

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



DISEÑO BASICO DE UN SISTEMA PARA OBTENCION DE  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   
EMPLEADO EN TRATAMIENTO DE SALMUERA PARA UNA  
PLANTA DE CLORO ALCALI

T E S I S

Que para obtener el título de :

INGENIERO QUIMICO

P r e s e n t a :

JESUS MANUEL MERA OVANDO

MEXICO, D. F

1 9 7 9



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS 1979

NO. ~~U.T. 230~~ 230

FECHA \_\_\_\_\_

PREC. \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



A MI MADRE

Con todo mi corazón y mi  
eterno agradecimiento, por  
el cariño que ha puesto durante  
mi formación entera.

A MI PADRE

Por el apoyo que representó  
a lo largo de toda mi carrera.

A MIS HERMANOS

Con mi enorme deseo por  
que triunfen en la lucha por  
su Ideal.

A SILVIA

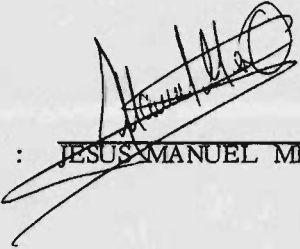
A todo aquel que en mi  
ha tenido confianza, con mi firme  
intención de jamás defraudarle.

Jurado asignado originalmente según el tema:

PRESIDENTE : Prof. ALBERTO BREMAUNTZ MONGE  
VOCAL : Prof. JOSE E. GALINDO FUENTES  
SECRETARIO : Prof. ANTONIO FRIAS MENDOZA  
1er. SUPLENTE: Prof. JOSE F. GUERRA RECASENS  
2do. SUPLENTE: Prof. RAFAEL GARCIA NAVA

Sitio donde se desarrolló el tema:

CLORO DE TEHUANTEPEC, S.A. DE C.V.

Sustentante :   
JESUS MANUEL MERA OVANDO

Asesor del Tema: ALBERTO BREMAUNTZ MONGE

DISEÑO BASICO DE UN SISTEMA PARA OBTENCION  
DE  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  EMPLEADO EN TRATAMIENTO DE SALMUERA  
PARA UNA PLANTA DE CLORO ALCALI

I. - INTRODUCCION.

I.1. - Objetivos.

I.2. - Generalidades sobre los procesos para producir Cloro y Sosa.

II. - ANTECEDENTES FUNDAMENTALES.

II.1. - La salmuera cruda, impurezas comunes y su influencia en el proceso.

II.2. - El tratamiento de salmuera y su importancia.

II.3. - La necesidad de una torre de reacción  $\text{CO}_2$ -Licor cáustico como fuente de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

II.4. - La fuente de  $\text{CO}_2$

II.5. - La fuente de NaOH

III. - DEFINICION DEL PROBLEMA Y BASES PARA SU RESOLUCION.

III.1. - Definición del sistema propuesto y requerimientos que se deben cubrir.

III.2. - Teoría sobre el Diseño de Sistemas Gas-Líquido con - reacción química.

III.3. - Absorción de  $\text{CO}_2$  en soluciones de hidróxido de sodio en Torres Empacadas.

III.4. - Integración del método de cálculo y confiabilidad del -- mismo.

III.5. - Selección de los materiales empleados y del tipo de empaque.

**IV. - CALCULO DEL EQUIPO DE REACCION**

**IV.1. - Balance de materiales.**

**IV.2. - Establecimiento de las condiciones de operación.**

**IV.3. - Ejecución del método de cálculo.**

**V. - CONCLUSIONES.**

**VI. - BIBLIOGRAFIA.**



## INDICE DE FIGURAS

- I - 1      Proceso de fabricación de cloro con celdas de mercurio.
- I - 2      Proceso de fabricación de cloro con celdas de diafragma.
- II. 3.1.    Reactividad comparativa para distintos tipos de reactor.
- II. 4.1    Arbol de alternativas para determinación de posibles composiciones de gases de combustión.
- III.1.1    Diagramas de flujo de la sección de tratamiento de salmuera.
- III.1.2    Diagrama del sistema de fabricación de carbonato de sodio.
- III.2.1    Perfiles de concentración para absorción de un gas en agua.
- III.2.2    Absorción con reacción de primer orden.
- III.2.3    Perfiles de concentración para absorción con reacción instantánea.
- III.2.4.    Factor de incremento para reacción instantánea.
- III.2.5.    Perfil de concentración para absorción con reacción de segundo orden:  
a) con abatimiento de reactivo B en la superficie  
b) sin abatimiento notable de reactivo B en la superficie
- III.2.6.    Factores de incremento para reacción de segundo orden.
- III.2.7    Perfil de concentración para reacción instantánea según la teoría de la película.
- III.2.8    Perfiles de concentración para absorción con reacción de segundo orden según la teoría de la película.  
a. - caso general  
b. - reacción de pseudo-primer orden  
c. - reacción rápida de pseudo-primer orden  
d. - reacción instantánea  
e. - reacción independiente de  $A^*$
- III.2.9    Valores del área interfacial efectiva para distintos empaques (según Danckwerts y Sharma 1966).
- III.2.10    Coeficientes de transferencia para el lado del líquido para distintos empaques (según Danckwerts y Sharma 1966).
- III.2.11    Correlación generalizada de caída de presión.
- III.3.1    Difusividad de  $CO_2$  en agua pura.
- IV.1.1    Subproceso para purificación de salmuera con el sistema de fabricación de  $Na_2CO_3$  integrado
- IV.1.2    Efecto del exceso de  $NaOH$  en Kg/hr sobre su concentración en las corrientes de entrada y salida de líquido en la torre.
- IV.1.3    Efecto del exceso de  $CO_2$  sobre su concentración en las corrientes de salida de gas en la torre.
- IV.3.1    Gráfica de integración numérica para determinación de altura total empacada.

I  
**INTRODUCCION**

I. 1  
OBJETIVOS

## 1.1.- OBJETIVOS

Hace algun tiempo, en el proyecto Cloro de Tehuantepec, dentro del cual, quien esto escribe ha participado con satisfacci3n desde sus inicios, surgi3 como actividad propia de trabajo, una revisi3n al proceso comprado a una firma extranjera con amplia experiencia en plantas cloro-sosa.

Al concluirse dicha revisi3n observ3, que tal como es de conocimiento com3n, una firma que vende ingenier3a b3sica no proporciona siempre informaci3n completa y c3lculos que dan origen a las especificaciones del equipo especial. Debido a esto nunca se cuestion3 la validez de las dimensiones de estos equipos. La principal raz3n de apoyo a lo anterior es el hecho de que tales dise1os est3n basados casi totalmente en la experimentaci3n llevada con sus equipos de operaci3n con un funcionamiento comprobado.

Este tipo de equipos especiales representar3 siempre un gran reto al ingeniero de proceso.

En especial me result3 interesante la clasificaci3n de equipo especial para una peque1a parte del proceso en la cual se fabrica carbonato de sodio, uno de los reactivos empleados durante la purificaci3n de la salmuera de cloruro de sodio que es la materia prima para la fabricaci3n de cloro y sosa.

Dicha parte del proceso tiene la apariencia de una simple torre empacada con su equipo auxiliar, por lo que el pensamiento original hab3a sido que ser3a sencillo comprobar su dise1o si realizaba el c3lculo yo mismo, confiado en que con los conocimientos adquiridos durante la carrera ser3a suficiente. Sin embargo un inmediato segundo an3lisis permite ver que en realidad se trata de un reactor.

Al momento de revisar mi preliminar recopilaci3n bibliogr3fica pu de darme cuenta de las terribles incertidumbres con que me encontrar3a, puesto que en los casos de reportes experimentales y m3todos sencillos revisados, las condiciones de la experimentaci3n son muy especificas y al momento de querer generalizar por cambios en las condiciones de operaci3n 3sto resultar3a realmente inadecuado.

El sentimiento de que se requer3a mayor informaci3n bibliogr3fica y un estudio cuidadoso de la cuesti3n, as3 como de que los resultados de tal estudio ser3an material valioso para cualquier persona estudiosa de las torres empacadas, me hizo pensar en desarrollar 3sta labor en la forma de mi tesis profesional.

Debido a todo esto, se elabora el presente trabajo en el cual se trata adem3s, de complementar el tratamiento del problema del dise1o

de una torre de reacción para fabricación de carbonato de sodio de auto consumo, con una visión lo más completa posible de la importancia que tiene dentro de una planta cloro-sosa la purificación de la solución de cloruro de sodio empleada como materia prima, así como de los fundamentos teóricos que la rigen, los problemas de posible surgimiento y cómo profundizar más sobre esta operación, consultando las referencias que se mencionan, cuyo contenido se comenta.

Han surgido otros objetivos más desde el inicio del estudio del problema de diseño, los cuales a continuación se mencionan.

El trabajo aquí desarrollado será de utilidad para cualquier ingeniero de proceso que tenga el problema de diseñar un absorbedor en el cual se verifique al mismo tiempo una reacción química.

Deberá servir para que todo ingeniero compenetrado con el diseño de torres empacadas y sistemas de absorción comprenda cual es la razón por la que la verificación de una reacción química, acompañando la absorción será causa inevitable para que el dimensionamiento del equipo se haga, teniendo en cuenta que en realidad se diseña un reactor tubular de un tipo especial y que se debe aplicar la teoría específica para transporte molecular con reacción química. Este tópico se comenta ampliamente en el apartado III.2. y tal como ahí se menciona se pretende que el trabajo proporcione a todo aquel que se interese en el diseño de absorbedores-reactores, cuando menos una guía para consultar la literatura existente y las bases fundamentales para interpretarla correctamente.

Es conveniente hacer hincapié en que el problema por resolver, es el de crear una secuencia de cálculo bien analizada, fundamentada en principios básicos y lo más confiable posible con el fin de determinar las dimensiones básicas del lecho empacado de una torre de reacción. Estas dimensiones son solamente el punto de partida para que el diseño de detalle pueda establecer, utilizando procedimientos ya conocidos y de uso común, todas las dimensiones complementarias del equipo, hasta -- obtener un plano de fabricación el cual utilizará el proveedor.

En el presente trabajo no se analizan las cuestiones propias del diseño de detalle, pero si se analiza con profundidad suficiente el efecto de las variables fisicoquímicas e hidrodinámicas sobre la ejecución del equipo.

Por último, debe observarse que con los aspectos técnicos que se analizan, será usualmente posible inferir, de manera confiable, el comportamiento de un equipo cualquiera, que funcione realizando un proceso similar al descrito.

I. 2

GENERALIDADES SOBRE LOS PROCESOS  
PARA PRODUCIR CLORO Y SOSA

## 1.2.- GENERALIDADES SOBRE LOS PROCESOS PARA PRODUCIR CLORO Y SOSA

Desde 1779 Karl Wilhelm Scheele, joven boticario sueco produjo, químicamente y aisló al Cloro gaseoso, estudiando sus propiedades -- blanqueadoras.

A pesar de ésto la Historia de la Industria del Cloro-Alcali no se inicia sino hasta 1800, cuando se realizaron los primeros experimentos con la Pila Eléctrica, inventada el mismo año por Alessandro Volta.

Dichos experimentos fueron realizados por William Cruickshank, un investigador del Arsenal Real Británico.

En uno de sus estudios, electrolizó dos tipos distintos de sal, una de ellas sal común y encontró que "Gas Cloro" se desprende de uno de los electrodos. En septiembre de 1800 informó oficialmente de su descubrimiento.

El trabajo de Cruickshank fue olvidado, hasta que 30 años más tarde Michael Faraday repitió el experimento, al incluir la electrolisis en sus estudios para desarrollar la teoría básica de la electricidad.

Entre los cientos de Compuestos estudiados por Faraday, estuvieron: el cloruro de sodio y el cloruro de potasio; ambos fueron electrolizados de dos formas distintas: la primera fue como una pasta en su punto de fusión en ausencia de agua y la segunda fue haciendo una solución acuosa.

La primera modalidad con la sal fundida la realizó en 1833 obteniendo cloro gaseoso y sodio o potasio metálico.

Posteriormente en 1834, realizó el experimento disolviendo las sales en agua y de los resultados obtenidos quedó establecida la reacción que interpreta el origen de casi la totalidad de Cloro actualmente producido en el mundo.

Sal común + agua  $\xrightarrow{\text{electricidad}}$  Cloro + Sosa cáustica + Hidrógeno

A partir de ésto, surgió el desarrollo de las celdas electrolíticas, que permitieron recoger separadamente cada uno de los productos. Este perfeccionamiento hizo que pronto la industrialización del Cloro electrolítico fuese una realidad.

Básicamente son dos los tipos de proceso que se emplean actualmente para la fabricación de Cloro, y ambos fueron diseñados para cubrir la más importante dificultad al fabricar Cloro y Sosa; mantenerlos separados.

Estos procedimientos según la naturaleza del medio de separación son: Proceso del Cátodo de Mercurio y Proceso del Diafragma entre electrodos.

Respectivamente emplean cada uno de ellos: La Celda de Mercurio y la Celda de Diafragma.

Ambos procesos son competitivos dentro de la tecnología actual.

### PROCESO DE LAS CELDAS DE MERCURIO

En la celda de mercurio dos líquidos inmiscibles fluyen por gravedad de un extremo a otro de la celda, formando dos capas independientes. La capa inferior es el mercurio y hace las veces de Cátodo. La capa de líquido sobre el mercurio es la salmuera de Cloruro de Sodio, que ha de ser electrolizada.

Haciendo contacto en la parte superior de la capa de salmuera se encuentran los Anodos (hasta 1962 comunmente de grafito).

Durante la Electrolisis, el Cloro se libera en la superficie de los Anodos, mientras que los iones de sodio penetran la superficie del Cátodo y se combinan con el mercurio formando una amalgama. Esta amalgama se saca de la celda y se hace reaccionar con agua para obtener sosa cáustica, hidrógeno y mercurio. Este último es recirculado nuevamente.

De la celda se extrae continuamente la salmuera remanente que ha quedado insaturada y con gran cantidad de Cloro disuelto, por lo que deberá ser declorinada y resaturada nuevamente para ser recirculada a la celda una vez más.

Un diagrama representado gráficamente a este tipo de proceso se muestra en la Figura 1-1.

La mayor ventaja del proceso con celdas de mercurio es el hecho de que se origina una solución de sosa cáustica concentrada y suficientemente libre de sal, sin la necesidad de purificarse posteriormente para fines especiales.



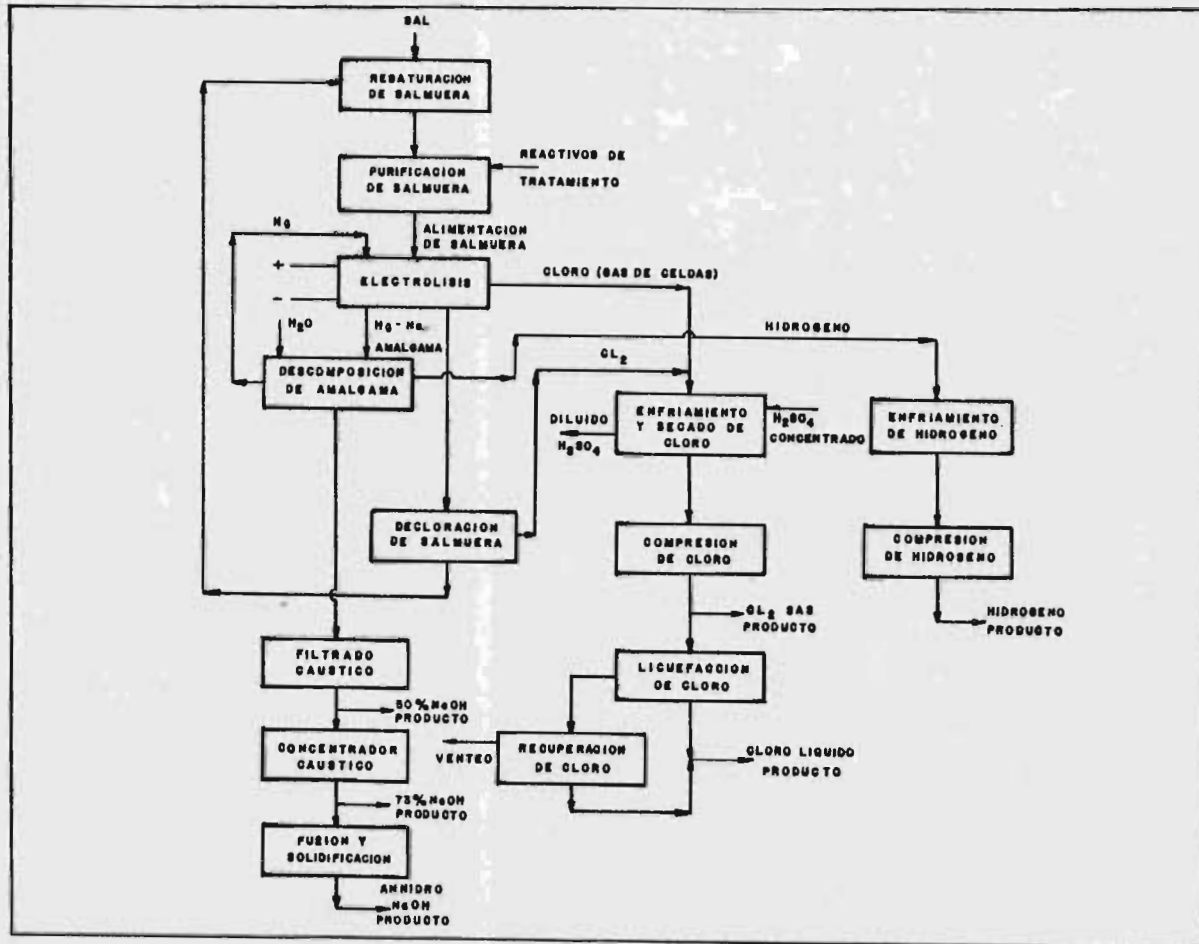


FIGURA. I. I. PROCESO DE FABRICACION DE CLORO CON CELDAS DE MERCURIO.

Este tipo de celdas requieren de un mayor consumo de energía eléctrica que una celda de diafragma para la producción de una misma cantidad de producto. Por otro lado el mercurio es un material caro, lo cual representa un alto costo inicial y de renovación.

La contaminación producida por el mercurio es una más de las desventajas de este tipo de celdas; sin embargo es posible pensar que no tienden a desaparecer, dado que actualmente se han investigado métodos que permiten reducir la contaminación por mercurio y métodos para aumentar la eficiencia, como los modernos ánodos de titanio y platino de reciente patente y actualmente tan difundidos.

El proceso tiene la ventaja de producir sosa cáustica con una concentración hasta del 73% que permite preparar el hidróxido de sodio grado Rayón, de gran pureza y tan deseada en la industria de las fibras.

El proceso requiere también de sal sólida, para la restauración de la salmuera diluida que sale de las celdas, dicha sal puede provenir de minas de sal, salmuera naturales evaporadas al sol, sal recuperada del proceso de celdas de diafragma, etc.

La purificación de la salmuera se enfoca a la eliminación de Mg, Fe, Y  $\text{CaSO}_4$ , debiendo controlar también los metales pesados como V y Cr. (4), (2)

## EL PROCESO DE CELDAS DE DIAFRAGMA

En el proceso de celdas de diafragma la salmuera ya tratada y saturada se alimenta a una celda de dos compartimientos fluyendo desde el compartimiento anódico donde se origina el cloro, hacia el compartimiento catódico donde se origina el hidrógeno y la solución cáustica. Dichos compartimientos se separan por una membrana de asbesto que se soporta en malla de hierro desde el lado catódico y a su vez dicha malla es el cátodo de la celda. Para minimizar la migración iónica que fomenta las reacciones secundarias indeseables por la llegada del ión hidroxilo,  $\text{OH}^-$  al ánodo, el gasto de alimentación es tal, que solo una parte de la sal se convierte. Entre 45% y 55% de conversión es común. (2), (4).

La solución proveniente del compartimiento catódico o catolito, conteniendo alrededor de 11% de sosa cáustica y alrededor de 16% de sodio en peso, se manda a evaporación hasta una concentración de 50% en peso de  $\text{NaOH}$ , en evaporadores de doble o triple efecto, donde también se recupera la sal no convertida y se manda a resaturación, o al almacén para su venta. Esta solución de  $\text{NaOH}$  contiene al-

DIAGRAMA DE FLUJO

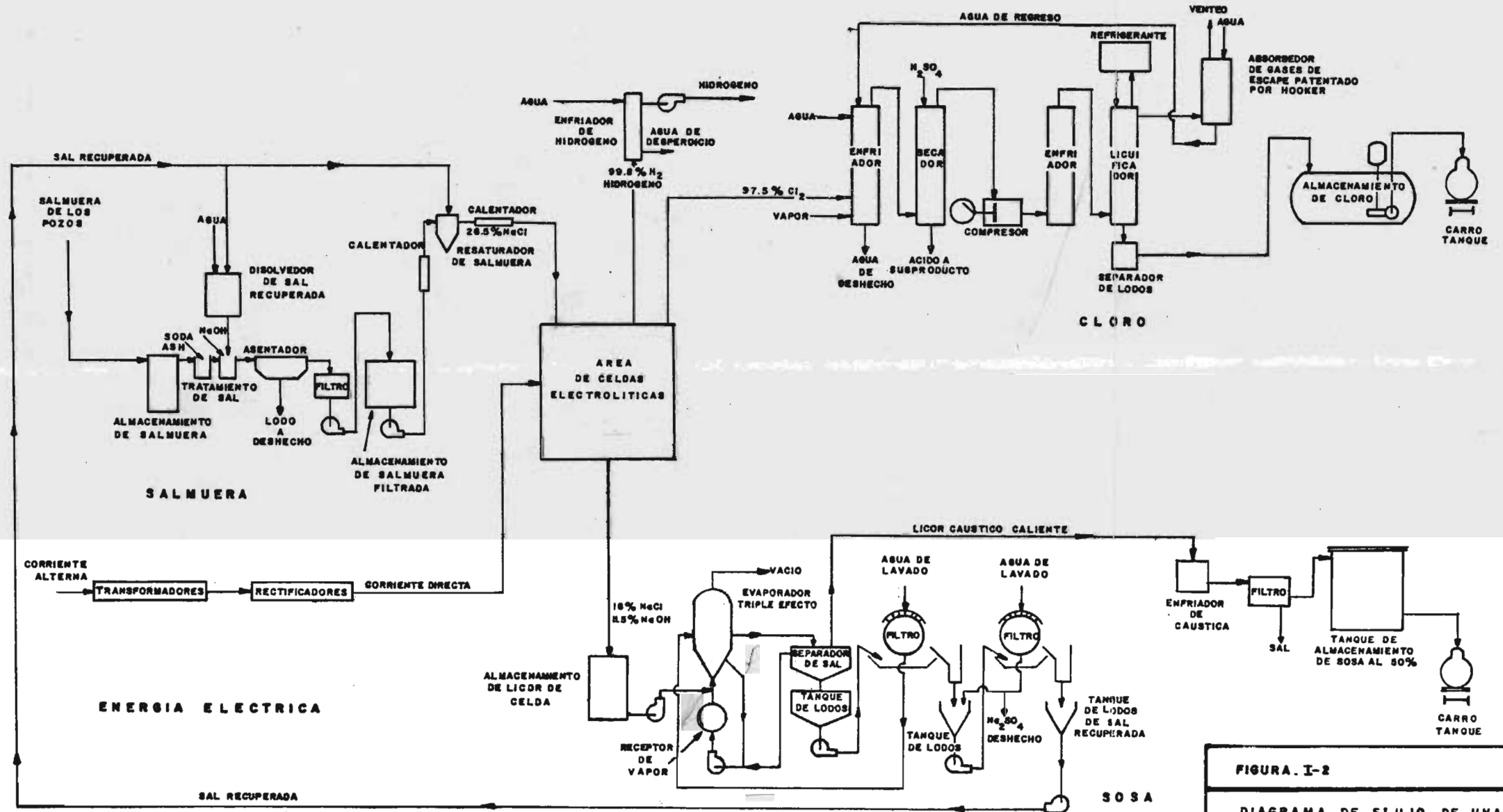


FIGURA. I-2  
 DIAGRAMA DE FLUJO DE UNA PLANTA ELECTROLITICA CLORO-SOSA CON PROCESO DE CELDA DE DIAFRACMA

rededor de 1% de cloruro de sodio y para obtener una sosa grado rayón y de alta pureza es necesario someterla a otro tratamiento, por lo cual la mayoría de la sosa producida por este proceso se vende como solución al 50%.

Las corrientes de hidrógeno y de cloro son tratadas en forma muy similar en los dos procesos, siendo de mencionarse el hecho de que debido a la abundancia de hidrógeno que se obtiene en varios otros procesos, éste se quema generalmente como combustible en las plantas de Cloro-Alcali después de ser enfriado, secado y comprimido, hasta rangos que permitan su uso (2). En la Figura 1-2, se muestra el proceso típico para el proceso de celdas de diafragma. (4), (2).

## II

### **ANTECEDENTES FUNDAMENTALES**

## II.1

### LA SALMUERA CRUDA, IMPUREZAS COMUNES Y SU INFLUENCIA EN EL PROCESO

## II, 1.- EL CLORURO DE SODIO, LA SALMUERA, IMPUREZAS COMUNES Y SU INFLUENCIA EN EL PROCESO

El cloruro de sodio ha sido siempre de gran utilidad para la humanidad y, según las fuentes a su disposición, el hombre aprendió a conseguirla.

Los primeros hombres que la utilizaron pudieron tomarla de la orilla del mar en las rocas; otros, de las plantas que la contienen en gran cantidad, quemándolas y utilizando las cenizas como sal; y algunos más pudieron tomarla a flor de tierra, de canteras de algunas regiones áridas.

Los chinos, desde siglos antes de nuestra Era, explotaban pozos de salmueras naturales con equipo de perforación ingeniosamente construido a base de bambú y madera. (1)

Las principales fuentes de cloruro de sodio explotadas en la actualidad son:

### 1.- SALMUERAS

- a) Del océano.
- b) De lagos naturales.
- c) Naturales del subsuelo.

### 2.- DEPOSITOS DE SAL GEMA

- a) Pozos de salmuera artificial.
- b) Minas de sal.
- c) Canteras de sal.

### 3.- REACCIONES QUIMICAS QUE PRODUCEN NaCl

- a) Como coproducto.
- b) Como subproducto.

La mayoría de la sal del mundo se encuentra disuelta en el mar; la cantidad estimada es de 18.7 millones de  $\text{Km}^3$  de sal sólida.

Comparando esto con la totalidad de los depósitos terrestres, estos resultan insignificantes; más aún, según K. Landes (1) "Esta sal

terrestre es realmente sal oceánica que se encuentra pasando breves vacaciones fuera de su habitat normal".

La salinidad promedio en los océanos es de 3.5% de cloruro de sodio en peso y una distribución típica de iones es la siguiente:

$\text{Cl}^-$	55 %
$\text{Na}^+$	31 %
$\text{SO}_4^{=}$	8 %
$\text{Mg}^{++}$	3.8%
$\text{Ca}^{++}$	1 %
$\text{K}^+$	1 %
$\text{CO}_3^{=}$	.2%

Los lagos con alto contenido de sal, son cuerpos separados de agua oceánica o deben su composición a la presencia de sal dentro de las rocas del piso del recipiente de agua.

El Mar Muerto es un ejemplo y debe la mayor parte de su salinidad a una disolución paulatina de los depósitos de sal existentes ahí (la "Esposa de Lot" es una espira erosional formada por disolución). (1).

Las salmueras naturales del subsuelo pueden ser originadas por la disolución de depósitos de sal o pueden ser agua de mar "fosilizada" de otras épocas geológicas, que se denominan aguas congénitas, por su origen emparentado con el de los depósitos estratificados.

La sal como producto de reacción se obtiene mayormente durante la concentración de salmueras de cloruro de calcio que resultan de la manufactura de soda Ash. Otras fuentes son las reducciones de los cloruros metálicos con sodio, tal como se hace con el  $\text{TiCl}_4$ .

Los depósitos de sal sólida son formaciones geológicas en el subsuelo que existen en algunas regiones de la tierra: pueden tener hasta 400 mts. de espesor (como el depósito de Stassfurt en Alemania). Generalmente se presentan en capas coloreadas, de 5 a 10 cms. de grosor, separadas por delgadas bandas oscuras.

Para explicar el origen de los depósitos de sal Gema y de sus impurezas comunes, así como el método de obtención de  $\text{NaCl}$  a partir de agua de mar, resulta interesante mencionar el experimento de



Usiglio (1) sobre el proceso de evaporación del agua del mar.

Usiglio encontró que nada, exceptuando un poco de hidróxido de hierro, precipita, hasta que no se evapora el 47% de la muestra; entre este punto y el 81% evaporado, precipita el .4 del 1% de carbonato de calcio y también empieza a separarse sulfato de calcio hidratado (yeso), el cual termina su separación al haberse evaporado el 97%.

El cloruro de sodio empieza a precipitar alrededor del 90% de evaporación y termina hasta 98.78%.

En el escaso licor que sobra hay una mezcla de todas las sales originales, excepto de sulfato de calcio.

Pequeñas cantidades de cloruro y sulfatos de calcio precipitan -- conjuntamente con el NaCl.

Si se mide el volumen de los sólidos totales de la muestra evaporada a sequedad, éste representa el 1.74% del volumen original de agua marina.

Todo esto explica por qué en las técnicas modernas de obtención de sal partiendo de agua de mar, se efectúa una evaporación escalonada y solo las etapas intermedias producen sal de calidad. El cambio de estanques permite separar las etapas de precipitación (8).

El experimento también muestra como existe un traslape considerable en la precipitación de sulfato de calcio hidratado con el cloruro de sodio, y de ahí que sea el compuesto más común encontrado en la sal gema.

En la realidad, las estratificaciones de sal presentan diferencias, con un arreglo típico del precipitado del laboratorio, pero esto se debe a la forma tan especial de la naturaleza para realizar las evaporaciones, mismas que debieron haber sido interrumpidas muchas veces; además, en el fondo de los depósitos se halla sulfato de sodio anhidro, en lugar de yeso, y probablemente esto se debe a una recristalización a más altas presiones, provocadas por el peso de las capas superiores.

Un análisis típico de la sal estratificada es el siguiente:

Sal Roca de Detroit Mich.

Humedad.	.141 %
Insolubles en el agua	2.484 %

Sulfato de calcio.	.881 %
Cloruro de magnesio.	.049 %
Cloruro de sodio.	96.38 %
Cloruro de sodio base seca	96.54 %

La explicación más aceptada sobre el origen de las capas de sal y que explica el de los más grandes depósitos descubiertos, es la teoría de la invasión del mar a grandes regiones planas del continente, - que a la vez se fueron sumergiendo paulatinamente. Esta teoría implica ciertos pasos cronológicos:

a) La Plataforma Continental era casi plana y con poca elevación sobre el mar en épocas remotas.

b) Grandes áreas de esta plataforma se sumergieron, dando lugar a aguas marinas invasoras, que originaron mares grandes y de baja profundidad.

c) Comenzó o se renovó un plegamiento que originó un gran recipiente en los márgenes del mar epicontinental.

d) Hubo una sedimentación del recipiente y del mar con material arcilloso y orgánico.

e) Disminuyó el nivel del mar hasta el borde del recipiente.

f) Vinieron períodos de evaporación del agua del recipiente hasta el inicio de precipitaciones, que fueron alternadas con enriquecimiento de agua del océano derramada por el borde.

Por lo bajo del mar epicontinental y la distancia desde el mar abierto hasta el recipiente, la salinidad debió haber sido anormal, y conjuntamente con un paulatino hundimiento del recipiente, se originó un gran depósito salino.

g) El siguiente paso pudo haber sido un levantamiento de la región del recipiente que cortó la entrada de agua de mar, y el cuerpo se secó cubriéndose después por sedimentos y polvo acarreados por la lluvia y el viento.

Pudo haber sido igualmente un rehundimiento que detuvo la precipitación e incluso redisolvió la capa de sal formada.

A un proceso como el descrito debió haber continuado un cambio postdeposicional de la sal, que explica las características de los depósitos

sitos explorados (1).

## LA SALMUERA

La fuente de cloruro de sodio empleada en el proceso que el presente trabajo involucra, es una salmuera artificial, originada en el interior de un pozo de minado en solución hecho en un domo salino del Istmo de Tehuantepec.

Un domo salino es una formación geológica originada por un desplazamiento interno de depósitos estrastratificados de sal debido a la presión ejercida sobre ésta por todas las capas de sedimento superiores a ella, y que la obliga a fluir plásticamente durante un movimiento tectónico.

Esto se manifiesta en ciertas regiones de la tierra por la aparición, muchas veces a nivel del piso, de cuerpos salinos aproximadamente circulares o elípticos, que comunmente se denominan domos.

Estos cuerpos en su interior son aproximadamente cilíndricos y pueden tener forma de hongo, debido a una lixiviación en la superficie, como en el área del Colorado-Utha, pero pueden permanecer en forma de "témpanos de sal", como en regiones áridas de Iran, con longitudes hasta de 5 Km. En la costa del Golfo de los E.U.A. y la región de Tehuantepec son abundantes, lo cual da evidencias de la existencia de un enorme depósito de sal existente circundando y penetrando el Golfo de México.

Los diámetros de domos varían entre .2 y 6.5 Kms.

Los lugares típicos de localización son: Golfo Pérsico, Zona Utha-Colorado, Rumania, Istmo de Tehuantepec, Costa del Golfo de México, en E.U.A., Louisiana y Texas.

Además de la obtención de sal, estas estructuras pueden ser exploradas para obtener azufre, pues la intrusión de sal crea trampas que pueden acumular incluso petróleo en las rocas fracturadas de los costados, en los sedimentos superiores o en la zona cavernosa sobre la masa de sal. Debido a esto, lo más reciente en Geología de domos ha sido investigado por los Geólogos-Petroleros.

Se han encontrado profundidades hasta de 10 000 metros.

El minado en solución (método empleado en el domo que produce la sal para Cloro de Tehuantepec, S.A. de C.V.), se basa en la formación de una cavidad en un depósito salino por disolución de éste

mediante la alimentación de agua. Los mecanismos por los cuales -- ocurre la disolución y saturación de la solución son dos: la difusión de la sal ionizada desde la pared hasta el seno de la solución, y la convección originada por diferencias de temperatura, densidad y presión, que provocan una circulación del líquido dentro de la cavidad.

Para la extracción de sal de depósitos salinos subterráneos se utilizan dos métodos:

## SISTEMA DE TUBOS CONCENTRICOS

### SISTEMA DE GALERIAS

El sistema de tubos concéntricos consiste en hacer una perforación que puede tener una profundidad entre 500 y 1000 metros dentro de la formación salina. El pozo se forma y explota por medio de un sistema de tubos concéntricos con un cabezal para las posibles entradas y salidas de líquido; por sus boquillas se inyecta agua, se inyecta kerosina u otro hidrocarburo y se saca la salmuera, este cabezal se llama comunmente "Arbol de Navidad".

El objeto del hidrocarburo es el de evitar disolución de sal en el techo del pozo o en las paredes que circundan al entubado y que -- provocarían un derrumbe dentro del pozo.

Durante la formación de la cavidad el movimiento de estos tubos determina el contorno de la cavidad.

Esta técnica se emplea principalmente en domos salinos con gran éxito.

El sistema de galerias consiste de dos o más perforaciones que se comunican por fractura de los estratos insolubles. Esta técnica se emplea principalmente en depósitos de sal estratificada.

El depósito salino del Istmo de Tehuantepec tiene aproximadamente 290 Kms. de largo y unos 75 Kms. de ancho; ocupa el plano de la costa desde el sur de Veracruz, pasa por el norte de Tabasco y posiblemente llegue más allá de Campeche.

A lo largo del manto, algunos de los domos más importantes -- son:

Domo de Tuzandepetl (Ver.)  
Domo de Jáltipan (Ver.)  
Domo de Nuevo Teapa (Ver.)  
Domo de Medellín (Tabasco)

De éstos, el domo de Tuzandepetl es actualmente explotado para obtención de salmuera, misma que emplea Industrias Químicas del Istmo, S. A. en su planta de Cloro-Alcali.

El domo de Jáltipan será la fuente de la salmuera empleada en el proceso de celdas de diafragma para la producción de cloro y sosa por Cloro de Tehuantepec, S.A. de C. V.

Análisis típicos en domos salinos del Istmo de Tehuantepec y -- E.U.A. son los siguientes:

(Indicados en por ciento peso a peso)

	<u>ISTMO DE TEHUANTEPEC</u>		<u>E. E. U. U.</u>	
	<u>Domo "A"</u>	<u>Domo "B"</u>	<u>Domo "A"</u>	<u>Domo "B"</u>
Na <sup>+</sup>	10.2171	9.9324	10.1337	10.116068
K <sup>+</sup>	.05154	.1010	-	-
Ca <sup>++</sup>	.1230	.12180	.131176	.120588
Mg <sup>++</sup>	.00136	.07342	.0039389	-
Cl <sup>-</sup>	15.795	15.6564	15.751851	15.613932
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	.2860	.2535	.322824	.289412
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	.041	.0073	-	-
Sólidos Totales	26.515	26.1538	26.379000	26.140000
H <sub>2</sub> O	73.485	73.8462	73.621000	73.860000
TOTAL	100.000	100.000	100.000	100.000

#### IMPUREZAS COMUNES Y SU EFECTO

En general, las impurezas de la sal gema son, como ella, de origen mineral, y solo las posibles inclusiones de gases o líquidos serían una excepción. Debido a que los depósitos se originan de la evaporación de agua de mar, todos poseen generalmente una composición similar, con variación sólo en las cantidades relativas de sus componentes.

Los métodos analíticos húmedos determinan únicamente las canti

dades de especies iónicas individuales; sin embargo, éstas pueden ser apareadas correctamente con ayuda del análisis Petrográfico, por la identificación de los minerales presentes. De esta manera, es posible conocer cualitativamente y cuantitativamente las impurezas de una muestra con suficiente aproximación.

Los minerales más comunes encontrados en los domos de la Costa del Golfo, orden aproximado de abundancia, son:

Anhidrita	$\text{CaSO}_4$
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ; $\text{Ca}(\text{Mg, Fe, Mn})(\text{CO}_3)_2$
Calcita	$\text{CaCO}_3$
Pirita	$\text{FeS}_2$
Cuarzo	$\text{SiO}_2$
Limonita	$\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Hauerita	$\text{MnS}_2$
Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Celestita	$\text{SrSO}_4$
Barita	$\text{BaSO}_4$
Sales de potasio	
Aceite	
Gas	
Materia carbonácea	

Debido a que la sal gema se origina de agua del océano evaporada; en un análisis suficientemente sensible se pueden hallar cantidades espectroscópicas de casi todos los elementos existentes, pero desde el punto de vista de tratamiento de salmuera se ignoran ordinariamente por las insignificantes cantidades que representan. Sobre los más importantes se puede comentar algo:

ANHIDRITA. Este es el nombre mineralógico del sulfato de calcio anhidro y muchas veces se le dice impropriamente "yeso"; sin embargo, el "yeso" es sulfato de calcio con 2 moléculas de agua de cristalización ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) y no se encuentra en la sal roca como una

especie primaria. El yeso es más rápidamente soluble que la anhidrita, la cual tiene una velocidad de disolución bastante baja.

La anhidrita pasa a ser yeso si permanece mojada largo tiempo o sumergida en salmuera. De todo esto se infiere que una disolución rápida evitará la solubilización de la anhidrita, mientras una lenta disolución favorecerá el aumento de iones, calcio y sulfato en la salmuera.

DOLOMITA. Este carbonato de calcio y magnesio se presenta en pequeñas cantidades y va acompañado de iones de fierro y manganeso; es insoluble en el agua pero soluble a pH bajo.

PIRITA Y HEMATITA. Estos minerales de fierro están presentes en pequeñas cantidades. La hematita tiene un poder colorante enorme, aún en pequeñas cantidades, si está finamente dividido, y es el principal colorante oscuro de la sal. Sin embargo existe fierro disuelto en las salmueras, que se originan del agua de disolución o de la corrosión del equipo.

CLORUROS DE CALCIO Y MAGNESIO. Además de las anhidritas, de lenta y limitada solubilidad, las únicas otras impurezas solubles en agua comúnmente reportadas son los cloruros de calcio y magnesio, que se consideran presentes como inclusiones líquidas.

Aunque algunos minerales originan trazas en su disolución, para propósitos prácticos se consideran insolubles en agua. Por ello, una salmuera hecha a partir de sal minada en roca puede ser considerada como si solo tuviese: sulfato de calcio, cloruro de calcio, y cloruro de magnesio, como impurezas.

Los pozos de salmuera originan un largo tiempo de contacto con las impurezas, incluyendo la anhidrita, y estan bajo grandes presiones hidrostáticas, con lo que se favorece la disolución de gases, como  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ ; el primero produce bicarbonatos solubles de calcio y magnesio, que precipitarán en la superficie al terminar la presión como carbonatos. El sulfuro de hidrógeno ataca las tuberías y el equipo en general.

Ademas de las impurezas propias de la sal, existen otras dos fuentes de impurezas: el agua empleada para la disolución y el equipo que está en contacto con la salmuera. De cualquiera de estas fuentes pueden provenir reactivos que favorezcan la disolución de los insolubles.

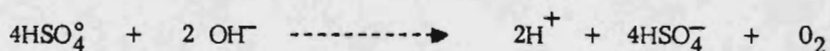
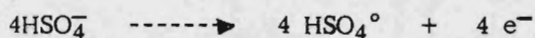
El control principal de impurezas se enfoca sobre los iones  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{SO}_4^-$ , y  $\text{Fe}^{+++}$ .

Para el proceso de celdas de diafragma, el Ca, Mg y Fe son removidos lo mejor posible, mientras el sulfato se mantiene dentro de límites tolerables.

La salmuera usada debe ser liberada substancialmente de calcio, magnesio y fierro por las siguientes razones: los hidróxidos de calcio y de magnesio serán precipitados por el hidróxido de sodio formado en la celda, con lo que además de consumirse álcali y repercutir en la eficiencia de corriente de la celda, dicho precipitado bloqueará rápidamente los poros del diafragma, lo cual inutilizará la celda.

El fierro dará al licor cáustico una coloración indeseable que será imposible de eliminar en el proceso.

En adición a estos iones, el sulfato debe ser eliminado de la salmuera hasta no exceder de 3 a 5 gramos por litro, para evitar la corrosión excesiva del cátodo de acero y para no disminuir la eficiencia de corriente con la reacción secundaria anódica del ión bisulfato formado por el pH del licor anódico:



Otros de los efectos del ión sulfato en el proceso de celdas de diafragma es en la sección de evaporación de licor cático, donde debido a la solubilidad inversa del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , éste cristalizará, incrustando las paredes calientes de los elementos de calentamiento; además, a altas concentraciones el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  da origen, junto con el NaOH y el NaCl, a una sal triple, cuyo cristal, si es removido, implica una pérdida de producto en dicha sal, formando parte de ella. La sal triple se forma así:  $4\text{NaCl} \cdot 5\text{NaSO}_4 \cdot 4\text{NaOH}$ , y será necesario implementar un sistema que permita recuperar esta sosa y eliminar el sulfato de sodio de manera eficiente. Este sistema se tiene implementado en Cloro de Tehuantepec, para el  $\text{SO}_4^-$  residual.



II. 2  
EL TRATAMIENTO DE SALMUERA  
Y SU IMPORTANCIA

## II, 2.- EL TRATAMIENTO DE SALMUERA Y SU IMPORTANCIA

Aunque todo el presente trabajo esta enfocado al tratamiento de salmuera típica de una planta con proceso de celdas de diafragma y - que obtiene su materia prima por minado en solución de un domo salino, es de gran utilidad mencionar la mayoría de las técnicas de tratamiento de salmuera y otras formas de evitar las impurezas en la materia prima.

No hace falta decir que no existen dos plantas cloro-sosa que manejen el problema de purificación de salmuera exactamente en la misma forma; ésto parece ser más arte que ciencia.

Es común que un gran porcentaje de los problemas en las plantas cloro-sosa tengan su origen en la purificación, por lo que su importancia es fundamental.

Para evitar las impurezas mencionadas en el apartado anterior, existen dos técnicas básicas: Solubilidad Controlada y Remoción Química.

Los elementos más indeseables, como son calcio, magnesio, hierro y sulfatos, deberán ser controlados al máximo posible.

### LA SOLUBILIDAD CONTROLADA

Este método tiene su mayor aplicación en los procesos que emplean como materia prima sal sólida (aunque, como veremos, algunas técnicas se pueden aplicar al minado solución) y es inherente a la preparación de la salmuera.

Ordinariamente, al saturar una solución con NaCl y CaSO<sub>4</sub> (anhidrita) la sal que se disolverá primero es el NaCl, y por equilibrios de solución se disuelven alrededor de 3 y 5 g. p. l. de CaSO<sub>4</sub>; sin embargo, para que esto suceda, se necesita más tiempo que el que utiliza todo el NaCl en disolverse; de aquí que sea mejor evitar un prolongado tiempo de contacto de los insolubles momentáneos de anhidrita con la salmuera.

Aproximadamente más de la mitad de CaSO<sub>4</sub> del disuelto en el equilibrio se evita, empleando tiempos no mayores de 10 minutos de la disolución a la remoción de residuos (Gardner and Ward, U.S. Patent 2787591).

Otro de éstos métodos contra el  $\text{CaSO}_4$  y con el mismo principio de la solubilidad rápida, utiliza los llamados inhibidores de la velocidad de disolución.

Los agentes inhibidores pueden ser uno o más de los polifosfatos solubles, de los cuales el más conocido es el hexametáfosfato de sodio. Este proceso ( Roland and Ralston U.S. Patent 2906600 ) reduce en no menos de la mitad el sulfato de calcio disuelto, en un tiempo -- hasta de 2 horas.

Uno más de este tipo es el empleo de los llamados Supresores, desarrollados por Monsanto, los cuales disminuyen fuertemente la velocidad de disolución durante los primeros minutos, aunque poco después la aumenten desmedidamente; con éste método y un sistema de di solución apropiado se elimina casi todo el posible  $\text{CaSO}_4$  (11).

De los métodos mencionados ninguno parece tener aplicación para el minado en solución, debido al largo tiempo de contacto obligado. Sin embargo, existen métodos que permiten abiertamente su utilización en pozos de salmuera. Uno de ellos consiste en controlar la cantidad de sulfato de calcio, haciendo uso del principio del producto de solubilidad: en celdas de mercurio se deja aumentar el calcio para tener poco sulfato (Gardner and Ward) mientras en celdas de diafragma como el calcio es más indeseable se hace lo contrario: con el  $\text{SO}_4^{2-}$  existente en salmuera tratada y recirculada en forma de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  se adiciona un exceso de su proporción estequiométrica con el ión  $\text{Ca}^{++}$ , y esto da como resultado una disminución de la cantidad disuelta de anhidrita.

Todavía existe otro método en el cual aún se están haciendo los mejores avances de investigación, y consiste en introducir junto con el agua de disolución o en la salmuera de recirculación una sustancia química, la cual forma una película o barrera protectora sobre la superficie de los granos de anhidrita, tan pronto estos quedan expuestos a la solución (1).

En este campo hay mucho ya explorado por los investigadores de las grandes empresas químicas, quienes no siempre publican sus trabajos.

## LA REMOCION QUIMICA

Para la eliminación de las impurezas comunes más indeseables - ya mencionadas, estos son los métodos normalmente empleados y que consisten fundamentalmente en formar un compuesto insoluble que precipite:

## REMOCION DE Ca<sup>++</sup>

Sabemos que el calcio se encuentra presente principalmente como CaSO<sub>4</sub> y CaCl<sub>2</sub> que logrará eliminarse si se le convierte en carbonato (insoluble):



Las reacciones ocurren en forma un poco lenta y el grado con que se completan depende de varios factores, como son: tiempo, temperatura y exceso de reactivo.

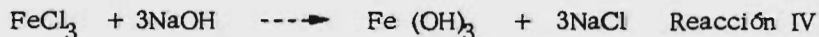
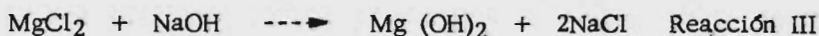
Dependiendo del tamaño de la planta, el carbonato de sodio puede ser comprado ( ANHIDRO ) en su presentación técnica, y alimentarse por medio de un dosificador de sólidos, puede ser generado dentro de la misma planta utilizando una torre de carbonatación de solución cáustica, empleando para ello los gases de combustión de la sección de generación de vapor, en cuyo caso se obtendrá en solución un poco diluida y con cierta cantidad aún de álcali, como podremos apreciar más adelante.

El precipitado de CaCO<sub>3</sub> es cristalizado, pero algunas veces demasiado fino y lento en su asentamiento.

Este tratamiento con soda Ash se hace en primer lugar secuencialmente, pues el asentamiento de este precipitado es ayudado por el asentamiento del hidróxido de magnesio que se describe después.

## ELIMINACION DE FIERRO Y MAGNESIO

Magnesio y hierro se encuentran presentes ordinariamente como cloruros, aunque puede presentarse óxido férrico insoluble en suspensión. Los dos cloruros se precipitan como hidróxidos con la adición de álcali; en éste caso se usa sosa cáustica como autoconsumo de la planta. Las reacciones son las siguientes:



Es de importancia que, de ser posible, se trate con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> la salmuera antes de adicionar el NaOH, debido a que el precipitado de Mg(OH)<sub>2</sub> tiene forma de un grande y gelatinoso flóculo que tiende a asentarse inmediatamente. Al hacer esto, atrapa al fino y cristalino precipitado de CaCO<sub>3</sub> y ambos se depositan a una velocidad combinada

mayor. La turbidez residual también disminuye.

El  $Mg(OH)_2$  se forma instantáneamente y la delicadeza del floculo demanda que no exista turbulencia innecesaria, pues de lo contrario, se asentará muy lentamente.

El  $Fe(OH)_3$  no presenta problema de asentamiento. Debido a todo esto, el  $NaOH$  se adiciona justo antes de la etapa de asentamiento y la floculación se lleva a cabo cuidadosamente.

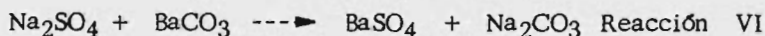
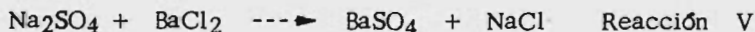
Si el tratamiento se llevara a cabo empleando como fuente de  $OH^-$  el  $CaO$  o el  $Ca(OH)_2$  (cal viva o apagada), todas las ventajas antes mencionadas se perderían al tenerse que remover el calcio introducido con el reactivo, tal como es el caso en las plantas de sal que no son de cloro-álcali.

La precipitación de  $Mg(OH)_2$  empezará aproximadamente a un pH de 8 y estará completa entre 10.5 y 11.

### ELIMINACION DE SULFATOS

Los sulfatos en la salmuera casi invariablemente provienen del  $CaSO_4$  original; el tratamiento con soda ash hace que se transformen a  $Na_2SO_4$  y constituyen un verdadero problema de control. Los únicos reactivos que pueden servir para precipitarlos son  $BaCl_2$  y  $BaCO_3$ ; sin embargo, ambos son muy caros y extremadamente venenosos.

Las reacciones serían:



Este método se emplea aún en algunas plantas con celdas de mercurio, pues el ión sulfato aumenta el consumo de grafito por tonelada de cloro producido (los nuevos ánodos plantinizados permiten tener un control menos estricto).

En las plantas cloro-álcali con proceso de celdas de diafragma, este método no se usa, debido a que, como el control de calcio es ineludible, todo el sulfato se torna  $Na_2SO_4$  y este aparece en la sal recuperada de los evaporadores. Esta sal puede liberarse parcialmente de sulfatos y recircularse a la alimentación, efectuándose el control de la cantidad presente dentro del sistema con la purga intermitente o continua de una corriente con alto contenido de sulfato de sodio.

Es importante considerar siempre las pérdidas de sal que esto puede acarrear. Además, se puede diseñar un buen sistema aprovechando la solubilidad inversa del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con la temperatura y/o la posible cristalización del decahidrato ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) enfriando la corriente.

El  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  no debe estar presente a la entrada de celdas en cantidades mayores de 5 g.p.l., debido a su nocividad ya explicada anteriormente; sin embargo, algunas plantas operan con valores mayores.

### EL EXCESO DE REACTIVO

Para remover la mayor cantidad posible de calcio, fierro y magnesio, tal como es necesario en salmueras para celdas de diafragma, se debe emplear un exceso de soda ash y de sosa.

Sin embargo, dicho exceso debe estar también restringido, debido a que los reactivos de tratamiento participarán en las reacciones de celda, comportándose ellas mismas como impurezas y produciendo subproductos indeseables.

El  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en el compartimiento anódico producirá  $\text{CO}_2$  al descomponerse al pH y temperatura existente ahí.

El  $\text{NaOH}$  introduce el ión  $\text{OH}^-$  al compartimiento anódico, donde se descompone y produce oxígeno, reduciendo la eficiencia de corriente.

La práctica actual ha hecho que estas cifras se reduzcan así:

Sosa cáustica    entre 0.006 y 0.012 gpl.

Soda ash        entre 0.36 y 0.72 gpl.

El exceso de reactivo es siempre el mismo, se trate de salmuera poco impura o muy impura. Esto es importante, debido a que se reduce el tiempo de reacción.

Usando la cantidad teórica de reactivo, la reacción de formación de  $\text{CaCO}_3$  se completaría en varias horas, pero con un exceso de 0.8 gpl., la reacción se completa al 90% en 15 minutos y casi totalmente en menos de 1 hora; dando una concentración de  $\text{CaCO}_3$  soluble de menos de 1 ppm.

## EQUIPO DE TRATAMIENTO QUIMICO

Cuatro etapas se deben distinguir en este proceso para asignar - los equipos apropiados; éstas son:

- a) Etapa de Reacción.
- b) Etapa de Floculación.
- c) Etapa de Clarificación.
- d) Etapa de Filtración.

Con esto, se generarían los siguientes equipos:

- a) Tanque Reactor.
- b) Floculador.
- c) Clarificador.
- d) Filtro.

El floculador y el clarificador se pueden construir en una sola - unidad, consistente en un clarificador que posee en el centro un pozo especial, de agitación benigna para la floculación.

En realidad el equipo no es muy diferente de aquél empleado en tratamiento de agua.

a) La etapa de reacción se lleva a cabo en 2 ó 3 tanques con un tiempo de retención total de aproximadamente una hora, en virtud de la reacción de precipitación de calcio con carbonato de sodio, que resulta muy lenta; sin embargo, gracias al exceso de reactivo recomendado, se completa prácticamente en menos de una hora. La reacción de precipitación de hidróxidos es rápida y la solución cáustica puede añadirse en el último de los tanques, pero para evitar la agitación necesaria se añade preferentemente en la canaleta descubierta que conduce al licor hacia el pozo de alimentación del floculador-clarificador.

En los casos en que se emplean las sales de bario, el tiempo - debe ser un poco mayor.

b) La floculación se verifica en el mencionado pozo de alimentación del floculador-clarificador, donde la suave agitación hará que los flocos de hidróxido de magnesio y fierro atrapen a los cristales de  $\text{CaCO}_3$  para que se favorezca la velocidad de asentamiento. Esta eta-

pa se puede ayudar con la adición de almidón u otro floculante apropiado como sulfato ferroso y flóculos sintéticos, pero solo en aquellos casos en que las cantidades de impurezas removidas no originen anteriormente suficiente floculante. (2), (1).

c) La clarificación se lleva a cabo en la parte circundante del pozo de alimentación, y esta constituye la mayor parte del volumen del tanque.

La velocidad de ascenso del líquido permitirá el asentamiento de los flóculos. Estas velocidades varían desde 20 litros por minuto por metro cuadrado hasta tan bajas como 8 litros por minuto por metro cuadrado.

El precipitado depositado en el fondo se mueve hacia el centro por la acción de las paletas de los brazos girantes del clarificador; de ahí se sacan por bombeo hacia su destino final, con o sin un previo lavado para recuperar la sal que los acompaña.

La salmuera clarificada se derrama continuamente hacia un canal circundante en lo alto del clarificador, desde donde se envía hacia la última etapa de tratamiento:

d) La filtración se realiza siempre como forma eficaz de retirar la turbidez remanente en la solución, dando el acabado final o pulido.

Estos filtros pueden ser de arena o de un material comercialmente conocido como "Antrafilt" (básicamente antracita) pueden funcionar por gravedad o por flujo forzado.

En muchas plantas europeas, a la salmuera que viene de los tanques de reacción se le da una filtración total en un filtro de hojas a presión. (13).

La salmuera de claridad insatisfactoria originará una sobrecarga en los filtros y esto a su vez mayor número de retrolavados y pérdidas de sal.



II. 3

LA NECESIDAD DE UNA TORRE DE REACCION  
CO<sub>2</sub>- LICOR CAUSTICO COMO FUENTE DE Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

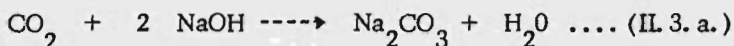
### IL 3. - LA NECESIDAD DE UNA TORRE DE REACCION CO<sub>2</sub>-LICOR CAUSTICO COMO FUENTE DE Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Se ha explicado ampliamente lo que deberá suceder para que la salmuera que llegue a electrólisis sea apropiada, así como también los fundamentos que nos obligan a consumir una cierta cantidad de carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

El siguiente paso consiste en analizar el cómo conseguir este reactivo.

El carbonato de sodio puede conseguirse directamente de los fabricantes, envasado en sacos o a granel, teniendo una pureza adecuada que le hace apto, incluso para procesos de tratamiento de agua. Este producto no es de ninguna manera barato y además involucra un sobre costo por concepto de flete hasta su punto de utilización.

Por otro lado tenemos que el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> puede ser fabricado dentro de una planta del tipo a la que se analiza, si se tiene en cuenta que la siguiente reacción origina el producto deseado:



Esta reacción es posible dentro de la planta dado que el hidróxido de sodio (NaOH) es un producto que existe en gran parte de todo el proceso en distintas concentraciones y con variadas cantidades de otros componentes en solución, hasta llegar a una concentración de 50% y con un pequeño porcentaje de cloruro de sodio en su fase final.

Por otra parte se sabe también que la planta deberá contar con un generador industrial de vapor para calentamiento, el cual, consumirá hidrocarburos cuya combustión originará gases que contienen anhídrido carbónico (CO<sub>2</sub>).

La cuestión fundamental de decidir cual de las dos formas de conseguirlo es la apropiada, se analizará con suficientes datos en el capítulo V, por el momento se ha de mencionar que fabricarlo en la misma planta es más conveniente que comprarlo, por lo cual a continuación nos abocaremos a su fabricación y a los problemas implicados.

El procedimiento para provocar el contacto del hidróxido de sodio y el anhídrido carbónico está relacionado con múltiples decisiones intermedias, el estudio de las cuales es uno de los objetos de todo el presente trabajo.

Todo el equipo necesario para efectuar la reacción IL 3. a se detallará al tratar la descripción del sistema propuesto en el apartado III I sin embargo la parte fundamental del equipo que facilitará la operación de contacto entre las dos sustancias será indudablemente un reactor.

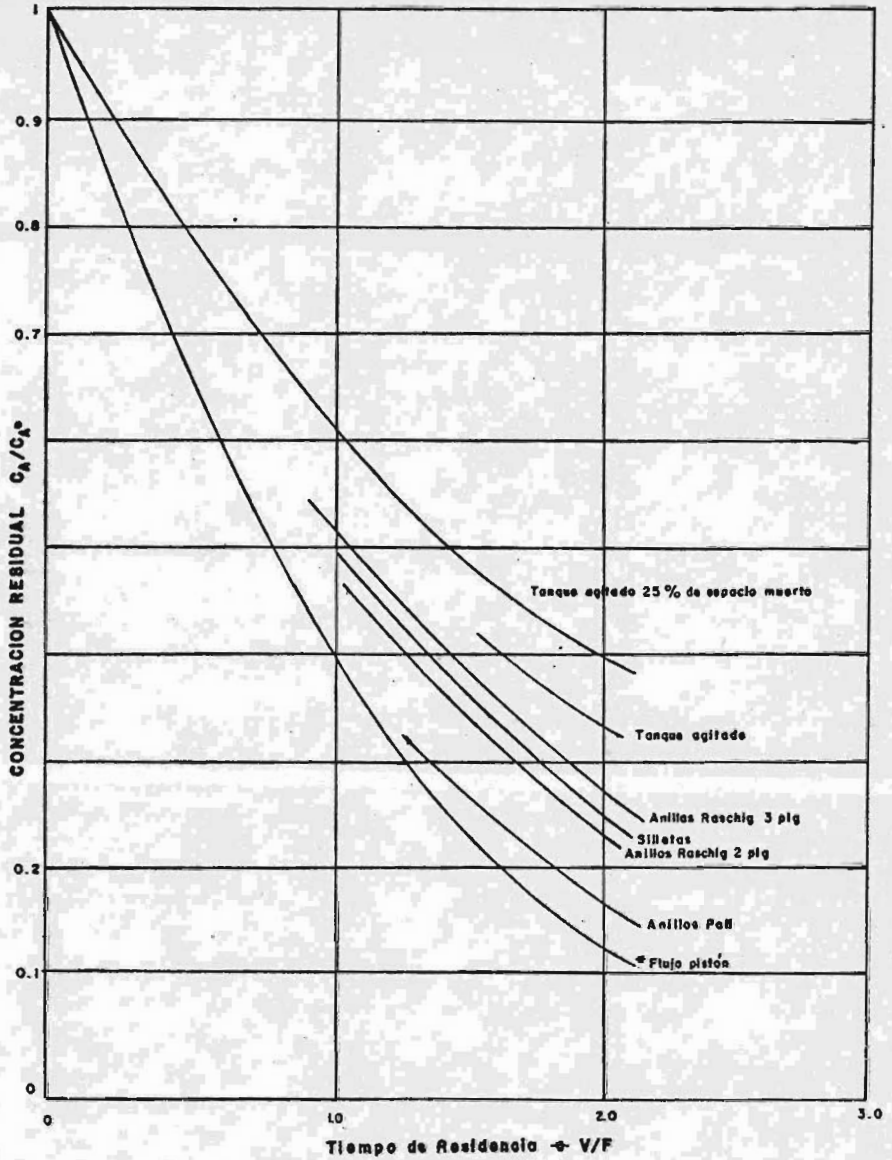
Resulta por tanto inmediato hacer una selección del reactor que se deberá emplear.

Frecuentemente al hablar de diseño de reactores nos inclinamos a pensar en un tanque agitado o acaso en un reactor continuo multitubular, sin embargo para nuestro caso la mejor elección resulta ser que el reactor sea una torre empacada. Las razones de tal selección son las siguientes:

1. - En los reactores continuos agitados aunque el costo por unidad de volumen es bajo, los problemas para alcanzar un agitado correcto aumentan los costos de operación y bajan la conversión.
2. - Aunque en los reactores multitubulares se alcanzan practicamente las características de "Flujo Tapón", estos presentan un alto costo por unidad de volumen.
3. - Las torres empacadas tienen las ventajas de los dos mencionados tipos, pues se acercan mucho al comportamiento de flujo tapón y tienen un costo moderado por unidad de volumen, siempre y cuando se empleen distribuidores apropiados y se emplee el empaque adecuado.
4. - La reacción que se deberá realizar es de tipo heterogénea entre las fases líquida y gaseosa y esto es uno más de los argumentos en favor de torre empacada.
5. - La reacción no necesariamente requiere que se le suministre calor durante la reacción ni se debe realizar a presión elevada lo cual no hará sofisticado el diseño de una torre.

En apoyo a todo lo hasta aquí expresado en favor de las torres empacadas utilizadas como reactor J. L. Bauer y T. E. Corrigan de la Universidad Estatal de Ohio E. E. U. U. publicaron en Chemical Engineering de Marzo 27, 1967 un amplio análisis teórico en el cual la conclusión obtenida es: "Siempre que se pueda utilizar una torre empacada para reactor ésta resultará la solución óptima al compararla con otros tipos de reactor .

Figura II.3.1 Reactividad comparada de tipos de reactor  
 (Bauer y Corrigan, Chem. Eng. Mag. 1967)



De todo lo anterior se concluye que con objeto de obtener dentro de la planta el deseado carbonato de sodio lo conveniente será desarrollar la mejor forma de realizar la reacción IL 3. a. en una torre empacada la cual resultará nuestra buscada fuente de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

En la figura IL 3.1 se muestran gráficamente los resultados obtenidos por Bauer y Corrigam revelando el aumento de reactividad con cada tipo de reactor y cada tipo de los empaques analizados. Se ha empleado el modelo de Dispersión Axial para tomar en cuenta la desviación relativa al flujo tapón.

II. 4  
LA FUENTE DE CO<sub>2</sub>

## II, 4.- LA FUENTE DE CO<sub>2</sub>, INFLUENCIA E IMPORTANCIA DE SU SELECCION

Es posible decir que cualquier gas, razonablemente libre de polvo, anhídrido sulfuroso, e hidrocarburos gaseosos, pero con un porcentaje suficiente de CO<sub>2</sub>, puede emplearse para reaccionar con una solución de hidróxido de sodio y producir carbonato de sodio en forma aceptable para un tratamiento de salmueras impuras.

Resulta inmediato pensar que la corriente de gases de combustión de la sección de calderas en la planta, será la fuente indicada de CO<sub>2</sub>, siempre y cuando ésta cumpla con los requerimientos básicos que a continuación se exponen:

La baja concentración de CO<sub>2</sub> en el gas empleado disminuye la velocidad de reacción, pues dicha velocidad es proporcional a las concentraciones de reactivos. Tales concentraciones bajas provocan un gran aumento en el tamaño del equipo requerido para la reacción.

La naturaleza propia de la reacción demanda CO<sub>2</sub> en concentraciones por lo menos entre 10 y 15 % en volumen. (19)

Altos contenidos de SO<sub>2</sub> en la corriente, reaccionarían con la solución originando una indeseable impureza más (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), por lo que surgiría la necesidad de la instalación de un equipo de lavado de los gases que trabaje eficientemente, implicando también un consumo de reactivo especial para eliminación de SO<sub>2</sub> (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ó CaCO<sub>3</sub>, etc.).

Por lo tanto el contenido de azufre en los gases de combustión empleados deberá ser muy pequeño ó nulo, para obtener un producto útil.

La temperatura de la corriente gaseosa no deberá ser alta, pues esto, además de requerir mejores materiales para la conducción de los gases, provocará una alta temperatura de operación, la cual, como se verá en capítulos posteriores, resulta perjudicial a la velocidad global de la reacción.

Por lo anterior los gases deberán tener una temperatura relativamente baja, obtenida con uso de medios prácticos y económicos.

Todo esto está íntimamente relacionado con dos cosas:

El combustible empleado y el tipo de cámara de combustión de la caldera.

Los tipos de combustible empleados actualmente en las calderas de plantas de proceso en el mundo son entre otros, principalmente:

Hulla, Coke, Combustoleo, Gas natural, Licor negro y Hulla --- pulverizada.

La hulla presenta varios problemas como son: dificultad de almacenamiento, problema de manejo de cenizas, demasiado exceso de --- aire que diluye los gases de combustión, etc., por todo ésto no es--- apropiado para el caso.

El Coke es el que produce el gas de combustión con la concentración de  $CO_2$  más aceptable de todos, pero presenta los mismos -- problemas de almacenamiento y formación de cenizas que la hulla . (En plantas de  $CO_2$  el óptimo combustible es coke de fundición de --- buen grado). Por todo lo anterior y otros problemas implicados no --- sería recomendable su uso para el caso específico de la planta en --- cuestión. ( En nuestro país es muy raro su uso en plantas de Proceso).

Las alternativas para escoger el combustible de la caldera se enfocan ahora entre: Combustoleos y gas natural, ambos ofrecidos --- por PEMEX.

En éste punto es necesario recordar que en las plantas cloro-al cali el gas hidrógeno que se obtiene como co-producto en la electrolísi sis es empleado como combustible por lo que siempre se deberá con siderar su existencia conjunta con el combustible empleado.

A continuación se presentan las especificaciones de PEMEX para los combustibles antes mencionados:

#### Combustoleo Ligero.

Peso específico a 20/4 °C	0.980
Temperatura de inflamación, °C	76
Viscosidad a 50 °C, SSF	180
Agua y sedimento, % Vol	0.2
Azufre total, % peso	3.5
Carbón Conradson, % peso (residuo)	15.0
Poder calorífico neto, Kcal/Kg	9,670.
Btu/lb	17,400.

#### Combustoleo Pesado.

Peso específico, 20/4 °C	0.985
Temperatura de inflamación, °C	74



Viscosidad, SSF a 50 °C	500
Agua y sedimento, % vol.	0.2
Azufre total, % peso	3.5
Carbón conradson, % peso (residuo)	15.0
Poder calorífico neto, Kcal/Kg	9610
Btu/lb	17300

Gas Natural  
(análisis típico)

Peso específico (aire = 1.00)	.602
Composición, % mol :	
Metano	92.3
Etano	6.3
Propano	1.4
C <sub>4</sub> y más pesados	-----
Ac. Sulfhídrico, p. p. m.	35
Peso molecular promedio	17
Poder calorífico neto a:	
15.6 °C y 760 mm Hg, Kcal/m <sup>3</sup>	8540
Btu/pe <sup>3</sup>	960

El siguiente análisis aproximado, se puede emplear para ambos combustibles sin incurrir en error detectable:

Componente :	Porcentaje en peso:
Azufre	3.5%
Carbón	84.562 %
Hidrógeno	11.441 %
H <sub>2</sub> O	.497 %

Es importante resaltar la cantidad de azufre que contienen los combustibles, misma que es una desventaja para competir con el gas natural.

El otro factor importante en el origen del CO<sub>2</sub> es el sistema de combustión y diseño del quemador.

El exceso de aire será el factor que pueda equilibrar las pérdidas de poder calorífico del combustible y aquellas producidas por el contenido de calor de la corriente de gases que abandonan la cámara de combustión.

Actualmente, todas las calderas disponibles comercialmente se acompañan de un medidor registrador de la relación flujo de aire-flujo de vapor, y , según sea el consumo de vapor en la planta, se ---

podrá fijar el exceso de aire apropiado en todo momento. Este exceso de aire es fijado por el fabricante del quemador.

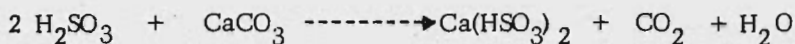
Para muchas plantas cloro-álcali en el mundo, se han fabricado quemadores especiales que pueden manejar además de dos combustibles en estado físico diferentes, una cantidad variable de hidrógeno (18).

El control de la concentración máxima de  $\text{CO}_2$  en los gases de salida no será un factor que se deba vigilar, debido exclusivamente al empleo de los gases en la carbonatación; más aún, dicho control es inherente al funcionamiento eficiente de cualquier caldera; esto nos da la certeza de que de la sección de calderas siempre se recibirá la más alta concentración de  $\text{CO}_2$  obtenible.

#### EL CONTENIDO DE $\text{SO}_2$ Y LA TEMPERATURA DE LOS GASES DE COMBUSTION.

Respecto a este problema debemos mencionar algunas formas de reducir la cantidad del indeseable anhídrido sulfuroso; la manera común de hacerlo es mediante un lavador de gases, siempre que el contenido de  $\text{SO}_2$  lo justifique.

El más sencillo lavador consiste en un lecho empacado de pequeñas piezas de caliza, a través de las cuales pasará una corriente de agua y en contraflujo los gases de chimenea; el ácido sulfuroso formado en el agua reaccionará con el carbonato de calcio, dando origen a  $\text{CO}_2$  y bisulfito de calcio que saldrá con el agua desechada.



El consumo de la caliza es lento y generalmente se emplea más de un lecho colocados en serie (19).

Otro sistema empleado en la purificación en plantas de  $\text{CO}_2$  consiste de 2 torres, una de lavado previo con agua y la segunda con una solución diluida de carbonato de sodio; esta solución se mantiene en recirculación hasta obtener una concentración determinada del sulfito de sodio formado. Esta última opción tiene la ventaja de utilizar el producto que estaremos produciendo con el sistema de carbonatación.

El uso de un lavador de gases tiene al mismo tiempo otra finalidad: la de reducir la temperatura de los gases, dado que los valores normales a la salida de la caldera están entre 160 y 180 °C (Para las modernas calderas con precalentador de aire) (17).

Por tanto, de una manera u otra deberán evitarse estos valores de temperatura y bajarlos, de ser posible, hasta valores cercanos al ambiente, para el desarrollo apropiado del proceso de carbonatación. El estudio concreto de este proceso nos indicará cual será la temperatura más conveniente hasta la cual bajar.

Cuando el contenido de  $SO_2$  no es determinante, se puede emplear cualquier método para reducir la temperatura de los gases; el espreado de agua en cantidad y distribución apropiadas en compartimientos como aquellos usados en acondicionamiento de aire puede ser una buena solución.

Basandose en las temperaturas prácticamente obtenibles con estos implementos, consideraremos, para el diseño del sistema de carbonatación, que los gases se pueden bajar a una temperatura de entre  $50^\circ C$  y  $70^\circ C$ , que son de tipo común en procesos similares de enfriamiento de gases. (17).

#### DISPONIBILIDAD DE GASES DE COMBUSTION.

En las plantas modernas de cloro-álcali, el consumo de vapor es aproximadamente de 4.13 T.M. de vapor por tonelada de cloro --- producido (16). De este vapor, el 75% aproximadamente deberá estar a una presión mínima de 11 atmosferas absolutas y será consumido en el área de evaporación de licor de celdas.

Para una planta con la capacidad de 676.5 TON/D  $Cl_2$  la generación de vapor calculada con el anterior factor de consumo indica: 116.42 T.M. / hora de vapor.

Basandose en esta capacidad y en los modelos típicos de calderas (18), lo más conveniente será el empleo de dos calderas con operación entre 12 y 13 Atm. absolutas y que tendrían una eficiencia de caldera, con base en el poder calorífico neto, de 85% aproximadamente (15). Adicionalmente, se requiere vapor para el deaerador por c/Kg de vapor a utilización en la planta. (15) (17).

Las calderas a emplearse deberán tener un quemador especial que les permita quemar hidrógeno, que, como se mencionó anteriormente, debe ser utilizado como combustible.

Todo esto, además de la prerrogativa de emplear combustible pesado o gas natural, justifican el estudio que se presenta a continuación, en el cual se pretende obtener la gama completa de las calidades de gases de combustión que se puede obtener, y las cantidades de que se dispondría, dependiendo del combustible empleado y su distribución a calderas.

ANALISIS DE ALTERNATIVAS EN LA UTILIZACION  
DE LOS POSIBLES COMBUSTIBLES COMO FUENTE DE CO<sub>2</sub>

a) BASES

Las bases de estudio que serán consideradas son:

Producción de cloro de la planta	676.5 T. M. /dfa.
Consumo de vapor en la planta	116.42 T. M. /hr.
Consumo de vapor en el desaereador	9.4 T. M. /hr. (ref. 17)
Eficiencia de caldera con base en el poder calorífico <u>neto</u> :	85% (ref. 17, 18)
Exceso de aire para quemadores de gas.	11 a 13 % (ref. 17)
Exceso de aire para quemador de combustóleo	14 a 16 % (ref. 15)
Temperatura del agua del alimentación	121 °C (sat.) (ref. 18)
Presión del vapor generado	12.65 Kg/cm <sup>2</sup> (saturado)
Poderes caloríficos <u>netos</u> :	
Hidrógeno	28676 Kcal/Kg (ref. 14)
Combustóleo pesado	9610 Kcal/Kg (ref. 20)
Gas natural	8540 Kcal/m <sup>3</sup> std (ref. 20)
Hidrógeno equivalente producido en la planta	795.4 Kg/hr.
Condiciones del hidrógeno a combustión:	
Humedad	.7 Kg agua/Kg H <sub>2</sub> seco.
Condiciones de diseño del aire de combustión:	
Humedad relativa %	85 % (ref. 21)
Temperatura de bulbo húmedo	26.5 °C (ref. 21)
Humedad de diseño	.085 Kg H <sub>2</sub> O/Kg a. s.
Humedad molar	.0298 Kg mol H <sub>2</sub> O/Kg mol a. s.

b) CALCULOS INICIALES:

$$W_v = \text{generación total de vapor}$$

$$W_v = \text{vapor a planta} + \text{vapor al desaereador}$$

$$W_v = 116.42 \text{ T. M. /hr.} + 9.4 \text{ T. M. /hr.} = 125.82 \text{ T. M. /hr.}$$

$$E_t = \text{Eficiencia térmica.}$$

$$E_t = \frac{\text{Calor total adquirido por el agua}}{\text{Calor total suministrado en combustible}}$$

$$E_t = .85 = \frac{W_v (H_v - H_A)}{Q_T}$$

donde

$H_v$  = Entalpia del vapor generado

$H_A$  = Entalpia del agua alimentada.

$Q_T$  = Calor total suministrado en combustible.  $Q_T$

Por tanto:

$$Q_T = \frac{125\ 820\ \text{Kg/hr.} (621.98 - 121.37)\ \text{Kcal/Kg.}}{.85}$$

$$Q_T = 74\ 102\ 058\ \text{Kcal/hr.}$$

Este valor se repartirá para cada caldera, considerando que ma nejen iguales capacidades; de esta forma:

$$Q_{CC} = \frac{74\ 102\ 058\ \text{Kcal/hr.}}{2\ \text{calderas.}} = 37\ 051\ 029\ \text{Kcal/hr.} \cdot \text{calde ra}$$

que deberá ser suministrado por el combustible, cualquiera que éste sea.

El calor disponible en el hidrógeno producido en la planta será el siguiente:

$Q_H$  = Calor que produce el  $H_2$  en quemadores

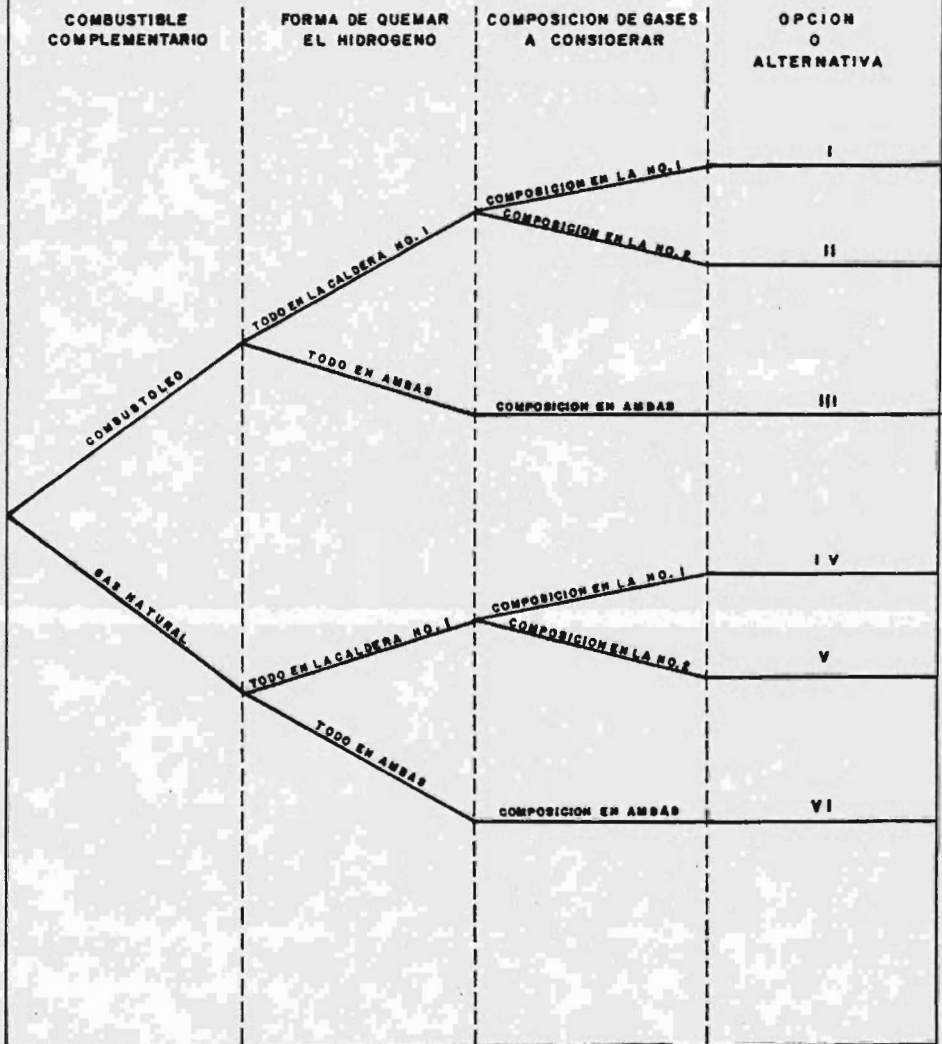
$Q_H = 795.4\ \text{Kg}\ H_2/\text{hr.} \times 28676\ \text{Kcal/Kg.}\ H_2$

$Q_H = 22\ 808\ 890\ \text{Kcal/hr.}$

Nótese que  $Q_H$  representa el 30.8% del calor total requerido y el 61.56 % del necesario en una sola caldera.

Con base en los resultados obtenidos y en las prerrogativas ya establecidas con anterioridad, en cuanto a posibles combustibles y posible distribución del hidrógeno, se forma el siguiente árbol de alternativas con los seis casos de la composición de los gases de combustión producidos, si se trabaja en condiciones normales de operación, respetando los consumos antes considerados:

**FIGURA II.4.1** Alternativas de la composición de los gases de combustión en condiciones normales de operación



Las opciones o alternativas resultantes que se pueden obtener son, en resumen:

- OPCION I                    Análisis de los gases de la caldera No. 1 quemando en ella todo el  $H_2$  con combustóleo
- OPCION II                    Análisis de los gases de la caldera No. 2, si ésta usa combustóleo solamente (Por haber enviado el  $H_2$  a la No. 1)
- OPCION III                    Análisis de cualquiera de las dos calderas, quemando el  $H_2$  por partes iguales en ambas calderas con combustóleo.
- OPCION IV                    Análisis de los gases de la caldera No. 1 quemando en ella todo el  $H_2$  con gas natural.
- OPCION V                    Análisis de los gases de la caldera No. 2, si ésta usa gas natural solamente (Por haber enviado el  $H_2$  a la No. 1)
- OPCION VI                    Análisis de los gases de cualquiera de las dos calderas, quemando el  $H_2$  por partes iguales en ambas con gas natural.

Una vez establecidas las alternativas posibles y dado que el calor necesario en cada caldera es conocido, así como el calor disponible del hidrógeno y los poderes caloríficos del combustóleo y del gas natural, se puede fácilmente establecer la siguiente tabla que nos indica los consumos posibles de combustible y aire de exceso (ref. 17, 15) :



Caso	Procedencia del gas de posible utilización.	Cantidad quemada de combustóleo	Cantidad quemada de gas ( $m^3$ std.)	Cantidad quemada de hidrógeno	Exceso de aire (ref. 17, 15)
I	De la caldera No. 1 quemado ahí todo el $H_2$ con combustóleo	1482 Kg/hr.	0	795.4 Kg/hr.	16%
II	De la caldera No. 2 quemado todo el $H_2$ en la 1 y usando combustóleo pesado.	3855.5 Kg/hr.	0	0	16%
III	De cualquiera de ellas quemando el $H_2$ en ambas con combustóleo	2668.7 Kg/hr.	0	397.7 Kg/hr.	16%
IV	De la caldera 1, quemando ahí todo el $H_2$ con gas natural.	0	$1667.68 \frac{m^3}{hr.}$	795.4 Kg/hr.	13%
V	De la caldera 2, quemando todo el hidrógeno en la 1 y utilizando gas natural.	0	$4338.56 \frac{m^3}{hr.}$	0	13%
VI	De cualquiera de ellas quemando el $H$ en ambas con gas natural.	0	$3003 \frac{m^3}{hr.}$	397.7 Kg/hr.	13%

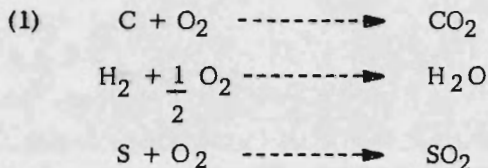
Con los datos básicos expresados en la tabla anterior, podemos determinar la composición probable en cada una de las alternativas enunciadas.

I. - Alternativa 1: Composición de los gases de la caldera No.1 la cual quema todo el hidrógeno, usando combustóleo como combustible complementario.

De las tablas anteriores y las bases de estudio, obtenemos los siguientes datos:

Hidrógeno quemado:	795.4 Kg/hr H <sub>2</sub> seco
Humedad del hidrógeno:	.7 Kg H <sub>2</sub> O/Kg H <sub>2</sub> seco
Combustóleo quemado:	1482 Kg/hr
Exceso de aire:	16 %
Composición del combustóleo:	Carbón 84.562 %
	Hidrógeno 11.441 %
	Azufre 3.5 %
	Agua .497 %

Reacciones:



Calculamos la alimentación por especies:

Especie	( % ) X ( W )	= Cantidad en Kg/hr	Cantidad en Kg mol/hr
<b>Combustóleo</b>			
C	(. 845) X (1482)	= 1552.3	104.35
H <sub>2</sub>	(. 114) X (1482)	= 168.9	84.45
S	(. 035) X (1482)	= 51.9	1.62
H <sub>2</sub> O	(.00497) X (1482)	= 7.3	.41
<b>Gas Hidrógeno</b>			
H <sub>2</sub>	(1.00 ) X (795.4)	= 795.4	397.70
H <sub>2</sub> O	(.700) X (795.4)	= 556.8	30.93

Ahora los requerimientos y productos de la combustión son:

Especie	Cantidad en Kg mol/hr a combustión	Por la reacción No.	El Oxígeno teórico es: (Kg mol/hr)	El Agua Formada es: (Kg mol/hr)
<b>Combustóleo</b>				
C	104.35	(1)	104.35	0
H <sub>2</sub>	84.45	(2)	42.22	84.45
S	1.62	(3)	1.62	0
<b>Hidrógeno</b>				
H <sub>2</sub>	397.70	(2)	<u>198.85</u>	<u>397.70</u>
	Oxígeno Teórico:		347.04	
	Agua Formada:			482.15
Cantidad de O <sub>2</sub> teórico total: 347.04 Kg mol/hr				
Cantidad de O <sub>2</sub> alimentado con 16% exceso: 402.56 Kg mol/hr				
Cantidad de aire alimentado = $\frac{402.56}{.21}$ Kg mol/hr 1916.98 Kg mol/hr				
Cantidad de N <sub>2</sub> introducido = (1916.98) (.79) Kg mol/hr 1514.41 Kg mol/hr				
Cantidad de O <sub>2</sub> excedente = 402.56 - 347.04 Kg mol/hr 55.52 Kg mol/hr				
Cantidad de SO <sub>2</sub> formado según reacción (3) = 1.62 Kg mol/hr				
Cantidad de CO <sub>2</sub> formado según reacción (1) = 104.35 Kg mol/hr				
Cantidad total de agua formada reacción (2) = 482.15 Kg mol/hr				
Cantidad de agua introducida con el aire: (.0298 Kg mol H <sub>2</sub> O/Kg mol A.S.) (1916.98 Kg mol A.S.) = 57.12 Kg mol/hr				

Cantidad de humedad introducida con el hidrógeno = 30.93 Kg mol/hr  
Cantidad de humedad introducida con el combustóleo = .41 Kg mol/hr

Cantidad total de agua que sale con los gases:

Agua formada + humedad del aire + humedad del hidrógeno + humedad del combustóleo.

$$482.15 + 57.12 + 30.93 + .41 = 570.61 \text{ Kg mol/hr}$$

De esta forma hemos obtenido los productos de combustión y la composición para la Opción I :

Opción I

Gases de la caldera No. 1 , la cual quema todo el hidrógeno, usando combustóleo como combustible complementario.

Especie	Kg mol/hr.	Kg/hr.	% Volumen B. húmeda	% Volumen b. seca.
CO <sub>2</sub>	104.35	4591	4.64	6.22
O <sub>2</sub>	55.52	1777	2.47	3.31
N <sub>2</sub>	1514.41	42403	67.41	90.36
SO <sub>2</sub>	1.62	104	.072	.096
H <sub>2</sub> O	570.61	10271	25.40	-----
Total	2246.51	59146		

La cantidad disponible en este caso de gases de combustión para la reacción con NaOH sería de 2246.51 Kg mol/hr. ; es decir, 59146 Kg/hr. con un contenido de CO<sub>2</sub> de 4.64 % base húmeda y 720 ppm de SO<sub>2</sub>.

Esta cantidad de gases es únicamente de la caldera No. 1 y corresponde a la Opción I.

Efectuando todos los cálculos convenientes de manera análoga a la anterior, se obtienen los productos de combustión para las 5 alternativas restantes, con las cuales se obtienen estos resultados:

Opción II

Gases de la caldera No. 2, si trabaja exclusivamente con combustóleo.

Especie	% Volumen b. húmeda.	% Volumen b. seca.
CO <sub>2</sub>	11.77	13.43
O <sub>2</sub>	2.68	3.05
N <sub>2</sub>	73.02	83.31
SO <sub>2</sub>	.183	.208
H <sub>2</sub> O	12.35	-----

La cantidad disponible en este caso sería de 5099 Kg mol/hr. de gases, o sea, 66711 Kg/hr, con un contenido 1830 p.p.m. de SO<sub>2</sub> en base húmeda.

Nota: La cantidad de gases es únicamente de la caldera No. 2, pues los de la caldera No. 1 tienen otra composición.

Opción III Gases de ambas calderas quemando en cada una la mitad del H<sub>2</sub> con combustóleo

Especie	% Volumen b. Húmeda	% Volumen b. seca.
CO <sub>2</sub>	8.26	10.17
O <sub>2</sub>	2.57	3.17
N <sub>2</sub>	70.24	86.5
SO <sub>2</sub>	.128	.16
H <sub>2</sub> O	18.79	-----

La cantidad disponible en este caso sería de 2283 Kg mol/hr., o sea, 62903 Kg/hr. de gases, con 1280 p.p.m. de SO<sub>2</sub> en base húmeda.

Nota: Cantidad de gases de cualquier caldera, pero solo de una.

Opción IV Gases de la caldera No. 1 quemando todo el H<sub>2</sub> con gas natural.

Especie	% Volumen b. húmeda	% Volumen b. seca.
CO <sub>2</sub>	3.42	4.77
O <sub>2</sub>	2.03	2.83
N <sub>2</sub>	66.31	92.40
SO <sub>2</sub>	1 ppm	1.2 ppm
H <sub>2</sub> O	28.24	-----

La cantidad disponible en este caso sería de 2239 Kg mol/hr. o sea, 57809 Kg/hr. de gases con 1 ppm de SO<sub>2</sub> base húmeda.

Nota: Cantidad de gases únicamente de la caldera No. 1

Opción V Gases de la caldera No. 2, si trabaja exclusivamente con gas natural.

Especie	% Volumen b. húmeda.	% Volumen b. seca.
CO <sub>2</sub>	8.47	10.44
O <sub>2</sub>	2.16	2.66
N <sub>2</sub>	70.49	86.9
SO <sub>2</sub>	2.5 ppm	3 ppm
H <sub>2</sub> O	18.89	-----

La cantidad disponible en este caso sería de 2365 Kg mol/hr., o sea, 65157 Kg/hr. de gases, con 2.5 ppm de SO<sub>2</sub> base húmeda.

Nota: Cantidad de gases únicamente de la caldera No. 2.

Opción VI Gases de ambas calderas quemando cada una la mitad del H<sub>2</sub> con gas natural.

Especie	% Volumen b. húmeda.	% Volumen b. seca.
CO <sub>2</sub>	6.01	7.85
O <sub>2</sub>	2.09	2.73
N <sub>2</sub>	68.46	89.41
SO <sub>2</sub>	1.9 ppm	2.5 ppm
H <sub>2</sub> O	23.43	-----

La cantidad disponible en este caso sería de 2303 Kg mol/hr., o sea, 61500 Kg/hr de gases, con 1.9 ppm de SO<sub>2</sub> base húmeda.

Nota: Cantidad de gases de cualquier caldera, pero sólo de una.

A continuación se resumen los resultados de las seis opciones:

**CUADRO RESUMEN DE COMPOSICIONES DE LOS GASES DE CHIMENEA DE CALDERA  
( POR CALDERA QUE MANEJE 1/2 DE LA GENERACION DE VAPOR TOTAL)**

	ALTERNATIVA I		ALTERNATIVA II		ALTERNATIVA III		ALTERNATIVA IV		ALTERNATIVA V		ALTERNATIVA VI	
	% Vol. b. humeda.	% Vol. b. seca.	% Vol. b. humeda.	% Vol. b. seca.	% Vol. b. humeda.	% Vol. b. seca.	% Vol. b. humeda.	% Vol. b. seca.	% Vol. b. humeda.	% Vol. b. seca.	% Vol. b. humeda.	% Vol. b. seca.
CO <sub>2</sub>	4.64	6.22	11.77	13.43	8.26	10.17	3.42	4.77	8.47	10.44	6.01	7.85
O <sub>2</sub>	2.47	3.31	2.68	3.05	2.57	3.17	2.03	2.83	2.16	2.66	2.09	2.73
N <sub>2</sub>	67.42	90.37	73.02	83.31	70.24	86.5	66.31	92.4	70.49	86.9	68.46	89.41
SO <sub>2</sub>	0.07	0.1	0.183	0.208	0.128	0.160	1 ppm	1.2 ppm	2.5 ppm	3 ppm	1.9 ppm	2.5 ppm
H <sub>2</sub> O	25.4		12.35		18.79		28.24		18.89		23.43	
Kgs/hr	59146		66.595		62777.8		57094		65027		61378	
Kg mol/hr.	2246.52		2310.6		2278.3		2235		2359.9		2298.3	

**COMPOSICIONES POSIBLES:**

ALTERNATIVA I	Gases de la caldera No. 1 si en ella se quema todo el hidrógeno con combustoleo.
ALTERNATIVA II	Gases de la caldera No. 2 si ésta trabaja exclusivamente con combustoleo.
ALTERNATIVA III	Gases de ambas calderas si cada una quema la mitad del hidrógeno con combustoleo.
ALTERNATIVA IV	Gases de la caldera No.1 si en ella se quema todo el hidrógeno con gas natural.
ALTERNATIVA V	Gases de la caldera No. 2 si ésta quema exclusivamente gas natural.
ALTERNATIVA VI	Gases de ambas calderas si cada una quema la mitad del hidrógeno con gas natural.



Hemos de recordar que los gases de combustión que se han de alimentar al sistema de reacción a contracorriente con el licor caústico, deberán ser enfriados y/o purificados de  $SO_2$  previamente, por lo que al considerar la composición de los gases al sistema de reacción, la humedad que se deberá considerar para los gases será casi de saturación a una temperatura de entre 50 y 70 °C, que son comunes en enfriamiento de gases de combustión con equipo de contacto directo (17).

Con base en lo establecido en el párrafo anterior, la humedad de saturación de los gases al salir de la etapa de enfriamiento a una temperatura de 70 °C y a 1 atm es:  $H_s = 0.4486 \text{ Kg mol } H_2O / \text{Kg mol gases secos}$ , y ésta podrá ser empleada para propósitos de cálculo.

Con el objeto de continuar el desarrollo del tema tratado en el presente trabajo, hemos de realizar la selección de los gases que se deberán emplear en nuestro sistema, sin olvidar que una selección real dependerá de muchos factores que son propios a cada proceso y localización de la planta.

Esta selección la hacemos con base en lo siguiente:

- 1.- Se debe procurar una concentración de  $CO_2$  máxima en los gases de combustión.
- 2.- Ambos combustibles, gas natural y combustóleo, hasta ahora han resultado competitivos, pues los dos tienen grandes ventajas.
- 3.- La ausencia de hidrógeno en el combustible empleado en una caldera evita la dilución de los gases con el nitrógeno del aire de combustión.
- 4.- Es preferible tener una caldera que queme exclusivamente combustible y otra que queme la totalidad del hidrógeno.

En adelante, las composiciones de las alternativas números : I, III, IV, y V quedan eliminadas, por lo que trabajaríamos únicamente con las alternativas II y V.

Con objeto de eliminar el problema del contenido de  $SO_2$  en los gases y dada la accesibilidad de Pemex por suministrar gas natural a la industria, se selecciona para los fines de cálculo del equipo la alternativa V.

II. 5  
LA FUENTE DE NaOH

## II, 5.- SELECCION DE LA FUENTE DE NaOH

Finalmente en la estructuración del proceso de la obtención de carbonato de sodio que aquí se plantea, se llega a la cuestión fundamental de seleccionar la fuente apropiada del hidróxido de sodio que se empleará para cumplir con la reacción siguiente:



Sin olvidar que el hidróxido de sodio como tal, se debe emplear también dentro del tratamiento de salmuera, en las reacciones de precipitación de fierro y magnesio como hidróxidos insolubles.

Es muy importante señalar que la selección de la corriente de licor cáustico más apropiada para el sistema de reacción es un trabajo que corresponde al diseño y optimización del proceso completo de cada planta. Por este motivo, la selección de la fuente del licor cáustico que aquí se hará tiene solamente la finalidad académica de señalar los factores que afectarán al tomar una decisión de este tipo.

En una planta cloro-sosa con proceso de celdas de diafragma, existen varias fuentes de licor cáustico que pueden ser empleadas para la selección, mientras que en los procesos con celdas de mercurio que no necesitan de evaporación de licor cáustico, el NaOH solo podrá provenir de diluciones de sosa terminada.

Con base en los procesos del apartado II.1 las mejores fuentes de licor cáustico que se pueden analizar son éstas:

- 1) Licor de Celdas.
- 2) Diluciones de Solución de NaOH 50%
- 3) Recuperación de Desperdicios Cáusticos de Proceso.
- 4) Recirculación de Sal Cristalizada en Evaporación Redisuelta.
- 5) Licor del Lavado de la Sal Cristalizada en Evaporación.

A continuación se comentará cada una de ellas.

El licor de celdas, tal como sale del área de electrólisis, es una fuente muy cómoda de sosa cáustica. La concentración de NaOH está entre 10 y 11% en peso, y aunque contiene también aproximadamente de 15 a 18% de cloruro de sodio, esto no es un problema, sino una ventaja, como lo veremos más adelante.

Las disoluciones de NaOH 50% terminada son una alternativa que tiene la ventaja de permitir conseguir cualquier concentración deseada por debajo del 50%; sin embargo, ésta resulta una fuente de NaOH muy cara en comparación con cualquier otra de las mencionadas debido a los costos que implica el equipo de disolución y también a que la cáustica terminada trae ya consigo los costos de producción al haber cruzado el proceso completo, principalmente la evaporación.

Por otro lado, la conveniencia de concentraciones por debajo del 15% se demostrará más adelante durante la exposición de la teoría de la reacción.

La recuperación de desperdicios cáusticos de procesos tales como lavados ocasionales, licores desechados, derrames, licores de sellos etc., resultan una fuente barata de sosa; sin embargo, la dificultad de tenerlos en cantidad continua y uniforme es su mayor desventaja. La concentración es igualmente difícil de controlar en un valor constante. Podría, sin embargo, emplearse como una fuente auxiliar, pero seleccionarla como fuente única dependería de estudios muy a fondo de cada proceso específico.

La recirculación de cloruro de sodio o "recuperación de sal", que se realiza en todo proceso con celdas de diafragma, resulta ser también una fuente de NaOH, debido al licor cáustico que arrastrarán los cristales al extraerlos de evaporación (ver figura I.2 en el apartado I.2).

La recuperación de sal se inicia al extraer de alguna de las primeras etapas de evaporación múltiple una mezcla manejable de cristales y licor cáustico, la cual se envía a centrifugación, donde se separa el licor madre, que retorna a evaporación, de la masa de cristales de NaCl que se redisolventará a continuación.

Esta masa de cristales contiene aún bastante alcalinidad, de tal manera que redisolviendo la sal tal como está, para obtener una salmuera saturada en NaCl, se obtiene al mismo tiempo una corriente -- con una concentración baja de hidróxido de sodio (entre .3 y 1% en peso).

Una vez establecido este método en un proceso, se contará con una corriente de cantidad y concentración prácticamente uniformes.

La quinta forma de obtener el licor cáustico apropiado para nuestra reacción, viene a ser una variante al proceso descrito en el párrafo anterior y consiste en lo siguiente:

Los cristales que salen de centrifugación no son redisolventados inmediatamente para llevarse consigo al licor cáustico que las impregna,

sino que previamente se realiza una ligera lixiviación a contracorrientes con agua, con lo que se originan dos corrientes nuevas: una, de los cristales casi libres de NaOH, que podrán ser ahora redisueltos y recirculados, y otra de una solución que, aunque está casi saturada en NaCl, contiene NaOH en una buena concentración (entre 3 y 5%).

De la anterior exposición se puede establecer el siguiente cuadro comparativo:

#### CUADRO COMPARATIVO DE FUENTES DE LICOR CAUSTICO

	Concentración de NaOH	Disponibilidad
Licor de Celdas.	10 a 11 %	amplia continúa
Dilución de Solución al 50%	cualquiera, 0 a 50%	amplia continúa
Recuperación de desperdicios.	muy variable .5 a 8 %	variable inter- mitente.
Recirculación de Sal Redisuelta	.3 a 1 %	suficiente continúa.
Licor de Lavado de Cristales Cáusticos de sal.	3 a 5 %	suficiente continúa.

y del anterior cuadro concluimos que las concentraciones más representativas para ser consideradas en adelante son: 0.3, 4 y 10 por ciento en peso, por lo que se podría emplear cualquiera de ellas, pudiendo decidir únicamente en base a un análisis muy profundo dependiendo de la capacidad, tipo de proceso y factores económicos específicos.

Para el caso presente se tomará la corriente de sal redisuelta, por ser al mismo tiempo la recirculación de NaCl y se empleará licor de celdas como complemento, para cubrir el consumo total de NaOH durante el tratamiento. El requerimiento de NaOH para la reacción y el tratamiento se analiza en el apartado III. 1.

III

DEFINICION DEL PROBLEMA  
Y BASES PARA SU RESOLUCION

### III. 1

DEFINICION DEL SISTEMA PROPUESTO  
Y REQUERIMIENTOS QUE SE DEBEN CUBRIR

### III, 1.- DEFINICION DEL SISTEMA PROPUESTO Y

#### REQUERIMIENTOS QUE SE DEBEN CUBRIR

Con el objeto de concluir el planteamiento del problema que nos ocupa, los dos últimos pasos serán:

La definición en forma objetiva del sistema de fabricación de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y el establecimiento cuantitativo de necesidades del reactivo para el tratamiento de la salmuera.

Nuestro marco de referencia, como se ha mencionado ya, está integrado, en forma global, por una planta de cloro-sosa con celdas de diafragma, la cual tendrá una producción nominal de 676.5 toneladas métricas de cloro por día, teniendo asociada la producción de aproximadamente 756 toneladas de hidróxido de sodio (base seca), en forma de solución al 50%.

El proceso planteado es semejante al que se muestra en el apartado II.1. para celdas de diafragma.

Será conveniente presentar en forma detallada la parte correspondiente al tratamiento de salmuera, el sistema de reacción de  $\text{CO}_2$ -licor cáustico y parcialmente cualquier área que presente una relación definida con estas dos, con el objeto de ilustrar los límites e interacciones más importantes de nuestro sistema de fabricación de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  con el resto del proceso.

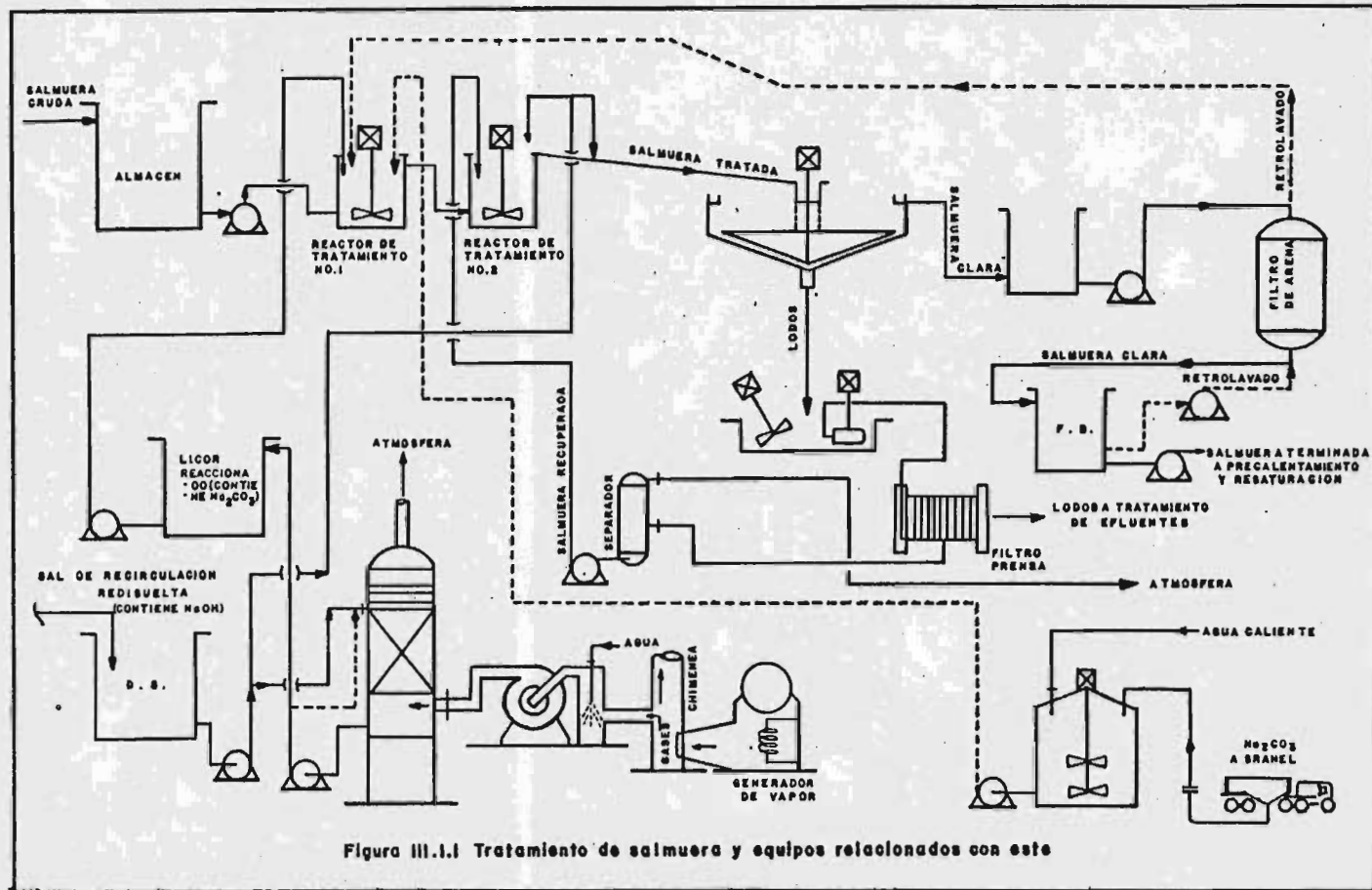
Para el objeto arriba mencionado se tiene la figura III.1.1., de la cual, estableciendo los límites se ha extraído la parte que se muestra en la figura III.1.2. y que corresponde propiamente al sistema de fabricación de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , mostrando los equipos que lo integran.

#### DESCRIPCION DEL SISTEMA Y SU PROCESO

El proceso que se realiza en el sistema de fabricación de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  consiste en poner en contacto directo a los dos reactivos: el  $\text{CO}_2$  que se presenta en fase gaseosa diluido por otros gases y el  $\text{NaOH}$  que se presenta en solución cáustica salina, de acuerdo con la selección de la fuente ya comentada.

El equipo básico para realizar la operación será, tal como se estableció en la sección II.3., una torre empacada, a la cual se le alimenta la solución cáustica por la parte superior y a contracorriente se inyectan por la parte inferior los gases de combustión provenientes





de la caldera; de esta forma, la solución que abandona la torre contendrá el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  necesario para el tratamiento de la salmuera.

Los equipos que integran el sistema se definen en la figura - - III.1.2. El proceso se describe a continuación.

Los gases de combustión que abandonan la o las calderas son -- captados antes de evacuarse por la chimenea para enfriarse (y liberar se de  $\text{SO}_2$ , en aquellos casos en que la cantidad de éste lo justifica), -- con este objeto, pasan por el enfriador LE-1, que funciona por espreado de agua. En la sección II.4 se describe otra posible forma de realizar esta operación (ref. 19).

Los gases, ahora con menor temperatura, se introducen a la parte inferior de la torre de reacción (TR-1) por acción del soplador de gases (F-1) y después de cruzar el lecho empacado son venteados a la atmósfera por la parte superior.

El licor cáustico o sal redisuelta (fuente seleccionada) estará en el tanque almacén de licor cáustico a carbonatar (T-1) y se alimentará a la parte superior de la torre de reacción por acción de la bomba de licor cáustico a carbonatar (B-1) y éste cruzará el lecho por gravedad.

El licor producto de la reacción se extrae de la parte inferior de la torre por medio de la bomba de licor carbonatado (B-2) y se envía hacia el tanque almacén de licor carbonatado (T-2). La bomba -- B-2 sirve al mismo tiempo para impulsar una eventual recirculación -- de producto a la parte superior de la torre para control de la cantidad generada, sin disminuir el flujo por unidad de área a través del lecho.

En el tanque T-2 la solución está lista para ser dosificada a tratamiento de acuerdo con el control de su composición y de acuerdo -- con los requerimientos que impone la composición de la salmuera cruda.

El equipo mencionado en la descripción anterior y enmarcado en la figura III.1.2., es el que se utiliza exclusivamente para el sistema de fabricación de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y de él se prescindiría en caso de no adoptarse un sistema así y preferir el consumo de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ya fabricado, -- lo cual por lo menos originaría un tanque de almacenamiento de una -- solución concentrada y una bomba para su dosificación a tratamiento.

Más adelante, al establecer volúmenes manejados y otras variables de diseño, se presentarán datos que permitan precisar las características de todos los equipos.

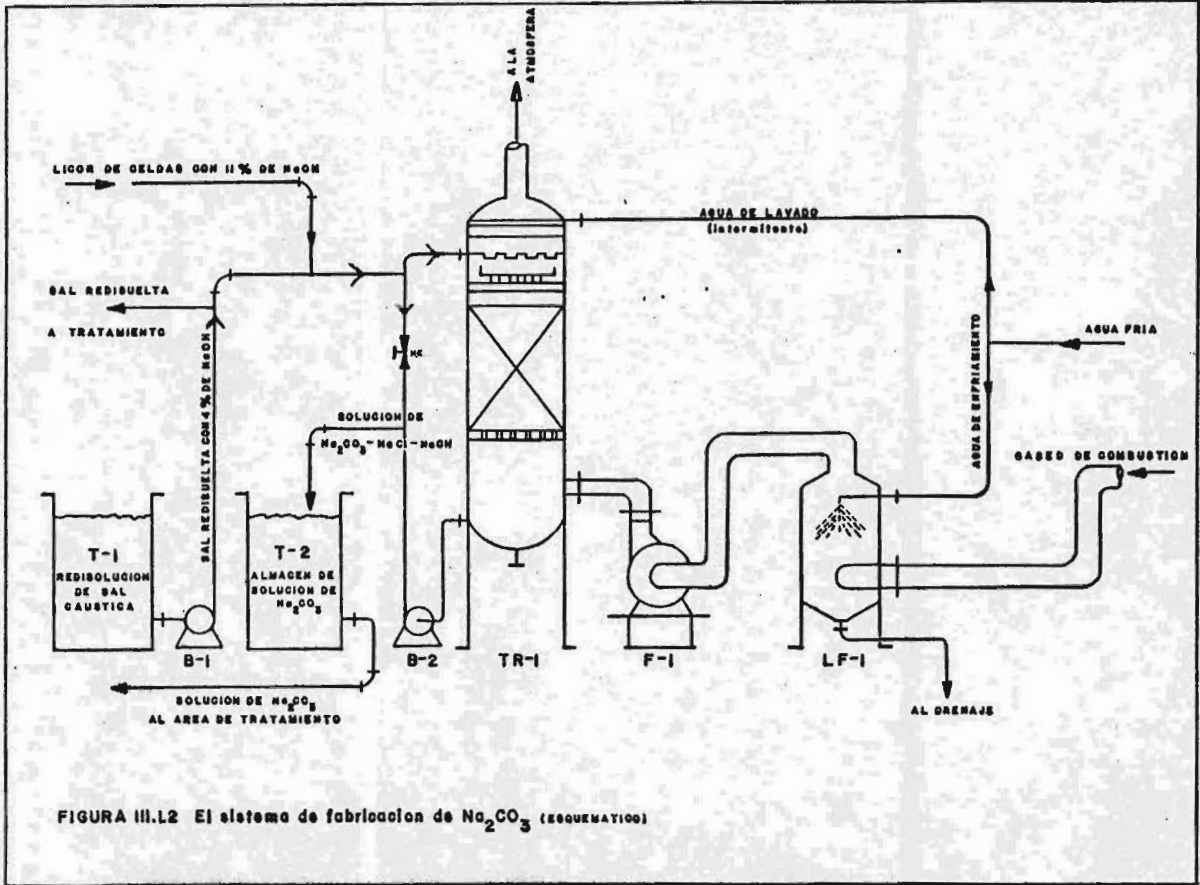


FIGURA III.L2 El sistema de fabricacion de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (esquemático)

## REQUERIMIENTOS QUE CUMPLIRA EL SISTEMA

Los requerimientos de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para la purificación se podrán establecer mediante un estudio cuantitativo del tratamiento de salmuera y otros factores que influyen su determinación.

Las cantidades de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaOH}$  estequiométricamente necesarias para purificación quedarán fijas en función de la cantidad de  $\text{NaCl}$  de entrada al proceso y de la cantidad de impurezas que contenga la salmuera cruda.

El objeto de cuantificar, paralelamente a las necesidades de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , las que corresponden de  $\text{NaOH}$ , obedece a que la cantidad presente en todo momento de esta última especie, tanto en la elaboración como en la utilización del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , es importante y además nos proporciona un enfoque completo del tratamiento de salmuera.

La salmuera cruda que se deberá purificar será semejante a las presentadas en la sección II.1 correspondientes a salmuera extraída de pozos de minado en solución.

Para el empleo de un análisis-tipo de salmuera en el diseño de los equipos de tratamiento se deben tomar en cuenta las variaciones en composición de un cierto número de muestras y considerar factores de seguridad en el contenido de impurezas, especialmente para el sulfato de calcio soluble. No tratamos aquí de cómo elaborar una composición de diseño; sin embargo, estableceremos la siguiente como base para nuestro estudio.

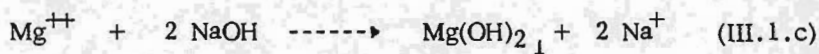
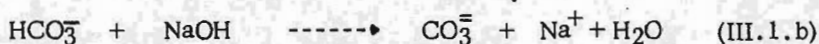
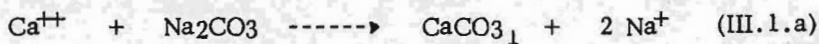
ESPECIE DISUELTA	CANTIDAD EN g/l O Kg/m <sup>3</sup>	% EN PESO
NaCl	310.00	25.877
CaSO <sub>4</sub>	4.70	.392
CaCl <sub>2</sub>	0.40	.033
MgCl <sub>2</sub>	0.35	.029
NaHCO <sub>3</sub>	0.35	.029
KCl	0.50	.042

Se ha determinado una densidad promedio de 1.198 g/cm<sup>3</sup> a una temperatura de 26°C, considerada al entrar al proceso la salmuera cruda.

A continuación, recordando que los iones presentes, que importan para el tratamiento por remoción química son:  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  y  $\text{HCO}_3^-$  elaboraremos una tabla de tratamiento que nos indique en una forma práctica y rápida las cantidades que se necesita dosificar de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y de  $\text{NaOH}$  durante la eliminación de impurezas.

El procedimiento a seguir fue ampliamente tratado en el apartado II.2. por lo que a continuación haremos solo las cuantificaciones de reactivos.

Las reacciones que justifican la adición (+) o la supresión (-) de una cantidad equivalente de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o  $\text{NaOH}$  para la remoción de cada una de las impurezas son las siguientes:



La tabla de tratamiento se elaborará para un metro cúbico de salmuera a purificación. Este sencillo sistema se basa en el hecho de que por cada equivalente-kilogramo del reactivo correspondiente de la reacción de precipitación se consume un equivalente-kilogramo de impurezas.

Para llenar la tabla se deberán anotar primero las cantidades de cada ión en kilogramos, y dividiendo estas entre el peso equivalente correspondiente se obtendrá la columna de equivalentes-kilogramo.

En la última columna se indica el número de la reacción que justifica la adición (+) o supresión (-) de cualquiera de los reactivos.



Debe observarse que la reacción III.1.b. nos produce un ahorro de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , aunque ello implica un consumo de  $\text{NaOH}$ .

Es importante recordar que el exceso de reactivo deberá ser considerado de acuerdo con lo establecido en el apartado II.2, que nos indica para el  $\text{NaOH}$  un mínimo de 0.012 g.p.l. con un máximo de .2 a .3 g.p.l. y para el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  un valor recomendado de .6 a .72 g.p.l. Sin embargo los valores de exceso de reactivo se refieren a la solución final de salmuera tratada, por lo que las cantidades de reactivos por concepto de exceso dependerán también de la cantidad de líquido en que se disuelva éstos, especialmente de la corriente que contiene el  $\text{NaOH}$  pues ésta es al mismo tiempo la recirculación de  $\text{NaCl}$  que proviene de la recuperación de sal y su volumen es considerable.

Por todo lo anterior, durante la elaboración de los balances de materia y energía de la sección IV.2 se hará la afinación numérica. A continuación se presenta la evaluación de la cantidad teórica necesaria de reactivos en aproximación inicial.

El factor técnico de consumo de cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ) en las plantas con proceso de diafragma es (16):

$$1.84 \text{ Ton. met. NaCl} / \text{Ton. Cl}_2$$

por lo que de acuerdo a la producción de cloro de 676.5 toneladas por día, el requerimiento de cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ) es de:

$$51.87 \text{ Ton. met. NaCl} / \text{Hr}$$

Por lo tanto, la cantidad de salmuera cruda consumida de acuerdo con su contenido de  $\text{NaCl}$  será:

$$\frac{51.87 \text{ Ton. NaCl/hr}}{.310 \text{ Ton. NaCl/m}^3} = 167.3 \text{ m}^3 / \text{hr de salmuera}$$

Por lo que de acuerdo a los requerimientos teóricos determinados por metro cúbico de salmuera tenemos:

a) Para  $\text{NaOH}$

$$(167.3 \text{ m}^3/\text{hr}) (0.4596 \text{ Kg NaOH/m}^3) = 76.9 \text{ Kg de NaOH/hr}$$

b) Para  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

$$(167.3 \text{ m}^3/\text{hr}) (3.826 \text{ Kg Na}_2\text{CO}_3/\text{m}^3) = 640.18 \text{ Kg de Na}_2\text{CO}_3/\text{hr}$$

Para aproximación inicial podemos también calcular los excesos

de cada reactivo con ayuda de los siguientes datos:

- a) La sal recirculada redisuelta se regresa al tratamiento a razón de 0.6 Ton. NaCl redisuuelto/Ton. NaCl fresco y en una solución de 313. g.p.l.
- b) El carbonato de sodio si se compra en sacos se alimentará en una solución  $\pm 18\%$  en peso, prácticamente saturada, ---  
 $\pm 218$  g.p.l.

Todo esto originará que cada metro cúbico de salmuera alimenta se convertirá aproximadamente en 1.6 metros cúbicos de salmuera terminada al final del tratamiento. Por lo tanto, los requerimientos de exceso serán:

- a) NaOH (con .3 g.p.l. = .3 Kg/m<sup>3</sup> salm. terminada):

$$1.6 \frac{\text{m}^3 \text{ salm. term.}}{\text{m}^3 \text{ salm. cruda}} \times .3 \frac{\text{Kg de NaOH}}{\text{m}^3 \text{ salm.term.}} = .48 \frac{\text{Kg de NaOH}}{\text{m}^3 \text{ de salm. cruda}}$$

- b) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (con 0.6 g.p.l. = 0.6 Kg/m<sup>3</sup> salm. term.):

$$1.6 \frac{\text{m salm. term.}}{\text{m}^3 \text{ salm.term.}} \times 0.6 \frac{\text{Kg de Na}_2\text{CO}_3}{\text{m}^3 \text{ salm.term.}} = 0.96 \frac{\text{Kg de Na}_2\text{CO}_3}{\text{m}^3 \text{ salm. cruda}}$$

Y de acuerdo con la cantidad de salmuera cruda antes mencionada los excesos son:

- a) Para NaOH:

$$(167.3 \text{ M}^3/\text{hr}) (.48 \text{ Kg NaOH}/\text{m}^3) = 80.3 \text{ Kg/hr NaOH}$$

- b) Para Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:

$$(167.3 \text{ M}^3/\text{hr}) (0.96 \text{ Kg Na}_2\text{CO}_3/\text{M}^3) = 160.6 \text{ Kg/hr Na}_2\text{CO}_3$$

Por todo lo anterior los requerimientos totales de reactivos en tratamiento de salmuera, teórico + exceso, serán, en forma aproximada:

- a) Para NaOH:

$$76.9 \text{ Kg/hr} + 80.3 \text{ Kg/hr} = 157.2 \text{ Kg de NaOH/hr.}$$



b) Para  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

$$640 \text{ Kg/hr.} + 160.6 \text{ Kg/hr.} = 800.6 \text{ Kg de } \text{Na}_2\text{CO}_3/\text{hr.}$$

Concluimos, por tanto, que el sistema de fabricación de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  deberá ser diseñado para una capacidad de aproximadamente 800 Kg/hr de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y con base en este número haremos las subsecuentes evaluaciones con rumbo al capítulo IV en que se realiza el cálculo del -- equipo de reacción.

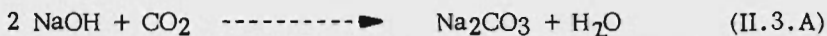
#### LOS REQUERIMIENTOS PROPIOS DE LA FABRICACION DEL $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Nuestro problema fundamental es la obtención del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  necesario para el tratamiento. La operación en la torre de reacción que permite esta obtención trae consigo a su vez otros requerimientos, -- que son:

a) La cantidad de NaOH para la reacción.

b) La cantidad de  $\text{CO}_2$  para la reacción.

Si tomamos como base la cantidad de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  que se debe producir de 800 Kg/hr. hallaremos que las cantidades de NaOH y  $\text{CO}_2$  -- teóricamente requeridas son las cantidades equivalentes de la reacción II.3.A.



Es decir: 603.77 Kg/hr. de NaOH

332.07 Kg/hr. de  $\text{CO}_2$

Sin embargo, los consumos que se debieran alimentar serán mayores, debido a la naturaleza propia del proceso involucrado, pues de igual forma que en todo fenómeno en que interviene la transferencia -- de masa, es necesario que exista siempre un gradiente directriz que permita el transporte.

Con base en lo anterior hemos de concluir que el consumo necesario de  $\text{CO}_2$  se basa en las características propias del diseño del sistema de contacto y de las condiciones en que se presente el  $\text{CO}_2$ ; es decir, la calidad de los gases de combustión empleados. Por estas -- razones, el volumen de  $\text{CO}_2$  es una variable que se fijará en el capítulo IV y habiendo establecido otras más importantes.

Por cuanto al requerimiento de hidróxido de sodio para la torre de reacción, aunque la situación es parecida a la del  $\text{CO}_2$ , está claro que la cantidad empleada deberá estar lo más próximo posible al requerimiento estequiométrico, pues todo aquel  $\text{NaOH}$  remanente después del tratamiento y por encima del exceso de reactivo,  $\text{NaOH}$ , máximo recomendado, se considera una impureza dentro de las celdas electrolíticas, como se mencionó en la sección II.1.

En el capítulo IV, durante el cálculo del equipo de reacción se deberán tener presentes también las restricciones sobre el exceso de reactivo, que se mencionaron con anterioridad, dado que la solución saliente de la torre de reacción y alimentada a tratamiento de salmuera contendrá, tanto  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , como  $\text{NaOH}$ .

#### EN RESUMEN :

a) Para el proceso global de tratamiento, considerando la fabricación del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  necesario dentro del área de tratamiento, el requerimiento total de  $\text{NaOH}$  será:

NaOH directo a tanque de tratamiento:		
	(aprox.)	157.2 Kg/hr
NaOH para reacción con $\text{CO}_2$ :		
	(aprox.)	603.7 Kg/hr
		<hr/>
total aproximado:		760.9 Kg/hr

Es importante recordar esta cifra, pues más adelante se hace una comparación con la cantidad disponible de las fuentes posibles.

b) Para el tratamiento de salmuera cruda se requiere aproximadamente, un consumo de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de esta forma:

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ para precipitación:		
	(aprox.)	640.0 Kg/hr
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ para Exceso :		
	(aprox.)	160.6 Kg/hr
		<hr/>
total aproximado:		800.6 Kg/hr

Durante los balances de materia del capítulo IV se hará una afinación a estos cálculos preliminares.

III. 2

TEORIA SOBRE EL DISEÑO DE SISTEMAS  
GAS-LIQUIDO CON REACCION QUIMICA



III. 2            TEORIA SOBRE EL DISEÑO DE SISTEMAS  
GAS - LIQUIDO CON REACCION QUIMICA

III. 2. 1    Generalidades

III. 2. 2    Modelos del comportamiento hidrodinámico

III. 2. 3    Predicción teórica de la velocidad de absorción con reacción

III. 2. 4    Predicción coeficiente de transferencia y -  
del área interfacial.

III. 2. 5    El efecto de los factores fisicoquímicos

III. 2. 6    Fundamentos del diseño de proceso para -  
torres empacadas con absorción y reacción  
química

a) Cálculo del diámetro de columna

b) Cálculo de la altura empacada

## III.2 TEORIA SOBRE EL DISEÑO DE SISTEMAS GAS-LIQUIDO CON REACCION QUIMICA

### III.2.1 - GENERALIDADES

La absorción de un gas por un líquido en el cual reacciona químicamente es un fenómeno frecuentemente encontrado en la industria química. Sin embargo, el diseño de equipos para absorción, cuando ésta se acompaña de reacción química, se realiza hasta hoy en día, empíricamente por regla general.

Debido a lo anterior existen muchos trabajos experimentales, realizados casi todos por ingenieros químicos, los cuales se encuentran sobre muy distintas y particulares bases y esto ocasiona que la información consignada en tales trabajos tenga una muy limitada utilidad. Por otro lado el diseño de equipos se encuentra restringido, debido a que los absorbedores para plantas nuevas se deben diseñar para operar en las condiciones de la experiencia previa.

El problema tendría solución si todos aquellos diseñadores que se han encontrado con un problema del tipo mencionado o los experimentadores que han reportado resultados de absorción con reacción química (habiéndolos presentado como si se tratase de absorción física pura), tuviesen un conocimiento uniforme de la teoría de transferencia de masa con reacción química.

Desafortunadamente solo se han hecho contados esfuerzos por uniformizar en un libro la teoría sobre reacciones gas-líquido, gracias a los cuales, pueden conocerse tópicos superficiales en los siguientes textos: "Chemical Engineers Handbook" de Perry, "Absorption and Extraction" de Sherwood y Pigford; "Absorption, Distillation and Cooling Towers" de Norman.

El pionero en el estudio teórico de la absorción con reacción fue S. Hatta, investigador japonés, que entre 1928 y 1932 desarrolló la base de partida de la teoría matemática del fenómeno (32), (33).

Posteriormente hasta 1952 Sherwood y Pigford hicieron una revisión a la teoría básica (34).

El establecimiento de fundamentos culmina y empieza a tener utilidad práctica con el trabajo realizado por Van Krevelen y Hoftijzer de 1948 a 1954. (36), (37), (38).

La contribución de otros investigadores al desarrollo efectivo de

la teoría es de reciente introducción y se realiza en forma ordenada durante la década de los sesentas, tales son los casos de Yoshida y Miura (28), Danckwerts y Gillham (31), Emmert y Pigford (30), Danckwerts y Sharma (27), Yoshida y Koyanagi (35), y otros más.

De este desarrollo efectivo contemporáneo, considero, que hasta hoy el más profundo tratamiento teórico disponible es el que hace P.V. Danckwerts, profesor de la Universidad de Cambridge, en su libro -- "Gas-Liquid Reactions" (Mc. Graw Hill Co. Londres, 1970) en el cual trata exclusivamente sobre el fenómeno de absorción con reacción química.

Dicho libro se convertirá indudablemente en la base de partida que uniformando desde la nomenclatura hasta la forma de reportar resultados experimentales, auxiliará al desarrollo futuro del diseño de absorbedores-reactores.

El mencionado libro de Danckwerts, así como todas las referencias mencionadas aquí mismo, han servido de base para la brevísima introducción al tema, que en este trabajo se hace.

En la industria química, hay numerosos ejemplos de procesos en los cuales un gas se absorbe en un líquido y reacciona químicamente en él, sea con un soluto en solución o con el propio solvente. Algunos casos típicos son los siguientes:

- 1.- Absorción de  $\text{CO}_2$  en soluciones de sosa o potasa cáustica para remover trazas de  $\text{CO}_2$  en purificación de gases.
- 2.- Absorción de  $\text{CO}_2$  en soluciones amoniacales para producir carbonato de amonio durante el proceso Solvay de fabricación de carbonato de sodio.
- 3.- Absorción de  $\text{SO}_3$  en solución concentrada de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durante la fabricación de ácido sulfúrico.
- 4.- Absorción de cloro en solución de  $\text{NaOH}$  para la fabricación de hipoclorito de sodio.
- 5.- Absorción de óxidos de nitrógeno en agua para la fabricación de ácido nítrico.
- 6.- Absorción de  $\text{CO}_2$  en soluciones de mono, o di-etanolamina durante la manufactura de  $\text{CO}_2$  líquido.

Aunque el enfoque principal se ha hecho hacia la reacción de  $\text{CO}_2$  con solución de  $\text{NaOH}$ ; se desea con el presente resumen teórico, está

blecer las bases generales de la absorción con reacción química y posteriormente identificar dentro del contexto general, nuestro particular problema.

Por otro lado se pretende mostrar, mediante bibliografía y fundamentos teóricos, una pista que se pueda seguir para los casos de otros problemas particulares de absorción con reacción. Las referencias se hacen con oportunidad, con objeto de pronta transferencia a la literatura -- apropiada. Entre los documentos consultados y mencionados como referencias, se puede incluso encontrar, para los casos de reacciones - de cinética aun no perfectamente determinada, métodos que permiten - establecer el comportamiento de las variables de diseño para absorbedores, mediante experimentos de laboratorio (31), (26).

El tratamiento de la teoría de reacciones gas-líquido esta básicamente confinado a la fase líquida y esto es debido a que los fenómenos determinantes suceden ahí. Por otra parte, la transferencia de masa que sucede en el lado del gas hasta la interfase se estudia siempre ampliamente dentro de la teoría de Absorción Física.

En una columna empacada la velocidad de absorción de un gas - en un líquido, con el cual reacciona químicamente, está determinado por dos tipos de factores:

- |                             |   |
|-----------------------------|---|
| 1.- Factores Hidrodinámicos | Rapidez de flujos.<br>Geometría de la Torre.<br>Geometría del empaque.<br>Densidad de líquido y gas.<br>Viscosidad de líquido y gas.<br>Retención de líquido.             |
| 2.- Factores Fisicoquímicos | Solubilidad del gas.<br>Cinética de la reacción.<br>Difusividad del gas.<br>Difusividad del reactante.<br>Fuerza iónica de la solución.<br>Condiciones de Presión y Temp. |

Los factores hidrodinámicos, tal como hasta ahora se conoce, - pueden representarse adecuadamente mediante tres cantidades:

- 1.-  $k_l$  = Coeficiente de transferencia de masa lado del líquido en ausencia de reacción química.
- 2.-  $a$  = Area interfacial efectiva para absorción en unidades cuadradas por unidad de volumen de sistema.

3.-  $k_g$  = Coeficiente de transferencia, lado del gas.

El valor de estas variables puede ser determinado bajo cualquier juego de condiciones hidrodinámicas, siendo un absoluto reflejo de éstas.

Los factores físico químicos pueden representarse, entre otras - variables, cuando menos por éstas:

1.-  $H_e$  = Constante de Henry del gas para el líquido en que se absorbe; atm.  $\text{cm}^3/\text{g-mol}$ .

2.-  $D_a$  = Difusividad del gas A disuelto en el líquido  $\text{cm}^2/\text{seg}$

3.-  $D_b$  = Difusividad del reactante B  $\text{cm}^2/\text{seg}$

4.-  $K_m$  = Constante de velocidad de reacción de orden m en reactante A,  $(\text{cm}^3/\text{g mol})^{m-1}\text{seg}^{-1}$

5.-  $K_a$  = Constante de equilibrio (en el caso de reacciones reversibles).

6.- I = Fuerza iónica de la solución absorbente -  $(\text{g-ión}/\text{cm}^3)$ .

El valor que estas variables tomen, en base a las condiciones - de presión y temperatura del sistema, determina el marco físico-químico en que se desarrolla la absorción.

### III.2.2.- MODELOS TEORICOS DEL COMPORTAMIENTO

#### HIDRODINAMICO

A continuación analizamos los aspectos hidrodinámicos del fenómeno de absorción con reacción, dejando para después el análisis de los factores fisicoquímicos, sus efectos y determinación.

Para el caso de la absorción física pura se ha encontrado experimentalmente, que la velocidad de absorción de un gas está dada por:

$$\bar{R}_a = k_1 \alpha (A^* - A^0) \quad \dots \text{(III.2.0)}$$

Donde:

$k_1$  = Coeficiente de transferencia (cm/seg)



- $\bar{R}$  = Velocidad media de transferencia de gas - por unidad de área. ( mol/cm<sup>2</sup>seg )
- $A^*$  = Concentración del gas que se absorbe y - que corresponden a la de equilibrio con su presión parcial en la interfase (mol/cm<sup>3</sup>)
- $A^\circ$  = Concentración media del gas que se absorbe, en el seno del líquido (mol/cm<sup>3</sup>)
- $\alpha$  = Area interfacial específica (cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>).

Esta ecuación ha sido ampliamente demostrada en varios experimentos; sin embargo, tal expresión bien pudo haberse obtenido a partir de principios básicos y un desarrollo matemático, con el empleo de un modelo teórico que represente en forma simple el comportamiento del nivel molecular. De esta forma y haciendo además algunas consideraciones básicas (como: que la temperatura y difusividad en la superficie no sean muy diferentes a las del seno del líquido y que no ocurra una reacción química), se obtiene una expresión teórica que es igual a la experimental.

De manera semejante, se puede realizar el desarrollo teórico -- fundamental para determinar el efecto de diferentes tipos de reacción y diferentes circunstancias sobre la velocidad de absorción de un gas, - cuando reacciona en el medio absorbente, obteniéndose expresiones que puedan tener comprobación experimental.

Para el objeto arriba mencionado es conveniente observar los fundamentos, ventajas y desventajas de los modelos teóricos desarrollados a la fecha, por lo cual se mencionarán, sin profundizar, a continuación, haciendo la aclaración que este tópico corresponde a la hidrodinámica de los líquidos agitados, por lo que se tocan aquí superficialmente.

1.- Teoría de la Película.- Propuesta inicialmente por Whitman en 1923 es ampliamente conocida y se basa en la idea de que - exista una capa estática de líquido hasta una profundidad  $\bar{S}$  de la superficie de éste y que se encuentra en contacto con el gas, mientras que el resto del líquido se mantiene a una composición uniforme debido a la agitación. El gas absorbido se transporta a través de la película por difusión, sin convección, desde una concentración  $A^*$  en la superficie hasta el valor  $A^\circ$  a la profundidad  $\bar{S}$ . Con este modelo se - llega, en el caso de absorción física (Ecuación III.2.0) a que:

$$\bar{R}\alpha = D_A \alpha (A^* - A^\circ) / \bar{S} \quad \dots \text{ (III.2.1)}$$

Por lo que:

$$k_1 = D_A / \bar{S} \quad \dots \quad (\text{III.2.2})$$

Las propiedades hidrodinámicas del sistema se incluyen en el parámetro  $\bar{S}$  (depende de la geometría, grado de agitación, propiedades físicas, etc), que representa el espesor de la película.

Este modelo aunque no es realista tiene la ventaja de su simplicidad y tiene gran utilidad siempre que se tenga la precaución debida.

2.- Teorías de Superficie Quieta.- En estas teorías se considera que, en lugar de la abrupta discontinuidad que existe en el modelo de la película, exista una transición progresiva de transporte molecular puro hasta transporte convectivo predominante conforme aumenta la profundidad a la superficie.

Pertenece a este grupo la teoría de King (1966) quien considera que el transporte es el resultado combinado de la difusividad molecular y de la difusividad de "eddies" la cual es proporcional a una potencia "n" de la distancia a la superficie, y  $k_1$  es proporcional a cualquier potencia de la difusividad  $D_A$  entre 0 y 1 según el valor de "n".

La expresión de  $k_1$  para el modelo de King contiene dos parámetros que representan las condiciones hidrodinámicas, por lo que la complejidad que implica haría muy dificultoso su uso para predecir los efectos de las reacciones químicas sobre la velocidad de absorción.

También a este grupo pertenecen las teorías del "rejuvenecimiento de superficie" de Andrew (1961) y el Modelo de Harriot (1962) los cuales también requieren de dos parámetros para describir a  $k_1$ .

3.- Teorías de Renovación de Superficie o de Penetración.- La base de éstos modelos es el reemplazo, por intervalos, de elementos de líquido superficial por líquido del interior a la composición media local en el seno. Mientras permanece en la superficie el elemento, éste absorbe gas como si fuese líquido estático y de profundidad infinita; la velocidad instantánea de absorción  $R$ , es una función del tiempo de exposición  $\theta$  del elemento, por lo que las expresiones teóricas - obtenidas de la absorción en un líquido estático sirven como punto de partida.

Los modelos de renovación de superficie indican que la superficie, en contacto con un gas, de un líquido agitado, o que fluye a través de un empaque, es un mosaico de elementos que han estado expuestos al gas por diferentes lapsos de tiempo, es decir de diferentes "edades" por ello absorben gas a diferentes velocidades, las cuales son función de el tiempo de exposición. Diferentes versiones de esta teoría con-

sideran diferentes distribuciones estadísticas de "edades" del elemento alrededor del valor medio.

a) La forma del modelo originalmente propuesto por Higbie -- (1935) considera que todos los elementos están expuestos por el mismo lapso de tiempo ( $\theta = \text{cte.}$ ), antes de ser reemplazado por líquido de la composición interior.

Durante este tiempo el elemento de líquido absorbe la misma cantidad  $Q$  por unidad de área que si fuese estático e infinitamente profundo. La velocidad media de absorción es entonces  $Q/\theta$ , es decir:

$$\bar{R} = \frac{Q}{\theta} \quad \dots \quad (\text{III.2.3a})$$

Donde:

$\bar{R}$  = Velocidad media de absorción por unidad de área, para sistemas a régimen permanente, en un punto con composición en el seno uniforme. (mol/cm<sup>2</sup>s).

El tiempo de exposición  $\theta$  se determina por las propiedades hidrodinámicas del sistema y es el único parámetro requerido para describir  $k_1$ . Con este modelo se llega, en el caso de absorción física (Ecuación III.2.0) a que:

$$\bar{R} = \frac{Q}{\theta} = 2 \frac{(A^* - A^0)}{\theta} \sqrt{\frac{D_A \theta}{\pi}}$$

Es decir:

$$\bar{R} = 2 \sqrt{\frac{D_A}{\pi}} \frac{(A^* - A^0)}{\theta} \quad \dots \quad (\text{III.2.4})$$

Y la relación de  $\theta$  y  $k_1$ , como se deduce es:

$$k_1 = 2 \sqrt{\frac{D_A}{\pi}} \frac{1}{\theta} \quad \text{ó} \quad \theta = \frac{4}{k_1^2} \frac{D_A}{\pi} \quad \dots \quad (\text{III.2.5})$$

b) En 1951 Danckwerts propuso otro modelo de renovación de superficie al considerar poco realista el hecho de que todos los elementos tuvieran el mismo tiempo de exposición o "edad" como en el modelo de Higbie y en cambio llega a establecer que existe una distribución estacionaria de "edades" que es:

$$f(\theta) = se^{-s\theta}$$

$$f(\theta) = se^{-s\theta}$$

Por lo que la velocidad media de absorción  $\bar{R}$ , será el promedio estadístico de todas las velocidades instantáneas  $R$ , para cada uno de los diferentes valores de  $\theta$  de la distribución, entre cero e infinito, es decir:

$$\bar{R} = s \int_0^{\infty} R e^{-s\theta} d\theta \quad \dots \quad (\text{III.2.3b})$$

El parámetro  $s$  es la fracción de área de la superficie que es reemplazada con líquido fresco en la unidad de tiempo. Con este modelo se llega, en el caso de absorción física (ec. III.2.0) a que:

$$\bar{R} = (A^* - A^0) \cdot \sqrt{D_A s} \quad \dots \quad (\text{III.2.6})$$

Por lo que:

$$k_1 = \sqrt{D_A s} \quad \delta \quad s = \frac{k_1^2}{D_A} \quad \dots \quad (\text{III.2.7})$$

Y nuevamente aquí, un solo parámetro,  $s$ , involucra las características hidrodinámicas del sistema con unidades recíprocas de tiempo ( $\text{seg}^{-1}$ ).

Se han propuesto otras distribuciones de "edades" además de las ya mencionadas de Higbie y Danckwerts pero generalmente son mucho más complicadas.

Davidson y colaboradores (1959), Porter (1966) y otros han tratado el tema con distribuciones particulares (26).

4.- Otras teorías.- Existen además algunas otras teorías, como la de Dobbins, Toor y Marchello (1958), llamada también "Teoría de Renovación de Película"; sin embargo, la complejidad introducida - demanda que se requieran dos parámetros para describir  $k_1$ , es decir las características hidrodinámicas.

Kishinevskii y colaboradores (1940-1956) desarrollaron un modelo que supone que la turbulencia se extendió hasta la superficie y la transferencia es por una combinación de difusividad molecular y de "eddies". Fortescue y Pearson (1967) resolvieron la ecuación diferencial de difu-

sión para un sistema regular de "eddies"; en contadas circunstancias - (por ejem. el caso de un río), el tamaño y la velocidad de las eddies, y por tanto  $k_1$ , se pueden deducir de las características macroscópicas del sistema.

Estas últimas teorías contienen como desventaja la complejidad - que involucran, sin embargo indican el cambio de la forma de observar el problema de la difusión en líquidos sujetos a agitación de los últimos años.

De las teorías o modelos de absorción para transporte turbulento, mencionadas anteriormente, las más objetivas y las cuales se han empleado con éxito para predecir el comportamiento hidrodinámico, -- son: el modelo de la película, el modelo de Higbie y el modelo de -- Danckwerts; sin embargo, la principal utilidad que aquí nos interesa es la de poder predecir los efectos de la reacción química en la velocidad de absorción.

### III.2.3.- PREDICCIÓN TEÓRICA DE LA VELOCIDAD LOCAL DE ABSORCIÓN CON REACCIÓN

La teoría actualmente establecida para predecir la velocidad de absorción cuando existe reacción química, se ha desarrollado habiendo partido de las ecuaciones diferenciales básicas, establecidas para la difusión de un gas en un líquido por transporte molecular puro, a) -- con ausencia y b) en presencia de reacción química. Posteriormente, con el empleo de un modelo teórico del fenómeno de absorción con -- transporte turbulento, se llega a las expresiones que predicen la velocidad de absorción para este segundo caso, más común a nivel industrial.

A continuación haremos una síntesis del desarrollo matemático, - mediante una secuencia de los pasos fundamentales seguidos por la investigación, hasta la obtención de las ecuaciones de cálculo y gráficas con que se cuenta actualmente.

La secuencia de tratamiento será:

- A.) Establecimiento de las ecuaciones diferenciales para transporte, con y sin reacción.
- B.) Definición de las condiciones en la frontera y límites de integración.
- C.) Resolución de las ecuaciones para el caso de transporte molecular puro.
- D.) Resolución para el caso de transporte turbulento.

A).- Establecimiento de las ecuaciones diferenciales para transporte, con y sin reacción.

El estudio del fenómeno se hace primero considerando la absorción de un gas para transporte molecular puro, con la existencia de 3 variables:

- a = Concentración puntual del gas disuelto que se absorbe.
- x = Distancia a la superficie del líquido.
- t = Tiempo transcurrido desde el inicio del contacto gas-líquido.

(Transporte molecular puro significa absorción en un líquido sin agitación).

Se establece la ecuación puntual de balance por unidad de área en elemento cualquiera, a una profundidad  $x$  de la superficie, con un espesor  $dx$ , para absorción sin reacción:

(difusión que entra) - (difusión que sale) = acumulación.

$$-D_A \frac{\partial a}{\partial x} + D_A \left( \frac{\partial a}{\partial x} + dx \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} \right) = dx \frac{\partial a}{\partial t}$$

o sea:

$$D_A \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} = \frac{\partial a}{\partial t} \quad \dots \quad (\text{III.2.8})$$

"Ecuación puntual de balance para proceso de difusión sin reacción"

Se establece igualmente, la ecuación puntual de balance en el elemento cualquiera de espesor  $dx$  a una profundidad  $x$  de la superficie para el caso en que exista reacción, definiéndose la velocidad de reacción como:

$r$  = Velocidad de desaparición del gas A por unidad de volumen de líquido a la profundidad  $X$ .

de esta forma:

(difusión que entra) - (difusión que sale) = (acumulación) + (desaparición)

con lo que se obtiene:

$$D_A \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} = \frac{\partial a}{\partial t} + r \quad \dots \quad (\text{III.2.9})$$

"Ecuación puntual de balance para proceso de difusión con reacción".

Esta ecuación es el punto de partida del desarrollo teórico de la absorción con reacción química. En el caso general,  $r$  es una función de  $a$  y de una o varias concentraciones más de los reactantes (estos se transportan por difusión), gobernadas cada una de ellas por una función similar de  $x$  y  $t$ .

B).- Definición de las condiciones de frontera o límites de integración.

En este punto existen dos tipos de condiciones geométricas que se presentarán, la primera de éstas a), es base para el desarrollo de la solución de acuerdo a las teorías de renovación de superficie y la segunda b), es base para la solución con la teoría de la película:

a) Absorción en un líquido estático y de profundidad infinita:

La velocidad instantánea de absorción  $R$ , varía con el tiempo transcurrido. El líquido tiene su superficie de contacto con el gas en  $x = 0$  y se extiende hasta  $x = \infty$ , las condiciones de frontera son:

- i) El gas A que se absorbe, inicialmente tiene una concentración uniforme  $A^{\circ}$  en todo el líquido. Al tiempo  $t = 0$  la concentración en la superficie ( $x=0$ ) cambia al valor  $A^*$  y se mantiene así subsecuentemente. A distancias cercanas a  $x = \infty$  la concentración inicial no cambia. ( $\infty =$  infinito).

En resumen:

$$\begin{aligned} a &= A^*, & x &= 0, & t &> 0 \\ a &= A^{\circ}, & x &> 0, & t &= 0 \\ a &= A^{\circ}, & x &= \infty, & t &> 0 \end{aligned} \quad \dots \quad (\text{III.2.10})$$

- ii) Para el(o los) reactantes en solución: cada uno tiene una concentración inicial  $B^{\circ}$  que permanece invariante para  $x = \infty$

$$\begin{aligned} b &= B^{\circ}, & x &= \infty, & t &> 0 \\ b &= B^{\circ}, & x &= 0, & t &= 0 \end{aligned} \quad \dots \quad (\text{III.2.11})$$

- iii) Por último, en la mayoría de los casos el(o los) reactantes en solución, son no-volátiles por lo que no cruzan la interfase y sus gradientes de concentración en este punto deben valer cero.



$$\left( \frac{\partial b}{\partial x} \right) = 0, \quad x=0, \quad t > 0 \quad \dots \quad (\text{III.2.12})$$

Sin embargo, para el gas que se absorbe, sí tiene un valor finito y además, de acuerdo a la ecuación de Ficks, la velocidad instantánea R, de absorción del gas se puede determinar por la transferencia en la interfase, así obtenemos:

$$R = -D_A \left( \frac{\partial a}{\partial x} \right)_{x=0} \quad \dots \quad (\text{III.2.13})$$

que en general es una función del tiempo.

b) Absorción a través de una película de líquido de espesor  $\xi$ .

En este caso existe régimen permanente. Al no haber variación con el tiempo, la velocidad de absorción es constante. El líquido tiene superficie en  $x = 0$  y se extiende hasta  $x = \xi$ , los términos  $\frac{\partial c}{\partial t}$  valen cero para todos los solutos, las diferenciales parciales, por tanto, se convierten en ordinarias.

Para el gas A, las ecuaciones III.2.8 y III.2.9 se reducen a:

$$D_A \frac{d^2 a}{d x^2} = 0 \quad \dots \quad (\text{III.2.14})$$

en el caso de absorción física, pero para el caso en que hay reacción:

$$D_A \frac{d^2 a}{d x^2} = r \quad \dots \quad (\text{III.2.15})$$

La ecuación III.2.15 es para el caso en que el gas absorbido A se destruye a la velocidad local de reacción  $r$ , pero es el caso general para cualquier especie que sea "destruida" por una reacción, debiéndose cambiar el signo de  $r$  si la especie es "creada". De esta forma; para el caso general de la reacción



se pueden escribir las ecuaciones diferenciales para A, B y P:

$$D_A \left( \frac{d^2 a}{d x^2} \right) = r \quad \dots \quad (\text{III.2.17})$$

$$D_B \left( \frac{d^2 b}{d x^2} \right) = z r \quad \dots \quad (\text{III.2.18})$$

$$D_P \left( \frac{d^2 p}{d x^2} \right) = -y r \quad \dots \quad (\text{III.2.19})$$

Siendo  $r$  la velocidad local de desaparición de A.

Las condiciones en la frontera para la solución de las ecuaciones de absorción a través de la película de espesor  $\delta$  son las siguientes:

- i) La concentración de todas las especies para  $x = \delta$  tienen valores  $A^\circ$ ,  $B^\circ$ , etc.
- ii) La concentración del gas para  $x = 0$  es  $A^*$ .
- iii) Los gradientes de concentración de todas las especies no volátiles = cero para  $x = 0$  (interfase).

Por último, dado que no existe cambio de las variables con el tiempo, la velocidad instantánea de absorción  $R$ , será igual a la velocidad media  $\bar{R}$ , por lo que:

$$R = \bar{R} = - D_A \left( \frac{d a}{d x} \right)_{x=0} \quad \dots \quad (\text{III.2.20})$$

De las condiciones en la frontera mencionadas y las ecuaciones III.2.14 y III.2.20, es fácilmente deducible, que para el caso de absorción sin reacción.

$$\bar{R} = \frac{D_A}{\delta} (A^* - A^\circ)$$

Tal como se mencionó al exponer la teoría de la película.

C.) Resolución de las ecuaciones para el caso de transporte molecular puro.

1.- Absorción Física.-

La ecuación III.2.8 con las condiciones III.2.10 que es absorción física sin reacción y para líquido estático y de profundidad infinita - tiene esta solución:

$$a = A^\circ + (A^* - A^\circ) \left[ 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_A t}} \right] \dots \text{(III.2.21)}$$

que es la distribución de concentración de A en función de la posición y el tiempo transcurrido desde el primer contacto de la superficie del líquido con el gas, (véase la Figura III.2.1)

La expresión  $\operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_A t}}$

significa la función error de  $\frac{x}{2\sqrt{D_A t}}$  definida por:

$$\operatorname{erf} (y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-z^2) dz \dots \text{(III.2.22)}$$

valores de la función error se encuentran generalmente en tablas y para algunos casos es posible realizar la integración expandiendo el término  $\exp(-z^2)$  en su equivalente serie infinita.

$$\operatorname{erf} (z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[ z - \frac{z^3}{3} + \frac{z^5}{10} - \frac{z^7}{42} + \dots \right] \text{(III.2.23)}$$

por otra parte sabemos que  $\operatorname{erf} (\infty) = 1 \dots \text{(III.2.24)}$

Utilizando la ecuación III.2.21 y con la definición hecha en la ecuación III.2.13 podemos hallar la función que representa la velocidad instantánea de absorción:

$$R = -D_A \left( \frac{\partial a}{\partial x} \right)_{x=0} = (A^* - A^\circ) \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \dots \text{(III.2.25)}$$

Se observa que la velocidad es infinita en el instante de contacto gas-líquido y que decrece con el tiempo.

La cantidad  $Q$  absorbida por unidad de área de superficie en función del tiempo transcurrido de contacto es:

$$Q = \int_0^t R dt = 2 (A^* - A^0) \sqrt{\frac{D_A t}{\pi}} \dots \text{(III.2.26)}$$

Obsérvese, que es la expresión empleada para deducir las ecuaciones III.2.4 y III.2.5 del modelo de Higbie.

## 2.- Absorción acompañada de reacción química.-

En este caso se debe resolver la ecuación III.2.9

$$D_A \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} = \frac{\partial a}{\partial t} + r(x, t)$$

donde  $r(x, t)$  es la velocidad local (por unidad de volumen de líquido) de desaparición del gas  $A$ , que se absorbe. Esta velocidad es a su vez una función de la concentración local de  $A$  y/o de cualquier solución a la ecuación, que se obtienen analíticamente o numéricamente, para ciertos casos, dependiendo de la cinética de la reacción. El desarrollo se hace considerando que la temperatura, así como los valores de las constantes fisicoquímicas, permanecen uniformes y constantes.

Debido a que es frecuentemente conveniente presentar el efecto de la reacción química en términos de un coeficiente  $E$ , llamado Factor de Incremento de Reacción, se define éste como: "el cociente de la cantidad,  $Q$ , de gas absorbida en un tiempo dado, en un líquido reactante; entre la cantidad que se absorbería si no hubiese reacción", es decir entre:  $2 (A^* - A^0) \cdot \sqrt{(D_A t / \pi)}$ .

De acuerdo con la cinética de la reacción que se presente habrá solución a la ecuación III.2.9, tanto para reacciones irreversibles, como para reacciones reversibles y cada una de éstas a su vez puede ser:

- a) Primer Orden
- b) Instantánea
- c) Segundo Orden
- d) Pseudo Primer Orden
- e) Orden  $n$

No sería conveniente tratar aquí el complicado desarrollo mate-

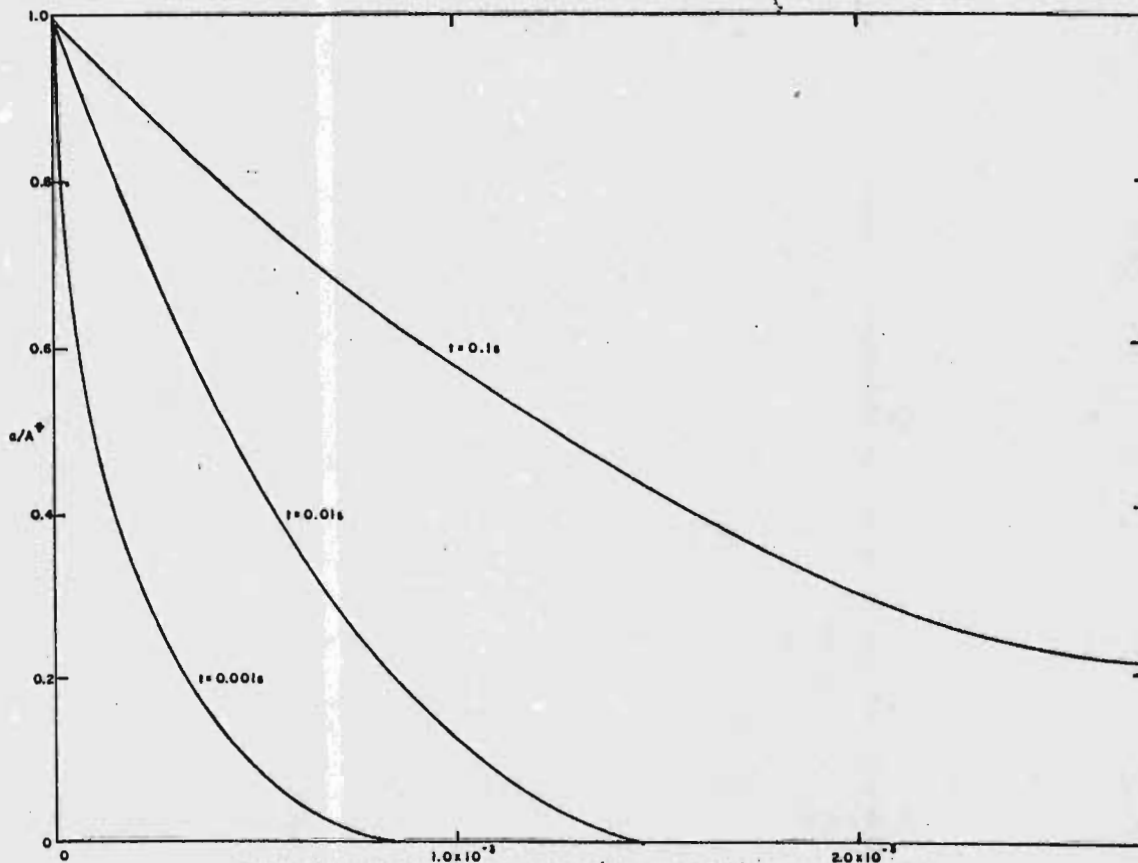


Figura III.2.1 Perfiles de concentración para absorción de un gas en agua

mático para resolver las ecuaciones, debido a ésto, solo arribaremos a los resultados más específicos. Recordando siempre que estamos -- tratando absorción en líquido estático, sin agitación.

a) Reacción irreversible de primer orden.

En este caso  $r = K_1 a$

y para la ecuación III.2.9 con estas condiciones, valores en la frontera de acuerdo a III.2.10 y con  $A^0 = 0$ .

La solución es: ( III.2.27)

$$\frac{a}{A^*} = \left[ \frac{1}{2} e^{-x\sqrt{K_1/D_A}} \right] \operatorname{erf} \left[ \frac{x}{2\sqrt{D_A t}} - \sqrt{K_1 t} \right] + \left[ \frac{1}{2} e^{x\sqrt{K_1/D_A}} \right] \operatorname{erf} \left[ \frac{x}{2\sqrt{D_A t}} + \sqrt{K_1 t} \right]$$

y por tanto R que es  $-D_A \left( \frac{da}{dx} \right)_{x=0}$

Resulta:

$$R = A^* \sqrt{D_A K_1} \cdot \left[ \operatorname{erf} \sqrt{K_1 t} + \frac{e^{-K_1 t}}{\sqrt{\pi K_1 t}} \right] \dots \quad (\text{III.2.28})$$

y Q que es  $\int_0^x R dt$  resulta:

$$Q = A^* \sqrt{\frac{D_A}{K_1}} \cdot \left[ (K_1 t + 1/2) \operatorname{erf} \sqrt{K_1 t} + \sqrt{\frac{K_1 t}{\pi}} \cdot e^{-K_1 t} \right] \dots \quad (\text{III.2.29})$$

En la figura III.2.2 se ha graficado esta ecuación poniendo - - -

$$\frac{Q}{A^*} \sqrt{\frac{K_1}{D_A}} \quad \text{en función de } K_1 t.$$

Cuando  $K_1 t$  aumenta, la distribución de concentración y la velocidad de absorción tienden a funciones límites que no cambian con el tiempo y que son:

$$a = A^* \exp \left( -x\sqrt{K_1/D_A} \right) \dots \quad (\text{III.2.30})$$

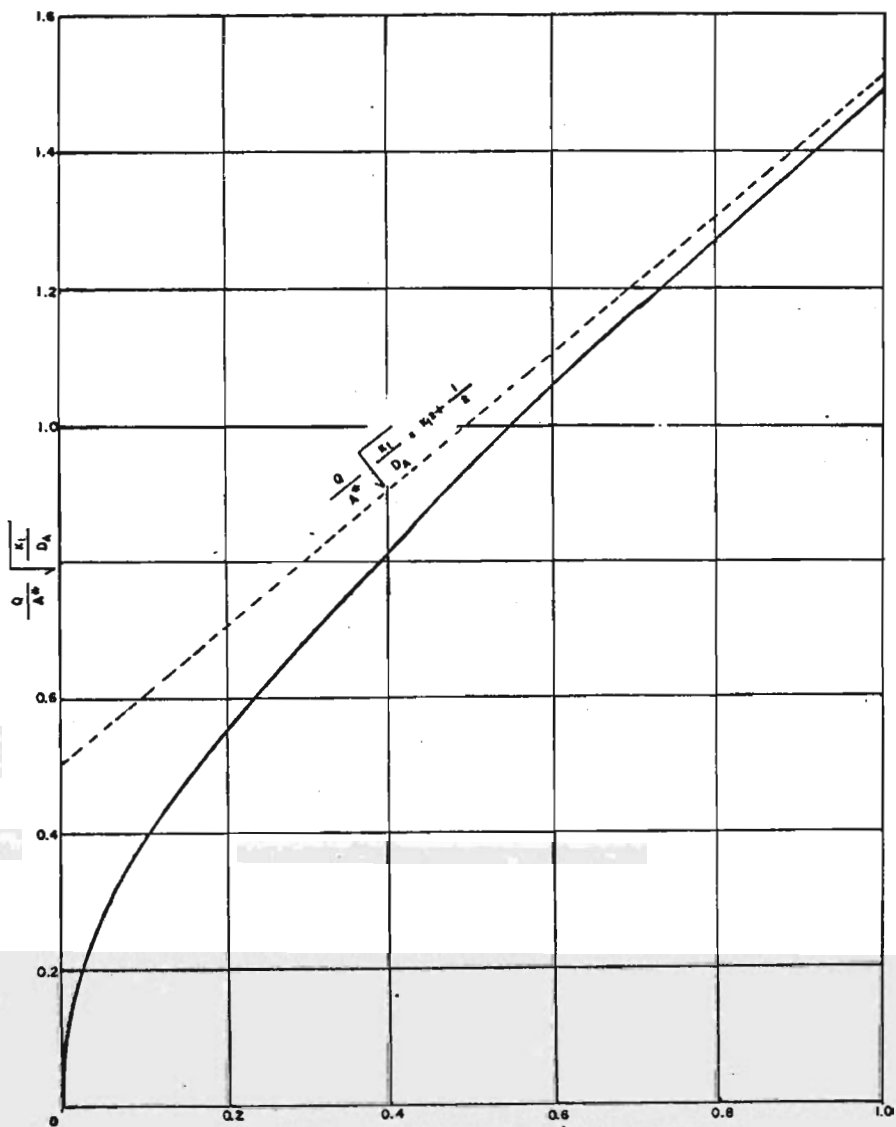


figura III.2.2. Absorción con reacción de primer orden

$$R = A^* \sqrt{(D_A K_i)} \quad \dots \quad (\text{III.2.31})$$

$$y \quad Q = A^* \sqrt{(D_A K_i)} \left( t + \frac{1}{2K_i} \right) \quad \dots \quad (\text{III.2.32})$$

En la ecuación III.2.32 el error es menos del 3% si  $K_i t > 2$ .

Además, si  $K_i t$  es  $> 10$  la ecuación:

$$Q = t A^* \sqrt{(D_A K_i)} \quad \dots \quad (\text{III.2.33})$$

nos da un error menor al 5%

Por otra parte para tiempos cortos de exposición si  $K_i t < .5$  la ecuaciones siguientes tiene menos del 5% de error:

$$R = A^* \sqrt{\left( \frac{D_A}{\pi t} \right)} (1 + K_i t) \quad \dots \quad (\text{III.2.34})$$

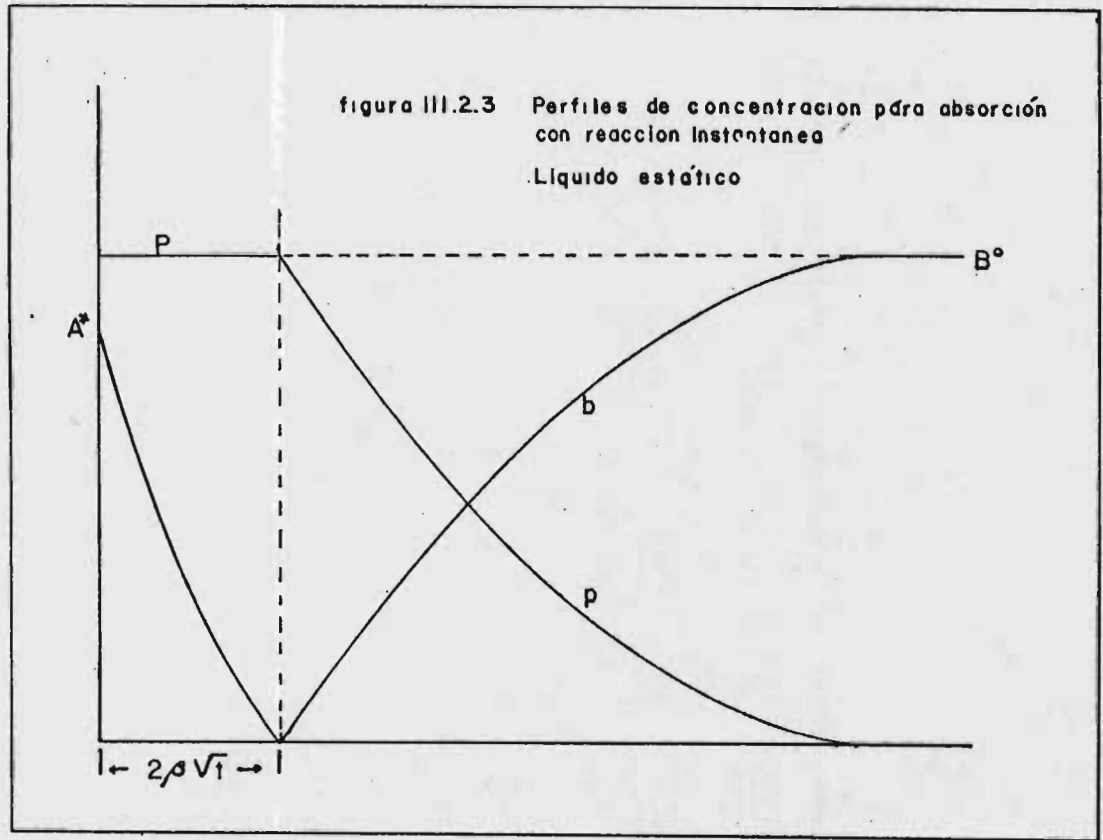
$$Q = 2A^* \sqrt{\left( \frac{D_A t}{\pi} \right)} \left( 1 + \frac{K_i t}{3} \right) \dots \quad (\text{III.2.35})$$

Reacciones irreversibles de verdadero primer orden son muy raramente halladas en la práctica. Sin embargo bajo ciertas circunstancias, aunque la velocidad de reacción dependa de otra concentración además del gas que se absorbe, esta concentración de reactante puede ser casi uniforme y constante y la velocidad de reacción será proporcional a la concentración local del gas. A este tipo de comportamiento se le llama: "Pseudo primer orden" y se aplican las ecuaciones ya descritas para primer orden, sustituyendo  $K_1$  por  $K_1 B^0$ , como se verá en el inciso c).

b) Reacción instantánea.

En el caso en que el gas absorbido reacciona instantáneamente con un reactante disuelto existe un plano bajo la superficie del líquido estático donde la concentración de las dos especies gas y soluto se abaten hasta cero y la velocidad queda limitada por la velocidad a la cual las dos sustancias pueden difundirse hacia el plano de reacción. (Ver Figura III.2.3).





Dado lo anterior, la verdadera cinética de la reacción resulta in diferente al problema.

Si consideramos que la concentración inicial del reactante es  $B^0$  y que  $z$  moles de él reaccionan con A, el perfil de concentraciones es similar a la figura III.2.3.

La solución de las ecuaciones que gobiernan éste caso habiendo unido la condición de existencia de un plano móvil, en que desaparecen A y B, fue obtenida por Danckwerts y otros en 1950:

$$\frac{a}{A^*} = \frac{\operatorname{erf} \left[ \frac{x}{2\sqrt{(D_A t)}} \right] - \operatorname{erf} \left( \beta / \sqrt{D_A} \right)}{\operatorname{erf} \left( \beta / \sqrt{D_A} \right)} \quad \dots \text{ (III.2.36)}$$

Para  $0 < x < 2\beta\sqrt{t}$

$$\frac{a}{A^*} = 0, \quad \text{para} \quad x > 2\beta\sqrt{t}$$

Una ecuación similar determina la distribución de la concentración de B para  $x > 2\beta\sqrt{t}$

Aplicando las correspondientes definiciones se tiene que para --- reacción instantánea:

$$R = \frac{A^*}{\operatorname{erf}(\beta\sqrt{D_A})} \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} = E_i A^* \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \quad \dots \text{ (III.2.37)}$$

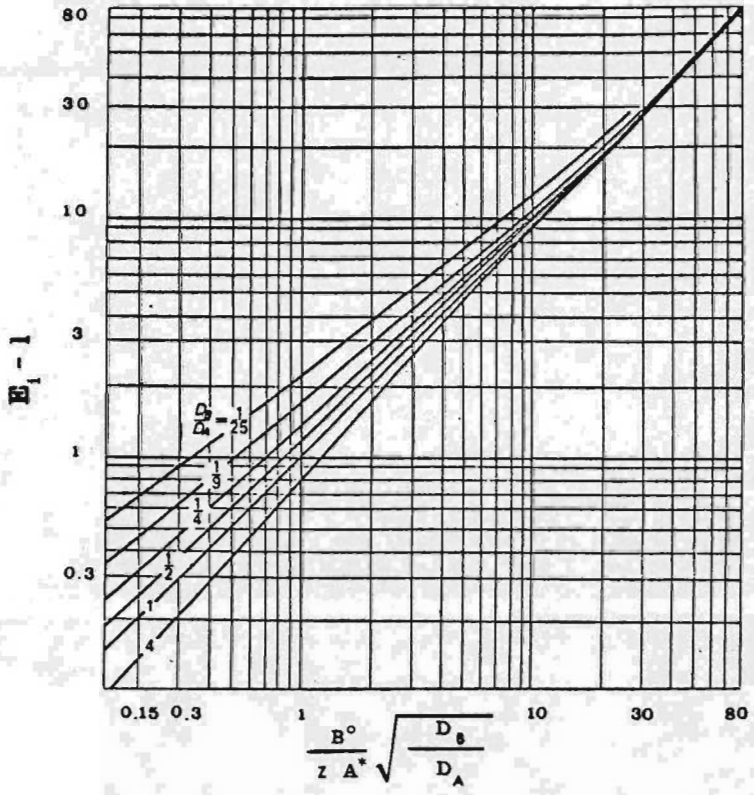
$$Q = \frac{2A^*}{\operatorname{erf}(\beta\sqrt{D_A})} \sqrt{\frac{D_A t}{\pi}} = 2E_i A^* \sqrt{\frac{D_A t}{\pi}} \quad \dots \text{ (III.2.38)}$$

Donde  $E_i$ , factor de incremento para reacción instantánea es:

$$E_i = \frac{1}{\operatorname{erf}(\beta/\sqrt{D_A})} \quad \dots \text{ (III.2.39)}$$

y el parámetro  $\beta$  está definido por (III.2.40):

$$e^{-\beta^2/D_B} \operatorname{erf}(\beta/\sqrt{D_B}) = \frac{B^0}{z A^*} \sqrt{\frac{D_B}{D_A}} e^{-\beta^2/D_A} \operatorname{erf}(\beta/\sqrt{D_A})$$



**FIGURA III.2.4** Factores de incremento de reaccion para reaccion instantanea  
 (Brian y colaboradores, 1961)

el factor  $E_i$  es por tanto una función de  $D_B/D_A$  y  $B^\circ/zA^*$

$D_A$  y  $D_B$  son las difusividades del gas disuelto y del reactante respectivamente. El plano de reacción se encuentra a la profundidad  $2\sqrt{t}$  bajo la superficie. La cantidad  $E_i$  es el factor por el cual la reacción incrementa la cantidad absorbida, en un tiempo dado, en comparación con la absorción sin reacción.

La Figura III.2.4 muestra el valor de  $E_i$  como función de  $B^\circ/zA^* \cdot \sqrt{(D_B/D_A)}$  con  $D_B/D_A$  como parámetro.

Cuando  $E_i$  es mucho mayor que uno :

$$E_i = \sqrt{\frac{D_A}{D_B}} + \frac{B^\circ}{zA^*} \sqrt{\frac{D_B}{D_A}} \quad \dots (III.2.41)$$

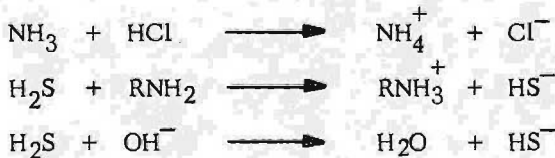
Siendo el error del orden de  $1/2E_i$

Por otra parte para el caso en que  $D_A = D_B$

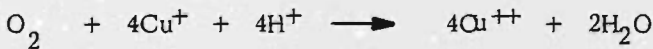
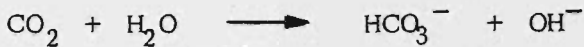
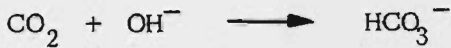
$$E_i = 1 + \frac{B^\circ}{zA^*} \quad \dots (III.2.42)$$

y bajo estas circunstancias la absorción es igual a la de absorción física si el gas tuviese una solubilidad  $(A^* + B^\circ/z)$

Reacciones de este comportamiento, que pueden considerarse siempre como instantáneas son, por ejemplo:



Reacciones que tienen velocidad de reacción finita pero que en determinadas circunstancias pueden ser controladas por la difusión y considerar el paso químico como si fuese instantáneo son, por ejemplo:



En general las reacciones irreversibles pueden tratarse como si fueran instantáneas si la siguiente condición se cumple:

$$\frac{Q^\circ}{2A^*} \sqrt{\frac{\pi}{D_A t}} \gg 1 + \frac{B^\circ}{zA^*} \quad \dots \text{ (III.2.43)}$$

Donde  $Q^\circ$  es la cantidad de gas que podría absorberse en el tiempo  $t$  si no hubiese abatimiento de la concentración del reactante B en las cercanías de la superficie.

Si la condición III.2.43 se cumple completamente, entonces la velocidad de absorción está controlada por solamente difusión y las ecuaciones III.2.37 y III.2.38 se aplican.

c) Reacción irreversible de segundo orden.

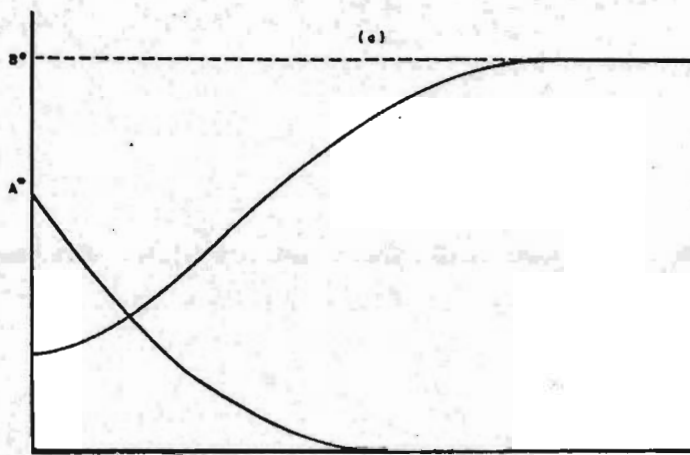


Cuando se lleva a cabo una reacción de segundo orden de velocidad finita entre el gas disuelto A y el reactante B, la distribución de concentraciones será generalmente similar a la mostrada en la figura III.2.5a. En este caso

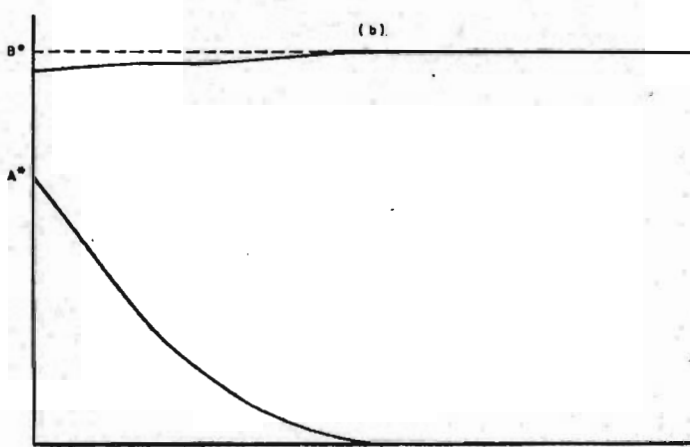
$$r = K_2 a b$$

y las ecuaciones a resolver para A y B son:

$$D_A \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} = \frac{\partial a}{\partial t} + K_2 a b$$



Con abatimiento de reactivo B en la superficie



Sin abatimiento notable de reactivo B en la superficie

Figura III.2.5 Perfil de concentración para absorcion con reaccion de segundo orden

$$D_B \frac{\partial^2 b}{\partial x^2} = \frac{\partial b}{\partial t} + zK_2 ab$$

Con las condiciones en la frontera ya mencionadas. Aquí  $K_2$  es la constante de reacción de segundo orden y  $z$  es el número de moles de B que reaccionan con A.

Estas ecuaciones han sido resueltas numéricamente por Perry y Pigford (1953), Brian y colaboradores (1961) y Pearson (1963) y es tan complicada que el número de variables se reduce convenientemente formando los siguientes grupos adimensionales:

$$E = \frac{Q}{2A^*} \sqrt{\frac{\pi}{D_A t}}, \quad M' = \frac{\pi}{4} K_2 B^0 t,$$

$$\frac{B^0}{z A^*} \sqrt{\frac{D_B}{D_A}} \quad \text{y} \quad \frac{D_B}{D_A}$$

La formación de estos grupos adimensionados, es análoga a la realizada en 1948 por Van Krevelen y Hoftijzer y la presentación de resultados también puede ser condensada grandemente, dado que se pueden presentar por:

$$E = \sqrt{M' \frac{E_i - E}{E_i - 1}} \quad \text{tanh} \sqrt{M' \frac{E_i - E}{E_i - 1}} \quad (\text{III.2.44})$$

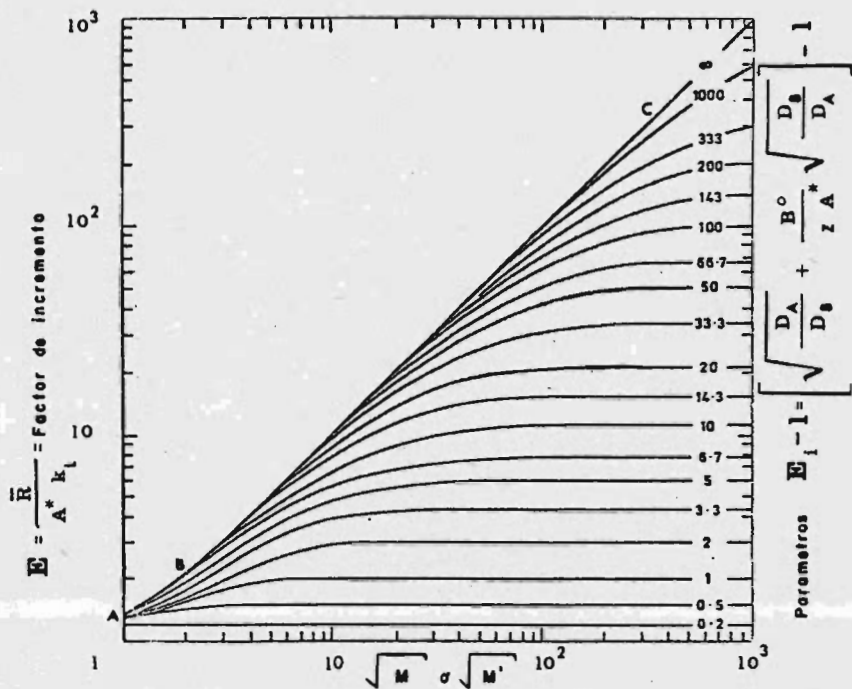
donde  $E$  es el factor de incremento y  $E_i$  es el valor límite de  $E$  para reacción instantánea dado por las ecuaciones (III.2.39) y (III.2.40).

El error no se excede de 10% si  $D_B/D_A > 1$  ni excede de 12% si  $D_B/D_A > 0.1$

La ecuación III.2.44 tiene su representación gráfica en la Figura III.2.6, el valor de  $E_i$  puede hallarse de la Figura III.2.4 y por ello encontrar  $E$  como función de  $\sqrt{M'}$

Para los valores grandes de  $E_i$ ,  $E_i = \sqrt{(D_A/D_B) + (B^0/2A^*)} \cdot \sqrt{D_B/D_A}$  (ecuación III.2.41) y la figura III.2.6 se puede usar directamente sin recurso de la III.2.4.

Debe observarse que en la solución para el caso de reacción de



**FIGURA III.2.6** Gráfica de factor de incremento de reacción para reacciones de segundo orden



segundo orden estan contenidos los casos particulares de reacción instantánea y reacción de primer orden o pseudo primer orden. Para ello se deben observar los comportamientos límite de la figura III.2.6 que representa a la ecuación III.2.44:

- i) Cuando  $\sqrt{M'} \ll 1$  se tiene que  $E \doteq 1$  y en estas circunstancias el tiempo de contacto gas-líquido es muy corto, o la reacción es muy lenta de tal forma que la absorción física predomina y el efecto de la reacción es negligible.
- ii) Cuando  $\sqrt{M'} \ll E_i$ , el punto que representa a E se encuentra en la línea ABC que forma la envoltura de la familia de curvas de la figura, en este caso la reacción es Pseudo-primer orden y Q estará dado por la ecuación III.2.29 con  $K_1 = K_2 B^0$ . Físicamente se quiere decir que el reactante se difunde hacia la superficie suficientemente rápido para prevenir el abatimiento de su concentración en la superficie (ver la figura III.2.5b). Si  $\sqrt{M'} < (1/2) E_i$ , la absorción cumple la ecuación para primer orden con 10% de error.
- iii) Cuando  $1 \ll \sqrt{M'} \ll E_i$ , el punto que representa E se encuentra en la parte recta (B-C) de la envoltura. Esto corresponde también al comportamiento de pseudo primer orden pero el tiempo de contacto es suficientemente largo o la reacción suficientemente rápida, para que se pueda aplicar la ecuación III.2.33 y entonces  $Q/t = A^* \sqrt{(D_A K_2 B^0)}$  y  $E = \sqrt{M'}$ ; la velocidad de absorción es independiente del tiempo de contacto. La ecuación funciona dentro del 5% de error si  $\sqrt{M'} > 3$ .
- iv) Cuando  $\sqrt{M'} \gg E_i$ , entonces  $E = E_i$ ; esto ocurre cuando la reacción es rapidísima, el tiempo de contacto largo o la concentración de reactante pequeña. El reactante se abate en la superficie de tal manera que controla solamente la difusión y se aplican las ecuaciones III.2.37 a III.2.40. (Ver figura III.2.3). E será prácticamente  $E_i$  si se cumple que  $\sqrt{M'} > 10E_i$ .

Hikita y Asai demostraron que otra solución aproximada para el factor de incremento cuando sucede una reacción irreversible de segundo orden es:

$$E = \left( \delta + \frac{\pi}{8\delta} \right) \cdot \operatorname{erf} \left( \frac{2\delta'}{\sqrt{\pi}} \right) + \frac{1}{2} \exp(-4\delta'^2/\pi) \quad \dots \text{(III.2.45)}$$

Donde:

$$\gamma = \sqrt{M' \frac{E_i - E}{E_i - 1}} \quad \dots \quad (\text{III.2.46})$$

d) Reacción irreversible de orden general.

$$r = K_{mn} (a)^m (b)^n$$

Gracias a los investigadores Brian (1964) e Hikita y Asai (1964), se ha concluido, que para todas las reacciones desde orden cero hasta 3 (prácticamente no existen reacciones de orden mayor), la gráfica de la figura III.2.6 es válida con un 3% de error, debido a que E es independiente de m en la misma proporción, desde  $m+n = 0$  hasta  $m+n = 3$ .

La cantidad adimensional  $M'$  se define en este caso como:

$$M' = \frac{\pi}{2(m+1)} K_{mn} (A^*)^{m-1} (B^0)^n t \quad \dots \quad (\text{III.2.47})$$

Si  $\sqrt{M'} \gg B^0/zA^* \cdot \sqrt{(D_B/D_A)}$ , la velocidad de absorción se gobierna solamente por difusión y se puede considerar instantánea, con lo cual se emplean las ecuaciones vistas en el inciso b).

Si por el contrario  $\sqrt{M'} \ll B^0/zA^* \cdot \sqrt{(D_B/D_A)}$  la concentración de reactante es virtualmente uniforme hasta la superficie, se cae en el caso de pseudo  $m^2$  orden y corresponde, con  $K_m = K_{mn} (B^0)^n$ , a la envolvente de la familia de curvas en la figura III.2.6.

Cuando  $\sqrt{M'} > 5$  se tiene que  $E \doteq \sqrt{M'}$  es decir:

$$\frac{Q}{t} = \sqrt{zD_A K_{mn}(B^0)^n (A^*)^{m+1} / (m+1)} \quad \dots \quad (\text{III.2.48})$$

La velocidad es independiente del tiempo de contacto, mientras se cumpla  $\sqrt{M'} \ll B^0/zA^* \cdot \sqrt{(D_B/D_A)}$ .

Hikita y Asai sugieren, en la forma de su aproximación, que se cumple la ecuación III.2.45 con esta definición de  $\gamma$ :

$$\gamma = \sqrt{M'} \left[ \frac{E_i - E}{E_i - 1} \right]^{n/2} \quad \dots \quad (\text{III.2.49})$$

Debido a que el tratamiento del tema que se debe realizar en este trabajo es breve y a que particularizar más corresponde a todo un tratado, como el que se puede hallar en el Libro "Gas-Liquid reactions" de P.V. Dankwerts, no trataremos sobre las reacciones reversibles o de cualquier otra cinética complicada. El objeto es realmente conocer el origen del método de cálculo que se debe emplear cuando se presenta reacción química y con lo que aquí se menciona es suficiente.

## D.)- Resolución para el caso de transporte turbulento.

Después de analizar el fenómeno para transporte molecular puro, es decir en líquido estático, y haber llegado hasta la gráfica III.2.6 - que llamaremos "Gráfica de Van Krevelen y Hoftijzer", lo siguiente corresponde a tratar el fenómeno para el caso más general que es la absorción en un líquido con movimientos de agitación, es decir a régimen turbulento, tal como se presentaría en una torre empacada.

Para este caso (transporte turbulento) lo primero será considerar el estado de régimen permanente con que se estará tratando, dado que siempre será posible establecer que la composición de líquido y gas, promedio en una región específica, se pueden considerar como estadísticamente constantes, a pesar de las variaciones temporales.

Con objeto de realizar predicciones útiles respecto al comportamiento de los sistemas con agitación en los cuales, difusión, convección y reacción suceden simultáneamente, los modelos teóricos ya mencionados y expuestos, simulan la situación, para fines prácticos, en forma completa.

Cual de los tres más estudiados modelos o teorías (película, Higbie y Danckwerts), refleja más la realidad, o cual es más verdadero, es una pregunta de menos importancia que preguntarse con cual de los tres modelos se llega a predicciones más aproximadas de los efectos de las reacciones químicas sobre la velocidad de absorción.

Las predicciones de los tres modelos son muy similares, excepto por el efecto que producen las difusividades del gas y del reactante en solución. En efecto, la teoría de la película predice que  $k_1$  es proporcional a  $D_A$ , mientras que los otros dos modelos de renovación de superficie predicen que  $k_1$  es proporcional a  $\sqrt{D_A}$ . La evidencia muestra que lo segundo es más acertado, sin embargo, es un punto - que para el ingeniero químico no tiene importancia, pues resulta haber mayor incertidumbre en el valor de la propia  $D$  y de otros factores complementarios, que ajercen mayor influencia.<sup>A</sup>

Varios experimentos realizados durante la década de los sesentas demuestran que es preferible el uso de los modelos de renovación de superficie o penetración y que los efectos causados por la existencia de reacción química se predicen con mayor fidelidad. (30)

En algunos casos la teoría de la película llega a las mismas predicciones que los modelos de renovación de superficie al hacer simplificaciones de carácter práctico, tal como ha sido mostrado por algu-

nos investigadores al comparar las expresiones matemáticas que se obtienen en cada modelo. (26)

Los valores calculados de  $\bar{R}$  (velocidad media local de absorción) para el modelo de la película y el de Higbie son casi iguales, pero en los casos en que la difusividad de el o los reactantes es muy diferente a la del gas disuelto, que se absorbe, el modelo de la película es inexacto. (31)

La deducción de las expresiones que surgen con la utilización del modelo de Higbie se obtienen a partir de los resultados obtenidos en transporte molecular puro (líquido estático), utilizando el principio de su teoría, que es:

$$\bar{R} = \frac{Q(\theta)}{\theta}$$

Donde se sustituye además:

$$\theta = \frac{4 D_A}{\pi k_l^2}$$

que es la ecuación III.2.5 deducida ya anteriormente.  $Q(\theta)$  es la cantidad de gas absorbida por transporte molecular puro durante el tiempo de contacto  $\theta$  y  $k_l$  es el coeficiente físico de transferencia de masa para un gas de difusividad  $D_A$  de acuerdo a la ecuación III.2.0.

Los resultados para transporte turbulento también contemplan la utilidad del factor de incremento E para los varios tipos de reacción estudiados anteriormente en transporte molecular puro, pues de acuerdo con su definición, el factor E también se puede interpretar de esta forma:

"E, es el cociente de la velocidad promedio de absorción en un líquido agitado y con reacción química, entre la velocidad promedio de absorción en ausencia de reacción".

La anterior definición indica que si  $\bar{R}$  es la expresión que da la velocidad media de absorción con reacción;

$$E = \frac{\bar{R}}{k_l (A^* - A^o)}$$

Sin embargo, en la absorción en líquido agitado con reacción, debido a que generalmente no hay acumulación, en el seno del líquido,  $\bar{R}$

de gas absorbido aun sin reaccionar;  $A^\circ$  vale cero, por lo que se escribe siempre al factor de incremento como:

$$E = \frac{\bar{R}}{k_1 A^*} \quad \dots \quad (\text{III.2.50})$$

De acuerdo con todo lo anteriormente expuesto podremos establecer las expresiones de velocidad de absorción para el caso de régimen turbulento:

a) Con reacción de primer orden.

Para este caso partimos de la ecuación III.2.32: nos indica la cantidad  $Q$  absorbida en el tiempo  $\theta$  por unidad de área de interfase, transporte-molecular:

$$Q = A^* \sqrt{(D_A K_1)} \left( \theta + \frac{1}{2 K_1} \right) \quad \dots \quad (\text{III.2.32})$$

ecuación simplificada, válida siempre que  $K_1 \theta$  sea mayor que 2; en el modelo de Higbie se identifica  $\theta$  con  $4 D_A / \pi k_1^2$  y  $\bar{R}$  con  $Q/\theta$  por lo que se obtiene:

$$\bar{R} = A^* \sqrt{(D_A K_1)} \cdot \left( 1 + \frac{\pi k_1^2}{8 D_A K_1} \right) \quad \dots \quad (\text{III.2.51})$$

válida siempre que:  $K_1 \frac{4 D_A}{\pi k_1^2} > 2 \quad \dots \quad (\text{III.2.52})$

La ecuación resultante empleando el modelo de Danckwerts para el caso de reacción de primer orden, sin restricción alguna, es:

$$\bar{R} = k_1 A^* \sqrt{\left( 1 + \frac{D_A K_1}{k_1^2} \right)} \quad \dots \quad (\text{III.2.53})$$

y resulta de mayor aproximación.

Para el caso más simplificado de la ecuación III.2.23 en que  $K_1 \theta > 10$  tenemos.

$$Q = \theta A^* \cdot \sqrt{(D_A K_1)}; \quad \bar{R} = A^* \sqrt{(D_A K_1)} \quad \dots \quad (\text{III.2.54})$$

que también es simplificación de la III.2.53 obtenida por Danckwerts (26) y válida siempre que:

$$\frac{k_1 D_A}{k_l^2} > \frac{10 \pi}{4} \quad \dots \quad (\text{III.2.55})$$

b) Con reacción instantánea. -

Para este caso en el cual según la teoría de la película sucede lo ilustrado en la figura III.2.7, ésta teoría llega a deducir que:

$$\bar{R} = \frac{D_A A^*}{\delta'} = \frac{D_A A^*}{\delta} \cdot \left( 1 + \frac{D_B B^0}{z D_A A^*} \right)$$

$$\bar{R} = k_l A^* \left( 1 + \frac{D_B B^0}{z D_A A^*} \right) \quad \dots \quad (\text{III.2.56})$$

Por lo que para la teoría de la película - -

$$Ei = \left( 1 + \frac{D_B B^0}{z D_A A^*} \right) \quad \dots \quad (\text{III.2.57})$$

Para la teoría de penetración resulta que de acuerdo con la ecuación para transporte molecular puro con reacción instantánea se tiene:

$$Q = \frac{A^*}{\text{erf}(\beta \cdot \sqrt{D_A})} \sqrt{\frac{4 \phi D_A}{\pi}}$$

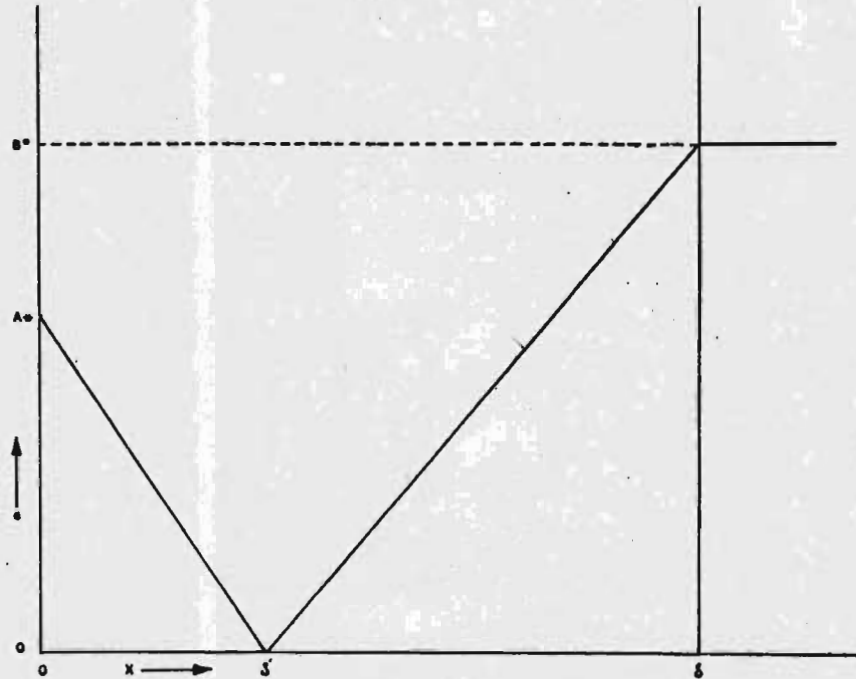
Sustituyendo  $\phi = 4 D_A / \pi k_l^2$ , y además:  $\bar{R} = \frac{Q}{\phi}$

$$\bar{R} = \frac{k_l A^*}{\text{erf}(\beta \sqrt{D_A})} \quad \dots \quad (\text{III.2.58})$$

$$Ei = \frac{1}{\text{erf}(\beta \sqrt{D_A})} \quad \dots \quad (\text{III.2.39})$$

donde  $\beta$  está definido por la ecuación III.2.40 y en el caso presente también se aplica que para  $Ei \gg 1$  se cumple; para fines prácticos:

figura III.2.7 Perfiles de concentración para absorción con reacción instantánea en líquido con agitación según la teoría de la película.





$$Ei = \sqrt{\frac{D_A}{D_B}} + \frac{B^\circ}{z A^*} \sqrt{\frac{D_B}{D_A}} \dots \text{(III.2.41)}$$

c) Con reacción de segundo orden. -

Para este caso de acuerdo con la ecuación - III.2.44 vemos que el factor de incremento para transporte molecular puro con ocurrencia de reacción de segundo orden es:

$$\frac{\bar{R}}{k_1 A^*} = E = \sqrt{M' \frac{Ei - E}{Ei - 1}} / \tanh \sqrt{M' \frac{Ei - E}{Ei - 1}} \dots \text{(III.2.44)}$$

donde:

$$M' = \frac{\pi}{4} K_2 B^\circ t$$

Expresión que con  $t = \theta = D_A / \pi k_1^2$  se -- transforma en:

$$M = \frac{K_2 B^\circ D_A}{k_1^2} \dots \text{(III.2.59)}$$

Por lo cual, para el modelo de Higbie, podemos emplear la misma expresión para E (y por tanto la figura III.2.6) utilizando, en lugar de M' a M.

La cantidad adimensional  $M = K_2 B^\circ D_A / k_1^2$  es una medida de la cantidad de gas disuelto que reacciona, en la película de difusión cerca de la superficie, comparada con la cantidad que llega al seno del líquido sin haber reaccionado. (Utilizando el modelo de la película para ilustrar objetivamente la relación de mecanismos).

Los otros dos parámetros adimensionales involucrados son  $E = \bar{R} / k_1 A^*$  y  $Ei$ , que tiene la misma definición que para transporte molecular puro, tal como se ha definido en el inciso b), utilizando

el modelo de Higbie en caso de que  $D_B$  sea muy diferente de  $D_A$ .

Para reacción de segundo orden, que se puede considerar como el caso general de la absorción con reacción, debido a que la mayoría de las reacciones halladas en la práctica son de orden dos, se aplican los criterios para definir el comportamiento de la absorción en forma análoga al estudio realizado anteriormente al exponer el transporte molecular puro, es decir la utilización de la gráfica III.2.6 y la utilización de ecuaciones simplificadas, en cada caso, usando la redefinición de los parámetros adimensionales  $E$ ,  $M$  y  $E_i$ .

Una vez definido que la teoría que predice la velocidad de absorción en presencia de reacción se rige por los parámetros  $E$ ,  $M$  y  $E_i$ , resulta más claro el porqué la elección de un modelo para basar las predicciones es realmente un asunto de conveniencia, aunada a un poco de cuidado al hacerlo.

Para analizar los casos límite de comportamiento se muestran, en la figura III.2.8, los perfiles de concentraciones, para gas disuelto que se absorbe y para reactante en las cercanías de la superficie, con ocurrencia de reacción irreversible de segundo orden. Se utiliza el modelo de la película por la conveniencia de su objetividad:

i) Cuando  $\sqrt{M} \ll 1$ , es decir cuando se tiene:

$$\frac{\sqrt{k_2 B^\circ D_A}}{k_1} \ll 1 \quad \dots \quad (\text{III.2.60})$$

En este caso, la velocidad de reacción es muy lenta o el coeficiente  $k_1$  es muy alto, de tal forma que  $E \approx 1$ , el efecto de la reacción sobre la velocidad de absorción es casi nulo, ésta se comporta como absorción física, es válida la ecuación  $\bar{R} = k_1 (A^* - A^\circ)$ ,  $A^\circ$  es diferente de cero. La obtención de una línea de operación tiene complicaciones (más detalles de este extraño caso se pueden conocer

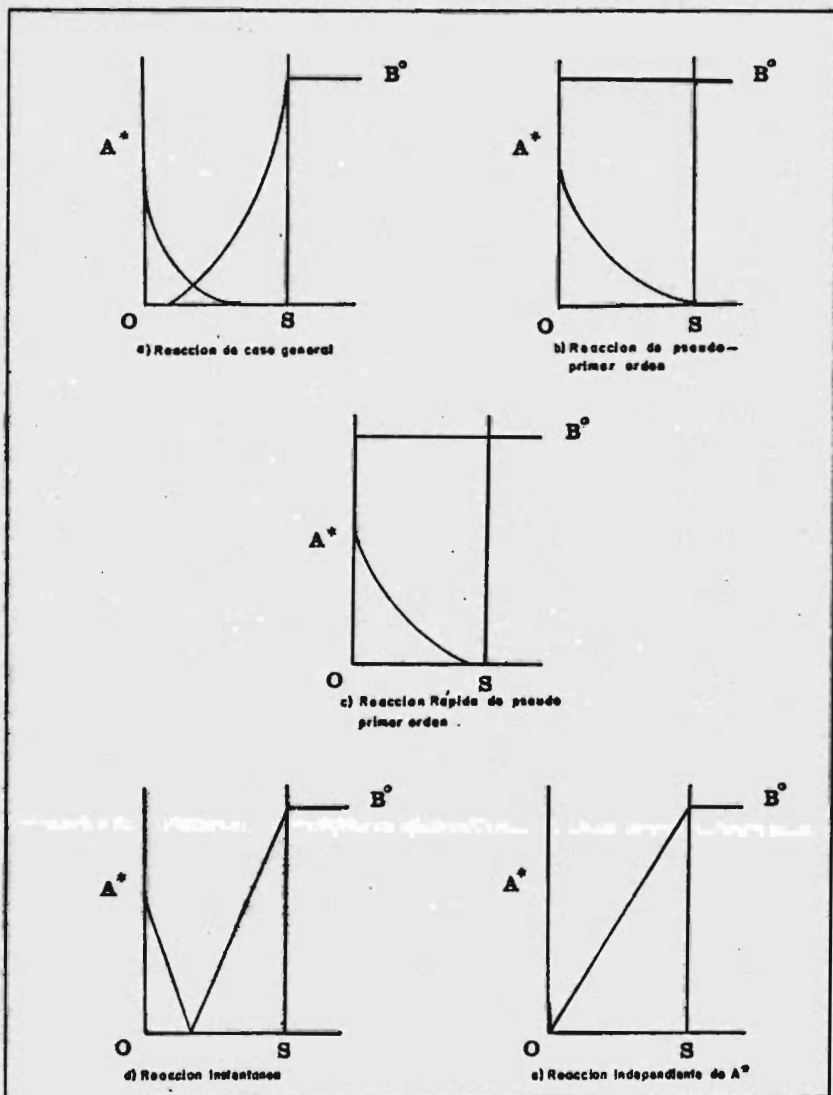


Figura III.2.8 Perfiles de concentracion para absorcion con reaccion de segundo orden ( $S$  = espesor de la pelicula)

en la referencia 26, capítulo 6).

ii) Cuando  $\sqrt{M} \leq \frac{1}{2}$  Ei equivale a decir:

$$\sqrt{(K_2 B^{\circ} D)} \leq \frac{1}{2} k_1 \left( 1 + \frac{D_B B^{\circ}}{z D_A A^*} \right) \dots \quad (\text{III.2.61})$$

En estas condiciones la concentración del reactante en las cercanías de la superficie es muy semejante a la del seno del líquido y el gas disuelto reacciona en el tipo de "pseudo-primer orden" (Ver figura III.2.8.b). El punto que representa E queda prácticamente en la diagonal limitante de la gráfica de Van Krevelen y Hofijzer (figura III.2.6). Se utilizan las ecuaciones para primer orden sustituyendo  $K_1$  por  $K_2 B^{\circ}$ , es decir la ecuación III.2.53, para mayor aproximación:

$$\bar{R} = k_1 A^* \sqrt{\left( 1 + \frac{D_A K_2 B^{\circ}}{k_1^2} \right)} \dots \quad (\text{III.2.62})$$

iii) Cuando además de:  $\sqrt{M} \leq \frac{1}{2}$  Ei (caso anterior), se tiene que:  $\sqrt{M} \geq 3$ , es decir:

$$\sqrt{(K_2 B^{\circ} D_A)} \geq 3 k_1 \dots \quad (\text{III.2.63})$$

Se utiliza la ecuación simplificada:

$$\bar{R} = A^* \cdot \sqrt{(D_A K_2 B^{\circ})} \dots \quad (\text{III.2.64})$$

Es decir que  $E = \sqrt{M}$  y la velocidad de absorción por unidad es independiente de  $k_1$ , a esto se le llama "reacción rápida de pseudo-primer orden" (ver figura III.2.8.c).

iv) Cuando  $\sqrt{M} \geq 10$  Ei es decir:

$$\sqrt{(D_A K_2 B^{\circ})} \geq 10 k_1 \left( 1 + \frac{D_B B^{\circ}}{z D_A A^*} \right) \dots \quad (\text{III.2.65})$$

La reacción puede considerarse como "reacción instantánea" con la velocidad de absorción determinada por la difusión de los dos elementos A y B hacia el plano de reacción donde la concentración de ambos es cero -- (Ver figura III.2.8d).

En este caso  $E = E_i$  por lo que la velocidad de absorción, utilizando la ecuación ---- III.2.41, con error de orden de  $1/2E_i$  será:

$$\bar{R} = k_1 A^* \left[ \sqrt{\frac{D_A}{D_B}} + \frac{B^0}{z A^*} \sqrt{\frac{D_B}{D_A}} \right] \dots \quad (\text{III.2.66})$$

- v) Para condiciones intermedias entre las establecidas por la ecuaciones III.2.61 y III.2.65 es decir cuando el reactante se abate cerca de la superficie pero la reacción no es suficientemente rápida para considerarse instantánea se debe utilizar la solución numérica establecida por vez primera por Van Kreevelen y - Hotfijzer (37) y mejorada posteriormente por Brian y colaboradores (40), es decir la ecuación III.2.44 con redefinición de E y M:

$$\frac{\bar{R}}{k_1 A^*} = \frac{\sqrt{M \frac{E_i - E}{E_i - 1}}}{\tanh \sqrt{M \frac{E_i - E}{E_i - 1}}} \dots \quad (\text{III.2.67})$$

y que se representa por la figura III.2.6 la cual puede utilizarse con resultados de menos de 10% de error.

### III.2.4 PREDICCIÓN DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA Y DEL ÁREA INTERFACIAL

Todos los métodos para predicción de velocidades de absorción - en líquidos reactantes para torres empacadas y trabajando bajo condiciones hidrodinámicas específicas, requieren del conocimiento por separado de  $k_l$ , coeficiente para absorción física, y de  $\alpha$ , el área interfacial efectiva por unidad de volumen de sistema.

Tradicionalmente se han determinado y ajustado en correlaciones valores de la cantidad combinada  $k_l\alpha$ , en absorción física, tomando las provisiones necesarias para eliminar o tomar en cuenta, la resistencia - del lado del gas.

Las dificultades y los métodos para evaluar  $k_l$  y  $\alpha$  separadamente se describen en la referencia (27), pero se puede resumir que para hacer la separación de  $k_l$  y  $\alpha$ , es recomendable utilizar en el experimento absorción acompañada de reacción, debido a la diferencia observada entre el área interfacial para absorción física y el área interfacial para absorción con reacción, que a continuación se explica.

Cuando en una torre se mantiene irrigado un empaque, por un líquido, el espesor y velocidad de la capa de líquido varía de punto a punto. Si consideramos absorción física, será sencillo concluir que -- las partes de líquido que se mueven lentamente o en capas muy delgadas, se saturan pronto con el gas absorbido y estas partes de la superficie contribuirán poco a la velocidad de absorción. En cambio, si hablamos de evaporación de un líquido a la corriente gaseosa observaremos que todas las partes de la superficie del líquido son igualmente efectivas. Por lo anterior no es difícil aceptar que el área interfacial efectiva para evaporaciones  $\alpha_w$  (área mojada) sea más grande que la correspondiente  $\alpha_e$ , para la absorción física del gas.

Los resultados de las investigaciones realizadas comprueban lo -- expuesto arriba, de tal manera que los valores de  $\alpha_e$  para absorción física resultaron menores de los valores de  $\alpha_w$  (área mojada), determinados por evaporación, (detalles en los resultados de Shulman y colaboradores en la referencia 41 página 166).

Yoshida y Koyanagi ( 5) determinaron valores de  $\alpha_e$  (área efectiva) para absorción de gas controlada por la resistencia del lado del líquido llegando a resultados análogos a los anteriores.

Por otra parte para absorción con reacción, se realizaron experimentos absorbiendo amoníaco en agua y soluciones de ácido sulfúrico --

(existe reacción instantánea y absorción controlada por la resistencia en el lado del gas) y se observó, que al aumentar la concentración de ácido el valor de  $k_g \alpha$  aumentaba de tal manera que se estabiliza al ser la concentración de ácido 2M; en este rango  $k_g \alpha$  se duplica. Shulman puntualiza al demostrar que en las condiciones del experimento  $\alpha_w$  es el doble de  $\alpha_g$  para absorción física y la conclusión de lo anterior es que cuando la concentración de ácido es suficiente para impedir un abatimiento de éste, en las partes de líquido que se mueven lentamente, toda el área mojada funciona como área interfacial, por lo que el aumento de  $k_g \alpha$  es debido a que se incrementó desde  $k_g \alpha_g$  hasta  $k_g \alpha_w$

Las anteriores observaciones y otros trabajos posteriores (28), hacen concluir, que cuando se trata de absorción con reacción, en solución, es usual que el total del área mojada funcione como área interfacial efectiva. Onda y colaboradores, en 1968 demostraron que los valores de áreas mojadas  $\alpha_w$ , resultaron iguales a los valores de área interfacial obtenidos por absorción de  $\text{CO}_2$  en soluciones de  $\text{NaOH}$ . Por lo anterior resulta válido utilizar las ecuaciones originalmente desarrolladas correlacionando valores de  $\alpha_w$ , área mojada, para determinar el área interfacial efectiva para absorción con reacción.

En la actualidad las mejores formas para predicción de los valores de  $k_1$ , coeficiente de transferencia para absorción física son las siguientes:

- a) Para el coeficiente  $k_1$  de acuerdo con los resultados de Van Krevelen y Hoftijster (ref. 42 pág. 18-48):

$$\frac{k_1 \left( \mu_L^2 / g \rho_L \right)^{1/3}}{D_1} = 0.015 \left( \frac{L}{\alpha \cdot \mu_L} \right) \left( \frac{\mu_L}{D_1 \cdot \rho_L} \right)^{1/3} \dots \text{(III. 2. 68)}$$

- b) Para el coeficiente  $k_1$  de acuerdo con los resultados de Shulman y colaboradores (ref. 41 pág. 166):

$$\frac{k_1 d_s}{D_1} = 25.1 \left( \frac{d_s L}{\mu_L} \right)^{0.45} \left( \frac{\mu_L}{D_1 \cdot \rho_L} \right)^{1/2} \dots \text{(III. 2. 69)}$$

- c) Para  $k_1$  de acuerdo con los resultados de Onda y colaboradores. (ref. 26 pág. 215):

$$k_1 \left( \frac{\rho_L}{\mu_L \cdot g} \right)^{1/3} = 0.0051 \left( \frac{L}{\alpha \cdot \mu_L} \right)^{2/3} \left( \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_1} \right)^{-1/2} (\alpha \cdot d)^{0.4} \dots \text{(III. 2. 70)}$$

En todas las expresiones:

- $k_l$  = Coeficiente de transferencia individual lado del líquido.  
 $\alpha$  = Área interfacial efectiva por unidad de volumen.  
 $\mu_l$  = Viscosidad del líquido.  
 $\rho_l$  = Densidad del líquido.  
 $D_l$  = Difusividad del gas en el líquido.  
 $g$  = Aceleración de la gravedad.  
 $d$  = Diámetro de una partícula de empaque.  
 $d_s$  = Diámetro de una esfera de igual superficie a la de una partícula de empaque.  
 $L$  = Masa velocidad superficial del líquido.  
 $\alpha_t$  = Área total de la superficie del empaque, por unidad de volumen.

Todos los agrupamientos adimensionales deben estar en unidades consistentes.

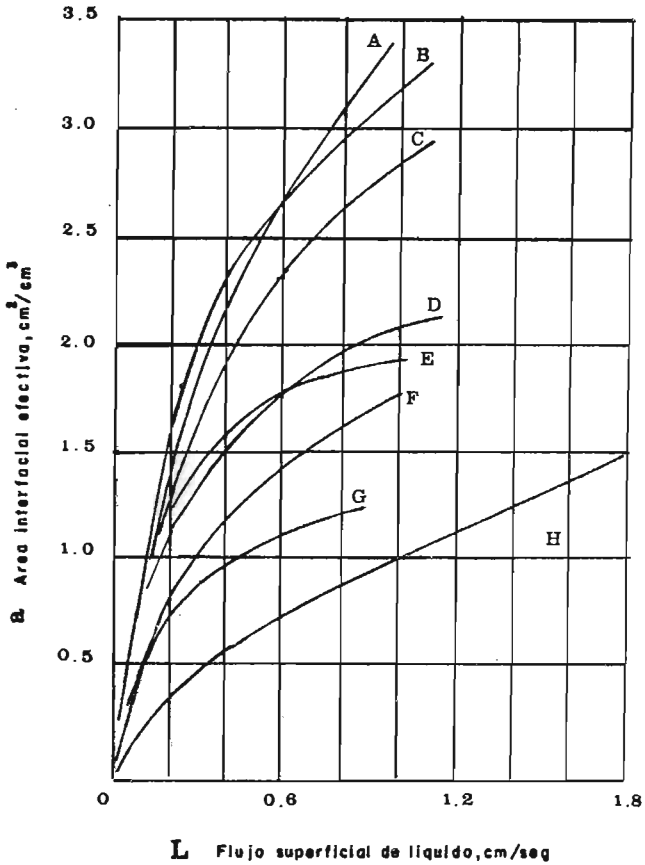
- d) Para el valor del área interfacial efectiva con ocurrencia de reacción Onda y colaboradores (ref. 26 pág. 215) desarrollaron esta expresión:

$$\frac{\alpha}{\alpha_t} = 1 - \exp \left\{ -1.45 \left( \frac{\sigma_c}{\sigma} \right)^{0.75} \left( \frac{L}{\alpha_t \mu} \right)^{0.1} \left( \frac{L^2 \alpha_t}{\rho^2} \right)^{-0.05} \left( \frac{L^2}{\sigma \alpha_t} \right)^{0.2} \right\} \quad \dots \quad (\text{III.2.71})$$

Aquí  $\alpha_t$  es el área específica total del empaque,  $\sigma$  es la tensión superficial del líquido y  $\sigma_c$  es la tensión superficial crítica del material que forma el empaque. Se utilizan unidades consistentes CGS.

- e) Otra expresión para el valor de el área interfacial con ocurrencia de reacción se obtuvo por parte de Hikita (ref. 28 pág. 335), la cual se desarrolló originalmente para obtener valores del área mojada.





**Figura III.2.9 Areas Interfaciales efectivas para distintos empaques (Danckwerts y Sharma, 1966)**

Curva	Tipo y tamaño de empaque	Temperatura (°C)	Area seca (cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )
A	1/2" siletas Intalox	25	4.7
B	1/2" anillos Pall ceramica	25	4.2
C	1/2" anillos Pall acero	25	3.5
D	1/2" anillos Raschig cerámica	25	3.8
E	1" anillos Pall ceramica	25	2.2
F	1" siletas Intalox ceramica	25	2.5
G	1" anillos Raschig cerámica	25	1.8
H	1 1/2" anillos Raschig cerámica	20	1.3

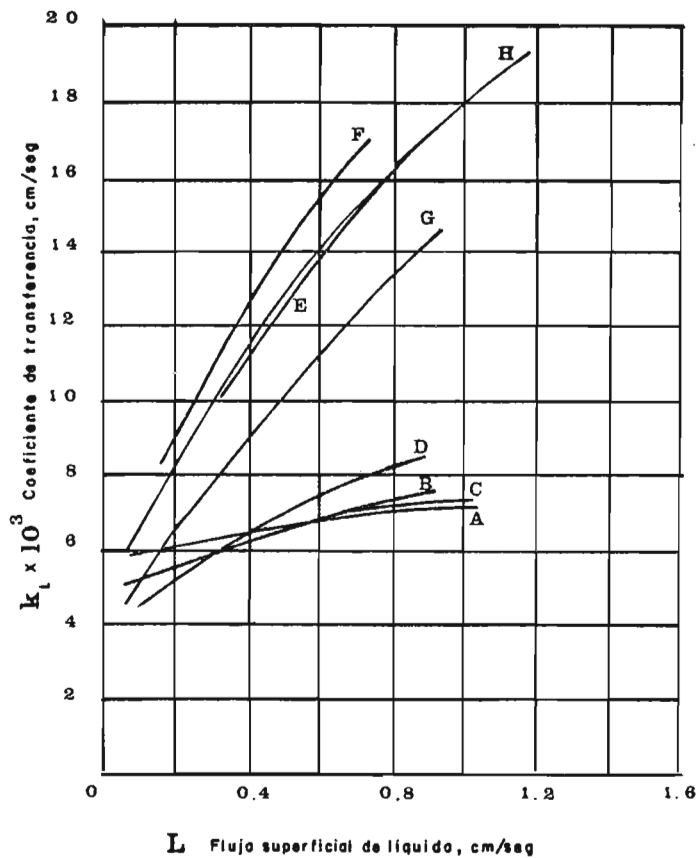


Figura III.2.10 Coeficientes de transferencia del líquido para distintos empaques; Absorción de  $\text{CO}_2$  en agua (Danckwerts y Sharma, 1966)

$$\frac{\alpha_w}{\alpha_t} = 0.046 L^{1/3} \left( \frac{\sigma}{20} \right)^q \dots \text{(III.2.72)}$$

Donde:  $q = -1.42 dp^{-0.7}$

aquí el valor de  $L$  está en  $\text{kg/m}^2 \text{ hr}$ ,  $\sigma$  es la tensión superficial del líquido en  $\text{din/cm}$ ,  $dp$  es el diámetro del empaque en  $\text{cm}$ ,  $\alpha_t$  es el área específica total del empaque, en las mismas unidades en que se requiera el valor de  $\alpha_w$  área mojada. Esta expresión se obtuvo empleando anillos Raschig en el experimento.

- f) El trabajo más extenso realizado para la predicción de áreas interfaciales es el reportado por Shulman y colaboradores (ref. 43), el cual tiene la única limitante de encontrarse -- circunscrito a pocos tipos de empaques.
- g) Danckwerts y Sharma realizaron determinaciones experimentales utilizando soluciones de NaOH y  $\text{CO}_2$  obteniendo por separado valores de  $k_l$  y  $\alpha$ , mismos que aparecen reportados en la referencia 27, los cuales se reproducen en las figuras III.2.9 y III.2.10 (debe notarse que se reporta la densidad del empaque en  $\text{piezas/cm}^3$  debido a que empaques de igual tamaño nominal pueden tener ligera diferencia en el número de piezas por unidad de volumen afectando  $\alpha$ , el valor de -- el cual en condiciones determinadas es proporcional al valor de piezas por unidad de volumen).

### RESISTENCIA DEL LADO DEL GAS

Para algunas circunstancias en la absorción de gases con reacción química es necesario considerar la existencia de la resistencia a la transferencia en el lado del gas. Para este propósito el coeficiente  $k_g$ , debe evaluarse. En este caso sucede algo similar a lo ya comentado respecto a  $k_l$  en el sentido de que la mayoría de los datos experimentales reportan el valor de la cantidad combinada  $k_g \alpha$ . Los efectos de las propiedades físicas del gas sobre la cantidad  $k_g$  directamente, aún no están perfectamente establecidos.

Onda y colaboradores en 1968 establecieron la siguiente expresión

$$\frac{k_g R T}{\alpha_t D} = 5.23 \left( \frac{G}{\alpha_t M_g} \right)^{0.7} \left( \frac{M_g G}{\rho_g D} \right)^{1/3} (\alpha_t d)^{-2.0} \dots \text{(III.2.73)}$$

Donde R es la constante de los gases en  $\text{cm}^3 \text{ atm/g mol } ^\circ\text{K}$ ,  $k_g$  está en  $\text{g mol/cm}^3 \text{ atm s}$ ;  $\alpha_t$  es el área específica total del empaque en  $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ , T es la temperatura absoluta en  $^\circ\text{K}$ , G es la masa velocidad del gas en  $\text{g/cm}^2\text{s}$ ,  $\mu_g$  es la viscosidad del gas en  $\text{g/cm s}$ ,  $\rho_g$  es la densidad del gas en  $\text{g/cm}^3$ , d es el diámetro nominal del empaque en cm y D es la difusividad del gas en fase gaseosa en  $\text{cm}^2/\text{s}$ .

La ecuación III.2.73 se puede re-arreglar a esta forma:

$$\frac{k_g P}{G} = \frac{5.23}{M} (\alpha_t d)^{-1.7} \left( \frac{G d}{\mu_g} \right)^{-0.3} \left( \frac{\mu_g}{\sqrt{\rho_g} D} \right)^{-2/3} \dots \text{ (III.2.74)}$$

donde M, es el peso molecular promedio de la mezcla gaseosa, P es la presión total en atm y el factor  $\alpha_t d$  es característico del empaque.

En la ref. 26 pág. 208 se mencionan otras correlaciones para los casos de anillos Raschig y silletas Berl.

### III. 2. 5. EL EFECTO DE LOS FACTORES FISICOQUIMICOS

Tal como se expuso al principio, la velocidad de absorción con presencia de reacción química, está también parcialmente determinada por las características fisicoquímicas del sistema.

A continuación se hace, en forma genérica, un breve análisis sobre dichas características, enfocando el estudio sobre el comportamiento y variación de cada uno de los parámetros fisicoquímicos más importantes que intervienen en el desarrollo teórico del fenómeno. No se analizarán aquellos que sean de fácil determinación o aquellos cuyo efecto de variación sea poco importante.

- a) La constante de velocidad de reacción. -

Este parámetro se encuentra afectado principalmente por la temperatura, de tal manera que en los datos recabados respecto a la constante de velocidad, se debe incluir el efecto que sobre ésta tiene el cambio de temperatura. Generalmente se podrá conseguir una ecuación de la forma:

$$\text{Log } K = a - \frac{b}{T}$$

para K a dilución infinita.

El segundo factor que afecta a este parámetro fisicoquímico será la concentración y composición de los iones presentes en la solución, es decir se encuentra grandemente afectada por la fuerza iónica de la solución. Se deberá contar con datos suficientes para el rango de fuerza iónica que exista en el sistema. En ocasiones se podrá obtener una ecuación de la forma:

$$K = K_{\infty} \cdot 10^{cI}$$

donde I es la fuerza de la solución definida más adelante.

- b) La difusividad del gas en el absorbente. -

El efecto de las condiciones físicas del sistema sobre este parámetro, se debe obtener generalmente de los datos reportados en la literatura. Usualmente se considera que varía en proporción directa a la temperatura absoluta y a la potencia  $-0.637$  de la viscosidad. Se puede obtener un resumen de datos en la referencia 27.

c) La solubilidad del gas en el absorbente. -

Este parámetro por lo general se encuentra ampliamente reportado en la literatura, como ejemplo se debe mencionar el extenso trabajo de Seydell y Linke (ref. 22).

En gran cantidad de casos a concentraciones bajas se aplica la Ley de Henry y la concentración  $A^*$  del gas absorbido que está en equilibrio con la presión parcial  $p_1$  en la interfase es:

$$p_1 = H A^*$$

Para el caso de absorción con reacción la Ley de Henry se aplica para la concentración de gas no reaccionado solamente.

El efecto de la temperatura en la constante de Henry se describe por la relación:

$$\frac{d \ln H}{d ( 1/T )} = \frac{\Delta H}{R} \quad \dots \quad (\text{III. 2. 75})$$

Donde T es la temperatura absoluta,  $\Delta H$  es el calor de absorción y R la constante de los gases, de tal manera que el hecho de que graficando logaritmo de H contra  $1/T$  da una línea recta, en rango de temperatura pequeño, se puede usar para predicción de el valor de H a otras temperaturas, además de las determinadas experimentalmente.

La variación de la constante de Henry cuando se trata con electrólitos también es importante; se ha concluido (ref. 26 pág. 19), que a una temperatura dada la constante de Henry para un gas en una solución con electrólito se relaciona con la constante en agua pura de esta forma:

$$-\log_{10} (H/H^0) = h I \quad \dots \quad (\text{III. 2. 76 a})$$

Donde  $H^0$  es el valor en agua pura I es la fuerza iónica y la cantidad h es la suma de las contribuciones de las especies negativas y positivas de ión y del gas mismo:

$$h = h_+ + h_- + h_g$$

Valores de estas contribuciones se encuentran reportadas en las páginas 19 y 20 de la referencia 26 con un resumen de los datos reportados por los investigadores. El producto hI es adimensional.

El efecto de la temperatura sobre la cantidad h se confi-

na al valor de  $h_g$ , por lo que se requieren datos a diferentes temperaturas.

En el caso de electrólitos mezclados Danckwerts (ref. 26) sugiere el empleo de la expresión b):

$$-\log_{10} (He/He^0) = h_1 I_1 + h_2 I_2 + \dots \quad (\text{III.2.76})$$

Donde se evalúan por separado las cantidades  $h$  e  $I$  para cada electrólito presente en la solución.

d) La fuerza iónica de la solución. -

Esta cantidad fisicoquímica, cuyo efecto sobre otras constantes ya ha sido mencionado, refleja en un número, la "atmósfera iónica" de la solución, de acuerdo con la teoría de Debye-Huckel. Se define como:

$$I = \frac{1}{2} \sum (C_1 \cdot Z_1^2 + C_2 \cdot Z_2^2 + C_3 \cdot Z_3^2 + \dots) \quad ,$$

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2 \quad \dots (\text{III.2.77})$$

Donde  $I$  es la fuerza iónica de la solución,  $C_1, C_2, C_3$  es la concentración de los varios iones presentes en moles de ión por litro;  $Z_1, Z_2, Z_3$  son las valencias de los respectivos iones. La fuerza iónica de una solución es igual a la molaridad sólo en el caso de electrólitos 1-1, en otras circunstancias no son iguales.

### III.2.6. FUNDAMENTOS DEL DISEÑO DE PROCESO

#### PARA TORRES EMPACADAS CON ABSORCIÓN Y REACCIÓN QUÍMICA

Para el diseño de una torre empacada de cualquier naturaleza, - desde el punto de vista de diseño de proceso, son tres las cuestiones básicas que se deben realizar y se encuentran interrelacionadas, cálculo del diámetro, cálculo de la altura de empaque y los puntos importantes por determinar que se fijan en el establecimiento de especificaciones.

##### a) CÁLCULO DEL DIÁMETRO DE COLUMNA.

Esta rutina de cálculo se encuentra en la actualidad ampliamente desarrollada, por lo cual solamente mencionamos las referencias apropiadas y los puntos importantes. Los fundamentos del método de cálculo se pueden hallar en la mayoría de los libros de texto sobre operaciones unitarias, (ref. 41, 42, 49). Los datos más actuales se pueden hallar en las referencias 46, 47 y 48 en las cuales se resume el trabajo de J.S. Eckert de la compañía Norton (antes U. S. Stoneware).

El trabajo conocido más antiguo, al respecto, lo realizaron en 1938 Sherwood, Shipley Y Holloway; fue mejorado por Lobo, Leo y Hashmall en 1945 y posteriormente por Leva en 1953 y 1954. Finalmente desde 1961 Eckert ha completado, haciendo publicaciones de la "Gráfica de Correlación de Caída de Presión Generalizada" (GPDC) y valores del factor de empaque  $F_p$ , para los empaques usuales. La mencionada gráfica muestra como parámetros  $\Delta P$  constante, tal como se observa en la figura III.2.11.

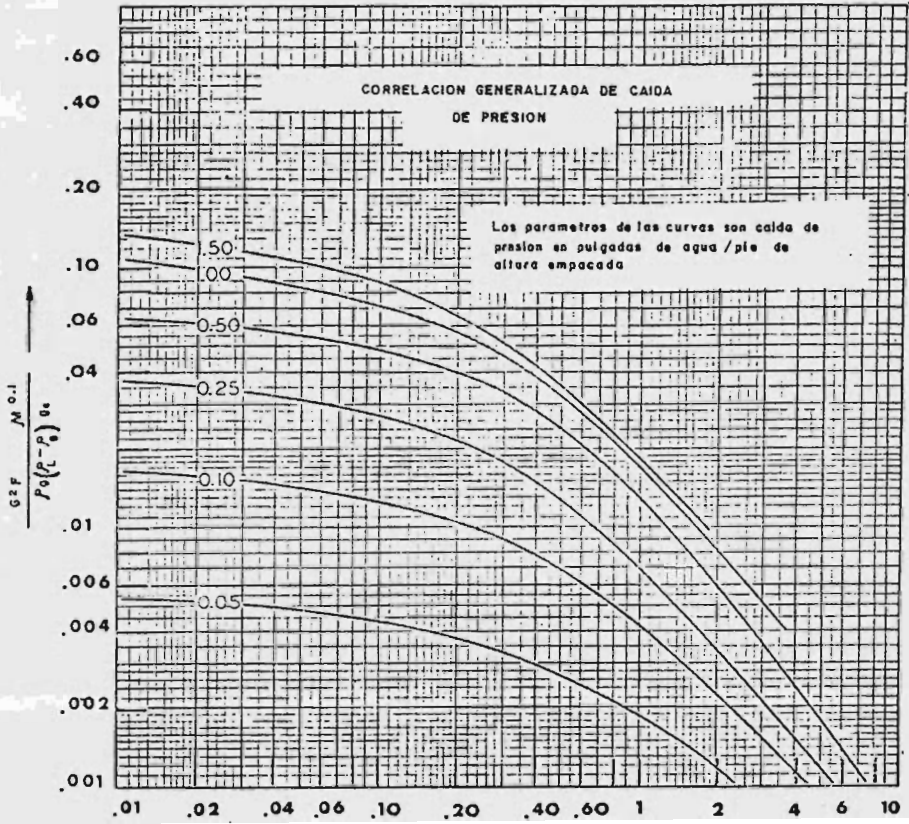
Normalmente una torre empacada se debe diseñar para operar a la máxima caída de presión económica. Siendo estrictos, el diseñador debe determinar el mejor balance entre el alto costo de inversión y bajo costo de operación de las torres con caída de presión baja, contra el bajo costo de inversión y alto costo de operación de las torres con caída de presión alta. Este punto es de un amplio tratamiento y en el presente trabajo no se analiza.

Ordinariamente, una torre no se opera arriba de un 90% de inundación, solo en los casos en que la instrumentación permite mantener fija una caída de presión que no exceda de este valor.

Antiguamente el dimensionamiento se hacía con la llamada -



FIGURA III.2.11 Correlación generalizada de caída de presión



$$\frac{L}{\rho_l (\rho_l - \rho_g)^{1/2}} \longrightarrow$$

- L = Flujo de líquido, Lbs/seg, pie<sup>2</sup>
- G = Flujo de gas, Lbs/seg, pie<sup>2</sup>
- $\rho_l$  = Densidad del líquido, Lbs/pie<sup>3</sup>
- $\rho_g$  = Densidad del gas, Lbs/pie<sup>3</sup>
- F = Factor del empaque
- $\mu$  = Viscosidad del líquido, centipoises
- $g_c$  = Factor gravitacional = 32.2

curva de inundación, sin embargo desde la aparición de curvas de caída de presión constante, el criterio de diseño cambió, aprovechando su utilidad. Los absorbedores y regeneradores se diseñan actualmente para operar en el rango de caída de presión intermedia, es decir entre .25 y .5 pulgadas de  $H_2O$  de caída, por cada pie de profundidad de empaque; torres fraccionadoras trabajando al vacío en el rango de baja caída, es decir entre 0.01 a 0.25 pulgadas de  $H_2O$  por pie de empaque y las torres que operaran arriba de la presión atmosférica, entre 0.75 y 1.0 pulgadas de agua por pie de empaque. Los lechos empacados no se deben diseñar para operar arriba de 1 pulgada de  $H_2O$  por pie de altura debido a que cualquier aumento en el flujo de gas originará el inundamiento de la torre.

En general el uso de la gráfica de correlación generalizada de caída de presión se realiza determinando, con los datos de flujo de gas y líquido y sus propiedades, el valor de la abscisa. Se selecciona después un valor de caída de presión, con lo que se obtiene el valor de la ordenada y este se iguala al grupo de variables que la representa. De esta ecuación se despeja el valor de  $G$ , flujo de gas por unidad de sección de torre, que después, con el valor del flujo de gas total, desenmascara el valor del área de la sección de torre y con ello el diámetro, al cual se desarrollará la caída de presión requerida.

Una ilustración del método se puede observar en el dimensionamiento de la torre de reacción que se realiza en el apartado IV.3.

#### b) CALCULO DE LA ALTURA EMPACADA.

El segundo de los cálculos básicos, determinación de la altura de empaque, es de establecimiento específico para el tipo de operación realizada. Para el caso de absorción con reacción química, es conveniente arribar a la ecuación de diseño que con mayores ventajas se emplee y siendo congruentes con la exposición realizada sobre la teoría de absorción con reacción química.

La ecuación de diseño que se debe obtener reflejará un hecho que se debe tener siempre presente: Una torre empacada para absorción con reacción química se debe diseñar teniendo en cuenta que se trata de un reactor y no de una torre de absorción física.

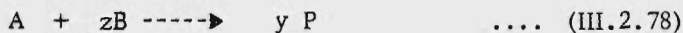
Es importante señalar que con objeto de aplicar la ecuación de diseño, las siguientes variables, cuando menos, deben estar ya establecidas:

- 1) Composición de líquido y gas.
- 2) Flujos totales de líquido y gas.
- 3) Diámetro de la columna.
- 4) Temperatura y presión de operación.

En este desarrollo no se hace un tratamiento del caso en que la temperatura varía entre el fondo y la parte alta de la columna, sin embargo es poco difícil modificar el método isotérmico si se establece la distribución de temperatura en la torre. Tampoco se toma en cuenta la dispersión longitudinal de las corriente de gas y líquido que atraviesan el lecho, entre otras causas, debido a que de acuerdo con las experiencias de Sater y Levenspiel (1963) y otros, en una columna empacada cuya altura es muchas veces el tamaño de una partícula de empaque, la desviación del "flujo tapon" es insignificante. De cualquier forma, se deben tomar provisiones con el empleo de empaques adecuados y distribución apropiada (26).

La ecuación de diseño se origina de la expresión de balance de material para un elemento diferencial de reactor tubular.

En el caso de absorción con reacción química en una torre empacada se enfoca el análisis a la fase líquida, donde ocurre el fenómeno principal, por lo cual si consideramos la reacción



en la cual

$$\text{desaparición de B} = z \cdot (\text{desaparición de A}).$$

se puede establecer el balance de esta forma:

$$\text{Entrada de B} - \text{Salida de B} = \text{Acumulación de B} + \text{Desaparición de B.}$$

En condiciones normales no hay acumulación en el reactor, por lo cual la anterior expresión de balance, por unidad de área de sección de torre, para el elemento diferencial de espesor  $dh$  será:

$$L^* B^o - L^* (B^o - dB^o) = 0 + z (\bar{R} \alpha dh) \quad \dots \text{ (II.2.79)}$$

donde:

- $L^*$  = Flujo volumétrico superficial de líquido en  $\text{cm}^3/\text{cm}^2\text{s}$
- $B^\circ$  = Concentración de reactante B en el seno del líquido entrante en  $\text{mol}/\text{cm}^3$
- $(B^\circ - dB^\circ)$  = Concentración de reactante B en el seno del líquido saliente en  $\text{mol}/\text{cm}^3$
- $\bar{R}$  = Velocidad local de desaparición de A disuelto, por unidad de área de interfase en  $\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$
- $\alpha$  = Área interfacial efectiva por unidad de volumen de empaque en  $\text{cm}^2/\text{cm}^3$
- $h$  = Altura de lecho empacado en cm

simplificando la ecuación III.2.79 se tiene

$$L^* dB^\circ = z \bar{R} \alpha dh$$

$$dh = \frac{L^* dB^\circ}{z \alpha \bar{R}} \quad \dots \text{ (III. 2.80)}$$

Esta ecuación, estableciendo los límites de 0 a h y desde  $B^\circ = B^\circ_T$  en la parte superior hasta  $B^\circ = B^\circ_B$  en la parte inferior y considerando como constante el factor  $L^*/z\alpha$ , establece la ecuación para diseño:

$$h = \frac{L^*}{z \alpha} \int_{B^\circ_T}^{B^\circ_B} \frac{dB^\circ}{\bar{R}} \quad \dots \text{ (III. 2.81)}$$

En esta expresión se debe tener en cuenta que  $\bar{R}$ , velocidad local de desaparición de A disuelto, es una función de  $B^\circ$ ,  $A^*$  y otras más variables.

Por lo anterior la ecuación de diseño III.2.81 debe ser evaluada, como regla general, en forma numérica. Los casos en que es posible la integración analítica son de condiciones tan restringidas que

no tienen gran aplicación. En muchas ocasiones es difícil incluso obtener una expresión para calcular  $\bar{R}$  en forma explícita, pues habrán casos en que la resistencia del lado del gas (debe tenerse presente que  $\bar{R}$  es una expresión global de velocidad) es considerable, o la cinética y mecanismo de la reacción son complicados, tal como se mencionó al tratar sobre Predicción teórica de la velocidad de absorción con reacción.

La aplicación práctica de lo anterior se puede observar en los cálculos para determinación de la altura total de empaque del aparato IV.4.

### III. 3

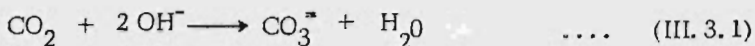
## ABSORCION DE CO<sub>2</sub> EN SOLUCIONES DE HIDROXIDO DE SODIO EN TORRES EMPACADAS

### III. 3. ABSORCIÓN DE CO<sub>2</sub> EN SOLUCIONES DE HIDROXIDO DE SODIO EN TORRES EMPACADAS

De acuerdo con toda la exposición hecha en el capítulo anterior sobre diseño de sistemas gas líquido con reacción química, a continuación hacemos el lineamiento sobre el problema específico de la absorción de CO<sub>2</sub> en hidróxido de sodio, destacando ordenadamente los factores que la identifican y que permiten aplicar la teoría al diseño específico de una torre de reacción para obtener carbonato de sodio.

Debe tenerse presente la especificidad del tratamiento expuesto a continuación para la reacción CO<sub>2</sub>-NaOH y que no se pueden considerar estos lineamientos para la reacción que ocurre cuando se ha terminado el NaOH y el CO<sub>2</sub> reacciona con el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en solución, para formar bicarbonato de sodio, reacción que merece todo un tratamiento aparte y sería motivo de otro estudio.

El anhídrido carbónico, CO<sub>2</sub> sufre una reacción de segundo orden con los iones hidroxilo, OH<sup>-</sup>, en el paso determinante del mecanismo de reacción, por lo cual la absorción de CO<sub>2</sub> en soluciones de hidróxido de sodio se comporta de la forma descrita en el apartado III. 2.3. Para este caso la reacción global será:



por lo que  $K_2 = K_{\text{OH}^-}$ , B° será la concentración local de OH<sup>-</sup> en el seno de la solución y Z=2. La absorción puede llevarse a cabo, de acuerdo con las circunstancias, en cualquiera de los tipos de distribución de concentraciones mostrados en las figuras III. 2.8, es decir, puede comportarse como: reacción de pseudo-primer orden; reacción rápida de pseudo-primer orden; reacción instantánea y reacción de comportamiento intermedio.

Las condiciones a satisfacer en cada caso se mencionan en el apartado III. 2.3 inciso D, subinciso c).

La reacción que ocurre en paralelo entre CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O es normalmente de contribución insignificante para pH mayor a 10 (concentración de OH<sup>-</sup> mayor a 10<sup>-4</sup> mol/l). Para el caso de CO<sub>2</sub> en soluciones de carbonato y bicarbonato esta reacción sería importante

La constante de reacción  $K_{\text{OH}^-}$  a dilución infinita para la reacción III. 3.1, varía con la temperatura de acuerdo con la expresión determinada por Pinset y colaboradores en la referencia 26 pag. 239:

$$\log K_{OH}^{\infty} = 13.635 - \frac{2895}{T} \quad \dots(\text{III } 3.2)$$

donde  $K_{OH}^{\infty}$  está en l/gmol, s y T en °K.

Sin embargo,  $K_{OH}^{\infty}$  se afecta fuertemente por la presencia de iones en la solución, en general aumentando al aumentar la fuerza iónica de la solución. En la referencia 28 se reporta el resultado obtenido por Nijssing sobre la variación de  $K_{OH}^{\infty}$  con la fuerza iónica, si ésta es debida a la presencia de NaOH disuelto:

$$K_{OH} = K_{OH}^{\infty} \cdot 10^{0.133I} \quad \dots(\text{III } 3.3)$$

donde  $K_{OH}$  es la constante de reacción en l/gmol, s en una solución de fuerza iónica, I, en gion/l, tal como se define en la ecuación III.2.77

Para la determinación de otros factores físico químicos se pueden emplear los métodos del apartado III.2.5

La solubilidad del CO<sub>2</sub>. Aunque en soluciones en las que el CO<sub>2</sub> reacciona, no es posible medir la solubilidad, los experimentos realizados en soluciones salinas neutras y consideraciones teóricas, permiten establecer una expresión para su estimación. Este método se basa en el valor de la solubilidad en agua pura, para cuyo caso se emplea la siguiente ecuación, para el rango medio de presiones --- (27):

$$-\log_{10} H_e^{\circ} = \frac{1140}{T} - 5.3 \quad \dots(\text{III } 3.4)$$

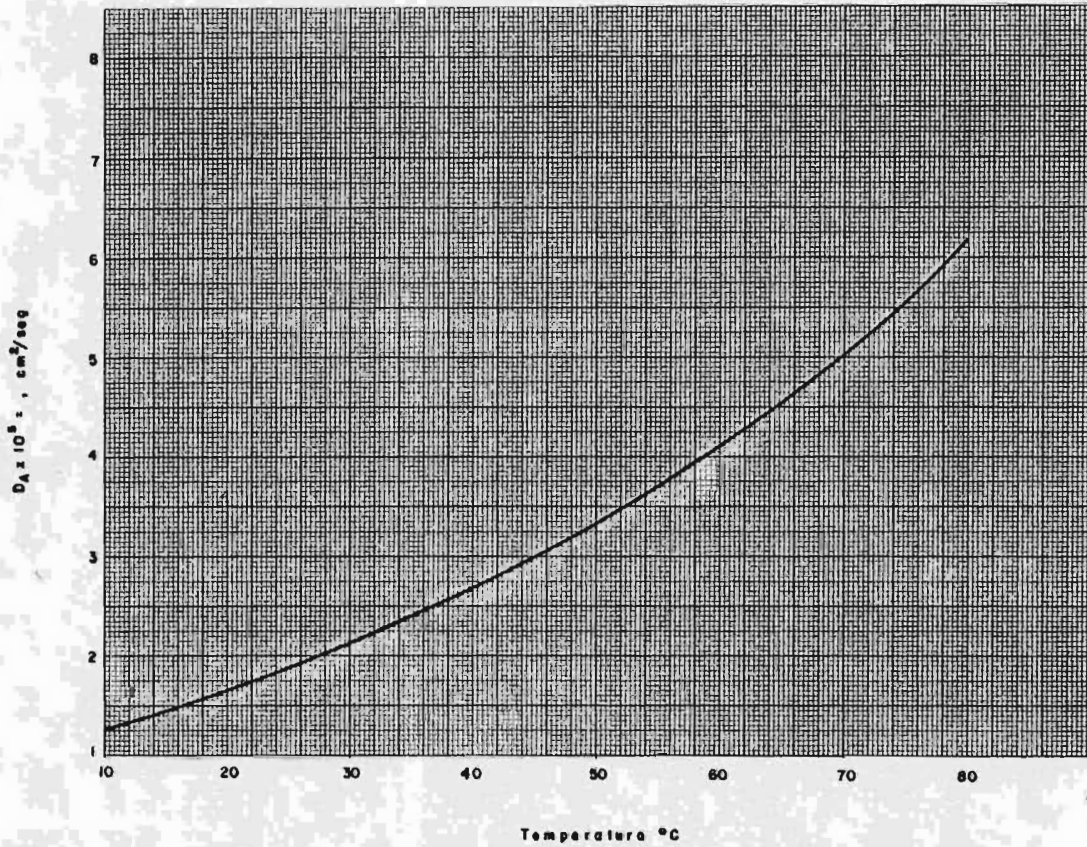
donde  $H_e^{\circ}$  es la constante de Henry para agua pura en l atm/g mol, T es la temperatura absoluta en °K.

Para el caso de la presencia de uno o varios electrolitos se debe emplear la ecuación III.2.76a o III.2.76 b, que se han comentado en el apartado III.2.5. El error no excederá a 2(1)% en el caso de soluciones con las que el CO<sub>2</sub> reacciona (26).

La difusividad del CO<sub>2</sub>. -en la solución. Para evaluar la difusividad del CO<sub>2</sub> en soluciones de NaOH se aprovechan las observaciones experimentales que señalan que ésta varía en proporción directa a la temperatura absoluta y a la potencia -0.637 de la viscosidad, en soluciones acuosas (26). Por lo anterior se utilizan para su evaluación, los datos de difusión de CO<sub>2</sub> en agua a diferentes temperaturas reportados en la referencia 27 pag. 257, corrigiendo por viscosidad (datos de Thomas y Adams, 1965). Estos datos se reportan en la figura III.3.1.



FIGURA III.3.1 Difusividad de CO<sub>2</sub> en agua pura



La difusividad del reactante. — Durante la reacción del  $\text{CO}_2$  disuelto con  $\text{NaOH}$  de la solución, la especie que participa directamente en la colisión, es el ión  $\text{OH}^-$ . La teoría para predecir difusividades de iones es muy compleja. Sin embargo, gracias a las determinaciones experimentales realizadas a la fecha, queda de manifiesto que cuando se absorbe  $\text{CO}_2$  en soluciones de  $\text{NaOH}$  con concentraciones, entre 0.045 M y 1.5 M, la difusividad efectiva del ión  $\text{OH}^-$  es entre 1.7 y 2.1 veces la del  $\text{CO}_2$ , resultando el empleo de esta regla la mejor forma de evaluación (26).

$$1.7 \leq \frac{D_{\text{OH}}}{D_{\text{CO}_2}} \leq 2.1 \quad \dots \text{ (III 3.5)}$$

Para la determinación de los factores hidrodinámicos necesarios para emplear la teoría expuesta en III 2., se deben emplear los métodos mencionados en el apartado III 2.4, los cuales requieren solo de los datos físicos de soluciones o gases reportados en la literatura, tales como viscosidad, densidad etc.

Es conveniente aquí mencionar que en los experimentos hechos para determinar las figuras III 2.9 y III 2.10, se utilizó la absorción de  $\text{CO}_2$  en soluciones de  $\text{NaOH}$ .

De manera general debe mencionarse que a pesar de que existe gran cantidad de datos publicados respecto a absorción de  $\text{CO}_2$  en  $\text{NaOH}$  para torres empacadas, resulta usualmente imposible extraer buena información de aplicación general a partir de los datos reportados debido a la falta de un control adecuado de las condiciones experimentales. Por ejemplo, en el extenso trabajo de Tepe y Dodge, realizado en 1943 y cuyos resultados resumidos se muestran en la referencia 25, es casi seguro que una parte substancial de la absorción se debía al esparado de líquido entre el fondo de la sección de empaque y el fondo de la columna, según el análisis de Sharma (27).

Otra de las desventajas de este trabajo es la limitación que existe a las condiciones en que se trabajó.

El trabajo de Sherwood y Pigford (34) para obtener una correlación general resulta incompleto debido a que no se toma en cuenta la variación de la constante de reacción por efecto de la fuerza iónica ni la disminución de solubilidad de  $\text{CO}_2$  por la misma causa.

Utilizando todos los datos fisicoquímicos reportados en éste apartado y valores típicos de coeficientes de absorción física para torres empacadas se puede demostrar que cuando  $\text{CO}_2$  se absorbe a temperaturas ordinarias de una mezcla de gas en la que su presión parcial --

es 0.1 atm o menos, en hidróxido de sodio de concentración .5M o mayor, la condición dada por la ecuación III.2.61 y la condición de la ecuación III.2.63 se cumplen y la velocidad de absorción se determina por el mecanismo de: Reacción rápida de pseudo-primer orden y de acuerdo a la ecuación III.2.64:

$$R = A^* \sqrt{(D_A K_{OH} B^\circ)} \quad \dots \text{ (III.2.64)}$$

Para un caso típico:

Temperatura = 25°C  
 Empaque 1/2 pulg. Anillos Raschig  
 L = 2000 lb/hr pie<sup>2</sup>  
 G = 400 lb/hr pie<sup>2</sup>  
 Presión Parcial de CO<sub>2</sub> = 0.05 atm  
 OH = 1 M = 10<sup>-3</sup> gmol/cm<sup>3</sup>  
 H<sub>e</sub> = 2.4 x 10<sup>-5</sup> gmol/cm<sup>3</sup> atm  
 D<sub>A</sub> = 1.76 x 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s  
 k<sub>g</sub> = 7 x 10<sup>-5</sup> gmol/cm<sup>3</sup> s atm  
 A\* = 1.2 x 10<sup>-6</sup> gmol/cm<sup>3</sup>  
 K<sub>OH</sub> = 10<sup>4</sup> 1/g mol, s  
 k<sub>l</sub> = 6 x 10<sup>-3</sup> cm/s

Por lo que

$$\frac{\sqrt{K_{OH} B^\circ D_A}}{k_l} \doteq 70, \text{ menor que}$$

$$\frac{1}{2} \left( 1 + \frac{B^\circ}{2 A^*} \right) \doteq 200$$

Por lo que las condiciones III.2.61 y III.2.63 quedan cubiertas.

La resistencia del lado del gas, 1/kg = .14 x 10<sup>5</sup>, es mucho menor que la resistencia del lado del líquido, es decir, 1 / H<sub>e</sub> √( D K<sub>OH</sub> B<sup>o</sup> ) ≅ 1.2 x 10<sup>5</sup>; por lo que la velocidad de absorción no se afecta mucho por las variaciones del flujo de gas.

En un sistema tal como éste en que la absorción por unidad de área es independiente de k<sub>l</sub> (empleo de la ecuación III.2.64), el cambio de la velocidad de absorción con la velocidad de líquido se debe a el cambio en el área interfacial efectiva.

Cualquier otro tipo de comportamiento, por cambio de condiciones puede ser evaluado empleando la determinación de las variables y haciendo las pruebas de cumplimiento de condiciones, las cuales in

dicarán cual será el mecanismo que sucede y que ecuación se puede emplear en forma simplificada.

De manera estricta, a pesar de la evidencia mostrada por todos los investigadores en variadas condiciones, se debe hacer una evaluación de la resistencia del lado del gas para saber si es ésta despreciable o no.

Desde 1955 la compañía U. S. Stoneware, actualmente denominada Norton Co., ha publicado extensa información sobre absorción de  $\text{CO}_2$  en soluciones de  $\text{NaOH}$ , sin embargo su presentación de resultados sigue siendo de la forma de gráficas de  $K_G a$ , que es el coeficiente global de transferencia con referencia al lado del gas (Esto no indica que sea un proceso controlado por la resistencia del lado del gas si no simplemente que es más útil su presentación, para utilizar una fórmula basada en la presión parcial del  $\text{CO}_2$  en la corriente de gas) (47, 48). Este tipo de presentación requiere de una gran cantidad de gráficas y otro tanto de correcciones por cambio en las condiciones respecto a aquellas en que se realiza cada gráfica.

La utilidad práctica de este método, inicialmente desarrollado por Leva y continuado por Eckert es difícil de discutir, sin embargo después de un análisis profundo es fácil concluir que el valor de toda esta literatura es principalmente mercantilista debido a que por regla general cualquier diseñador de torres de proceso independientemente de que entienda o no las causas profundas del fenómeno, tendrá que determinar la compra de empaques, soportes, baffles etc... todos de acuerdo con los mejores datos de diseño de la mencionada compañía, la más poderosa en cuanto a fabricación y diseño de internos de torres.

Indudablemente, sería un esfuerzo realmente valioso, el que toda la información obtenida de la experimentación de Norton Co., se presentara de acuerdo a los lineamientos de la teoría de absorción con reacción química, con lo cual se contaría prácticamente con todos los elementos necesarios para un diseño confiable.

### III. 4

## INTEGRACION DEL METODO DE CALCULO Y CONFIABILIDAD DEL MISMO

### III. 4. - INTEGRACION DEL METODO DE CALCULO Y CONFIABILIDAD DEL MISMO

Teniendo en cuenta, que hasta ahora se tienen ya claramente establecidas las bases teóricas que en la actualidad permiten hacer predicciones sobre el fenómeno de absorción con reacción química y sobre las variables que finalmente determinan la construcción de un absorbedor reactor, a continuación se resumirá la metodología básica en un procedimiento para el cálculo del sistema de fabricación de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , objeto de estudio.

Se parte de la base que la planta cloro-sosa en cuestión, contiene los elementos básicos tratados con anterioridad, como son: una fuente apropiada de gases de combustión (apartado II. 4), una fuente utilizada de  $\text{NaOH}$  (apartado II. 5) y ciertas necesidades de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  que justifiquen la colocación de un sistema para su fabricación, así como haber establecido el requerimiento de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y las restricciones a la corriente de solución que lo conduce hasta su empleo en el tratamiento de salmuera (apartado III. 1).

Los pasos básicos que se deben seguir hasta la obtención de las dimensiones y especificaciones del equipo de reacción se resumen a continuación:

I. -Establecimiento de la capacidad de diseño del sistema y balances:

a). Por estequiometría se determinan las necesidades mínimas de reactivos ( $\text{CO}_2$  y  $\text{NaOH}$ ).

b). Por balance que incluye el tratamiento de salmuera se determina la cantidad de  $\text{NaOH}$  (reactivo y exceso) que permitan una operación apropiada tomando en cuenta los efectos sobre el diseño que causan los excesos elegidos. Se debe vigilar la relación L/G y evitar concentraciones bajas de reactantes dentro de la torre.

c). Con la ecuación de balance total, dejar establecidas las concentraciones volumétricas de todos los componentes iónicos presentes a la entrada y a la salida.

d). Dejar establecidas las presiones parciales de  $\text{CO}_2$  a la entrada y a la salida, así como sus respectivas relaciones mol, respecto a los gases inertes (no participan en la reacción, incluyendo al  $\text{H}_2\text{O}$ ).

e). Dejar establecida una expresión de balance que muestre la relación entre la concentración de  $\text{NaOH}$  y la de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  presentes en cualquier punto de la torre de reacción.

f). Dejar establecida una expresión de balance que muestre la relación entre la presión parcial (o la Relación mol) de  $\text{CO}_2$ , con la concentración volumétrica de NaOH, correspondientes ambas, a un punto cualquiera dentro de la torre. (línea de operación).

## II. - Determinación del Diámetro de la Torre:

a). Siguiendo el método de la correlación generalizada para el cálculo de caída de presión en lechos empacados se localizan o estiman los valores de las siguientes constantes físicas que se emplearán:

$\rho_g$	= densidad del gas lb/pie <sup>3</sup>
$\rho_l$	= densidad del líquido lb/pie <sup>3</sup>
L	= flujo de líquido, en lb/hr
V	= flujo de gas, en lb/hr
$\mu_l$	= viscosidad del líquido, en cp.
gc	= factor gravitacional en unidades inglesas
F	= factor de empaque para el relleno de la torre

b). Se calcula el valor de la abscisa de la figura III.2.11 y con un valor recomendado de  $\Delta P/Z$ , caída de presión en pulgadas de agua por pie de lecho empacado, se determina el valor de la ordenada. (ref. 46, 47, 48).

c). Se iguala el valor de la ordenada al grupo de variables que la representa, del cual se despeja el valor de G, flujo masa de gas, por unidad de sección de torre.

d). Con los valores de G y de V que se tienen y haciendo uso de la relación  $G = \frac{V}{S}$ , donde S es la sección de la torre, se despeja el valor de S, con el cual haciendo uso de la relación  $S = .785 d^2$  se determina el diámetro, d'. (ref. 46)

e). Con el diámetro calculado se hace un ajuste al diámetro comercial apropiado inmediato superior y se obtiene el diámetro de diseño,  $\bar{d}$ .

f). Se calculan ahora, con el diámetro ajustado, los valores de G, flujo masa de gas por unidad de sección de torre y L', flujo masa de líquido por unidad de sección de torre.

g). Se debe vigilar calculando el flujo volumétrico de líquido por unidad de sección,  $L^*$ , que éste no esté debajo del valor mínimo recomendado de 5 gal/pie<sup>2</sup> (ref. 51), de forma contraria habrá que hacer una reconsideración en todos los cálculos anteriores.

h). Pasar todas las constantes a unidades consistentes C.G.S. - para continuar con los cálculos.

III. - Determinación de propiedades fisicoquímicas para el cálculo de la altura de empaque, las cuales son:

- a). viscosidad de la solución ( $\mu$ ) en c.p.
- b). densidad de la solución ( $\rho$ ) en gramos/cm<sup>3</sup>
- c). constante de reacción a dilución infinita en gmol/cm<sup>3</sup> seg (ref. 27 )
- d). constante de Henry para CO<sub>2</sub>, en agua (ref. 27, E.35)
- e). difusividad de CO<sub>2</sub> en agua corregida por viscosidad de la solución (fig. III.3.1)
- f). establecer una ecuación para el cálculo de la fuerza iónica de la solución a cualquier concentración de las especies presentes (ref. 27 E.36)
- g). establecer una ecuación que incluya la suma de contribuciones de los iones a la corrección por fuerza iónica, de la constante de Henry (ref. 27 tabla XV)
- h). dejar establecida la relación de difusividades del gas a la difusividad del anión reaccionante (OH) de datos experimentados (ref. 26 p. 240)

IV. - Realización del cálculo de la altura empacada.

El cálculo de altura , para columnas empacadas, donde se lleva a cabo una absorción con reacción química de acuerdo con el apartado - III. 2.6., inciso b, se debe realizar mediante la integración de la ecuación de diseño siguiente

$$h = \frac{L^*}{z \alpha} \int_{B_T^0}^{B_B^0} \frac{dB^0}{R} \quad \dots (III.2.81)$$

donde:

h = altura

L\* = flujo volumétrico, por unidad cuadrada de sección, del líquido.

B = concentración de NaOH reaccionado

$\bar{R}$  = velocidad de absorción de CO<sub>2</sub>

$\alpha$  = área interfacial, z = No. de moles de B en la reacción.

Debido a que R depende de B y de otras variables, la evaluación se deberá hacer numéricamente, para hallar el valor de la integral.

Se recomienda dividir el rango de variación de la concentración de



CO<sub>2</sub> absorbido en n intervalos, donde n es número par y obtener los valores para cada uno de los puntos; utilizando la fórmula de Simpson se obtiene la integral.

Se deberá tener en cuenta todo lo establecido en el apartado III. 2.3. parte D para hacer los cálculos de la velocidad de reacción local de acuerdo con la teoría de absorción con reacción química.

La predicción del área interfacial efectiva se deberá realizar de acuerdo a lo establecido en el apartado III. 2.4.

#### V. Confiabilidad del cálculo realizado.

El grado de incertidumbre que puedan contener los resultados obtenidos depende básicamente de la validez de las constantes fisicoquímicas empleadas. El efecto de algunas de estas constantes es más marcado que el de otras, sin embargo será posible obtener valores de una buena aproximación utilizando las referencias aquí mismo citadas.

Es importante mencionar a las siguientes constantes como las más fundamentales por su marcado efecto sobre los resultados:

La constante de velocidad de reacción.

La difusividad de CO<sub>2</sub> en soluciones de viscosidad  $\neq 1$

La solubilidad del CO<sub>2</sub> en soluciones salinas, alcalinas.

Por otra parte una constante hidrodinámica de impacto fuerte sobre los resultados, resulta ser el área interfacial efectiva, comentada en III.2.4 y la confiabilidad de los resultados dependerá en gran proporción de la confiabilidad que se tenga en el valor de ésta utilizado. Los métodos para la estimación de ésta constante no se encuentran perfectamente establecidos, debido a la falta de experimentación con los nuevos tipos de empaque.

Con objeto de considerar las posibles incertidumbres en los datos alimentados al modelo, los cuales generalmente se pueden considerar dentro de un más, menos 10% de error, exceptuando el área interfacial efectiva, la cual puede considerarse con más, menos 18% de error, resulta recomendable utilizar un factor de diseño para la altura de

$$f = 1.1$$

En estas circunstancias se tendrá cubierta prácticamente la posible incertidumbre en los cálculos, con un sobrecosto que no resulta severo.

### III. 5

## SELECCION DE LOS MATERIALES EMPLEADOS Y DEL TIPO DE EMPAQUE

### III. 5. - LA SELECCION DE LOS MATERIALES Y DEL TIPO DE EMPAQUE

Con objeto de efectuar una selección apropiada de los materiales que formarán una torre de proceso y sus elementos internos, se deberán cubrir adecuadamente los siguientes requerimientos:

- . Suficiente fortaleza mecánica para soporte de carga.
- . Resistencia al impacto térmico para cambios de temperatura.
- . Resistencia al ataque químico del fluido manejado
- . Resistencia a la erosión por el paso de fluidos
- . Balance económico de costos.
- . Compatibilidad electromotriz para evitar corrosión galvánica.

Por otra parte la selección de materiales se debe realizar para los dos tipos de elementos que en la actualidad constituyen una torre de proceso: Elementos de formación y soporte y elementos internos de patente.

Para la selección de los primeros se utilizan técnicas de dominio común para el ingeniero químico, sin embargo, para los segundos se deberá atender a los catálogos de fabricantes de elementos internos de torre y sus datos técnicos.

Tal como se mencionó en los apartados II.4 y II.5, la temperatura de los gases de combustión estará entre 50 y 70°C y la que corresponde al licor caústico entre 65 y 75°C, por lo cual, la temperatura durante el proceso de contacto no excederá los 75°C. La concentración de NaOH, elemento que sería el responsable de la corrosión, de acuerdo con las alternativas de licor empleado, será como máximo de 10% en peso. En las corrientes consideradas no existen sólidos en suspensión, por lo que el riesgo de abrasión se excluye.

Para la selección del material del cuerpo de la torre y partes internas de soporte metálicas, el problema de escoger "el mejor material" resulta, en este caso, no ser de análisis crítico, debido a reportes de experiencia (ref. 17) y de acuerdo con los datos de la literatura (ref. 42 sec. 23), (51), (54) que indican que la corrosión para las condiciones arriba mencionadas, para acero al carbón de buen grado, sería igual o inferior a 0.012 plg. por año, con lo cual un espesor previsto para corrosión de 1/8 de plg. permitirá una durabilidad superior a los 10 años.

Lo expuesto anteriormente y la explicación que abajo se realiza, son las bases para seleccionar como material de construcción al acero al carbón para la construcción del cuerpo, partes internas de soporte y periféricas, con una previsión de espesor de corrosión.

En rigor se debe tener en cuenta que el costo inicial de un material no es un indicador de criterio económico al realizar una comparación de materiales, pues cualquier estudio debiera incluir cuando menos:

- Costos totales de equipo ó material
- Costos de instalación.
- Costos de mantenimiento.
- Costo de reemplazo.
- Vida útil estimada.

y transferirse a la referencia 54 (Peters y Timmerhaus) para análisis profundo.

Es debido al bajo costo comparativo del acero, con otras alternativas, lo que elimina la selección marginal, pues las alternativas más cercanas para la aplicación serían el acero ahulado y el acero con clad de inoxidable 304 y resulta prácticamente innecesario el análisis, considerando que el ahulado aumenta el costo en 4 veces y el clad en 5 veces, únicamente por adquisición y es fácil concluir que estas 2 opciones resultan remedios excesivos para el caso.

Para la selección de los elementos internos de patente que permiten el contacto de fases y su correcta distribución de acuerdo con catálogos de proveedor y en acuerdo con la selección del acero, como material empleado, las partes rígidas propias de una torre - como son:

- Distribuidor de Líquido
- Redistribuidor (en caso de más de una sección empacada)
- Limitador de lecho.
- Plato soporte y de inyección de gas.
- Aspersores primarios.

se podrán obtener como fabricación de línea, por ser común su manufactura en el mencionado material.

Los factores que determinan dentro del catálogo la elección de el modelo adecuado de cada uno de los elementos mencionados están únicamente determinados por la capacidad, diámetro y servicio de la torre, por lo cual sólo después del cálculo del equipo se puede especificar cada uno de los elementos internos de patente.

Por lo que se refiere al empaque propiamente, la selección de su material tiene también que definirse debido a que, a este nivel, resulta competitivo con el acero un material en el cual actualmente es muy común la fabricación de empaques: Polipropileno.

Este material, en el cual es estandar la fabricación de los empaques de plástico, tiene una resistencia superior a la del acero inoxidable 316 para el caso en cuestión, sin embargo su costo resulta ser inferior que en acero común.

Nuevamente la bondad de un material y la relativa sencillez de la operación hace necesario un análisis profundo. El único otro material que se puede considerar sería la cerámica, material en el cual los empaques tipo silleta tienen un precio que puede ser competitivo en algunos casos.

### EL TIPO DE EMPAQUE.

La selección de un tipo de empaque se debe realizar tomando en cuenta los dos aspectos que lo caracterizan: su material de fabricación y su forma. En la actualidad el ingeniero de proceso tiene la alternativa de seleccionar entre los tipos de empaque de diseño avanzado ofrecidos por los fabricantes y debe circunscribirse a la fabricación disponible y al mejor balance económico.

Los empaques de torre han alcanzado un alto grado de avance que permite operaciones de gran capacidad que anteriormente solo se lograban con columnas de platos.

Uno de los factores principales, de considerarse, es el tamaño relativo de la pieza de empaque con el diámetro de la columna, el cual en general, aunque varía con el tipo empleado, se recomienda que origine una relación, diámetro de columna a tamaño de pieza superior que 8 a 1 para evitar la tendencia del líquido a tomar corrientes localizadas o a escurrir por la pared del recipiente.

Tal como se mencionó anteriormente el material recomendado para el empaque sería el polipropileno debido a su bajo costo y excelente resistencia química, por lo cual se elimina la posibilidad de analizar empaques de cerámica, no muy recomendables por su fragilidad y se eliminan los empaques metálicos. Por otro lado tal como se podrá observar más adelante el diámetro de la torre será superior a 1.2 mts. por lo cual se puede emplear el tamaño máximo fabricado de empaques de acomodo aleatorio (3-3 1/2 plg), que proporcionan el menor costo por unidad de volumen.

De lo anterior se desprende que de la variedad de empaques

ofrecidos por fabricantes las opciones de selección que se pueden considerar competitivas son:

Silletas superintalox de polipropileno  
Anillos Pall de polipropileno  
Rosetas de teller (tellerettes) en poli-  
propileno.

Debido a que una determinación del tipo de empaque óptimo que se deba utilizar, para una operación de absorción, requiere un tratamiento especial y todo un trabajo elaborado con dimensionamientos y diseños hechos para cada caso, no haremos aquí la determinación óptima; puesto que el objetivo de la presente tesis es precisamente establecer los principios que desde el punto de vista de diseño determinan el cálculo de un absorbedor reactor, en diámetro y altura.

Por otra parte hemos de señalar que debido a la relativa novedad de los empaques superintalox y tellerettes, no se encuentran en la literatura datos suficientes para ejecutar un diseño confiable con su empleo y son convenientes pruebas de laboratorio para conocer su comportamiento conforme a la teoría ya tratada. El empleo de los anillos de Pall es menos reciente y su uso se contempla en las referencias -- principales hasta ahora mencionadas.

Con objeto de ilustrar el método discutido, para el cálculo del sistema de reacción emplearemos sencillamente el más económico de los tres: Anillos de Pall de 3 1/2 pulgadas.

I V  
C A L C U L O D E L E Q U I P O  
D E  
R E A C C I O N

IV. I  
BALANCE DE MATERIALES



## IV. I BALANCE DE MATERIALES

Con objeto de establecer las bases de diseño completas para la ilustración del método de cálculo de equipo de reacción, a continuación se debe hacer la determinación de las cantidades de todas las especies que intervienen en la parte del proceso que es objeto de este estudio.

### I. LIMITES DE CALCULO

Para iniciar la recopilación de las Bases de Diseño para la ejecución de cálculos, limitaremos la parte del proceso que se afecta por los movimientos de las principales variables del sistema de fabricación. A la parte limitada de esta forma la denominaremos el Sub-Proceso.

El Subproceso es en realidad la etapa que recorre la salmuera, materia prima, desde su llegada a la planta hasta el punto de descarga al asentador-clarificador, después de la purificación. En la figura IV.11 se presenta limitado y con la nomenclatura elegida de las corrientes, el Subproceso para purificación de salmuera.

La salmuera cruda se alimenta al Subproceso en la corriente I pasando directamente al Reactor de Tratamiento "A" en el cual se realiza la precipitación de iones de calcio en forma de carbonato, por adición de carbonato de sodio. A continuación se traspa al Reactor de Tratamiento "B" donde con adición de hidróxido de sodio se precipitan los iones de magnesio como hidróxido de magnesio. La corriente que sale del reactor "B" lleva sólidos en suspensión y está lista para pasar al asentador en la corriente II.

Como fuente de hidróxido de sodio se emplea la corriente III de recirculación de sal redisuelta que viene de la zona de recuperación de sal y contiene NaOH. El flujo máximo de esta corriente está determinado por el valor del flujo de la corriente II de salmuera tratada, por ser un porcentaje fijo recuperado de ésta última.

Como segunda fuente de NaOH se emplea la corriente VII con licor de celdas, más adelante se explica el porqué de su uso.

La corriente III se divide en las IV y VI, puesto que una parte del NaOH que contiene se debe emplear en la obtención de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y la otra para el tratamiento con NaOH en el reactor "B". Más adelante se explica el objeto y la distribución para esta bifurcación.

Los gases que contienen el  $\text{CO}_2$  para la reacción, se alimentan en

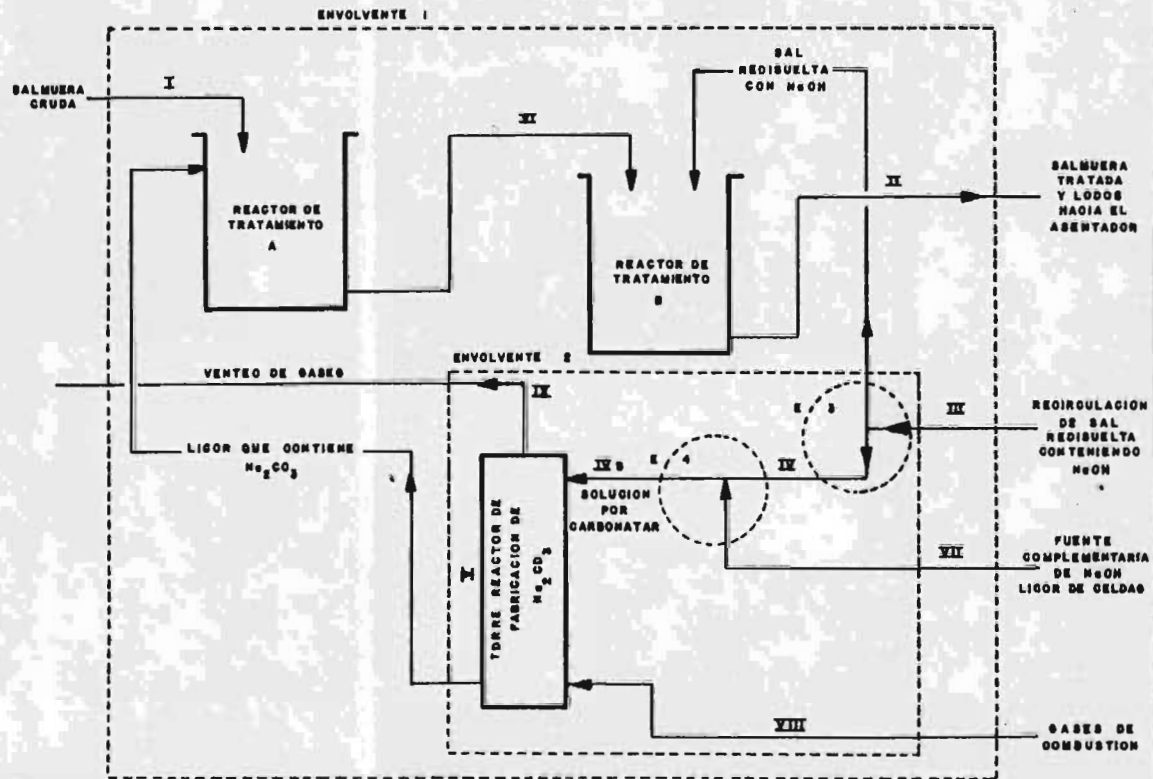


FIGURA IV.1.) Subproceso para purificación de salmuera con el sistema de fabricación de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  integrado

la corriente VIII y los gases de desecho salen en la IX.

## II. DETERMINACION DE VARIABLES FIJAS.

a) Para la corriente I, sabemos que su composición está fija por el análisis de diseño de salmuera cruda presentada en el apartado II.2., que aquí se repite considerando al KCl como NaCl:

Especie	Kg / m <sup>3</sup>	% Peso/Peso
NaCl	310.50	25.919
CaSO <sub>4</sub>	4.70	0.392
CaCl <sub>2</sub>	0.40	0.033
MgCl <sub>2</sub>	0.35	0.029
NaHCO <sub>3</sub>	0.35	0.029
H <sub>2</sub> O	881.60	73.598

b) Para la corriente II de salmuera tratada hacia el asentador, tenemos las siguientes restricciones determinadas por la capacidad de la planta y los aspectos técnicos mencionados en el apartado II.1:

- Cantidad de NaCl purificado necesario hacia asentador: 86800 Kg/hr.
- Cantidad de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de exceso hacia asentador 0.6 Kg/m<sup>3</sup> ó 0.5 Kg/Ton. Sol.
- Cantidad de NaOH de exceso hacia asentador 0.3 Kg/m<sup>3</sup> ó 0.25 Kg/Ton. Sol.

c) Para la corriente III, que es fuente de NaOH, se tienen las siguientes limitaciones:

La disponibilidad máxima de esta corriente de sal rediseñada recirculada se considera de: 32600 Kg/hr de NaCl (aproximadamente 37.5% recirculado en este punto, del total -- pasado por celdas) aunque, al igual que su composición depende del sistema de recuperación de sal de evaporadores. La composición considerada es:

### CORRIENTE III

Especie	% Peso/Peso
NaCl	26.72
NaOH	0.17

Especie	% Peso/Peso
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.01
H <sub>2</sub> O	73.10

Esta distribución de solutos representaría un buen sistema de recuperación de sal con valores, máximo posible de NaCl y poco Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, de acuerdo a equilibrios de solución (ref. -- 22, 23).

d) Para la corriente VII sucede lo siguiente:

Por comparación de la cantidad de NaOH disponible en la fuente primaria de NaOH, corriente III de sal redisuelta -- que es de:

$$32600 \text{ Kg NaCl/hr} \times \frac{0.17 \text{ Kg NaOH}}{26.72 \text{ Kg NaCl}} = 207.41 \text{ Kg/hr NaOH}$$

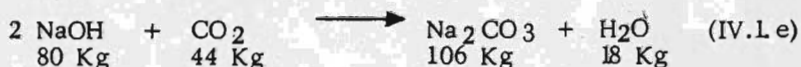
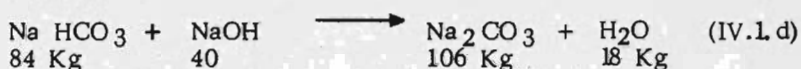
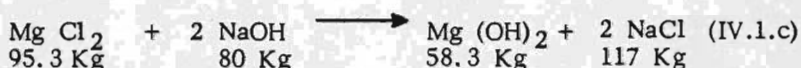
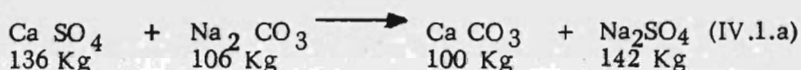
Contra el valor preliminar determinado anteriormente en el apartado III.1 de requerimientos, que era de aproximadamente 760.9 Kg/hr. (incluyendo excesos y el necesario para --- reacción con CO<sub>2</sub>) Se observa ya, la necesidad de una fuente aparte de NaOH y, tal como se menciona en el apartado II.5, conviene utilizar, con grandes ventajas, licor de celdas, el --- cual tiene esta composición:

#### CORRIENTE VII

Especie	% Peso/Peso
NaCl	16.0
NaOH	11.0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.09
H <sub>2</sub> O	72.91

e) Para la corriente IV B: Con objeto de que a la salida de la torre de fabricación de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aún exista cierta concentración de NaOH, para evitar una velocidad de reacción baja en la parte inferior, se debe considerar un exceso de sosa sobre la cantidad estequiométrica de fabricación, la cual se alimentará, irremediablemente y sin deber causar mayores trastornos, al reactor A con el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> fabricado.

- f) Las reacciones que se verifican en el Subproceso son las siguientes:



De donde se toman los factores técnicos de transformación.

### III. DETERMINACION DE VARIABLES POR CALCULO INMEDIATO.

- a) Para la corriente III se tienen los datos necesarios para su integración; en base a la cantidad fija de NaCl de 32600 Kg/hr y la composición de la corriente; se determina que en forma global queda así:

#### CORRIENTE III

Especie	Kg / hr	% Peso / Peso
NaCl	32 600	26.72
NaOH	207.41	0.17
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12.20	0.01
H <sub>2</sub> O	89 186.39	73.10
<hr/>	<hr/>	<hr/>
T O T A L	122 006.00	100.00

- b) Con objeto de simplificar calculos se considerará a la corriente II, separando la solución de los sólidos precipitados, es decir,

si II' = solución y II'' = sólidos precipitados, entonces:  
 $II = II' + II''$

#### IV. ECUACIONES DE BALANCE PARA ENVOLVENTE 1

Analizando la envolvente 1, o sea el proceso global, se pueden re-  
 lizar balances por componente:

a) Balance de Na Cl:

$$\text{NaCl en sal-} + \text{NaCl en sal} + \text{Generación} + \text{NaCl en li-} = \text{NaCl hacia}$$

muestra cruda    redisuelta    de NaCl    cor celdas    el asentador

es decir:

$$I (.25919) + 32600 \text{ Kg/hr} + \text{Gen. NaCl} + VII (0.16) = 86800 \text{ Kg/hr}$$

y la generación de NaCl de acuerdo con las reacciones IV.1.b  
 y IV.1.c, referidas a la entrada de impurezas son:

$$i) \text{ Generación por } CaCl_2 = I (.00033) \times \frac{117 \text{ Kg NaCl}}{111 \text{ Kg } CaCl_2} = I (.0003478) \text{ Kg/hr}$$

$$ii) \text{ Generación por } MgCl_2 = I (.00029) \times \frac{117 \text{ Kg NaCl}}{95.3 \text{ Kg } MgCl_2} = I (.000356) \text{ Kg/hr}$$

de aquí, que:

$$\text{Gen. NaCl} = I (.0003478) + I (.000356)$$

$$\text{Gen. NaCl} = I (.0007038) \text{ Kg/hr}$$

y por último el balance, reduciendo términos semejantes queda:

$$I (0.25989) + VII (0.16) = 54\,200 \text{ Kg/hr} \dots\dots(1)$$

b) Balance de NaOH:

$$\text{NaOH en sal redisuelta} + \text{NaOH en li-cor celdas} - \text{NaOH reac-cionando to-tal.} = \text{NaOH exceso ha-cia asentador en soluci3n.}$$

El NaOH reaccionado total se compone de:

- i) NaOH reaccionado en reactores de tratamiento; de acuerdo a las ecuaciones IV.1.c y IV.1.d, es decir:

$$\text{NaOH Para eliminar MgCl}_2 = I(0.00029) \times \frac{80 \text{ Kg NaOH}}{95.3 \text{ Kg MgCl}_2} = I(0.0002434) \text{ Kg/hr}$$

$$\text{NaOH Para eliminar NaHCO}_3 = I(0.00029) \times \frac{40 \text{ Kg NaOH}}{84 \text{ Kg NaHCO}_3} = I(0.000138) \text{ Kg/hr}$$

es decir:

$$\text{NaOH reaccionado en tratamiento} = I(0.0002434 + 0.000138) = I(0.0003814) \text{ Kg/hr}$$

además:

- ii) NaOH reaccionado para producir  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

La necesidad de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  = Necesario para eliminar  $\text{CaSO}_4$  y  $\text{CaCl}_2$ , más el necesario de exceso en la corriente II', menos, el generado al eliminar  $\text{HCO}_3^-$ .

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ para } \text{CaSO}_4 = I(0.00392) \times \frac{106 \text{ Kg Na}_2\text{CO}_3}{136 \text{ Kg CaSO}_4} = I(0.003055) \text{ Kg/hr}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ para } \text{CaCl}_2 = I(0.00033) \times \frac{106 \text{ Kg Na}_2\text{CO}_3}{111 \text{ Kg CaCl}_2} = I(0.0003151) \text{ Kg/hr}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ en exceso en la II}' = \text{II}' (0.0005) \text{ Kg/hr}$$

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ generado por reacci3n IV.1.d} &= I(0.00029) \times \frac{106 \text{ Kg Na}_2\text{CO}_3}{84 \text{ Kg NaHCO}_3} \\ &= - I(0.0003659) \text{ Kg/hr} \end{aligned}$$

De esta forma el requerimiento total de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y su exceso en  $\text{II}'$  es:

$$\text{Total de } \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{I} (0.003055 + 0.0003151 - 0.0003659) + \text{II}' (0.0005)$$

$$\text{Total } \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ fabricados} = \text{I} (0.003004) = \text{II}' (0.0005)$$

y el Na OH requerido para la generación y exceso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  será

$$\text{Na OH requerido} = \left[ \text{I} (0.003004) + \text{II}' (0.0005) \right] \times \frac{80 \text{ Kg Na OH}}{106 \text{ Kg } \text{Na}_2\text{CO}_3}$$

$$\text{Na OH para producir } \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{I} (0.0022674) + \text{II}' (0.0003773) \text{ Kg/hr}$$

Por todo lo cual el Na OH reaccionado total será:

$$\text{Na OH reaccionado total} = \text{I} (0.0003814 + 0.0022671) + \text{II}' (0.0003773)$$

$$\text{NaOH reaccionado total} = \text{I} (0.0026488) + \text{II}' (0.0003773) \text{ Kg/hr.}$$

Y el balance de Na OH, sabiendo todo esto, será:

$$\text{III} (0.0017) + \text{VII} (0.11) - \text{I} (0.0026488) - \text{II}' (0.0003773) = \text{II}' (0.00025)$$

y como III (0.0017) es 207.41, reduciendo terminos se llega a:

$$207.41 + (0.11) - \text{I} (0.002648) = \text{II}' (0.0006273) \text{ Kg/hr} \quad \dots (2)$$

c) Balance de Totales:

Salmuera cruda + Sal redisuelta + licor de celdas +  $\text{CO}_2$  absorbido =  
Salmuera tratada es decir:

$$\text{I} + \text{III} + \text{VII} + (\text{VIII} - \text{IX}) = \text{II} = \text{II}' + \text{II}''$$

Podemos determinar  $\text{II}''$ , solidos precipitados solamente:

i) de  $\text{CaCO}_3$ :

$$\text{De } \text{CaCO}_3 \text{ Por } \text{CaSO}_4 = \text{I} (0.00392) \times \frac{100 \text{ Kg CaCO}_3}{136 \text{ Kg CaSO}_4} = \text{I} (0.002882) \text{ Kg/hr.}$$

$$\text{De } \text{CaCO}_3 \text{ por } \text{CaCl}_2 = \text{I} (0.00033) \times \frac{100 \text{ Kg. CaCO}_3}{111 \text{ Kg CaCl}_2} = \text{I} (0.0002972) \text{ Kg/hr}$$



$$\text{Total de CaCO}_3 = I (0.002882 + 0.0002972) = I (0.003179) \text{ Kg/hr}$$

ii) De Mg (OH)<sub>2</sub>:

$$\text{por MgCl}_2 = I (0.00029) \times \frac{58.3 \text{ Kg Mg (OH)}_2}{95.3 \text{ Kg Mg Cl}_2} = I (0.0001774) \text{ Kg/hr}$$

De aquí se obtiene el total de sólidos precipitados en II, es decir II''

$$\boxed{II'' = I (0.003179 + 0.0001774) = I (0.0033564) \text{ Kg/hr}}$$

La corriente expresada como (VIII - IX) es el CO<sub>2</sub> neto absorbido y se determina por la cantidad generada de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en torre reactor:

$$(VIII-IX) = \text{Total Na}_2\text{CO}_3 \text{ fabricado} \times \frac{44 \text{ Kg CO}_2}{106 \text{ Kg Na}_2\text{CO}_3}$$

$$(VIII-IX) = \left[ I (0.003004) + II' (0.0005) \right] \times \frac{44 \text{ Kg CO}_2}{106 \text{ Kg Na}_2\text{CO}_3}$$

$$(VIII-IX) = I (0.001247) + II' (0.0002075) \text{ Kg/hr}$$

Sustituyendo todos los valores en la ecuación de balance de totales original:

$$I + III + VII + I (0.001247) + II' (0.0002075) = II' + I (0.0033564)$$

y reduciendo y recordando que III= 122006 Kg/hr

$$\boxed{I (0.997890) + 122006 + VII = II' (0.999792)} \dots\dots\dots(3)$$

V. - RESOLUCION DE ECUACIONES PARA ENVOLVENTE (1)

Dado que se tienen 3 ecuaciones con 3 incógnitas fundamentales, se pueden resolver éstas:

A) Despejando VII de la ecuación (1) se obtiene:

$$VII = 338\ 750 - I (1.62433) \dots\dots\dots(1a)$$

b) Sustituyendo la (1.a) en la (2) y despejando II', se obtiene:

$$II' = 59\ 732\ 042 - I (289.0551) \dots\dots\dots(2a)$$

c) Sustituyendo la (1.a) en la (3) y despejando II' se obtiene:

$$II' = 460\,851.85 - I (0.626569) \dots\dots\dots(3a)$$

d) Igualando (2.a) con (3.a) y despejando I se obtiene:

$$I = 205\,496.13 \text{ Kg/hr}$$

e) Sustituyendo valores en (1) y despejando VII se obtiene:

$$VII = 4955.19 \text{ Kg/hr}$$

f) Sustituyendo valores en la (2) y despejando II' se obtiene:

$$II' = 331838 \text{ Kg/hr}$$

### VI. - DETERMINACION DE TODAS LAS CORRIENTES DE LA ENVOLVENTE (1)

a) Ya con todos los datos necesarios la corriente I completa es:

#### CORRIENTE I

Especie	% peso/peso	Kg/hr
Na Cl	25.919	53262.54
CaSO <sub>4</sub>	0.392	805.54
CaCl <sub>2</sub>	0.033	67.81
MgCl <sub>2</sub>	0.029	59.59
NaHCO <sub>3</sub>	0.029	59.59
H <sub>2</sub> O	73.598	151241.06
Sol. Total	<u>100.00</u>	<u>205496.13</u>

b) Determinando los salientes en la corriente II'; sabemos que:

NaCl	= 86 800 Kg/hr
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> exceso	= II' (0.0005) = 165.919 Kg/hr
Na OH exceso	= II' (0.00025) = 82.959 Kg/hr
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	= III (0.0001) + I (0.004095)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	= 12.2. + 841.095 = 853.295 Kg/hr

$$\text{Total de Solución} = 331838 \text{ Kg/hr}$$

$$\text{H}_2\text{O por diferencia} = 243\,935.83 \text{ Kg/hr}$$

y la corriente II' completa será:

CORRIENTE II'

Especie	Kg/hr	% peso / peso
Na Cl	86 800.00	26.157
Na OH	82.96	.025
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	165.92	.050
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	853.29	.257
H <sub>2</sub> O	243 935.83	73.511
T o t a l	<u>331 838.00</u>	<u>100.000</u>

c) Los sólidos precipitados que salen en II'' serán:

De Ca CO <sub>3</sub>	= I (0.003179) = (205 496.13) (0.003179)
De Mg(OH) <sub>2</sub>	= I (0.0001774) = (205 496.13) (0.0001774)

por tanto:

CORRIENTE II''

Especie	Kg/hr
Ca CO <sub>3</sub>	653.27
Mg (OH) <sub>2</sub>	36.45
T o t a l	<u>689.72</u>

d) La corriente VII quedará así determinada; conocida su composición.

Total de Solución: 4955.19 Kg/hr

CORRIENTE VII

Especie	% peso/peso	Kg/hr
Na Cl	16.00	792.83
Na OH	11.00	545.09
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.09	4.46
H <sub>2</sub> O	72.91	3612.81
T o t a l	<u>100.00</u>	<u>4955.19</u>

e) Para el gas de CO<sub>2</sub> absorbido se tendrá

CORRIENTE NETA (VIII-IX) DE CO<sub>2</sub>:

$$(VIII-IX) = \text{Total Na}_2\text{CO}_3 \text{ fabricado} \times \frac{44 \text{ Kg CO}_2}{106 \text{ Kg Na}_2\text{CO}_3}$$

$$\text{Total de Na}_2\text{CO}_3 \text{ fabricado} = I (0.003004) + II' (0.0005)$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = (205\,496.13) (0.003004) + 331838 (0.0005)$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 617.39 + 165.919$$

$$\text{Total de Na}_2\text{CO}_3 \text{ fabricado} = 783.31 \text{ Kg/hr}$$

$$VIII-IX = \text{total de CO}_2 \text{ absorbido} = 783.31 \times \frac{44 \text{ Kg CO}_2}{106 \text{ Kg Na}_2\text{CO}_3} = 325.14 \text{ Kg/hr}$$

$$\text{CO}_2 \text{ absorbido} = (VIII-IX) = 325.14 \text{ Kg/hr de CO}_2$$

f) Otras variables importantes determinadas:

$$\text{Total de Na}_2\text{CO}_3 \text{ por fabricar} = 783.31 \text{ Kg/hr}$$

$$\text{Total de Na OH para reacción con CO}_2 = 783.31 \times \frac{80 \text{ Kg NaOH}}{106 \text{ Kg Na}_2\text{CO}_3}$$

$$= 591.17 \text{ Kg/hr}$$

$$\begin{aligned} \text{Total de Na OH para tratamiento} &= I (0.0003814) \\ &= (205\,496.13) (0.0003814) \\ &= 78.37 \text{ Kg/hr} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Total de Na OH de exceso en II}' &= II (0.00025) \\ &= (331\,838) (0.00025) \\ &= 82.96 \text{ Kg/hr} \end{aligned}$$

Total de Na OH que se debe introducir:

$$591.17 + 78.57 + 82.96 = 752.5 \text{ Kg/hr}$$

$$\text{NaOH alimentado en sal redisuelta} = 207.41 \text{ Kg/hr}$$

$$\text{NaOH alimentado en licor de celdas} = 545.09 \text{ Kg/hr}$$

En este punto estamos comprobando la observación hecha en el inciso (d) sobre la necesidad de formar la alimentación de Na OH con las dos corrientes utilizadas, debido a que no basta con la sosa en sal redisuelta.

## VII. - ANALISIS DE LA ENVOLVENTE (2)

Previo al análisis de ésta parte del subproceso se deben hacer las si-

guientes observaciones referentes a la reacción del licor cáustico con el  $\text{CO}_2$ .

1. - Debido a que el diseño de la torre-reactor depende de los valores de velocidad de reacción  $\text{Na OH}-\text{CO}_2$  que se presentan y a su vez éstos valores dependen de la concentración del reactante  $\text{Na OH}$  - en el licor, se debe procurar la mejor concentración de sosa en la corriente de licor que entra a la torre.
2. - Con objeto de que también en la parte más baja de la torre existe buena concentración de  $\text{Na OH}$  reactante; se deberá introducir - un exceso de sosa a la torre.
3. - Por los objetivos arriba mencionados resulta apropiado que la corriente VII del licor de celdas éntre directa y totalmente a la torre, debido a su alta concentración en sosa; sin embargo, debido a que el  $\text{Na OH}$  total de la corriente de licor de celdas es inferior - al necesario para la reacción; tanto el  $\text{Na OH}$  complementario, como el posible exceso, se formarán con adición de la corriente III de sal redisuelta con baja concentración de sosa.

Debido a esto último, a medida que se incremente el exceso de -  $\text{Na OH}$ , que se debe introducir a la torre, el flujo entrante aumentará mucho y la concentración bajará por dilución.

5. - Para tener una idea cuantitativa de lo que debe suceder, a conti--nuación se desarrollan unas expresiones que nos indican las con--centraciones de  $\text{Na OH}$  en IV B y en V y el valor de sus flujos, en función del exceso de  $\text{Na OH}$  que se pase através de la torre-reactor.

Balance en envolvente (2):

$\text{Na OH}$  total =  $\text{Na OH}$  en +  $\text{Na OH}$  en sal  
alimentada a la torre licor de celdas redisuelta

es decir:

$$\text{IV B } (X_1) = 545.09 \text{ Kg/hr} + \text{IV } (0.0017) \dots\dots\dots(A)$$

donde  $X_1$  = Fracción en peso de  $\text{Na OH}$  en IV B y  $X_2$  lo será en la V

por otro lado:

$\text{Na OH}$  total =  $\text{Na OH}$  necesario +  $\text{Na OH}$  en  
alimentado a torre para reacción exceso.

es decir:

$$\text{IV B } (X_1) = 591.17 \text{ Kg/hr} + E \dots\dots\dots(B)$$

Donde E = exceso

Además el balance global de la unión de VII con IV (envolvente 4).

$$\begin{aligned} \text{IV B} &= \text{VII} + \text{IV} \\ \text{IV B} &= 4955.19 \text{ Kg/hr} + \text{IV} \dots\dots\dots(C) \end{aligned}$$

En la corriente V el Na OH contenido será únicamente la cantidad que se haya introducido como exceso, por lo que:

$$V (X_2) = E, \quad X_2 = \frac{E}{V} \dots\dots\dots(D)$$

Y además un balance en la torre nos da:

$$\text{IV B} + (\text{VIII-IX}) = V \dots\dots\dots(E)$$

Por componente, Na OH:

$$\text{IV B } (X_1) - \text{Na OH reaccionado} = V (X_2)$$

Na OH reaccionado = 591.17 Kg/hr = 14.78 Kg mol/hr

$$\text{IV B } (X_1) - 591.17 \text{ Kg/hr} = V (X_2) \dots\dots\dots(F)$$

Sustituyendo (E) en (D)

$$X_2 = \frac{E}{\text{IV B} + (\text{VIII-IX})}$$

Y sabemos que (VIII-IX) = 325.14 Kg/hr

$$X_2 = \frac{E}{\text{IV B} + 325.14} \dots\dots\dots(G)$$

Igualando las ecuaciones A con B se obtiene:

$$545.09 \text{ Kg/hr} + \text{IV } (0.0017) = 591.17 \text{ Kg/hr} + E$$

y despejando IV

$$\text{IV} = \frac{46.08 + E}{(0.0017)} \dots\dots\dots(H)$$

Sustituyendo H en C

$$IV B = 4955.19 + \frac{46.08 + E}{(0.0017)} \dots\dots\dots (I)$$

Sustituyendo I en B

$$X_1 = \frac{591.17 + E}{4955.19 + \frac{46.08 + E}{(0.0017)}} \dots\dots\dots (J)$$

Sustituyendo I en G

$$X_2 = \frac{E}{4955.19 + \frac{46.08 + E}{(0.0017)} + 325.14} \dots\dots\dots (k)$$

Con estas tres últimas ecuaciones, en base al exceso considerado, en Kg/hr. de Na OH, pasado por la torre de reacción, se obtiene la siguiente tabulación; en la cual, se puede observar la variación de las concentraciones de NaOH, en IV B y en V, y el aumento del flujo de IV B, corriente alimentada a la torre.

Debido a que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de NaOH, en la tabulación se consignan valores de  $(\sqrt{x_1} + \sqrt{x_2})$  con objeto de observar a qué excesos, corresponden valores altos de esta cantidad combinada.

VARIACION DE FLUJO DE IVB  
Y DE LA FRACCION PESO DE NaOH  
CONTRA EL EXCESO

Exceso de NaOH en Kg/hr	Flujo Total de IVB, Kg/hr	X <sub>1</sub> , Fracción peso de NaOH en IVB	X <sub>2</sub> , Fracción peso de NaOH en V	Suma de $\sqrt{X_1} + \sqrt{X_2}$
0.0	32061.07	0.01843	0.00000	0.1357
0.2	32178.71	0.01837	0.0000061	0.1380
0.5	32355.19	0.01828	0.0000152	0.1390
1.0	32649.71	0.01813	0.0000303	0.1401
2.0	33237.95	0.01784	0.0000595	0.1412
3.0	33825.19	0.01756	0.0000878	0.1418
4.0	34414.42	0.01729	0.0001151	0.1421
5.0	35002.66	0.01703	0.0001415	0.1423
6.0	35590.89	0.01677	0.0001670	0.1424
7.0	36178.71	0.01653	0.0001917	0.1423
8.0	36766.95	0.01629	0.0002156	0.1422
10.0	37943.42	0.01584	0.0002613	0.1419
12.0	39119.89	0.01541	0.0003042	0.1416
15.0	40884.60	0.01482	0.0003639	0.1407
20.0	43825.77	0.01394	0.0004529	0.1393
25.0	46766.95	0.01317	0.0005308	0.1377
30.0	49708.13	0.01249	0.0005996	0.1362
35.0	52649.30	0.01189	0.0006606	0.1347



Como conclusión al anterior análisis se puede exponer lo siguiente:

1. - La distribución de flujos en el punto de unión representado -- por la envolvente 3 es un punto de posible optimización al sub proceso, pues puede determinar tanto la distribución de velocidades de reacción a lo largo de la torre y por ello su altura de diseño; como el flujo total que cruzará el lecho y que a su vez determina el diámetro, junto con el flujo de gas, que más adelante se analiza.
2. - En un análisis estricto de esta situación, se debe determinar por optimización completa, cual será el exceso de reactivo -- para alimentarse, realizando el cálculo del equipo completo -- para varios valores de éste, sin embargo, debido a la laboriosidad del método de cálculo y a que en el presente trabajo al realizar el cálculo numérico, se persigue un fin puramente -- académico se elegirá el exceso con un valor que se determine como recomendable y apropiado.
3. - De acuerdo a lo anterior, se elige en subsecuentes cálculos un exceso de 12 Kg/hr, teniendo como argumento, sólo la siguiente observación: Aunque el valor máximo de  $(\sqrt{x_1} + \sqrt{x_2})$  es -- 0.1424, con un exceso de 6 Kg/hr de NaOH, se observa que, aumentando a 12 Kg/hr, esta cantidad, se disminuye sólo un 0.6%, a 0.1415, mientras que la fracción peso final de NaOH casi se duplica desde 0.00016 a 0.000304.

El anterior exceso considerado, representa los siguientes valores de las otras variables:

Corriente IV	=	34164.70 Kg/hr
Corriente IV B	=	39119.89 Kg/hr
% NaOH en IVB	=	1.541 %
% NaOH en V	=	0.0304 %

### VIII ANALISIS DE LAS ENVOLVENTES (3) y (4)

Del análisis efectuado anteriormente, el balance para la envolvente (3) será:

#### CORRIENTE IV

NaOH	= IV (0.0017)	=	58.08	Kg/hr
NaCl	= IV (0.2672)	=	9128.80	Kg/hr
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	= IV (0.0001)	=	3.42	Kg/hr
H <sub>2</sub> O	= IV (0.731)	=	24974.40	Kg/hr
Total	=		34164.70	Kg/hr

Por tanto, corriente VI = III - IV  
 = 122006 - 34164.70 = 87841.30 Kg/hr

y se tiene:

#### CORRIENTE VI

NaOH	= VI (0.0017)	=	149.33	Kg/hr
NaCl	= VI (0.2672)	=	23471.20	Kg/hr
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	= VI (0.0001)	=	8.78	Kg/hr
H <sub>2</sub> O	= VI (0.731)	=	64211.99	Kg/hr
Total	=		87841.30	Kg/hr

Para la envolvente (4) sólo falta determinar toda la IVB:

$$\text{IVB} = \text{VII} + \text{IV}$$

$$\text{IVB} = 4955.19 + 34164.70 = 39119.89 \text{ Kg/hr}$$

Por lo que el balance por componentes será:

para NaCl:

$$\begin{aligned} \text{NaCl en IVB} &= \text{VII} (.16) + \text{IV} (.2672) \\ &= 792.83 + 9128.80 \\ &= 9921.63 \text{ Kg/hr, (25.36\%)} \end{aligned}$$

Para NaOH:

$$\begin{aligned} \text{NaOH en IVB} &= \text{VII} (.11) + \text{IV} (.0017) \\ &= 603.17 \text{ Kg/hr, (1.54 \%)} \end{aligned}$$

Para  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :

$$\begin{aligned}\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ en IVB} &= \text{VII} (0.0009) + \text{IV} (0.0001) \\ &= 7.88 \text{ Kg/hr, } (0.02\%)\end{aligned}$$

Para  $\text{H}_2\text{O}$ :

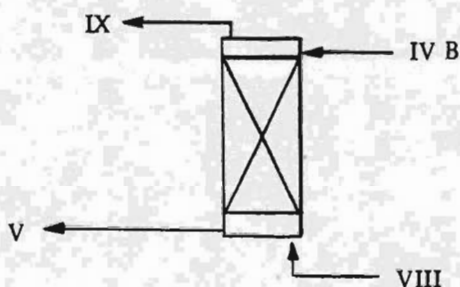
$$\begin{aligned}\text{H}_2\text{O en IVB} &= \text{VII} (.7291) + \text{IV} (.731) \\ &= 28587.21, (73.07\%)\end{aligned}$$

De esta forma IVB completa es:

#### CORRIENTE IVB

NaOH	=	603.17 Kg /hr ,	1.54 %
NaCl	=	9921.63 Kg /hr ,	25.36 %
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	=	7.88 Kg /hr ,	0.02 %
$\text{H}_2\text{O}$	=	28587.21 Kg /hr ,	73.07 %
Total	=	39119.89 Kg /hr	

#### IX- ANALISIS DE LA TORRE DE REACCION



Dado que conocemos la corriente IVB, determinaremos las faltantes.

Sabemos que:

Generación de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  es 783.31 Kg/hr

Consumo de  $\text{CO}_2$  será 325.14 Kg/hr

Consumo de NaOH será 591.17 Kg/hr

- a) En base a la composición y flujo de IVB los componentes que se presentan a la salida de la reacción en la corriente V serán:

$$\begin{aligned}\text{NaOH en V} &= \text{Alimentado en IVB} - \text{Reaccionado} \\ &= 603.17 - 591.17 = 12 \text{ Kg/hr} = E\end{aligned}$$

$$\text{H}_2\text{O en V} = \text{Alimentada en IVB} + \text{Formada}$$

$$\text{H}_2\text{O formada} = 783.31 \times \frac{18 \text{ Kg H}_2\text{O}}{106 \text{ Kg Na}_2\text{CO}_3} = 133.01 \text{ Kg /hr}$$

$$\text{H}_2\text{O en V} = 28587.21 + 133.01 = 28720.22 \text{ Kg/hr}$$

El  $\text{CO}_2$  absorbido será:

$$\text{(VIII - IX)} = 783.31 \times \frac{44 \text{ Kg CO}_2}{106 \text{ Kg Na}_2\text{CO}_3} = 325.14 \text{ Kg /hr}$$

Las otras sales emergen inalteradas, por lo que V completa es:

#### CORRIENTE V

NaCl	9921.63 Kg/hr,	25.153 %
NaOH	12.00 Kg/hr,	0.0304 %
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	783.31 Kg/hr,	1.985 %
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	7.88 Kg/hr,	0.019 %
$\text{H}_2\text{O}$	28720.22 Kg/hr,	72.810 %
Total:	39445.04 Kg/hr,	

- b) Para la corriente de gases el balance será:

$$\text{VIII (Y}_1) - 325.14 = \text{IX (Y}_2)$$

Por otra parte del apartado II.4, conocemos las cifras de -- composición y disponibilidad total de gases de chimenea pro-

veniente de la combustión de gas natural (Opción V):

	% Mol base seca
CO <sub>2</sub>	10.44
O <sub>2</sub>	2.66
N <sub>2</sub>	86.90
SO <sub>2</sub>	3 ppm

Peso molecular promedio base seca: 29.77 Kg/Kg mol

Disponibilidad máxima: 65027 Kg/hr, ó 2360 Kg mol/hr

Humedad al salir del quemador 0.2327 Kg mol H<sub>2</sub>O/Kg mol gas seco.

Este gas se tomará a la salida del precalentador, aproximadamente 300°C y es el gas, al cual, para bajar su temperatura se le somete a un enfriamiento con esparcido de agua. Determinando su temperatura final, considerando un acercamiento de 3°C a su temperatura de saturación adiabática. Con ayuda de una carta psicrométrica de altas temperaturas (Ref. 42, P-15-11) o de:

$$C_{hl} (T_{sa} - T_1) = \lambda_{sa} (T_1 - H_{sa})$$

Se obtiene que la temperatura de diseño de los gases es: 73.2°C ≈ 73°C y su humedad será:

$$H_2 = .440 \text{ Kg mol H}_2\text{O/Kg mol g. s.}$$

En base a lo anterior la corriente VIII tiene esta composición - en base húmeda a 73.0°C.

Especie	% mol base húmeda
CO <sub>2</sub>	7.25
O <sub>2</sub>	1.84
N <sub>2</sub>	60.35
H <sub>2</sub> O	30.56

El peso molecular promedio 26.17

El consumo de CO<sub>2</sub> en moles es: 7.389 Kg mol/hr

La ecuación de balance de  $\text{CO}_2$  en forma molar será:

$$\text{VIII}' (0.0725) - 7.389 = \text{IX}' (Y_2) = E \dots\dots\dots (M)$$

donde  $Y_2$  es la composición del  $\text{CO}_2$  en el gas de la corriente IX. E representa el exceso en g mol .

En este punto se debe fijar el exceso de  $\text{CO}_2$  que se debe alimentar en la corriente VIII y ésto se debe hacer vigilando lo siguiente:

1. - La concentración (presión parcial) de  $\text{CO}_2$  final, no debe ser baja, pues la velocidad de reacción se afecta en forma directa por la solubilidad de  $\text{CO}_2$  no reaccionado en la solución, la cual a su vez, es función de la presión parcial de este.
2. - Al aumentar la concentración final de  $\text{CO}_2$  en IX se está aumentando el flujo y se disminuye la cantidad L/G; todo esto deberá estar en valores aceptables.

Con objeto de seleccionar el exceso de  $\text{CO}_2$  y por ello el flujo total de gas que cruza el lecho, ayudará el observar cual es la variación de la composición final en  $\text{CO}_2$  al variar el exceso de éste a la reacción. Este es el objeto de la figura IV.1.3 -- donde se grafica exceso vs. porcentaje mol de  $\text{CO}_2$  en la corriente IX.

Adicionalmente deben considerarse otros criterios importantes. La relación L/G estará entre 2 y 15 de acuerdo con las observaciones de Eckert (46, 47, 48).

La elección se debe hacer también con el antecedente de operaciones similares de reacción con gases de combustión que indican que no es conveniente recuperar arriba del 60% del  $\text{CO}_2$  -- originalmente alimentado.

Con base en lo anterior se elige como recomendable para el presente análisis una concentración final de  $\text{CO}_2$  que corresponda a un valor cercano a la parte semi-horizontal de la curva y una recuperación de 33% del  $\text{CO}_2$  original, con 15 Kg mol/hr de exceso; por lo tanto la corriente VIII completa será:

### CORRIENTE VIII

Especie	Kg mol / hr	Kg / hr
CO <sub>2</sub>	22.389	985.11
O <sub>2</sub>	5.704	182.52
N <sub>2</sub>	186.360	5218.08
H <sub>2</sub> O	<u>94.359</u>	<u>1698.46</u>
Total:	308.812	8084.17

Esta elección representa un valor de L/G de:

$$\frac{L}{G} = \frac{39119.89}{8084.17} = 4.8 \frac{\text{Kg de solución}}{\text{Kg de gases}}$$

que está entre los valores aceptables para iniciar un diseño del equipo de contacto.

El peso molecular promedio resulta ser de 26.17 Kg/Kg mol gas, la temperatura que se mencionó, de 73.0°C y la presión se puede considerar 1 atm.

De acuerdo con todo lo hasta aquí establecido, dado que el gas - absorbido, serán las 7.389 Kg mol/hr de CO<sub>2</sub> y considerando, - para fines de cálculo, que la humedad del gas es la de saturación a la temperatura de la solución entrante, menos su aumento en el punto de ebullición (A.P.E. a 26.5% NaCL), que es de -- 6. °C (ref. 42 p. 11-30), se tiene la corriente IX completa a continuación; otros detalles para justificar esta consideración se presentan en: parte III del apartado IV.2.

### CORRIENTE IX

Especie	Kg mol / hr	Kg/hr
CO <sub>2</sub>	15.000	660.0
O <sub>2</sub>	5.704	182.52
N <sub>2</sub>	186.360	5218.08
H <sub>2</sub> O*	<u>92.350</u>	<u>1662.30</u>
Total	299.414	7722.90

\* Con humedad de 0.446 Kg mol H<sub>2</sub>O/ Kg mol g. s. (humedad de saturación a 70.0 °C = (76 - 6.0)°C).

Al final del apartado IV.2 se presentan en forma tabular las corrientes que inciden en la torre de reacción y que serán la base del dimensionamiento, con sus condiciones de operación.



IV. 2  
ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES  
DE OPERACION

#### IV. 2 ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACION

Teniendo el antecedente en el apartado anterior, del completo conocimiento de los límites del sistema y de las corrientes y composiciones que se tienen, a continuación solamente se presentan y complementan los datos necesarios para realizar los cálculos finales en la determinación de dimensiones de la torre-reactor.

##### I. La corriente de licor cáustico por carbonatar. -

Esta corriente, la cual se ha designado como la corriente IVB, formada por la mezcla de licor de celdas y recirculación de sal redisuelt; es la siguiente:

##### CORRIENTE IVB

Especie:	Kg/hr	Kgmol/hr	Porcentaje en peso:
Na Cl	9921.63	169.600	25.36%
Na OH	603.17	15.079	1.54%
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7.88	0.055	.02%
H <sub>2</sub> O	28587.21	<u>1588.178</u>	73.07%
Flujo total	39119.89	1772.912	

La densidad de esta corriente es, para fines de cálculo, igual a la densidad de una solución de NaCl al 26.5% a la temperatura que se presenta.

La temperatura a que se presenta esta corriente está determinada por las temperaturas de las corrientes que se unen para formarla y éstas a su vez son las siguientes;

- a) La temperatura del licor de celdas será aproximadamente a la cual éste abandona la electrólisis y que corrientemente es alrededor de 95° C.
- b) La temperatura de la recirculación de sal redisuelta que viene del área de evaporación está determinada por la temperatura del agua de dilución, por ello un valor de 73° C es bueno para realizar cualquier cálculo.

Con objeto de determinar la temperatura de la corriente IVB se puede efectuar un balance de calor en la unión de VII y IV

Corriente IV 34,165 Kg/hr con 27% de sólidos  
 Corriente VII 4,955 Kg/hr con 27% de sólidos

Estimando Cp a 27% de sólidos: aproximadamente .73 Kcal/Kg°C de esta manera se obtiene una temperatura para IVB de aproximadamente 76° C

Estimando la densidad de esta corriente IVB, se obtiene un valor de 1.18 g/cm<sup>3</sup>

## II. La corriente de gases de combustión que entran a la torre. -

Este gas, designado como corriente VIII en los balances de material, es el siguiente:

### CORRIENTE VIII

Especie	Kgmol/hr	Kg/hr	% mol
CO <sub>2</sub>	22.389	985.11	7.25
O <sub>2</sub>	5.704	182.52	1.84
N <sub>2</sub>	186.360	5218.08	60.35
Parcial g. s.	214.453	6385.71	
H <sub>2</sub> O	94.359	1698.46	30.56
Total	308.812	8084.17	

El peso molecular promedio resulta: 26.17 Kg/kgmol.

Su temperatura, después del enfriamiento es de 73.0°C, y por su condición de humedad, su temperatura de bulbo húmedo es 70°C; sin embargo no se debe olvidar que debido a los sólidos disueltos, la operación de contacto no sigue los lineamientos de operaciones aire-agua.

Estimando su densidad tenemos:

$$\rho_g = 26.17 \frac{\text{Kg}}{\text{kgmol}} \times \frac{1 \text{ Kg mol}}{22.4 \text{ m}^3} \times \frac{273^\circ\text{K}}{346^\circ\text{K}} = 0.924 \text{ Kg/m}^3$$

Por otra parte con ayuda de la ecuación:

$$I = C_b (T - T_o) + H \left[ \lambda_o + C_a (T - T_o) \right] \quad \dots(\text{IV.2.1})$$

donde:

I = entalpia del gas húmedo en Kcal/Kgmol g. s.

C<sub>b</sub> = calor específico del gas seco, 6.96 Kcal/Kgmol°C

C<sub>a</sub> = calor específico del vapor de agua, 8.1 Kcal/Kgmol°C

$H$  = humedad molar en  $\text{Kgmol H}_2\text{O/Kgmol g. s.}$   
 $T$  = temperatura del gas húmedo,  $^{\circ}\text{C}$   
 $T_0$  = temperatura base,  $0^{\circ}\text{C}$   
 $\lambda_0$  = entalpia de evaporación del agua a  $0^{\circ}\text{C} = 10758 \text{ Kcal/Kg mol}$

Podemos conocer su entalpia:

$$I_{gb} = 6.96 (73.0) + .440 \quad 10758 + 8.1 (73.0)$$

$$I_{gb} = 5501.77 \text{ Kcal/Kgmol g. s.} = 210.23 \text{ Kcal/Kg g. s.}$$

El subíndice gb se refiere a que corresponde a la parte baja de la torre de reacción, como gas alimentado.

### III. La corriente de gases venteados de la torre. -

Con objeto de determinar las condiciones de la corriente de los gases venteados, sería necesario un balance de entalpias del tipo empleado en operaciones aire-agua, así como el conocimiento de la longitud de la torre, coeficientes de transferencia de masa y calor para el vapor de agua. Dado que estos datos a su vez dependen del diseño final de la torre, por el momento se debe hacer una estimación aproximada, cuyo refinamiento posterior resultaría una sofisticación innecesaria.

La mencionada estimación, será de las condiciones de humedad y temperatura de los gases venteados.

Si tenemos en cuenta sus condiciones iniciales previas al contacto; que este gas está prácticamente saturado y la existencia de un A.P.E. en la solución, no es alejado de la realidad considerar al gas como: gas saturado a la temperatura de la solución entrante ( $76^{\circ}\text{C}$ ), disminuida en su A.P.E. (aumento en punto de ebullición), que es  $6.0^{\circ}\text{C}$  (ref. 42, p. 11-30).

Debido a esta consideración necesaria, se consignó en los balances una humedad de  $0.446 \text{ Kgmol H}_2\text{O/kgmol g. s.}$ , que corresponde a la humedad de saturación a  $70.0^{\circ}\text{C}$  (que es,  $76-6.0$ ) y estará seguramente saliendo de la torre sobrecalentado, sin embargo la contribución de éste sobrecalentamiento a la entalpia total del gas será despreciable, por lo que para balances de calor se puede considerar su entalpia como la entalpia de saturación a  $70.0^{\circ}\text{C}$ . Por lo anterior, con ayuda de la ecuación IV.2.1 se determina que

$$I_{ga} = 5538 \text{ Kcal/Kgmol g. s.}$$

El subíndice ga corresponde a "gas en la parte alta de la torre"

La corriente de gas completa sera:

CORRIENTE IX

Especie	Kgmol/hr	Kg/hr	frac. mol
CO <sub>2</sub>	15.000	660.00	0.050
O <sub>2</sub>	5.704	182.52	0.019
N <sub>2</sub>	186.360	5218.08	0.622
Parcial g. s.	207.064	6060.60	-----
H <sub>2</sub> O	92.350	1662.30	0.309
Total	299.414	7327.35	1.000

El peso molecular promedio es 25.8 Kg/Kgmol

Su densidad estimada es

$$\rho_g = .909 \text{ Kg/m}^3$$

IV. La corriente de liquido que sale de la torre. -

Con el objeto de determinar las condiciones de esta corriente, se debe tener en cuenta el efecto causado por el calor de disolución y de reacción desprendido por el paso del CO<sub>2</sub> de la fase gaseosa al liquido. Debido a ésto se debe determinar su condición final de temperatura, realizando un balance de calor en la torre. De antemano sabemos que:

CORRIENTE V

	Kg/hr	Kgmol/hr	% Peso
NaCl	9921.63	169.600	25.153
NaOH	12.00	0.300	0.0304
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7.88	0.055	0.019
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	783.31	7.389	1.985
H <sub>2</sub> O	28720.22	1595.564	72.810
Solución total:	39445.04	1772.904	100.00

Del balance de calor utilizando las entalpias de gas húmedo ya determinadas con anterioridad se obtiene:

$$V_b' I_{gb} + L_a C_L (T_a - T') = M \Delta I_A + M \Delta I_R + V_a' I_{ga} + L_b C_L (T_b - 0)$$

en el cual:

- $V'_b$  = flujo de gas seco en la parte baja, Kg/hr  
 $V'_a$  = flujo de gas seco en la parte alta, Kg/hr  
 $L_b$  = flujo de solución en la parte baja, Kg/hr  
 $L_a$  = flujo de solución en la parte alta, Kg/hr  
 $C_L$  = calor específico de la solución, Kcal/hr  
 $M$  = cantidad de  $CO_2$  absorbido, en Kg mol/hr  
 $\Delta I_A$  = calor de disolución del gas, en Kcal/Kg mol  
 $\Delta I_R$  = calor de reacción gas-líquido Kcal/Kg mol  
 $I_{ga}$  = entalpia del gas húmedo en la parte alta, Kcal/Kg  
 $I_{gb}$  = entalpia del gas húmedo en la parte baja, Kcal/Kg  
 $T_a$  = temperatura de líquido en la parte alta, °C  
 $T_b$  = temperatura de líquido en la parte baja, °C  
 $T^\circ$  = temperatura base, 0 °C

Siendo conocidos todos los datos, excepto:

$$\Delta I_A = \text{calor de disolución} = -4760 \text{ Kcal/Kg mol}$$

$$\Delta I_R = \text{calor de reacción} = -1500 \text{ Kcal/Kg mol}$$

se resuelve la ecuación:

$$\begin{aligned}
 (6385.71) \text{ (210.23)} + (39119.8) (.73) (76^\circ - 0) &= (7.389) (-4760 - 1500) + \\
 \text{Kcal/hr} & \quad \text{Kcal/hr} & \quad \text{Kcal/Kg} \\
 & & (6060.6) (214.65) + \\
 & & \text{Kcal/Kg} \\
 & & (39445) (.73) (T_b - 0) \\
 & & \text{Kcal/Kg } ^\circ\text{C} \cdot ^\circ\text{C}
 \end{aligned}$$

y el resultado será:

$$T_b = 78.4 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Tal como se observa el efecto de los calores de disolución y -- reacción es prácticamente despreciable y lo mismo sucede en la su-- perficie de líquido, por lo cual es válido que al hacer el cálculo se - considere una operación isotérmica a la T promedio, es decir 77.2°C.

A la temperatura de salida de líquido  $T_b$  de 78.4 °C, la densidad - estimada para la solución sería:

$$= 1.189 \text{ g/cm}^3$$

V. Por último se presenta una tabla con todas las variables que -- nos interesan de la envolvente que corresponde a la torre de -- reacción por diseñar:

TABLA IV.2.1  
"BALANCE TOTAL PARA LA TORRE DE REACCION"

E s p e c i e	IV B		V		VIII		IX	
	Solución alimentada		Solución saliente		Gas alimentado		Gas venteado	
	Kg/hr	%Pesos	Kg/hr	%Peso	Kgmol/hr	%mol	Kgmol/hr	%mol
NaCl	9921.63	25.36	9921.63	25.153				
NaOH	603.17	1.54	12.00	0.030				
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7.88	0.02	7.88	0.019				
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-----	-----	783.31	1.985				
H <sub>2</sub> O	28587.21	73.07	28720.22	72.810				
Solución Total:	39119.89	100.00	39445.04	100.00				
CO <sub>2</sub>					22.389	7.25	15.000	5.0
O <sub>2</sub>					5.704	1.84	5.704	1.9
N <sub>2</sub>					186.360	60.35	186.360	62.2
H <sub>2</sub> O					94.359	30.56	92.350	30.9
Total de Gas:					308.812	100.0	299.414	100.0
Temperatura °C	76.0		78.4		73.0		70	
Densidad Kg/m <sup>3</sup>	1180		1189		0.921		.909	
Flujo volumen m <sup>3</sup> /hr	33.152		33.174		8777.60		8496.03	
Viscosidad est. Cp's	0.79		0.78		0.020		0.0195	
PM promedio, b. hum.	-----		-----		26.17		25.80	



#### IV.3

### EJECUCION DEL METODO DE CALCULO

### IV.3 EJECUCION DEL METODO DE CALCULO

De acuerdo con los pasos a seguir, descritos en el apartado III.4, para la obtención del dimensionamiento del equipo de reacción, a continuación se ejecuta el método para el cálculo del equipo.

#### I.-Establecimiento de ecuaciones de balance:

A partir de los datos totales que aparecen en la tabla IV.2.1 del apartado IV.2 se cuenta con el balance de todos los componentes de las corrientes implicadas, a la entrada y a la salida, por lo que a continuación se establecen variables:

- a) Establecimiento de las concentraciones volumétricas de los componentes iónicos en la corriente líquida, que entra y que sale:

De acuerdo con la tabla IV.2.I, dadas las composiciones porcentuales en peso y la densidad de la solución, se tiene:

Entrada de licor, parte alta:

Especie	Concentración Kg/m <sup>3</sup> o g/l	C. Molar g mol/l
NaOH	18.1940	0.4548
NaCl	299.2769	5.11
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.24	0.0017
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0	0

Volumen total en litros/segundo = 9.209 l/s

Flujo en Kg de solución/ hr. = 39119.89 Kg/hr

Salida de producto, parte baja:

Especie	Concentración Kg/m <sup>3</sup> o g/l	C. Molar g mol/l
NaOH	0.36173	.00904
NaCl	299.07	5.11
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.24	0.0017
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	23.6121	0.22275

Volumen total en litros/segundo = 9.215

- b) Establecimiento de las presiones parciales de  $\text{CO}_2$  en la corriente gaseosa y sus relaciones mol en la entrada y la salida:

Para este objeto recordamos que; debido a que la cantidad del  $\text{H}_2\text{O}$  presente en la fase gaseosa solo varia de 94.36 a 92.35 Kg mol/hr, se puede considerar como gas inerte -- con una cantidad media, cruzando la torre de: 93.35 Kgmol/hr.

Con base en lo anterior la corriente de gases inerte que cruzan el lecho será:

Especie	Kgmol/hr
$\text{O}_2$	5.704
$\text{N}_2$	186.360
$\text{H}_2\text{O}$	<u>93.350</u>
Total g.i.	285.414

Por lo anterior las relaciones mol de  $\text{CO}_2$  serán:

Para la entrada ( parte baja):

$$Y_b = \frac{\text{moles de } \text{CO}_2 \text{ entrando}}{\text{moles de gas inerte}} = \frac{22.389}{285.414} = 0.0784 \frac{\text{Kgmol } \text{CO}_2}{\text{Kgmol g.i.}}$$

Para salida (venteo, parte alta):

$$Y_a = \frac{\text{moles de } \text{CO}_2 \text{ saliente}}{\text{moles de gas inerte}} = \frac{15.00}{285.414} = 0.0525 \frac{\text{Kgmol } \text{CO}_2}{\text{Kgmol g.i.}}$$

Además, las presiones parciales de  $\text{CO}_2$  se pueden conocer con ayuda de:

$$\bar{p}_{\text{CO}_2} = P_t \frac{Y}{1 + Y} \quad \dots \quad (\text{IV.3.1})$$

donde  $P_t$  es la presión total del sistema, la cual se puede -- considerar atmosférica y Y es la relación mol.

De esta forma, las presiones parciales serán:

Para la parte baja (entrada de gas)

$$\bar{p}_{\text{CO}_2} = (1 \text{ atm}) \frac{0.0784}{1.0784} = 0.0727 \text{ atm.}$$

Para la parte alta (venteo)

$$\bar{p}_{\text{CO}_2} = (1 \text{ atm}) \frac{0.0525}{1.0525} = 0.0498 \text{ atm.}$$

- c) Establecimiento de la ecuación de balance que muestre la relación entre la concentración de NaOH y la de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> presentes en cualquier punto de la torre:

De acuerdo con la ecuación de reacción:



$$(1/2) (\text{No. moles de NaOH desaparecidas}) = \text{No. moles de Na}_2\text{CO}_3 \text{ aparecidas.}$$

es decir:

$$(1/2)L^* (C_{\text{NaOH}}^{\circ} - C_{\text{NaOH}}) = L^* (C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^{\circ} - C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}) \quad (\text{IV. 3. 2})$$

donde:

$C_{\text{NaOH}}^{\circ}$  es la concentración inicial de NaOH.

$C_{\text{NaOH}}$  es la concentración de NaOH en un punto dado.

$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^{\circ}$  es la concentración de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> inicial (en este caso = 0).

$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  es la concentración de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en el punto dado.

L\* es el flujo volumétrico de la corriente en litros/segundo.

Las concentraciones estarán en moles/litro

Por todo lo anterior sustituyendo valores en la IV. 3. 2, se obtiene la expresión que nos da la relación entre las concentraciones de NaOH y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:

$$(1/2)(0.45489 \text{ mol/l} - C_{\text{NaOH}}) = C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

.... (IV.3.3)

La anterior expresión se aplica en toda la longitud de la torre.

- d) Establecimiento de la ecuación de balance que asocia la relación mol de  $\text{CO}_2$  con la concentración volumétrica de  $\text{NaOH}$  en cualquier punto de la torre. (línea de operación).

De acuerdo con la ecuación de reacción:

$$\text{No. de moles de } \text{CO}_2 \text{ reaccionadas} = (1/2)(\text{No. de moles de NaOH reaccionadas}).$$

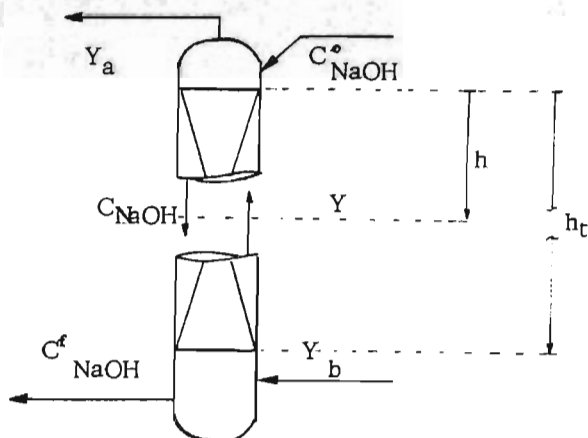
Y sabiendo también que:

$$Ni(Y - Y_a) \text{ ó } Ni(Y_b - Y) = \text{No. de moles reaccionadas de } \text{CO}_2 \text{ desde uno de los extremos de la torre, hasta un punto dado.}$$

donde:

- $Ni$  = flujo en moles de gas inerte.
- $Y_b$  = relación mol inicial de  $\text{CO}_2$  en moles  $\text{CO}_2/\text{moles g.i.}$
- $Y$  = relación mol de  $\text{CO}_2$  en el punto dado.
- $Y_a$  = relación mol final de  $\text{CO}_2$  en gas de venteo.

Se realiza el balance hasta un punto dado, desde la parte alta de la torre, según la siguiente figura:



Por lo tanto la ecuación de balance hasta una longitud  $h$ , medida desde la parte alta será:

$$N_i (Y - Y_a) = (1/2) L^* (C_{NaOH}^o - C_{NaOH}) \quad \dots (IV. 3. 4)$$

Si sabemos que:

$$N_i = 285.414 \text{ Kgmol g.i./hr} = 79.281 \text{ gmol/seg.}$$

$$L^* = \frac{9.209 + 9.215}{2} = 9.212 \text{ l/seg.}$$

Sustituyendo valores se tendrá:

$$79.281 (Y - 0.0525) = \frac{9.212}{2} (0.4548 - C_{NaOH}) \quad \dots (IV. 3. 5)$$

y poniendo a  $Y$  en forma explícita:

$$Y = \frac{4.606}{79.281} = (0.4548 - C_{NaOH}) + 0.0525 \quad \dots (IV. 3. 6)$$

Para conocer la presión parcial de  $CO_2$  usamos IV. 3. 1

$$\bar{p} CO_2 = 1 \frac{Y}{1 + Y}, \text{ atm.}$$

Las expresiones IV. 3. 1, IV. 3. 3 y IV. 3. 6 son el soporte básico de balance de materiales para el desarrollo del cálculo de velocidades de reacción.

## II.- Determinación del Diámetro de la Torre:

Siguiendo con el método de la correlación generalizada se determinan las variables de cálculo:

$$\text{El flujo de líquido es: } \frac{39119 + 39445}{2} = 39282 \text{ Kg/hr.} \\ = 24.034 \text{ lb/seg.}$$

$$\text{El flujo de gas máximo es: } 308.81 \text{ Kgmol/hr} = 8081.6 \text{ Kg/hr} \\ = 4.944 \text{ lb/seg.}$$

$$\text{La densidad del líquido es: } 1.18 \text{ g/cm}^3 \\ \text{y en lb/pie}^3 \text{ es : } 73.63 \text{ lb/pie}^3$$

$$\text{La densidad del gas es : } 0.921 \text{ Kg/m}^3 \\ \text{y en lb/pie}^3 \text{ es : } 0.057 \text{ lb/pie}^3$$

La viscosidad del líquido es : 0.79 cp's

La constante gc es : 32.2

El factor de empaque para el empaque seleccionado, anillos Pall de 3 1/2 pulgadas es, (ref. 48);  $F_p = 16$ .

La caída de presión por pie de altura empacada, recomendada para la operación atmosférica con el tipo de empaque seleccionado es:  $\Delta P/Z = 0.25$  plg. de  $H_2O$ /pie empacado (ref. 46).

Calculando el valor de la abscisa:

$$\frac{L}{G} \sqrt{\frac{\rho_g}{\rho_L - \rho_s}} = \frac{39282}{8082} \left[ \frac{0.059}{73.63 - 0.059} \right]^{0.5} = 0.139$$

El valor de la ordenada para  $\Delta P/Z = 0.25$  plg  $H_2O$ /pie es de 0.024 por lo que:

$$\frac{G^2 F \mu_L^{0.1}}{\rho_g (\rho_L - \rho_g) gc} = 0.024$$

$$G = \sqrt{\frac{(0.024) (0.057) (73.63 - 0.057) 32.2}{(16) (.79)^{0.1}}}$$

$$(.79)^{0.1} = 0.977$$

$$G = 0.455 \text{ lb} / \text{seg pie}^2$$

Con el anterior valor podemos calcular la sección transversal de torre:

$$\text{Area} = \frac{4.944 \text{ lb/seg}}{0.455 \text{ lb/seg pie}^2} = 10.86 \text{ pie}^2$$

El diámetro:

$$d = \left[ \frac{4 \cdot A}{\pi} \right]^{0.5} = \left[ \frac{(4) (10.86)}{\pi} \right]^{0.5} = 3.71 \text{ pies}$$

El diámetro redondeado será  $ID = 4$  pies = 48 pulgadas  
(Diámetro para internos comerciales)

El área real será:  $S = 12.56 \text{ pie}^2 = 1.167 \text{ m}^2$

G real será :  $0.393 \frac{\text{Lb}}{\text{seg pie}^2} = 0.192 \frac{\text{g}}{\text{seg. cm}^2}$

L real será :  $33660 \text{ Kg/hrm}^2 = 0.935 \text{ gr/seg cm}^2$

### III.- Determinación de Propiedades Fisicoquímicas:

a) Las cantidades previamente estimadas son:

Viscosidad de la solución a la temperatura media de  $77^\circ\text{C}$

$$\mu_s = .79 \text{ Cp's}$$

Densidad de la solución

$$\rho_1 = 1.18 \text{ g/cm}^3$$

b) La constante de reacción a dilución infinita a  $77^\circ\text{C}$ , de la ecuación III. 3. 2 (ref. 26 p-239) con  $T = 350^\circ\text{K}$

$$\log_{10} K_{\text{OH}}^\infty = 13.635 - \frac{2895}{T} =$$

$$\log_{10} K_{\text{OH}}^\infty = 5.3635$$

$$K_{\text{OH}}^\infty = 2.314 \times 10^5 \text{ l/g mol seg}$$

el valor de la constante se verá afectado por la fuerza iónica de la solución y este efecto se analiza más adelante.

c) Establecimiento de la fuerza iónica:

Debido a la desaparición de  $\text{NaOH}$  y aparición de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , la fuerza iónica de la solución, definida por la ecuación --- III.2.77:

$$I = 1/2 \sum (c_i Z_i^2)$$



No permanece constante. Debido a ésto se establece a continuación una ecuación para calcularla a cualquier concentración de NaOH dentro de la torre.

La ecuación III.2.77 en forma detallada y por electrolito será:

Para NaOH:

$$I_1 = (1/2) \left[ \left[ \text{Na}^+ \right] (1)^2 + \left[ \text{OH}^- \right] (1)^2 \right] = 1 \left[ \text{NaOH} \right]$$

Para Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:

$$I_2 = (1/2) \left[ \left[ \text{Na}^+ \right] (1)^2 + \left[ \text{CO}_3^{2-} \right] (2)^2 \right] = 3 \left[ \text{Na}_2\text{CO}_3 \right]$$

Para Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

$$I_3 = (1/2) \left[ \left[ \text{Na}^+ \right] (1)^2 + \left[ \text{SO}_4^{2-} \right] (2)^2 \right] = 3 \left[ \text{Na}_2\text{SO}_4 \right]$$

Para NaCl:

$$I_4 = (1/2) \left[ \left[ \text{Na}^+ \right] (1)^2 + \left[ \text{Cl}^- \right] (1)^2 \right] = 1 \left[ \text{NaCl} \right]$$

Donde:

$I$  = fuerza iónica

$[Ci]$  = concentración de cada especie

$Z$  = número de cargas del ión

#### d) Determinación de la solubilidad del CO<sub>2</sub>:

De acuerdo a lo establecido en el apartado III.2.5 inciso c la concentración del CO<sub>2</sub> en la superficie del líquido se denomina A\* y se relaciona con la presión parcial del CO<sub>2</sub> en la fase gaseosa por  $\bar{p} \text{CO}_2 = \text{He} A^*$ ; por lo tanto se determinará el valor de He para cada valor de la fuerza iónica a lo largo de la torre, es decir a cada concentración de NaOH.

De la ecuación III.2.76 b tenemos:

$$-\log (\text{He}/\text{He}^\circ) = h_1 I_1 + h_2 I_2 + h_3 I_3 + h_4 I_4$$

donde:  $h_1, h_2$ , etc. son las sumas de las contribuciones de las especies negativas, positivas y de gas absorbido.

Además, con la ecuación III.3.4 se tiene el valor de  $He^\circ$  que es el valor de la constante de Henry en agua pura, para el  $CO_2$ :

$$-\log_{10} He^\circ = \frac{1140}{T} - 5.3 \quad \dots \text{ (III.3.4)}$$

Para  $T=350^\circ K$ , la solubilidad en agua pura será:

$$1/He^\circ = 0.00906 \text{ g mol/l atm.}$$

Los valores de  $h_1, h_2, h_3$  obtenidos de la ref. 26 (p-19,20) son:

Para NaOH	$h_1 = 0.142$	1/g mol
Para $Na_2CO_3$	$h_2 = 0.097$	1/g mol
Para $Na_2SO_4$	$h_3 = 0.098$	1/g mol
Para NaCl	$h_4 = 0.097$	1/g mol

Por todo lo anterior haciendo la sustitución en la ecuación - III.2.76 b, de los valores conocidos de  $He^\circ, I_1, I_2, I_3, I_4; h_1, h_2, h_3, h_4$ , se tiene la ecuación que nos indica la constante  $He$  a cualquier concentración de las especies iónicas.

$$\log(9.05 \times 10^{-3} He) = 0.142 C_{NaOH} + 0.291 C_{Na_2CO_3} + 0.294 C_{Na_2SO_4} + 0.97 C_{NaCl} \quad \dots \text{ (IV.3.7)}$$

, o de otra forma, la solubilidad real será:

$$1/He = .00906 \times 10^{-q}, \text{ en g mol/l atm.} \quad \dots \text{ (IV.3.8)}$$

$$\text{con: } q = 0.142 C_{NaOH} + 0.291 C_{Na_2CO_3} + \dots \text{ etc}$$

Sin embargo, debido a que las concentraciones de  $Na_2SO_4$  y NaCl permanecen constantes:

$$0.294 C_{Na_2SO_4} = (0.294) (.0017 \text{ g mol/l}) = 0.000499$$

$$0.097 C_{\text{NaCl}} = (0.097) (5.11 \text{ gmol/l}) = 0.4956$$

, y la suma de ambas = 0.4961, adimensional, permanece - constante dentro de la función q; por lo tanto, ahora:

$$q = 0.142 C_{\text{NaOH}} + 0.291 C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + 0.4961 \quad \dots \text{ (IV. 3.9)}$$

Haciendo uso de IV. 3. 8 y IV. 3. 9 se puede conocer la solubilidad del  $\text{CO}_2$  a cualquier concentración de NaOH a lo largo de la torre.

- e) Complementando la determinación de  $K_{\text{OH}}$  vista en el inciso b), se debe realizar la corrección por fuerza iónica de la solución, de acuerdo con la expresión III. 3. 3:

$$K_{\text{OH}} = K_{\text{OH}}^{\infty} \times 10^{0.133 \text{ (I)}}$$

de tal forma que; sustituyendo los valores y funciones ya conocidas:

$$K_{\text{OH}} = 2.314 \times 10^5 \times 10^t, \text{ en l/gmol seg} \quad \dots \text{ (IV. 3. 10)}$$

con:

$$t = 0.133 \text{ I} = 0.133 C_{\text{NaOH}} + C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + 3 (0.0017) + 1 (5.11)$$

$$t = 0.133 ( C_{\text{NaOH}} + 3 C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + 5.115) \quad \dots \text{ (IV. 3. 11)}$$

Haciendo uso de IV. 3. 10 y IV. 3. 11 se puede conocer el valor de  $K_{\text{OH}}$  a cualquier concentración de NaOH.

- f) Determinación de la Difusividad del  $\text{CO}_2$  en la solución:

Para este objeto de acuerdo con lo establecido en el apartado III. 2. 5 y III. 3 y además utilizando la figura III. 3. 1. Se puede obtener el valor de la difusividad de  $\text{CO}_2$  en agua a 350 °K y corregir por viscosidad de la solución,  $\mu_s = 0.79 C_p$ ; la viscosidad del agua a 350°K es  $\mu_a = 0.40 C_p$ .

De la figura III. 3. 1 la difusividad del  $\text{CO}_2$  a 77°C es: -----

$$5.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg.}$$

por lo tanto:

$$D_{\text{CO}_2} \text{ real} = D_{\text{CO}_2} \times \left[ \frac{\mu_a}{\mu_s} \right]^{0.85}$$

$$D_{\text{CO}_2} \text{ real} = 5.8 \times 10^{-5} \left[ \frac{0.4}{0.79} \right]^{0.85} = 3.24 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg.}$$

g) Determinación de la Difusividad del reactante, OH:

De acuerdo con lo establecido en el apartado III.3 y en base a que los resultados de las correlaciones de factor de incremento de la figura III.2.6 se apegan de forma aceptable al utilizar la relación  $D_{\text{OH}}/D_{\text{CO}_2} = 1.7$ ; se empleará esta misma para los cálculos:

$$D_{\text{OH}} = 1.7 D_{\text{CO}_2} \quad \dots \text{ (IV.3.12)}$$

#### IV. - Realización del Cálculo de la Altura:

Con el objeto de utilizar la ecuación de diseño para determinar la altura del reactor (ecuación III.2.81) se deben determinar previamente las variables hidrodinámicas  $k_1$  y  $\alpha$  las cuales dependen de los flujos y las características del empaque utilizado. Para este objeto, se aplica lo establecido en el apartado III.2.4. Se debe analizar también el efecto de la resistencia en el lado del gas, evaluando  $k_g$ .

Posteriormente se calcularán los valores de la velocidad global de reacción para determinar el valor de la integración numérica de la ecuación III.2.81.

a) Determinación del área interfacial efectiva:

De acuerdo con el apartado III.2.4. a continuación se resumen las bases del cálculo:

Empaque seleccionado: Anillos de Pall de 3 1/2 pulgadas  
 $\alpha_t = 26 \text{ pie}^2/\text{pie}^3$  (empaque seco)<sub>3</sub>  
espacio vacío = 92%, 33pzas/pie  
material: polipropileno

Constantes determinadas en unidades CGS; a las condiciones de operación:

TABLA IV. 3. a

V	= 8081.6 Kg/hr = 2244.8 g/seg
SL	= 39282 kg/hr = 10911.6 g/seg
S	= 1.167 m <sup>2</sup> = 11670 cm <sup>2</sup>
G	= 6925.1 Kg/m <sup>2</sup> hr = 0.192 g/cm <sup>2</sup> seg
L	= 33660 kg/m <sup>2</sup> hr = 0.935 g/cm <sup>2</sup> seg
L*	= 28.52 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> hr = 0.792 cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> seg
dp	= 3.5 pulg = 8.8 cm
$\alpha_c$	= 26 pie <sup>2</sup> /pie <sup>3</sup> = 0.853 cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>
$\alpha_p$	= 0.787 pie <sup>2</sup> /pieza = 731 cm <sup>2</sup> /pieza
d <sub>s</sub>	= 5.98 pulg. = 15.2 cm
$\rho_1$	= 1.18 g/cm <sup>3</sup>
$\rho_g$	= .000911 g/cm <sup>3</sup>
$\mu_1$	= 0.0079 poises
$\mu_g$	= 0.0002 poises
DI	= 3.24 x 10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> /seg
D <sub>g</sub>	= 0.207 cm <sup>2</sup> /seg (ref. 27, p-271, ref. 49, p-562)
$\mathcal{D}$	= 64.4 din/cm
$\sigma/\sigma_c$	= 0.85 (ref. 26, p-215)
cteR	= 82.06 cm <sup>3</sup> atm/gmol°K
T	= 350°K
M	= 26.1 g/gmol

Aplicando la ecuación III.2.71 y sabiendo que ésta fórmula para anillos Raschig origina valores 40% menores al utilizar la con anillos Pall (ref. 26, p-215)

$$\frac{\alpha}{\alpha_c} = 1 - \exp \left[ -1.45 (.85) \left( \frac{0.935}{(0.853)(.0079)} \right)^{0.1} \left[ \frac{(.935)^2 (.853)}{(.000911)^2} \right]^{-.05} \right]$$

$$\left[ \frac{(0.935)^2}{(1.18)(64.4)(.853)} \right]^{0.2}$$

$\frac{\alpha}{\alpha_c} = .375$ , por lo que el área efectiva se considera:

$$\alpha = (.853) (.375) (1.4) = 0.448 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$$

Comparando este valor con las curvas de la figura III.2.9, se observa su congruencia con otros valores experimentales, pues resulta ser aproximadamente el 50% del área seca total, a una masa velocidad del líquido de 0.935 cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup> seg.

b) Determinación del Coeficiente de transferencia para el líquido:

Aplicando la ecuación III.2.69. de Shulman, recomendada - para el caso; se obtiene:

$$k_1 = \frac{3.24 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}}{15.2 \text{ cm}} \quad (25.1) \left[ \frac{15.2 \times 0.933}{.0079} \right]^{-0.45} \left[ \frac{.0079}{3.24 \times 10^{-5} \times 1.18} \right]^{0.5}$$

por lo que

$$k_1 = 2.39 \times 10^{-2} \text{ cm/seg}$$

Es muy probable que el valor real de  $k_1$  sea un poco mayor, sin embargo debido a la naturaleza del tipo de reacción que se verifica, el valor de  $k_1$  tiene poca significancia.

- c) Evaluación del Coeficiente de Transferencia del Lado del Gas:

De acuerdo con la ecuación III.2.74, utilizando unidades consistentes CGS: para conservar la adimensionalidad de los agrupamientos de constantes.

$$k_g = \frac{0.192 \text{ g/cm}^2 \text{ seg}}{1 \text{ atm}} \times \frac{5.23}{26.1 \text{ g/g. mol}} \times (0.853) (8.8)^{-1.7}$$

$$\times \left[ \frac{(0.192) (8.8)}{(.0002)} \right]^{-0.3} \times \left[ \frac{(0.0002)}{(0.000911) (0.207)} \right]^{-2/3}$$

con lo que se obtiene:

$$k_g = 8.52 \times 10^{-5} \text{ g mol/cm}^2 \text{ seg atm}$$

Este valor de coeficiente se puede considerar como conservador debido a que la fórmula fue ajustada para empaques menos sofisticados, pero en ausencia de mejor exactitud se tomará para observar su influencia sobre los resultados significativos.

- d) Desarrollo para Evaluar la Velocidad Global, Puntual de Absorción con Reacción Química:

Para este objeto se deberá considerar la teoría establecida en el apartado III.2.3 y además será conveniente tomar en cuenta la resistencia del lado del gas.

$$\sqrt{M} = \frac{\sqrt{K_{OH} C_{NaOH} D_{CO_2}}}{k_1} \quad \dots (IV. 3.13)$$

$$\sqrt{M} = \frac{\sqrt{(1.273 \times 10^6) (0.4548) (3.24 \times 10^{-5})}}{2.39 \times 10^{-2}} = 181.3$$

y además

$$Ei = \sqrt{\frac{D_{CO_2}}{D_{OH}}} + \frac{C_{NaOH}}{2 A^*} \sqrt{\frac{D_{OH}}{D_{CO_2}}} \quad \dots (IV. 3.14)$$

$$Ei = \sqrt{0.59} + \frac{0.4548}{2(1.103 \times 10^{-4})} \sqrt{1.7}$$

$$Ei = 2689$$

Se observa que

$$M < (1/2)Ei$$

y además

$$M > 3$$

Por lo tanto se trata del caso (ii) y el (iii) del apartado III.2.3 inciso D); por lo cual se aplicará la ecuación III.2.64;

$$R = A^* \sqrt{D_{CO_2} K_{OH} C_{NaOH}} \quad \dots (IV. 3.15)$$

Es decir que E, factor de incremento es igual a  $\sqrt{M}$  y la velocidad es independiente de  $k_1$ , a lo cual se le llama: "Reacción rápida de pseudo-primer orden" (ver figura III.2.8. C)

Ahora, con objeto de tomar en cuenta la resistencia del gas y verificar nuestro inicial desprecio de ella, podemos ahora desarrollar la ecuación global de velocidad.

Sabiendo que:

$$R = A^* \sqrt{D_{CO_2} K_{OH} C_{NaOH}} \quad \dots (IV. 3.15)$$

La reacción verificada es de segundo orden, sin embargo - para conocer dentro de qué régimen se cae, se deberán evaluar los parámetros  $\sqrt{M}$  y  $E_i$  y compararlos.

Como primera aproximación se desprecia la resistencia del gas y el valor de  $A^*$  será  $A^* = \bar{p}_{CO_2} / He$  considerando que  $\bar{p}_{CO_2} = \bar{p}_i CO_2$ . Se verán los dos puntos extremos de la torre.

1. Parte alta de la torre.

Datos:

$$B^o = B^o_t = C_{NaOH} = 0.4548 \text{ g. mol/l}$$

$$C_{Na_2CO_3}$$

$$= 0.0525 \frac{\text{g mol } CO_2}{\text{g mol g. i.}}$$

$$\bar{p}_{CO_2} = 0.0498 \text{ atm}$$

Con ecuaciones IV. 3.10 y IV. 3.11:

$$t = 0.7407, K_{OH} = 1.2739 \times 10^6 \text{ l/ gmol seg}$$

$$D_{CO_2} = 3.24 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

Con ecuaciones IV. 3.8 y IV. 3.9

$$q = 0.5606, 1/He = .002491 \text{ gmol/l atm}$$

$$\text{Con } A^* = p_{CO_2} / He, A^* = 1.24 \times 10^{-4} \text{ gmol/l}$$

$$D_{OH}/D_{CO_2} = 1.7$$

$$k_1 = 2.39 \times 10^{-2} \text{ cm/seg}$$

$$\alpha = 0.405 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$$

Otras variables aparecen en la tabla IV.3.a

En estas circunstancias se tiene:



y también:

$$R = kg (\bar{p}CO_2 - \bar{p}_iCO_2) \quad \dots (IV. 3.16)$$

pero además:

$$\bar{p}_iCO_2 = HeA^* \quad \dots (IV.3.17)$$

Se obtiene la ecuación global de velocidad:

$$R = \frac{\bar{p} CO_2}{\frac{1}{kg} + \frac{He}{\sqrt{D_{CO_2}} K_{OH} C_{NaOH}}} \quad \dots (IV. 3.18)$$

De tal manera que R se puede calcular explícitamente

y A\* se calcula con la ecuación

$$A^* = R / D_{CO_2} K_{OH} C_{NaOH} \quad \dots (IV. 3.18)$$

Por lo que R global será con He en  $cm^3 \text{ atm/gmol}$

$$R = \frac{(0.0498) \text{ atm}}{(1.173 \times 10^4) + \left[ \frac{4.013 \times 10^5}{(4.331)} \right]}$$

$$R = 4.779 \times 10^{-7} \text{ gmol /seg cm}^3$$

y

$$A^* = 1.103 \times 10^{-7} \text{ gmol/cm}^3$$

Por lo que sigue siendo válido utilizar la ecuación III. 2. 64

2. Parte baja de la torre:

Con el mismo procedimiento los valores de las constantes obtenidas son:

$$\sqrt{M} = 26.4$$

$$E_i = 34$$

$$R \text{ global} = 1.12 \times 10^{-7} \text{ gmol/cm}^3 \text{ seg.}$$

$$A^* = 1.77 \times 10^{-7}$$

(Este es el único punto en que  $M \sim E_i$ , ver tabla IV. 3. b)

Debido a todo lo anterior, el método de cálculo será el mismo a lo largo de toda la torre con lo cual se realizará la evaluación con la ecuación de diseño de la altura empacada.

- e) Desarrollo para calcular la integral numérica de la Ecuación de diseño:

La ecuación de diseño que se debe emplear será:

$$h = \frac{L^*}{2\alpha} \int_{B_T}^{B_B} \frac{dB^0}{R} \quad \dots(\text{III. 2. 81})$$

Por lo que para evaluar h, altura empacada, teniendo en cuenta que R es una función de  $B^0$  y otras más variables (tal como se vió en el apartado III. 2.), la integración se debe hacer numéricamente. Para el presente caso:

- h = altura empacada en cm  
z = No. de moles de NaOH que intervienen en la reacción, adimensional  
 $\alpha$  = área interfacial efectiva  $\text{cm}^2/\text{cm}^3$   
 $B^0$  =  $C_{\text{NaOH}}$  = concentración de NaOH puntual  
R = velocidad media de absorción con reacción química por unidad de área de contacto,  $\text{gmol}/\text{cm}^2\text{seg}$ .

La integración (área bajo la curva de la gráfica de  $B^0$ , es decir  $C_{\text{NaOH}}$ , contra  $1/R$ ) se realizará dentro del intervalo de variación de la concentración de NaOH, desde la parte alta de la torre,  $B_T$ , hasta la parte baja,  $B_B$ . Se utilizará la fórmula de Simpson.

#### BASES

##### 1. - Intervalo de Integración:

$$B_T^0 - B_B^0 = 0.4548 - .00904 = 0.4457 \text{ gmol NaOH/l}$$

fórmula de Simpson:

$$\int_a^b f(x)dx = \frac{r}{3} [f_0 + f_n + 4Sfn + 2 Sfp] \quad \dots(\text{IV. 3. 13})$$

donde  $r = \frac{a - b}{n}$ , valor de cada subintervalo

TABLA IV.3.b  
(primera parte)

$C_{\text{NaOH}}$ en gmol/l	$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ en gmol/l	$\bar{p}\text{CO}_2$ en atm	He en latm/gmol	KOH en l/gmol seg
4.5489E-1	0.0000E0	4.9881E-2	4.0139E2	1.2730E6
4.3260E-1	1.1146E-2	5.1049E-2	4.0146E2	1.2783E6
4.1031E-1	2.2293E-2	5.2214E-2	4.0153E2	1.2827E6
3.8801E-1	3.3439E-2	5.3376E-2	4.0161E2	1.2871E6
3.6572E-1	4.4585E-2	5.4535E-2	4.0168E2	1.2915E6
3.4343E-1	5.5731E-2	5.5691E-2	4.0175E2	1.2959E6
3.2114E-1	6.6877E-2	5.6845E-2	4.0182E2	1.3003E6
2.9884E-1	7.8024E-2	5.7995E-2	4.0189E2	1.3048E6
2.7655E-1	8.9170E-2	5.9143E-2	4.0197E2	1.3092E6
2.5426E-1	7.0032E-1	6.0288E-2	4.0204E2	1.3137E6
2.3197E-1	1.1146E-1	6.1431E-2	4.0211E2	1.3182E6
2.0967E-1	1.2261E-1	6.2570E-2	4.0218E2	1.3227E6
1.8738E-1	1.3376E-1	6.3707E-2	4.0226E2	1.3272E6
1.6509E-1	1.4490E-1	6.4841E-2	4.0233E2	1.3318E6
1.4280E-1	1.5605E-1	6.5972E-2	4.0240E2	1.3363E6
1.2050E-1	1.6719E-1	6.7101E-2	4.0247E2	1.3409E6
9.8210E-2	1.7834E-1	6.8226E-2	4.0255E2	1.3455E6
7.5918E-2	1.8949E-1	6.9349E-2	4.0266E2	1.3501E6
5.3625E-2	2.0063E-1	7.0470E-2	4.0269E2	1.3547E6
3.1333E-2	2.1178E-1	7.1587E-2	4.0276E2	1.3593E6
9.0400E-3	2.2293E-1	7.2702E-2	4.0283E2	1.3640E6

E =exponencial de 10

TABLA IV.3.b  
(segunda parte)

$\sqrt{M}$ adim.	$E_i$ adim.	$\bar{R}$ en gmol/cm <sup>2</sup> seg	$A^*$ en gmol/cm <sup>3</sup>	$1/\bar{R}$ cm <sup>2</sup> seg/gmol
1.8130E2	2.6893E3	4.7796E-7	1.1030E-7	2.0922E6
1.7711E2	2.4929E3	4.7900E-7	1.1316E-7	2.0877E6
1.7278E2	2.3059E3	4.7917E-7	1.1604E-7	2.0870E6
1.6831E2	2.1276E3	4.78413-7	1.1893E-7	2.0903E6
1.6368E2	1.9575E3	4.7666E-7	1.2185E-7	2.0979E6
1.5888E2	1.7949E3	4.3785E-7	1.2479E-7	2.1104E6
1.5390E2	1.6396E3	4.6990E-7	1.2775E-7	2.1281E6
1.4872E2	1.4909E3	4.6470E-7	1.3074E-7	2.1519E6
1.4331E2	1.3486E3	4.5815E-7	1.3376E-7	2.1827E6
1.3765E2	1.2122E3	4.5011E-7	1.3682E-7	2.2217E6
1.3170E2	1.0315E3	4.4042E-7	1.3992E-7	2.2706E6
1.2542E2	9.5619E2	4.2886E-7	1.4307E-7	2.3318E6
1.1877E2	8.3593E2	4.1520E-7	1.4627E-7	2.4085E6
1.1167E2	7.2052E2	3.9909E-7	1.4953E-7	2.5057E6
1.0404E2	6.0974E2	3.8010E-7	1.5287E-7	2.6309E6
9.5735E1	5.0338E2	3.5762E-7	1.5630E-7	2.7963E6
8.6575E1	4.0130E2	3.3075E-7	1.5985E-7	3.0234E6
7.6248E1	3.0336E2	2.9806E-7	1.6356E-7	3.3550E6
6.4192E1	2.0947E2	2.5699E-7	1.6751E-7	3.8911E6
4.9151E1	1.1962E2	2.0189E-7	1.7186E-7	4.9532E6
2.6446E1	3.4023E1	1.1201E-7	1.7722E-7	8.9277E6

E = exponencial de 10

con n, número par.,

Sfn = suma de f' s nones y Sfp = Suma de f' s pares.

Seleccionando n = 20,  $r = \frac{0.4457}{20} = 0.02229 \text{ gmol/l}$

- 2.- A continuación, se deberán obtener, cada uno de los 21 valores de concentración de NaOH comprendidos, para evaluación de 1/R, dentro del intervalo de variación de la concentración de NaOH.

Así mismo se deben determinar para evaluar R, en cada uno de los valores, las constantes que aparecen en la ecuación de velocidad global IV.3.18, utilizando todo lo establecido en este apartado hasta ahora.

El resultado de lo anterior, hasta la evaluación de 1/R se presenta a continuación condensado en la tabla IV.3.b donde se consignan, en unidades consistentes:

$C_{\text{NaOH}}$ ,  $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ ,  $K_{\text{OH}}$ ,  $H_e$ ,  $\bar{p}\text{CO}_2$ ,  $A^*$ , R y 1/R

En la ecuación de velocidad global y en la integración numérica las unidades de volumen deben considerarse  $\text{cm}^3$ . Por lo que en estos casos se tomarán,  $\text{Hex}10^3$  y  $C_{\text{NaOH}} \times 10^{-3}$ , correspondiendo a la equivalencia de litros a  $\text{cm}^3$ .

3. - La ecuación de diseño modificada será:

$$h = \frac{L^*}{Z \alpha} - \frac{r}{3} (f_o + f_n + 4Sfn + 2Sfp) \quad \dots \text{IV.3.19}$$

4. - Resultados:

Para evaluar la ecuación IV.3.19 se emplean los valores siguientes, ya determinados:

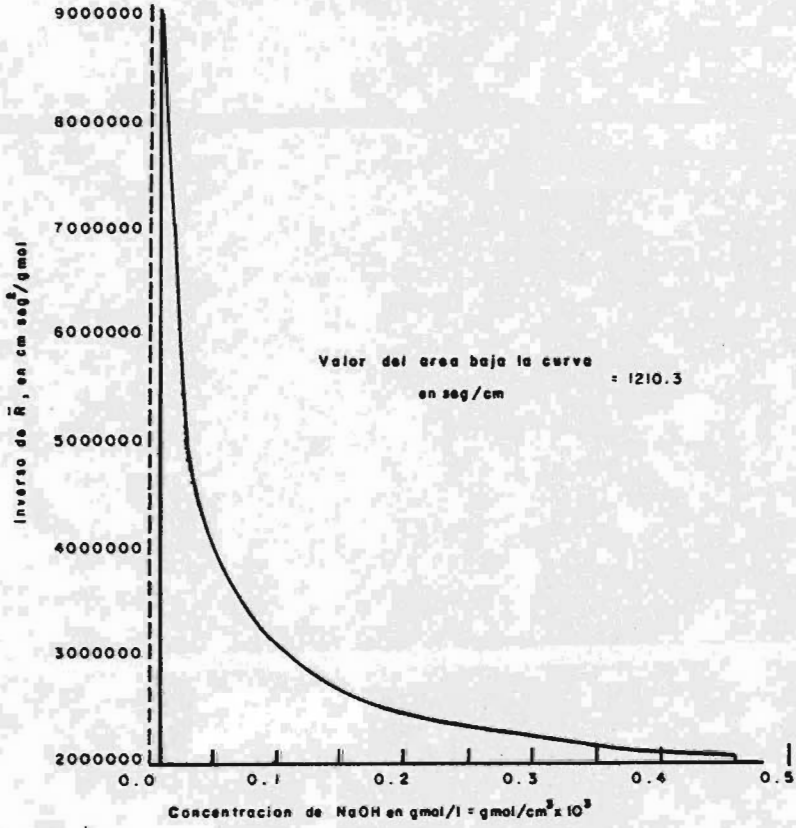
$$L^* = 0.792 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \text{ seg}$$

$$Z = 2$$

$$\alpha = 0.448 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$$

$$r = 0.02229 \text{ gmol/l} = .00002229 \text{ gmol/cm}^3$$

El valor de la integral numérica de acuerdo a los valores de la columna 10 de la tabla IV.3.b resulta ser, utilizada la ecuación IV.3.13.



**Figura IV.3.1 Gráfica de integración numérica para determinación de altura total empacada**

$$\text{INTEGRAL} = 1210.301 \text{ seg/cm}$$

Por lo cual la altura empacada resultará ser:

$$h = \frac{(0.792) \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \text{ seg}}{(2) (0.448 \text{ cm}^2/\text{cm}^3)} \quad (1210.3 \text{ seg/cm})$$

$$h = 1069.8 \text{ cm} = 10.6 \text{ m}$$

recordando que es conveniente emplear un factor de diseño de 1.1. se tiene:

$$\text{Altura empacada de diseño} = 11.6 \text{ m}$$

De acuerdo con las reglas generales para internos de torres empacadas (ref.44), al emplear anillos Pall se deberá realizar una redistribución de cada 5, a cada 10 diámetros de la columna.

Debido a lo anterior, es conveniente dividir el lecho en:

Dos secciones de 5.8 m cada una

#### V. -Elaboración de Especificaciones

De acuerdo con todos los resultados hasta ahora establecidos, se requiere hacer un resumen de estos, con el objeto de concluir el trabajo del cálculo básico de proceso. Estos datos constituyen la base de partida para el desarrollo de los detalles, mismos que se generan durante el análisis mecánico y que permiten la elaboración del plano de fabricación que utilizará el constructor y servirá de base al diseño de cimentación y servicios auxiliares.

Tales especificaciones se presentan en las hojas de especificaciones para torre empacada y para internos de torre que se anexan.

**HOJA DE ESPECIFICACIONES  
PARA TORRE EMPACADA**

Hoja 1 de 2

Identificación: Torre TR-1      Diámetro interno: 4 Pies, 1219. mm  
 Servicio: Mezclador de Oxígeno  $Na_2CO_3$       Altura total aproximada:  
 Altura empacada: 2 secciones de 5.8 m c/u      Empaque: Anillos Pall, 3/4 plg poliprop.  
 Especificación para Internos: ver Hoja 2      Eliminador de arrastre: Tipo malla plástica  
 Acomodo del empaque: Alcantarilla Biologicas Uniformes, aprox 33 paas. pie.

**DATOS DE PROCESO**

Presión de operación: atmosférica      Temp. de operación: 7-1 °C  
 Presión de diseño: atmosférica      Temp. de diseño: 50 °C  
 Densidad del líquido: 1.186 g/cm<sup>3</sup>      Densidad del gas: 1.29 g/cm<sup>3</sup>  
 Alimentación de líquido: (normal)/(max.)  
 Alimentación de gas: (norm.)/(max.)

**CONDICIONES MECANICAS**

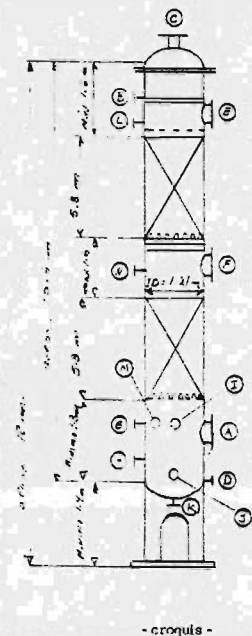
Código empleado: ASME Sec VIII      Presión de prueba: 1.5 x P.O.  
 Soporte propio: SI      Carga de viento:  
 Coeficiente sísmico:      Radiografía: SFC  
 Recubrimiento: NINGUNO      Aislamiento: NINGUNO  
 Espesor previsto de corrosión: 1/8 plg.

**MATERIALES DE CONSTRUCCION**

Cuerpo: Acero al Carbono 285-G-C      Bridas: A-131-I  
 Tapas: Acero al Carbono 285-G-C      Inyector interior: A-53-B  
 Empaques para bridas: Nisoper 1/8"      Partes internas: Acero A-36  
 Soportes de Internos: A-36      Tornillos/tuercas: Acero A-308  
 Soldadura: For      Otros:

**TABLA DE BOQUILAS**

SERVICIO	No. reqd.	tamaño	Presión	Identf.
Entrada de aire	1	24"	125#	A
Entrada de Vapor	1	3"	150#	E
Salida de aire	1	24"	125#	C
Salida de Vapor	1	4"	150#	D
Entrada de Hombre	2	24"	50#	E, F
Medidor de Nivel	2	3/4"	150#	G, H
Transmisor de Nivel	2	3/4"	150#	J, J
Desagüe	1	4"	150#	K
Termopozo	2	3/4"	150#	L, M
Toma de Presión	1	3/4"	150#	N



OBSERVACIONES: Detallar las uniones son de referencia  
 (detallar) de acuerdo con el catalogo del proveedor.

Calculó: F.H.O. *[Signature]*

Aprobó:

Rev.

J. MANUEL MERA OVANDO  
 TESIS PROFESIONAL  
 U.N.A.M. 1979

Fecha: 30-IX-79

Fecha:

Fecha:



HOJA DE ESPECIFICACIONES  
PARA INTERNOS DE TORRE

Hoja 2 de 2

Identificación: TR-1

Servicio: Reacción  $CO_2$  - NaOH

Empaque:

a) Tamaño, tipo, espesor: Guillos 3/16" de 3/4" pulgadas en polipropileno

b) Altura de cada sección: No. 1 5.8 mts, tall 3/4" No. 2 5.8 mts, tall 3/4" No. 3 N/D

c) Forma de empaque: depositar en sacos a una altura menor a 60 cm del techo

d) Arreglo del empaque: Altección

Distribuidor tipo: Modelo 326 Norton 43" Forma de quitarlo: A través de casa hombre

Re-distribuidor tipo: Modelo 351 Norton 49" Forma de quitarlo: a través de casa hombre

Plato soporte tipo: "Multi-beam" Mod. 204 Norton Forma de quitarlo: A través de casa hombre

Localización de pasa-hombre: Con acceso directo a parte superior de curules empacadas

Separador de arrastre de líquido: Tipo modelo 48" le suenan a presurizador

MATERIALES DE CONSTRUCCION

Empaque: Guillos 3/16" de 3/4" polipropileno

Distribuidor: Modelo 326 Norton Acero

Re-distribuidor: Modelo 351 Norton Acero

Plato soporte: Modelo "Multi-beam" Mod. 204 Norton

Separador de arrastre: Tipo modelo 48" de polipropileno

Espreas: Acero Fabricante: Acero

Perfiles de soporte: Acero A-36

Tornillos/tuerca: Acero A-307

Otros: Acero A-307

Descripción de arreglos del empaque:

2 secciones de 1 capa

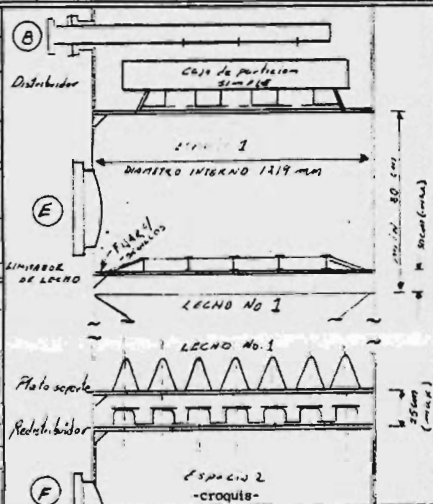
Primera sección: Depositar en sacos en

una altura mayor de 60 cm del

techo a una altura mayor de 60 cm del

techo

Ségunda sección: Idem a la primera



OBSERVACIONES: Simulador de lecho tipo 223 NORTON tipo

de 1/2" de altura para cada capa de curules para distribuir

de la reacción de todos los niveles

Elaboró: XHO

Revisó: [Signature]

Rev.

J. MANUEL MERA OVANDO

TESIS PROFESIONAL

U.N.A.M. 1979

Fecha: 30-X-79

Fecha: 3-X-79

Fecha:

V .

**C O N C L U S I O N E S**

## V CONCLUSIONES

Al cubrir el objetivo principal de este trabajo, por crear una metodología de cálculo, racional y académicamente aceptable, ha sido posible integrar en éste sólo documento, todos los resultados obtenidos durante la investigación bibliográfica y el desarrollo específico del fenómeno de absorción con reacción química. Esto, finalmente, permite entender y aplicar la teoría de absorción con reacción, a partir de los principios fundamentales que cualquier ingeniero químico posee al terminar la carrera.

Resulta interesante observar que el tratamiento que se ha dado al fenómeno realizado en la torre de reacción, permite analizar cualquier operación similar que no sea específicamente la reacción  $\text{CO}_2$  - NaOH, y que el tratamiento teórico expresado intenta explicar un proceso complejo, utilizando los aspectos fisicoquímicos, cinéticos e hidrodinámicos de una reacción absorción cualquiera, que se pretenda analizar.

Resulta también evidente que las necesidades de información sobre las constantes fisicoquímicas, cinéticas e hidrodinámicas no son pocas, sin embargo será posible diseñar experimentos para determinar las principales de éstas, que participan en forma determinante sobre el diseño del lecho empacado.

El ejemplo que se ha resuelto aquí, permite observar la influencia que sobre el diseño tienen finalmente cada una de las constantes que se requieren y en cuáles, la confianza que se tenga de su valor, resulta importante o no.

Sobre lo anterior, es conveniente mencionar, que debido al establecimiento de las ecuaciones de diseño, que requieren un conocimiento, por separado de el coeficiente  $k_1$  y del área interfacial efectiva  $\alpha$  (los cuales siempre se han determinado y reportado como la cantidad combinada  $k_1\alpha$ ), resulta en la actualidad, necesario agilizar el desarrollo experimental para obtener correlaciones confiables, que permitan calcular el área interfacial efectiva para empaques de torre de reciente diseño, puesto que ésta cantidad aparece en la ecuación para calcular la altura empacada (III. 2.81) y afecta en forma inversamente proporcional.

Se puede concluir de esto último que en caso de requerirse la construcción del equipo dimensionado en el ejemplo resuelto, sería necesario verificar el valor calculado del área interfacial realizando un experimento, con el empaque seleccionado, a nivel laboratorio. Sin embargo cualesquiera determinaciones no tendrían plena utilidad sin la comprensión completa de la teoría aquí desarrollada; de lo cual se aprecia

el valor que tiene la ejecución del método en forma académica, con valores estimados de acuerdo con los procedimientos reportados en la literatura.

Finalmente, debe tenerse en cuenta, que el diseño del ejemplo resuelto, no ha sido optimizado, puesto que algunas variables que fueron prefijadas, solamente se establecieron con base en los valores recomendados por la literatura. Es conveniente mencionar, que analizando el ejemplo resuelto, es posible observar cuales son las bases necesarias para realizar una optimización, para posteriormente, con ayuda de un computador, ejecutar el método de cálculo  $n$  veces, hasta determinar cual es la variación de las dimensiones del equipo y de sus consumos correspondientes, contra la variación de los factores que pueden ser prefijados bajo las condiciones de operación.

Cómo podrá observarse, la secuencia de cálculo, misma que se resume en el apartado III.4, es muy objetiva y clara, por lo que podemos concluir que el método para diseño propuesto cumple con su objetivo principal.

J. Manuel Mera O.  
Ocupre 1979.

V I .

B I B L I O G R A F I A

## INDICE DE REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- Kaufmann Dale W. "Sodium Chloride", Monograph Series No.145 Reinhold Pub.
- 2.- Sconce J. S. "Chlorine Its Manufacture, Properties and Uses" Monograph Series No.154 Reinhold Pub.
- 3.- López Salinas José M. "Explotación de pozos Salinos para la obtención de sal", novena convención del Instituto Mexicano de Ings. Químicos, 1969 Guanajuato Gto.
- 4.- Kirk Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", second edition, 1963, Vol. L
- 5.- Hardie D. W. F. "Electrolytic Manufacture of Chemicals from Salt", 1975 edition, The Chlorine Institute Inc. N. Y. USA
- 6.- "Chlorine Facts" 1974 The Chlorine Institute Inc., N. Y., USA Pamphlet No. 16, 1975.
- 7.- Kienholz P. J. "Outlook for Chlorine-Caustic Production", Reprint March 1974 Chemical Engineering Progress Vol. 70, No. 3.
- 8.- See Douglas S. "Solar Salt" Kaufmann Chapter 6, "Sodium Chloride" Reinhold M. S. No. 145.
- 9.- Remson D. R., Jessen F. W. "Techniques for Developing Predetermined shaped cavities in solution mining" Second Symposium on salt, Northern Ohio Geological Society 1968.
- 10.- Sears G. F., Jessen F. W. "Controlled Solution mining in massive salt", Society of Petroleum Engineers Journal, June 1966.
- 11.- Nichols Jack H. "Brine Preparation for Mercury Cells", third Symposium on salt, Northern Ohio Geological Society, 1970.
- 12.- Mitchel Richard R. "Higher Raw Brine Purity from Rock Salt" third symposium on salt, Northern Ohio Geological Society, 1970.
- 13.- Electrolisis of Brines in Mercury Cells R. B. Mac Mullin, ---- "Chlorine" Monograph series No. 154 (chap. 6) Reinhold Pub. Co.
- 14.- The North American MFG. Company "Combustion Handbook", first edition, 1957

- 15.- London, Ministry of Power, "The efficient use of fuel" London, Her Majesty's Stationery Office 1958.
- 16.- Diamond Chemical Corp. "Technical Data" cotización por tecnología de producción de Cloro Sosa, Octubre 1974.
- 17.- Urbina D. Alberto, Sosa Texcoco, S. A., (comunicaciones personales).
- 18.- Wabash Co. "Datos Técnicos" Cotización por Equipos de generación de vapor., Abril 1976.
- 19.- Quinn Elton Land Jones Charles L. "Carbon Dioxide", American Chemical Society, Reinhold Pub. M. S. 72, 1936.
- 20.- Pemex, especificaciones para combustibles, SAT-1416-73, 1414, 1417; 404-14, Sept. 1975.
- 21.- "Datos Climatológicos de la Región Coatzacoalcos- Nanchital" Secretaría de Comunicaciones y Transportes, Mayo, 1975.
- 22.- Seidell Linke "Solubilities of Inorganic and Organic compounds" third edition p. 1234 Vol. I y p. 446 suplemento.
- 23.- Schroeder W.C., Alton Gabriel and Partridge "Sodium Sulfate - Hydroxide-Chloride Equilibria" Septiembre 1935 Am. Chem. Soc. Journal.
- 24.- Perrin Co. " Datos Técnicos" Cotización por Filtro Prensa, Agosto 1977.
- 25.- W. S. Norman, **Absorption**, Distillation and Cooling towers cap. 8 p.p. 250 a 266. Longmans, 1961.
- 26.- Danckwerts P.V., F. R. S. "Gas Liquid Reactions", Mc. Graw Hill, 1970.
- 27.- Danckwerts P.V. and Sharma M.M. "The Absorption of Carbon dioxide into solutions of alkalis and amines" The Chemical Engineer October 1966. p.p. 244-280 England.
- 28.- Yoshida Fumitake and Miura Yoshiharu "Effective Interfacial -- Area in Packed Columns for Absorption with Chemical Reaction" A. I. Ch. E. Journal p.p. 331-337 May 1963.
- 29.- Porter K.E. "Gas Absorption with pseudo-first order Chemical Reaction" Trans. Instn. Chem. Engrs. Vol. 41, 1963 p.p. 320-

- 30.- Emmert R. E. and Pigford R. L. "Gas Absorption Accompanied by Chemical Reaction" A. L. CH. E. Journal p.p. 171-175 May, 1962.
- 31.- Danckwerts P.V. and Gillham A. J. "The Design of Gas Absorbers, Methods for predicting rates of absorption with chemical reaction in packed columns and tests with 1 1/2 in. Raschig Rings" Trans. Instn. Chem. Engrs. Vol 44 1966 p.p. T42-T54.
- 32.- Hatta, S. J. Soc. Chem. Ind. (Japan) 31, 869 (1928)
- 33.- Hatta, S. J. Soc. Chem. Ind. (Japan) 35, 1389, (1932)
- 34.- Sherwood, T. K. and R. L. Pigford "Absorption and Extraction," 2nd ed. Mc. Graw Hill (1952)
- 35.- Yoshida, F. and T. Koyanagi, Ind. Eng. Chem. 50, 365 (1958)
- 36.- Van Krevelen, D. W. and P.J. Hoftijzer, Chem. Eng. Progr., 44, 529, (1948) "Kinetics of simultaneous absorption and chemical reaction".
- 37.- Van Krevelen, D. W. and P. J. Hoftijzer, " Graphical design of gas liquid contactors" Chem. Eng. Sci.(1953), 2, 145.
- 38.- Hoftijzer, P. J. and Van Krevelen, D. W. Trans. Instn. Chem. Engrs. (1954) 32, S-60.
- 39.- Danckwerts, P.V. and Kennedy, A.M. Trans. Instn. Chem. -- Engrs. (1954) 32, S-53.
- 40.- Brian P.L. T., Hurley J.F, and Hasseltine, E.H. "Penetration theory for gas absorption accompanied by a second order chemical reaction" A. L. CH. E. Journal, 1961, 7, 226.
- 41.- Treybal Robert E. "Mass Transfer Operations", 2nd. ed; Mc. Graw Hill, 1968.
- 42.- Perry J.H., others, "Chemical Engineers Handbook" Mc. Graw Hill, 1963, 4th Edition p.p. 18-39, 18-49.
- 43.- Shulman, Ullrich, Weiss and Proulx Am. Inst. Chem. Engrs. Journal 1, p-247 (1955); 3, p-157 (1957); 5, p-280 (1959); 6, p-175, 469 (1960); 9 p-479 (1963).



- 44.- Eckert J. S. "Design techniques for sizing packed towers" chem. Engineering Progress Vol. 57, No. 9, p-54 Sep. 1961.
- 45.- Prahl W. H. "Pressure drop in packed columns" chemical Engineering, Aug. 11, 1969 p-89.
- 46.- Eckert J. S. "How tower packings Behave" chemical Engineering April 14, 1975 p-70.
- 47.- Norton Company, Akron Ohio, Bulletin TA-80, 1975.
- 48.- Norton Company, Akron Ohio, Bulletin PR-16, 1975.  
Norton Company, Akron Ohio, Bulletin TP-78, 1975.
- 49.- Foust, Wenzel y Clump "Principles of Unit Operations" Toppan Wiley, 2nd. prtnng. 1960
- 50.- Argandoña Jorge R., Treviño A. R., Palma G.F. "Diseño, construcción y operación de una unidad integral de carbonatación" Ia. Convención Nal. del I.M.I.Q. A. C., C.N.E.N. México -- D.F. 1961.
- 51.- Clarke L. y Davidson R. L. "Manual for process engineering calculations" Mc. Graw Hill, 1962. 2nd. ed.
- 52.- Vold M.J. & Vold R.D. "Colloid Chemistry" Reinhold Pub. - Co. New York, 1964.
- 53.- Ludwig Ernest E. "Applied process design for chemical and Petrochemical plants" V.-2, Gulf Pub. Co. Houston Texas, 1964.
- 54.- Peters S. M. y Timmerhaus K.D. "Plant design and economics for chemical engineers" 2nd. ed. Mc. Graw Hill Co. 1968.