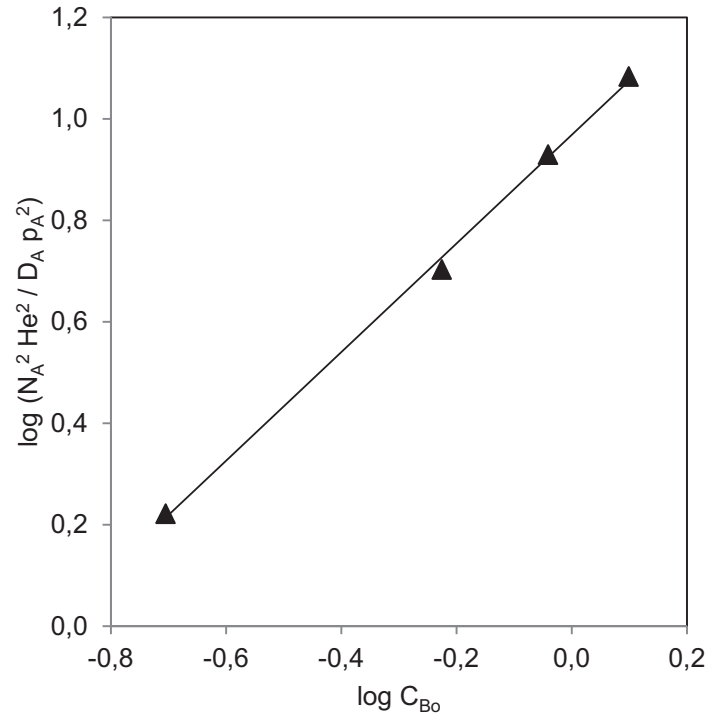


Fig. 6.20 Determinación del régimen de reacción MIPA/TEA (75/25) a 298 K

6.1.4.1.2 Control de temperatura y parámetros cinéticos

El control de la temperatura realizado en el seno de la disolución, al término de los experimentos indica que los incrementos detectados respecto a la temperatura de operación, pueden considerarse despreciables, por cuanto en algunos casos no se detectan y en otros oscilan entre 0,1-0,2°C, por lo que se puede concluir que el proceso tiene lugar en condiciones isotérmicas.

Representaciones como la de la Figura 6.20, realizadas para las restantes temperaturas, dan lugar a la Figura 6.21. De las relaciones lineales observadas, se puede deducir que en el resto de temperaturas ensayadas también podría transcurrir la absorción mediante un régimen de reacción rápida.

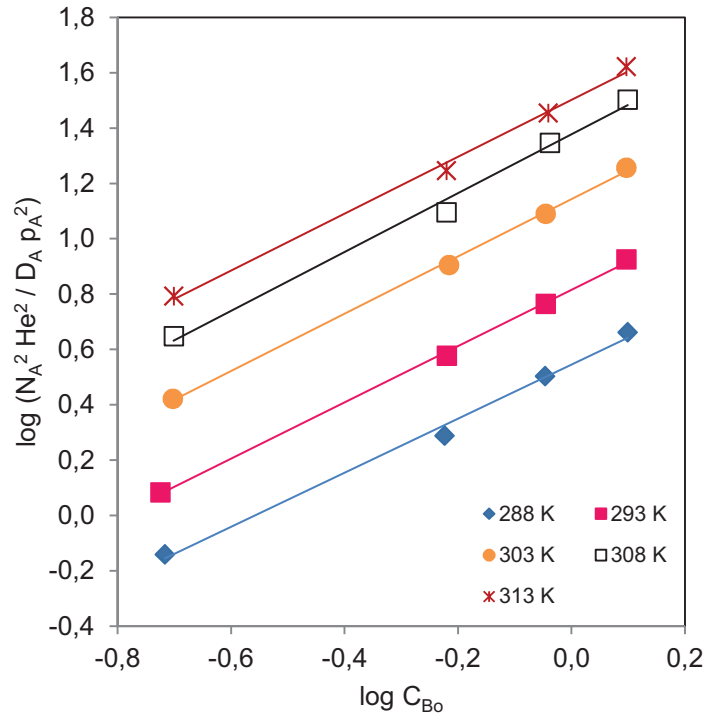


Fig. 6.21 Determinación del régimen de reacción MIPA/TEA (75/25) a las temperaturas indicadas

El tratamiento aplicado a los datos, ha facilitado obtener, por el método de mínimos cuadrados los ajustes correspondientes que han dado lugar a los resultados que se recogen en la Tabla 6.8. Observándose que las pendientes de las líneas, que proporcionan el orden de reacción respecto a la alcanolamina global es uno, como se había supuesto.

Discusión de Resultados

Tabla 6.8
Parámetros cinéticos en el proceso de absorción con MIPA/TEA (75/25)

T K	$k_{1,1}$ $\text{m}^3/\text{kmol}^2 \text{ s}$	pend	r^2
288	3,51	0,98	0,994
293	6,53	1,02	0,999
298	9,29	1,07	0,998
303	13,87	1,03	0,998
308	23,87	1,06	0,992
313	31,69	1,03	0,996

A partir de la Tabla 6.8 se han correlacionado los valores de $k_{1,1}$ y T, a una expresión tipo Arrhenius, dando lugar a la expresión [6.40].

$$\log k_{1,1} = 28,70 - \frac{7886,5}{T} \quad [6.40]$$

A partir de la pendiente de la ecuación anterior, se ha podido deducir un valor de 65,6 kJ/mol, para la energía de activación aparente $(E_a)_{ap}$.

6.1.4.1.3 Factores de aceleración y módulo de Hatta

Conocida la constante cinética, la determinación del módulo de Hatta es inmediata mediante la expresión [6.24]. De igual modo, por aplicación de la ecuación [6.25], se puede determinar el factor de aceleración instantáneo (E_i) y mediante [6.26], el factor de aceleración (E).

En la Tabla 6.9, se recogen los valores de los parámetros antes considerados. Del estudio entre ellos se comprueba que en todos los casos $E_i \gg E$ y $E_i > Ha$, lo que es propio de un régimen de reacción rápido, lo que confirmaría la hipótesis de partida. Pero, sólo se cumple que $E \approx Ha$, en casos puntuales, como en el experimento MT6-T1; MT6-T2 y MT6-T3. Por otra parte, se aprecia que, en algunos casos, se cumple que $E \approx \sqrt{1 + Ha^2}$, que indicaría que el régimen, aún siendo de reacción rápida, no lo es propiamente dicho sino que sería moderadamente rápido. Pero también, hay casos en los que las diferencias entre E y $\sqrt{1 + Ha^2}$, son algo mayores, principalmente a partir de las concentraciones MT7 en el rango de temperaturas estudiado; quizás cabría pensar, que para esta relación MIPA/TEA, 75/25, el

efecto de MIPA, se está haciendo sentir y el régimen de reacción está pasando en una transición hacia instantáneo.

Tabla 6.9
Factores de aceleración y módulo de Hatta en experimentos con MIPA/TEA (75/25)

EXPTO	T K	Ei	Ha	E	$\sqrt{1 + Ha^2}$
MT5-T1	288	1,72	0,62	1,16	1,17
MT6-T1		3,02	1,78	1,79	2,04
MT7-T1		3,97	2,51	2,27	2,70
MT8-T1		5,25	3,22	2,80	3,37
MT5-T2	293	1,83	0,66	1,18	1,20
MT6-T2		3,46	1,97	1,94	2,21
MT7-T2		4,60	2,79	2,49	2,97
MT8-T2		6,06	3,60	3,11	3,74
MT5-T3	298	2,05	0,85	1,27	1,32
MT6-T3		3,92	2,41	2,21	2,61
MT7-T3		5,37	3,46	2,94	3,60
MT8-T3		7,12	4,42	3,68	4,53
MT5-T4	303	2,17	1,10	1,39	1,49
MT6-T4		4,93	3,14	2,71	3,30
MT7-T4		7,18	4,39	3,68	4,51
MT8-T4		10,73	5,65	4,81	5,73
MT5-T5	308	2,51	1,36	1,54	1,69
MT6-T5		5,21	3,85	3,09	3,98
MT7-T5		63,62	5,52	5,76	5,61
MT8-T5		88,16	7,01	7,29	7,08
MT5-T6	313	2,77	1,46	1,61	1,77
MT6-T6		5,95	4,16	3,37	4,28
MT7-T6		8,27	5,88	4,59	5,97
MT8-T6		11,12	7,49	5,86	7,55

Discusión de Resultados

Por último, una representación de E vs Ha (Fig. 6.22), permite comprobar que a bajas concentraciones se cumple que $0,3 < Ha < 3,0$, lo que vendría a indicar que en estos casos, la absorción de CO_2 puro, por disoluciones acuosas de mezclas de MIPA/TEA en la relación 75/25, tiene lugar a un régimen de reacción moderadamente rápido con orden de reacción uno tanto para el CO_2 , como para la amina global. Que a las concentraciones 0,5976 M a 288 K, 0,6028 M a 293 K y 0,5920 M a 298 K, el régimen de reacción es rápida y por encima de dichas concentraciones, y valores de $Ha > 2$ el proceso entra en un régimen de transición hacia el de reacción instantánea, al apreciarse que los puntos se encuentran ya situados a la derecha de la bisectriz del primer cuadrante pero muy próximos a ella, lo que viene a indicar que el régimen de reacción instantánea no se ha alcanzado plenamente.

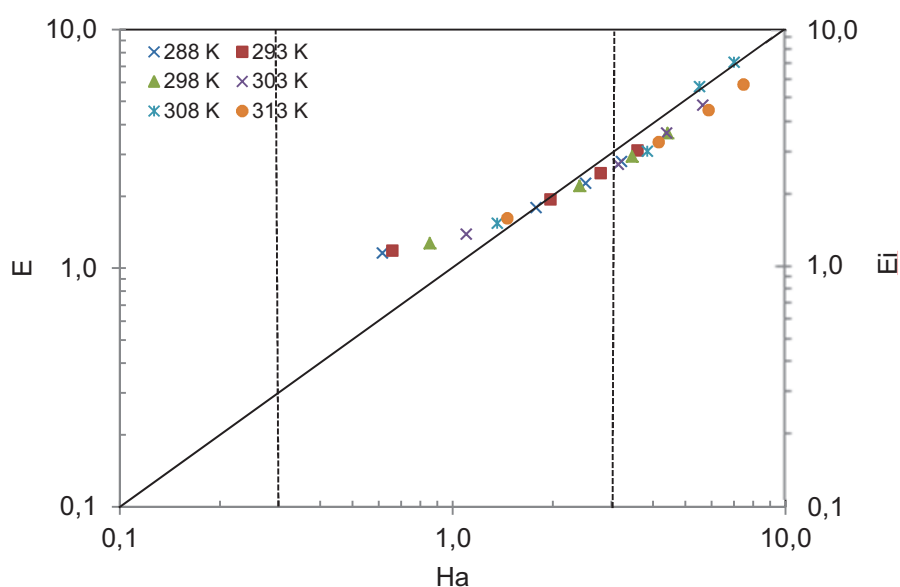


Fig. 6.22 Variación del factor de aceleración (E) con el módulo de Hatta (Ha) en los experimentos de MIPA/TEA (75/25) a las temperaturas indicadas

6.1.4.2 Absorción de CO_2 por disoluciones de MIPA/TEA (50/50)

En las Figuras 5.1 y 5.14 a 5.18 se muestran los resultados experimentales que han dado lugar a los valores de N_A que junto a las concentraciones de alcanolamina y relaciones de carbonatación se recogen en las Tablas 5.1 y 5.14 a 5.18 en el rango de temperaturas estudiado, para el sistema MIPA/TEA a la relación 50/50.

Las medidas de pH realizadas a 298 K de temperatura y a la concentración de 0,8749 kmol/m³, indican un valor de 11,00 al comienzo del experimento y de 10,61 al finalizar este, siguiendo una disminución como ya se apuntó en casos anteriores.

De las relaciones de carbonatación (η), de las tablas se deduce que excepto a los experimentos a menor concentración y a las temperaturas de 288 a 298 K, los valores son mayores de 0,5, lo que vendría a indicar, de acuerdo con Astarita *et al.* (1964), que en principio, excepto en esos casos, el producto mayoritario de la reacción sería el carbamato, mientras que en los experimentos citados MT9-T1, MT9-T2, MT9-T3 y MT9-T4, además se podría dar la reversión de carbamato a bicarbonato.

Cabe señalar que en este sentido y como se ha considerado con anterioridad en otros apartados, los resultados obtenidos darán idea de la competencia establecida entre la formación de bicarbonato, propio de TEA y la de carbamato, que lo es de MIPA.

6.1.4.2.1 Régimen de reacción

Descartando que el proceso transcurra mediante una absorción física, se han realizado representaciones de la densidad de flujo, (N_A), frente a la concentración inicial de alcanolamina total (C_{Bo}), como se muestra a modo de ejemplo en la Figura 6.23, para la serie a 298 K.

Discusión de Resultados

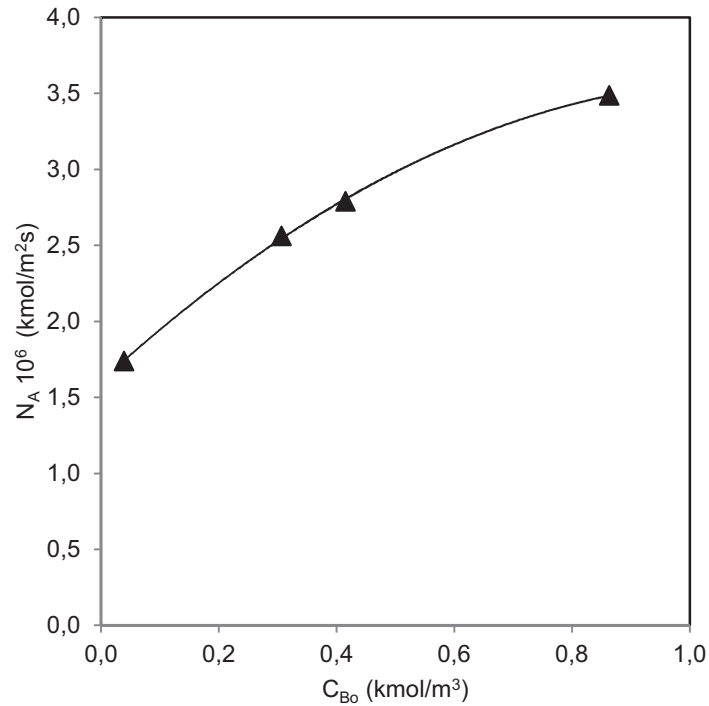


Fig. 6.23 Variación de N_A en los experimentos MIPA/TEA (50/50) a 298 K

A la vista de la misma y ante la falta de relación lineal, se puede descartar que se esté operando en régimen de reacción instantáneo, pudiendo transcurrir en un régimen de reacción rápida.

Habiendo obtenido representaciones similares para las restantes temperaturas, procede comprobar si se cumple la hipótesis de estar operando bajo dicho régimen.

Aplicando la expresión [6.13] (Charpentier, 1981), propia de un régimen de reacción rápida y considerando orden de reacción para el CO_2 y la alcanolamina total, de uno, se ha realizado la representación de la Figura 6.24, para la serie a 298 K.

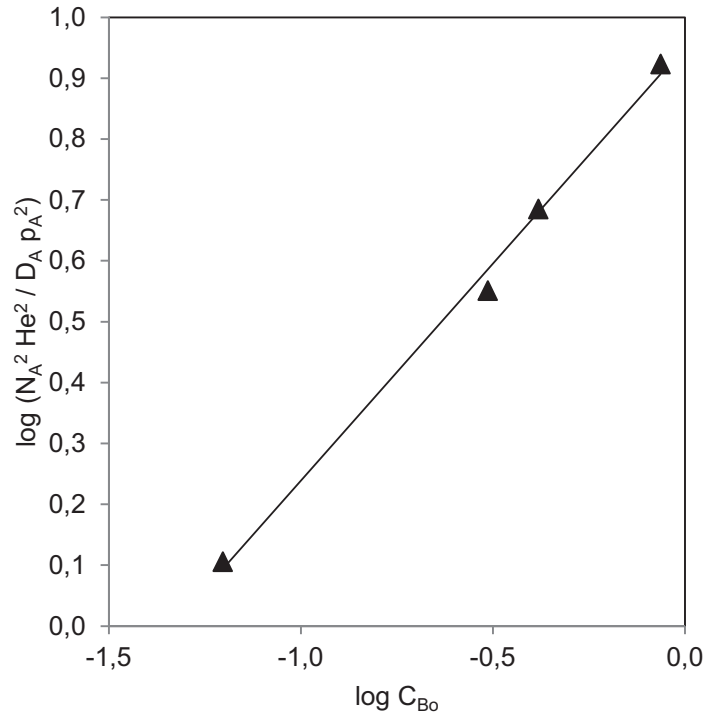


Fig. 6.24 Determinación del régimen de reacción MIPA/TEA (50/50) a 298 K

A la vista de la figura anterior, se aprecia una aceptable relación lineal, lo que en principio permite indicar que a esta temperatura, se puede estar en presencia del régimen antes mencionado.

6.1.4.2.2 Control de temperatura y parámetros cinéticos

Las medidas de temperatura indican que no existen incrementos a tener en cuenta en la fase líquida respecto a la de operación, por lo que se considera que la absorción transcurre en régimen isoterma.

Representaciones del $\log [(N_A^2 He^2)/(D_A p_A^2)]$ vs $\log C_{B0}$ realizadas para las restantes temperaturas objeto de estudio, han facilitado las Figura 6.25. Observando que la relación lineal apreciada para 298 K, se extiende a las restantes temperaturas.

Discusión de Resultados

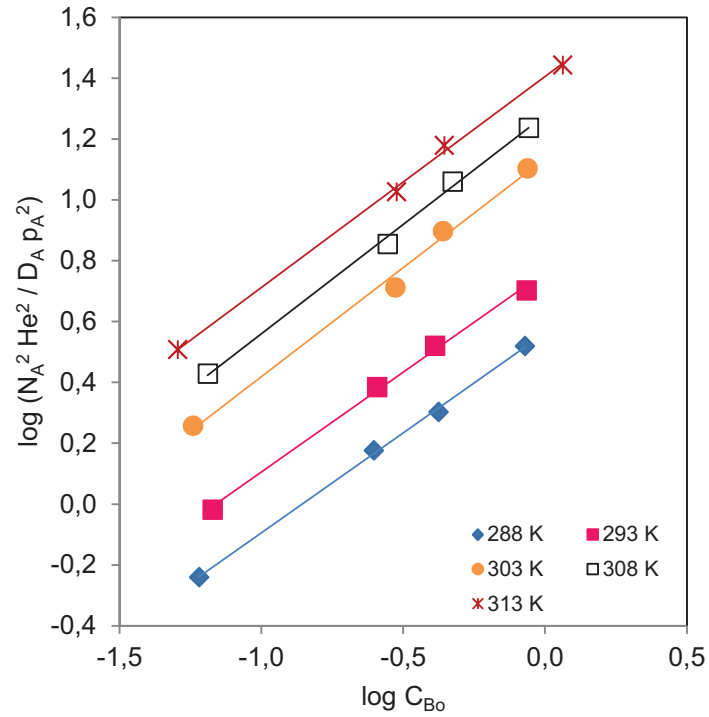


Fig. 6.25 Determinación del régimen de reacción MIPA/TEA (50/50) a las temperaturas indicadas

El ajuste de los datos de las gráficas mediante el método de mínimos cuadrados, ha dado lugar a los valores que se recogen en la Tabla 6.10. En ella se aprecian órdenes de reacción próximos a la unidad, y valores crecientes de la constante cinética con la temperatura.

Tabla 6.10
Parámetros cinéticos en el proceso de absorción con MIPA/TEA (50/50)

T K	k_{1,1} m ³ /kmol ² s	pend	r²
288	3,65	0,66	0,999
293	5,78	0,66	0,998
298	8,95	0,71	0,995
303	13,65	0,72	0,993
308	18,98	0,72	0,997
313	25,45	0,69	0,999

A partir de los valores de las constantes cinéticas y de la temperatura, se ha realizado una correlación a una ecuación tipo Arrhenius, obteniéndose la expresión [6.41].

$$\log k_{1,1} = 25,87 - \frac{7067,3}{T} \quad [6.41]$$

Ecuación que ha permitido obtener a partir de ella, un valor de la energía de activación aparente (Ea)_{ap} de 58,8 kJ/mol.

6.1.4.2.3 Factores de aceleración y módulo de Hatta

Suponiendo la secuencia de cálculo de la Figura 6.7, se ha determinado el módulo de Hatta (Ha) y los factores de aceleración instantáneo (Ei) y de aceleración (E), resultados que se recogen en la Tabla 6.11.

Discusión de Resultados

Tabla 6.11
Factores de aceleración y módulo de Hatta en experimentos con MIPA/TEA (50/50)

EXPTO	T K	Ei	Ha	E	$\sqrt{1 + Ha^2}$
MT9-T1	288	1,27	0,20	1,02	1,02
MT10-T1		2,04	0,80	1,28	1,28
MT11-T1		2,70	1,30	1,58	1,64
MT12-T1		4,43	2,32	2,32	2,52
MT9-T2	293	1,36	0,29	1,05	1,04
MT10-T2		2,28	1,06	1,42	1,46
MT11-T2		3,00	1,64	1,79	1,92
MT12-T2		5,12	3,10	2,84	3,26
MT9-T3	298	1,25	0,23	1,03	1,03
MT10-T3		2,82	1,67	1,77	1,95
MT11-T3		3,42	2,21	2,12	2,42
MT12-T3		5,98	4,07	3,48	4,19
MT9-T4	303	1,43	0,43	1,09	1,09
MT10-T4		3,08	2,10	2,01	2,33
MT11-T4		3,99	3,00	2,58	3,16
MT12-T4		6,91	5,33	4,25	5,42
MT9-T5	308	1,58	0,62	1,17	1,18
MT10-T5		3,44	2,65	2,31	2,83
MT11-T5		4,86	4,14	3,25	4,26
MT12-T5		8,14	6,91	5,21	6,98
MT9-T6	313	1,65	0,68	1,20	1,21
MT10-T6		4,19	3,41	2,79	3,55
MT11-T6		5,59	4,85	3,72	4,95
MT12-T6		10,00	8,51	6,35	8,57

Un análisis de la tabla permite comprobar que, en todos los casos, se cumple que $E_i \gg E$ y $E_i > Ha$. Este hecho es característico de un régimen de reacción rápida, lo que confirmaría la hipótesis de partida. También se cumple que $E = \sqrt{1 + Ha^2}$ a bajas concentraciones y a todas las temperaturas, que es característico de un régimen de reacción moderadamente rápida. Pero a altas concentraciones, principalmente a partir de 293 K, los resultados ya no son tan coincidentes, lo que haría suponer en esos casos, que para la relación 50/50 del sistema MIPA/TEA, el efecto de MIPA, se sigue apreciando y se está produciendo una situación de transición de rápida a instantánea, pero menos acusado que en el caso de la relación 75/25.

Por último, la representación gráfica de E vs Ha (Fig 6.26), muestra que los valores de Ha aparecen distribuidos entre $0,3 < Ha < 3,0$, de forma mayoritaria, lo que implicaría un régimen de reacción moderadamente rápida; incluso algunos puntos están situados en la bisectriz del primer cuadrante, que indicaría un régimen de reacción rápida propiamente dicho y finalmente, aparecen experimentos a concentraciones que varían entre intermedias y altas, en los que la absorción se está produciendo en un régimen de transición hacia el instantáneo, que vendría indicado en la figura por la proximidad de los puntos a la bisectriz del primer cuadrante, pero a la derecha de ella.

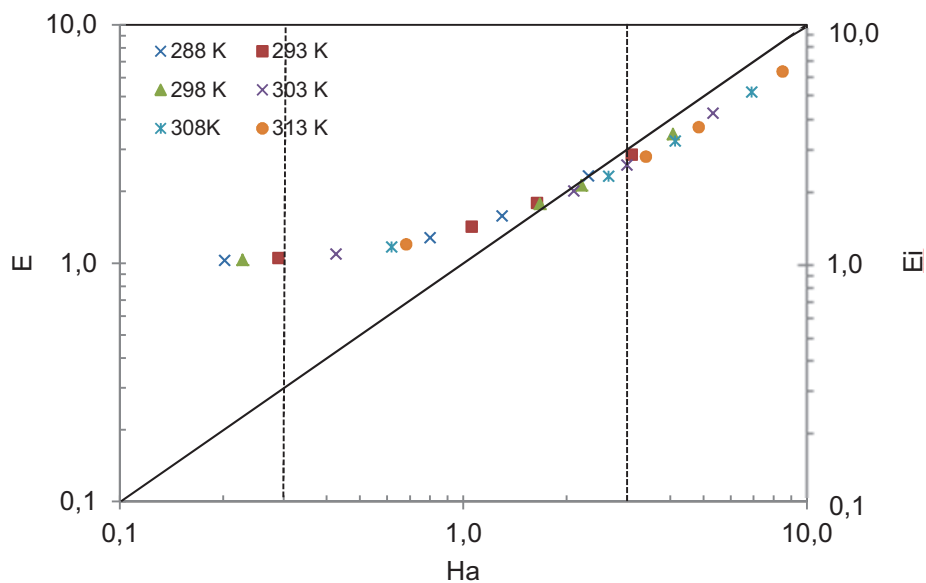


Fig. 6.26 Variación del factor de aceleración (E) con el módulo de Hatta (Ha) en los experimentos de MIPA/TEA (50/50) a las temperaturas indicadas

Discusión de Resultados

6.1.4.3 Absorción de CO₂ por disoluciones de MIPA/TEA (25/75)

Las Figuras 5.19 a 5.24, muestran los resultados obtenidos en la absorción de CO₂ puro por disoluciones acuosas de la mezcla de MIPA y TEA en la relación 25/75. De igual modo, en las Tablas 5.19 a 5.24, se recogen para todas las temperaturas ensayadas, los valores de la densidad de flujo (N_A) obtenida en los rangos de concentración ensayados, C_{B_0} , además de las relaciones de carbonatación (η).

Esta relación corresponde a la menor de las investigadas con las mezclas, pues la (0/100) correspondería a las disoluciones acuosas de TEA pura, y es de esperar que el efecto de la mayor presencia de TEA muestre su influencia en el proceso de absorción.

Para esta relación de la mezcla MIPA/TEA, se determinó el pH a la mayor concentración y a 298 K, observando un valor inicial de 10,89, que disminuye con el transcurso de la reacción, hasta alcanzar un valor de 10,42 al finalizar el experimento.

Del estudio de las Tablas 5.19 a 5.24, se puede deducir que solo en los experimentos a menor concentración de alcanolamina y a las temperaturas de 288, 293 y 298 K, la relación de carbonatación es mayor que 0,5, por lo que, además de las reacciones de formación del carbamato mayoritariamente, como ocurre cuando $\eta < 0,5$, en los casos citados, también se puede dar reversión de carbamato a bicarbonato, y hay que tener en consideración que TEA reacciona con el CO₂ según el mecanismo ya indicado, produciendo bicarbonato.

6.1.4.3.1 Régimen de reacción

Descartada la existencia de absorción física, a partir de los resultados obtenidos, se han realizado representaciones gráficas de N_A vs C_{B_0} para todas las temperaturas estudiadas.

En la Figura 6.27 se muestra una representación para la serie a 298 K. De ella se puede deducir que no existe relación lineal entre N_A y C_{B_0} , lo que descartaría el régimen de reacción instantáneo, hecho que también se comprueba en las representaciones realizadas a las restantes temperaturas de trabajo.

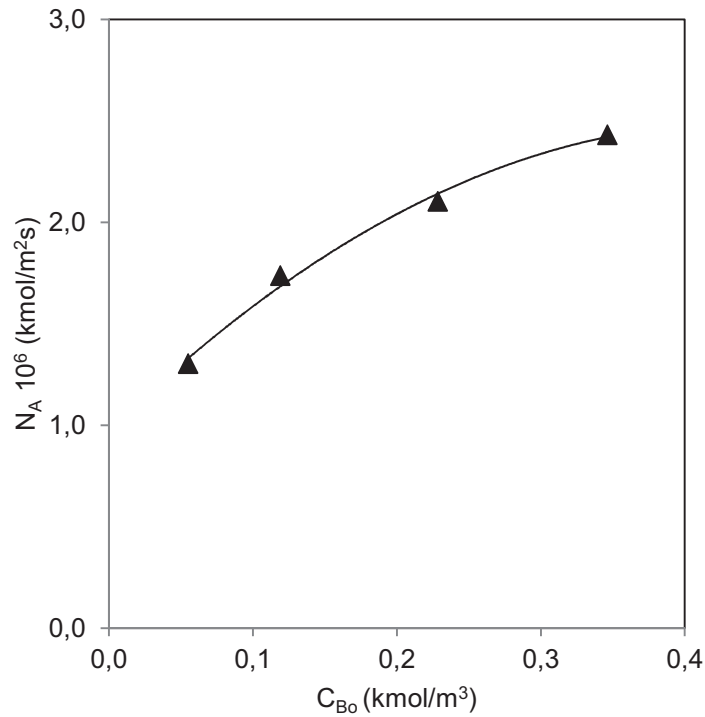


Fig. 6.27 Variación de N_A en los experimentos MIPA/TEA (25/75) a 298 K

Suponiendo la existencia de un régimen de reacción rápida, se ha aplicado la expresión [6.13] (Charpentier 1981), para dicho tipo de régimen, suponiendo órdenes de reacción uno para el dióxido de carbono y la alcanolamina global.

La representación gráfica de $\log [(N_A^2 \text{ He}^2)/(D_A p_A^2)]$ vs $\log C_{B0}$ (Fig. 6.28), para la serie a 298 K, muestra una aceptable relación lineal y ello indicaría la existencia de un posible régimen de reacción rápida.

Discusión de Resultados

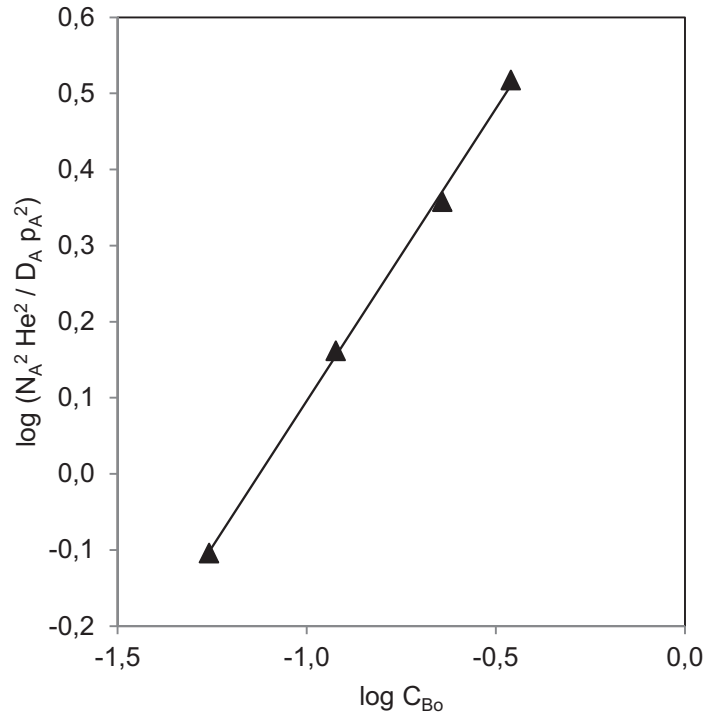


Fig. 6.28 Determinación del régimen de reacción MIPA/TEA (25/75) a 298 K

6.1.4.3.2 Control de temperatura y parámetros cinéticos

El control de temperatura realizado al finalizar los experimentos permite despreciar los incrementos de temperatura detectados entre la fase líquida y la de operación, por lo que la absorción transcurre bajo condiciones isotérmicas.

Una representación similar a la de la Figura 6.28, se ha aplicado a nuestros valores experimentales, a las restantes temperaturas y muestran relaciones lineales adecuadas como se aprecia en la Figura 6.29, lo que vendría a confirmar que para el resto de temperaturas, también se podría estar en presencia de un régimen de reacción rápida.

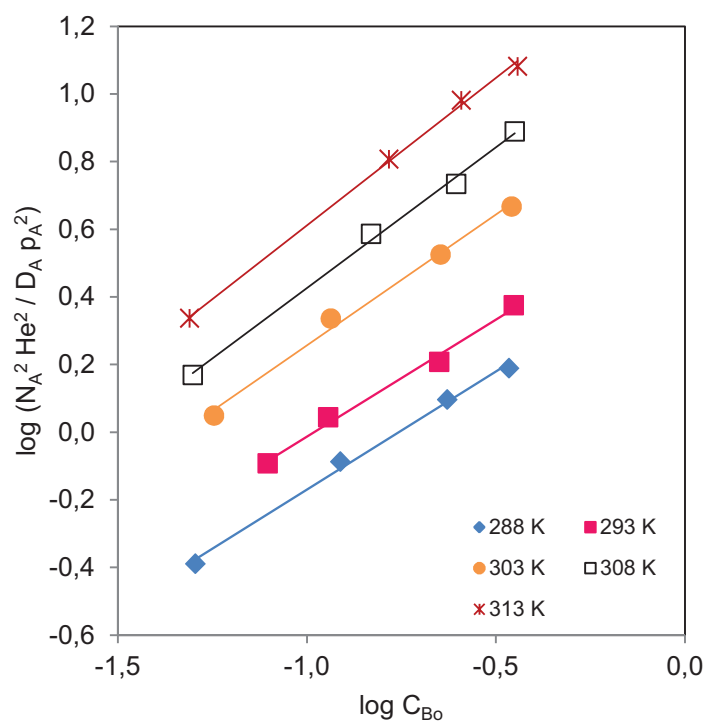


Fig. 6.29 Determinación del régimen de reacción MIPA/TEA (25/75) a las temperaturas indicadas

El ajuste realizado para las representaciones de las figuras a todas las temperaturas, ha permitido obtener los resultados que se recogen en la Tabla 6.12, donde se aprecia un aumento de la constante cinética con la temperatura y un orden de reacción global próximo a la unidad.

Discusión de Resultados

Tabla 6.12
Parámetros cinéticos en el proceso de absorción con MIPA/TEA (25/75)

T K	k_{1,1} m ³ /kmol ² s	pend	r²
288	3,40	0,70	0,990
293	4,76	0,69	0,993
298	7,31	0,77	0,999
303	10,74	0,77	0,994
308	18,11	0,83	0,997
313	30,41	0,87	0,998

La correlación de los datos de $k_{1,1}$ y T ha permitido ajustarlos a la expresión tipo Arrhenius:

$$\log k_{1,1} = 28,54 - \frac{7897,1}{T} \quad [6.42]$$

A partir de ellos se determina la energía de activación aparente $(E_a)_{ap}$, que adquiere un valor de 65,7 kJ/mol.

6.1.4.3.3 Factores de aceleración y módulo de Hatta

A partir de la expresión para la constante cinética determinada, se ha calculado, para todos los experimentos, el módulo de Hatta (Ha) y conocido este, se han determinado los correspondientes al factor de aceleración instantáneo (Ei) y al factor de aceleración (E), recogiéndose los resultados obtenidos en la Tabla 6.13.

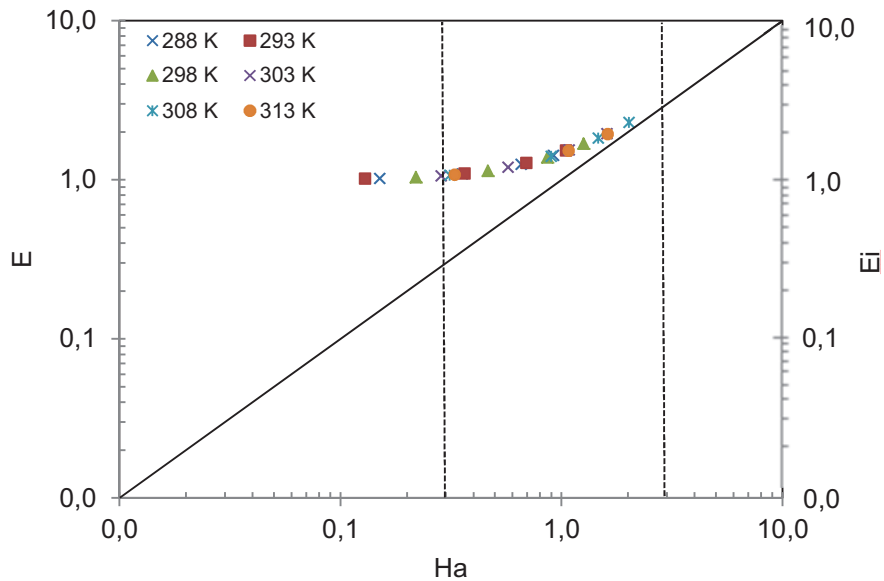
Tabla 6.13
Factores de aceleración y módulo de Hatta en experimentos con MIPA/TEA (25/75)

EXPTO	T K	Ei	Ha	E	$\sqrt{1 + Ha^2}$
MT13-T1	288	1,27	0,15	1,02	1,01
MT14-T1		1,63	0,36	1,08	1,06
MT15-T1		2,19	0,66	1,24	1,20
MT16-T1		2,72	0,92	1,42	1,36
MT13-T2	293	1,25	0,13	1,01	1,01
MT14-T2		1,71	0,37	1,09	1,06
MT15-T2		2,36	0,70	1,27	1,22
MT16-T2		3,11	1,05	1,53	1,45
MT13-T3	298	1,41	0,22	1,03	1,02
MT14-T3		1,88	0,46	1,14	1,10
MT15-T3		2,64	0,86	1,38	1,32
MT16-T3		3,47	1,26	1,68	1,61
MT13-T4	303	1,50	0,29	1,06	1,04
MT14-T4		2,00	0,57	1,19	1,15
MT15-T4		2,92	1,08	1,53	1,47
MT16-T4		3,93	1,61	1,95	1,89
MT13-T5	308	1,53	0,31	1,07	1,05
MT14-T5		2,53	0,90	1,40	1,35
MT15-T5		3,53	1,47	1,82	1,77
MT16-T5		4,59	2,02	2,28	2,26
MT13-T6	313	1,52	0,33	1,07	1,05
MT14-T6		2,70	1,08	1,52	1,47
MT15-T6		3,61	1,62	1,93	1,91
MT16-T6		4,65	2,21	2,41	2,43

Discusión de Resultados

El análisis de la Tabla 6.13, permite indicar que en todos los casos, $E_i \gg E$ y $E_i > Ha$, lo que supondría que se está operando en un régimen de reacción rápido pero no hay resultados que indiquen que $E = Ha$, por lo que no sería rápido propiamente dicho. Por otra parte la comparación entre E y $\sqrt{1 + Ha^2}$, nos indica, que para esta relación 25/75, existe una mayor coincidencia para todos los experimentos que la observada cuando se emplean mayores proporciones de MIPA, haciéndose más patente el efecto de TEA en la absorción, lo que confirmaría la hipótesis de partida, pero en el sentido de régimen se está operando en un régimen de reacción moderadamente rápido.

Por último, la representación de E vs Ha (Fig. 6.30), muestra que la mayoría de los puntos se sitúan a la izquierda de la bisectriz del primer cuadrante, tomando valores de Ha comprendidos entre 0,3 y 3,0, lo que de nuevo confirma el régimen antes citado, deduciéndose que la absorción de CO_2 por disoluciones acuosas de MIPA/TEA, en la relación 25/75, transcurre bajo condiciones isotermas en un régimen de reacción moderadamente rápido, que para altas concentraciones y temperaturas se aproxima al rápido, con orden de reacción uno para el CO_2 y la amina total.



6.1.5 Absorción de CO₂ por disoluciones acuosas de mezclas de DIPA/TEA

En este apartado, se van a analizar los resultados experimentales obtenidos en la absorción de dióxido de carbono puro por disoluciones acuosas de mezclas de diisopropanolamina y trietanolamina.

Como ya se indicó en el apartado correspondiente a los objetivos, de esta Tesis Doctoral, se ha investigado el comportamiento de las mezclas anteriormente citadas, cuando las relaciones en peso entre DIPA/TEA, han sido 100/0; 75/25; 50/50; 25/75 y 0/100.

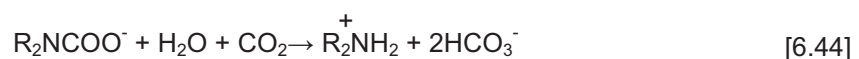
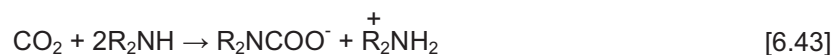
Las relaciones DIPA/TEA, correspondientes a 100/0 y 0/100, suponen operar con disoluciones acuosas de DIPA y TEA puras y ello ya ha sido analizado en los apartados 6.1.2 y 6.1.3 del presente capítulo, por lo que a continuación se considerará lo que corresponde a las mezclas 75/25, 50/50 y 25/75 de DIPA/TEA.

6.1.5.1 Absorción por disoluciones de DIPA/TEA (75/25)

Los resultados obtenidos para los experimentos realizados con la mezcla DIPA/TEA (75/25) se encuentran representados como Q vs t en las Figuras 5.38 a 5.43, y los valores de las densidades de flujo (N_A), condiciones de operación referidas a presión parcial y relaciones de carbonatación (η), en las Tablas 5.38 a 5.43.

Analizando la evolución del pH medida de forma puntual en los experimentos realizados a la mayor concentración y a 298 K, se aprecia una disminución a lo largo de la absorción, del mismo modo que ocurriera con el sistema DIPA/TEA en sus relaciones 100/0 y 0/100, obteniendo valores para el inicio y final del experimento de 10,92 y 10,35 respectivamente.

Del estudio de las Tablas 5.38 a 5.43, se deduce que para el sistema DIPA/TEA (75/25), las relaciones de carbonatación son menores de 0,5 en la mayor parte de los experimentos, lo que de acuerdo con Astarita *et al.* (1964), supone que el producto mayoritario de la reacción es el carbamato [6.43]. Sólo en los experimentos realizados a la menor concentración, para las temperaturas 288 a 303 K, (DT5-T1; DT5-T2; DT5-T3 y DT5-T4), los valores son mayores de 0,5, lo que cabe pensar en una reversión de carbamato a bicarbonato [6.44] y estos experimentos no son tenidos en cuenta a la hora de interpretar los resultados.



Discusión de Resultados

6.1.5.1.1 Régimen de reacción

La representación gráfica de los valores de la densidad de flujo (N_A), frente a la concentración total de alcanolamina para algunas temperaturas, se muestra a modo de ejemplo en la Figura 6.31. A la vista de la misma, se aprecia la ausencia de una relación lineal entre ellas que descartaría la existencia de un régimen de reacción instantáneo y vendría a indicar que se podría estar en presencia de un proceso que pudiera transcurrir en un régimen de reacción rápido, que habría que comprobar.

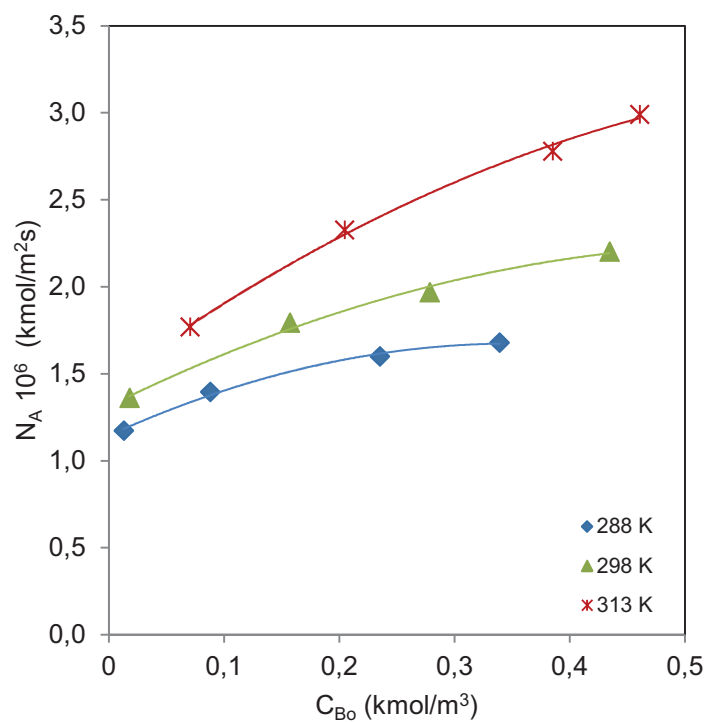


Fig. 6.31 Variación de N_A en los experimentos DIPA/TEA (75/25) a las temperaturas indicadas

Para confirmar esta hipótesis, se han aplicado a nuestros resultados experimentales, la expresión [6.13], propuesta para un régimen de reacción rápida por Charpentier, (1981).

$$N_A = \sqrt{\frac{2}{m+1}} D_A k_{m,n} C_A^{m+1} C_{B_0}^n$$

En ella, se va a suponer un orden de reacción uno para la alcanolamina total y se admite un orden uno para el CO_2 , como es usual para distintos grupos de investigación.

La representación de la expresión linealizada se muestra en la Figura 6.32.

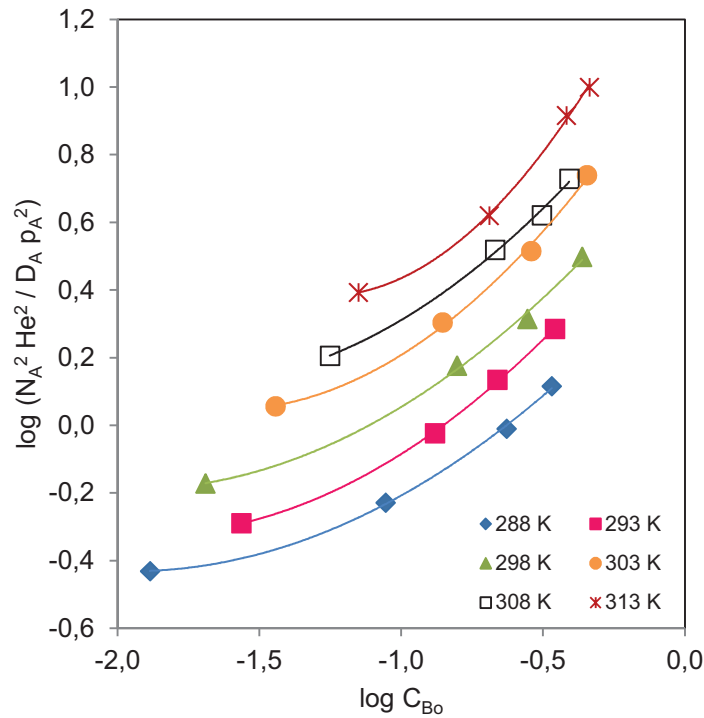


Fig. 6.32 Determinación del régimen de reacción DIPA/TEA (75/25) a las temperaturas indicadas

A la vista de la Figura 6.32, se puede deducir que no existe una relación lineal, lo que descartaría el orden uno propuesto para el sistema DIPA/TEA (75/25).

6.1.5.1.2 Control de temperatura y parámetros cinéticos

El control de temperatura realizado para el sistema DIPA/TEA (75/25) en los experimentos de absorción a todas las concentraciones y temperaturas ensayadas, no muestra incrementos entre la del seno de la disolución, y la de operación, por lo que el proceso se considera que tiene lugar bajo condiciones isotérmicas.

Discusión de Resultados

Si se supone una cinética de segundo orden para el sistema de alcanolaminas, y uno respecto al CO_2 , la expresión [6.13], se transforma en [6.28] y a partir de ella se llegaría a la ya citada [6.30].

$$\frac{N_A \text{ He}}{p_A D_A^{1/2}} = \sqrt{k_{1,2} C_{B_0}}$$

Su aplicación a nuestros resultados experimentales, permitirá la representación de la Figura 6.33. Donde se aprecia, que existe una relación lineal aceptable para las temperaturas ensayadas, que indicaría un comportamiento de régimen de reacción rápido y confirmaría el orden supuesto.

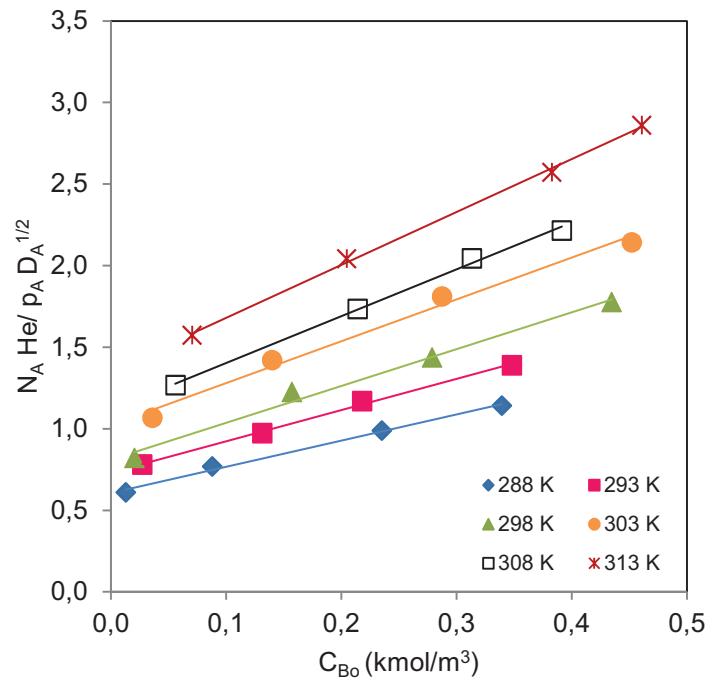


Fig. 6.33 Determinación del régimen de reacción DIPA/TEA (75/25) a las temperaturas indicadas

El ajuste de los datos representados mediante el método de mínimos cuadrados permite obtener los valores de la constante cinética $k_{1,2}$ que se recogen en la Tabla 6.14, apreciándose, al igual que ocurriría en el caso de DIPA pura, la existencia de una ordenada en el origen que puede ser debida a los valores de solubilidad del CO_2 y del coeficiente de difusión del dióxido de carbono en la fase líquida obtenidos.

Tabla 6.14
Parámetros cinéticos en el proceso de absorción con DIPA/TEA (75/25)

T K	k_{1,2} m ⁶ /kmol ² s	0.0	r²
288	2,58	0,61	0,994
293	3,67	0,73	0,997
298	5,10	0,81	0,989
303	6,58	1,02	0,988
308	8,24	1,12	0,997
313	10,53	1,35	0,998

Cabe señalar que para la relación 75/25 del sistema DIPA/TEA, su comportamiento es similar al observado para el caso de la relación 100/0, que correspondería a DIPA pura, que se trató en el apartado 6.1.2. En este sentido, parece como si al encontrarse DIPA en una proporción 3:1 respecto a TEA, la presencia de esta no afecta al orden global de reacción.

Los resultados para la constante cinética a cada temperatura, se han correlacionado a una ecuación tipo Arrhenius, y representado según la Figura 6.34.

Discusión de Resultados

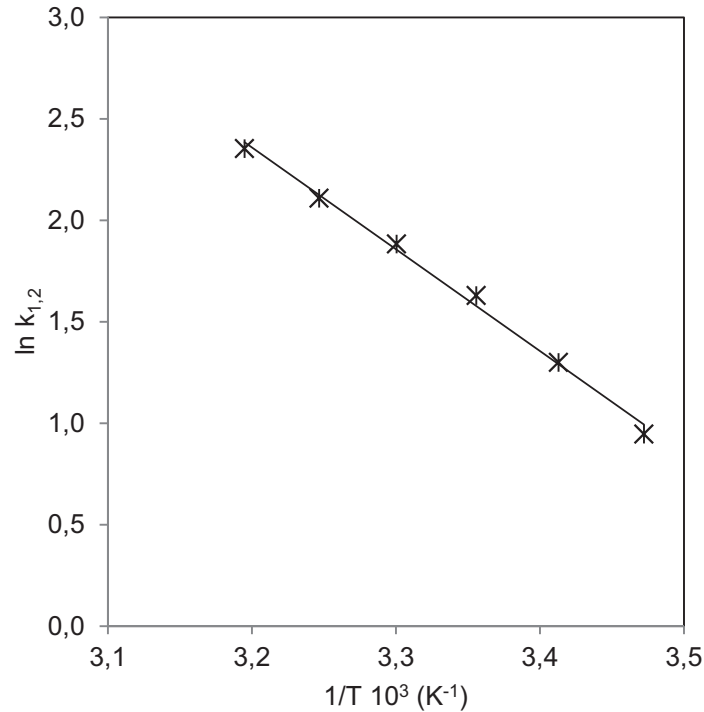


Fig. 6.34 Variación de la constante cinética con la temperatura en los experimentos con DIPA/TEA (75/25)

El ajuste de los datos por el método de mínimos cuadrados ha dado lugar a la ecuación [6.45]

$$\log k_{1,2} = 18,41 - \frac{5016,3}{T} \quad [6.45]$$

Expresión que permite obtener una energía de activación aparente $(Ea)_{ap}$ de 41,7 kJ/mol.

6.1.5.1.3 Factores de aceleración y módulo de Hatta

A los resultados obtenidos para el sistema DIPA/TEA (75/25) en la absorción de dióxido de carbono a las temperaturas de operación T_B , se le han aplicado las expresiones [6.24], [6.25] y [6.26], con el fin de determinar los valores del módulo de Hatta (Ha) y los correspondientes a los factores de aceleración instantáneo (Ei) y de aceleración E , respectivamente.

En la Tabla 6.15 se recogen los valores obtenidos y del análisis de la misma, se comprueba que se cumple la condición de régimen de reacción rápida propuesto, al ser $E_i \gg E$ y $E_i > Ha$.

Sin embargo, E y Ha no coinciden, pero se cumple que $E \approx \sqrt{1 + Ha^2}$, lo que indicaría que para el sistema DIPA/TEA (75/25), la absorción de CO_2 tiene lugar bajo condiciones isotérmicas, en un régimen de reacción moderadamente rápida, siguiendo un orden de reacción de dos para la alcanolamina global y uno para el dióxido de carbono.

Discusión de Resultados

Tabla 6.15
Factores de aceleración y módulo de Hatta en experimentos con DIPA/TEA (75/25)

EXPTO	T K	Ei	Ha	E	$\sqrt{1 + Ha^2}$
DT5-T1	288	1,05	0,04	1,00	1,00
DT6-T1		1,32	0,26	1,04	1,03
DT7-T1		1,82	0,64	1,18	1,19
DT8-T1		2,23	0,85	1,30	1,31
DT5-T2	293	1,12	0,08	1,00	1,00
DT6-T2		1,56	0,38	1,08	1,07
DT7-T2		1,92	0,61	1,17	1,17
DT8-T2		2,50	0,89	1,33	1,34
DT5-T3	298	1,10	0,06	1,00	1,00
DT6-T3		1,76	0,51	1,12	1,12
DT7-T3		2,31	0,84	1,29	1,31
DT8-T3		3,09	1,20	1,52	1,56
DT5-T4	303	1,22	0,14	1,01	1,01
DT6-T4		1,83	0,53	1,14	1,13
DT7-T4		2,65	1,02	1,40	1,43
DT8-T4		3,66	1,47	1,71	1,78
DT5-T5	308	1,41	0,26	1,04	1,03
DT6-T5		2,59	0,98	1,38	1,40
DT7-T5		3,36	1,44	1,68	1,75
DT8-T5		3,98	1,80	1,93	2,06
DT5-T6	313	1,57	0,32	1,05	1,05
DT6-T6		2,59	0,88	1,33	1,33
DT7-T6		3,97	1,55	1,78	1,84
DT8-T6		4,63	1,79	1,97	2,05

La representación de E vs Ha (Fig. 6.18), viene a confirmar lo indicado anteriormente, apreciándose que en la mayor parte de los experimentos, se cumple que $0,3 < Ha < 3,0$ propio del régimen de reacción antes citado.

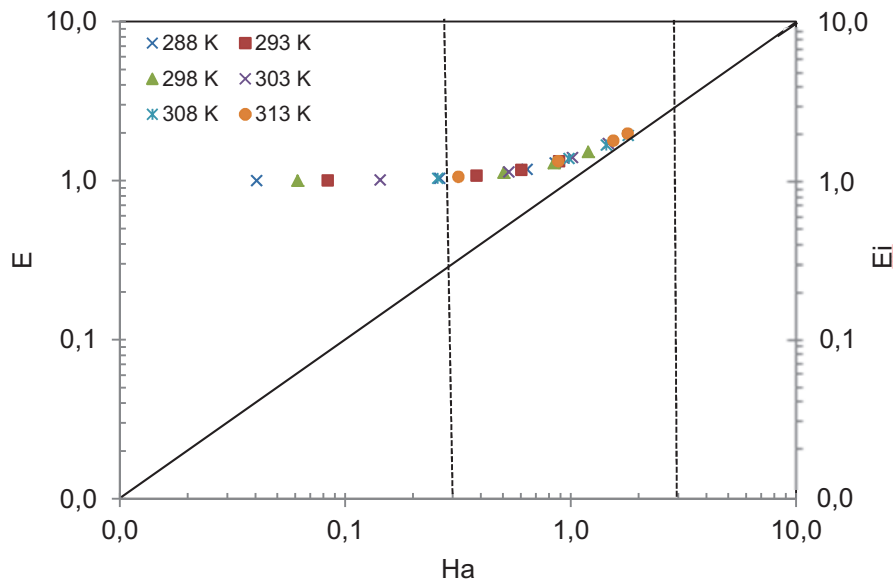


Fig. 6.35 Variación del factor de aceleración (E) con el módulo de Hatta (Ha) en los experimentos de DIPA/TEA (75/25) a las temperaturas indicadas

6.1.5.2 Absorción por disoluciones de DIPA/TEA (50/50)

Las Tablas 5.31 y 5.44 a 5.48 y las Figuras 5.31 y 5.44 a 5.48, recogen los resultados obtenidos en la absorción de CO_2 por disoluciones acuosas de la mezcla de diisopropanolamina y trietanolamina en la relación 50/50.

Un control de pH realizado a los experimentos correspondientes a la proporción 50/50 y a la temperatura de 298 K, para la concentración de $0,1573 \text{ kmol/m}^3$, proporciona un valor de 10,90 al inicio del experimento y de 10,51 al finalizar el mismo, apreciándose el descenso comentado anteriormente según avanza el proceso de absorción.

En este sentido, se han obtenido valores de dicha relación superiores a 0,5 en los experimentos DT9-T1;DT10-T1; DT11-T1; DT9-T2; DT10-T2; DT9-T3 Y DT9-T4, para las concentraciones más bajas ensayadas del sistema DIPA/TEA (50/50), pero en el caso de

Discusión de Resultados

288 K, ello se extiende a concentraciones más elevadas, lo que de acuerdo con Astarita *et al.* (1964), además de la reacción de formación del ácido carbámico [6.44], en los casos en que $\eta < 0,5$ además, se producirá la reacción [6.43], propia de los casos en que $\eta \geq 0,5$, lo que reforzaría la presencia del bicarbonato, característica de la reacción del CO_2 con Trietanolamina [6.33], ya indicada en el apartado 6.1.3.

6.1.5.2.1 Régimen de reacción

Descartando que la absorción transcurra mediante una absorción física, se han realizado representaciones gráficas de los valores de la densidad de flujo, N_A , frente a la concentración total de alcanolamina, a cada una de las temperaturas ensayadas, en la forma que se muestra a título de ejemplo en la Figura 6.36, para la serie a 298 K.

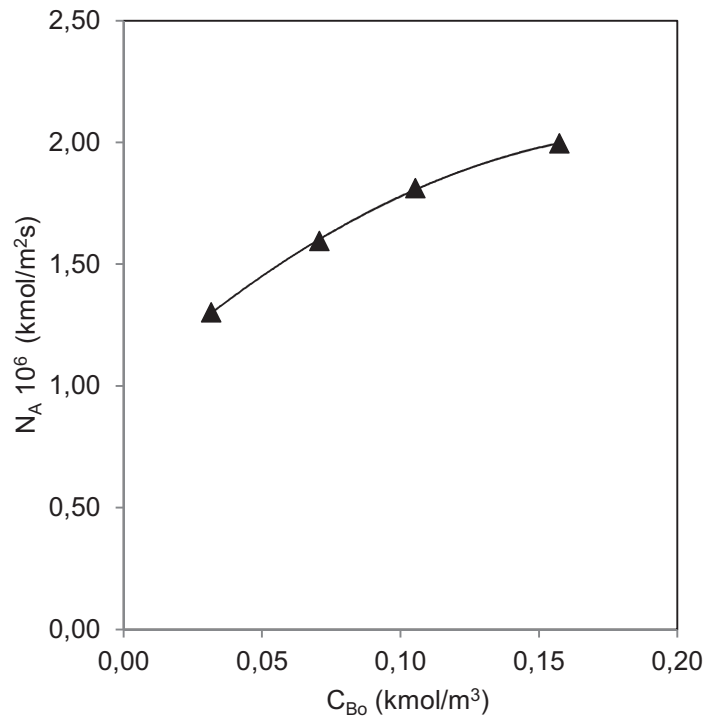


Fig. 6.36 Variación de N_A con la concentración para el sistema DIPA/TEA (50/50) a 298 K

Donde se aprecia que para la relación 50/50 de DIPA/TEA a 298 K, no existe una relación lineal entre la densidad de flujo y la concentración total de alcanolamina, por lo que el proceso puede tener lugar en un régimen de reacción rápida.

Representaciones similares se han obtenido para las restantes temperaturas ensayadas, como se aprecia en la Figura 6.37.

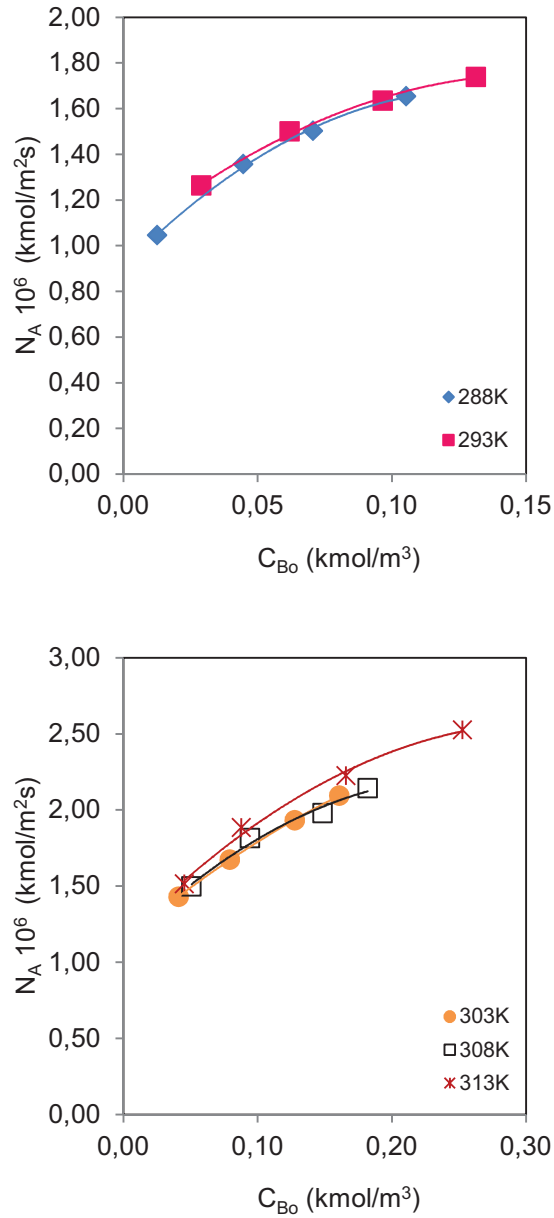


Fig. 6.37 Variación de N_A con la concentración para el sistema DIPA/TEA (50/50) a las temperaturas indicadas

Discusión de Resultados

En principio, se podría extender, para la relación DIPA/TEA (50/50) a todas las temperaturas, la hipótesis de que el proceso de absorción tenga lugar en régimen de reacción rápida.

Para comprobarlo, se acepta un orden uno para la reacción del CO_2 con el sistema DIPA/TEA (50/50) y se propone orden uno también para la alcanolamina total.

La aplicación de la expresión [6.13], para régimen de reacción rápido y su posterior linealización y representación gráfica, conduce a la Figura 6.38 para los experimentos a 298 K, lo que vendría a indicar que para esta temperatura, sería válida la hipótesis de régimen de reacción propuesto y orden respecto a la mezcla de alcanolamina.

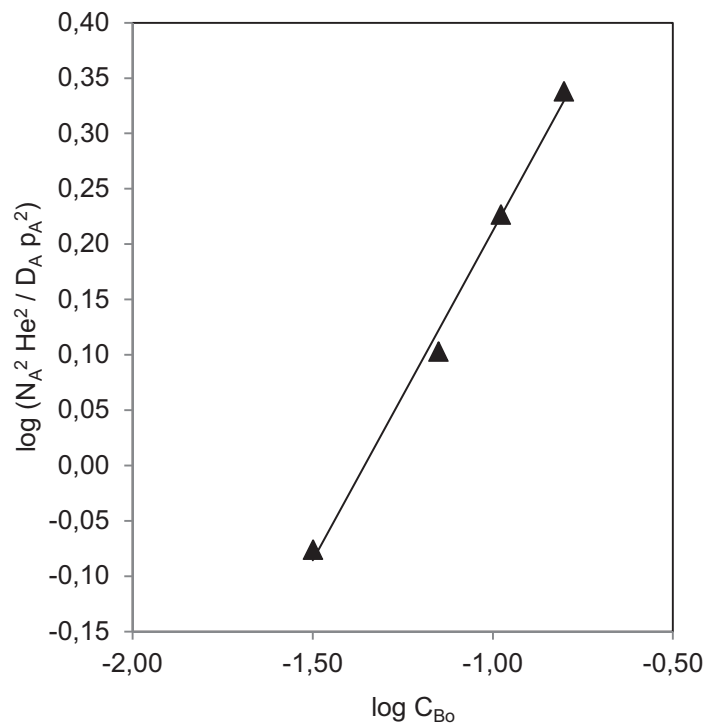


Fig. 6.38 Determinación del régimen de reacción DIPA/TEA (50/50) a 298 K

6.1.5.2.2 Control de temperatura y parámetros cinéticos

Las medidas de temperatura realizadas al finalizar la absorción, indican la inexistencia de incrementos de temperatura de la fase líquida respecto a la de operación, lo que implicaría que el proceso ocurre bajo condiciones isotérmicas.

La representación gráfica de $\log [(N_A^2 He^2)/(D_A p_A^2)]$ frente a $\log C_{Bo}$ para las restantes temperaturas, se muestra en la Figura 6.39. De su relación lineal se puede deducir que lo indicado para la temperatura de 298 K, se puede extender a las restantes temperaturas y que por tanto, la absorción de CO_2 por el sistema DIPA/TEA (50/50), tendría lugar en régimen de reacción rápido con un orden uno para la mezcla de alcanolaminas.

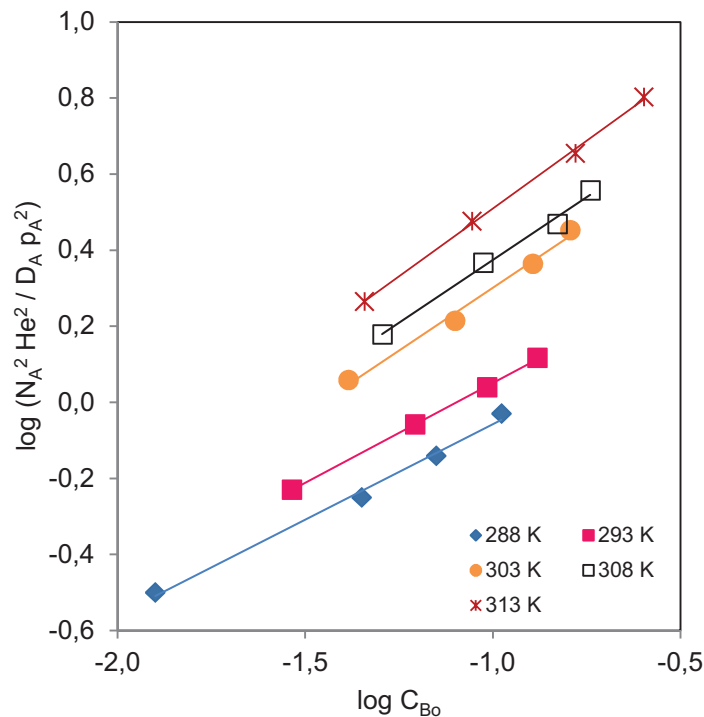


Fig. 6.39 Determinación del régimen de reacción DIPA/TEA (50/50) a las temperaturas indicadas

Ajustando los datos representados, por el método de mínimos cuadrados, se obtienen los valores para las pendientes y ordenadas en el origen, que se recogen en la Tabla 6.16, donde

Discusión de Resultados

se aprecia la bondad de los ajustes, y que darán lugar al orden de reacción respecto a la amina total y constante cinética respectivamente.

Tabla 6.16
Parámetros cinéticos en el proceso de absorción con DIPA/TEA (50/50)

T K	k_{1,1} m ³ /kmol ² s	pend	r²
288	2,78	0,50	0,994
293	3,77	0,53	0,999
298	6,41	0,60	0,994
303	9,12	0,66	0,991
308	10,80	0,66	0,993
313	16,63	0,71	0,999

Ajustando los valores de $k_{1,1}$ y temperatura a una ecuación tipo Arrhenius, se ha obtenido la representación de la Figura 6.40, lo que ha permitido obtener la ecuación para la constante cinética [6.46] y de ella evaluar la energía de activación aparente $(E_a)_{ap}$, determinando un valor de 53,4 kJ/mol.

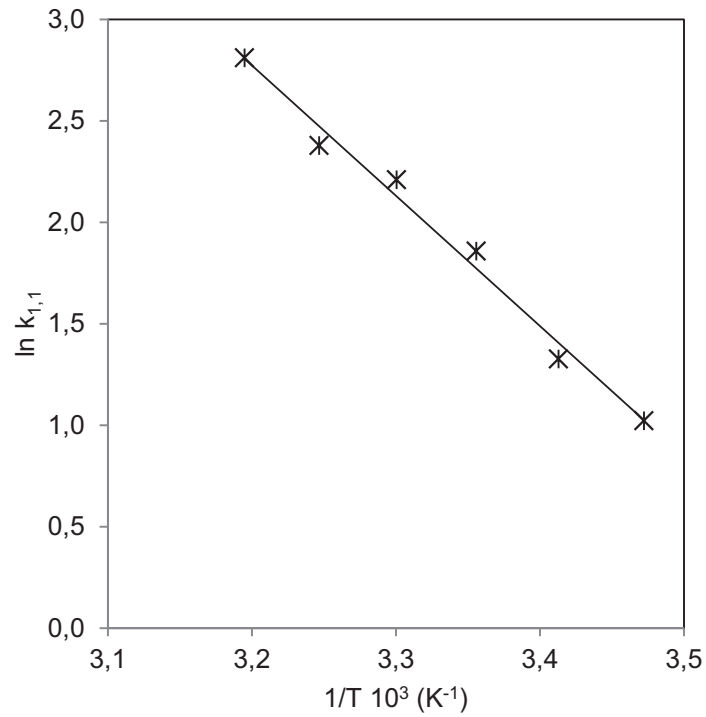


Fig. 6.40 Variación de la constante cinética con la temperatura en los experimentos con DIPA/TEA (50/50)

$$\log k_{1,1} = 23,32 - \frac{6421,8}{T} \quad [6.46]$$

6.1.5.2.3 Factores de aceleración y módulo de Hatta

Considerando la expresión para la constante cinética obtenida, y las correspondientes para el cálculo del módulo de Hatta y los coeficientes de aceleración citadas anteriormente, se ha determinado, Ha, Ei y E, obteniéndose los resultados que se recogen en la Tabla 6.17.

Discusión de Resultados

Tabla 6.17
Factores de aceleración y módulo de Hatta en experimentos con DIPA/TEA (50/50)

EXPTO	T K	Ei	Ha	E	$\sqrt{1 + Ha^2}$
DT9-T1	288	1,05	0,04	1,00	1,00
DT10-T1		1,19	0,13	1,01	1,01
DT11-T1		1,30	0,21	1,03	1,02
DT12-T1		1,45	0,30	1,06	1,04
DT9-T2	293	1,15	0,09	1,01	1,00
DT10-T2		1,32	0,19	1,02	1,02
DT11-T2		1,49	0,29	1,05	1,04
DT12-T2		1,67	0,39	1,09	1,07
DT9-T3	298	1,19	0,11	1,01	1,01
DT10-T3		1,42	0,25	1,04	1,03
DT11-T3		1,63	0,36	1,08	1,06
DT12-T3		1,94	0,53	1,16	1,13
DT9-T4	303	1,29	0,18	1,02	1,02
DT10-T4		1,56	0,34	1,07	1,06
DT11-T4		1,90	0,54	1,16	1,14
DT12-T4		2,13	0,67	1,23	1,20
DT9-T5	308	1,43	0,26	1,04	1,03
DT10-T5		1,80	0,48	1,13	1,11
DT11-T5		2,25	0,74	1,28	1,24
DT12-T5		2,53	0,89	1,37	1,34
DT9-T6	313	1,44	0,26	1,04	1,03
DT10-T6		1,84	0,50	1,14	1,12
DT11-T6		2,57	0,91	1,39	1,35
DT12-T6		3,39	1,34	1,69	1,67

El análisis de los resultados indica que para la relación 50/50, del sistema DIPA/TEA, se cumplen las condiciones de régimen de reacción rápido ($E_i \gg E$ y $E_i > Ha$) si bien $E \approx \sqrt{1 + Ha^2}$, propio de un régimen de reacción moderadamente rápido.

La representación de E vs Ha (Fig 6.41), muestra que a altas concentraciones, los valores del módulo de Hatta se encuentran comprendidos entre 0,3 y 3,0 y ello se extiende a concentraciones más bajas al aumentar la temperatura hasta la serie a 298 K, lo que confirmaría que la absorción de CO_2 por disoluciones acuosas del sistema DIPA/TEA (50/50) en estudio, tiene lugar en un régimen moderadamente rápido con orden de reacción uno respecto al dióxido de carbono y la mezcla de alcanolaminas. Sin embargo, no se puede obviar la presencia de puntos a valores de $Ha < 0,3$ (experimentos DT9 a DT11 a 288 K; DT9 y DT10 a 293 y 298 K; y DT9 a 303, 308 y 313 K), lo que podría indicar que en estos casos se puede estar en presencia de un régimen de transición hacia reacciones lentas.

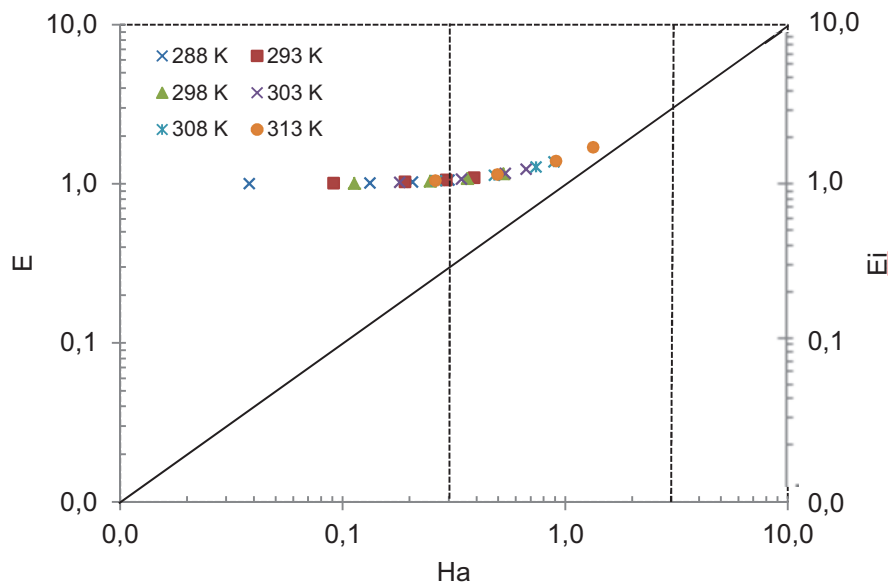


Fig. 6.41 Variación del factor de aceleración (E) con el módulo de Hatta (Ha) en los experimentos de DIPA/TEA (50/50) a las temperaturas indicadas

Discusión de Resultados

6.1.5.3 Absorción por disoluciones acuosas de DIPA/TEA (25/75)

En las Figuras 5.49 a 5.54, se muestran los resultados experimentales obtenidos en los experimentos realizados para la absorción de CO_2 por disoluciones acuosas del sistema DIPA/TEA en su relación 25/75 a las concentraciones y temperaturas ensayadas. Resultados que tienen su expresión en forma de densidades de flujo, N_A , y condiciones de operación en las Tablas 5.49 a 5.54.

Al igual que ocurriera en los experimentos de absorción de CO_2 con las mezclas de alcanolaminas DIPA y TEA para las relaciones antes consideradas, para la correspondiente a 25/75, se han analizado los valores de pH obtenidos de forma puntual para los experimentos a 298 K y a la concentración de $0,1885 \text{ kmol/m}^3$, observando valores de 10,89 y 10,43 para el inicio y finalización del experimento, lo que de nuevo confirma el descenso del pH a lo largo de la absorción del CO_2 por disoluciones acuosas de las citadas mezclas.

Del análisis de las relaciones de carbonatación (η), se deduce que en los experimentos DT13-T1; DT14-T1; DT13-T2; DT14-T2; DT13-T3 y DT13-T4, los valores de η son mayores de 0,5, lo que de acuerdo con Astarita *et al.* (1964), supondría en las reacciones una reversión del carbamato formado a bicarbonato.

Hay que decir que para la relación 25/75 de DIPA/TEA, al ser menor la cantidad de DIPA que interviene, la absorción puede verse influenciada por la presencia de TEA, que en este caso será mayoritaria.

6.1.5.3.1 Régimen de reacción

A partir de los resultados obtenidos, se puede descartar la existencia de un régimen de reacción hidrodinámico.

Por otra parte, las representaciones gráficas de N_A vs C_{B_0} muestran la ausencia de relaciones lineales, para el rango de temperatura y concentraciones estudiado, como se aprecia en la Figura 6.42, para la serie a 298 K, hecho que se hace extensivo al resto de temperaturas; ello lleva a descartar la posible existencia de un régimen de reacción instantáneo. En consecuencia, se podría estar operando en un régimen de reacción rápido, que habría que comprobar.

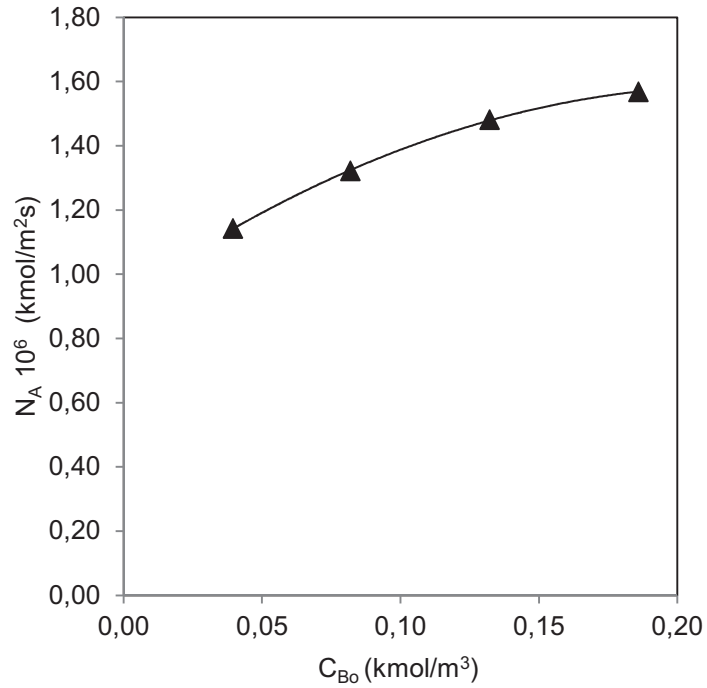


Fig. 6.42 Variación de N_A en los experimentos DIPA/TEA (25/75) a 298 K

La aplicación a nuestros datos experimentales, de la expresión para este tipo de régimen propuesto por Charpentier (1981), [6.13] considerando orden uno para el CO_2 y para la amina global, a los experimentos a 298 K, ha permitido la representación de la Figura 6.43, y a la vista de la misma, se podría deducir que en principio, el proceso tiene lugar en régimen de reacción rápido, dada la relación lineal existente.

Discusión de Resultados

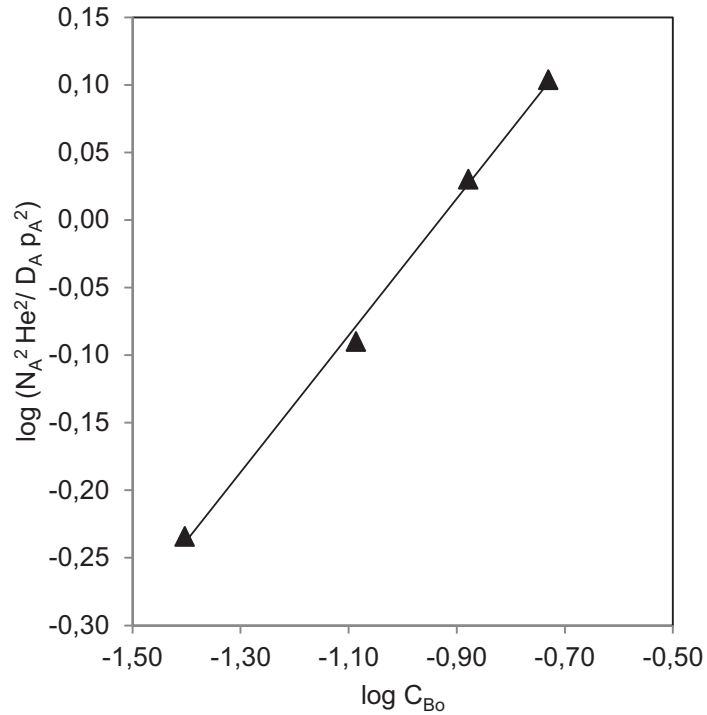


Fig. 6.43 Determinación del régimen de reacción DIPA/TEA (25/75) a 298 K

6.1.5.3.2 Control de temperatura y parámetros cinéticos

El control de temperatura llevado a cabo en los distintos experimentos indica incrementos que oscilan entre 0 – 0,1°C, entre las temperaturas del seno y las de operación, lo que supone valores despreciables y permite indicar que el proceso transcurre bajo condiciones isotermas. Bajo la hipótesis de régimen de reacción rápida antes considerado, se han realizado representaciones gráficas de $\log [(N_A^2 He^2)/(D_A p_A^2)]$ frente a $\log C_{B_0}$, para las restantes temperaturas estudiadas, (Fig. 6.44).

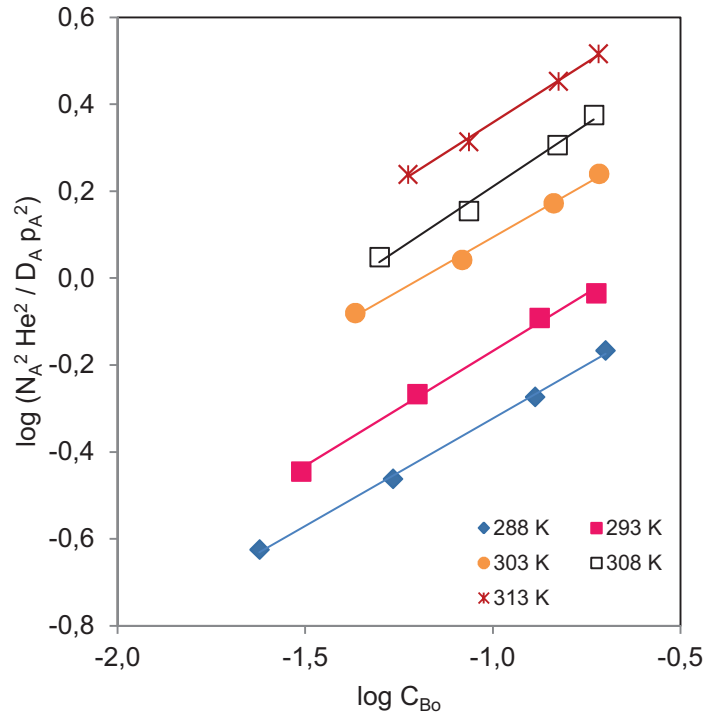


Fig. 6.44 Determinación del régimen de reacción DIPA/TEA (25/75) a las temperaturas indicadas

Las aceptables relaciones lineales que se aprecian en ellas lleva a deducir que en principio, y al igual que ocurriera a 298 K, la hipótesis puede extenderse a las demás temperaturas ensayadas para la absorción en el sistema DIPA/TEA (25/75).

Un tratamiento de los datos representados, por el método de mínimos cuadrados, permite los resultados que para la constante cinética y orden de reacción para la alcanolamina total se recogen en la Tabla 6.18.

Tabla 6.18
Parámetros cinéticos en el proceso de absorción con DIPA/TEA (25/75)

T K	k_{1,1} m ³ /kmol s	pend	r²
288	1,49	0,50	0,999
293	2,29	0,53	0,996
298	2,96	0,51	0,997
303	3,86	0,49	0,996
308	6,10	0,58	0,991
313	8,11	0,55	0,998

A partir de los datos de la tabla, se ha tratado de ajustar la constante cinética junto con la temperatura a una ecuación tipo Arrhenius, obteniendo la expresión [6.47].

$$\log k_{1,1} = 21,30 - \frac{6017,9}{T} \quad [6.47]$$

Y a partir de ella, se ha obtenido para la energía de activación aparente (Ea)_{ap}, un valor de 50,0 kJ/mol.

6.1.5.3.3 Factores de aceleración y módulo de Hatta

A partir de la expresión [6.47], válida en el rango de temperaturas estudiado, mediante la expresión [6.24], [6.25] y [6.26], se han determinado los valores del módulo de Hatta, factor de aceleración instantáneo y factor de aceleración, respectivamente, obteniéndose los resultados que se recogen en la Tabla 6.19.

Tabla 6.19
Factores de aceleración y módulo de Hatta en experimentos con DIPA/TEA (25/75)

EXPTO	T K	Ei	Ha	E	$\sqrt{1 + Ha^2}$
DT13-T1	288	1,12	0,05	1,00	1,00
DT14-T1		1,27	0,12	1,01	1,01
DT15-T1		1,62	0,27	1,05	1,04
DT16-T1		1,95	0,40	1,11	1,08
DT13-T2	293	1,18	0,09	1,01	1,00
DT14-T2		1,37	0,17	1,02	1,01
DT15-T2		1,77	0,35	1,09	1,06
DT116-T2		2,09	0,48	1,16	1,11
DT13-T3	298	1,28	0,14	1,02	1,01
DT14-T3		1,58	0,28	1,06	1,04
DT15-T3		1,93	0,44	1,13	1,09
DT16-T3		2,31	0,60	1,23	1,17
DT13-T4	303	1,36	0,19	1,03	1,02
DT14-T4		1,68	0,35	1,09	1,06
DT15-T4		2,18	0,60	1,23	1,17
DT16-T4		2,55	0,78	1,35	1,27
DT13-T5	308	1,50	0,27	1,06	1,04
DT14-T5		1,85	0,47	1,14	1,10
DT15-T5		2,45	0,78	1,34	1,27
DT16-T5		2,80	0,96	1,47	1,38
DT13-T6	313	1,68	0,41	1,12	1,08
DT14-T6		1,98	0,60	1,22	1,16
DT15-T6		2,67	1,00	1,49	1,42
DT16-T6		3,13	1,26	1,69	1,60

Discusión de Resultados

El análisis de la Tabla permite comprobar que $E_i \gg E$ y $E_i < Ha$, lo que en principio confirmaría el régimen de reacción rápido propuesto, pero no se cumple que $E = Ha$.

Por otra parte, de la relación entre E y $\sqrt{1 + Ha^2}$, se deduce la existencia de cierta igualdad entre ambos valores, lo que indicaría que el régimen de reacción es moderadamente rápido.

Finalmente, la representación de E vs Ha , que se muestra en la Figura 6.45, indica que al igual que ocurre en el caso de la relación 50/50, a todas las temperaturas y a concentraciones elevadas, se cumple que $0,3 < Ha < 3,0$, hecho que se extiende a valores más bajos de concentración a medida que aumenta la temperatura hasta llegar a la totalidad de los experimentos realizados a 313 K, lo que de nuevo viene a confirmar en estos casos, que la absorción de CO_2 por disoluciones acuosas de mezclas de DIPA/TEA a la relación 25/75, transcurre en condiciones isotermas en un régimen de reacción moderadamente rápido, con orden de reacción uno tanto para el CO_2 como para la mezcla global de alcanolamina. No obstante, existen valores de $Ha < 0,3$ que indicarían la posible existencia de un régimen de transición hacia un régimen de reacción lenta.

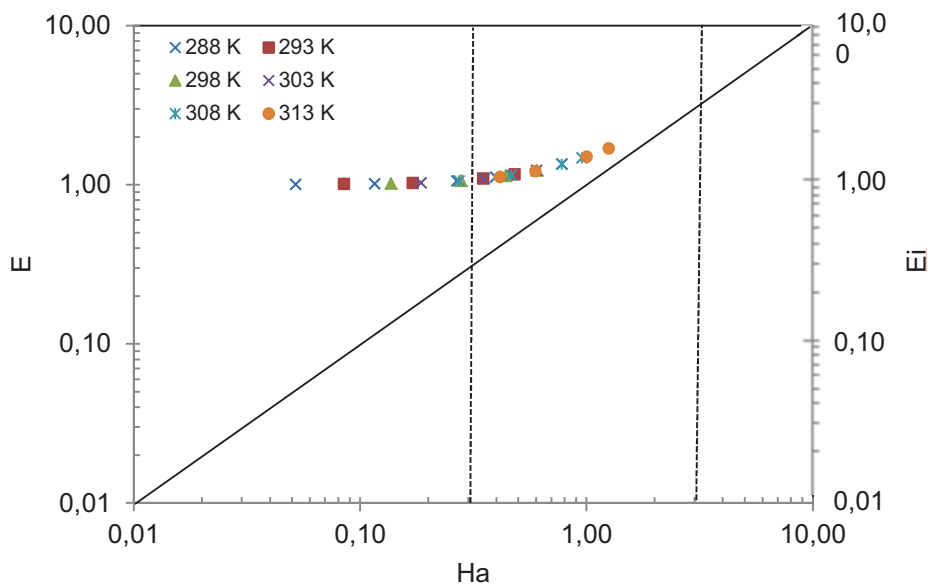


Fig. 6.45 Variación del factor de aceleración (E) con el módulo de Hatta (Ha) en los experimentos de DIPA/TEA (25/75) a las temperaturas indicadas

6.2 ABSORCIÓN DE CO₂ POR ALCANOLAMNINAS EN UNA COLUMNA DE BURBUJEO

La importancia de los estudios hidrodinámicos en los procesos de absorción gas-líquido, tanto en presencia como en ausencia de reacción química, ha aumentado en los últimos años, sobre todo en lo relacionado con el estudio del área interfacial generada entre ambas fases en los diferentes reactores gas-líquido (columnas de burbujeo, columnas de relleno, reactores tipo tanque agitado o airlifts). Este hecho es debido a la mejora que se produce en el proceso de absorción si se aumenta el área interfacial gas-líquido. Esta posibilidad es de gran interés cuando en el proceso existen algunos factores que afectan negativamente a la transferencia de materia y que no pueden ser modificados, es el caso de algunas propiedades de la fase líquida como por ejemplo la alta viscosidad, pues la utilización de líquidos de gran viscosidad produce un descenso del coeficiente de transferencia de materia (Zhao *et al.*, 1998; Álvarez *et al.*, 2000). Por tanto, se puede mejorar el proceso de absorción mediante la modificación de otras variables que permitan aumentar el área interfacial gas-líquido y de este modo aumentar la velocidad de transferencia de materia sin que implique cambios en el diseño del reactor.

No existen muchos trabajos en los que se analice el proceso de absorción de dióxido de carbono mediante alcanolaminas en columnas de burbujeo en los que se evalúe la influencia del área interfacial en el proceso. En trabajos previos realizados por este grupo de investigación se estudiaron las alcanolaminas terciarias MDEA y TEA en columnas de burbujeo, pero en ellos no se considera cómo influye el tiempo en el valor del área (Navaza *et al.*, 2009; La Rubia *et al.*, 2010). Únicamente el trabajo de Maceiras *et al.* (2011), analiza de forma más completa cómo se produce una variación del valor área interfacial en función del dióxido de carbono absorbido y de las condiciones de operación, ya sea continuo o discontinuo, para el caso de MEA, DEA y MDEA.

En las últimas décadas, distintos grupos de investigación han estudiado la influencia de distintas sustancias en la absorción y en la hidrodinámica en columnas de burbujeo. Así, se ha considerado la influencia de la presencia de sólidos (Mena *et al.*, 2011; Ozkan *et al.*, 2000), de sustancias activadas superficialmente (Hebrard *et al.*, 2009; García-Abuín *et al.*, 2010) y de otros líquidos no miscibles con la fase líquida (Dumont *et al.*, 2003; Darracq *et al.*, 2010), en los diferentes parámetros relacionados con la hidrodinámica de las columnas de burbujeo tanto con o sin agitación mecánica.

Por otra parte, existen muchos artículos de investigación en los que se analiza el área interfacial gas-líquido en columnas de relleno y de burbujeo utilizando métodos químicos en el cálculo del área (por ejemplo, el método de Danckwerts o el método de sulfito) (Maalej *et al.*, 2003; Sobieszuk *et al.*, 2011). Pero estas metodologías, que se utilizan para determinar el área interfacial, se basan en el uso de una reacción gas-líquido que en determinadas condiciones de operación dan lugar a un régimen de reacción instantáneo. Estos métodos no pueden utilizarse cuando en el sistema objeto de estudio ya existe una reacción química distinta a la del método, pues la fase gaseosa puede reaccionar de distinto modo o de forma paralela y los

Discusión de Resultados

datos de velocidad de absorción no se pueden emplear para determinar el área interfacial. Este hecho restringe el uso de los métodos químicos de determinación de área interfacial siendo descartados en el estudio de la absorción de dióxido de carbono por alcanolaminas, procesos avanzados de oxidación o tratamientos aeróbicos biológicos. En estos casos, se utilizan métodos de análisis que no impliquen reacción química como es el caso de los métodos fotográficos que se han empleado en esta investigación.

En los apartados siguientes, se analiza la influencia de las diferentes condiciones de operación (concentración de amina en la fase líquida, caudal de gas y tiempo de operación) sobre parámetros hidrodinámicos tales como la distribución del tamaño de burbujas de gas a lo largo del tiempo, la retención de gas a distintos tiempos del experimento y la evolución del área interfacial gas-líquido. Además, se discuten los resultados de los experimentos de absorción realizados en la columna de burbujeo, para cada alcanolamina y mezcla estudiada.

6.2.1 Absorción de CO₂ en disoluciones acuosas de MIPA

Los trabajos existentes en la bibliografía en relación a la absorción de dióxido de carbono puro mediante disoluciones acuosas de Monoisopropanolamina (MIPA), se centran en estudios cinéticos utilizando reactores tipo tanque agitado (Camacho *et al.*, 1997). Sin embargo, no se han encontrado en la bibliografía trabajos en los que se estudie esta alcanolamina en columna de burbujeo. A continuación, se analiza la influencia de las distintas variables en este proceso.

6.2.1.1 Determinación del tamaño de burbujas y de la retención de gas

El método fotográfico descrito en el apartado 4.3.3, permite obtener imágenes como las que muestra la Figura 6.46, tomadas a la columna de burbujeo a distintos tiempos manteniendo la concentración y el caudal de gas constante. Estas imágenes, se utilizaron para la determinación de las distribuciones del tamaño de burbuja.

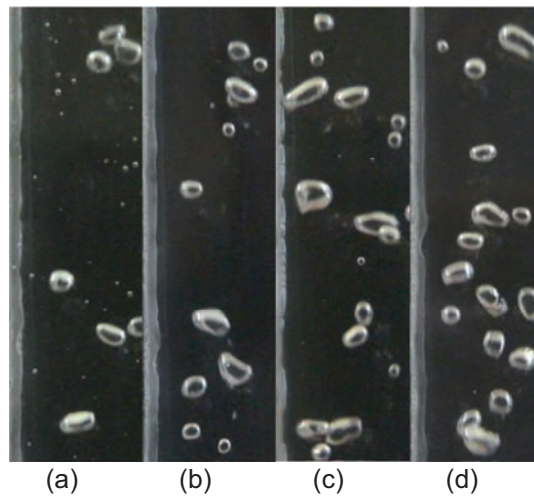


Fig. 6.46 Fotografías de la columna de burbujeo usando disoluciones acuosas de MIPA.
 $C_{Bo} = 1,3314 \text{ M}$. $Q_A = 18 \text{ L/h}$: (a) $t = 0 \text{ min}$; (b) $t = 30 \text{ min}$; (c) $t = 60 \text{ min}$; (d) $t = 90 \text{ min}$

El análisis de todas las fotografías tomadas a los distintos caudales de gas y a las distintas secciones de la columna, permite obtener conclusiones sobre la distribución del tamaño de burbuja bajo las distintas condiciones de operación.

La Figura 6.47 muestra la distribución del tamaño de burbujas correspondiente al uso de disoluciones acuosas de MIPA. A la vista de la figura, se deduce que el tamaño de burbujas aumenta cuando avanza el experimento porque al inicio del mismo, hay mucha cantidad de amina disponible para reaccionar (Ume *et al.*, 2012). Esta elevada intensidad de reacción hace que disminuya el tamaño de burbujas porque la transferencia de materia del gas al líquido es muy rápida, ello hace que la concentración de dióxido de carbono en el seno de la fase líquida disminuya y por tanto, la fuerza impulsora se mantiene elevada. Este comportamiento es similar al observado por otros investigadores que emplean otras alcanolaminas (Maceiras *et al.*, 2010).

Cuando aumenta el tiempo del experimento, la concentración de amina en la fase líquida decrece y también decrece la transferencia de materia, lo que hace que el tamaño de burbujas sea mayor que al inicio del experimento.

Discusión de Resultados

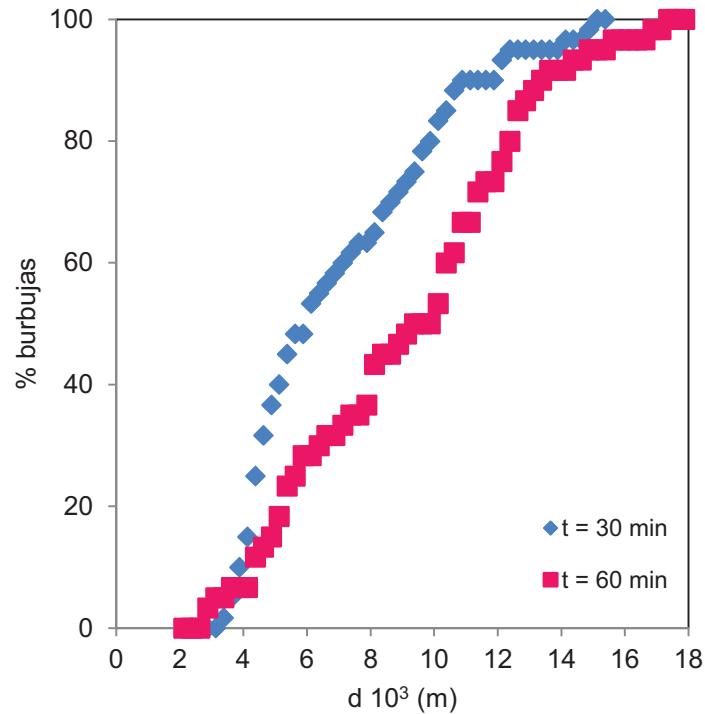


Fig. 6.47 Efectos del tiempo de experimentación sobre la distribución del tamaño de burbujas en MIPA. $C_{B0} = 0,9985$ M. $Q_A = 30$ L/h

Por otro parte, la retención de gas ha sido determinada a lo largo del tiempo en base al cambio en el nivel de la dispersión de gas-líquido, observándose que en todos los casos hay un aumento en la retención de gas a lo largo del tiempo, hasta alcanzar un valor aproximadamente constante. Este hecho se debe a que el tamaño de las burbujas y su distribución en el reactor, alcanzan un valor relativamente constante. Este comportamiento se muestra en la Figura 6.48, donde se ha representado la variación de altura debida al volumen de gas retenido en distintos tiempos correspondientes a los mostrados en la Figura 6.46, donde a, b, c, d, corresponden a los tiempos indicados en dicha figura.

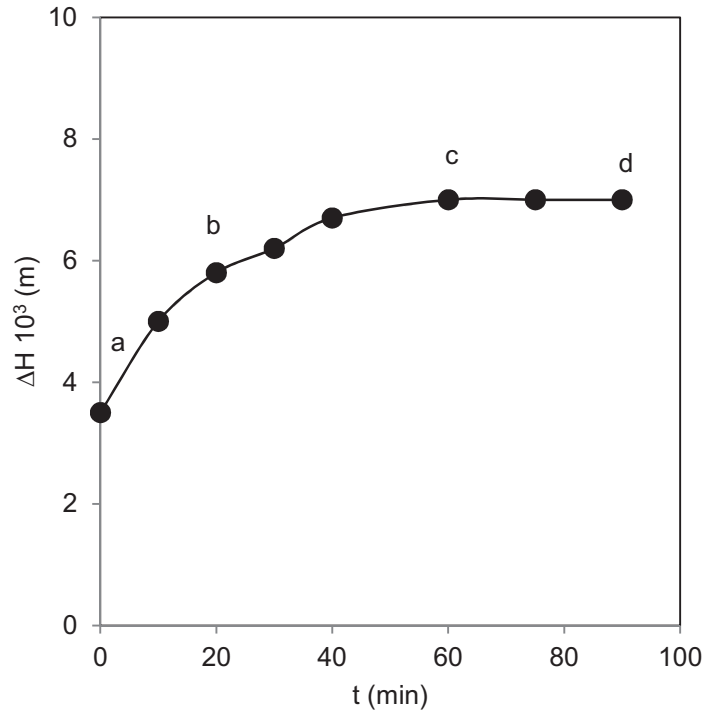


Fig. 6.48 Variación de la altura de la fase líquida en la columna a lo largo del tiempo para los experimentos de MIPA. $Q_A = 18 \text{ L/h}$

6.2.1.2 Determinación del área interfacial gas-líquido e influencia de las distintas variables

Una vez determinado el tamaño de burbujas y la retención de gas bajo las distintas condiciones de operación, se ha calculado el área interfacial gas-líquido (A), mediante el área interfacial específica [4.7] y el volumen total de la columna.

La Figura 6.49 muestra los valores calculados de área interfacial para distintas concentraciones de amina en la fase líquida a lo largo del tiempo de experimentación para MIPA, observándose un comportamiento similar en todos los casos, que está basado en un aumento del valor del área generada entre las fases hasta alcanzar un máximo, seguido de una ligera caída hacia un valor relativamente constante. El aumento observado a tiempos bajos se debe a la disminución del tamaño de burbujas causado por la existencia de la reacción química. Estos valores mayores del área, se alcanzan en los primeros momentos de los experimentos, pues posteriormente la reacción química va perdiendo intensidad debido al consumo de la amina. Este comportamiento se debe a la acción conjunta de la distribución del tamaño de las burbujas y a la retención de gas existente, pues como se deduce de las expresiones empleadas para la

Discusión de Resultados

determinación del área interfacial, el tamaño de burbuja produce una disminución del área interfacial, mientras que la retención de gas la aumenta. Por lo tanto, cuando se inicia un experimento, se produce una disminución del tamaño de burbuja pero aunque la retención de gas es también menor (incluso que en la absorción física), se produce un aumento del área interfacial. A tiempos mayores, la reacción pierde intensidad y el tamaño de las burbujas aumenta significativamente, y aunque la retención de gas aumenta también (Fig. 6.49), el área interfacial tiende a disminuir hasta alcanzar un valor constante. El hecho de que ambos parámetros provoquen influencias opuestas, hace que el resultado global se deba a un balance entre ambos efectos en función de la importancia de cada variable en un momento determinado.

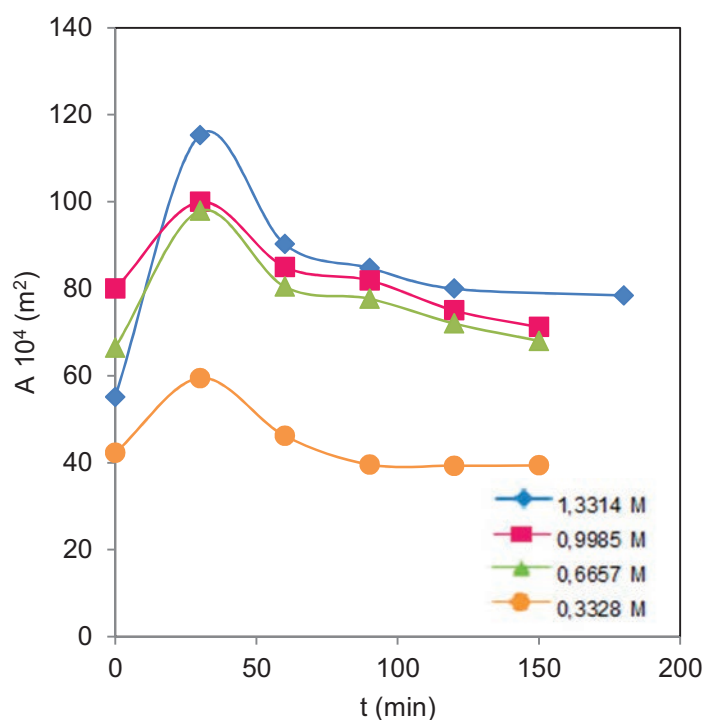


Fig. 6.49 Influencia de la concentración de MIPA sobre el área interfacial gas-líquido. $Q_A = 18$ L/h

Si se analiza la influencia de la concentración, se aprecia un aumento del área cuando aquella aumenta, siendo coincidente con lo observado para otras aminas (Maceiras *et al.*, 2010). Este comportamiento se debe a la disminución de la tensión superficial producida por las aminas y al

carácter ambifílico de estas sustancias. En la Tabla 6.20 se recogen los valores de tensión superficial de las disoluciones acuosas estudiadas.

Tabla 6.20
Tensión superficial de las disoluciones de MIPA a 298 K

C_{Bo} kmol/m ³	σ_{MIPA} mN/m
0,0	72,5
0,3328	68,4
0,6657	63,4
0,9985	59,9
1,3314	55,7

En la tabla se observa que a medida que aumenta la concentración de amina, la tensión superficial disminuye, este comportamiento es similar al observado en otras aminas en disoluciones acuosas (Álvarez *et al.*, 2000; Gómez-Díaz *et al.*, 2004, Rayer *et al.*, 2011). Estas sustancias tienden, por un lado a acumularse en la interfase debido a que parte de la molécula tiene carácter no polar y esto hace que disminuya la tensión superficial; por otra parte, tienden a agregarse evitando las moléculas de agua. La disminución en la tensión superficial provoca que disminuya el tamaño de las burbujas (Mouza *et al.*, 2005; Clarke *et al.*, 2008), y esto tiene una gran efecto en el área interfacial haciendo que esta aumente.

Otra propiedad que afecta es la viscosidad que es más elevada cuanto mayor es la concentración de amina y suele tener un efecto negativo en el tamaño de burbuja, debido a que ocasiona ruptura en ellas (Heni *et al.*, 2003; Gómez-Díaz *et al.*, 2009; Rayer *et al.*, 2010). Por ello, al comienzo de los experimentos y para la mayor concentración de amina, el área interfacial tiene valores similares a los obtenidos para agua, pues produce una pequeña retención de gas y la baja tensión superficial existente, da lugar a una disminución de las burbujas aunque no parecen suficientes como para aumentar dicha área interfacial.

Finalmente, cuando se analiza la influencia del caudal de gas alimentado a la columna de burbujeo, por una parte, se deduce cierta incidencia sobre el pH, apreciándose que para una misma concentración y similares tiempos de contacto, aquel disminuye al aumentar el caudal de CO₂ introducido. Por otra parte, sobre el valor del área interfacial, los datos experimentales (Fig. 6.50), muestran una clara influencia de esta variable de operación en todos los casos, pues a medida que el caudal es mayor se observa un aumento en el área interfacial. Este comportamiento se debe a la gran influencia del caudal de gas sobre su retención, como se ha

Discusión de Resultados

podido comprobar en otros sistemas (García-Abuín *et al.*, 2010), pues un aumento en el diámetro de burbuja, tiene un efecto negativo sobre el área interfacial.

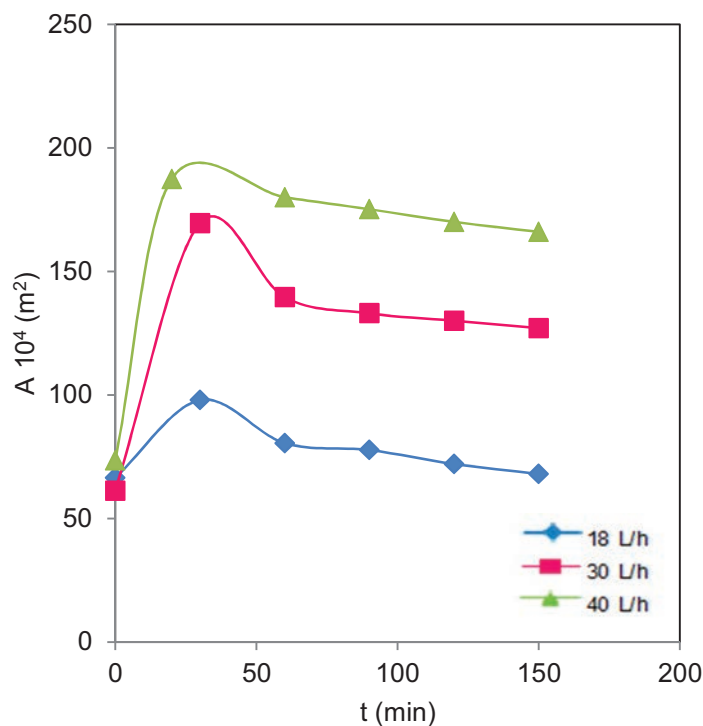


Fig. 6.50 Influencia del caudal de gas alimentado sobre el valor del área interfacial en las disoluciones de MIPA. $C_{B0} = 0,6657 \text{ M}$

6.2.1.3 Transferencia de materia gas-líquido

Se han llevado a cabo estudios sobre el proceso de transferencia de materia correspondiente a la absorción de dióxido de carbono en las disoluciones acuosas de MIPA. Este sistema implica también la reacción química entre el dióxido de carbono transferido a la fase líquida y la alcanolamina. Las medidas de pH realizadas a 298 K en la columna de burbujeo, indican que los valores iniciales que presentan y su evolución, tienen comportamientos similares a los ya comentados para el reactor tipo tanque agitado. No obstante, los valores obtenidos al finalizar el experimento, son bastante menores que los observados en el tanque, alcanzando valores cercanos a la neutralidad, como se puede apreciar en el apartado correspondiente de resultados experimentales. Pudiendo deberse a que los tiempos de operación son mucho más prolongados, alcanzando en algunos casos hasta 150 minutos.

La Figura 6.51 muestra la evaluación temporal de estas variables para MIPA. El caudal de entrada se mantuvo constante a lo largo de todo el experimento (fijándose valores de caudal de gas a la entrada de la columna de 18, 30 y 40 L/h), y se registró la evolución temporal del caudal de salida. A partir de estos datos, se puede calcular el caudal de dióxido de carbono absorbido por la fase líquida, de acuerdo a lo indicado en el apartado 4.3.1.2.

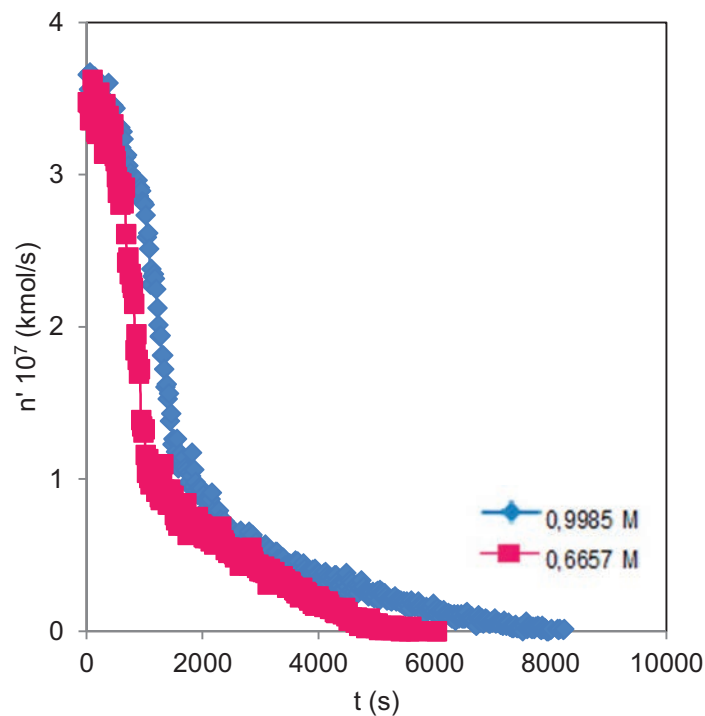


Fig. 6.51 Variación del caudal molar de CO₂ absorbido con el tiempo en las disoluciones de MIPA. $Q_A = 18$ L/h

El análisis de la figura indica, que en los experimentos realizados con disoluciones acuosas de MIPA se observan dos partes, la primera a tiempos bajos, donde se produce una disminución de la velocidad de absorción y puede deberse al importante efecto que tiene la reacción química sobre aquella y vendría provocada por el rápido consumo del reactivo presente en la fase líquida por reacción con el dióxido de carbono absorbido, y el descenso en la concentración de amina, provoca a su vez una caída de la velocidad de absorción. La segunda parte, se inicia con un punto de inflexión, produciéndose una evolución lenta de la velocidad de transferencia de dióxido de carbono hasta la saturación. En esta parte del experimento, la

Discusión de Resultados

reacción química ha perdido mucha intensidad y los procesos de absorción física toman una mayor importancia en la parte final hasta alcanzar el equilibrio.

Para determinar el coeficiente de transferencia de materia, es necesario conocer el mecanismo por el cual se lleva a cabo la absorción con reacción entre la alcanolamina y el dióxido de carbono. Diversos autores consideran que esta reacción es similar a la que presenta MEA (Astarita *et al.*, 1964; Blauwhoff *et al.*, 1983), ya comentada en apartados anteriores y en investigaciones previas realizadas por este grupo de investigación (Camacho *et al.*, 1997).

Con el objetivo de conocer con mayor profundidad el mecanismo de la reacción y obtener su estequiometría, se ha usado la técnica ^{13}C RMN que ha permitido el seguimiento de las especies presentes en la fase líquida a lo largo de los distintos experimentos. Esta técnica ya ha sido utilizada por otros investigadores con este fin para el caso de MEA (Park *et al.*, 2003; McCann *et al.*, 2009), 2-Piperidinetanol (Paul *et al.*, 2009) o 2-[(2-aminoetil) amino]-etanol (Jakobsen *et al.*, 2008).

La Figura 6.52, muestra a modo de ejemplo, espectros de ^{13}C RMN realizados a disoluciones de MIPA ($C_{\text{Bo}} = 1,3314 \text{ M}$ y 30 L/h) a lo largo del tiempo, durante la absorción de dióxido de carbono. Cabe indicar que también se tomaron muestras a intervalos de tiempo menores y para distintas concentraciones y caudales, con el fin de analizar cuidadosamente la aparición o desaparición de las señales correspondientes a los distintos compuestos.

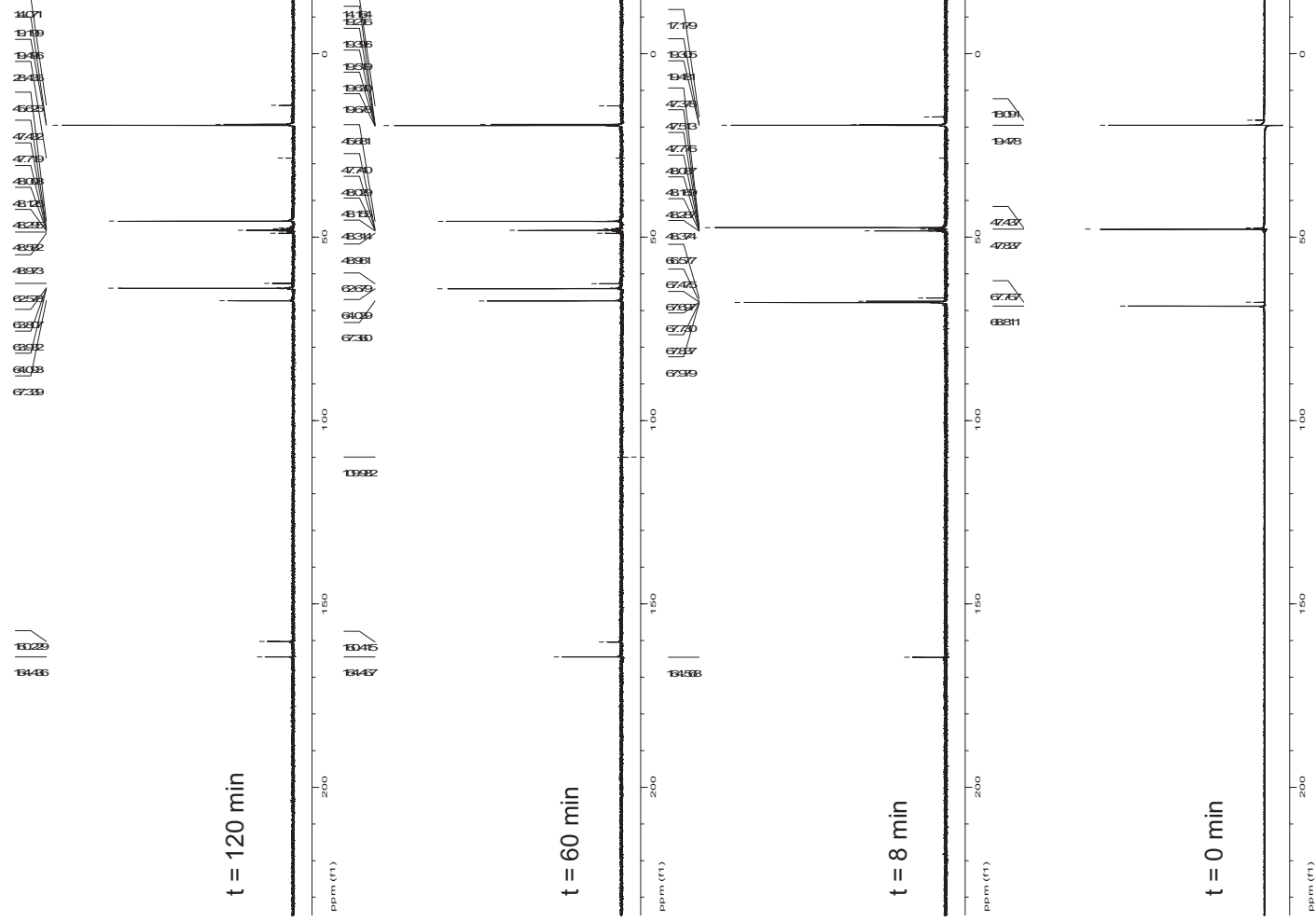


Fig. 6.52 Evolución de los espectros de ^{13}C RMN en disoluciones de MIPA
 $C_{\text{Bo}} = 1,3314 \text{ M}$; $Q_A = 30 \text{ L/h}$.

Discusión de Resultados

A la vista de la figura, se aprecia que al comienzo aparecen las señales correspondientes a los carbonos de la alcanolamina (19.4, 47.8 y 68.8 ppm). Cuando se inicia el experimento de absorción y al producirse la reacción entre MIPA y CO₂ aparecen nuevas señales que corresponden a los productos de reacción. Un grupo de ellas se sitúan cercanas a las previamente comentadas. Además se observa una señal situada a un desplazamiento químico de 164.5 ppm. Este conjunto de señales indica la formación de carbamato y de la amina protonada. Por lo tanto, como se puede observar en el espectro mostrado a 8 minutos, solamente se produce la absorción química orientada hacia la producción de carbamato, obviándose la reacción del dióxido de carbono con monoisopropanolamina para producir carbamato/bicarbonato. Este comportamiento ha sido observado en estudios realizados con MEA (Park *et al.*, 2003). Sin embargo, para otras alcanolaminas como 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanediol (AHPD) se ha observado que predomina la formación de bicarbonato.

A partir de los 60 minutos de experimento, se produce un cambio significativo en los espectros de RMN mostrados en la Figura 6.52. Se observa la aparición de una nueva señal a un desplazamiento químico de 160.4 ppm. Esta señal se asigna a la presencia del ión bicarbonato (Jakobsen *et al.*, 2008; Mani *et al.*, 2006). Por lo tanto, a partir de un cierto tiempo experimental, coexisten los dos productos de reacción (carbamato y bicarbonato) en la fase líquida. Es importante destacar, que la presencia del ión bicarbonato no permite conocer su origen, es decir, este ión se deriva de la reacción directa entre la amina y el dióxido de carbono, o bien, se produce por hidrólisis del carbamato. En este sentido, para otros sistemas, se ha observado que el aumento de la concentración de bicarbonato en la fase líquida coincide con una disminución acusada de la presencia de carbamato, pudiendo indicar una gran importancia de la reversión de carbamato a bicarbonato, que tiene como producto de reacción el bicarbonato (Park *et al.*, 2003). Este mecanismo implica una estequiometría 2:1 entre el CO₂ y MIPA.

Una vez confirmada la estequiometría de la reacción química predominante en procedimiento de captura de dióxido de carbono, es posible realizar el cálculo del coeficiente de transferencia de materia.

El procedimiento para determinar el coeficiente volumétrico de transferencia de materia K_L a se basa en la medición del gas absorbido por unidad de tiempo y volumen según la ecuación [6.48] (Vázquez *et al.*, 1997).

$$\frac{dC}{dt} = K_L a (C_A^* - C_A) \quad [6.48]$$

siendo,

- a : área interfacial específica
- C_A^* : solubilidad del gas en la fase líquida
- C_A : concentración de dióxido de carbono en la fase líquida

Integrando la ecuación [6.48] obtenemos la ecuación [6.49] y representando el término $\ln(C_A^*/C_A^* - C_A)$ frente al tiempo, se obtiene una línea recta cuya pendiente es $K_L a$.

$$\ln\left(\frac{C_A^*}{C_A^* - C_A}\right) = K_L a t \quad [6.49]$$

Los valores del coeficiente de transferencia de materia para cada condición experimental pueden calcularse por medio de la ecuación [6.49], utilizando los valores experimentales del coeficiente volumétrico de transferencia de materia y del área interfacial específica calculada mediante el diámetro medio de Sauter y el volumen de gas retenido según la ecuación [4.7].

$$a = \frac{6 \varepsilon_G}{d_{32} (1 - \varepsilon_G)}$$

Según investigaciones anteriores, Hikita *et al.* (1977b), para un método de mezcla rápida asimilable a una columna de burbujeo, la reacción entre las disoluciones acuosas de MIPA y el dióxido de carbono, se puede considerar como rápida, y este comportamiento implica que el proceso de transferencia de materia es la etapa limitante de la velocidad. Bajo ciertas condiciones, la concentración de amina en la interfase gas-líquido podría ser la misma que en la mayor parte de líquido, y la reacción podría llevarse a cabo completamente en la interfase.

Considerando un régimen de reacción rápida, la velocidad de absorción por unidad de volumen del reactor (ϕ), se puede calcular según [6.50], donde el espesor de la película o el valor de K_L es irrelevante y no aparece en la expresión.

$$\phi = N_A a = C_A^* a \sqrt{D_A k_2 C_B} \quad [6.50]$$

siendo,

- D_A : Coeficiente de difusión del dióxido de carbono en la fase acuosa
- k_2 : constante de velocidad
- C_B : concentración de amina en la fase líquida

La utilización de esta ecuación hace necesario suponer que la concentración de amina se mantiene constante a lo largo del tiempo. Si esta condición no se cumple, implicaría que parte

Discusión de Resultados

de la reacción química se produce en la superficie y parte en el seno de la fase líquida (Juvekar *et al.*, 1973). En esta investigación, cuando se analizan los datos experimentales de absorción a lo largo del tiempo, no se observa una zona de absorción constante al inicio del experimento, lo cual indicaría que es posible considerar este tipo de simplificaciones. Cuando una parte de esta reacción tiene lugar en el seno de la fase líquida, la teoría de la renovación de la película de Danckwerts permite utilizar la ecuación [6.51] para ajustar los datos experimentales, ya que incluye el valor del coeficiente de transferencia de materia (K_L).

$$\phi = C_A^* a \sqrt{D_A k_2 C_B + K_L^2} \quad [6.51]$$

La Figura 6.53 muestra, a modo de ejemplo, el ajuste de los datos experimentales de cantidad de gas absorbido empleando la ecuación [6.51] para MIPA. Dichos ajustes permiten obtener el valor del coeficiente de transferencia de materia a partir del valor de la ordenada en el origen.

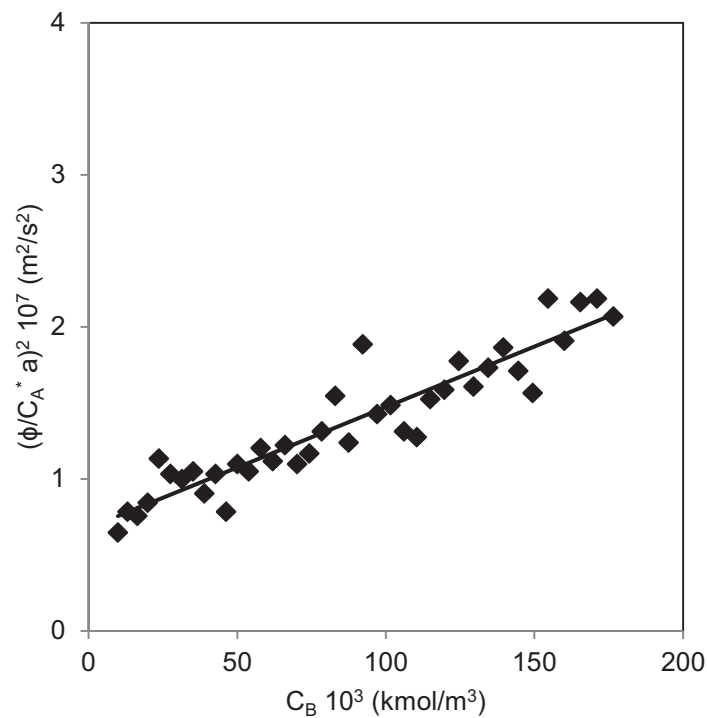


Fig. 6.53 Determinación del coeficiente de transferencia de materia en los experimentos con MIPA. $C_{B0} = 0,9985 \text{ M}$. $Q_A = 30 \text{ L/h}$

En la Tabla 6.21 se recogen los coeficientes de transferencia de materia obtenidos para las distintas concentraciones de MIPA y caudales empleados en esta investigación.

Tabla 6.21
Coeficientes de transferencia de materia en experimentos con MIPA

Q_A L/h	C_{Bo} kmol/m ³	$K_L 10^4$ m/s
18	0,3328	4,90
	0,6657	0,98
	0,9985	0,67
	1,3314	0,68
30	0,3328	6,32
	0,6657	0,65
	0,9985	0,80
	1,3314	1,06
40	0,3328	7,32
	0,6657	1,00
	0,9985	0,92
	1,3314	0,82

En la Figura 6.54, se muestra a modo de ejemplo, la variación de K_L con la concentración de MIPA, para un caudal de CO₂ de 18 L/h.

Discusión de Resultados

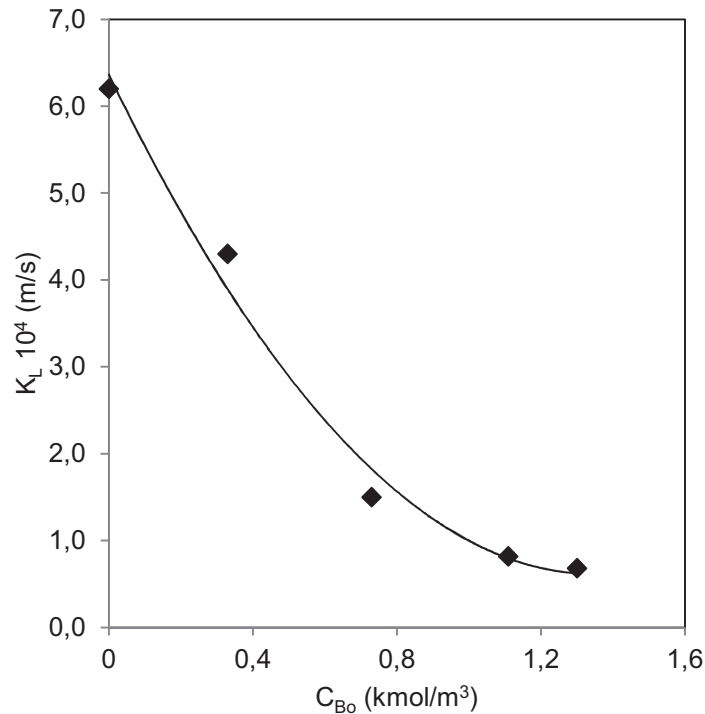


Fig. 6.54 Variación del coeficiente de transferencia de materia con la concentración de MIPA. $Q_A = 18$ L/h

En la figura se observa, que a medida que la concentración de alcanolamina aumenta en la fase líquida se produce una disminución del K_L . Este comportamiento ha sido observado previamente para otras aminas como en el caso de MDEA y es debido a la influencia simultánea de la reacción química y la viscosidad cuando se aumenta la concentración de amina (Navaza *et al.*, 2009). Así, a concentraciones bajas, se aprecia que la reacción química tiene un peso mayor que la viscosidad pues hay un aumento del coeficiente de transferencia de materia debido a que la fuerza impulsora se mantiene elevada por el rápido consumo del gas absorbido. Si se continúa aumentando la concentración de MIPA, la viscosidad es cada vez es mayor y por lo tanto, existe una mayor dificultad para que se produzca la transferencia de materia, cayendo este valor por debajo del correspondiente al sistema con ausencia de amina.

6.2.2 Absorción de CO₂ en disoluciones acuosas de DIPA

Dentro de las alcanolaminas secundarias es DEA la más estudiada y su estudio en los procesos de absorción de dióxido de carbono en columnas de burbujeo ha sido abordado por otros investigadores (Maceiras *et al.*, 2011). Sin embargo, DIPA es una alcanolamina menos estudiada en los procesos de absorción de dióxido de carbono. Además de los estudios cinéticos en reactor tanque agitado centrado en los efectos térmicos desarrollados en investigaciones anteriores por este grupo de investigación (Camacho *et al.*, 2005b), existen otras que utilizan columnas de relleno (Aroonwilas *et al.*, 2004), membranas (Boucif *et al.*, 2008) o junto con disoluciones coloidales de nanopartículas de sílice (Park *et al.*, 2008a). Sin embargo, no se han encontrado en la bibliografía, trabajos en los que se estudie DIPA en columna de burbujeo por lo que a continuación se detalla la influencia de las distintas variables en este proceso.

6.2.2.1 Determinación del tamaño de burbujas y de la retención de gas

Siguiendo el procedimiento de tratamiento de imágenes descrito con detalle en los apartados anteriores se ha determinado los tamaños de burbuja para las disoluciones acuosas de DIPA a distintos tiempos, concentraciones y caudales de gas empleados. La Figura 6.55, muestra la evolución con el tiempo de la distribución del tamaño de burbujas correspondientes a DIPA con una concentración del 0,5631 M y para un caudal de 30 L/h.

Discusión de Resultados

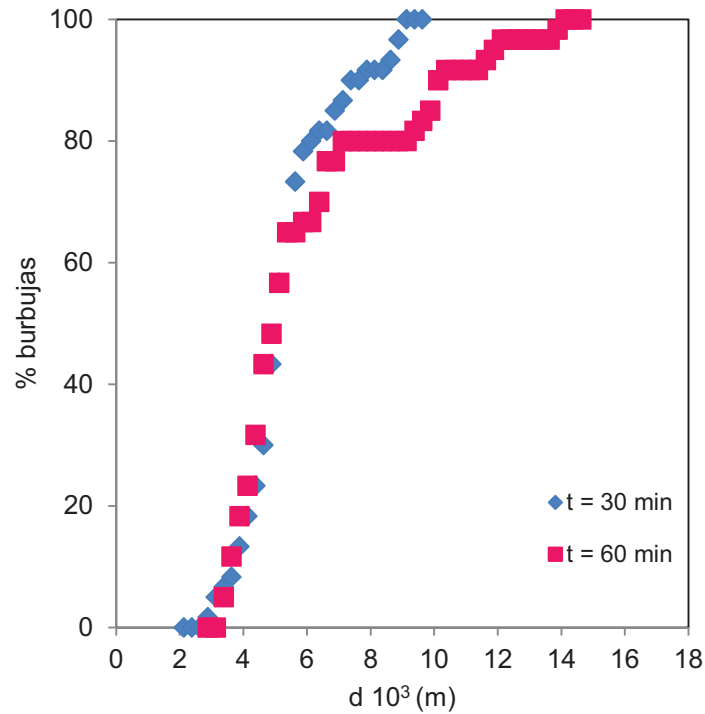


Fig. 6.55 Efectos del tiempo de experimentación sobre la distribución del tamaño de burbujas en DIPA. $C_{Bo} = 0,5631$ M. $Q_A = 30$ L/h

En cuanto a la retención de gas se ha observado en todos los casos, un aumento a lo largo del tiempo hasta alcanzar un valor aproximadamente constante debido a que el tamaño de burbujas y su distribución, también alcanzan un valor constante. En la Figura 6.56, se muestra este comportamiento para las disoluciones de DIPA.

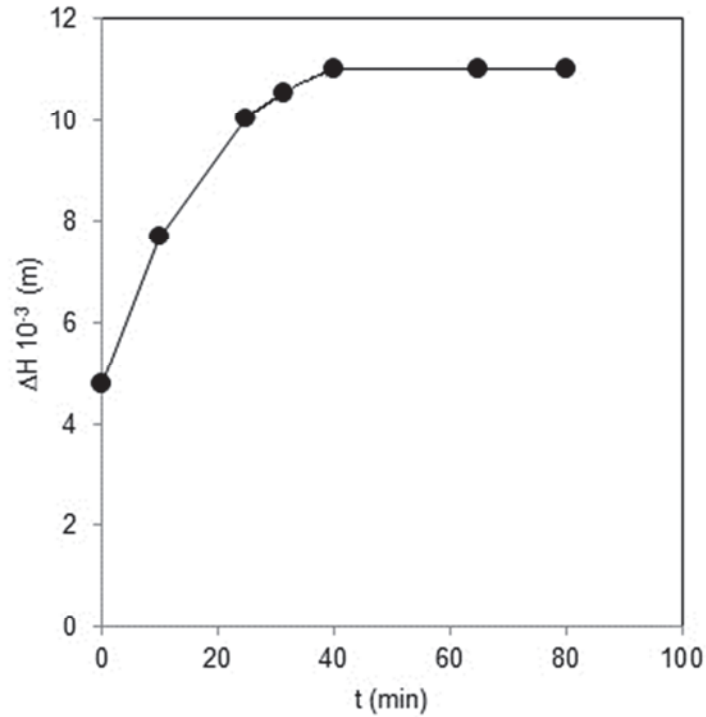


Fig. 6.56 Variación de la altura de la fase líquida en la columna a lo largo del tiempo para los experimentos de DIPA. $Q_A = 30$ L/h

6.2.2.2 Determinación del área interfacial gas-líquido e influencia de las distintas variables

En la Figura 6.57 se muestran los valores calculados de área interfacial para distintas concentraciones de amina en la fase líquida a lo largo del tiempo en los experimentos con DIPA. Se observa un aumento del valor del área hasta alcanzar un máximo seguido de una ligera caída hacia un valor relativamente constante. Este comportamiento similar al observado para las disoluciones de MIPA, se basa en la influencia conjunta de la distribución del tamaño de las burbujas y la retención de gas existente, ya comentada.

Discusión de Resultados

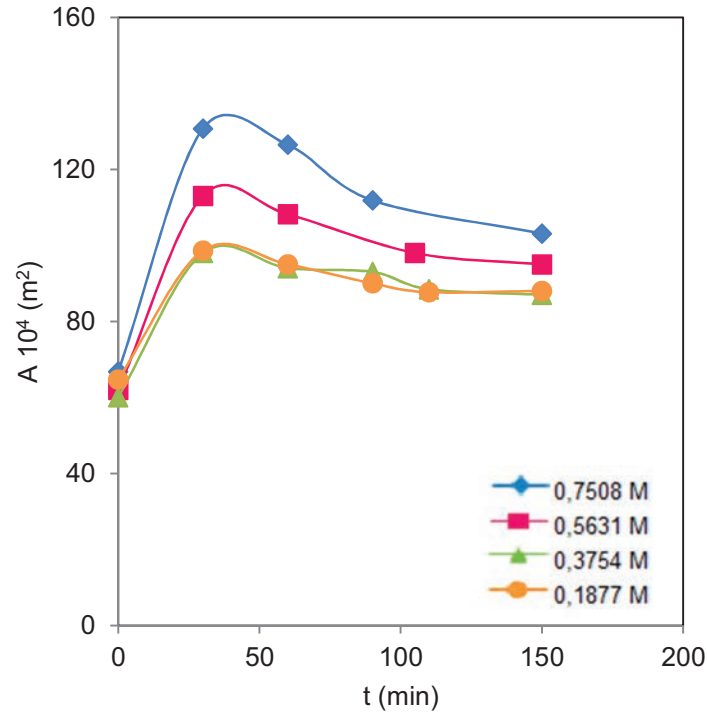


Fig. 6.57 Influencia de la concentración de DIPA sobre el área interfacial gas-líquido. $Q_A = 18$ L/h.

De igual modo, la figura muestra la influencia de la concentración de alcanolamina sobre el área interfacial, apreciándose un comportamiento similar al observado para MIPA, pues aumenta con la concentración. Los factores que influyen en este comportamiento son principalmente la tensión superficial y la viscosidad de las disoluciones. En la Tabla 6.22 se recogen los valores de tensión superficial de las disoluciones acuosas de DIPA estudiadas.

Tabla 6.22
Tensión superficial en las disoluciones de DIPA a 298 K

C_{Bo} kmol/m ³	σ_{DIPA} mN/m
0,0	72,5
0,1877	65,7
0,3754	60,8
0,5631	57,5
0,7508	52,7

Cabe señalar que la tensión superficial disminuye con la concentración de alcanolamina debido al carácter ambifílico de estas sustancias (Álvarez *et al.*, 2000; Gómez-Díaz *et al.*, 2004, Rayer *et al.*, 2011), produciendo una disminución en el tamaño de burbuja que hace que aumente el área interfacial (Mouza *et al.*, 2005; Clarke *et al.*, 2008). En el mismo sentido influye la viscosidad, de modo que, a mayor concentración menor tamaño de burbujas y por tanto, mayor área (Heni *et al.*, 2003; Gómez-Díaz *et al.*, 2009; Rayer *et al.*, 2010). En comparación con MIPA, las burbujas obtenidas son menores para el caso de DIPA, principalmente debido a la viscosidad, como se muestra en la Figura 6.58 (García-Abuín *et al.*, 2011b; Rayer *et al.*, 2010), donde se representa la variación de la viscosidad de MIPA y DIPA con la concentración expresada en fracción molar.

Discusión de Resultados

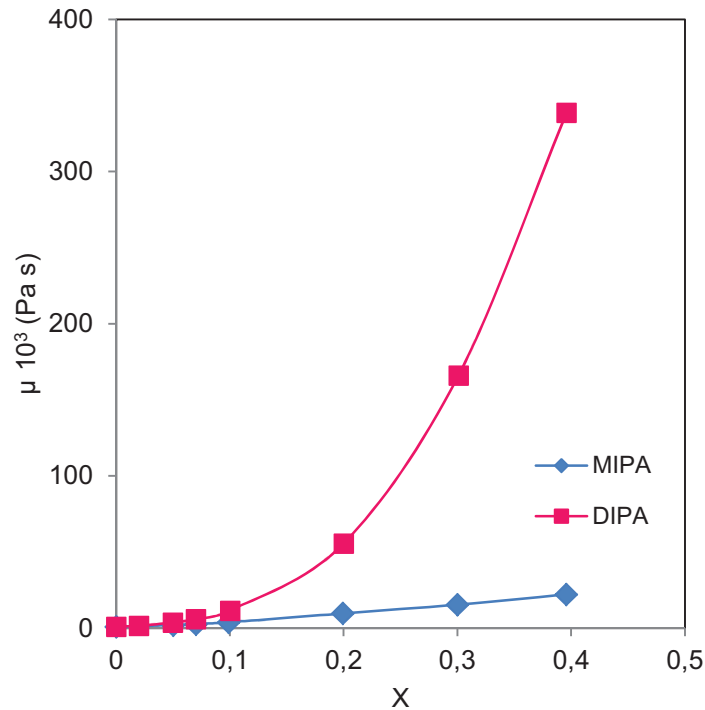


Fig. 6.58 Variación de la viscosidad con la concentración de las disoluciones acuosas de MIPA y DIPA a 298 K.

En lo que a la influencia del caudal de gas sobre el área interfacial se refiere, en la Figura 6.59 se representan los datos para las disoluciones de 0,5631 M de DIPA. En ella se aprecia que a medida que se alimenta un caudal mayor, se produce un aumento en el área interfacial generada, por lo que, de nuevo, queda patente la influencia de esta variable sobre la retención de gas (García-Abuín *et al.*, 2010). Y en cuanto a la influencia del caudal sobre el pH, se debe señalar que para una misma concentración, los valores del pH, al inicio y a tiempos de operación similares, disminuyen en una relación inversa a como aumenta el caudal.

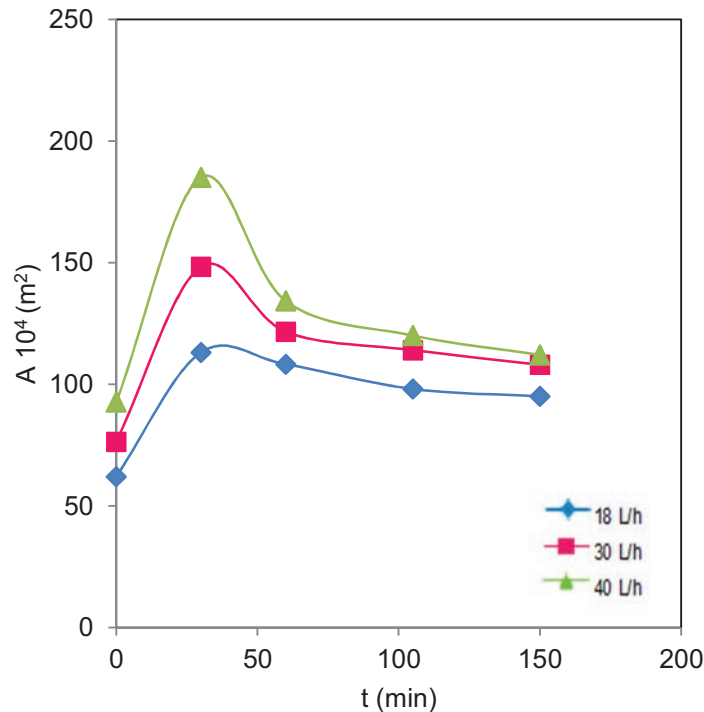


Fig. 6.59 Influencia del caudal de gas alimentado sobre el valor del área interfacial en las disoluciones de DIPA. $C_{Bo} = 0,5631 \text{ M}$

6.2.2.3 Transferencia de materia gas líquido

A continuación, se analizan los resultados obtenidos en los estudios sobre el proceso de transferencia de materia correspondiente a la absorción de CO_2 en las disoluciones acuosas de DIPA. Cabe señalar que para estas disoluciones, el pH aumenta con la concentración, situándose, inicialmente, a valores similares a los observados en investigaciones anteriores, descendiendo de forma paulatina con el curso de la reacción hasta alcanzar valores comprendidos entre 6,9 y 7,7 para tiempos de operación comprendidos entre 30 y 90 minutos para el menor caudal aplicado y a concentraciones crecientes.

La Figura 6.60 muestra un ejemplo de los datos experimentales del caudal molar de CO_2 absorbido en disoluciones acuosas de DIPA con distinta concentración de amina. En dicha figura, se observa que la velocidad de absorción disminuye de forma constante desde el momento inicial hasta alcanzar la saturación, este comportamiento se ha observado también en otras alcanolaminas (García-Abuín *et al.*, 2012). También se aprecia que al aumentar la concentración de amina en el seno de la fase líquida, el experimento de absorción se alarga en

Discusión de Resultados

el tiempo debido a que existe una mayor cantidad de alcanolamina disponible para llevar a cabo la reacción química.

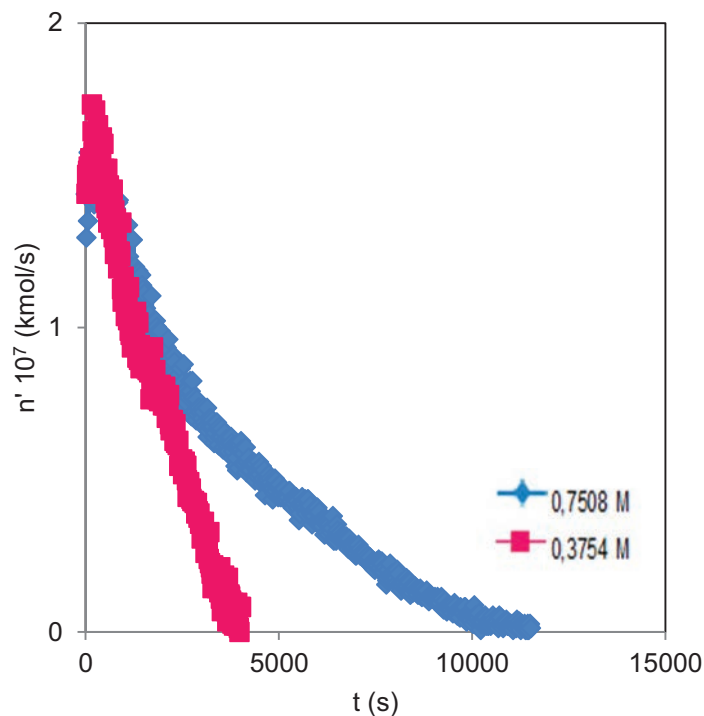


Fig. 6.60 Variación del caudal molar de CO₂ absorbido con el tiempo en las disoluciones de DIPA. $Q_A = 18$ L/h

Si se compara el comportamiento observado para las disoluciones acuosas de DIPA con el de los experimentos llevados a cabo con disoluciones acuosas de MIPA (Fig. 6.61), se observa que es ligeramente distinto en lo que se refiere, principalmente, al inicio del experimento. Apreciándose claramente dos zonas en las que la velocidad de absorción es sensiblemente superior para las disoluciones acuosas de MIPA, pero principalmente en los instantes iniciales. Este hecho es debido a la mayor concentración molar que existe en las disoluciones de MIPA en relación a DIPA para el mismo porcentaje en peso. Sin embargo, se pueden seguir considerando dos partes en los experimentos. Una primera a tiempos bajos, donde se produce una disminución de la velocidad de absorción debida al efecto que tiene la reacción química sobre la velocidad de absorción. Y la segunda que se inicia con un punto de inflexión y se produce una evolución lenta de la velocidad de transferencia de dióxido de carbono hacia la saturación debido a la pérdida de intensidad de la reacción química y a la mayor importancia de los procesos de absorción física, hasta alcanzar el equilibrio.

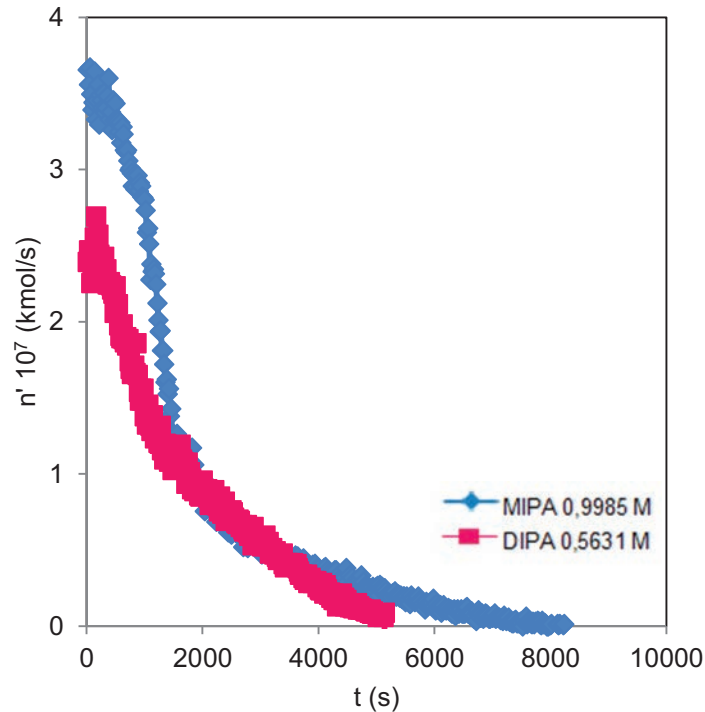


Fig. 6.61 Comparación de la variación del caudal molar de CO₂ absorbido con el tiempo en las disoluciones de MIPA y DIPA. Q_A = 30 L/h

En cuanto a la absorción de CO₂ puro en disoluciones acuosas de DIPA y su mecanismo de reacción, ya fue tratado en apartados anteriores y puesto de manifiesto en trabajos previos realizados por este grupo de investigación (Camacho *et al.*, 2005b) en los que se estudió la cinética del proceso.

Con el fin de conocer el mecanismo de la reacción con mayor profundidad y obtener la estequiometría de la misma, se ha usado la técnica ¹³C RMN que ha permitido el seguimiento de las especies presentes en la fase líquida a lo largo de los distintos experimentos.

En la Figura 6.62 se muestran distintos espectros de ¹³C RMN realizados a las disoluciones de DIPA a lo largo del tiempo, durante la absorción de CO₂.

Discusión de Resultados

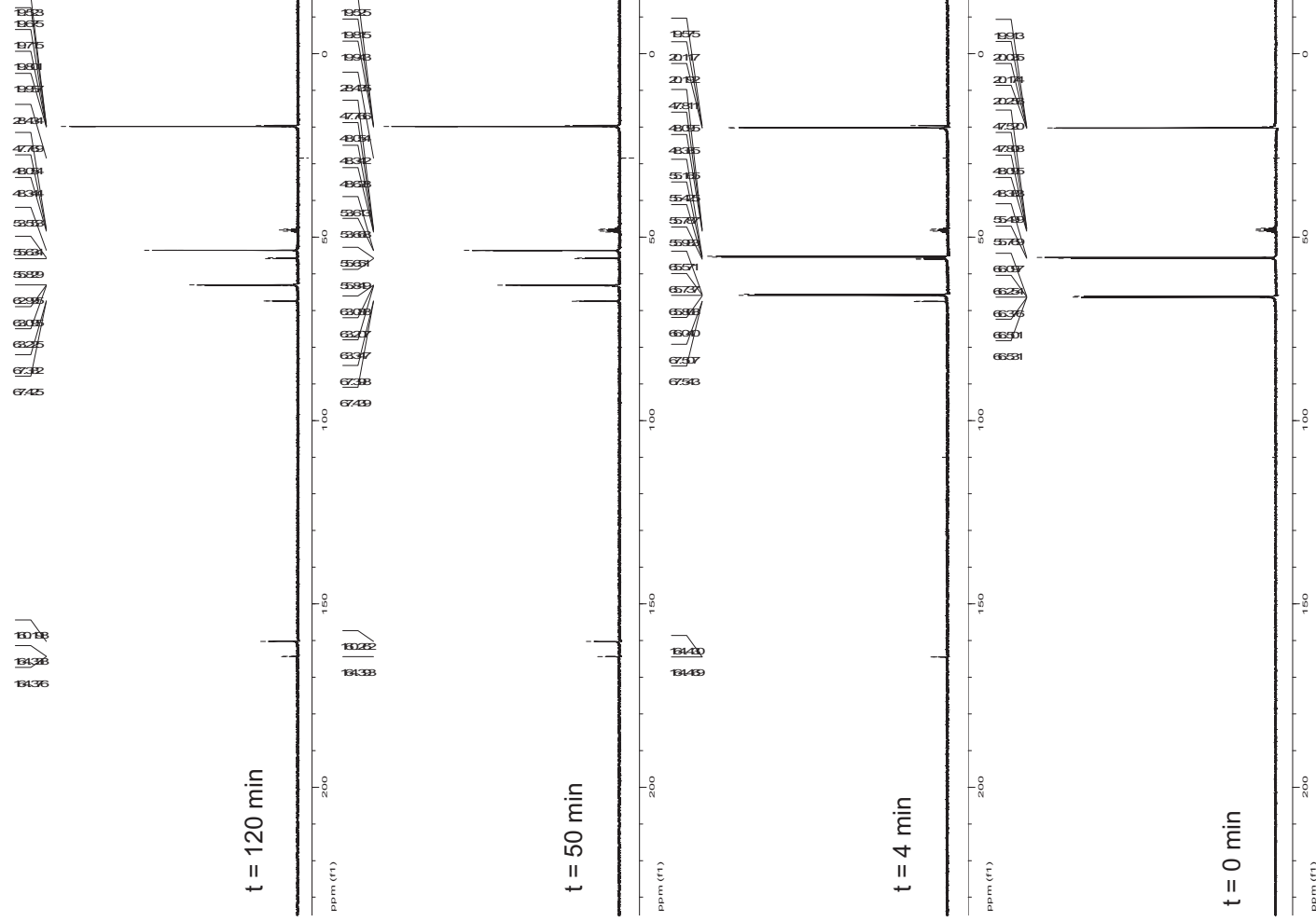


Fig. 6.62 Evolución de los espectros de ^{13}C RMN en disoluciones de DIPA
 $C_{\text{B0}} = 0,7508 \text{ M}$. $Q_A = 30 \text{ L/h}$

Un análisis de los espectros de la Figura 6.62 indica que, los resultados son relativamente parecidos a los de MIPA, observándose la presencia inicial de carbamato y la formación posterior de bicarbonato. En el caso de DIPA la aparición de bicarbonato se produce en un menor tiempo que en el caso de MIPA y este hecho puede ser debido a que la concentración molar de la disolución de DIPA es significativamente menor que la de MIPA, y por tanto, la reacción concluye en un menor tiempo de experimento y el pH de la disolución también se reduce a una menor velocidad, permitiendo la aparición del ión bicarbonato. Ello implica una estequiometría 2:1 para la reacción entre el CO_2 y DIPA, como aparece establecido en la bibliografía.

En la Figura 6.63 se muestra un estudio comparativo del comportamiento de MIPA y DIPA, a concentraciones similares ($C_{\text{MIPA}} = 0,3328 \text{ M}$, $C_{\text{DIPA}} = 0,3754 \text{ M}$). En ella, se aprecia un comportamiento similar para las dos aminas. El dióxido de carbono absorbido tiene valor similar para ambas y cercano al publicado para otras alcanolaminas (Bonenfant *et al.*, 2007). En estos sistemas, el dióxido de carbono absorbido está cerca de $0,8 \text{ mol CO}_2/\text{mol amina}$. Si la reacción química siguiera la reacción de la formación del ion bicarbonato, el dióxido de carbono absorbido tendría valores mayores y cercanos a la unidad, teniendo en cuenta la absorción física. En este caso el valor, es menor que uno lo que indica una gran influencia de la formación de carbamato.

También se aprecia una disminución de este valor cuando la concentración de amina aumenta, comportamiento que es acorde al obtenido para otras alcanolaminas (Bonenfant *et al.*, 2005; Park *et al.*, 2002). Estos resultados también son acordes con los obtenidos mediante la técnica RMN, que concluyen con la gran importancia de la reacción de formación de carbamato ya que un aumento de la concentración de amina da lugar a un aumento del dióxido de carbono absorbido que llega a 0,5 debido a la menor influencia de la absorción física y al aumento de la estabilidad del carbamato (Park *et al.*, 2003).

En cualquier caso, cuando la concentración de amina aumenta, el dióxido de carbono absorbido no alcanza el valor de 0,5 pues parte de la reacción química produce iones bicarbonato/carbamato o tiene lugar la reversión del carbamato.

Discusión de Resultados

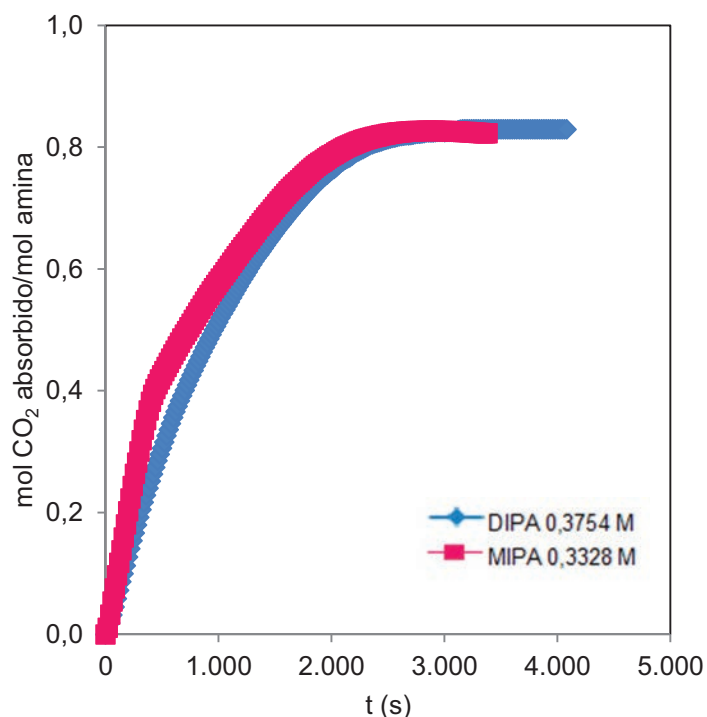


Fig. 6.63 Variación de la relación CO₂ absorbido/amina con el tiempo en las disoluciones de MIPA y DIPA. Q_A = 30 L/h

Una vez confirmada la estequiometría de la reacción química predominante en la absorción de dióxido de carbono, es posible realizar el cálculo del coeficiente de transferencia de materia.

El procedimiento para determinar el coeficiente volumétrico de transferencia de materia ($K_L a$) se basa en la utilización de las ecuaciones [6.48] y [6.49], junto con la ecuación [4.7] para el cálculo del área interfacial a partir del diámetro de Sauter y el volumen de gas retenido (Vázquez *et al.*, 1997).

Según investigaciones anteriores (Camacho *et al.*, 2005b) la reacción entre las disoluciones acuosas de DIPA y el dióxido de carbono se puede considerar como moderadamente rápida, y bajo ciertas condiciones, se pueden utilizar la ecuación [6.50] y [6.51] para determinar la velocidad de absorción del dióxido de carbono (ϕ) para ajustar los datos experimentales, ya que incluye el valor del coeficiente de transferencia de materia (K_L).

La Figura 6.64 muestra un ejemplo de los ajustes de los datos experimentales de cantidad de gas absorbido empleando la ecuación [6.51] para DIPA. Mediante estos ajustes se puede

obtener el valor del coeficiente de transferencia de materia a partir del valor de la ordenada en el origen.

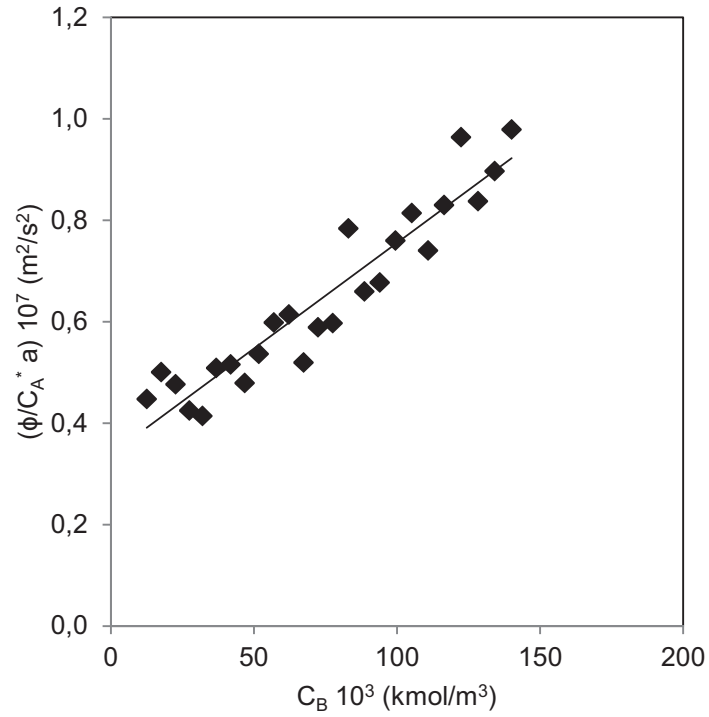


Fig. 6.64 Determinación del coeficiente de transferencia de materia en los experimentos con DIPA. $C_{B0} = 0,5631 \text{ M}$. $Q_A = 30 \text{ L/h}$

En la Tabla 6.23 se muestran los coeficientes de transferencia de materia obtenidos para las distintas concentraciones de DIPA y caudales empleados en esta investigación

Tabla 6.23
 Coeficientes de transferencia de materia en experimentos con DIPA

Q_A L/h	C_{Bo} kmol/m ³	$K_L 10^4$ m/s
18	0,1877	2,54
	0,3754	0,95
	0,5631	0,64
	0,7508	0,35
30	0,1877	0,83
	0,3754	0,50
	0,5631	0,41
	0,7508	0,41
40	0,1877	1,08
	0,3754	0,51
	0,5631	0,49
	0,7508	0,34

La Figura 6.65, muestra la variación del coeficiente de transferencia de materia K_L , correspondiente a la fase líquida con la concentración de DIPA, para un caudal de CO_2 de 18 L/h.

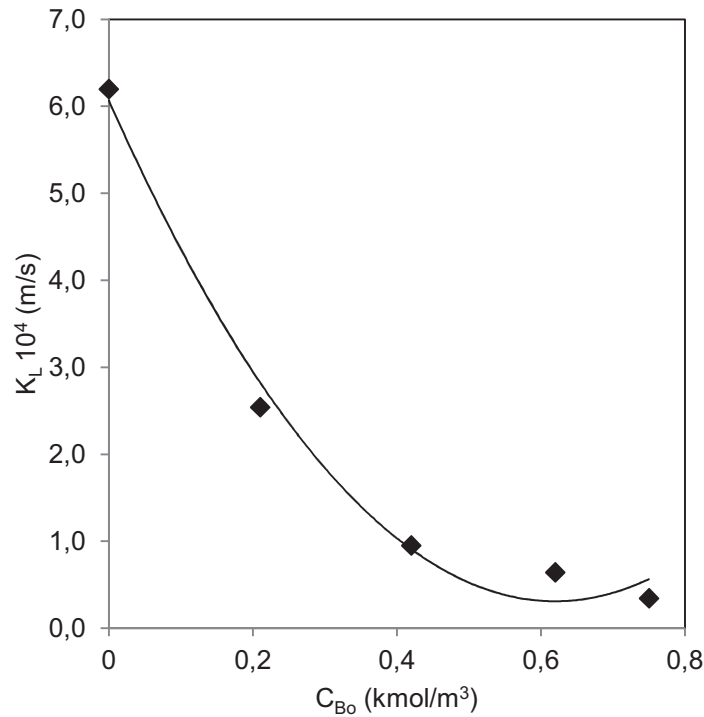


Fig. 6.65 Variación del coeficiente de transferencia de materia con la concentración de DIPA. $Q_A = 18$ L/h

En relación a la absorción en disoluciones acuosas de DIPA, no se observa en ningún caso un aumento del coeficiente de transferencia de materia cuando lo hace la concentración de alcanolamina y tampoco se aprecia una influencia del caudal de gas. Ello puede ser debido a que DIPA tiene una viscosidad mucho mayor (Rayer *et al.*, 2010), por lo que a 18 L/h no se consigue un flujo homogéneo, y la importancia del caudal de gas es mucho menor que la observada para disoluciones acuosas de MIPA. En este sentido, la influencia de la viscosidad se pone de manifiesto al comparar los valores del K_L de MIPA y DIPA, donde se observa que K_L para DIPA toma valores mucho menores que para el caso de MIPA.

6.2.3 Absorción de CO_2 en disoluciones acuosas de TEA

Existen numerosos estudios relacionados con la absorción de dióxido de carbono en disoluciones de trietanolamina, utilizando diferentes reactores y desde distintos puntos de vista tales como cinética o sus aplicaciones. La cinética de disoluciones acuosas de TEA, en reactor tipo tanque agitado centrándose en los efectos térmicos del proceso ha sido estudiada en

Discusión de Resultados

trabajos anteriores de este grupo de investigación (La Rubia *et al.*, 2012). Por su parte, Horng y Li, (2002) desarrollaron estudios cinéticos en columnas de paredes mojadas estudiando la influencia de MEA en disoluciones acuosas de trietanolamina. Otros trabajos de investigación han estudiado este sistema desde un punto de vista más aplicado, como Bonefant *et al.* (2003) que estudiaron disoluciones de TEA al 5% (w/w) a temperatura ambiente utilizando una columna de burbujeo. También se han realizados investigaciones utilizando TEA para la absorción de dióxido de carbono en sistemas más complejos, como es en presencia de sólidos (Park *et al.*, 2008b), con polímeros (Park *et al.*, 2006a) o utilizando sistemas no acuosos (Park *et al.*, 2006b). Otros investigadores han utilizado un reactor híbrido que utiliza una membrana y a la vez la reacción química para la captura de dióxido de carbono obteniéndose mejores resultados que los que se obtienen con columnas de relleno (Yeon *et al.*, 2005).

En un estudio previo (La Rubia *et al.*, 2010), en el que se analizaba el uso de disoluciones acuosas de esta amina en un equipo de contacto similar al empleado en el presente estudio, se analizó la influencia de diversas variables en el proceso. Sin embargo, no se tuvo en cuenta la evolución temporal del área interfacial a lo largo del mismo, que en esta investigación sí se ha considerado.

6.2.3.1 Determinación del tamaño de burbujas y de la retención de gas

En la Figura 6.66 se muestra, a modo de ejemplo, fotografías tomadas de la columna de burbujeo y usadas para la determinación de las distribuciones de tamaño de burbuja, como se indicó en el capítulo 4 de esta memoria. En la figura, se observan para el caudal de 18 L/h, las burbujas producidas por el CO₂ en agua y en disolución acuosa de TEA al 0,1676 M. Se aprecia claramente que la presencia de TEA en la fase líquida provoca que el tamaño de las burbujas de gas disminuya si se comparan con las obtenidas con agua.

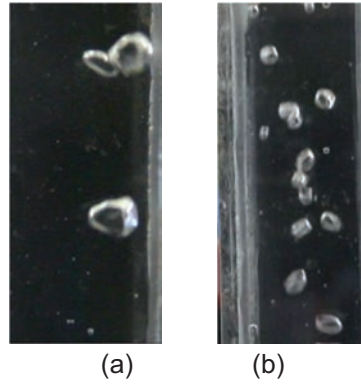


Fig. 6.66 Fotografías de la columna de burbujeo usando agua (a) y disoluciones acuosas de TEA (b). $C_{Bo} = 0,1676$ M. $Q_A = 18$ L/h.

En la Figura 6.67 se muestra la distribución del tamaño de burbujas calculadas a partir de las fotografías correspondientes al uso de disoluciones acuosas de TEA y agua.

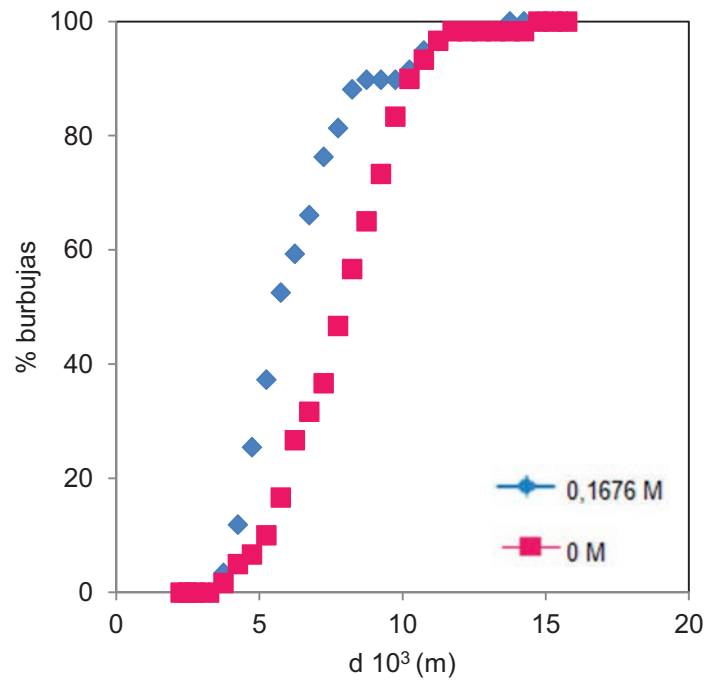


Fig. 6.67 Efectos de la concentración de TEA sobre la distribución del tamaño de burbuja. $t = 30$ min. $Q_A = 18$ L/h

Discusión de Resultados

Se observa, que la reacción de absorción entre TEA y el dióxido de carbono existente en la fase líquida, provoca que el volumen de las burbujas disminuya. Además, la presencia de TEA en la fase acuosa produce cambios en las propiedades físicas de la fase líquida (tanto en la viscosidad como en la tensión superficial) lo cual origina modificaciones en la distribución de tamaño de burbuja. De manera que la adición de TEA en disolución acuosa, causa un aumento en el valor de la viscosidad y una disminución en la tensión superficial (Vázquez *et al.*, 1996). Un aumento en la viscosidad de la fase líquida, suele provocar un aumento en el tamaño de las burbujas, mientras que una disminución en la tensión superficial produce el efecto contrario (Gómez-Díaz *et al.*, 2009).

Al igual que lo observado con las otras alcanolaminas ensayadas, en la Figura 6.67 se aprecia que el tamaño de las burbujas aumenta a medida que se desarrolla el experimento, pues al inicio del mismo, hay mucha cantidad de amina disponible para reaccionar. Cuando la cantidad de alcanolamina disponible decrece, también lo hace la transferencia de materia, lo que provoca que el tamaño de burbujas sea mayor que al inicio del experimento.

En cuanto al volumen de gas retenido, se ha observado un aumento del mismo a lo largo del experimento hasta alcanzar un valor aproximadamente constante, (Fig. 6.68). Este hecho, se debe a que el tamaño de burbujas y su distribución en el reactor alcanzan un valor relativamente constante.

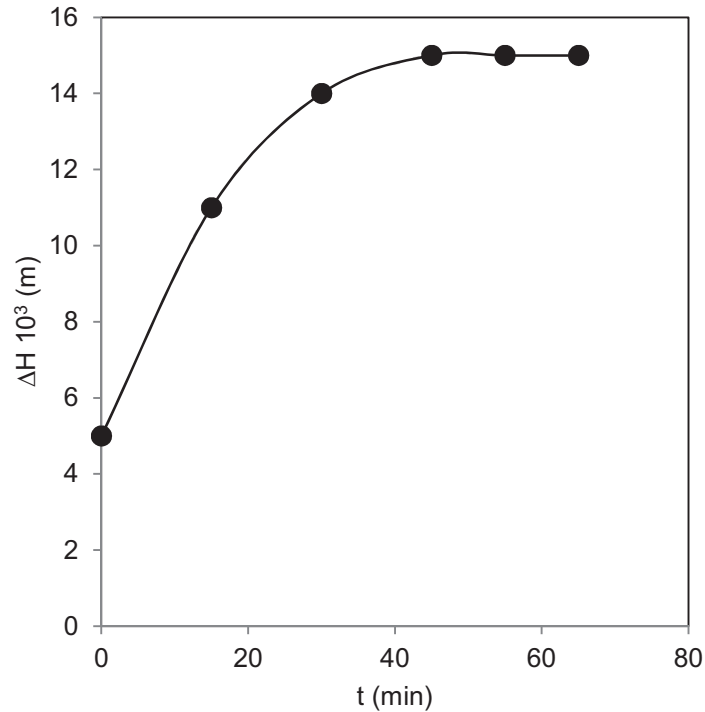


Fig. 6.68 Variación de la altura de la fase líquida en la columna a lo largo del tiempo para los experimentos con TEA. $Q_A = 40\text{L/h}$

6.2.3.2 Determinación del área interfacial gas-líquido e influencia de las distintas variables

La Figura 6.69 muestra la variación del área interfacial para distintas concentraciones de alcanolamina en la fase líquida, y a lo largo del tiempo de duración del experimento, donde se ha mostrado con una línea horizontal el comportamiento del agua, el observado es relativamente parecido y no se observan diferencias significativas entre los distintos experimentos. No obstante, al avanzar el experimento se aprecia, un aumento del valor del área entre las fases hasta alcanzar un máximo seguido de una caída ligera hacia un valor relativamente constante. Este aumento, observado a tiempos bajos, se debe a la disminución del tamaño de burbuja causado por la existencia de la reacción química y a la baja tensión superficial de la fase líquida. De modo que los valores mayores del área, se alcanzan en los primeros momentos de los experimentos, pues posteriormente la reacción química va perdiendo intensidad debido al consumo de la amina, aunque la tensión superficial permanece con valores similares a los correspondientes al principio del experimento.

Discusión de Resultados

Al final del experimento se ha consumido la alcanolamina disponible y ya no se produce reacción química, lo que hace que las burbujas aumenten y el área interfacial disminuya. No obstante, se aprecia que durante todo el experimento, dicha área, es mayor que en el caso del agua, siendo debido a que el diámetro de las burbujas es menor a causa de la menor tensión superficial de la disolución de TEA.

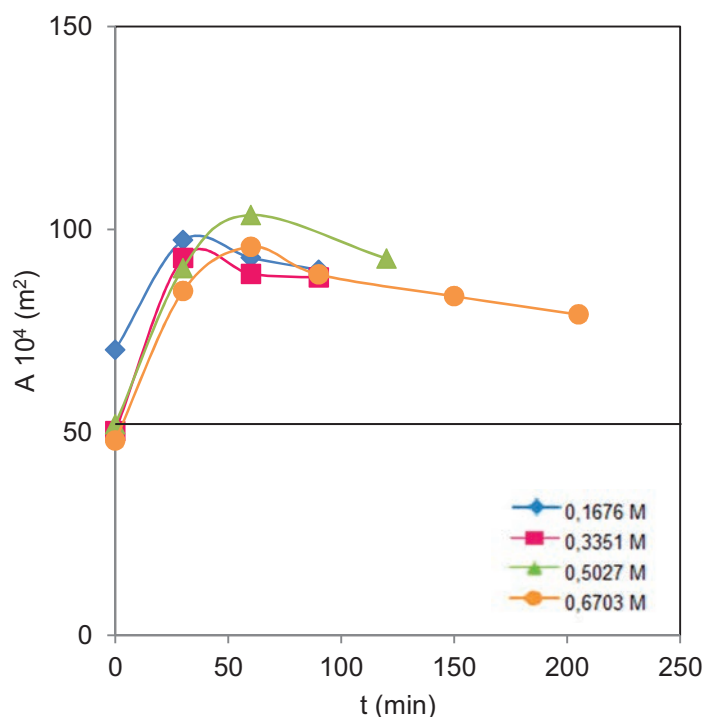


Fig. 6.69 Influencia de la concentración de TEA sobre el área interfacial gas-líquido. $Q_A = 18$ L/h

Por otra parte, si se analiza la influencia de la concentración, se aprecia un aumento del área cuando la concentración aumenta, lo que está de acuerdo con lo observado tanto con MIPA y DIPA, así como para otras aminas (Maceiras *et al.*, 2010).

Cuando se analiza la influencia del caudal de gas alimentado en la columna de burbujeo sobre el pH de la disolución, de TEA, se observa que sus valores al inicio y al final de los experimentos disminuyen a medida que aumenta el caudal. En cuanto a la influencia que dicho caudal ejerce sobre el valor del área interfacial, los datos experimentales (Fig. 6.70), muestran una clara influencia de esta variable de operación, ya que a medida que se alimenta un caudal

mayor, se observa un aumento en el área interfacial. La influencia del caudal sobre la retención de gas justifica este comportamiento. En este sentido, investigaciones realizadas han mostrado que la retención de gas puede tener un efecto mayor sobre el área interfacial que el diámetro medio de las burbujas (García-Abuín et al., 2011c).

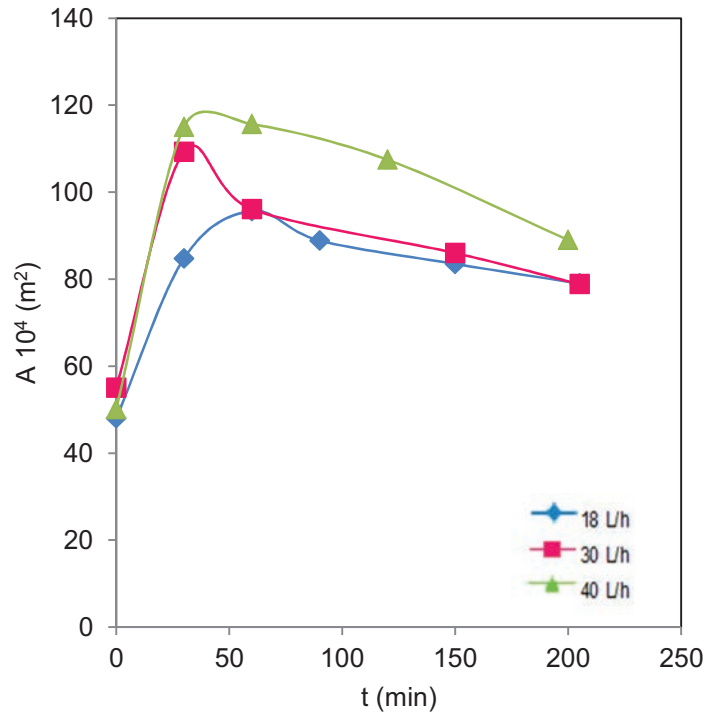


Fig. 6.70 Influencia del caudal de gas alimentado sobre el valor del área interfacial en las disoluciones de TEA. $C_{B_0} = 0,6703 \text{ M}$

6.2.3.3 Transferencia de materia gas-líquido

Para estas disoluciones de alcanolamina, y en lo que al pH se refiere, se observa que inicialmente aumenta cuando lo hace la concentración y va disminuyendo durante el transcurso del experimento, para un caudal dado, hasta alcanzar valores situados en el entorno de 7, dependiendo del tiempo de operación. En cuanto a los experimentos relacionados con la velocidad de transferencia de materia del dióxido de carbono hacia la fase líquida constituida por disoluciones acuosas de TEA, se han estudiado las distintas concentraciones de amina y los distintos caudales. En la Figura 6.71 se representan, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos para las distintas concentraciones al mayor caudal.

Discusión de Resultados

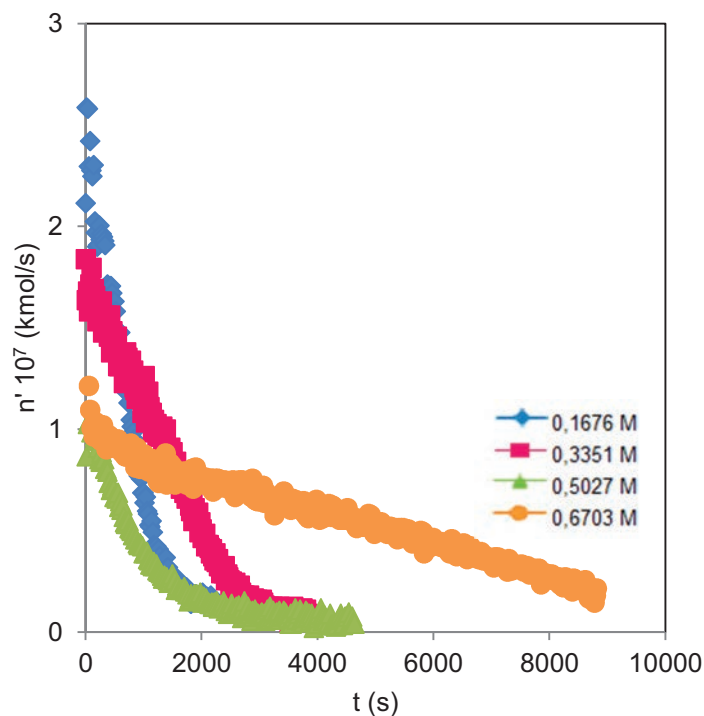


Fig. 6.71 Variación del caudal molar de CO_2 absorbido con el tiempo en las disoluciones de TEA. $Q_A = 40$ L/h

En dicha figura, se observan claramente ciertas diferencias entre el uso de distintas concentraciones de amina. A bajas concentraciones de TEA se produce un aumento de la velocidad de transferencia en los instantes iniciales del experimento. A medida que la concentración de amina en la fase líquida es mayor, se produce una disminución de la velocidad de absorción. Este comportamiento puede parecer contrario a lo esperado, ya que una mayor concentración de amina en la fase líquida, incrementa la velocidad de reacción, lo que, a la vez, puede favorecer la transferencia de materia porque mantiene elevada la fuerza impulsora. Este comportamiento es debido al aumento en la viscosidad de la fase líquida, lo cual tiene un efecto negativo sobre la velocidad de absorción (Zhao *et al.*, 1998; Álvarez *et al.*, 2000). Cuando se analizan tiempos mayores, se observa claramente que el tiempo de experimento necesario para alcanzar la saturación del proceso, es mayor a medida que la concentración de amina es más elevada debido a la mayor cantidad de reactivo presente en la fase líquida para llevar a cabo el proceso de absorción química. El comportamiento observado para disoluciones acuosas de TEA es diferente al apreciado para MIPA y DIPA, pues en estas no se observa una influencia tan negativa de la concentración de amina sobre la velocidad de

absorción. Por lo tanto, se observan distintos comportamientos en función de la alcanolamina utilizada. Ello puede estar influenciado tanto por la cinética de la reacción, el mecanismo por el que transcurre, o las propiedades físicas de las fases líquidas utilizadas.

El hecho de que las aminas terciarias tengan una menor velocidad de reacción puede ser debido a que estos compuestos no forman carbamato lo que podría suponer una desventaja respecto a las primarias o secundarias, pero este comportamiento es el que reduce los costes del proceso de regeneración (Thitakamol *et al.*, 2007), a la vez que las hace menos agresivas. Por otro lado, una clara ventaja de las aminas terciarias es la estequiometría del proceso, ya que generalmente, la formación de bicarbonato tiene una relación 1:1 mientras que para aquellas aminas que forman carbamato, la relación es de 2:1.

Con el objetivo de determinar el coeficiente de transferencia de materia, es necesario conocer el mecanismo por el cual se lleva a cabo la absorción química y obtener la estequiometría de reacción con el fin de ajustar de un modo más adecuado los datos experimentales de velocidad de absorción y poder determinar el coeficiente de transferencia de materia, bajo las distintas condiciones experimentales. Para ello se ha usado la técnica ^{13}C RMN que ha permitido el seguimiento de las especies presentes en la fase líquida a lo largo de los distintos experimentos.

La Figura 6.72 muestra distintos espectros de ^{13}C RMN realizados a disoluciones de TEA a 0,6703 M y 30 L/h de caudal de CO_2 , a lo largo del tiempo durante la absorción de dióxido de carbono.

Discusión de Resultados

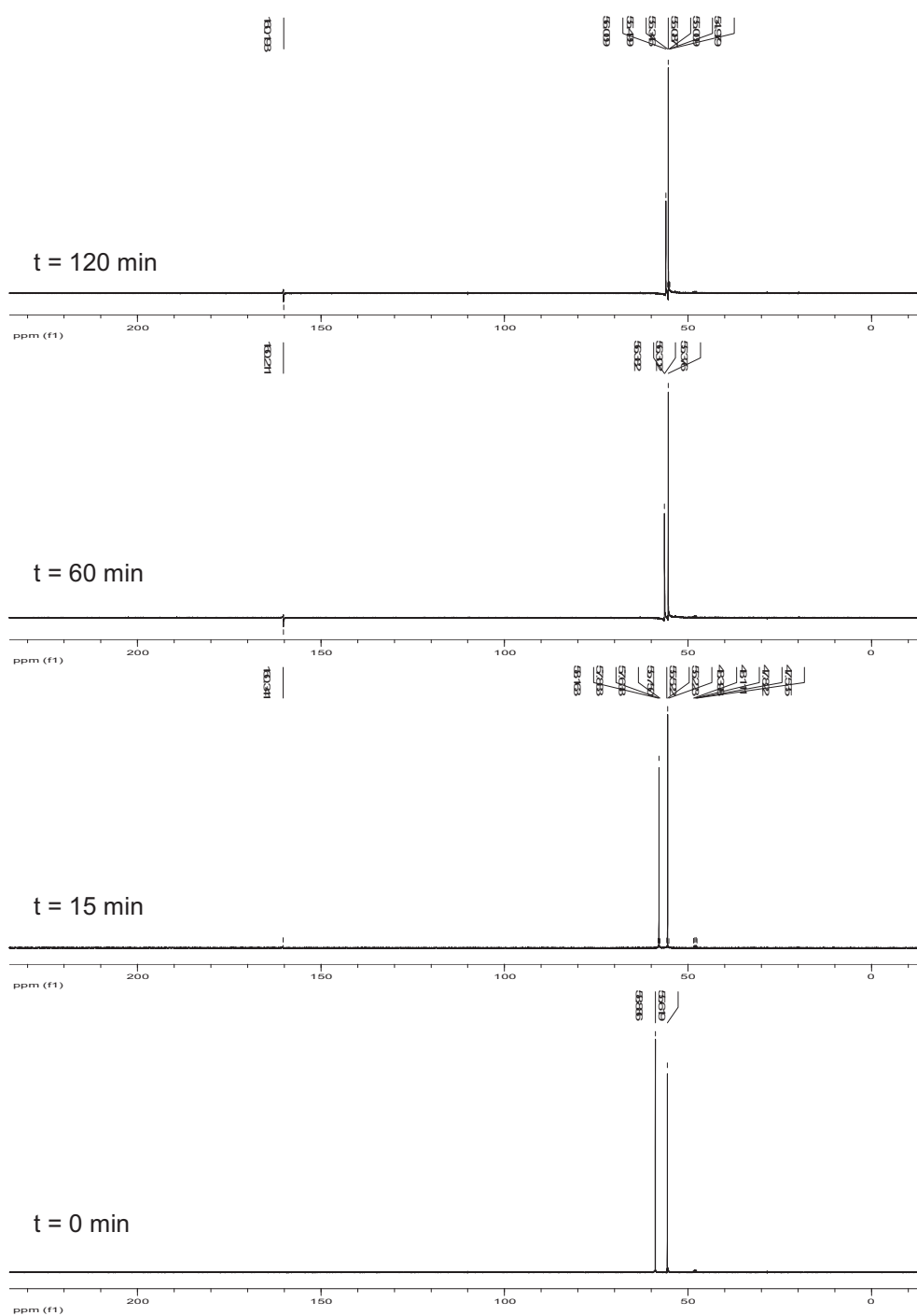


Fig. 6.72 Evolución de los espectros de ^{13}C RMN en disoluciones de TEA
 $C_{B0} = 0,6703$ M. $Q_A = 30$ L/h

La Figura 6.72, permite observar los espectros obtenidos a distintos tiempos de absorción. Se aprecia que a los 15 minutos de iniciarse el experimento, se observa la aparición de una señal situada a un desplazamiento químico de 160.3 ppm aproximadamente. Esta señal se corresponde con el ión bicarbonato (Mani *et al.*, 2006) y se observa a lo largo de todo el experimento, sin apreciarse la aparición de otras señales diferentes, por lo que queda confirmado que la única vía por la que se produce la absorción de dióxido de carbono en disoluciones acuosas de TEA es la formación de bicarbonato y la alcanolamina protonada. Este mecanismo implica una estequiometría 1:1 entre el CO₂ y TEA y resulta mucho más favorable que para las otras aminas en lo que se refiere a la cantidad de dióxido de carbono máxima que se puede absorber por mol de amina.

Confirmada la estequiometría de la reacción, se va a proceder a determinar el coeficiente de transferencia de materia.

Según investigaciones anteriores (La Rubia *et al.*, 2012) la reacción entre las disoluciones acuosas de TEA y el dióxido de carbono se puede considerar como moderadamente rápida, y bajo ciertas condiciones, se pueden utilizar las ecuaciones [6.50] y [6.51] para determinar la velocidad de absorción por unidad de volumen de reactor (ϕ) para ajustar los datos experimentales, ya que incluye el valor del coeficiente de transferencia de materia (K_L).

La Figura 6.73, muestra los ajustes de datos experimentales empleando la expresión [6.51] para TEA. A partir de ellos y de la ordenada en el origen, se puede obtener el valor del coeficiente de transferencia de materia para la fase líquida.

Discusión de Resultados

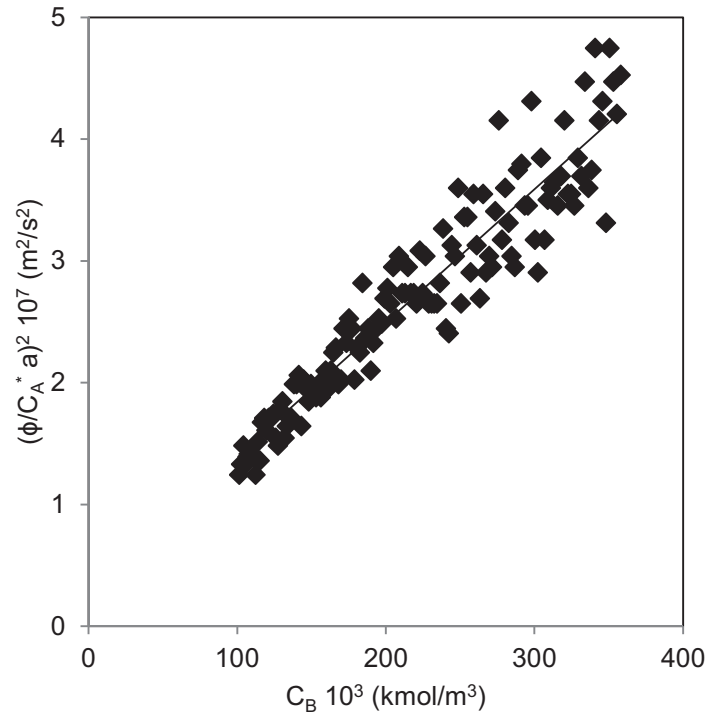


Fig. 6.73 Determinación del coeficiente de transferencia de materia en los experimentos con TEA. $C_{B0} = 0,3351$ M. $Q_A = 18$ L/h

En la Tabla 6.24 se muestran los coeficientes de transferencia de materia obtenidos para las distintas concentraciones de TEA y caudales empleados en esta investigación.

Tabla 6.24
 Coeficientes de transferencia de materia en experimentos con TEA

Q_A L/h	C_{Bo} kmol/m ³	$K_L 10^4$ m/s
18	0,0000	6,00
	0,1676	2,12
	0,3351	1,44
	0,5027	0,76
	0,6703	0,84
30	0,0000	6,65
	0,1676	1,87
	0,3351	1,66
	0,5027	1,47
	0,6703	0,34
40	0,0000	6,16
	0,1676	1,50
	0,3351	1,80
	0,5027	0,90
	0,6703	0,71

La Figura 6.74 muestra la influencia de la concentración de amina en los valores del K_L para distintos caudales.

Discusión de Resultados

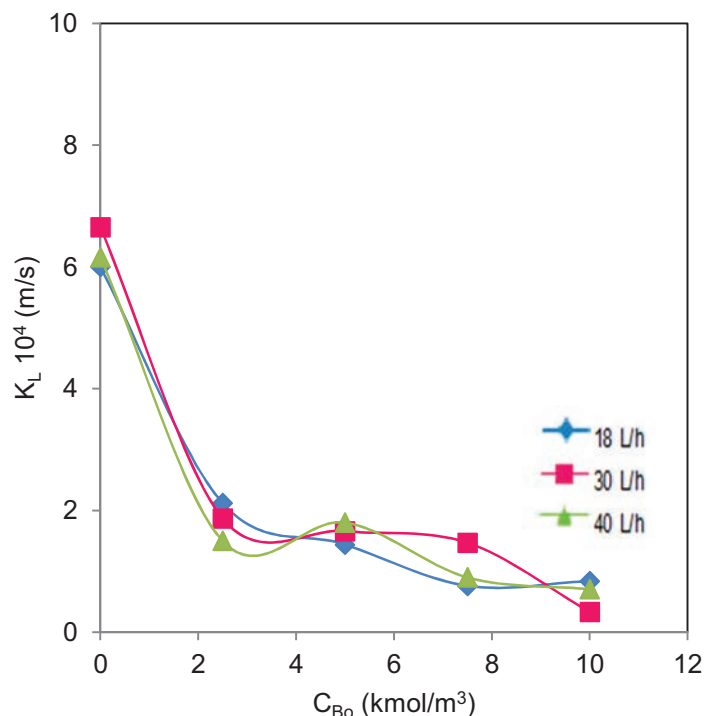


Fig. 6.74 Variación del coeficiente de transferencia de materia con la concentración de TEA a los caudales de CO₂ indicados

En ella, se observa que la presencia de una mayor concentración de amina en la fase líquida produce una caída en el valor del coeficiente de transferencia de materia que se acentúa a valores superiores de concentración de trietanolamina. Este comportamiento es debido a la influencia que sobre la velocidad de transferencia de materia puede tener la cinética de la reacción química y las propiedades físicas, principalmente la viscosidad.

En este sentido, las disoluciones acuosas de trietanolamina, muestran una viscosidad muy elevada, lo que dificulta la velocidad de transferencia de materia y su coeficiente de transferencia de materia (Zhao *et al.*, 1998; Álvarez *et al.*, 2000). Este hecho provoca, que incluso a bajas concentraciones de amina en la fase líquida, se produzca una disminución del K_L en comparación con el valor de este parámetro correspondiente al agua.

En el caso de alcanolaminas con velocidades de reacción mucho más elevadas, se observa un aumento a bajas concentraciones pero una disminución a concentraciones más altas. Este tipo de comportamiento se debe a que, una elevada velocidad de reacción compensa el efecto negativo causado por la viscosidad, pero solamente es capaz de compensarlo a

concentraciones de amina bajas. Al aumentar la concentración, la viscosidad aumenta significativamente (Ko *et al.*, 2001) y su influencia sobre el valor del coeficiente de transferencia de materia provoca una disminución de este parámetro.

En un estudio previo (La Rubia *et al.*, 2010) en el que se analizaba el uso de disoluciones acuosas de TEA en un contactor similar al empleado en esta investigación, se obtuvieron resultados relativamente diferentes en relación al efecto de la concentración de la amina sobre el valor del coeficiente de transferencia de materia, ya que se observaron valores superiores y un cierto aumento a concentraciones bajas. Este comportamiento diferente, además de poder estar influenciado por el uso de un equipo de distinta geometría, tiene su principal diferencia en el hecho que anteriormente no se tuvo en cuenta la evolución temporal del área interfacial durante el proceso de saturación y por lo tanto, se infraestimó el valor del área. Este hecho provoca que los valores obtenidos para el K_L sean superiores a los obtenidos en el presente estudio.

En cuanto a la influencia del caudal de gas sobre el valor del coeficiente de transferencia de materia, se observa que no existe una influencia de esta variable de operación sobre dicho coeficiente. Este comportamiento ha sido observado por distintos autores (Vasconcelos *et al.*, 2003; Gómez-Díaz *et al.*, 2006; Correia *et al.*, 2010), aunque el hecho de que el caudal de gas afecte o no, al valor del coeficiente de transferencia depende de distintos aspectos, entre ellos destaca el comportamiento del flujo en el interior de la columna. Es decir, cuando un aumento en el caudal de gas produce un aumento significativo sobre la turbulencia entre las fases gas-líquido involucradas en el proceso de absorción, esta variable de operación suele tener un efecto importante sobre el coeficiente de transferencia de materia, pero en el caso de TEA, aunque el caudal de gas produce un ligero efecto sobre el valor del área interfacial, no es suficiente para incrementar el valor del K_L .

6.2.4 Absorción de CO₂ por disoluciones acuosas de mezclas de MIPA/TEA

Las mezclas de alcanolaminas primarias y terciarias han sido muy estudiadas en la bibliografía desde el punto de vista cinético (Hornig *et al.*, 2002; Liao *et al.*, 2002). Sin embargo, son principalmente MEA y AMP las alcanolaminas primarias más usadas y no se han encontrado trabajos que estudien el comportamiento de mezclas de MIPA y TEA en columnas de burbujeo.

A continuación, se analizan los resultados experimentales obtenidos en la absorción de dióxido de carbono en columna de burbujeo por disoluciones acuosas de mezclas de monoisopropanolamina y trietanolamina en las relaciones 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 y 0/100 para un 10% en peso total de alcanolamina. Hay que indicar, que las relaciones 100/0 y 0/100 ya se han analizado en los apartados anteriores al tratarse de las disoluciones acuosas de las alcanolaminas puras. En este apartado se va a evaluar, para cada mezcla, la influencia que el caudal de dióxido de carbono suministrado y el tiempo de operación, ejercen sobre los

Discusión de Resultados

parámetros hidrodinámicos, el proceso de absorción y el coeficiente de transferencia de materia. Además, se va a considerar la influencia que ejercen las distintas proporciones de las alcanolaminas en la mezcla.

6.2.4.1 Absorción de CO₂ por disoluciones de MIPA/TEA (75/25)

A continuación, se analiza la influencia de las distintas variables en el proceso de absorción de dióxido de carbono por las disoluciones acuosas MIPA/TEA en la proporción 75/25.

6.2.4.1.1 Determinación del tamaño de burbujas y de la retención de gas

En la distribución de tamaños observada en las mezclas MIPA/TEA (75/25) a lo largo de los experimentos de absorción, se aprecia que al principio los tamaños de burbuja son pequeños debido a la gran cantidad de alcanolamina disponible (Ume *et al.*, 2012), pero a medida que avanza el experimento, el tamaño aumenta pero no de forma importante, pudiéndose considerar que no se modifica a lo largo de los experimentos. Este comportamiento es distinto al observado en las alcanolaminas puras, pues en ellas se producía un claro aumento del tamaño de las burbujas a lo largo de los experimentos y es que, posiblemente la presencia de TEA, debido a su alta viscosidad, esté afectando negativamente al tamaño de las burbujas (Henni *et al.*, 2003; Gómez-Díaz *et al.*, 2009; Rayer *et al.*, 2010).

Por otra parte, cuando aumenta el tiempo del experimento, la concentración de la alcanolamina en la fase líquida decrece y disminuye la transferencia de materia, lo cual hace que el tamaño de las burbujas sea mayor que al inicio.

En cuanto al volumen de gas retenido, en todos los casos, se ha observa un aumento a lo largo del tiempo hasta que tiende a estabilizarse. Este hecho, se debe a que el tamaño de las burbujas y su distribución en la columna alcanzan un valor relativamente constante.

En La Figura 6.75 se muestra la distribución del tamaño de burbujas a lo largo de los experimentos de absorción correspondiente a las mezclas acuosas de MIPA/TEA (75/25) para el caudal 30 L/h.

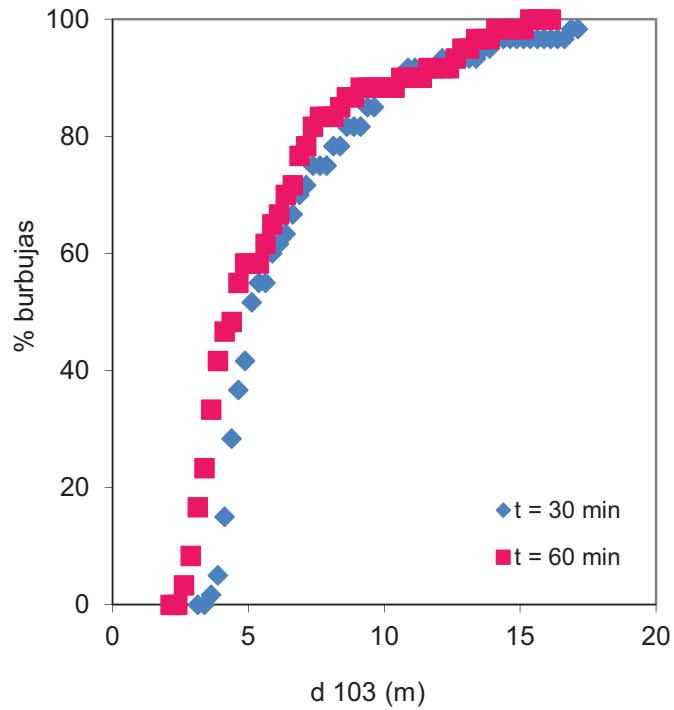


Fig. 6.75 Efectos del tiempo de experimentación sobre la distribución del tamaño de burbujas en MIPA/TEA (75/25). $Q_A = 30 \text{ L/h}$

6.2.4.1.2 Determinación del área interfacial gas-líquido e influencia de las distintas variables

Una vez determinado el tamaño de burbujas y la retención de gas a las distintas condiciones de operación, se ha calculado el área interfacial gas-líquido.

La Figura 6.76 muestra los valores calculados del área interfacial para mezcla MIPA/TEA (75/25) a lo largo del tiempo de experimentación a los distintos caudales ensayados.

Discusión de Resultados

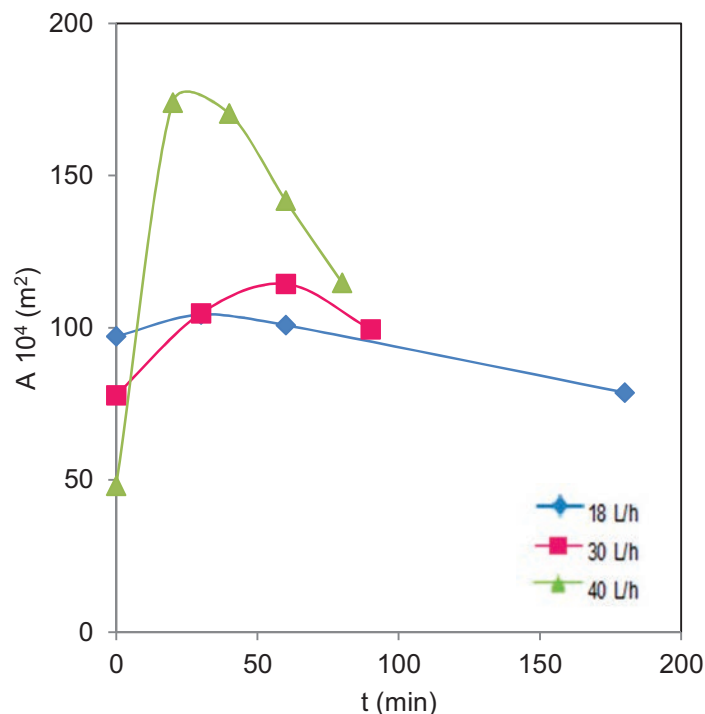


Fig. 6.76 Influencia del caudal de dióxido de carbono sobre el área interfacial gas-líquido en la mezcla MIPA/TEA (75/25)

En la figura, se observa que al inicio de los experimentos el área aumenta hasta llegar a un máximo, para luego decrecer, comportamiento que puede ser debido a los efectos conjuntos de la distribución de tamaño de burbuja y el volumen de gas retenido, y que es igual a todos los caudales ensayados. Sin embargo, a medida que aumenta el caudal, el aumento del área es mayor, lo que puede deberse a la gran influencia que esta variable tiene sobre el volumen de gas retenido que da lugar a aumentos del área. Esta tendencia se observó en las disoluciones acuosas de las alcanolaminas puras MIPA y TEA y se ha comprobado en otros sistemas (García-Abuín *et al.*, 2010).

6.2.4.1.3 Transferencia de materia gas-líquido

De los datos de pH obtenidos experimentalmente, y para esta relación de mezcla MIPA/TEA, se deduce una influencia del caudal de CO₂ introducido, sobre los valores de pH, al igual que ocurriera para el caso de las alcanolaminas puras, apreciando una disminución del mismo, conforme aumenta el caudal. Esta influencia, se hace extensiva a todas las mezclas de

monoisopropanolamina y trietanolamina realizadas, si bien, a medida que aumenta la proporción de TEA, el descenso ocurre desde valores de pH más elevados.

En cuanto a la transferencia de materia se refiere, en la Figura 6.77, se muestran los resultados experimentales obtenidos en los experimentos de absorción de dióxido de carbono por disoluciones acuosas de MIPA/TEA (75/25) a distintos caudales

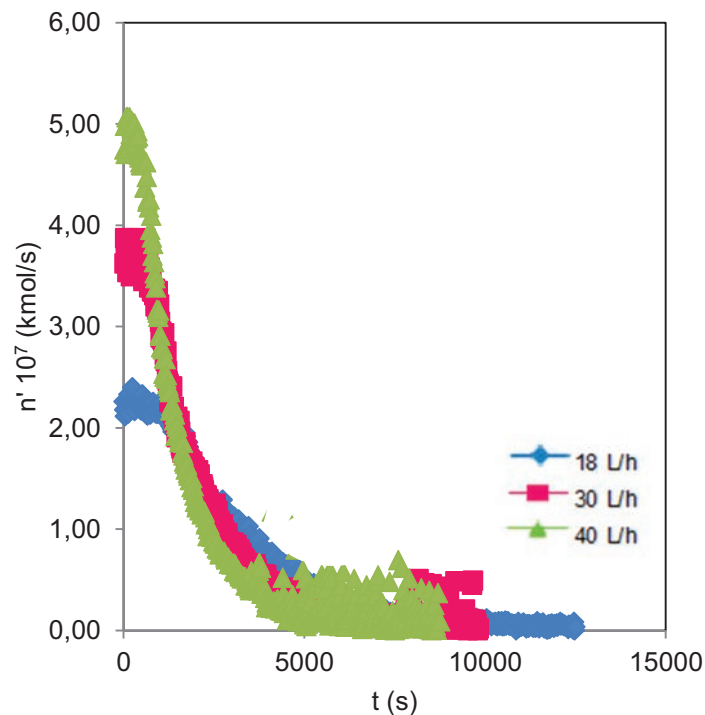


Fig. 6.77 Variación del caudal molar de CO₂ absorbido con el tiempo en las disoluciones MIPA/TEA (75/25)

Al inicio de los experimentos, se aprecia una gran velocidad de absorción debido a la intensidad de la reacción que tiene lugar con el dióxido de carbono, posteriormente disminuye el consumo de CO₂ debido a que la reacción ha perdido intensidad y adquieren mayor importancia los procesos de absorción física

En cuanto a la influencia del caudal de dióxido de carbono en el proceso de absorción, se observa que la duración de los experimentos disminuye a medida que los caudales son mayores y que la cantidad de CO₂ absorbido, disminuye más lentamente a menores caudales.

Discusión de Resultados

Para determinar el coeficiente de transferencia de materia, se ha considerado que las alcanolaminas participan según la estequiometría de sus reacciones individuales con el dióxido de carbono de la misma forma que participan en la mezcla.

De esta forma y puesto que el proceso de absorción en dióxido de carbono para la mezcla MIPA/TEA (75/25) presenta régimen de reacción moderadamente rápida, se puede utilizar la ecuación [6.51] para el ajuste de resultados experimentales de cantidad dióxido de carbono absorbido y área interfacial específica gas-líquido calculada para esta mezcla.

La Figura 6.78, muestra el ajuste de los datos experimentales utilizando dicha ecuación para la mezcla MIPA/TEA (75/25). Así, se puede calcular el valor del coeficiente de transferencia de materia a partir del valor de la ordenada en el origen.

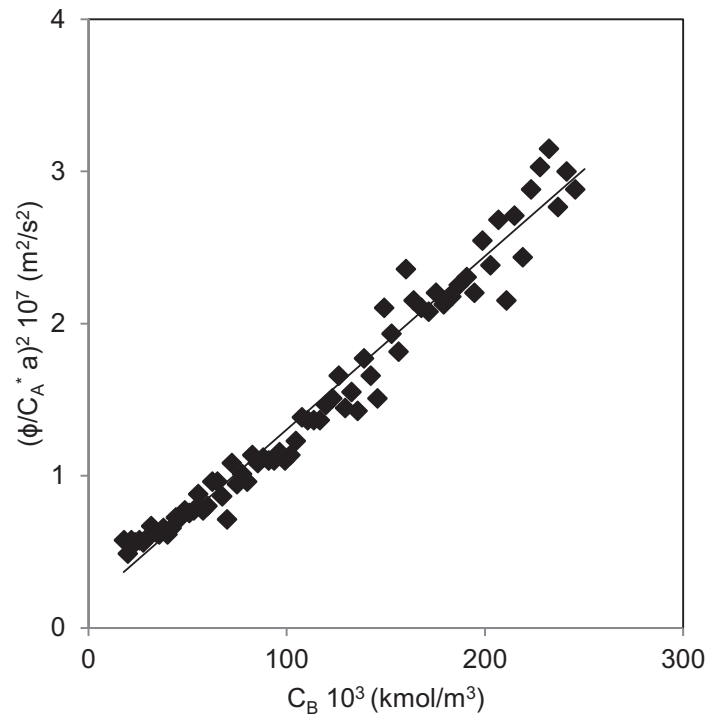


Fig. 6.78 Determinación del coeficiente de transferencia de materia en los experimentos con MIPA/TEA (75/25). $Q_A = 30$ L/h

En la Tabla 6.25 se recogen los coeficientes de transferencia de materia obtenidos para los distintos caudales empleados.

Tabla 6.25
 Coeficientes de transferencia de materia en experimentos con MIPA/TEA

Q_A L/h	$K_L 10^4$ m/s
18	1,20
30	1,30
40	1,07

6.2.4.2 Absorción de CO₂ por disoluciones de MIPA/TEA (50/50)

Del mismo modo que en el apartado anterior, a continuación se analiza la influencia de las distintas variables en el proceso de absorción de CO₂ por las disoluciones acuosas MIPA/TEA en la proporción 50/50.

6.2.4.2.1 Determinación del tamaño de burbujas y retención de gas

A lo largo de los experimentos de absorción en las mezclas MIPA/TEA (50/50), se aprecia que, al principio, la distribución de tamaños es pequeña debido a la gran cantidad de alcanolamina disponible, a medida que avanza el experimento, el tamaño de las burbujas aumenta también de forma ligera como en la mezcla anterior, por lo que se puede considerar, que dicho tamaño, se mantiene constante a lo largo de la absorción.

Al disminuir la concentración a medida que avanza el experimento, disminuye la transferencia de materia por lo que el tamaño de las burbujas se hace mayor que al inicio del mismo.

Por otra parte, se comprueba que el volumen de gas retenido, en los experimentos de absorción, aumenta a lo largo del tiempo hasta hacerse constante en la parte final de los mismos.

En la Figura 6.79, se muestra la distribución del tamaño de burbujas a lo largo de los experimentos de absorción correspondiente a las mezclas acuosas de MIPA/TEA (50/50) para el caudal 30 L/h.

Discusión de Resultados

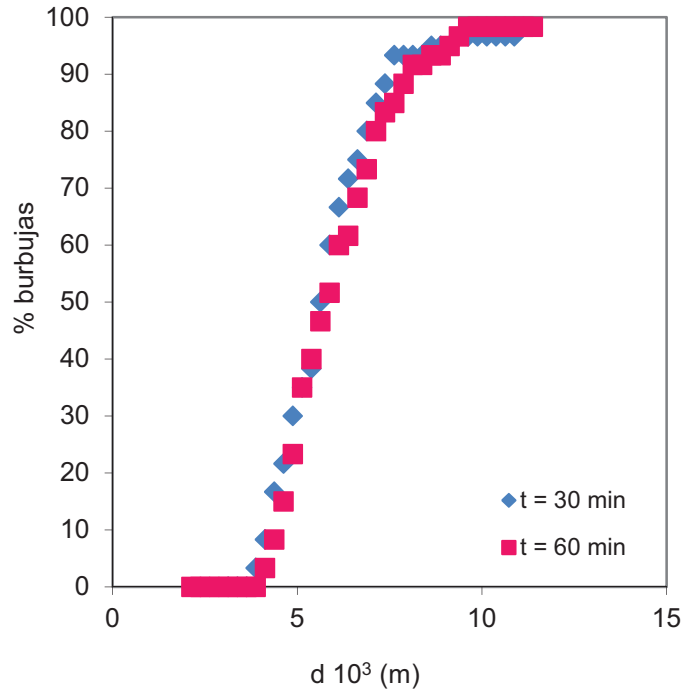


Fig. 6.79 Efectos del tiempo de experimentación sobre la distribución del tamaño de burbujas en MIPA/TEA (50/50). $Q_A = 30 \text{ L/h}$

6.2.4.2.2 Determinación del área interfacial gas-líquido e influencia de las distintas variables

Tras la evaluación del tamaño de burbujas y la retención de gas a las distintas condiciones de operación, se ha calculado el área interfacial gas-líquido.

La Figura 6.80 muestra la variación del área interfacial para mezcla MIPA/TEA (50/50) con el tiempo de experimentación a los distintos caudales ensayados.

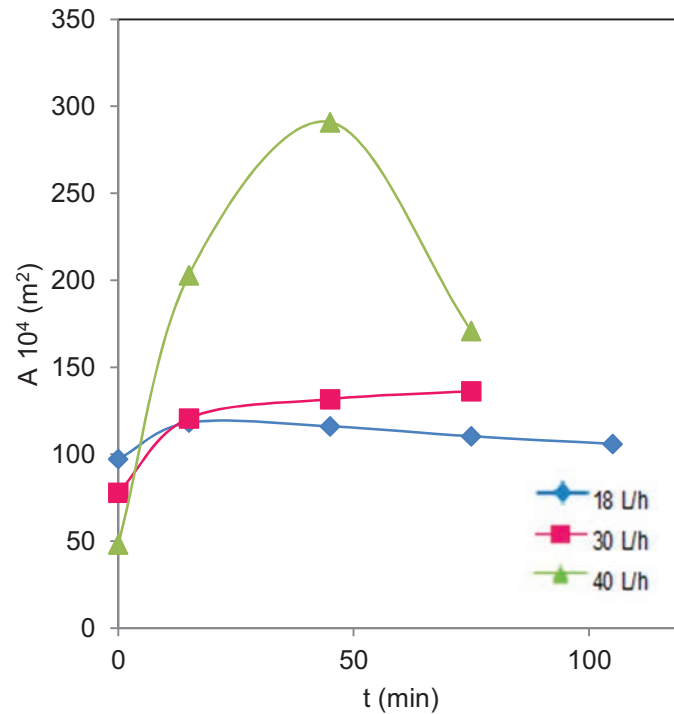


Fig. 6.80 Influencia del caudal de gas alimentado sobre el valor del área interfacial en las disoluciones de MIPA/TEA (50/50)

La figura muestra que el área aumenta hasta llegar a un máximo y luego decrece como consecuencia de los efectos que el tamaño de burbuja y el volumen de gas retenido ejercen. Se aprecia que el comportamiento es similar al de la mezcla MIPA/TEA (75/25) aunque varíe la relación entre las alcanolaminas.

De nuevo se aprecia que a caudales mayores los valores de las áreas lo son también, principalmente por la gran influencia del volumen de gas retenido.

6.2.4.2.3 Transferencia de materia gas-líquido

Los resultados experimentales obtenidos en los experimentos de absorción de dióxido de carbono por disoluciones acuosas de MIPA/TEA (50/50) a distintos caudales se muestran en la Figura 6.81.

Discusión de Resultados

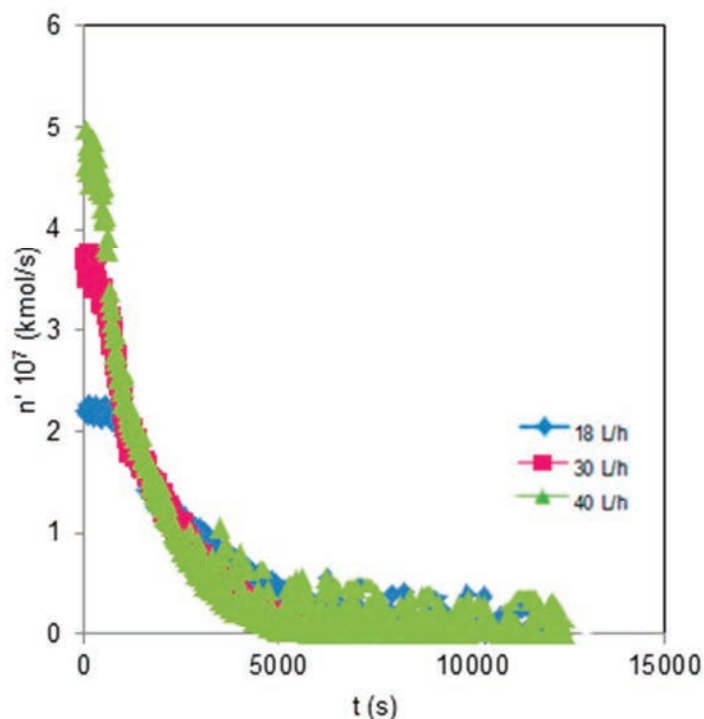


Fig. 6.81 Variación del caudal molar de CO₂ absorbido con el tiempo en las disoluciones MIPA/TEA (50/50)

El análisis de las representaciones, permite apreciar una gran velocidad de absorción debido a la intensidad de la reacción con el CO₂ al inicio de los experimentos que posteriormente disminuye porque la reacción ha perdido intensidad al existir menos alcanolamina disponible. A medida que aumenta el caudal de dióxido de carbono en el proceso de absorción, se observa una menor duración de los experimentos y además, que la velocidad de absorción se hace menor si los caudales son mayores.

En la mezcla MIPA/TEA (50/50) se han realizado estudios de especiación mediante la técnica de RMN a distintos tiempos en el transcurso de los experimentos de absorción de dióxido de carbono. En la Figura 6.82, se puede apreciar cómo al inicio observan únicamente las señales correspondientes a las alcanolaminas y a partir de los 40 min de experimento aparecen las señales del carbamato (164,5 ppm), como consecuencia de la reacción entre el dióxido de carbono y MIPA y la señal del bicarbonato (160,3 ppm) como consecuencia de la reacción entre el dióxido de carbono y TEA. Estas señales se detectan hasta el final del experimento.

Discusión de Resultados

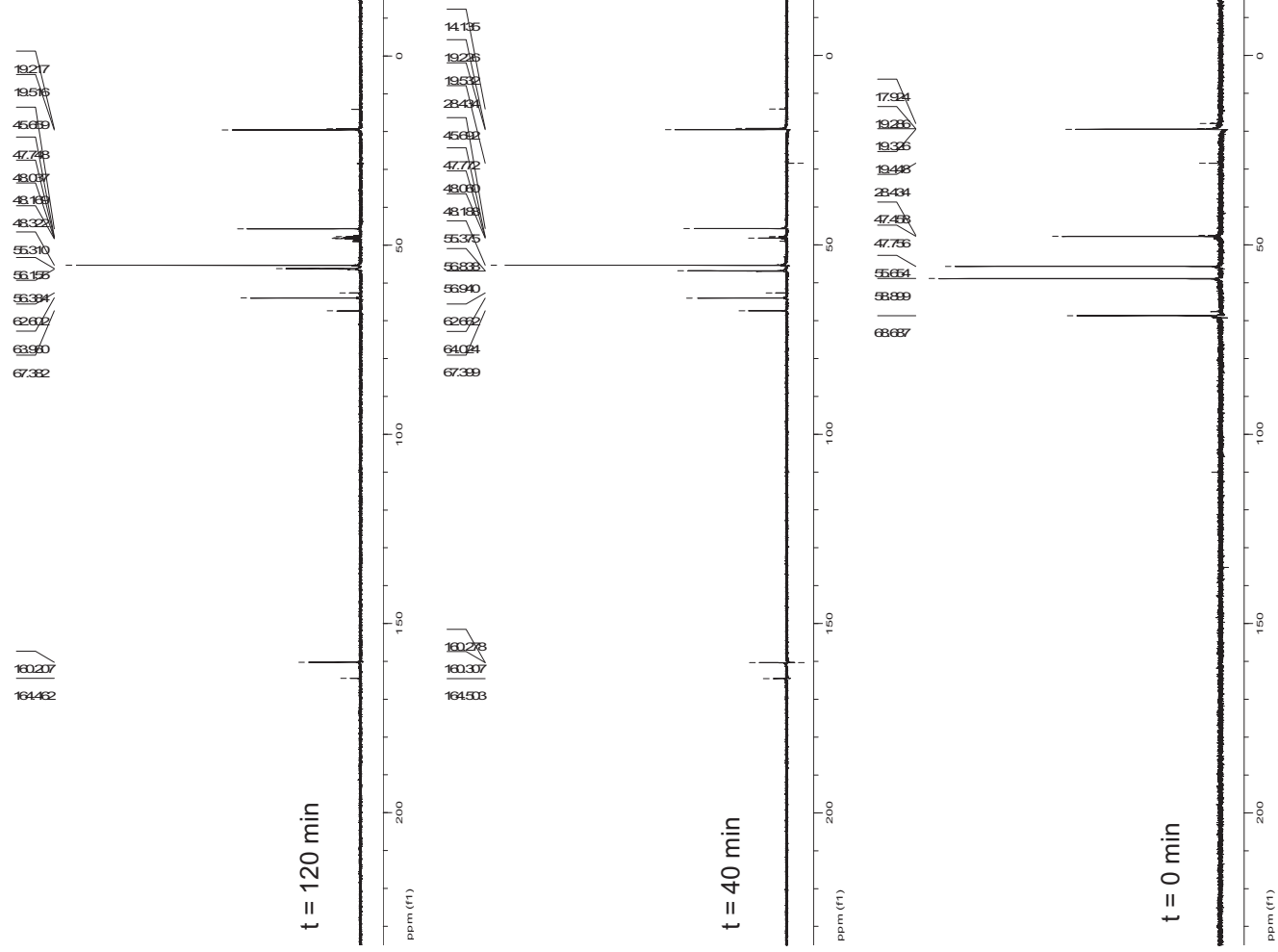


Fig. 6.82 Evolución de los espectros ^{13}C RMN en disoluciones MIPATEA (50/50)
 $Q_A = 30 \text{ L/h}$.

Discusión de Resultados

Dado que en los experimentos de absorción de dióxido de carbono mediante estas mezclas, se ha podido estudiar la cinética, y puesto que la mezcla MIPA/TEA (50/50) presenta un régimen de reacción moderadamente rápida, se puede utilizar la ecuación [6.51] para la determinación del coeficiente de transferencia de materia.

En la Figura 6.83 se muestra el ajuste de los datos experimentales utilizando dicha ecuación para la mezcla MIPA/TEA (50/50) pudiéndose determinar el coeficiente de transferencia de materia a partir del valor de la ordenada en el origen.

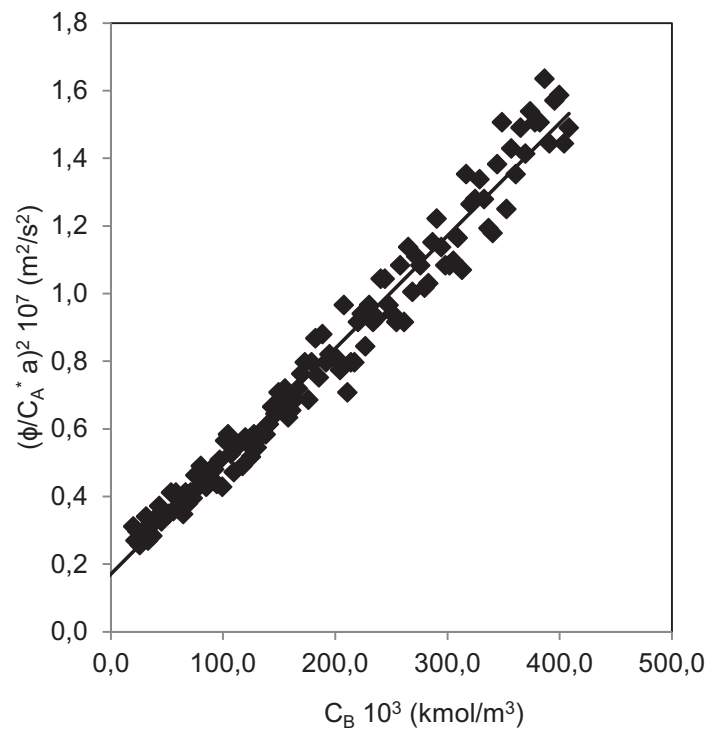


Fig. 6.83 Determinación del coeficiente de transferencia de materia en los experimentos con MIPA/TEA (50/50). $Q_A = 18$ L/h

En la Tabla 6.26 se recogen los coeficientes de transferencia de materia obtenidos para los distintos caudales empleados.

Tabla 6.26
Coeficientes de transferencia de materia en experimentos con MIPA/TEA (50/50)

Q_A L/h	$K_L 10^4$ m/s
18	1,29
30	2,32
40	1,70

6.2.4.3 Absorción de CO₂ por disoluciones de MIPA/TEA (25/75)

Finalmente, se analiza la influencia de las distintas variables en el proceso de absorción de dióxido de carbono por las disoluciones acuosas MIPA/TEA en la proporción 25/75.

6.2.4.3.1 Determinación del tamaño de burbujas y retención de gas

En la mezclas MIPA/TEA (25/75) se aprecia que la distribución de tamaños a lo largo de los experimentos de absorción, presenta al principio de los experimentos un tamaño de burbuja pequeño, y a medida que avanza el experimento, el tamaño de las burbujas aumenta pero, al igual que en los casos anteriores no de forma importante debido a la mayor presencia de TEA que al ser tener alta viscosidad afecta negativamente al tamaño de burbuja (Gómez-Díaz *et al.*, 2009). En el transcurso del experimento, el tamaño de las burbujas aumenta ya que las alcanolaminas se han agotado, como consecuencia de la reacción con el dióxido de carbono.

Por otra parte, en cuanto al volumen de gas retenido, en todos los casos, se ha observado un aumento a lo largo del tiempo hasta que tiende a estabilizarse.

En La Figura 6.84 se muestra la distribución del tamaño de burbujas a lo largo de los experimentos de absorción correspondiente a las mezclas acuosas de MIPA/TEA (25/75) para el caudal 30 L/h.

Discusión de Resultados

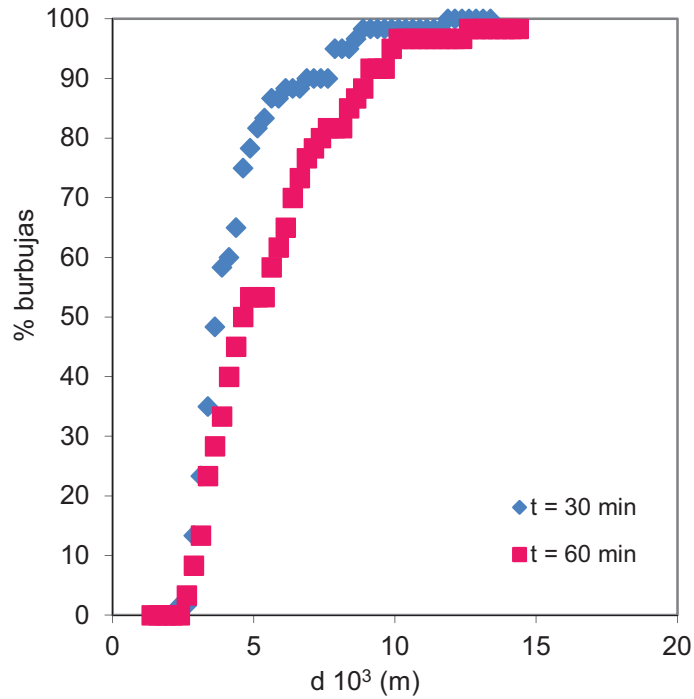


Fig. 6.84 Efectos del tiempo de experimentación sobre la distribución del tamaño de burbujas en MIPA/TEA (25/75). $Q_A = 30 \text{ L/h}$

6.2.4.3.2 Determinación del área interfacial gas-líquido e influencia de las distintas variables

Se ha calculado el área interfacial gas-líquido para la mezcla MIPA/TEA (25/75) a los distintos caudales ensayados y en la Figura 6.85, se muestra su evolución con el tiempo de experimentación.

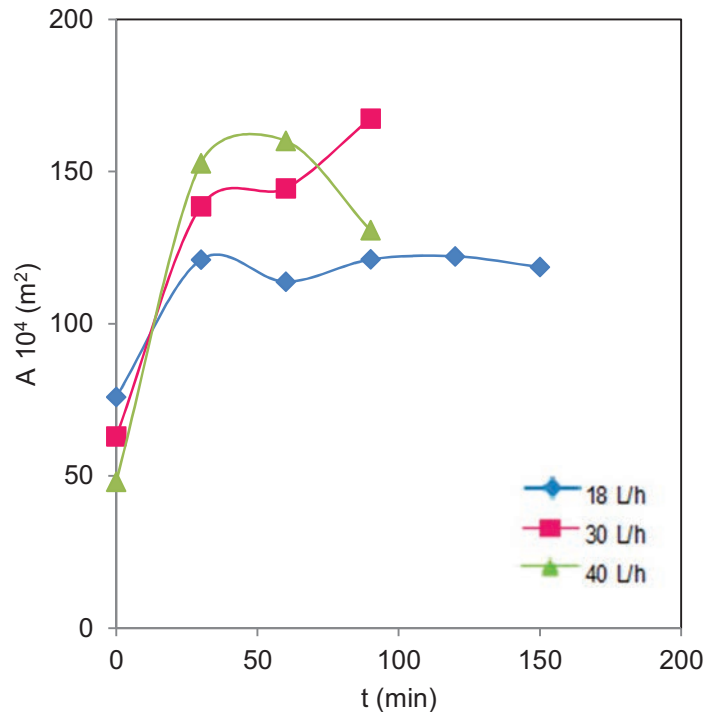


Fig. 6.85 Influencia del caudal de gas alimentado sobre el valor del área interfacial en las disoluciones de MIPA/TEA (25/75)

El área interfacial aumenta al inicio de los experimentos hasta alcanzar un máximo, ello se debe a la disminución del tamaño de burbujas causado por la reacción química entre el dióxido de carbono que inicialmente es muy intensa y cuando va perdiendo intensidad, se aprecia una disminución del área. A medida que aumenta el caudal se aprecia que las áreas son mayores debido al efecto ya comentado del volumen de gas retenido sobre el área (García-Abuín *et al.*, 2010).

En la Figura 6.86, se muestra la influencia de la composición de la mezcla en el área interfacial. En la mezcla, con mayor cantidad de MIPA, la reacción es más rápida y por tanto se produce una absorción más intensa. En este caso, debido a que se consume mayor cantidad de dióxido de carbono, el volumen de gas retenido es menor y las burbujas casi desaparecen dando lugar a unos valores de área interfacial menores. A medida que aumenta la cantidad de TEA, la absorción es más lenta, y esto produce que la retención de gas sea mayor y por tanto, el área interfacial también (Mouza *et al.*, 2005; Clarke *et al.*, 2008).

Discusión de Resultados

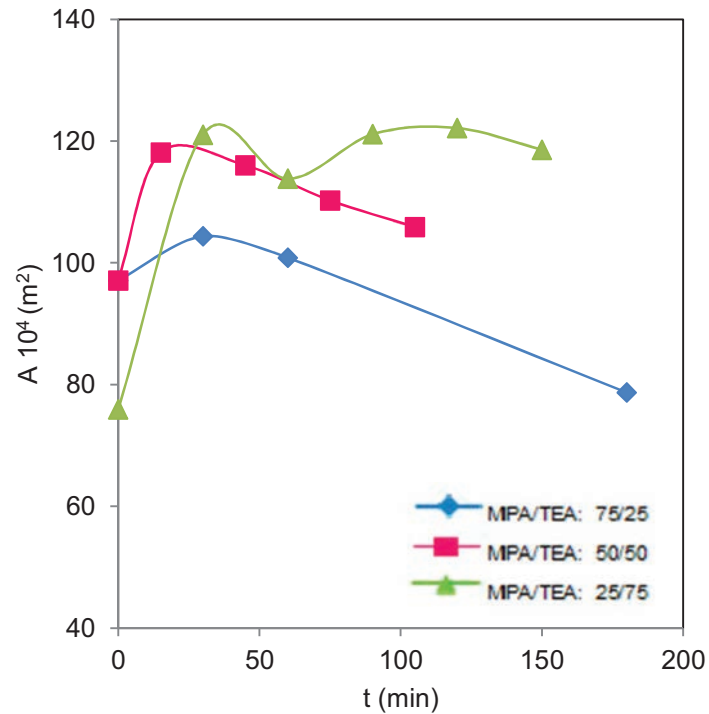


Fig. 6.86 Influencia de la composición de las mezclas MIPA/TEA sobre el área interfacial a lo largo del tiempo. $Q_A = 18$ L/h

6.2.4.3.3 Transferencia de materia gas-líquido

En las Figura 6.87 se muestra la influencia de la composición de la mezcla MIPA/TEA en el proceso de absorción para un mismo caudal. Se observa que a medida que aumenta la cantidad de TEA la absorción de dióxido de carbono se hace más lenta.

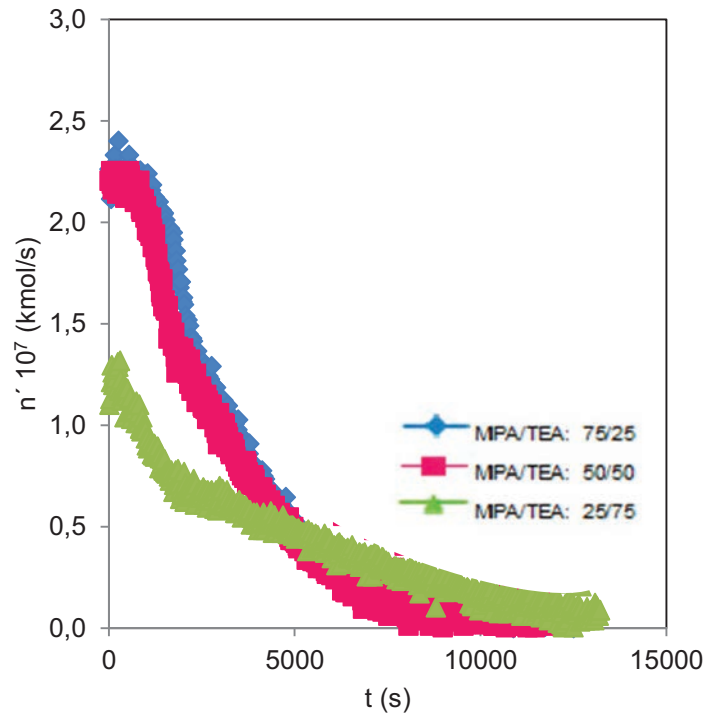


Fig. 6.87 Influencia de la concentración de MIPA/TEA sobre el caudal molar de CO₂ absorbido. Q_A = 18 L/h

El régimen de reacción que presenta la mezcla MIPA/TEA (25/75) es moderadamente rápida, por lo que se puede utilizar la ecuación [6.51] para la determinación del coeficiente de transferencia de materia.

En la Figura 6.88 se muestra el ajuste de los datos experimentales utilizando dicha ecuación para la mezcla MIPA/TEA (25/75), a partir del valor de la ordenada en el origen se puede determinar el coeficiente de transferencia de materia.

Discusión de Resultados

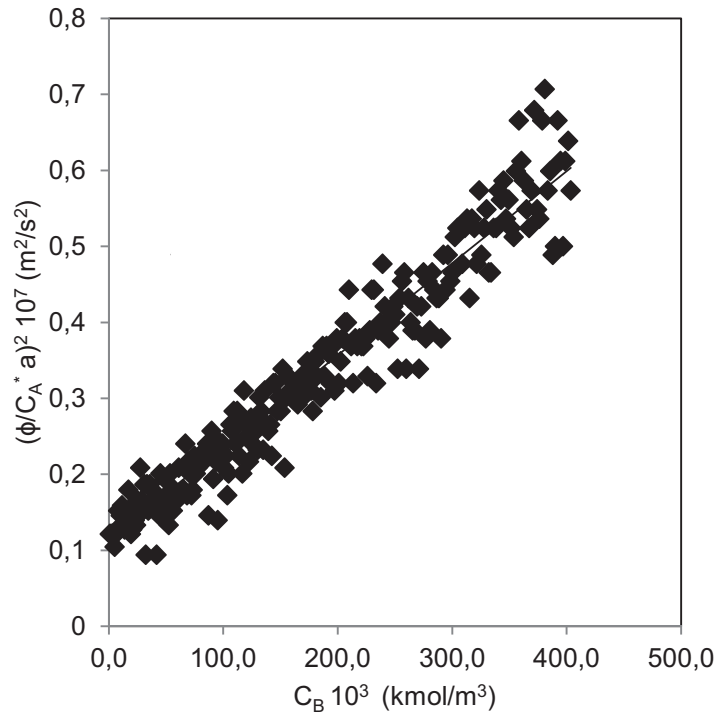


Fig. 6.88 Determinación del coeficiente de transferencia de materia en los experimentos con MIPA/TEA (25/75). $Q_A = 18$ L/h

En la Tabla 6.27 se recogen los coeficientes de transferencia de materia obtenidos para los distintos caudales empleados.

Tabla 6.27
Coeficientes de transferencia de materia en experimentos con MIPA/TEA (25/75)

Q_A L/h	$K_L 10^4$ m/s
18	0,37
30	0,61
40	0,41

Finalmente, en la Figura 6.89 se muestra la influencia de la composición de la mezcla sobre el coeficiente de transferencia de materia.

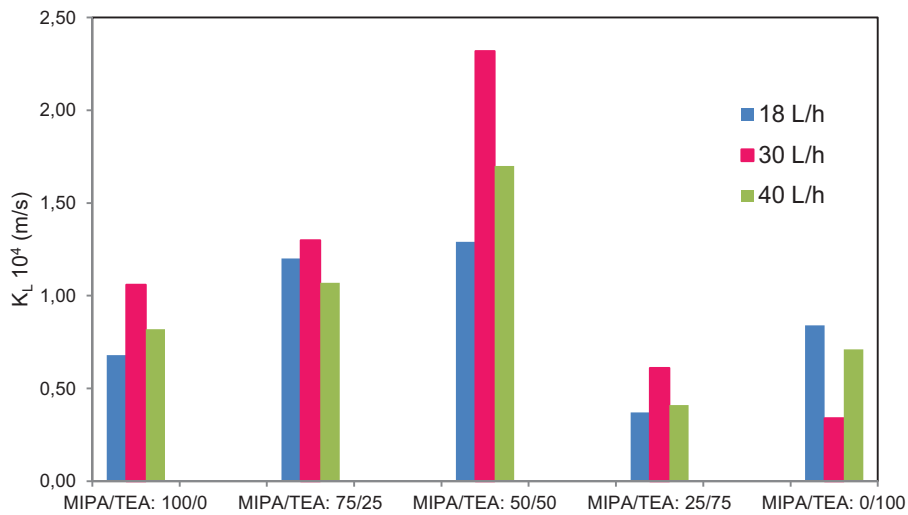


Fig. 6.89 Variación del coeficiente de transferencia de materia con la concentración de MIPA/TEA a 18, 30 y 40 L/h

6.2.5 Absorción de CO₂ por disoluciones acuosas de mezclas de DIPA/TEA

La alcanolamina secundaria más ampliamente usada es dietanolamina y por tanto, todas las mezclas de alcanolaminas secundarias estudiadas la contienen como absorbente. Las mezclas de estas secundarias y las terciarias han sido estudiadas, principalmente en el caso de mezclas de dietanolamina y metildietanolamina, desde el punto de vista cinético (Glasscock *et al.*, 1991; Lin *et al.*, 2009). Los estudios en columnas de burbujeo con alcanolaminas son escasos y con mezclas prácticamente inexistentes. Para el caso de diisopropanolamina y trietanolamina, no se han encontrado trabajos que estudien el comportamiento de esta mezcla en los procesos de absorción de dióxido de carbono.

A continuación, se analizan los resultados experimentales obtenidos en la absorción de dióxido de carbono en columna de burbujeo por disoluciones acuosas de mezclas de DIPA y TEA en las relaciones 100/0, 75/25; 50/50, 25/75 y 0/100 para un 10% en peso total de alcanolamina. Tanto la relación 100/0 como la 0/100 ya se han analizado en los apartados anteriores ya que se tratan de las disoluciones acuosas de las alcanolaminas puras.

Discusión de Resultados

Del mismo modo, en este apartado se van a evaluar los efectos que sobre los parámetros hidrodinámicos, el proceso de absorción y el coeficiente de transferencia de materia, ejercen el caudal de dióxido de carbono suministrado, el tiempo de operación y las distintas proporciones de las alcanolaminas en la mezcla.

6.2.5.1 Absorción de CO₂ por disoluciones de DIPA/TEA (75/25)

A continuación se estudia la influencia de las distintas variables en el proceso de absorción de dióxido de carbono por las disoluciones acuosas DIPA/TEA en la proporción 75/25.

6.2.5.1.1 Determinación del tamaño de burbujas y retención de gas

El análisis de la distribución de tamaños de burbuja observada en las mezclas DIPA/TEA (75/25) a lo largo de los experimentos de absorción, se aprecia que el comportamiento es similar al de las mezclas MIPA/TEA ya que al principio de los experimentos los tamaños de burbuja son pequeños debido a la gran cantidad de alcanolamina disponible, pero en el transcurso del experimento el tamaño de burbuja aumenta de forma muy ligera aunque algo más que para el caso de MIPA/TEA. Este comportamiento difiere del observado en las DIPA pura, pues, en este caso, se producía un aumento más apreciable del tamaño de las burbujas a lo largo de los experimentos. Este comportamiento puede atribuirse a las propiedades físicas y de transporte de la mezcla, pues la alta viscosidad de TEA hace que las burbujas disminuyan (Rayer *et al.*, 2010).

Al decrecer la cantidad de alcanolamina disponible, cuando aumenta el tiempo del experimento, el tamaño de las burbujas se hace mayor que al inicio, al disminuir la transferencia de materia.

Las medidas realizadas del volumen de gas retenido, muestran que se produce un aumento de este parámetro a lo largo del tiempo, hasta que tiende a estabilizarse como consecuencia de que, tanto el tamaño de las burbujas como su distribución, alcanzan un valor relativamente constante.

En La Figura 6.90 se muestra la distribución del tamaño de burbujas a lo largo de los experimentos de absorción correspondiente a las mezclas acuosas de DIPA/TEA (75/25) para el caudal de 40 L/h.

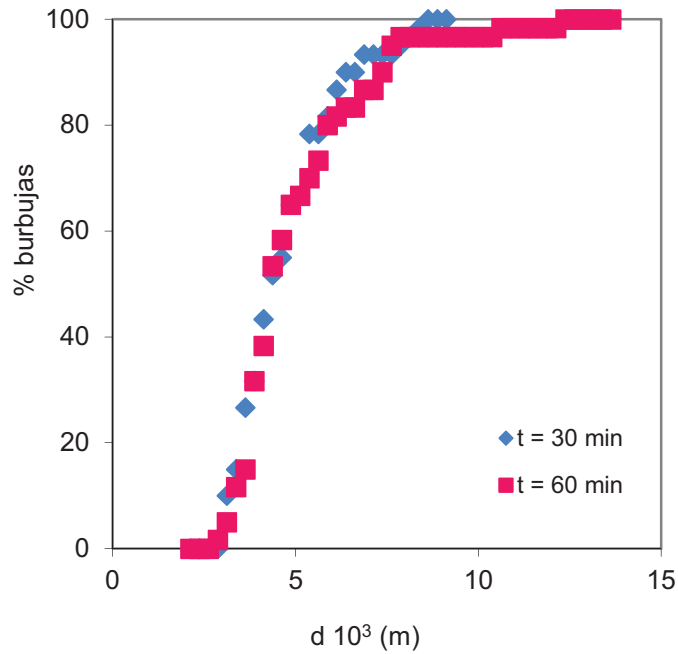


Fig. 6.90 Efectos del tiempo de experimentación sobre la distribución del tamaño de burbujas en DIP/TEA (75/25). $Q_A = 40$ L/h

6.2.5.1.2 Determinación del área interfacial gas-líquido e influencia de las distintas variables

Tras la determinación del tamaño de burbujas y la retención de gas en la fase líquida a las distintas condiciones de operación, se ha procedido a calcular el área interfacial gas-líquido.

La Figura 6.91 muestra los valores calculados del área interfacial para la mezcla DIP/TEA (75/25) a lo largo del tiempo de experimentación a los distintos caudales ensayados.

Discusión de Resultados

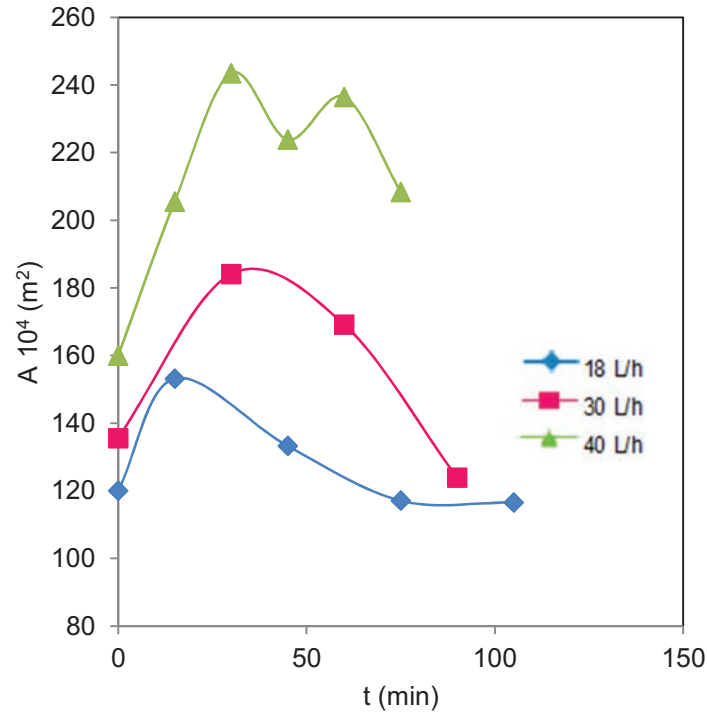


Fig. 6.91 Influencia del caudal de gas alimentado sobre el valor del área interfacial en las disoluciones de DIPA/TEA (75/25)

En la figura, se observa, para todos los caudales, que al inicio de los experimentos el área aumenta hasta llegar a un máximo y luego disminuye lentamente a caudales bajos, mientras que lo hace más bruscamente a caudales altos. El efecto conjunto de la distribución de tamaños de burbujas y la retención de gas, que toman valores distintos a lo largo de los experimentos y que por otra parte, tiene efectos distintos sobre el área, son los responsables de este comportamiento. Cuando se analiza la influencia del caudal, se aprecia que a mayores caudales, los aumentos del área son también mayores principalmente debido al efecto del volumen de gas retenido (Gómez-Díaz *et al.*, 2009). Este comportamiento ya se observó en las disoluciones acuosas de las alcanolaminas puras DIPA y TEA y se ha comprobado en otros sistemas (La Rubia *et al.*, 2010).

6.2.5.1.3 Transferencia de materia gas-líquido

Se ha determinado el pH de las mezclas DIPA/TEA, y de los datos obtenidos, cabría esperar que las variaciones de pH con el caudal de dióxido de carbono introducido, presentaran un comportamiento similar al de las otras mezclas ensayadas, pero al aumentar el caudal de gas para una misma composición de mezcla, el análisis de los resultados, no permite observar una tendencia clara en su evolución.

Respecto a la transferencia de materia, en la Figura 6.92, se muestran los resultados experimentales obtenidos en los experimentos de absorción de dióxido de carbono por disoluciones acuosas de DIPA/TEA (75/25) a distintos caudales.

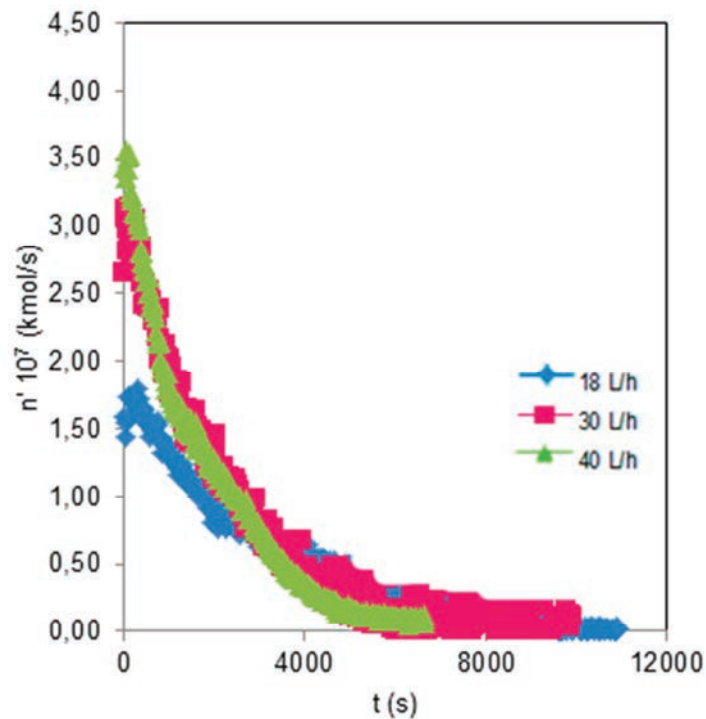


Fig. 6.92 Variación del caudal molar de CO₂ absorbido con el tiempo en las disoluciones DIPA/TEA (75/25)

En la Figura 6.92, si se analiza la forma de las curvas, se aprecia que al inicio de los experimentos existe una gran velocidad de absorción debido a la intensidad de la reacción con el CO₂ y hacia el final del experimento disminuye el consumo de dióxido de carbono debido a

Discusión de Resultados

que existe menos alcanolamina disponible y por tanto, la reacción ha perdido intensidad. Por otra parte, se observa que la duración de los experimentos es menor a caudales mayores y que la cantidad de dióxido de carbono absorbido disminuye más lentamente a menores caudales.

En la determinación el coeficiente de transferencia de materia para la disoluciones acuosas de DIPA/TEA (75/25) en la absorción de dióxido de carbono, se ha considerado que las alcanolaminas participan según la estequiometría de sus reacciones individuales con el CO_2 de la misma forma que participan en la mezcla.

De esta manera y al tratarse de un proceso que presenta régimen de reacción moderadamente rápida, se puede utilizar la ecuación [6.51] para el ajuste de resultados experimentales de cantidad dióxido de carbono absorbido y área interfacial específica gas-líquido calculada para esta mezcla.

La Figura 6.93, muestra el ajuste de los datos experimentales utilizando dicha ecuación para la mezcla MIPA/TEA (75/25). Así, se puede calcular el valor del coeficiente de transferencia de materia a partir del valor de la ordenada en el origen.

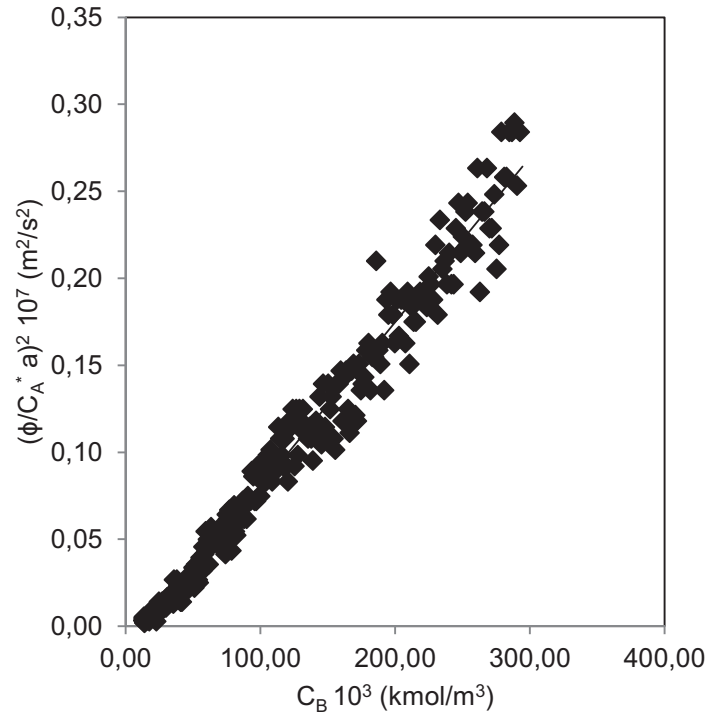


Fig. 6.93 Determinación del coeficiente de transferencia de materia en los experimentos de DIPA/TEA (75/25). $Q_A = 18$ L/h

En la Tabla 6.28 se recogen los coeficientes de transferencia de materia obtenidos para los distintos caudales empleados.

Tabla 6.28
Coeficientes de transferencia de materia en experimentos con DIPA/TEA (75/25)

Q_A L/h	$K_L 10^4$ m/s
18	0,38
30	0,92
40	2,08

Discusión de Resultados

6.2.5.2 Absorción de CO₂ por disoluciones de DIPA/TEA (50/50)

Al igual que en el apartado anterior, se analiza a continuación la influencia de las distintas variables en el proceso de absorción de CO₂ por las disoluciones acuosas DIPA/TEA en la proporción 50/50.

6.2.5.2.1 Determinación del tamaño de burbujas y retención de gas

En los experimentos de absorción en las mezclas DIPA/TEA (50/50), se observa que al principio la distribución de tamaños es pequeña debido a la gran cantidad de alcanolamina presente que está comenzando a reaccionar cuando avanza el experimento, el tamaño de las burbujas aumenta. Cuando la concentración decrece a medida que avanza el experimento, también lo hace la transferencia de materia, por lo que el tamaño de las burbujas se hace mayor que al inicio del mismo.

Por otra parte, el volumen de gas retenido determinado en los experimentos de absorción, aumenta a lo largo del tiempo hasta hacerse constante en la parte final de los mismos.

En La Figura 6.94, se muestra la distribución del tamaño de burbujas a lo largo de los experimentos de absorción correspondiente a las mezclas acuosas de DIPA/TEA (50/50) para el caudal 40 L/h.

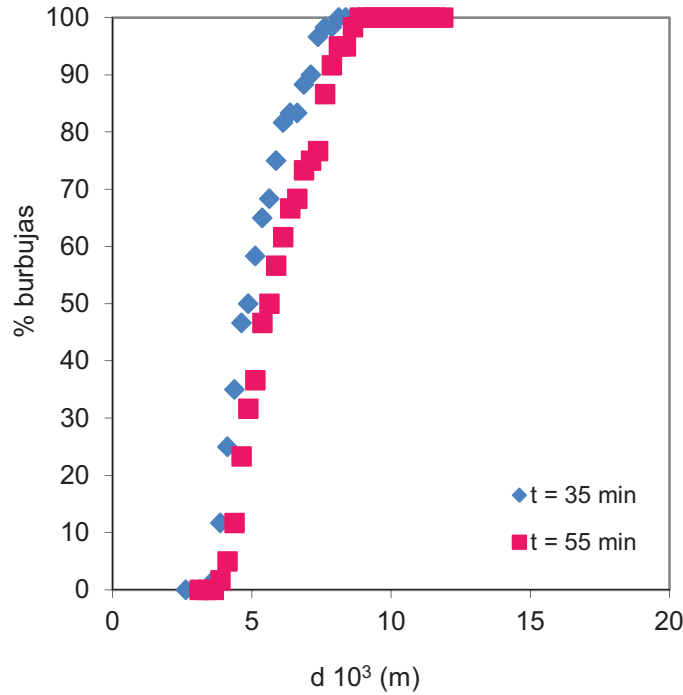


Fig. 6.94 Efectos del tiempo de experimentación sobre la distribución del tamaño de burbujas en DIPA/TEA (50/50). $Q_A = 40$ L/h

6.2.5.2.2 Determinación del área interfacial gas-líquido e influencia de las distintas variables

Una vez determinado el tamaño de burbujas y su distribución así como, el volumen de gas retenido en la fase líquida, se ha calculado el área interfacial gas-líquido.

La Figura 6.95 muestra la variación del área interfacial para mezcla DIPA/TEA (50/50) con el tiempo de experimentación a los distintos caudales ensayados.

Discusión de Resultados

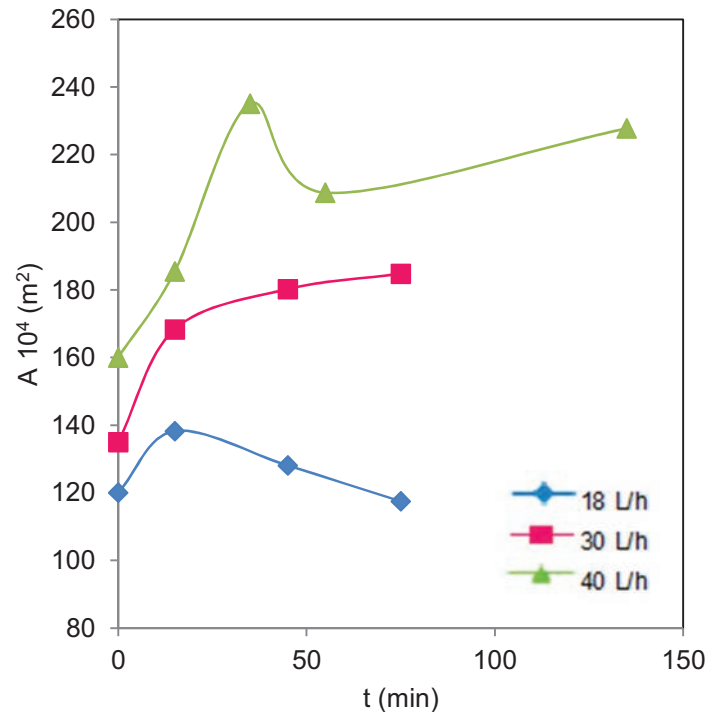


Fig. 6.95 Influencia del caudal de gas alimentado sobre el valor del área interfacial en las disoluciones de DIPA/TEA (50/50)

La figura muestra, como en casos anteriores, que el área aumenta hasta llegar a un máximo y luego decrece. Sin embargo, esta tendencia se observa más claramente en los caudales de 18 y 40 L/h, sin embargo al caudal de 30 L/h el área aumenta durante todo el experimento. Este comportamiento se produce como consecuencia de los efectos conjuntos que el tamaño de burbuja y el volumen de gas retenido ejercen.

Del mismo modo, se aprecia que a caudales mayores los valores de las áreas aumentan, principalmente por la gran influencia del volumen de gas retenido (García-Abuín *et al.*, 2010).

6.2.5.2.3 Transferencia de materia gas-líquido

Los resultados experimentales obtenidos en los experimentos de absorción de dióxido de carbono por disoluciones acuosas de DIPA/TEA (50/50) a distintos caudales, se muestran en la Figura 6.96.

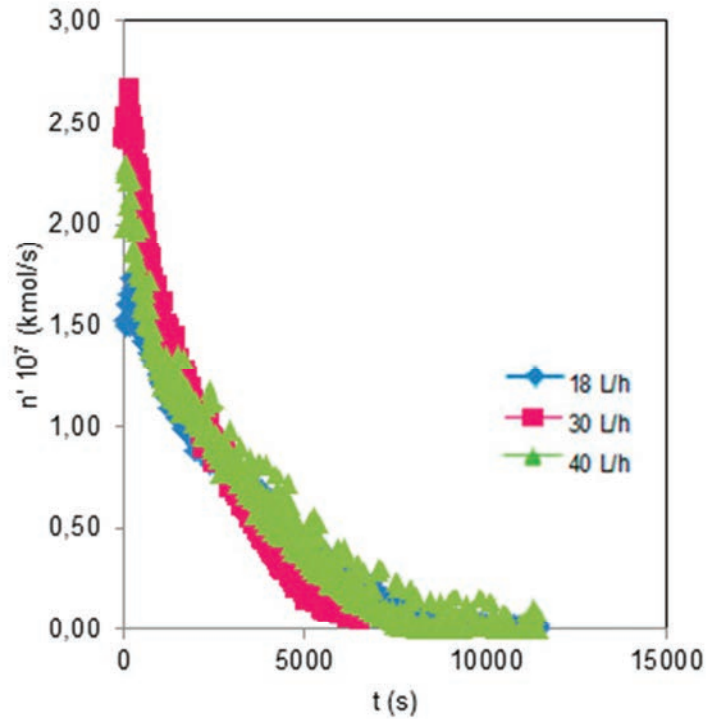


Fig. 6.96 Variación del caudal molar de CO₂ absorbido con el tiempo en las disoluciones DIPA/TEA (50/50)

En la Figura 6.96, se aprecia que las representaciones son muy similares a todos los caudales y se aprecia una gran velocidad de absorción debido a la intensidad de la reacción con el CO₂ al inicio y luego una disminución debida a que hay menos alcanolamina disponible. En este caso, el comportamiento frente al caudal es ligeramente distinto ya que los experimentos de menor duración son los de 30L/h.

En la mezcla DIPA/TEA (50/50) se han realizado estudios de especiación mediante la técnica de RMN a distintos tiempos en el transcurso de los experimentos de absorción de dióxido de carbono. En la Figura 6.97, se puede apreciar cómo al inicio, se observan únicamente las señales correspondientes a las alcanolaminas y a partir de los 40 min de experimento aparece la señal del bicarbonato (160,3 ppm) como consecuencia de la reacción entre el dióxido de carbono y TEA. Estas señales se detectan hasta el final del experimento. A la vista de estos resultados, es necesario realizar estudios de especiación a otras composiciones de mezcla DIPA/TEA, para comprobar si aparece la señal del carbamato que correspondería a la reacción entre DIPA y el dióxido de carbono.

Discusión de Resultados

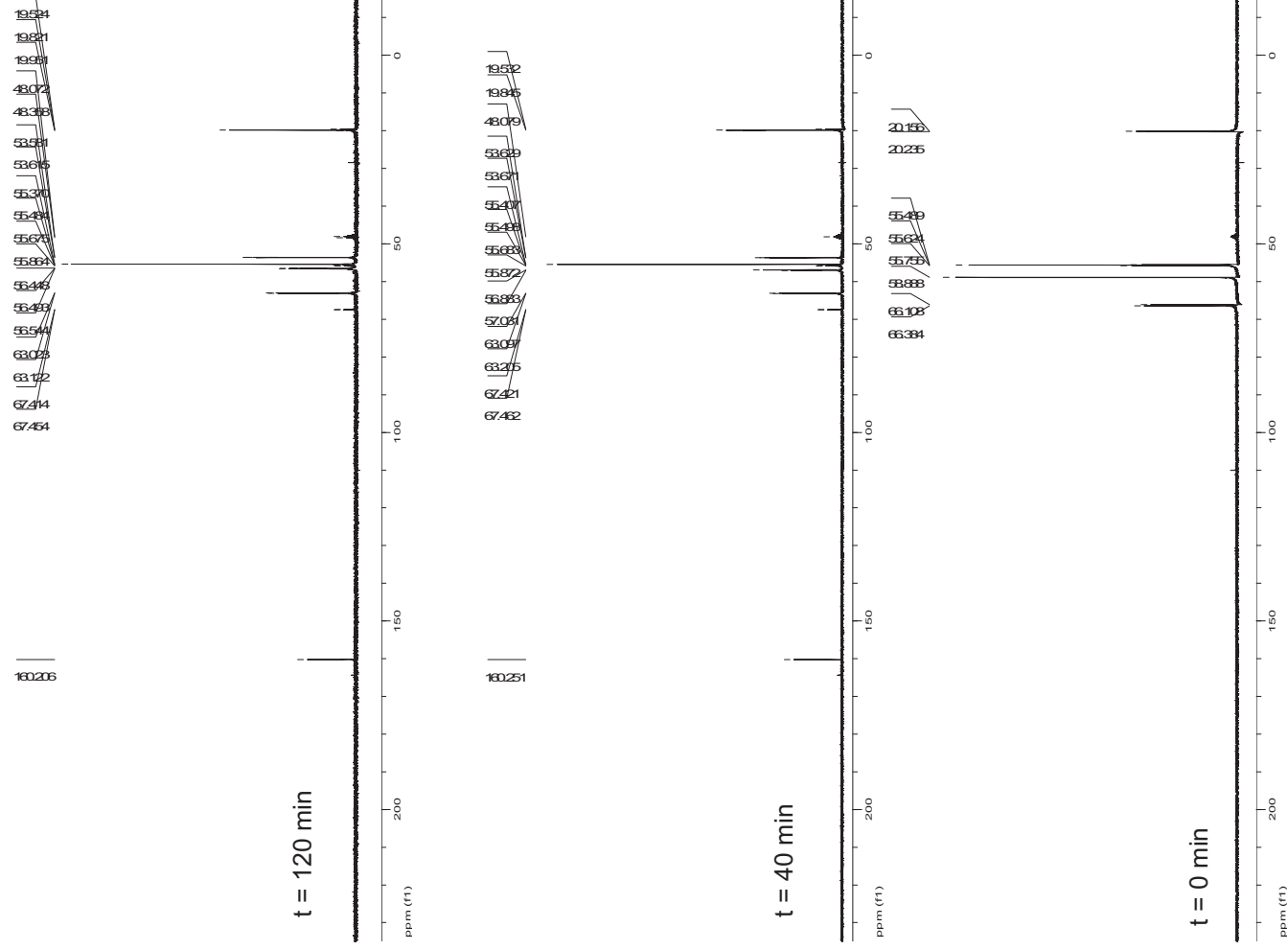


Fig. 6.97 Evolución de los espectros de ^{13}C RMN en disoluciones DIPAT/TEA (50/50). $Q_A = 30$ L/h

Dado que para la mezcla DIPA/TEA (50/50), en su absorción con el CO₂, presenta un régimen de reacción moderadamente rápida y se puede utilizar la ecuación [6.51] para la determinación del coeficiente de transferencia de materia.

En la Figura 6.98 se muestra el ajuste de los datos experimentales utilizando dicha ecuación para la mezcla DIPA/TEA (50/50), a partir del valor de la ordenada en el origen se puede determinar el coeficiente de transferencia de materia.

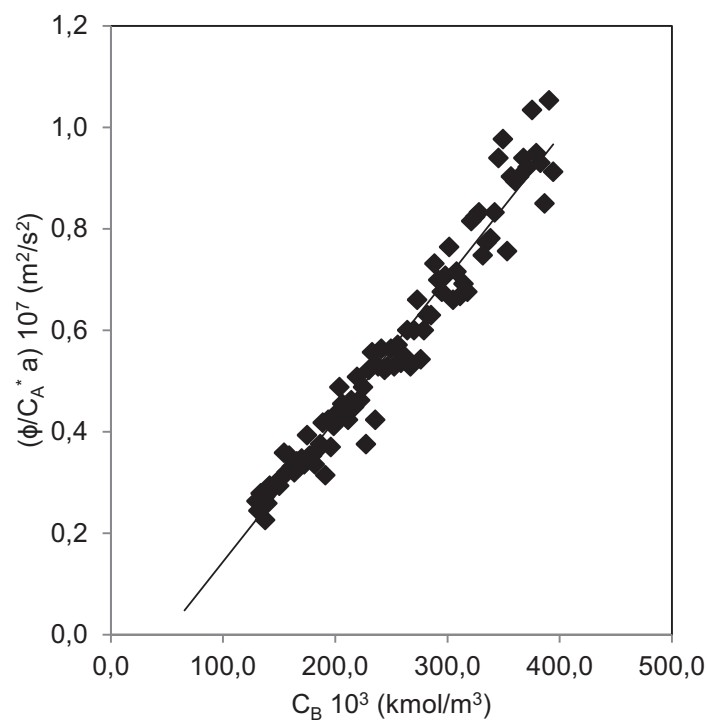


Fig. 6.98 Determinación del coeficiente de transferencia de materia en los experimentos de DIPA/TEA (50/50). $Q_A = 30$ L/h

En la Tabla 6.29 se recogen los coeficientes de transferencia de materia obtenidos para los distintos caudales empleados.

Tabla 6.29
Coeficientes de transferencia de materia en experimentos con DIP/TEA (50/50)

Q_A L/h	$K_L 10^4$ m/s
18	1,30
30	2,30
40	2,16

6.2.5.3 Absorción de CO₂ por disoluciones de DIP/TEA (25/75)

Finalmente, se evalúa la influencia de las distintas variables en el proceso de absorción de dióxido de carbono por las disoluciones acuosas DIP/TEA en la proporción 25/75 y se realiza una comparación con el resto de las composiciones de esta mezcla.

6.2.5.3.1 Determinación del tamaño de burbujas y retención de gas

Como en los casos anteriores, en la mezcla DIP/TEA (25/75), se aprecia, que al principio de los experimentos, la distribución de tamaños es pequeña, y a medida que avanza el mismo, el tamaño de las burbujas aumenta, pero no de forma significativa, debido probablemente a la mayor presencia de TEA, que por su alta viscosidad, afecta negativamente al tamaño de burbuja (La Rubia *et al.*, 2010). Al final del experimento, el tamaño de las burbujas aumenta dado que la cantidad de alcanolamina es menor por la reacción con el dióxido de carbono.

Cabe señalar que se ha comprobado que el volumen de gas retenido en la fase líquida aumenta a lo largo del tiempo hasta estabilizarse, y en cuanto a la distribución en tamaño de burbuja, en La Figura 6.99, se muestra dicha distribución a lo largo de los experimentos de absorción, para las mezclas acuosas de DIP/TEA (25/75) a un caudal de 30 L/h.

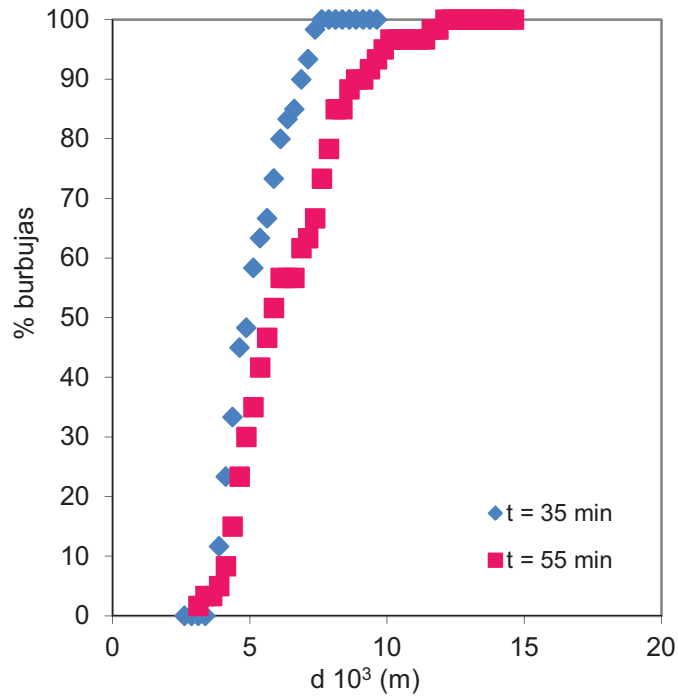


Fig. 6.99 Efectos del tiempo de experimentación sobre la distribución del tamaño de burbujas en DIPA/TEA (25/75). $Q_A = 30 \text{ L/h}$

6.2.5.3.2 Determinación del área interfacial gas-líquido e influencia de las distintas variables

La evolución con el tiempo del área interfacial gas-líquido se muestra en la Figura 6.100, para la mezcla DIPA/TEA (25/75) a los distintos caudales ensayados.

Discusión de Resultados

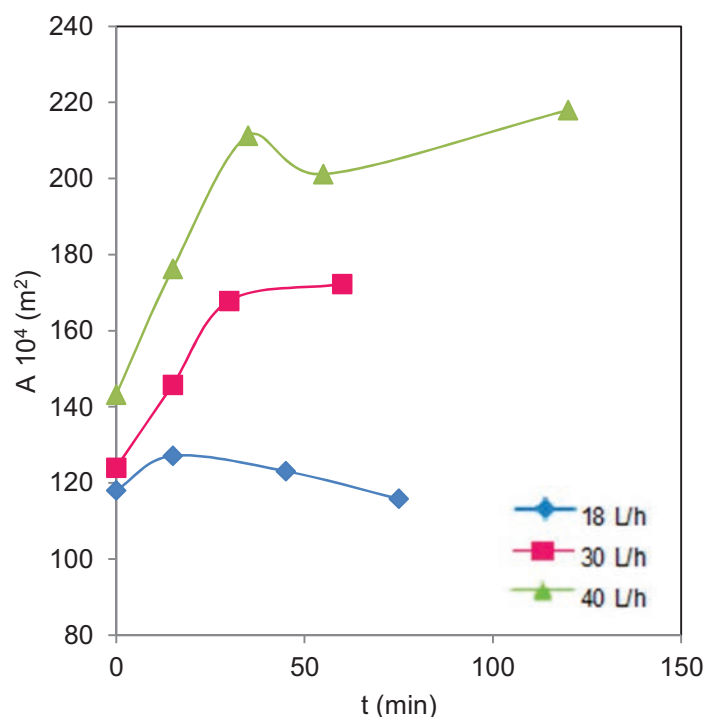


Fig. 6.100 Influencia del caudal de gas alimentado sobre el valor del área interfacial en las disoluciones de DIPA/TEA (25/75)

En todos los casos, se aprecia que el área interfacial aumenta al inicio de los experimentos hasta alcanzar un máximo, debido a la disminución del tamaño de burbujas causado por la reacción química. Posteriormente, para menor caudal, se observa una disminución del área debida a la pérdida de intensidad de la reacción, que hace que el tamaño de burbuja sea pequeño. Sin embargo, para los caudales mayores, el área sigue aumentando posiblemente debido a al efecto del volumen de gas retenido. Este mismo efecto es el que justifica que medida que aumenta el caudal se aprecie que las áreas sean también mayores (García-Abuín *et al.*, 2012).

Si se comparan para un mismo caudal la influencia de la composición de la mezcla en el área interfacial se aprecia, en la Figura 6.101, que a medida que aumenta la cantidad de TEA se produce una disminución de los valores del área. Al igual que en las mezclas MIPA/TEA, la presencia de TEA hace que la reacción sea más lenta. Sin embargo, en este caso, parece ser que es la viscosidad de la mezcla la que da lugar a burbujas más grandes, lo que hace que el área interfacial disminuya (Gómez-Díaz *et al.*, 2012).

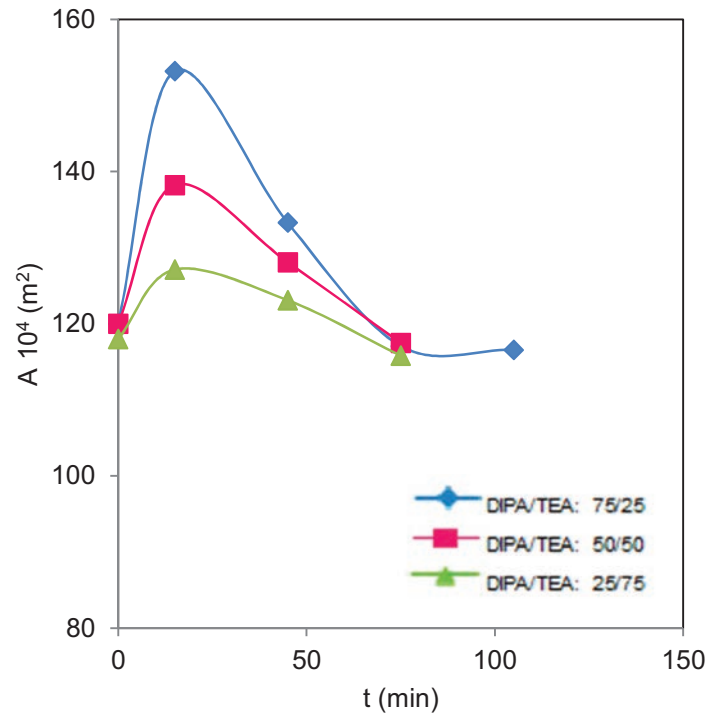


Fig. 6.101 Influencia de la composición de las mezclas DIPA/TEA sobre el área interfacial a lo largo del tiempo. $Q_A = 18 \text{ L/h}$

6.2.5.3.3 Transferencia de materia gas-líquido

A continuación, se evalúa la influencia de la composición de la mezcla DIPA/TEA en la absorción de dióxido de carbono para un mismo caudal, tal y como se muestra en la Figura 6.102. En ella se observa, que a medida que aumenta la cantidad de TEA, el proceso de absorción de dióxido de carbono se hace más lento.

Discusión de Resultados

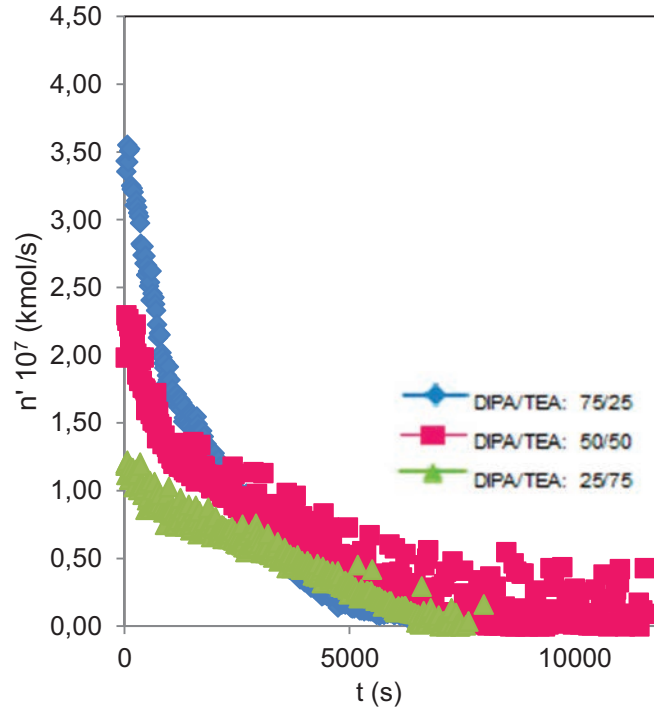


Fig. 6.102 Influencia de la concentración de DIPA/TEA sobre el caudal molar de CO₂ absorbido. Q_A = 40 L/h

Teniendo en cuenta los estudios cinéticos realizados en esta investigación, el régimen de reacción que presenta la mezcla DIPA/TEA (25/75) es moderadamente rápida, por lo que se puede utilizar la ecuación [6.51] para la determinación del coeficiente de transferencia de materia.

El ajuste de los datos experimentales se muestran en la Figura 6.103 en los que se ha utilizado la ecuación anteriormente comentada para la mezcla DIPA/TEA (25/75), a partir del valor de la ordenada en el origen se puede determinar el coeficiente de transferencia de materia.

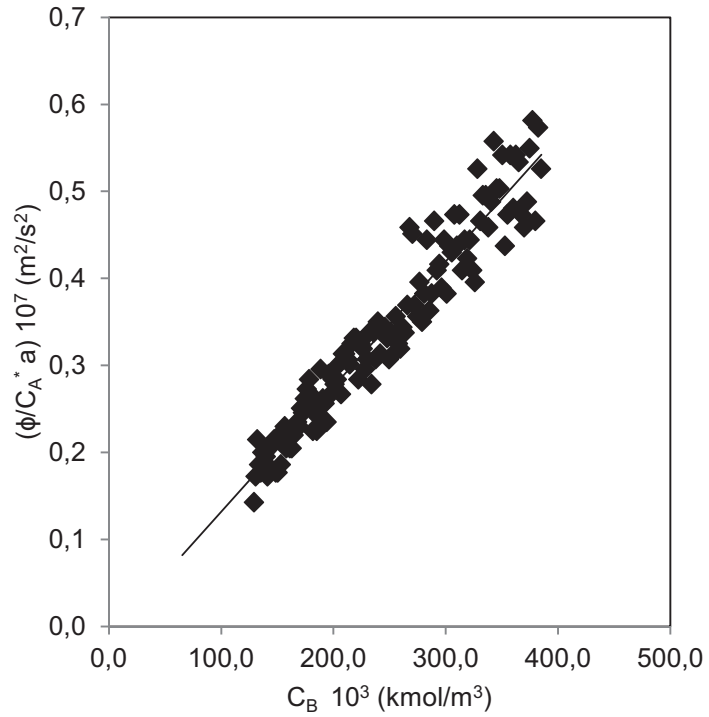


Fig. 6.103 Determinación del coeficiente de transferencia de materia en los experimentos con DIPA/TEA (25/75). $Q_A = 18$ L/h

En la Tabla 6.30, se recogen los coeficientes de transferencia de materia obtenidos para los distintos caudales empleados.

Tabla 6.30
Coeficientes de transferencia de materia en experimentos con DIPA/TEA (25/75)

Q_A L/h	$K_L 10^4$ m/s
18	0,46
30	0,49
40	0,59

Discusión de Resultados

Finalmente en la Figura 6.104, se muestra la influencia de la composición de la mezcla DIPA/TEA sobre el coeficiente de transferencia de materia.

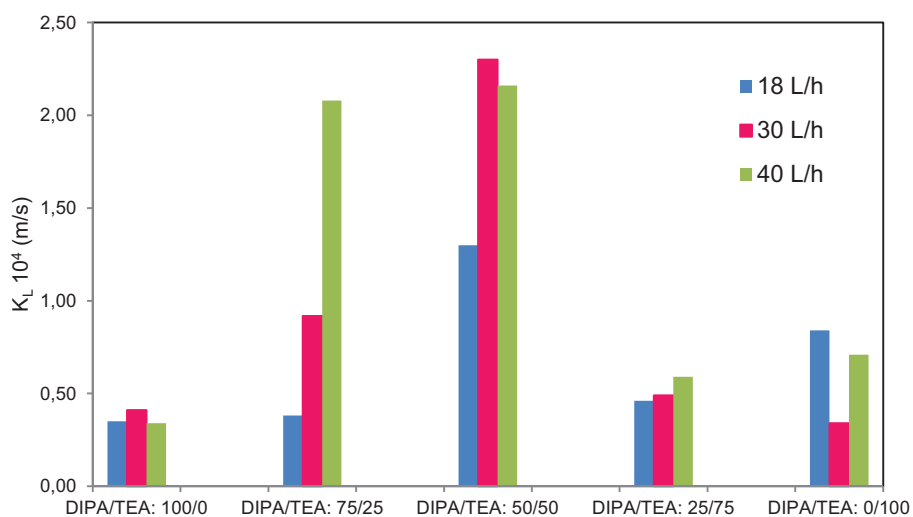


Fig. 6.104 Variación del coeficiente de transferencia de materia con la concentración de DIPA/TEA a 18, 30 y 40 L/h



7. CONCLUSIONES/CONCLUSIONS

El análisis de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, ha permitido deducir las siguientes conclusiones:

- 1.- A partir de los datos obtenidos experimentalmente sobre las propiedades físicas y de transporte, para las disoluciones acuosas de las mezclas de monoisopropanolamina y trietanolamina, y diisopropanolamina y trietanolamina, en los rangos de temperaturas de 288-313 K, y concentración total 5-20% en peso, para sus proporciones de 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 y 0/100, se han establecido relaciones, válidas en los intervalos de operación ensayados, que permiten calcular en función de la concentración y temperatura, la densidad, el índice de refracción y la viscosidad de las disoluciones.
- 2.- En un reactor tipo tanque agitado, discontinuo respecto a ambas fases, la absorción de dióxido de carbono a altas presiones parciales, en disoluciones acuosas de mezclas de MIPA y TEA, para las condiciones de operación de concentración, temperaturas, y proporciones ensayadas, tiene lugar según:
 - Para la relación MIPA/TEA (100/0), que corresponde a disoluciones acuosas de MIPA pura, el proceso transcurre en un régimen de reacción instantánea no isoterma, con elevación de la temperatura interfacial.
A través de la teoría de la película y por medio de un modelo simplificado, en el que se supone que la disolución y difusión del dióxido de carbono tienen lugar a la temperatura de la interfase gas-líquido, se ha propuesto una expresión que permite evaluar dicha temperatura y a su vez, interpretar los resultados experimentales obtenidos.
 - Para la proporción MIPA/TEA (75/25), el proceso transcurre en condiciones isotérmicas, siguiendo un régimen de reacción moderadamente rápida, bajo una cinética de primer orden respecto a la alcanolamina global, no obstante, a medida que aumentan las concentraciones, evolucionaría hacia un régimen rápido y de transición hacia el de reacción instantánea, que puede ser consecuencia de la influencia de la mayor proporción de MIPA en la mezcla.
 - Para la relación MIPA/TEA (50/50), se puede concluir que el proceso tiene lugar bajo condiciones isotérmicas, siguiendo una cinética de primer orden respecto al dióxido de carbono y alcanolamina, en un régimen de reacción moderadamente rápida, que a las concentraciones y temperaturas más elevadas tiende hacia un régimen de transición instantáneo, que deja ver el efecto de MIPA sobre la mezcla, pero menos acusado que en el caso de la relación anterior.
 - Para la proporción MIPA/TEA (25/75), tiene lugar un proceso de absorción isoterma, según una cinética con orden de reacción uno para el CO₂ y la amina total, y un régimen de reacción moderadamente rápida, que para altas concentraciones y temperaturas se aproxima al rápido, lo que permite apreciar la menor influencia de la proporción de MIPA en la mezcla.

Conclusiones

- Para la relación MIPA/TEA (0/100), que corresponde a disoluciones de TEA pura en agua, en el rango de concentraciones y temperaturas ensayadas, el proceso tiene lugar isotérmicamente, en un régimen de reacción moderadamente rápida, con órdenes de reacción uno, tanto para trietanolamina como para el dióxido de carbono.
- 3.- A partir de las constantes cinéticas determinadas para el sistema MIPA/TEA, se han propuesto las siguientes expresiones válidas en el rango de temperaturas ensayadas y se han determinado las correspondientes energías de activación.

75/25	$\ln k_{1,1} = 28,70 - \frac{7886,5}{T}$	$(Ea)_{ap} = 65,6 \text{ kJ/mol}$
50/50	$\ln k_{1,1} = 25,87 - \frac{7067,3}{T}$	$(Ea)_{ap} = 58,8 \text{ kJ/mol}$
25/75	$\ln k_{1,1} = 28,54 - \frac{7897,1}{T}$	$(Ea)_{ap} = 65,7 \text{ kJ/mol}$
0/100	$\ln k_2 = 20,83 - \frac{5623,4}{T}$	$(Ea)_{ap} = 46,8 \text{ kJ/mol.}$

- 4.- En un reactor tipo tanque agitado, discontinuo respecto a ambas fases, la absorción de dióxido de carbono a altas presiones parciales, en disoluciones acuosas de mezclas de diisopropanolamina y trietanolamina, bajo las condiciones de operación establecidas, tiene lugar de acuerdo con:
- Para la relación DIPA/TEA (100/0), correspondientes a disoluciones de DIPA pura en agua, en el rango de concentraciones y temperaturas ensayadas, la absorción transcurre bajo condiciones isotérmicas en un régimen de reacción moderadamente rápida, que a la mayor temperatura y concentraciones, tiende hacia un régimen de reacción rápida, siguiendo una cinética de segundo orden respecto a la alcanolamina y de primer orden respecto al CO_2 .
 - Para la relación DIPA/TEA (75/25), la absorción de CO_2 tiene lugar bajo condiciones isotérmicas, en un régimen de reacción moderadamente rápida, siguiendo un orden de reacción dos para la alcanolamina global y uno para el dióxido de carbono. Con un comportamiento similar al observado para el caso de la relación 100/0, lo que parece indicar la influencia de DIPA al encontrarse en una proporción 3:1 respecto a TEA.
 - Para la relación DIPA/TEA (50/50), el proceso de absorción tiene lugar bajo condiciones isotérmicas, siguiendo una cinética de primer orden respecto al dióxido de carbono y la mezcla de alcanolaminas, en un régimen de reacción moderadamente rápida, que a las concentraciones muy bajas y a todas las temperaturas, hace pensar que se encuentra un régimen de transición hacia reacciones lentas. Siendo de señalar para esta relación, el cambio producido en cuanto al orden de reacción para la mezcla global de alcanolamina.

- Para la relación DIPA/TEA (25/75), tiene lugar un proceso de absorción isoterma, según una cinética con orden de reacción uno para el CO₂ y la amina total, y un régimen de reacción moderadamente rápida, que se extiende desde valores bajos de concentración, a medida que aumenta la temperatura, hasta llegar a la totalidad de los experimentos realizados a 313 K. No obstante, a las menores concentraciones y bajas temperaturas, existen algunos resultados que indicarían la posible existencia de un régimen de transición hacia un régimen de reacción lenta.
- En lo referente al sistema DIPA/TEA en su relación 0/100, cabe remitirse a lo indicado con anterioridad al sistema MIPA/TEA a la misma relación de alcanolamina, que correspondería a las disoluciones de TEA pura.

5.- A partir de las constantes cinéticas determinadas para el sistema DIPA/TEA a cada temperatura, se han propuesto las expresiones válidas en el rango de temperaturas ensayadas y se han determinado las correspondientes energías de activación, que se indican a continuación.

100/0	$\ln k_{1,2} = 33,64 - \frac{9661,3}{T}$	$(Ea)_{ap} = 80,3 \text{ kJ/mol}$
75/25	$\ln k_{1,2} = 18,41 - \frac{5016,3}{T}$	$(Ea)_{ap} = 41,7 \text{ kJ/mol}$
50/50	$\ln k_{1,1} = 23,32 - \frac{6421,8}{T}$	$(Ea)_{ap} = 53,4 \text{ kJ/mol}$
25/75	$\ln k_{1,1} = 21,30 - \frac{6017,9}{T}$	$(Ea)_{ap} = 50,0 \text{ kJ/mol}$
0/100	$\ln k_2 = 20,83 - \frac{5623,4}{T}$	$(Ea)_{ap} = 46,8 \text{ kJ/mol.}$

6.- La determinación del módulo de Hatta (Ha), el factor de aceleración (E) y el factor de aceleración instantáneo (Ei), en todos los experimentos de absorción en el reactor tipo tanque agitado, ha permitido establecer relaciones entre ellos, concordantes con los regímenes de reacción propuestos y las situaciones de transición consideradas.

7.- Las determinaciones de los pH de las distintas mezclas, en los experimentos realizados en la columna de burbujeo, han evidenciado que éste aumenta con la concentración y desciende de forma paulatina con el curso de la reacción como consecuencia de las especies generadas. Se observa, en general, que para una misma concentración y similares tiempos de contacto, un aumento en los caudales de CO₂ en la columna, provocan una disminución del pH.

Conclusiones

- 8.- En la columna de burbujeo, durante la absorción de CO₂ por disoluciones acuosas de MIPA, DIPA y TEA, al inicio del proceso, las burbujas presenta un tamaño muy reducido, que puede deberse a la elevada intensidad de reacción existente al haber mucha alcanolamina disponible, originando la disminución del tamaño de burbujas al ser la transferencia de materia del gas al líquido muy rápida, ello hace que la concentración de dióxido de carbono en el seno de la fase líquida disminuya y por tanto, la fuerza impulsora se mantenga elevada. A medida que transcurren los experimentos, la concentración de amina en la fase líquida decrece, al igual que lo hace la transferencia de materia, originando que el tamaño de burbujas sea mayor que al inicio del experimento. En el caso de las mezclas MIPA/TEA y DIPA/TEA, se aprecia un comportamiento distinto, pues al avanzar el experimento, el tamaño de las burbujas aumenta pero no de forma apreciable, pudiéndose considerar, que no sufre modificación a lo largo de los experimentos, pudiendo deberse a la posible presencia de trietanolamina, que disminuye la velocidad de la reacción y quizás a que la mayor viscosidad que presentan las mezclas esté afectando negativamente al tamaño de las burbujas.
- 9.- En la columna de burbujeo, se ha comprobado que a tiempos bajos, el área interfacial aumenta desde los primeros momentos del experimento, debido a la disminución del tamaño de burbujas causado por la existencia de la reacción química, hasta alcanzar un máximo. Posteriormente, la reacción va perdiendo intensidad debido al consumo de alcanolamina, y disminuye hacia un valor relativamente constante. Sobre el área interfacial, se ha constatado la influencia de distintas variables:
- Con la concentración de alcanolamina, se aprecia un aumento del área, comportamiento que puede deberse a la disminución de la tensión superficial producida por las aminas y al carácter anfifílico de estas sustancias, pues dicha disminución hace que lo haga a su vez el tamaño de las burbujas, lo que provoca su efecto en el área interfacial haciendo que ésta aumente.
 - La viscosidad de la disolución, que al ser más elevada cuanto mayor es la concentración de amina, suele tener un efecto negativo en el tamaño de burbuja, debido a que ocasiona ruptura en ellas.
 - El caudal de dióxido de carbono alimentado a la columna, pues a medida que el caudal es mayor se observa un aumento en el área interfacial. Este comportamiento se debe a la gran influencia del caudal de gas sobre el volumen de gas retenido, pues un aumento en el diámetro de burbuja, tiene un efecto negativo sobre el área interfacial.

- 10.- Para la absorción de dióxido de carbono por las disoluciones de las mezclas de MIPA/TEA, realizadas en la columna, cabe señalar:
- Para la relación 100/0, correspondiente a las disoluciones acuosas de MIPA pura, se deduce que a tiempos bajos, se produce una disminución de la velocidad de absorción, quizás debido al efecto que tiene la reacción química sobre aquella, como consecuencia del rápido consumo del reactivo. Posteriormente, evoluciona lentamente, hasta la saturación, probablemente porque la reacción química ha perdido intensidad y los procesos de absorción física toman una mayor importancia en la parte final hasta alcanzarse el equilibrio.
 - La relación de mezcla 75/25 es la que presenta mayor velocidad de absorción.
 - Se deduce que a medida que aumenta la cantidad de TEA, la absorción es más lenta, lo que provoca que la retención de gas sea mayor y también lo sea el área interfacial, como ocurre para las relaciones 50/50 y 25/75.
 - Para la relación 0/100, que corresponde a las disoluciones acuosas de TEA pura, se observan que a bajas concentraciones se produce un aumento de la velocidad de transferencia en los instantes iniciales del proceso, y a medida que la concentración de alcanolamina en la fase líquida es mayor, ocurre una disminución de la velocidad de absorción, que puede estar provocada por el aumento en la viscosidad de la fase líquida, que tiene un efecto negativo sobre dicha velocidad, comportamiento que es diferente al apreciado para MIPA y DIPA, en las que no se observa dicha influencia sobre la velocidad de absorción, hecho que puede estar influenciado tanto por la cinética de la reacción, el mecanismo por el que transcurre o las propiedades físicas de las fases líquidas determinadas.
- 11.- El estudio de especiación, mediante la aplicación de la técnica de Resonancia Magnética Nuclear, en los experimentos de absorción de dióxido de carbono por disoluciones acuosas de las mezclas ensayadas, ha permitido el seguimiento de las especies presentes en la fase líquida, a lo largo de los distintos experimentos, para las concentraciones de amina y caudales estudiados, deduciéndose que para las disoluciones de MIPA pura, la absorción se produce mediante la formación de carbamato, en un mecanismo que implica una estequiometría 2:1. Mientras que para las disoluciones acuosas de trietanolamina, la única vía por la que se produce la absorción de dióxido de carbono es la formación de bicarbonato y alcanolamina protonada, en un mecanismo con estequiometría 1:1 entre el dióxido de carbono y TEA. En cuanto a la mezcla MIPA/TEA (50/50), el estudio aplicado a distintos tiempos de los experimentos, indica que inicialmente sólo se observan las señales correspondientes a las alcanolaminas, apareciendo las correspondientes al carbamato, como producto de la reacción del CO₂ con MIPA, y la del bicarbonato como consecuencia de la reacción del dióxido de carbono y TEA, señales que se detectan hasta el final del experimento.

Conclusiones

- 12.- Para la absorción de dióxido de carbono por las disoluciones de las mezclas de DIPA/TEA, realizadas en la columna, cabe señalar:
- Para la relación 100/0, que corresponde a las disoluciones acuosas de DIPA pura, se deduce que su comportamiento es similar al deducido para MIPA, con velocidades iniciales menores que ella, pero siguiendo el mismo curso de la reacción.
 - Para esta mezcla, la relación 75/25, es la que presenta mayor velocidad de absorción, haciéndose patente la cantidad de DIPA más elevada, apreciándose que la cantidad de dióxido de carbono absorbido disminuye más lentamente a menores caudales.
 - Para la relación 50/50, se deduce una mayor velocidad de absorción para un caudal de 30 L/h, a la vez que resulta ser la que consume el dióxido de carbono en menor tiempo de experimentación. No obstante, para todos los caudales de gas introducidos en la columna, se observan velocidades menores que para la relación 75/25, debido a la mayor presencia de TEA.
 - Para la relación 25/75, se deduce que a medida que aumenta la cantidad de TEA se produce una disminución de los valores del área interfacial y al igual que ocurre en las mezclas MIPA/TEA, la presencia de trietanolamina hace que la reacción sea más lenta, si bien en este caso, parece que es la viscosidad de la mezcla la que da lugar a burbujas más grandes, lo que hace que el área interfacial disminuya.
- 13.- Como en casos anteriores, se ha realizado el estudio de especiación, por aplicación de la técnica de RMN citada, a los experimentos de absorción bajo las condiciones de operación establecidas y se deduce que para las disoluciones acuosas de DIPA, la absorción tiene lugar con formación de carbamato, en un mecanismo con estequiometría 2:1.
- Para la mezcla DIPA/TEA (50/50), cabe señalar que inicialmente se observan únicamente las señales correspondientes a las alcanolaminas, y a partir de los 40 min de experimento, aparece la señal del bicarbonato a 160,3 ppm, resultado de la reacción entre el dióxido de carbono y TEA, que se mantiene hasta el final del mismo. No detectándose la señal del carbamato que correspondería a la reacción entre DIPA y CO₂. En este sentido necesario realizar estudios de especiación a otras composiciones de mezcla DIPA/TEA, para comprobar si dicha señal aparece.
- 14.- Finalmente, a partir de los datos experimentales obtenidos en la columna de burbujeo, de la medida del gas absorbido por unidad de tiempo y volumen, junto con los valores del área interfacial específica y aplicando las expresiones correspondientes, se han determinado los coeficientes de transferencia de materia, para todos los compuestos ensayados y sus mezclas, en las diferentes condiciones de operación. Detectándose que, tanto en MIPA, DIPA y TEA, a medida que la concentración de alcanolamina aumenta en la fase líquida, se produce una disminución de dicho coeficiente. Pudiendo deberse a la influencia simultánea de la reacción química y la viscosidad, no apreciándose un efecto claro del caudal de dióxido de carbono sobre dicho coeficiente.

Conclusiones

En el caso de las mezclas, y para el sistema MIPA/TEA, se deducen similares conclusiones que las indicadas para MIPA en cuanto a la influencia de la composición de la mezcla y la evolución del coeficiente de transferencia de materia con el caudal, observándose que se obtienen valores mayores a la proporción 50/50.

Y en lo que a la mezcla DIPA/TEA se refiere, se observa que los valores del coeficiente de transferencia de materia aumentan con el caudal, siendo la proporción 50/50 la que presenta los valores más elevados.

The analysis of the experimental results obtained in this research has allowed for the following conclusions to be deduced:

- 1.- From the physical and transport properties data experimentally obtained, for aqueous solutions of monoisopropanolamine and triethanolamine mixtures and for diisopropanolamine and triethanolamine mixtures, within a temperature range of 288 and 313 K, and a total concentration of 5-20%, by weight, in the ratios of 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100, correlations have been established and validated within the intervals assayed, which calculate the density, refractive index and viscosity of the solutions, in function of the concentration and temperature.

- 2.- In a stirred tank reactor, discontinuous with respect to both phases, the absorption of carbon dioxide at high partial pressures in aqueous solutions of MIPA and TEA mixtures, under the operating conditions for concentration, temperatures and studied proportions, occurs in accordance to:
 - For the MIPA/TEA (100/0) ratio, which corresponds to pure aqueous MIPA solutions, the process takes place at a non-isothermal instantaneous reaction regime, with an increase of the interfacial temperature.
Using the film theory and by means of a simplified model, where it is assumed that the dissolution and diffusion of carbon dioxide takes place at the interfacial temperature, an expression has been proposed to calculate this interfacial temperature, and in turn, to interpret any experimental results.
 - For the MIPA/TEA (75/25) ratio, the process occurs under isothermal conditions, following a moderately fast reaction regime with a first-order kinetics with respect to total alkanolamine, however, as the concentrations increase it evolves into a fast reaction regime and at higher concentrations it becomes an instantaneous reaction regime, which may be a result due to the influence of the higher proportion of MIPA in the mixture.
 - For the MIPA/TEA (50/50) ratio, it can be concluded that the process takes place under isothermal conditions, according to first order kinetics with respect to carbon dioxide and alkanolamine, at a moderately fast reaction regime, but at higher concentrations and temperatures it tends toward an instantaneous regime, which reveals the effects of MIPA in the mixture, however, it is less pronounced than in the case of the ratio above.
 - For the MIPA/TEA (25/75) ratio, an isothermal absorption process takes place according to a first order kinetics for CO₂ and total amine at a moderately fast reaction regime and at high concentrations and temperatures it approaches a fast reaction regime, which allows appreciating the minor influence of the MIPA proportion in the mixture.

Conclusions

- For the MIPA/TEA (0/100) ratio, which corresponds to pure TEA solutions in water, within the concentration and temperature ranges assayed, the process takes place isothermally at a moderately fast reaction regime following a first order kinetic for both triethanolamine and carbon dioxide.

- 3.- From the kinetic constants determined for the MIPA/TEA system, the following expressions valid for the range of temperatures assayed, have been proposed and the corresponding activation energies being determined.

75/25	$\ln k_{1,1} = 28.70 - \frac{7886.5}{T}$	$(Ea)_{ap} = 65.6 \text{ kJ/mol}$
50/50	$\ln k_{1,1} = 25.87 - \frac{7067.3}{T}$	$(Ea)_{ap} = 58.8 \text{ kJ/mol}$
25/75	$\ln k_{1,1} = 28.54 - \frac{7897.1}{T}$	$(Ea)_{ap} = 65.7 \text{ kJ/mol}$
0/100	$\ln k_2 = 20.83 - \frac{5623.4}{T}$	$(Ea)_{ap} = 46.8 \text{ kJ/mol.}$

- 4.- In a stirred tank reactor, discontinuous with respect to both phases, the absorption of carbon dioxide, at high partial pressures in aqueous solutions of diisopropanolamine and trietanolamine under the established operating conditions, takes place in accordance with the following:

- For the DIPA/TEA (100/0) ratio, corresponding to pure DIPA aqueous solutions, within the concentration and temperature intervals assayed, the absorption takes place under isothermal conditions at a moderately fast reaction regime, which, at higher temperatures and concentrations becomes a fast reaction regime, following a kinetics of second order with respect to alkanolamine and first order kinetics with respect to CO₂.
- For the DIPA/TEA (75/25) ratio, the absorption of CO₂ takes place under isothermal conditions, at a moderately fast reaction regime, following a kinetic of order two for total alkanolamine and one with respect to carbon dioxide. With a similar behavior to that as observed for the case of the 100/0 ratio, which suggests that there is an influence of the DIPA in a 3:1 ratio with respect to TEA.
- For the DIPA/TEA (50/50) ratio, the absorption process takes place under isothermal conditions, according to a first order kinetics with respect to carbon dioxide and the alkanolamine mixture, at a moderately fast reaction regime, which, at very low concentrations and at all temperatures allows considering that there is a transition reaction regime towards slower reaction regime. As has been pointed out for this ratio,

the change is generated in terms of the reaction order for the total alkanolamine mixture.

- For the DIPA/TEA (25/75) ratio, an isothermal absorption process takes place, according to a first order kinetics with respect to CO₂ and total amine, at a moderately fast reaction regime, extending from low values of concentration, under increasing temperatures, up to 313 K, covering all of the conducted experiments. However, at lower concentrations and low temperatures, there are some results that indicate the possible existence of a transition regime towards a slow reaction regime.
- In regard to the DIPA/TEA 0/100 ratio, it could be referenced what was indicated for the previously mentioned MIPA/TEA system at the same alkanolamine ratio, which would correspond to the pure TEA solutions.

- 5.- From the kinetic constants determined for the DIPA/TEA system at each temperature, valid expressions within the range of temperatures assayed had been proposed and the corresponding activation energies being determined, which are indicated below.

100/0	$\ln k_{1,2} = 33.64 - \frac{9661.3}{T}$	$(Ea)_{ap} = 80.3 \text{ kJ/mol}$
75/25	$\ln k_{1,2} = 18.41 - \frac{5016.3}{T}$	$(Ea)_{ap} = 41.7 \text{ kJ/mol}$
50/50	$\ln k_{1,1} = 23.32 - \frac{6421.8}{T}$	$(Ea)_{ap} = 53.4 \text{ kJ/mol}$
25/75	$\ln k_{1,1} = 21.30 - \frac{6017.9}{T}$	$(Ea)_{ap} = 50.0 \text{ kJ/mol}$
0/100	$\ln k_2 = 20.83 - \frac{5623.4}{T}$	$(Ea)_{ap} = 46.8 \text{ kJ/mol.}$

- 6.- The determination of the Hatta number (Ha), the enhancement factor (E) and the instantaneous enhancement factor (Ei) for all absorption experiments in the stirred tank reactor has allowed for correlations between them to be determined according to the proposed reaction regimes and the considered transition situations.
- 7.- The determination of the pH for the various mixtures of the experiments carried out in bubble column reactor have proven that such increases with concentration and decreases gradually during the reaction as a result of the species generated. Similar behavior can be observed, for the same concentration and similar times, an increase of the CO₂ flow rates into the column reactor causes a drop in the pH.
- 8.- In the bubble column reactor, during the absorption of CO₂ by MIPA, DIPA and TEA aqueous solutions at the beginning of the process, the bubbles are of a very reduced size, which may be due to the high intensity of the existing reaction because of the high

Conclusions

availability of alkanolamine, causing the reduction in the size of the bubbles as the mass transfer from the gas to the liquid occurs quickly, thus the concentration of carbon dioxide within the liquid phase is reduced, hence, the driving force remains high. During the process of the experiments, the amine concentration in the liquid phase decreased, as does the mass transfer, causing the bubble size to be greater than at the beginning of the experiment. For MIPA/TEA and DIPA/TEA mixtures, a different behavior can be observed, since during the progress of the experiment bubble size increased, but not significantly, and may it be considered that they remained unchanged throughout the experiments, which could be attributed to the possible presence of triethanolamine, thus decreasing the reaction rate and perhaps the increased viscosity of the mixtures is negatively affecting the size of the bubbles.

- 9.- In the bubble column reactor experiments, it has been shown that at shorter periods the interfacial area increases from the beginning of the experiment, due to the reduction in the size of the bubbles, caused by the existence of the chemical reaction until reaching its maximum. Subsequently, the reaction reduces in intensity, due to the consumption of alkanolamine and decreases to a relatively constant value. For the interfacial area, the influence of several variables has been found, such as:
- The concentration of alkanolamine, appreciating an increase in area when causing such, a behavior which may be due to the decrease in the surface tension produced by the amines and the ambiphilic nature of these substances, as such decrease means that it has an effect on bubble size, which in turn provokes an effect on interfacial area causing it to increase.
 - The viscosity of the solution, being higher as the concentration of amine increases, tends to have a negative effect on the bubble size, due to the fact that it causes these to rupture.
 - The carbon dioxide flow rate fed into the column, as the flow is greater there is an observed increase in the interfacial area. This behavior is due to the strong influence of the gas flow on the gas hold up, thus an increase in bubble diameter has a negative effect on the interfacial area.
- 10.- For the absorption of carbon dioxide by the solutions of MIPA/TEA mixtures carried out in a bubble column reactor, it must be noted that:
- For the pure 100/0 ratio of aqueous MIPA solutions, it has been deduced that at shorter periods there is a decrease in the absorption rate, perhaps due to the effect of the chemical reaction upon it, as a result of the rapid consumption of the reagent. Afterwards, it evolves slowly until saturation, likely due to the chemical reaction losing much of its intensity and the physical absorption processes become more important during the final phase until reaching equilibrium.

- The 75/25 ratio mixture is such that depicts an improved absorption rate, thus being more intense.
 - It is deduced that as the amount of TEA increases absorption is slower, which causes the gas hold up to be higher and the interfacial area to be greater, just as what happens with the 50/50 and 25/75 ratios.
 - For the 0/100 ratio corresponding to pure TEA solutions, it is observed that low concentrations produce an increase in the transfer rate from beginning of the experiment, and since the alkanolamine concentration in the liquid phase is greater, a reduction in the absorption rate occurs, which could be caused by an increase in the viscosity of the liquid phase, having a negative effect on such rate, a behavior which is different to that as observed for MIPA and DIPA, which do not indicate such influence on the absorption rate, an effect that could be influenced by either by the kinetics of the reaction, through the mechanism by which it occurs or the physical properties of the specific liquid phases. Also, it is to be remembered that tertiary alkanolamines do not form carbamate.
- 11.- The speciation study, using the ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Technique, for the absorption of carbon dioxide in aqueous solutions of the mixtures assayed, has allowed the monitoring of the species present in the liquid phase over the experiments for all studied amine concentrations and flow rates, deducing that for pure MIPA solutions the absorption occurs through the formation of carbamate ion, in a mechanism implying a 2:1 stoichiometry. Whereas for the aqueous solutions of triethanolamine the only pathway that causes the absorption of carbon dioxide is the formation of bicarbonate and protonated alkanolamine, a mechanism with a 1:1 stoichiometry between carbon dioxide and TEA.
- As for the MIPA/TEA (50/50) mixture, it was studied under various experimentation times, indicating that initially only the signals corresponding to the alkanolamines were observed, with those corresponding to carbamate ion being observed as a product of the reaction of CO_2 with MIPA and that of bicarbonate ion as a result of the reaction of the carbon dioxide and TEA, signals which are detected up until the end of the experiment.
- 12.- For the absorption of carbon dioxide by the solutions of DIPA/TEA mixtures, carried out in a bubble column reactor, it must be noted that:
- For the 100/0 ratio corresponding to the pure DIPA solutions, it has been deduced that its behavior is similar to that deduced for MIPA, with initial rates being lower than this, but following the same course during the reaction.
 - For this mixture, the 75/25 ratio is that which presents the highest absorption rate, making it clear that the quantity of DIPA is higher, appreciating the quantity of carbon dioxide being absorbed drops more slowly at lower flow rates.
 - For the 50/50 ratio, a greater absorption rate is deduced for the flow rate of 30 L/h, as well as being that which consumes carbon dioxide within the shortest time during

Conclusions

experiments. However, for all the gas flow rates introduced into the column, lower reaction rates were observed for the 75/25 ratio, due to the greater presence of TEA.

- For the 25/75 ratio, it is deduced that as the amount of TEA increases it causes a decrease in the interfacial area values and the same as that which occurs in MIPA/TEA mixtures, with the presence of triethanolamine making the reaction slower, although in this case it appears that the viscosity of the mixture results in larger bubbles, causing a decrease in the interfacial area.
- 13.- As in previous cases, a speciation study was conducted using the above mentioned NMR Technique for the absorption experiments under the established operation conditions and it has been deduced that for aqueous solutions of DIPA, absorption takes place with the formation of carbamate in a mechanism with a stoichiometry of 2:1. For the DIPA/TEA (50/50) mixture, it must be noted that initially there were signal only corresponding to alkanolamines, and after 40 minutes into the experiment signals of bicarbonate appear at 160.3 ppm, due to the reaction between carbon dioxide and TEA, which continues until the end of such. Any signals of carbamate, which would correspond to the reaction between DIPA and CO₂, were not detected. In this sense, it is necessary to conduct speciation studies on other compositions of DIPA/TEA mixtures in order to verify if any such signal is present.
- 14.- Finally, from the experimental data obtained from the bubble column, from the measurement of absorbed gas per unit of time and volume, along with the specific values of the interfacial area and after applying the corresponding expressions, the mass transfer coefficients have been determined for all the alkanolamines assayed and their mixtures under various operating conditions. It was observed that, for MIPA, DIPA and TEA, as the alkanolamine concentration increases in the liquid phase there is a decrease in such coefficient. Perhaps, due to both the simultaneous influence of the chemical reaction and viscosity, a clear influence of the carbon dioxide flow rate on such coefficient was not observed.

For the mixtures, and for the MIPA TEA system, similar conclusions are deduced as those indicated for MIPA, regarding the influence of the composition of the mixture and for the evolution of the mass transfer coefficient with the flow rate, showing that higher values are obtained with the 50/50 ratio.

For DIPA/TEA mixtures, it is observed that the values of the mass transfer coefficient increase with the flow rate, being the 50/50 ratio showing the highest values.



8. NOMENCLATURA

a	Área interfacial específica, m^2
a_o	Parámetro de la ecuación [4.11], kg/m^3
A	Área interfacial, m^2
b	Parámetro de la ecuación [4.11], $kg/kmol$
b_o	Parámetro de la ecuación [4.12]
b_1	Parámetro de la ecuación [4.12], $m^3/kmol$
b_2	Parámetro de la ecuación [4.12], $m^6/kmol^2$
C	Concentración total, $kmol/m^3$
C^*	Solubilidad del gas en la fase líquida, $kmol/m^3$
C_A	Concentración molar del componente A, $kmol/m^3$
C_{Ai}	Concentración en la interfase del gas que se transfiere en el líquido, $kmol/m^3$
C_{A1}	Concentración de A en la situación 1, $kmol/m^3$
C_{Ao}	Concentración inicial del gas que se transfiere en el líquido, $kmol/m^3$
C_A^*	Concentración del componente A en el equilibrio, $kmol/m^3$
C_{As}^*	Concentración de CO_2 disuelto a la temperatura T_s , $kmol/m^3$
C_B	Concentración molar del componente B, $kmol/m^3$
C_{Bo}	Concentración inicial de alcanolamina, $kmol/m^3$
d	Diámetro equivalente de la esfera, m
d_o	Parámetro de la ecuación [4.20]
d_1	Parámetro de la ecuación [4.20]
d_2	Parámetro de la ecuación [4.20]

Nomenclatura

d_{32}	Diámetro medio Sauter, m
D	Coefficiente de difusión, m^2/s
D_A	Coefficiente de difusión de A en el seno de la disolución líquida, m^2/s
D_{As}	Coefficiente de difusión de A en el seno de la disolución líquida a la temperatura T_s , m^2/s
D_A^G	Coefficiente de difusión del componente A en la fase gaseosa, m^2/s
D_A^L	Coefficiente de difusión del componente A en la fase líquida, m^2/s
D_{AB}	Coefficiente de difusión de A en B, m^2/s
D_{AB}^o	Coefficiente de difusión de A en una disolución diluida en el disolvente B, m^2/s
D_B	Coefficiente de difusión de B en el seno de la disolución líquida, m^2/s
D_{BA}	Coefficiente de difusión de B en A, m^2/s
D_{CO_2, H_2O}	Coefficiente de difusión del dióxido de carbono en agua, m^2/s
$D_{CO_2, B}$	Coefficiente de difusión del dióxido de carbono en las disoluciones de alcanolaminas, m^2/s
D_{N_2O, H_2O}	Coefficiente de difusión del monóxido de dinitrógeno en agua, m^2/s
$D_{N_2O, B}$	Coefficiente de difusión del monóxido de dinitrógeno en las disoluciones de alcanolaminas, m^2/s
e	Eje menor del elipsoide, m
E	Factor de aceleración
E'	Eje mayor del elipsoide, m
$(Ea)_{ap}$	Energía de activación aparente, kJ/mol
E_D	Coefficiente de difusión de remolino para la transferencia de materia, m^2/s
E_i	Factor de aceleración instantáneo

E_{i_s}	Factor de aceleración instantáneo a la temperatura T_s
Ha	Módulo de Hatta
He	Constante de Henry, atm m ³ /kmol
He_s	Constante de Henry a la temperatura T_s , atm m ³ /kmol
He_{H_2O}	Constante de Henry cuando se utiliza H ₂ O pura, atm m ³ /kmol
He_A	Constante de Henry en disoluciones acuosas de alcanolaminas, atm m ³ /kmol
H_L	Altura del líquido en la columna, cm
J_{Az}	Densidad de flujo por transporte molecular de A en la dirección z
J_{Bz}	Densidad de flujo por transporte molecular de B en la dirección z
k	Constante cinética, m ³ /kmol s
k_{app}	Constante cinética aparente, m ³ /kmol s
k_c'	Constante individual de transferencia de materia, ec. [2.19], m/s
k_G	Coefficiente individual de transferencia de materia en la fase gaseosa, m/s
k_L	Coefficiente individual de transferencia de materia de la fase líquida, m/s
$k_{L,pr}$	Coefficiente individual promedio de transferencia de materia de la fase líquido
k_{OH}	Constante cinética para OH ⁻
K_W	Producto iónico del agua
k_1	Constante cinética de 1 ^{er} orden
k_2	Constante cinética de 2 ^o orden, m ³ /kmol s
k_{2s}	Constante cinética de 2 ^o orden a la temperatura T_s , m ³ /kmol s
K	Constante de equilibrio, ec. [2.90]

Nomenclatura

K'	Constante del viscosímetro utilizado, mm^2/s
K_G	Coefficiente global de transferencia de materia para el gas
K_L	Coefficiente global de transferencia de materia para el líquido
K_1	Constante de equilibrio, ec. [2.100]
K_2	Constante de equilibrio, ec. [2.101]
m	Orden de reacción
M	Peso molecular del disolvente, kg/kmol
n	Orden de reacción
n'	Caudal molar, Kmol/s
n_D	Índice de refracción
n_G	Número de moles de gas
N_A	Densidad de flujo del componente A, $\text{kmol}/\text{m}^2 \text{ s}$
N_{Az}	Densidad de flujo por transporte total para el componente A en la dirección z, $\text{Kmol}/\text{m}^2 \text{ s}^1$
$N_{A,pr}$	Densidad de flujo media del componente A, $\text{kmol}/\text{m}^2 \text{ s}$
N_{Bz}	Densidad de flujo por transporte total para el componente B en la dirección z, $\text{Kmol}/\text{m}^2 \text{ s}$
N_B	Densidad de flujo del componente B, $\text{kmol}/\text{m}^2 \text{ s}$
N_v	Caudal molar de gas absorbido por unidad de volumen de la columna, $\text{kmol}/\text{m}^3 \text{ s}$
P	Presión total, kPa
p'	Pendiente línea bc, Figura 2.8

p''	Pendiente línea cd, Figura 2.8
p_A	Presión parcial del CO_2 , kPa
p_{Ae}	Presión parcial del componente A en el equilibrio en el seno de la fase
p_{Ai}	Concentración del gas que se transfiere en la interfase
P_{Ao}	Concentración inicial del gas que se transfiere en el gas
p_{As}	Presión parcial del CO_2 a la temperatura T_s , kPa
p_{CO_2}	Presión parcial del CO_2
$p_{\text{H}_2\text{O}}$	Presión parcial del H_2O
p_v	Presión de vapor del agua, kPa
pend	Pendiente de la recta
Q	Moles de CO_2 absorbidos por unidad de superficie, kmol/m^2
Q'	Caudal volumétrico, m^3/s
Q_A	Caudal de gas, L/h
Q_e	Caudal de gas a la entrada, L/h
Q_s	Caudal de gas a la salida, L/h
r	Velocidad de reacción
r^2	Coefficiente de regresión lineal
r_A	Velocidad de reacción del componente A
r_B	Velocidad de reacción del componente B
r_d	Velocidad de reacción directa
r_i	Velocidad de reacción inversa

Nomenclatura

R	Constante de los gases, kPa m ³ /K kmol
R _A	Velocidad de transferencia de A por unidad de volumen del reactor
s	Velocidad de renovación superficial, m/s
t	Tiempo, s
t _s	Tiempo de exposición de un elemento
T	Temperatura, K
T _s	Temperatura de película interfacial, K
T _B	Temperatura en el seno de la disolución, K
v _A	Volumen molar del soluto en el punto de ebullición normal, m ³ /kmol
V _G	Volumen de la fase gas
V _L	Volumen de la fase líquida
V _M	Volumen molar
W	Parámetro de la ecuación [4.3]
w	Pendiente de la recta de la Fig. 2.4
w'	Pendiente de la recta de la Fig. 2.4
X	Fracción molar de las disoluciones acuosas de MIPA y DIPA
X _{DIPA}	Fracción molar de DIPA
X _{TEA}	Fracción molar de TEA
Y	Parámetro de la ecuación [4.3]
z	Dirección en la que se produce la transferencia
z _b	Coefficiente estequiométrico

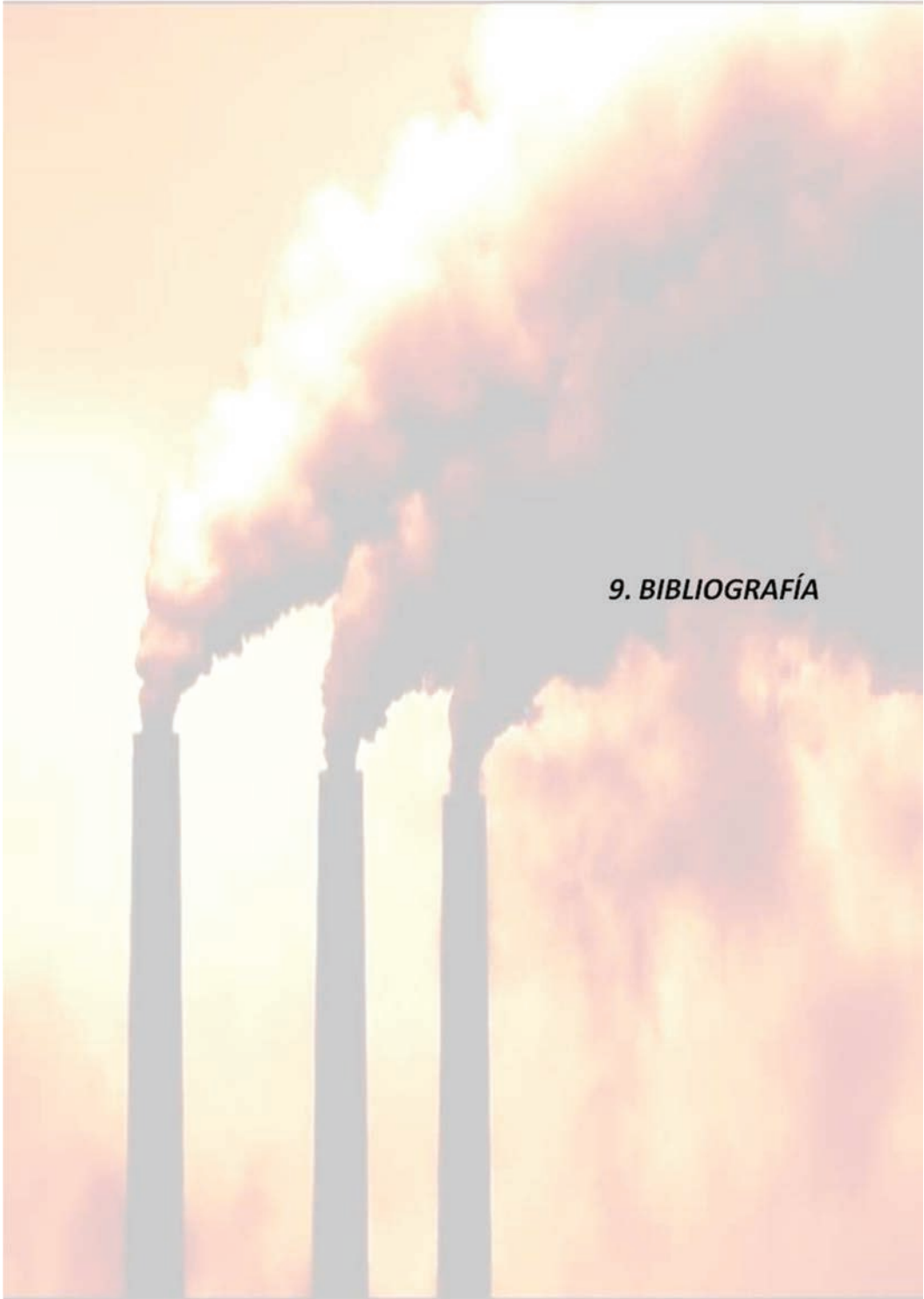
z_D	Parámetro de ecuación [2.43]
Z	Parámetro de la ecuación [4.3]

LETRAS GRIEGAS

α	Exponente del coeficiente de difusión, D
β	Fracción de volumen de reactor ocupada por el líquido
∂	Derivada parcial
γ	Parámetro de la ecuación [4.24]
ΔH_R	Entalpía de reacción
ΔH	Aumento en el nivel del líquido, cm
δ	Espesor de la película
δ_G	Espesor de la película de gas
δ_L	Espesor de la película de líquido
δ_T	Plano de reacción
ϵ_G	Gas retenido, m
η	Relación de carbonatación
μ	Viscosidad absoluta, mPa s
μ_B	Viscosidad de la alcanolamina, mPa s
μ_{H_2O}	Viscosidad del agua, mPa s
ρ	Densidad de la disolución líquida a la temperatura de trabajo, kg/m ³
σ	Tensión superficial de la fase líquida, mN/m

Nomenclatura

ϕ	Factor de asociación para el disolvente
ϕ	Velocidad de absorción por unidad de volumen, $\text{kmol/m}^3 \text{ s}$
$\psi(t)$	Función de distribución de edad de elementos de un fluido en la interfase
\emptyset	Diámetro del contactor, m
ω	Velocidad angular



9. BIBLIOGRAFÍA

- Aboudheir A., Tontiwachwuthikul P., Chakma A., Idem R. Kinetics of the reactive absorption of carbon dioxide in high CO₂ loaded, concentrated aqueous monoethanolamine solutions. *Chem. Eng. Sci.* **58** (23-24), 5195-5210 (2003).
- Adams M.E., Marshall T.L., Rowley R.L. Diffusion coefficient significant in modeling the absorption rate of CO₂ into aqueous blends of MDEA and DEA and of H₂S into Aqueous MDEA. *J. Chem. Eng. Data.* **43**, 427-432 (1998).
- Ali S.H., Merchant S.Q., Fahim M.A. Reaction kinetics of some secondary alkanolamines with carbon dioxide in aqueous solutions by stopped flow technique. *Sep. Purif. Technol.* **27**, 121-136 (2002).
- Ali S.H. Kinetics of the reaction of carbon dioxide with blends of amines in aqueous media using the stopped-flow technique. *Int. J. Chem. Kinet.* **37**, 391-405 (2005).
- Álvarez E., Sanjurjo B., Cancela A., Navaza J.M. Mass transfer and influence of physical properties of solutions in a bubble column. *Chem. Eng. Res. Des.* **78**, 889-893 (2000).
- Álvarez-Fuster C., Midoux N., Laurent A., Charpentier J.C. Chemical kinetics of the reaction of carbon dioxide with amines in pseudo m-nth order conditions in aqueous and organic solutions. *Chem. Eng. Sci.* **35**, 1717-1723 (1980).
- Álvarez-Fuster C., Midoux N., Laurent A., Charpentier J.C. Chemical kinetics of the reaction of CO₂ with amines in pseudo m-nth order conditions in polar and viscous organic solutions. *Chem. Eng. Sci.* **36** (9), 1513-1518 (1981).
- Alper E. Reaction mechanism and kinetics of aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol and carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem Res.* **29** (8), 1725-1728 (1990).
- Al-Ubaidi B.H., Selim M.S., Shaikh A. Nonisothermal gas absorption accompanied by a second-order irreversible reaction. *AIChE J.* **36**, 141-146 (1990).
- Al-Ubaidi B.H., Selim M.S. Role of liquid reactant volatility in gas absorption with in exothermic reaction. *AIChE J.* **38** (3), 363-376 (1992).
- Andersson G., Eimer D. On the effect of thermal regeneration on CO₂ absorption kinetics in amine solutions. En: Separation Technology. Vansant E.F. (Ed.), pp. 751-754, Elsevier Science, Nueva York (1994).

Bibliografía

- Aris R. Velocidad de reacción. En: *Análisis de reactores*, pp. 100, Alhambra, Madrid (1973).
- Aroonwilas A., Veawab A. Characterization and comparison of the CO₂ absorption performance into single and blends alkanolamines in a packed column. *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**, 2228-2237 (2004).
- Asai S., Potter O.E., Hikita, H. Nonisothermal gas absorption with chemical reaction. *AIChE. J.* **31**, 1304-1312 (1985).
- Astarita G. CO₂ absorption in aqueous monoethanolamine solutions. *Chem. Eng. Sci.* **16**, 202-207 (1961).
- Astarita G., Marrucci G., Gioia F. The influence of carbonation ratio and total amine concentration on carbon dioxide absorption in aqueous monoethanolamine solutions. *Chem. Eng. Sci.* **19**, 95-103 (1964).
- Astarita G., Savage D.W. Simultaneous absorption with reversible instantaneous chemical reaction. *Chem. Eng. Sci.* **37**, 667-686 (1982).
- Astarita G., Savage D.W., Bisio A. Gas treating with chemical solvents. Wiley, Nueva York (1983).
- Austgen D.M. A model of vapour-liquid equilibria for acid gas-alkanolamine-water systems. University of Texas. Austin (1989).
- Austgen D.M., Rochelle G.T. A model of vapour -liquid equilibria for acid gas-alkanolamine-water systems. Representation of H₂S and CO₂ solubility in aqueous MDEA and CO₂ solubility in aqueous mixtures of MDEA with MEA or DEA. *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, 543-555 (1991).
- Barth D., Tondre C., Lappai, G. Delpuech, J.J. Kinetic study reaction with tertiary amines in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* **85**, 3360-3667 (1981).
- Barth D., Tondre C., Delpuech, J.J. Stopped flow investigations of the reaction kinetics of carbon dioxide with some primary and secondary alkanolamines in aqueous solutions. *Int. J. Chem. Kin.* **18** (4), 445-447 (1983).

- Barth D., Tondre C., Lappai G., Delpuech, J.J. Kinetics and mechanisms of the reactions of carbon dioxide with alkanolamines: a discussion concerning the cases of MDEA and DEA. *Chem. Eng. Sci.* **39** (12), 1753-1757 (1984).
- Bavbek O., Alper E. Reaction mechanism and kinetics of aqueous solutions of primary and secondary alkanolamines and carbon dioxide. *Turk. J. Chem.* **23**, 293-300 (1999).
- Belhaj M.S., Laurent A., Midoux N. Charpentier J-C. Solubility and diffusivity of gases in an organic solutions of amine. *Chem. Eng. Commun.* **10**, 261-267 (1981).
- Bello A., Idem, R.O. Comprehensive study of the kinetics of the oxidative degradation of CO₂ loaded and concentrated aqueous monoethanolamine (MEA) with and without sodium metavanadate during CO₂ absorption from flue gases. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 2569-2579 (2005).
- Benítez García J., Ruiz Ibáñez G., Bidarian A., Sandall O.C. Kinetics of the reaction between carbon dioxide and triethylamine in aqueous solutions. *Chem. Eng. Sci.* **45**, 3407-3415, (1990).
- Bhattacharya A., Gholap R.V., Chandhari R.V. Gas absorption with bimolecular (1,1 order) reaction. *AIChE J.* **33**, 1507-1513 (1987).
- Blanc C., Demarais G. The reaction rate of CO₂ with diethanolamine. *Int. Chem. Eng.* **24** (1), 43-52 (1984).
- Blauwhoff P.M.M., Versteeg G.F., van Swaaij W.P.M. A study on the reaction between CO₂ and alkanolamines in aqueous solutions. *Chem. Eng. Sci.* **38**, 1411-1429 (1983).
- Blauwhoff P.M.M., Versteeg G.F., van Swaaij W.P.M. A study on the reaction between CO₂ and alkanolamines in aqueous solutions. *Chem. Eng. Sci.* **39** (2), 1207-1225 (1984).
- Bolhar- Nordenkampf M., Friedl A., Koss U., Tork T. Modelling selective H₂S absorption and desorption in an aqueous MDEA-solution using a rate based non equilibrium approach. *Chem. Eng. Proc.* **43** (6), 701-715 (2004).
- Bonenfant D., Mimeault M., Hausler R., Determination of the structural features of distinct amines important for the absorption of CO₂ and regeneration in aqueous solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, 3179-3184 (2003).

Bibliografía

- Bonenfant D., Mimeault M., Hausler R. Comparative Analysis of the carbon dioxide absorption and recuperation capacities in aqueous 2-(2-Aminoethylamino)ethanol (AEE) and blends of aqueous AEE and N-Methyldiethanolamine Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 3720-3725 (2005).
- Bonenfant D., Mimeault M., Hausler R. Estimation of the CO₂ absorption capacities in aqueous 2-(2-Aminoethylamino)ethanol and its blends with MDEA and TEA in the presence of SO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**, 8968-8971. (2007).
- Bonis M., Kittel J., Perdu G. Corrosion control on amine plants: new compact unit design for high loadings. *OAPEC IFP joint Seminar.* (2008).
- Bontozoglou V., Karabelas A.J. Simultaneous absorption of H₂S and CO₂ in NaOH solutions: experimental and numerical study of the performance of a short-time contactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **32** (1), 165-172 (1993).
- Boucif, N., Favre, E., Roizard, D. CO₂ capture in HFMM contactor with typical amine solutions: A numerical analysis. *Chem. Eng. Sci.* **63**, 5375-5385 (2008).
- Bouhamra W., Bavbek O., Alper E. Reaction mechanism and kinetics of aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1,3-propanediol and carbon dioxide. *Chem. Eng. J.* **73**, 67-70 (1999).
- Bougie F., Iliuta, M.C. Sterically hindered amine-based absorbents for the removal of CO₂ from gas streams. *J. Chem. Eng. Data.* **57** (3), 635-669 (2012).
- Camacho F., Sánchez S., Pacheco R. Absorption of carbon dioxide at high partial pressures in 1-amino-2-propanol aqueous solution. Consideration of thermal effects. *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 4358-4364 (1997).
- Camacho F., Sánchez S., Pacheco R. Thermal effects during the absorption of CO₂ in aqueous solution of 3-amino-1-propanol. *Chem. Eng. Technol.* **23** (12), 1073-1080 (2000a).
- Camacho F., Sánchez S., Pacheco R. Absorción de dióxido de carbono puro en disoluciones acuosas de monoetanolamina. *Afinidad.* **57**, 485, 17-24 (2000b).
- Camacho F., Sánchez S., Pacheco R., Sánchez A., La Rubia M.D. Thermal effects of CO₂ absorption in aqueous solution of 2-amino-2-methyl-1-propanol. *AIChE J.* **51** (10), 2769-2777 (2005a).

- Camacho F., Sánchez S., Pacheco R., Sánchez A., La Rubia M.D. Absorption of carbon dioxide at high partial pressures in aqueous solutions of di-isopropanolamine. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 7451-7457 (2005b).
- Camacho F., Sánchez S., Pacheco R., La Rubia M.D., Sánchez A. Kinetics of the reaction of pure CO₂ with N-methyldiethanolamine in aqueous solutions. *Int. J. Chem. Kin.* **41**, 204-214 (2008).
- Carapellucci R, Milazzo A. Membrane systems for CO₂ capture and their integration with gas turbine plants. *P. I. Mech. Eng. A-J. Pow.* **217**, 505–517 (2003).
- Chakraborty A.K., Astarita G., Bischoff K B. CO₂ absorption in aqueous solutions of hindered amines. *Chem. Eng. Sci.* **41**, 997-1003 (1986).
- Chakraborty S., Basu J.K., Biswas A.K., Bandyopadhyay S.S. Absorption of CO₂ into aqueous blends of monoethanolamine and 2-amino-2-methyl-1-propanol. Presented at the Indian Chemical Engineering Congress (CHEMCON-96). December, Ankleshwar, India. (1996).
- Chakravarty T., Phukan U.K., Weiland R.H. Reaction of acid gases with mixtures of amines. *Chem Eng. Prog.* **81**, 32-36 (1985).
- Charpentier J.C. Advances in chemical engineering, vol. 11, pp. 1-133, Academic Press, Londres (1981).
- Chatterjee S.G., Altwicker E.R. Film and penetration theories for a first-order reaction in exothermic gas absorption. *Can. J. Chem. Eng.* **65**, 454-461 (1987).
- Chattopadhyay P. Absorption and Stripping, Asian Books Private Limited, (2007).
- Chauhan R.K., Yoon S.J., Lee H., Yoon J-H., Shim J-G., Song G-C., Eum H-M. Solubilities of carbon dioxide in aqueous solutions of triisopropanolamine. *Fluid Phase Equilib.* **208** (1-2), 239-245 (2003).
- Chenier, P.J. Industrial gases, Survey of industrial chemistry, pp. 58-69, University of Wisconsin-Eau Claire, Wisconsin (2002).
- Choi W.J., Seo J.B., Jang S.Y., Jung J.H., Oh K.J. Removal characteristics of CO₂ using aqueous MEA/AMP solutions in the absorption and regeneration process. *J. Environ. Sci.* **21**, 907–913 (2009).

Bibliografía

- Clarke J.K.A. Kinetics of absorption of carbon dioxide in monoethanolamine solutions at short contact times. *Ind. Eng. Chem. Fund.* **3** (3), 239-245 (1964).
- Clarke K.G., Correia L.D.C. Oxygen transfer in hydrocarbon-aqueous dispersions and its applicability to alkane bioprocesses: a review. *Biochem. Eng. J.* **39**, 405-429 (2008).
- Coldrey P.W., Harris I.J. Kinetics of the liquid phase reaction between carbon dioxide and diethanolamine. *Can. J. Chem. Eng.* **54**, 566-571 (1976).
- Correia L.D.C., Aldrich C., Clarke K.G. Interfacial gas liquid transfer rates in alkane-aqueous dispersions and its impact on the overall volumetric oxygen transfer coefficient. *Biochem. Eng. J.* **49**, 133 (2010).
- Coulson J.M., Richardson J.F. Absorción de gases. En Ingeniería química (II). Operaciones básicas, pp. 741-742, Reverté, Barcelona (1981).
- Critchfield J., Rochelle G.T. CO₂ absorption into aqueous MDEA and MDEA/MEA solutions. Paper No. 43e, presented at the AIChE National Meeting, Houston, TX, (1987).
- Crooks J.E., Donnellan J.P. Kinetics of the formation of N, N-dialkylcarbamate from diethanolamine and carbon dioxide in anhydrous ethanol. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **11**, 191-194 (1988).
- Crooks J.E., Donnellan J.P. Kinetics and mechanism of the reaction between carbon dioxide and amines in aqueous solution. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **11**, 331-333 (1989).
- Cryder D.S., Maloney J. The rate of absorption of carbon dioxide in diethanolamine solutions. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* **37**, 827-852 (1941).
- Cullinane J.T., Rochelle G.T. Carbon dioxide absorption with aqueous potassium carbonate promoted by piperazine. *Chem. Eng. Sci.* **59**, 3619-3630 (2004).
- Dahanasekaran S., Karunanithi T. Mass transfer studies in a novel perforated plate bubble column. *Int. J. Chem. React. Eng.* **8**, A116- (2010).
- Danckwerts P.V. Significance of liquid film coefficients in gas absorption. *Ind. Eng. Chem.* **43**, 1460-1467 (1951).

- Danckwerts P.V. Temperature effects accompanying the absorption of gases in liquids. *Appl. Sci. Res.* **3** (A), 385-390 (1953).
- Danckwerts P.V., Sharma M.M. The absorption of carbon dioxide into solutions of alkalis and amines. *Chem. Eng.* **10**, CE 244-280 (1966).
- Danckwerts P.V., McNeil K. M. The absorption of carbon dioxide into aqueous amine solutions and the effects of catalysis. *Trans. Instn. Chem. Engrs.* **45**, T32-T49 (1967).
- Danckwerts P.V. Gas-liquid reactions, pp. 51-56, McGraw-Hill, Londres (1970).
- Danckwerts P.V. The reaction of CO₂ with ethanolamines. *Chem. Eng. Sci.* **34**, 443-445 (1979).
- Dang H., Rochelle G.T. CO₂ absorption rate and solubility in monoethanolamine/piperazine/water. *Sep. Sci. Tec.* **38** (2), 337-357 (2003).
- Darde V., van Well W., Fosboel P., Stendy E., Thomsen K. Experimental measurement and modeling of the rate of absorption of carbon dioxide by aqueous ammonia. *Int. J. Greenh. Gas. Con.* **5**, 1149-1162 (2011).
- Darracq G., Couvert A., Couriol C., Amrane A., Thomas D., Dumont E., Andres Y., Le Cloirec P. Silicone oil: an effective absorbent for the removal of hydrophobic volatile organic compounds. *J. Chem. Tech. Biotech.* **85**, 309-313 (2010).
- Davis R.A., Sandall O.C., Kinetics of the reaction of carbon dioxide with secondary amines in polyethylene glycol. *Chem. Eng. Sci.* **48**, 3187-3193, (1993).
- DeCoursey W.J. Absorption with chemical reaction: development of a new relation for the Danckwerts model. *Chem. Eng. Sci.* **29**, 1867-1872 (1974).
- Delgado Díaz S., Limiñana de la Fe G., Díaz González F., Pérez Gutiérrez J.F. Absorción de dióxido de carbono por disoluciones de monoetanolamina en etanol. *An. Quim. (A)*. **82**, 573-578 (1986).
- Donaldson T.L., Nguyen Y.N. Carbon dioxide reaction kinetics and transport in aqueous amine membranes. *Ind. Eng. Chem. Fund.* **19**, 260-266 (1980).

Bibliografía

- Dryden C.E.- Outlines of chemical technology, pp. 163, Affiliated East-West Press, Nueva Delhi (1965).
- Dubois L., Thomas D. Carbon dioxide absorption into aqueous amine based solvents: modeling and absorption tests. *Energy Procedia*. **4**, 1353-1360 (2011).
- Dugas R.E., Rochelle G.T. CO₂ absorption rate into concentrated aqueous monoethanolamine and piperazine. *J. Chem. Eng Data*. **56** (5), 2187-2195 (2011).
- Dumont, E., Delmas, H., Mass transfer enhancement of gas absorption in oil-in-water systems: a review. *Chem. Eng. Proc.* **42**, 419-438 (2003).
- Edwards W.M. Transferencia de masa y absorción de gas. En: Perry. Manual del ingeniero químico (II). Perry R.H. Green D.W., Maloney, J.O. (Eds.); 6ª ed., pp. 14, 40-41, McGraw-Hill, México (1992).
- Emmert R.E., Pigford, R.L. Gas absorption accompanied by chemical reaction: A study of the absorption of carbon dioxide in aqueous solutions of monoethanolamine. *AIChE J.* **8** (2), 171-175 (1962).
- Evans I.D., Selim M.S. Penetration theory analysis for non-isothermal gas absorption accompanied by a second order chemical reaction. *Chem. Eng. Commun.* **90**, 103-124 (1990).
- Faiz R., Al-Marzouqi M. Mathematical modeling for the simultaneous absorption of CO₂ and H₂S using MEA in hollow fiber membrane contactors. *J. Membrane Sci.* **342**, 269-278 (2009).
- Faiz R., Al-Marzouqi M. Insights on natural gas purification: simultaneous absorption of CO₂ and H₂S using membrane contactors. *Sep. Purif. Technol.* **76**, 351-361 (2011)
- Felder R.M., Rousseau R.W. Multiphase Systems. En: Elementary principles of chemical processes, 2ª ed., pp. 224-292, Wiley & Sons, Nueva York (1986).
- Fouad W.A., Berrok A.S., Peters C.J. Mixing MDEA, TEA shows benefit for gas-sweetening operations. *Oil and Gas*, **7**, 112-118 (2011).
- Freeman S.A., Davis J., Rochelle G.T. Degradation of aqueous piperazine in carbon dioxide capture. *Int. J. Greenh. Gas. Con.* **4**, 756-761 (2010).

- García-Abuín A., Gómez-Díaz D., Navaza J. M., Sanjurjo B. Effect of surfactant nature upon absorption in a bubble column. *Chem. Eng. Sci.* **65**, 4484-4490 (2010).
- García-Abuín A., Gómez-Díaz D., Navaza J.M., Vidal-Tato I. Hydrodynamics of a carbon dioxide/water/silicone oil bubble column. *Chem. Eng. J.* **171**, 1108-1113 (2011a).
- García-Abuín A., Gómez-Díaz D., La Rubia M.D., López A. B., Navaza J. M. Density, speed of Sound, refractive index, viscosity, surface tension, and excess volume of N-Methyl-2-pyrrolidone + 1-Amino-2-propanol {or Bis(2-hydroxypropyl)amine} from T = (293.15 to 323.15) K. *J. Chem. Eng. Data.* **56**, 2904-2908 (2011b).
- García-Abuín A., Gómez-Díaz D., Navaza J.M., Vidal-Tato I. Kinetics of carbon dioxide chemical absorption into cyclic amines solutions. *AIChE J.* **57** (8), 2244-2250 (2011c).
- García Abuín A. Ph. D. Thesis: Carbon dioxide capture by means of cyclic organic nitrogen compounds, University of Santiago de Compostela, Spain (2012).
- García-Abuín A., Gómez-Díaz D., Navaza J. M., Rumbo A.. NMR studies in carbon dioxide – amine chemical absorption. *Proc. Eng.* **42**, 1355-1364 (2012).
- Gazzi L., Rescalli C., Sguerea O. Selfining process: A new route for selective H₂S removal. *Chem. Eng. Prog.* **5**, 47-49 (1986).
- Ghosh J.K., Kentish S.E., Stevens G.W. Absorption of carbon dioxide into aqueous potassium carbonate promoted by boric acid. *Energy Procedia.* **1**, 1075-1081 (2009).
- Giavarini C. Impiego della neopentanolamina per l'assorbimento di gas acidi *Rassegna Chimica.* **4**, 183-186 (1981).
- Glasscock D.A., Critchfield J.E., Rochelle G.T. CO₂ absorption/desorption in mixtures of MDEA with MEA or DEA. *Chem. Eng. Sci.* **46**, 2829-2845 (1991).
- Goff G.S., Rochelle G.T. Oxidation inhibitors for copper and iron catalyzed degradation of monoethanolamine in CO₂ capture processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 2513–2521 (2006).
- Goldstein A.M., Edelman A.M., Beisner W.D., Ruziska P.A. Hindered amines yield improved gas treating. *Oil Gas J.* **82**, 70-76, (1984).

Bibliografía

- Gómez-Díaz D., Navaza J.M. Surface behavior of aqueous solutions of pyrrolidine and piperidine. *J. Chem. Eng. Data.* **49**, 1406-1409 (2004).
- Gómez-Díaz D., Navaza J.M., Sanjurjo B. Analysis of mass transfer in the precipitation process of calcium carbonate using a gas/liquid reaction. *Chem. Eng. J.* **116**, 203-209 (2006).
- Gómez-Díaz D., Navaza J.M., Quintáns-Riveiro L.C., Sanjurjo B. Gas absorption in bubble column using a non-Newtonian liquid phase. *Chem. Eng. J.* **146**, 16-21 (2009).
- Gómez-Díaz D., La Rubia M.D., López A.B., Navaza J.M., Pacheco R., Sánchez S. Density, speed of sound, refractive index, and viscosity of 1-amino-2-propanol {or bis(2-hydroxypropyl)amine} + triethanolamine + water from T = (288.15 to 333.15) K. *J. Chem. Eng. Data.* **57**, 1104-1111 (2012).
- Groothuis H. Gas purification by absorption. II. Absorption methods for determination of rate constant of relatively fast chemical reactions. *De Ingenieur* **78**, CH₉-CH₁₃ (1966).
- Hagewiesche D.P., Ashour S.S., Al. Ghawas H A., Sandall O.C. Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of monoethanolamine and N-methyldiethanolamine. *Chem. Eng. Sci.* **50**, 1071-1079 (1995).
- Haimour N., Sandall O.C. Absorption of carbon dioxide into aqueous methyldiethanolamine. *Chem. Eng. Sci.* **39** (12), 1791-1796 (1984).
- Haimour N., Bidarian A., Sandall O.C. Simultaneous absorption of H₂S and CO₂ into aqueous methyldiethanolamine. *Sep. Sci. Technol.* **22**, 921-947 (1987a).
- Haimour N., Bidarian A., Sandall O.C. Kinetics of the reaction between carbon dioxide and methyldiethanolamine. *Chem. Eng. Sci.* **42** (6), 1393-1398 (1987b).
- Hamborg E.S., van Aken C., Versteeg G.F. The effect of aqueous organic solvents on the dissociation constants and thermodynamic properties of alkanolamines. *Fluid Phase Equilib.* **291**, 32-39 (2010).
- Hamborg E.S., Derksa P.W.J., van Elka E.P., Versteeg G.F. Carbon dioxide removal by alkanolamines in aqueous organic solvents. A method for enhancing the desorption process. *Energy Procedia.* **4**, 187-194 (2011).

- Hancock M.D., Kenney C.N. Instabilities in two-phase reactors (Fifth European/second international symposium on chemical reaction engineering. Amsterdam, 2-4 May, 1972), pp. 33-47, Elsevier Publishing Co., Nueva York (1972).
- Hayduk W., Laudie H. Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions. *AIChE J.* **20**, 611-615 (1974).
- Hebrard, G., Zeng, J., Loubiere, K., Effect of surfactants on liquid side mass transfer coefficients: a new insight. *Chem. Eng. J.* **148**, 132-138 (2009).
- Henni A., Mather A. E. The solubility of CO₂ in mixed solvent (TEGMME-MDEA-water). *Chem. Eng. Commun.* **38**, 183-192 (1995a).
- Henni A., Mather A. E. The solubility of CO₂ in MDEA+methanol+water. *J. Chem. Eng. Data.* **40**, 493-495 (1995b).
- Henni A., Mather A. E. The solubility of CO₂ in triethylene glycol monomethyl ether. *Can. J. Chem. Eng.* **73** 156-158 (1995c).
- Henni A., Maham Y., Tontiwachwuthikul P., Chakma A., Mather A. Densities and viscosities for binary of N-methyldiethanolamine + triethylene glycol monomethyl ether from 25°C to 70°C and N-methyldiethanolamine + ethanol mixtures at 40°C. *J. Chem. Eng. Data.* **45** (2), 247-253 (2000).
- Henni A., Hromek J.J., Tontiwachwuthikul P., Chakma A. Volumetric properties and viscosities for aqueous diisopropanolamine solutions from 25 °C to 70 °C. *J. Chem. Eng. Data.* **48**, 1062-1067 (2003).
- Higbie R. The rate of absorption of pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* **31**, 365-389 (1935).
- Hikita H., Asai S., Ishikawa H., Honda M. The kinetics of reactions of carbon dioxide with monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine by a rapid mixing method. *Chem. Eng. J.* **13**, 7-12 (1977a).
- Hikita H., Asai S., Ishikawa H., Honda, M. The kinetics of reactions of carbon dioxide with monoisopropanolamine, diglycolamine and ethylenediamine by a rapid mixing method. *Chem. Eng. J.* **14**, 27-30 (1977b).

Bibliografia

- Hikita, H., Asai, S., Katsu, Y., Ikuno, S. Absorption of carbon dioxide into aqueous monoethanolamine solutions. *AIChE J.* **25** (5), 793-800 (1979).
- Hikita H., Ishikawa K., Uku K., Murakami T. Diffusivities of mono-, di-, and triethanolamines in aqueous solutions. *J. Chem. Eng. Data.* **25**, 324-325 (1980).
- Hiller H., Reimert R., Marschner F., Renner H.J., Boll W., Supp E., Brejc M., Liebner W., Schaub G., Hochgesand G., Higman C., Kalteier P., Müller W.-D., Kriebel M., Schlichting H., Tanz H., Stöner H.M., Klein H., Hilsebein W., Gronemann V., Zwiefelhofer U., Albrecht J., Cowper C.J., Driesen H.E. Gas production, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2000).
- Horng S.-Y., Li M.-H. Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of monoethanolamine + triethanolamine. *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 257-266 (2002).
- Hozawa M., Komatsu N., Imaishi N., Fujinawa K. Interfacial turbulence during the physical absorption of carbon dioxide into non-aqueous solvents. *J. Chem. Eng. Jpn.* **17** (2), 173-179 (1984).
- Huang Y.-M., Soriano A.-N., Caparanga A.R., Li M.-H. Kinetics of absorption of carbon dioxide in 2-amino-2-methyl-1-propanol + *N*-methyldiethanolamine + water. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **42**, 76-85 (2011).
- Jakobsen J.P., da Silva E.F., Krane J., Svendsen H.F. NMR study and quantum mechanical calculations on the 2-[(2-aminoethyl)amino]-ethanol-H₂O-CO₂ system. *J. Magn. Reson.* **191**, 304-314 (2008).
- Jamal A., Meisen A., Lim C.J. Kinetics of carbon dioxide absorption and desorption in aqueous alkanolamine solutions using a novel hemispherical contactor II: Experimental results and parameter estimation. *Chem. Eng. Sci.* **61**, 6590-6603 (2006).
- Jensen M.B, Jørgensen E., Faurholt C. Reactions between carbon dioxide and amino alcohols. *Acta Chem. Scand.* **8**, 1141-1144 (1954).
- Jørgensen E., Faurholt C. Reactions between carbon dioxide and amino alcohols. *Acta Chem. Scand.* **8**, 1141-1144 (1954).
- Juvekar V.A., Sharma M.M. Absorption of carbon dioxide in suspension of lime. *Chem. Eng. Sci.* **28**, 825-837 (1973).

- Kantarcei N., Borak F., Ulgen K.O. Review bubble column reactors. *Process Biochem.* **40**, 2263-2283 (2005).
- Keh-Perng S., Meng-Hui L., Siu-Ming Y. Kinetics of carbon dioxide reaction with sterically hindered 2-piperidineetanol aqueous solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **30** (8), 1811-1813 (1991).
- Kenig E.Y., Górak A. Reactive absorption, in: K. Sundmacher, A. Kienle, A. Seidel-Morgenstern (Eds.), *Integrated Chemical Processes*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, (2005).
- Kierzkowska-Pawlak H., Zarzycki R. Solubility of carbon dioxide and nitrous oxide in water + methyldiethanolamine and ethanol + methyldiethanolamine solutions. *J. Chem. Eng. Data.* **47**, 1506-1509 (2002).
- Kim C.J., Savage D.W. Kinetics of carbon dioxide reaction with diethylaminoethanol in aqueous solutions. *Chem Eng. Sci.* **42**, **6**, 1481-1487 (1987).
- King, C.J. Usos y características de los procesos de separación, *Procesos de separación*, pp. 1-68, Reverté, Barcelona (1980).
- King C.G., Turbulent liquid phase mass transfer at a free gas-liquid interface. *Ind. Eng. Chem. Fund.* **5**, 1-8 (1996).
- Ko J-J., Li M-H. Kinetics of absorption of carbon dioxide into solutions of N-methyldiethanolamine + water. *Chem. Eng. Sci.* **55**, 4139-4147 (2000).
- Ko T.L., Wang L. Diffusivity of nitrous oxide in aqueous alkanolamine solutions. *J. Chem. Eng. Data.* **46**, 160-165 (2001).
- Kohl A.L., Riesenfeld F.C. *Gas Purification*. Gulf Publishing Co. (4^a ed.), Houston (1985).
- Kohl A.L., Nielsen R. Physical solvents for acid gas removal. En: *Gas purification*, pp. 1187-1237, Gulf Publishing Co. (5^a ed.), Houston (1997).
- Kosseim A.J., McCullough J.G., Butwell K.F. Treating acid and sour gas: corrosion-inhibited amine guard ST process. *Chem. Eng. Prog.* **80**, 64-71 (1984).
- Kraus, R.S. *Proceso de refino del petróleo*, *Industrias químicas: petróleo y gas natural*, pp. 1-34, **78**, Madrid (2001).

Bibliografía

- Kreangkrai M., Raphael O., Paitoon T. Comparative mass transfer performance studies of CO₂ absorption into aqueous solutions of DEAB and MEA. *Ind. Eng. Chem. Res.* **49** (6), 2857-2863 (2010).
- Kreulen H., Smolders C.A., Versteeg G.F., van Swaaij W.P.M. Selective removal of H₂S from sour gases with microporous membranes. Part II. A liquid membrane of water-free tertiary amines. *J. Membrane Sci.* **82**, 185-197 (1993).
- La Rubia M.D. Estudio comparativo de la absorción de dióxido de carbono a elevadas presiones parciales en disoluciones etanólicas de trietanolamina y N-metildietanolamina. Tesis Doctoral. Universidad de Jaén (2005).
- La Rubia M.D., García-Abuín A., Gómez-Díaz D., Navaza J.M. Interfacial area and mass transfer in carbon dioxide absorption in TEA aqueous solutions in a bubble column reactor. *Chem. Eng. Proc.* **49**, 852-858 (2010).
- La Rubia M.D, Pacheco R., Sánchez A., López A.B., Sánchez S., Camacho F. Kinetic study of the absorption of carbon dioxide by aqueous triethanolamine solutions. *Int. J. Chem. React. Eng.* **10** (A64), 1-21 (2012).
- Ladda S.S., Danckwerts P.V. Reaction of CO₂ with ethanolamines: kinetics from gas-absorption. *Chem. Eng. Sci.* **36** (3), 479-482 (1981).
- Leder F. The absorption of CO₂ into chemically reactive solutions at high temperatures. *Chem. Eng. Sci.* **26**, 1381-1390 (1971).
- Lemoine B., Li Y-G., Cadours R., Bouallou, C., Richon D. Partial vapor pressure of CO₂ and H₂S over aqueous methyldiethanolamine solutions. *Fluid Phase Equilib.* **172**, 261-277 (2000).
- Li J., Henni A., Tontiwachwuthikul P. Reaction kinetics of CO₂ in aqueous ethylenedialine, ethyl ethanolamine, and diethyl monoethanolamine solutions in the temperature range of 298-313 K, using the stopped-flow technique. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46** (13), 4426-4434 (2007).
- Liao C-H., Li M-H. Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of monoethanolamine + N-methyldiethanolamine. *Chem. Eng. Sci.* **57**, 4569-4582 (2002).
- Liley P.E., Gambill W.R. Datos de física y química. En: Manual del ingeniero químico. Perry R.H., Chilton, C.H. (Eds.); 5ª ed., McGraw-Hill, México (1982).

- Limiñana de la Fe G., Díaz González F., Pérez Gutiérrez J. F., Rodríguez Sevilla J. M. Absorción de dióxido de carbono por etanol en columnas de paredes mojadas. *An. Quim.* **83**, 229-233 (1987).
- Lin C.Y., Soriano A. L., Li M.H. Kinetics study of carbon dioxide absorption into aqueous solutions containing N-methyldiethanolamine + diethanolamine. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **40**, 403-412 (2009).
- Littel R.J., Versteeg G.F., van Swaaij W.P.M. Kinetics of carbon dioxide with tertiary amines in aqueous solutions. *AIChE J.* **36**, 1633-1640 (1990).
- Littel R.J., Versteeg G.F., van Swaaij W.P.M. Kinetics of CO₂ with primary and secondary amines in aqueous solution. I. Zwitterion deprotonation kinetics for DEA and DIPA in aqueous blends of alkanolamines. *Chem. Eng. Sci.* **47**, 2027-2035 (1992a).
- Littel R.J., Versteeg G.F., van Swaaij W.P.M. Kinetics of CO₂ with primary and secondary amines in aqueous solution. II. Influence of temperature on zwitterion formation and deprotonation rates. *Chem. Eng. Sci.* **47**, 2037-2045, (1992b).
- López-Arjona H., Lobo R., Viveros-García T. A film-penetration model for non-isothermal absorption with chemical reaction. *Chem. Eng. Sci.* **55**, 5897- 5906 (2000).
- Luo X., Hartono A., Hallvard F. Svendsen H.F. Comparative kinetics of carbon dioxide absorption in unloaded aqueous monoethanolamine solutions using wetted wall and string of discs columns. *Chem. Eng. Sci.* **82**, 2012, 31-43 (2012).
- Maalej S., Benadda B., Otterbein M., Interfacial area and volumetric mass transfer coefficient in a bubble reactor at elevated pressures. *Chem. Eng. Sci.* **58**, 2365-2376 (2003).
- Maceiras R., Álvarez E., Cancela M.A. Experimental interfacial area measurements in a bubble column. *Chem. Eng. J.* **163**, 331-336 (2010).
- Maceiras R., Cancela M.A. Measurement of the interfacial area during CO₂ capture with alkanolamines. *Chem. Eng. J.* **172**, 335-340 (2011).
- Mandal B.P, Guha M., Biwas A.K., Bandyopadhyay S.S. Removal of carbon dioxide by absorption in mixed amines: modelling of absorption in aqueous MDEA/MEA and AMP/MEA solutions. *Chem. Eng. Sci.* **56**, 6217-6224 (2001).

Bibliografía

- Mandal B.P., Biswas A.K., Bandyopadhyay S.S. Selective absorption of H₂S from gas streams containing H₂S and CO₂ into aqueous solutions of N-methyldiethanolamine and 2-amino-2-methyl-1-propanol. *Separ. Purif. Technol.* **35**, 191-202 (2004).
- Mandal B.P.; Bandyopadhyay S.S. Simultaneous absorption of carbon dioxide and hydrogen sulfide into aqueous blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol and diethanolamine. *Chem. Eng. Sci.* **60**, 6438–6451 (2005).
- Mandal B.P., Bandyopadhyay S.S. Simultaneous absorption of CO₂ and H₂S into aqueous blends of N-methyldiethanolamine and diethanolamine. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 6076-6084 (2006).
- Mani F., Peruzzini M., Stoppioni P. CO₂ absorption by aqueous NH₃ solutions: speciation of ammonium carbamate, bicarbonate and carbonate by a ¹³C NMR study. *Green Chem.* **8**, 995-1000 (2006).
- Mann R., Clegg G.T. Gas absorption with an unusual chemical reaction: the chlorination of tolueno. *Chem. Eng. Sci.* **30**, 97-101, (1975).
- Mann R., Moyes H. Exothermic gas absorption with chemical reaction. *AIChE. J.* **23** (1), 17-23 (1977).
- McCabe W.L., Smith J.C. Equilibrio entre fases. En: Operaciones básicas de ingeniería química (II), pp. 503-536, Reverté, Barcelona (1975).
- McCann N., Phan D., Wang X., Conway W., Burns R., Attalla M., Puxty G., Maeder D.M. Kinetics and mechanism of carbamate formation from CO₂(aq), carbonate species, and monoethanolamine in aqueous solution. *J. Phy. Chem.* **113**, 5022-5029 (2009).
- Mena P., Ferreira A., Teixeira J.A, Rocha F. Effect of some solid properties on gas–liquid mass transfer in a bubble column. *Chem. Eng. Proc.* **50**, 181-188 (2011).
- Messaoudi B., Sada E. Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of sterically hindered 2-amino-2-methyl-1-propanol. *J. Chem. Eng. Jpn.* **29** (1), 193-196 (1996a).
- Messaoudi B., Sada E. Absorption of carbon dioxide into loaded aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol. *J. Chem. Eng. Jpn.* **29** (3), 534-537 (1996b).

- Mills J.F., Schneider J.A. Bromination of organic compound with a bromine chloride-dioxane complex. *Ind. Eng. Chem.* **12**, 160-164 (1973).
- Mimura T., Simayoshi S., Suda T., Iijima M., Mituoka S. Development of energy saving technology for flue gas carbon dioxide recovery in power plant by chemical absorption method and steam system. *Energy Convers. Mgmt.* **38**, S57-S62 (1997).
- Mimura T., Suda T., Iwaki, I., Honda, A., Kumazawa, H. Kinetic of reaction between carbon dioxide and sterically hindered amines for carbon dioxide recovery from power plant flue gases. *Chem. Eng. Comm.* **170**, 245-260 (1998).
- Mondal P., Dang D.G., Garg M.O. Syngas production through gasification and cleanup for downstream applications – recent developments. *Fuel Process. Technol.* **92**, 1395-1410 (2011).
- Mortaheb H.R, Nozaeim A.A., Mafi M., Mokhtarani B. Absorption of carbon dioxide in emulsions of aqueous monoethanolamine/diethanolamine solutions in kerosene/n-heptane. *Chem. Eng. Sci.* **82**, 44–51 (2012).
- Mouza A.A., Dalakoglou G.K., Paras S.V. Effect of liquid properties on the performance of bubble column reactors with fine pore spargers. *Chem. Eng. Sci.* **60**, 1465-475 (2005).
- Mujliónov I.P.; Averbuj Y.A.; Kúznétsov, D.A.; Tumárkina, E.S., Furmer, I.E. Síntesis de amoniaco. Obtención de H₂ por conversión del metano, Tecnología química general (II), pp. 38-61, Mir, Moscú (1985).
- Muraleedharan R., Monda A., Mandal B. Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol and monoethanolamine. *Sep. Purif. Technol.* **94**, 92–96 (2012).
- Navaza J.M., Gómez-Díaz D., La Rubia M.D. Removal process of CO₂ using MDEA aqueous solutions in a bubble column reactor. *Chem. Eng. J.* **146**, 184-188 (2009).
- Nunge R.L., Gill W.N. Gas-liquid kinetics: the absorption of carbon dioxide in diethanolamine. *AIChE J.* **9**, 469-474 (1963).
- Oexmann J., Hensel C., Kather A. Post-combustion CO₂ capture from coal fired power plants: Preliminary evaluation of an integrated chemical absorption process with piperazine-promoted potassium carbonate. *Int. J. Greenh. Gas. Con.* **2**, 539-552 (2008).

Bibliografía

- Olander D. R. Mutual diffusion in dilute binary systems. *AIChE J.* **9** (2), 207-210 (1963).
- Ozkan O., Calimli A., Berber R., Oguz H. Effect of inert solid particles at low concentrations on gas-liquid mass transfer in mechanically agitated reactors. *Chem. Eng. Sci.* **55**, 2737-2740 (2000).
- Pacheco M.A., Rochelle G.T. Rate-based modeling of reactive absorption of CO₂ and H₂S into aqueous methyldiethanolamine. *Ind. Eng. Chem. Res.* **37**, 4107 (1998).
- Pacheco R. Absorción de dióxido de carbono por disoluciones acuosas de alcanolaminas primarias. Tesis doctoral. Universidad de Jaén (1995).
- Pacheco R., Sánchez A., La Rubia M.D., López A.B., Sánchez S., Camacho F. Thermal effects in the absorption of pure CO₂ into aqueous solutions of 2-methyl-amino-ethanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 4809-4818 (2012).
- Palmeri N., Cavallaro S., Bart J.C.J. Carbon dioxide absorption by MEA. A preliminary evaluation of a bubbling column reactor. *J. Therm. Anal. Calorim.* **91** (1), 87-91 (2008).
- Pani F., Gaunand A., Cadours R., Bouallou C., Richon D. Kinetics of absorption of CO₂ in concentrated aqueous methyldiethanolamine solutions in the range 296 K to 343 K. *J. Chem. Eng.* **42**, 353-359 (1997).
- Park J.Y., Yoon S.J., Lee H., Yoon J.H., Shim J.G.; Lee J.K., Min B.Y., Eum H.M.; Kang M.C. Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of 2-amino-2-ethyl-1,3-propanediol. *Fluid Phase Equilib.* **202** (2), 359 (2002).
- Park J.Y., Yoon S.J., Lee H. Effect of steric hindrance on carbon dioxide absorption into new amine solutions: thermodynamic and spectroscopic verification through solubility and NMR analysis. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 1670-1675 (2003).
- Park S.W., Cho H.B., Sohn I.J., Kumazawa H. CO₂ absorption into W/O emulsion with aqueous amine liquid droplets. *Sep. Sci. Tech.* **37**, 639-661 (2002).
- Park S.W., Choi B.S., Lee B.D., Park D.W., Kim S.S. Chemical absorption of carbon dioxide with MDEA in an on-Newtonian W/O emulsion. *J. Ind. Eng. Chem.* **6**, 1033-1042 (2004).
- Park S.W., Choi B.S., Kim S.S. Absorption rate of carbon dioxide into aqueous polyethylene oxide solution containing triethanolamine. *J. Ind. Eng. Chem.* **12**, 199-205 (2006a).

- Park S.W., Choi B.S., Lee J.W. Chemical absorption of carbon dioxide with triethanolamine in non-aqueous solutions. *J. Chem. Eng.* **23**, 138-143 (2006b).
- Park S.W., Choi B.S., Kim S.S., Le B.D., Lee J.W. Absorption of carbon dioxide into aqueous colloidal silica solution with diisopropanolamine. *J. Ind. Eng. Chem.* **14** (2), 166-174 (2008a).
- Park S.W., Choi B.S., Oh K., Lee J.W. Chemical absorption of carbon dioxide into aqueous colloidal silica solution with triethanolamine. *J. Chem. Eng.* **41**, 540-546 (2008b).
- Paul S., Ghoshal A. K., Mandal B. Absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of 2-piperidineethanol: kinetics analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**, 1414-1419 (2009).
- Pauly C.R., Simiskey P.L., Haigh S.N., ReN Recovers CO₂ from flue gas economically. *Oil Gas J.* **82**, 87-92, (1984).
- Penny D.E., Ritter T.J. Kinetic study of the reaction between carbon dioxide and primary amines. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **79**, 2103-2109 (1983).
- Pérez Gutiérrez J.F. Absorción de CO₂ por etanol y por disoluciones de monoetanolamina en etanol. Tesis Doctoral. Universidad de La Laguna (1985).
- Perkins L.R., Geankopolis G.J. Molecular diffusion in a ternary liquid system with diffusing component dilute. *Chem. Eng. Sci.* **24**, 1035-1042 (1969).
- Perry R.H., Green D.W., Maloney J.O. (Eds). Manual del ingeniero químico. 6ª Edic., McGraw- Hill, Mexico (1992).
- Pinsent B.R.W., Pearson L., Roughton F.J.W. The kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ions. *Trans. Faraday Soc.* **52**, 1512-1520 (1956).
- Pires C.M, Martins F.G., Alvim-Ferraz M.C.M., Simões M. Recent developments on carbon capture and storage: An overview. *Chem. Eng. Res. Des.* **89**, 1446-1460 (2011).
- Ponter A.B., Vijayan S., Craine K. Non-isothermal absorption with chemical reaction. *J. Chem. Eng. Jpn.* **7**(3), 225-229 (1974).
- Porter K.E. The effect of contact time distribution on gas absorption with chemical reaction. *Trans. Inst. Chem. Eng.* **44** (1), T25-T36 (1966).

Bibliografía

- Prasad M.H., Hans H. Pilot plant study of post-combustion carbon dioxide capture by reactive absorption: methodology, comparison of different structured packing and comprehensive results for monoethanolamine. *Chem. Eng. Res. Des.* **89**, 1216-1228 (2011).
- PTECO₂. Plataforma Tecnológica Española del CO₂ Española. Usos del CO₂: un camino hacia la sostenibilidad. 1ª Ed. (2013).
- Puxty G., Rowland R., Attalla M. Comparison of the rate of CO₂ absorption into aqueous ammonia and monoethanolamine. *Chem. Eng. Sci.* **65** (2), 915-922 (2010).
- Rangwala H.A., Morrell B.R., Mather A.E., Otto F.D. Absorption of CO₂ into aqueous tertiary amine/MEA solutions. *Can. J. Chem. Eng.* **70**, 482-490 (1992).
- Rascol E., Meyer M., Huor M.H., Prevost M. Modelisation and simulation of the absorption of CO₂ and H₂S into mixed alkanolamine solutions. *Hungarian J. Ind. Chem.* **25**, 11-16 (1997).
- Rayer A.V., Kadiwala S., Narayanaswamy K., Henni A. Volumetric properties, viscosities, and refractive indices for aqueous 1-Amino-2-Propanol (monoisopropanolamine (MIPA)) solutions from (298.15 to 343.15) K. *J. Chem. Eng.* **55**, 5562-5568 (2010).
- Rayer A.V., Sumon K.Z., Henni A., Tontiwachwuthikul P. Physicochemical properties of {1-methyl piperazine (1) + water (2)} system at T = (298.15 to 343.15) K and atmospheric pressure. *J. Chem. Thermodynamics.* **43**, 1897-1905 (2011).
- Rinker E.B., Ashour S.S., Sandall O.C. Kinetics and modeling of carbon dioxide absorption into aqueous solutions of N-methyldiethanolamine. *Chem. Eng. Sci.* **50**, 755-768 (1995).
- Rinker E.B., Ashour S.S., Sandall O.C. Kinetics and modeling of carbon dioxide absorption into aqueous solutions of diethanolamine. *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (4), 1107-1114 (1996).
- Rinker E.B., Ashour S.S., Sandall O.C. Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of diethanolamine and methyldiethanolamine. *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 4346-4356 (2000).

- Rivas O.R., Prausnitz J.M. Sweetening of sour natural gases by mixed solvent absorption: Solubility of ethane, carbon dioxide, and hydrogen sulfide in mixtures of physical and chemical solvents. *AIChE J.* **25**, 975-984, (1979).
- Rongwong W., Boributh S., Assabumrungrat S., Laosiripojana N., Jiratananon R. Simultaneous absorption of CO₂ and H₂S from biogas by capillary membrane contactor. *J. Membrane Sci.* **392**, 38-47 (2012).
- Roper G.H., Hatch T.F., Pigford R.L. Theory of absorption and reaction of two gases in a liquid. *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1**, 144-152 (1962).
- Sada E., Kumazawa H., Butt M.A. Gas absorption with consecutive chemical reaction: absorption of carbon dioxide into aqueous amine solutions. *Can. J. Chem. Eng.* **54**, 421-424 (1976).
- Sada E., Kumazawa H., Butt M.A. Solubilities of gases in aqueous solutions of amine. *J. Chem. Eng. Data.* **22** (3), 277-278 (1977).
- Sada E., Kumazawa H., Butt M.A. Solubility and diffusivity of gases in aqueous solutions of amines. *J. Chem. Eng.* **23** (2), 161-163 (1978).
- Sada E., Kumazawa H., Han Z.Q., Matsuyama H. Chemical kinetics of the reaction of carbon dioxide with ethanolamines in nonaqueous solvents. *AIChE J.* **31** (8), 1297-1303 (1985a).
- Sada E., Kumazawa H., Han Z.Q. Kinetics of the reaction between carbon dioxide and ethylenediamine in nonaqueous solvents. *Chem. Eng. J.* **31**, 109-115 (1985b).
- Sada E., Kumazawa H., Osawa Y., Matsuura M., Han Z.Q. Reaction kinetics of carbon dioxide with amines in non-aqueous solvents. *Chem. Eng. J.* **33**, 87-95 (1986).
- Sada E., Kumazawa H., Ikehara Y., Han Z.Q. Chemical kinetics of the reaction of carbon dioxide with triethanolamine in non-aqueous solvents. *Chem. Eng. J.* **40**, 7-12 (1989).
- Saha A.K., Bandyopadhyay S.S., Biswas A.K. Kinetics of absorption of CO₂ into aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol. *Chem. Eng. Sci.* **50**, (22), 3587-3598 (1995).

Bibliografía

- Sakwattanapong R., Aroonwilas A., Veawab A. Kinetics of CO₂ capture by blended MEA-AMP. *EIC Climate Change Technology*, (2006).
- Sánchez Reyes A. Estudio comparativo de la absorción de dióxido de carbono en disoluciones de alcanolaminas secundarias. Tesis Doctoral. Universidad de Jaén (2001).
- Sartori G., Savage D.W. Sterically hindered amines for CO₂ removal from gases. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **22**, 239-249 (1983).
- Sartori G., Ho W., Savage D.W., Chludzinski G.R., Wiechert S. Sterically-hindered amines for acid-gas absorption. *Sep. Purif. Methods.* **16** (2), 171 (1987).
- Savage D.W., Astarita G., Shriram J. Chemical absorption and desorption of carbon dioxide from hot carbonate solutions. *Chem. Eng. Sci.* **35**, 1513-1522 (1980).
- Savage D.W., Funk E.W., Astarita G. Paper presented at the AIChE Houston Meeting, Abril, (1981).
- Savage D.W., Kim C.J. Chemical kinetics of carbon dioxide reactions with diethanolamine and diisopropanolamine in aqueous solutions. *AIChE J.* **31**, 296-301 (1985).
- Say G.R., Heinzelmann F.J., Iyengar J.N., Savage D.W., Bisio A., Sartori G. A new hindered amine concept for simultaneous removal of CO₂ and H₂S from gases. *Chem. Eng. Prog.* **80**, 72-77, 1984.
- Seader J.D., Henley E.J. Separation processes, Separation Process Principles, pp. 4-26, John Wiley, Nueva York (2006).
- Seo D.J., Hong W.H. Effect of piperazine on the kinetics of carbon dioxide with aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 2062-2067 (2000).
- Shah Y.T. Gas- liquid interface temperature rise in the case of temperature-dependent physical, transport and reaction properties. *Chem. Eng. Sci.* **27**(1), 1469-1474 (1972).
- Sharma M.M. Kinetics of reactions of carbonyl sulphide and carbon dioxide with amines and catalysis by Brönsted bases of the hydrolysis of COS. *Trans. Faraday Soc.* **61**, 681-688 (1965).

- Shen K. P., Li M.H., Yih S.M. Kinetics of carbon dioxide reaction with sterically hindered 2-piperidineethanol aqueous solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, 1811-1813 (1991).
- Shen J.F., Yang Y.M., Maa J.R. Chemical enhancement for CO₂ absorption into dilute aqueous amine solutions. *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* **31** (1), 11-18 (2000).
- Shen S., Feng X., Zhao R., Ghosh U.K., Chen A. Kinetic study of carbon dioxide absorption with aqueous potassium carbonate promoted by arginine. *Chem. Eng. J.* **222**, 478-487 (2013).
- Simons J., Ponter A.B. Diffusivity of carbon dioxide in ethanol-water mixtures, *J. Chem. Eng. Jpn.* **8**, 347-350 (1975).
- Sittig M. En: Organic chemical processes encyclopedia, 2^a ed. Noyes Development Corporation, USA (1969).
- Smith K.H., Anderson C.J., Tao W., Endo K., Mumford K.A., Kentish S. K., Qader A., Hooper B., Stevens G.W. Pre-combustion capture of CO₂. Results from solvent absorption pilot plant trials using 30 wt% potassium carbonate and boric acid promoted potassium carbonate solvent. *Int. J. Greenh. Gas. Con.* **10**, 64-73 (2012).
- Sobieszuk P., Pohorecki R., Cyganski P., Grzelka J. Determination of the interfacial area and mass transfer coefficients in the Taylor gas-liquid flow in a microchannel. *Chem. Eng. Sci.* **66**, 6048-6056 (2011).
- Sotelo J.L., Benítez F.J., Beltrán-Heredia J., Rodríguez C. Absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of triethanolamine. *AIChE J.* **36** (8), 1263-1266 (1990).
- Sotelo J.L., Benítez F.J., Beltrán-Heredia J., Rodríguez C. Cinética de la reacción de dióxido de carbono con aminas. I. Amina secundaria: metil-aminoetanol. *An. Quim.* **87**, 206-211 (1991a).
- Sotelo J.L., Benítez F.J., Beltrán-Heredia J., Rodríguez C. Cinética de la reacción de dióxido de carbono con aminas.II. Amina terciaria: Dietiletanolamina. *An. Quim.* **87** (8), 212-216 (1991b).
- Stephenson, R.M. Fabricación de olefinas, Introducción a los procesos químicos industriales, pp. 235-285, C.E.C.S.A., México (1984).

Bibliografía

- Stewart C, Hessami M. A study of methods of carbon dioxide capture and sequestration the sustainability of a photosynthetic bioreactor approach. *Energ. Convers. Manage.* **46**, 403-420 (2005).
- Subham P., Aloke K. G., Bishnupada M. Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Solutions of 2-Piperidineethanol: Kinetics Analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**, 1414-1419 (2009).
- Sun W. C., Yong C. B., Li M-H. Kinetics of the absorption of carbon dioxide into mixed aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol and piperazine. *Chem. Eng. Sci.* **60**, 503-516 (2005).
- Supap T., Idem R., Tontiwachwuthikul P., Saiwan C. Kinetics of sulfur dioxide and oxygen induced degradation of aqueous monoethanolamine solution during CO₂ absorption from power plant flue gas streams. *Int. J. Greenh. Gas. Con.* **3**, 133-142 (2009).
- Thee H., Suryaputradinata Y. A., Mumford K. A., Smith K. H., Silva G., Kentish S. E., Stevens G.W. A kinetic and process modeling study of CO₂ capture with MEA-promoted potassium carbonate solutions. *Chem. Eng. J.* **210**, 271-279 (2012).
- Thitakamol B., Veawab A., Aroonwilas A. Environmental impacts of absorption-based CO₂ capture unit for post-combustion treatment of flue gas from coal-fired power plant. *Int. J. Greenh. Gas. Con.* **1** (3), 318-342 (2007).
- Thitakamol B., Veawab A. Foaming behavior in CO₂ absorption process using aqueous solutions of single and blended alkanolamines. *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 216-225 (2008).
- Tomcej R.A., Otto F.D. Absorption of CO₂ and N₂O into aqueous solutions of methyldiethanolamine. *AIChE J.* **35** (5), 861-864 (1989).
- Toor H.L., Marchello J.M. Film-penetration model for mass transfer and heat transfer. *AIChE J.* **4**, 97-101 (1958).
- Treybal R.E. Difusión molecular en fluidos. En: Operaciones de transferencia de masa, pp. 23-49, McGraw-Hill, México (1980).
- Ume C.S., Ozturk M.C., Alper E. Kinetics of CO₂ absorption by a blended aqueous amine solution. *Chem. Eng. Technol.* **35** (3), 464-468 (2012).

- Urencio F. La industria del ácido sulfúrico en México. *Rev. Soc. Quim. Mex.* **2** (1), 73 (1957).
- Vaidya P., Kenig E. Absorption of CO₂ into aqueous blends of alkanolamines prepared from renewable resources. *Chem. Eng. Sci.* **62**, 7344-7350 (2007).
- van Krevelen D.W., Hofstijzer P.J. Kinetics of simultaneous absorption and chemical reaction. *Chem. Eng. Prog.* **44** (7), 529-536 (1948).
- van't Riet V., Tramper J. *Basic Bioreactor Design*. Marcel Dekker, New York, USA (1991).
- Vasconcelos J.M.T., Rodrigues J.M.L., Orvalho S.C.P., Alves S.S., Mendes R.L., Reis A. Effect of contaminants on mass transfer coefficients in bubble column and airlift contactors. *Chem. Eng. Sci.* **58**, 1431-1440 (2003).
- Vázquez G., Álvarez E., Rendo R., Romero E., Navaza J.M. Surface tension of aqueous solutions of diethanolamine and triethanolamine from 25°C to 50°C. *J. Chem. Eng.* **41**, 806-808 (1996).
- Vázquez G., Cancela M.A., Varela R., Álvarez E., Navaza J.M. Influence of surfactants on absorption of CO₂ in a stirred tank with and without bubbling. *Chem. Eng. J.* **67**, 131-137 (1997).
- Versteeg G.F., Blauwhoff P.M.M., van Swaaij W.P.M. The effect of diffusivity on gas-liquid mass transfer in stirred vessels. Experiments at atmospheric and elevated pressures. *Chem. Eng. Sci.* **42** (5), 1103-1109 (1987).
- Versteeg G.F., van Swaaij W.P.M. Solubility and diffusivity of acid gases (CO₂, N₂O) in aqueous alkanolamine solutions. *J. Chem. Eng.* **33** (1), 29-34 (1988a).
- Versteeg G.F., van Swaaij W.P.M. On the kinetic between CO₂ and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions. I.- Primary and secondary amines. *Chem. Eng. Sci.* **43** (3), 573-585 (1988b).
- Versteeg G.F., van Swaaij W.P.M. On the kinetic between CO₂ and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions-II. Tertiary amines. *Chem. Eng. Sci.* **43** (3), 573-591 (1988c).

Bibliografía

- Versteeg G.F., Kuipers J.A. M., van Beckum F.P.H., van Swaaij W.P. M. Mass transfer with complex reversible chemical reactions—II. Parallel reversible chemical reactions. *Chem. Eng. Sci.* **45**, 183-197 (1990).
- Versteeg G.F., van Dijk L.A.J., van Swaaij W.P.M. On the kinetics between CO₂ and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions. An overview. *Chem. Eng. Comm.* **144**, 113-158 (1996).
- Vian A. Introducción a la química industrial, Reverté, Barcelona (1999).
- Vucak M., Peric J., Zmikić, A., Pons, M.N. A study of carbon dioxide absorption into aqueous monoethanolamine solution containing calcium nitrate in the gas-liquid reactive precipitation of calcium carbonate. *Chem. Eng J.* **87** (2) 171-179 (2002).
- Wang H. M., Li M. H. Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol + diethanolamine. *J. Chem. Eng. Jpn.* **37**, 267-278 (2004).
- Wang M., Lawal A., Stephenson P., Sidders J., Ramshaw C. Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. *Chem. Eng. Res. Des.* **89**, 1609-1624 (2011).
- Weast R.C. CRC Handbook of chemistry and physics, Weast, R.C. (Ed.), 58^a ed. pp. F-11, CRC Press, Inc. Cleveland (1977-78).
- Weissmehl K., Arpe, H.J. Productos básicos de la síntesis industrial, Química orgánica industrial, pp. 17-180, Reverté, Barcelona (1998).
- Whitman W.G. The two-film theory of absorption. *Chem. Met. Eng.* **29**, 147-148 (1923).
- Wilke C.R. Estimation of liquid diffusion coefficient. *Chem. Eng. Prog.* **45**, 218-224 (1949).
- Wilke C.R., Chang P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE J.* **1**, 264-270 (1955).
- Xiao J., Li C.W., Li M.-H. Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol + monoethanolamine. *Chem. Eng. Sci.* **55**, 161-175 (2000).

- Xu S., Wang Y.W., Otto F.D., Mather A.E. Kinetics of the reaction of carbon dioxide with aqueous 2-piperidineethanol solutions. *AIChE J.* **39**, 1721–1725 (1993).
- Xu S., Wang Y.W., Otto F.D., Mather A.E. Kinetics of the reaction of carbon dioxide with 2-amino-2-methyl-1-propanol solutions. *Chem. Eng. Sci.* **51**, 841-850 (1996).
- Xu H-J., Zhang C-F., Zheng Z-S. Selective H₂S removal by nonaqueous methyldiethanolamine solutions in an experimental apparatus. *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 2953-2956 (2002).
- Yang H., Xu Z., Fan M., Gupta R., Slimane R.B., Bland A.E., Wright I. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *J. Environ. Sci.* **20**, 14-27 (2008).
- Yeon S.-H., Lee K.-S., Sea B., Park Y.-I., Lee K.-H. Application of pilot-scale membrane contactor hybrid system for removal of carbon dioxide from flue gas. *J. Membr. Sci.* **257** 156-160 (2005).
- Yih S.-M., Shen K.-P. Kinetics of carbon dioxide reaction with sterically hindered 2-amino-2-metil-1-propanol aqueous solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **27**, 2237-2241 (1988).
- Yildirim O., Kiss A., Hüser N., Lebmann K., Kenig E. Reactive absorption in chemical process industry: A review on current activities. *Chem. Eng. J.* **213**, 371-391 (2012).
- Yoon S.J., Lee H.-S., Yoon J.H., Shim J.G. Lee J.K., Min B.Y., Eum H.M. Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous 2-amino-2-ethyl-1,3-propanodiol solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 3651-3656 (2002).
- Yoon J-H., Baek J-I., Yamamoto Y., Komai T., Kawamura T. Kinetics of removal of carbon dioxide by aqueous 2-amino-2-methyl-1,3-propanediol. *Chem. Eng. Sci.* **58**, 5229-5237 (2003).
- Yu W-C., Astarita G., Savage D.W. Kinetics of carbon dioxide absorption in solutions of methyldiethanolamine. *Chem. Eng. Sci.* **40** (8), 1585-1590 (1985).
- Zarzycki R., Chacuk A. Absorption: Fundamentals and Applications, Pergamon Press, Oxford, (1993).
- Zhang X., Zhang C-F., Liu Y. Kinetics of absorption of CO₂ into aqueous solution of MDEA blended with DEA. *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 1135-1141 (2002).

Bibliografía

- Zhang Y., Chen H., Chen C.-C. Plaza, J.M. Dugas R., Rochelle G.T. Ratebased process modeling study of CO₂ capture with aqueous monoethanolamine solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**, 9233-9246 (2009).
- Zhao J; Zhang Q; Yu Y.T. O₂ transfer to pseudoplastic fermentation broths in air-lift reactors with different inner designs. *Biotechnol. Tech.* **12**, 729-732 (1998).

