

00579

8
27



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"MODELAMIENTO CINETICO E HIDRODINAMICO DE
UN REACTOR DE DISPERSION GAS-LIQUIDO Y SU
INTEGRACION AL NUEVO PROCESO DE
TRATAMIENTO DE SOSAS GASTADAS BASADO
EN EL USO DE CO₂ GASEOSO"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA
(PROCESOS)

P R E S E N T A :
MISAEEL MARTINEZ OVANDO



MEXICO, D. F.

1999

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

274619



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Dr. Gustavo García De la Mora

PRIMER VOCAL: I. Q. Celestino Montiel Maldonado

SECRETARIO: Dr. Rafael Herrera Nájera

PRIMER SUPELENTE: Dr. Dmitri Litkachev Litkacheva

SEGUNDO SUPLENTE: Dr. Julio Landgrave Romero

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNAM, Facultad de Química, Edificio de
Ingeniería Química, Laboratorio E-212.

ASESOR:


Dr. Modesto Javier Cruz Gómez

SUSTENTANTE:


I. Q. Miguel Martínez Ovando

AGRADECIMIENTOS

A la Vida (y a mi Dios), por todas las experiencias, oportunidades, triunfos y caídas, que al fin y al cabo, son peldaños en esa escalera interminable e indefinida.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por la invaluable formación que me ha dado y por el honor de ser uno de sus egresados. Siempre serás la Universidad Nacional.

A la Facultad de Química, su infraestructura y a su cuerpo académico, que en todo momento tuvieron una exigencia adicional.

A la Dirección General de Estudios de Posgrado, por el apoyo recibido y haber tenido la oportunidad de participar en su Programa de Becas Nacionales para estudios de Posgrado.

A Patricia Gaytán, Diana Escalante y Álvaro Ballesteros, pasantes de ingeniería química, por su gran ayuda y participación en el proyecto. Gracias por ese entusiasmo de siempre! Sin ustedes esto no hubiera jalado.

Al personal de la G.I.D.T. de Petróleos Mexicanos y de la Refinería Ing. Antonio M. Amor (RIAMA), que proporcionó recursos y brindó su gran apoyo para que esta etapa del proyecto FQ 292-II se concretara, en especial a los Ingenieros Fidel Mejía y Noé Hernández.

A la Q. Maricela y a la Q. Graciela, del USAI, por su apoyo técnico en métodos de análisis y caracterización.

A mi asesor, el Dr. Cruz, al M. C. Néstor López y al jurado asignado, por sus valiosas opiniones y aportaciones a este trabajo.

DEDICO EL PRESENTE TRABAJO

A esos dos seres que un invierno me concibieron, algunos otoños me sermonearon,
muchas primaveras me educaron y todos los veranos me han brindado lo mejor de sí mismos...

mamá Cira y papá Efrén.

A mis tres hermanos, **Marcos, Magdiel y Efrén**: increíblemente distintos...

increíblemente hermanos de sangre.

A **Paco** y al futuro sobrino: niñez que cambiará mil años.

A aquellas grandes personas que conocí un martes 13, que han sido mis amigos y que
ahora son parte indispensable del rompecabezas de mi vida: **Hugo, Tavo, Tere.**

A los escolapios: **Ale, Gina, Yadis, Edgar, Baci y Estela.**

A mis cuates los Ingenieros, quienes complementan esos 3 estados mentales o espirituales que
oscilan constantemente; los momentos más intelectuales, los más terrenales y los más
irracionales: **Fer, Net y Lalo.**

A mi buen **Jav**, el contador: porque 20 años no es nada ... 10 han sido todo lo mejor para dos
amigos que aún tienen cuerda para 100 años más.

A los amigos del Lab, porque entre pizarrones, mesas de laboratorio, plazas de toros, fiestas de
generación y comidas con Anayeli se aprende Ingeniería Química: **Néstor, Miguel Hdz. e Isa**

. A **Sony** por su paciencia y dedicación en todo lo que hace.

A todas aquellas personas con las que existe algún lazo, quizás presente, quizás olvidado,
pero no roto...

ENTRE ESTATUAS

No te quedes inmóvil
al borde del camino
no congeles el júbilo
no te salves ahora
ni nunca
no te salves
no te llenes de gracia
no te arrepientas
cuando alguien te lo aconseje
no reserves del mundo
sólo un rincón tranquilo
no dejes caer los párpados
pesados como juicios
no te seques sin labios
no te pienses sin sangre
no te mueras sin tiempo
y si
después de todo
no puedes evitarlo
y congelas el júbilo
y te quedas inmóvil
entonces
no te quedes
conmigo...

M. Benedetti

CONTENIDO

ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE TABLAS	iv
ÍNDICE DE GRÁFICOS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS Y DIAGRAMAS	viii
NOMENCLATURA	ix
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.	
1.1. La Industria Petrolera y el Medio Ambiente.	1
1.2. Transferencia de Masa y Reacciones Químicas.	3
1.3. Objetivos Generales y Particulares.	5
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.	7
2.1. Origen y caracterización de las Sosas Gastadas.	7
2.2. Tratamiento y disposición de las Sosas Gastadas.	10
2.2.1. Reutilización de efluentes cáusticos residuales.	11
2.2.2. Procesos comerciales de disposición y tratamiento.	13
2.2.3. Antecedentes al proceso de tratamiento con CO ₂ .	18
2.3. Importancia de los mecanismos de transferencia de masa en la Industria Química.	21
2.3.1. Balance de materia general para Transferencia de Masa.	22
2.3.2. Transferencia de masa en sistemas gas-líquido sin reacción química.	24

2.3.3. Transferencia de masa en sistemas gas-líquido con reacción química.	27
2.3.4. Diseño de reactores para dispersiones gas-líquido.	31
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS.	38
3.1. Manejo de sosas gastadas en el laboratorio y riesgos implicados.	38
3.2. Caracterización de Sosas Gastadas y corrientes derivadas.	41
3.3. Pruebas de tratamiento a escala laboratorio.	43
3.3.1. Reacción de neutralización de sosas gastadas con CO ₂ .	43
3.3.2. Tratamiento de Fases Orgánicas recuperadas.	50
3.3.3. Tratamiento de las fases acuosas y sólidos obtenidos.	55
3.4. Pruebas de tratamiento a escala semipiloto.	63
3.4.1. Sistema para la reacción de neutralización gas-líquido.	63
3.4.2. Procedimiento de operación del sistema de reacción.	66
3.4.3. Obtención de datos cinéticos y de transferencia de masa.	68
3.4.4. Balances de materia para las pruebas a escala semipiloto.	71
3.4.5. Influencia de los parámetros que controlan la operación del reactor.	73
CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CÁLCULOS TEÓRICOS.	78
4.1. Cinética de reacción a escala semipiloto.	78
4.1.1. Sistema reaccionante.	79
4.1.2. Desarrollo y aplicación de modelos cinéticos.	81
4.2. Transferencia de masa interfacial a escala semipiloto.	88

4.2.1. Determinación de los coeficientes de transferencia de masa interfacial.	89
4.2.2. Integración de los modelos cinético y de transferencia de Masa.	96
4.3. Establecimiento del nuevo proceso de tratamiento de Sosas Gastadas basado en el uso de CO ₂ gaseoso.	99
4.3.1. Operaciones unitarias y equipo correspondiente.	100
4.3.2. Diagrama de Flujo de Proceso simplificado y Balances globales	103
4.3.3. Rangos de aplicación y operación del proceso.	106
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	109
CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA.	113
CAPÍTULO 7. APÉNDICES.	119
Apéndice A. Métodos de Caracterización empleados en la investigación	119
Apéndice B. Hojas de cálculo para la cinética de reacción.	124
Apéndice C. Hojas de cálculo para la transferencia de masa.	132

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Distintos tipos de efluentes cáusticos.	9
Tabla 2.2. Métodos de análisis y caracterización utilizados.	9
Tabla 2.3. Patentes de procesos de Tratamiento de Sosas Gastadas.	19
Tabla 3.1. Toxicidad de los componentes de las Sosas Gastadas.	39
Tabla 3.2. Parámetros de caracterización para las corrientes del proceso.	41
Tabla 3.3. Caracterización promedio de las muestras de Sosas Gastadas.	42
Tabla 3.4. Resumen de reacciones de neutralización a escala laboratorio.	48
Tabla 3.5. Parámetros representativos de las reacciones a escala laboratorio.	49
Tabla 3.6. Balances de materia para separación de fases orgánicas recuperadas.	51
Tabla 3.7. Composición promedio de las fases orgánicas recuperadas.	52
Tabla 3.8. Resumen de pruebas para la producción de Resinas Fenol-Formaldehído	54
Tabla 3.9. Composición promedio de las fases acuosas y sólidas generadas en el proceso.	56
Tabla 3.10. Eliminación de aromáticos incrementando el pH antes de destilar la fase acuosa.	58
Tabla 3.11. Eliminación de aromáticos por oxidación con H ₂ O ₂ .	59
Tabla 3.12. Balances de materia para las reacciones a escala semipiloto.	71
Tabla 3.13. Parámetros representativos de las reacciones a escala semipiloto.	72
Tabla 4.1. Ecuaciones cinéticas para la reacción de neutralización de soluciones alcalinas con CO ₂ .	82

Tabla 4.2. Ajuste lineal de las ecuaciones cinéticas de acuerdo al orden de reacción supuesto.	84
Tabla 4.3. Valores promedio de los coeficientes para la determinación del orden de reacción.	85
Tabla 4.4. Constantes cinéticas de la reacción de orden 1.20 y su dependencia en G/V.	87
Tabla 4.5. Parámetros hidrodinámicos de mayor importancia para las reacciones semipiloto.	90
Tabla 4.6. Cálculo de los coeficientes de transferencia de masa para las reacciones semipiloto.	92
Tabla 4.7. Integración de los coeficientes cinéticos y de transferencia de masa para obtener el factor de aumento (E_A).	98
Tabla 4.8. Determinación de tiempos de proceso	103
Tabla 4.9. Cuadro de corrientes para el proceso de tratamiento de sosas gastadas con CO ₂	105

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 3.1. Neutralización de Sosas Gastadas con CO ₂ a escala laboratorio.	46
Gráfico 3.2. Perfil de temperatura de las reacciones a escala laboratorio.	47
Gráfico 3.3. Eliminación de fenoles en función del pH antes de destilar.	58
Gráfico 3.4. Eliminación de tiofenoles en función del pH antes de destilar.	58
Gráfico 3.5. Eliminación de fenoles con H ₂ O ₂ .	59
Gráfico 3.6. Eliminación de tiofenoles con H ₂ O ₂ .	59
Gráfico 3.7. Perfil de pH para reacciones de neutralización a escala semipiloto.	69
Gráfico 3.8. Perfiles de concentración de HO ⁻ en las reacciones a escala semipiloto.	70
Gráfico 3.9. Efecto del flujo de CO ₂ sobre el tiempo de reacción.	74
Gráfico 3.10. Efecto del flujo de CO ₂ sobre la cantidad total de gas alimentado.	75
Gráfico 3.11. Efecto del flujo de CO ₂ sobre el consumo en la reacción de neutralización.	75
Gráfico 3.12. Efecto del flujo de CO ₂ sobre la relación experimental G/V	77
Gráfico 4.1. Determinación gráfica del orden de la reacción de neutralización de Sosas Gastadas.	84
Gráfico 4.2. Error promedio de las ecuaciones de ajuste como función del orden de reacción.	86
Gráfico 4.3. Efecto de G/V sobre el diámetro de burbuja (D _P)	91
Gráfico 4.4. Efecto de G/V sobre la velocidad terminal de las burbujas (V _t).	91

Gráfico 4.5. Efecto de G/V sobre la energía mecánica requerida por la dispersión .	93
Gráfico 4.6. Efecto de G/V sobre el área interfacial específica.	94
Gráfico 4.7. Efecto de G/V sobre el coeficiente de transferencia de masa interfacial (k_{L1}).	94

ÍNDICE DE FIGURAS Y DIAGRAMAS

Figura 2.1. Gráficas de funciones hiperbólicas para la solución de modelos matemáticos.	28
Figura 2.2. Velocidad Terminal de burbujas de gas en un líquido.	32
Figura 3.1. Reacciones de las Sosas Gastadas con CO ₂ .	43
Figura 3.2. Sistema para la reacción de Sosas Gastadas con CO ₂ a escala laboratorio.	44
Figura 3.3. Reacciones de formación de resinas fenólicas con catálisis alcalina	53
Figura 3.4. Diagrama de flujo para el proceso de tratamiento de Sosas Gastadas con CO ₂ a escala laboratorio y semipiloto.	62
Figura 3.5. Sistema para la reacción de Sosas Gastadas con CO ₂ a escala semipiloto.	65
Figura 4.1. Reacciones de neutralización de soluciones alcalinas con CO ₂ .	79
Figura 4.2. Diagrama de Flujo de Proceso simplificado para el nuevo proceso de Sosas Gastadas con CO ₂ .	104

NOMENCLATURA.

• Datos generales.

P_{atm} = Presión atmosférica. [atm]

P_{reg} = Presión en el regulador del tanque de CO_2 . [atm]

P_{reac} = Presión manométrica en el reactor de neutralización. [atm]

T_{amb} = Temperatura ambiente. [K]

T_{reac} = Temperatura en el reactor de neutralización. [K]

g_c = Factor de conversión gravitacional. [$1 \text{ kg}\cdot\text{m}/\text{N}\cdot\text{s}^2$]

g = Aceleración de la gravedad. [$9.807 \text{ m}/\text{s}^2$]

• Datos del líquido (sosa gastada).

M_1 = Masa inicial de sosa gastada a neutralizar. [kg]

V_1 = Volumen inicial de sosa gastada a neutralizar. [m^3]

ρ_1 = Densidad del líquido. [kg/m^3]

μ_1 = Viscosidad del líquido. [$\text{kg}/\text{kg}\cdot\text{s}$]

D_{g1} = Difusividad molecular del gas (CO_2) en la sosa gastada. [m^2/s]

ϕ_1 = Factor de asociación para el solvente en el cálculo de difusividad del gas en el líquido. [adimensional, con valor de 2.26]

i (fen, tio, ag, so, ot) = Subíndices correspondientes a las especies presentes en el líquido: fenoles, tiofenoles, agua, sosa (NaOH) y otros compuestos (principalmente disulfuros aromáticos).

w_i = Fracción peso del componente i presente en la sosa gastada.

PM_i = Peso molecular del componente i presente en la sosa gastada. [kg/kmol]

PM_{mez} = Peso molecular de la mezcla líquida. [kg/kmol]

n_i = Moles del componente i en la sosa gastada. [kmol]

N_{tot} = Moles totales en el líquido. [kmol]

x_i = Fracción molar del componente i en la sosa gastada.

P_i = Paracoro de la especie i presente en la sosa gastada.

ρ_{lm} = Densidad molar de la mezcla líquida. [kmol/m³]

σ_l = Tensión superficial de la mezcla líquida. [N/m]

C_{so} = Concentración molar de la mezcla líquida. [kmol/m³]

- Datos del gas (CO₂).

Q_g = Flujo volumétrico del gas (G). [m³/s]

PM_g = Peso molecular del gas. [44 kg/kmol]

R_g = Constante universal de los gases. [0.08206 m³·atm/kmol·K]

v_g = Volumen molar del gas en su punto de ebullición normal, para el cálculo de la difusividad en el líquido. [34x10⁻³ m³/kmol]

ρ_g = Densidad del gas. [kg/m³]

ρ_{gm} = Densidad molar del gas. [kmol/m³]

W_g = Flujo másico del gas. [kg/s]

w_o = Flujo másico de gas a través del orificio distribuidor. [kg/s]

μ_g = Viscosidad del gas. [kg/kg·s]

- Datos del equipo a escala semipiloto.

D_{in} = Diámetro interno del reactor de neutralización. [m]

A_{tr} = Área transversal del reactor. [m²]

V_{z1} = Volumen de la zona 1 (sin serpentín interno) dentro del reactor. [m³]

h_{z1} = Altura de la zona 1 en el reactor. [m]

k_{vx} = Constante volumétrica del serpentín en la zona 2 del reactor. [5.729x10⁻³ m³/m]

x_s = Altura o nivel alcanzado por el líquido dentro del reactor. [m]

P_{hid} = Presión hidrostática debida a la columna de líquido en el reactor. [atm]

P_{abs} = Presión absoluta dentro del reactor ($P_{atm} + P_{reac} + P_{hid}$). [atm]

d_i = Diámetro del impulsor (turbina de disco y cuchillas planas). [m]

d_o = Diámetro del orificio distribuidor de gas. [m]

Re_o = Número de Reynolds en el orificio del distribuidor de gas. [adim]

N_{min} = Velocidad angular mínima requerida por el impulsor. [r/s]

N = Velocidad angular real debida al agitador mecánico. [r/s]

Re_i = Número de Reynolds debido a la velocidad del impulsor mecánico.
[adim]

P_o = Número de potencia del impulsor utilizado. [adim]

P_{calc} = Potencia teórica proporcionada por el impulsor a la mezcla sin gas. [W]

P_{real} = Potencia real proporcionada por el impulsor a la mezcla sin gas. [W]

- Datos para transferencia de masa y para la cinética de reacción.

P_{gcalc} = Potencia teórica proporcionada por el impulsor a la mezcla gasificada.
[W]

P_{greal} = Potencia real proporcionada por el impulsor a la mezcla gasificada. [W]

k, m = Constantes asociadas al carácter o acción electrolítica de la solución líquida a neutralizar, para el cálculo del diámetro de burbuja y la retención de gas en el reactor. [adim]

G/V = Relación Flujo de gas/Volumen de líquido, utilizada como parámetro de diseño y escalamiento de reactores de dispersión. [$m^3/m^3 \cdot s$]

V_g = Velocidad superficial del gas en el reactor. [m/s]

Φ_g = Fracción volumen ocupada por el gas retenido (holdup) en la mezcla agitada dentro del reactor. [adim]

D_p = Diámetro promedio de las burbujas de gas en la mezcla líquido-gas. [m]

V_t = Velocidad terminal de las burbujas de gas en la mezcla líquido-gas. [m/s]

a_o = Área interfacial específica en la mezcla líquido-gas. [m^2/m^3]

Ra_1 = Número de Rayleigh. [adim]

Sh_1 = Número de Sherwood. [adim]

k_{L1} = Coeficiente de transferencia de masa interfacial en el reactor de dispersión gas-líquido. [$m \cdot s^{-1}$]

J_A = Flux molar de la especie A. [$\text{kmol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$]

R_B = Rapidez de la reacción de neutralización de Sosas Gastadas con CO_2 .
[$\text{kmol}/\text{m}^3\cdot\text{s}$]

n = Orden de reacción. Exponente al que se encuentra elevada la concentración de reactivos en la ecuación de rapidez de reacción. [adim]

$k_{l,x}$ = Constante cinética de reacción, de primer o pseudo primer orden. [s^{-1} o
(kmol/m^3) $^{(1-n)}\cdot\text{s}^{-1}$]

Ha = Número de Hatta. [adim]

1. INTRODUCCIÓN

"Petróleo: Mezcla muy compleja de hidrocarburos que se extrae de las rocas sedimentarias de la corteza terrestre, en fase líquida, gaseosa y sólida. Presenta algunas impurezas como N₂, O₂, S, V, Ni, Fe, etc. El petróleo se forma mediante una serie de cambios fisicoquímicos progresivos de materia orgánica proveniente de..."

En la actualidad, la industria petrolera es la mayor fuente de recursos económicos y energéticos de varias naciones en el mundo, incluyendo a México. Sin embargo, al mismo tiempo es la industria que genera la mayor cantidad de subproductos y residuos, que de no ser tratados adecuadamente, pueden afectar de manera determinante el equilibrio ambiental del planeta. De aquí que el desarrollo de tecnologías para el adecuado manejo de estos subproductos y/o residuos deba ser una de las tareas principales para los centros de Investigación y Desarrollo que sirven a las industrias petroleras y petroquímicas.

1.1. La Industria Petrolera y el Medio Ambiente.

Desde los inicios de la Industria Petrolera, las operaciones de producción y procesamiento han involucrado grandes riesgos. Entre los principales se encuentran los derrames de crudo, las fugas en plataformas marinas e instalaciones terrestres, los riesgos de explosión en refinerías, en la transportación de productos y en el empleo de sustancias tóxicas en la refinación del mismo.

Los procesos de tratamiento de residuos no han sido desarrollados en forma paralela al crecimiento de esta gran industria, ya que el desequilibrio ecológico provocado no había sido tan evidente (o no se le había dado la importancia suficiente). Hace varios años se iniciaron grandes campañas en favor del cuidado ambiental, principalmente por parte de los sectores social e industrial; sin embargo,

los esfuerzos parecen no ser suficientes, especialmente en países con industria emergente o en vías de desarrollo.

La industria petroquímica mexicana se enfrenta al enorme problema de continuar operando con procesos, sistemas y tecnologías atrasadas; aunado a esto, se tienen la terrible burocracia y los impedimentos político-administrativos originados por intereses particulares muy grandes. Todo ello ha resultado en poco impulso a proyectos ecológicos y un estancamiento en materia ambiental. Sin embargo, la presencia de mercados globalizados y grandes bloques económicos obliga a las industrias nacionales a mejorar en todos los aspectos: tecnológico, operacional, administrativo y ambiental, con lo que se ha iniciado la búsqueda e implementación de nuevas tecnologías, procedimientos de trabajo y sistemas calidad en cada operación de dichas industrias.

Particularizando en problemas de tipo ambiental, este trabajo se enfoca al problema generado por uno de los residuos de la industria petrolera más conflictivos en su tratamiento y disposición: las llamadas Sosas Gastadas. Estos efluentes son mezclas de soluciones alcalinas residuales que se generan en distintos procesos de refinación, como resultado de la eliminación de impurezas y azufre presente en las fracciones de crudo refinadas. Las soluciones alcalinas no sólo eliminan el indeseable azufre (en forma de H_2S y mercaptanos inferiores) de los productos de refinación, sino que arrastran los compuestos aromáticos presentes, como fenoles, xilenoles y tiofenoles. La presencia de estos compuestos le confiere a la sosa gastada un carácter más riesgoso y hace muy difícil su manipulación.

Actualmente las sosas gastadas representan un problema ambiental para el Sistema Nacional de Refinerías y el riesgo en su manejo es grande, por lo que es necesario implementar un sistema eficiente para su tratamiento y/o disposición. Dentro de un contexto de mejora continua (obligado por la necesidad de

mantener el equilibrio ecológico ambiental) se han realizado estudios conjuntos por las instituciones PEMEX y UNAM para establecer procesos de tratamiento de dichas corrientes residuales ⁰, buscando el mínimo detrimento al medio ambiente. Ésta es una etapa preliminar de una serie de estudios teóricos y experimentales realizados a lo largo de los últimos dos años ⁰.

La presente investigación tiene un origen de tipo ambiental y, como se mencionó anteriormente, está enfocada hacia el tratamiento de los efluentes cáusticos residuales; para ello se realizaron pruebas experimentales de tratamiento con CO₂ gaseoso a escala laboratorio y semipiloto (el uso de CO₂ es uno de los puntos más innovadores del proyecto). Sin embargo, con el avance de la investigación fue necesario abordar otros aspectos teóricos más complejos, como lo son el análisis de las operaciones unitarias implicadas, el diseño de los equipos correspondientes, el modelamiento de las etapas de reacción y los mecanismos de transferencia de masa, por lo que no se pueden dejar de mencionar.

1.2. Transferencia de Masa y Reacciones Químicas.

Los fenómenos de transferencia de masa se presentan en cualquier proceso natural y, consecuentemente, son muy importantes en todas las ramas de la ciencia y la ingeniería. El sentido de la frase "transferencia de masa" se refiere al movimiento de moléculas o elementos fluidos causado por algún tipo de potencial o fuerza motora ¹. En este contexto se incluye difusión molecular y transporte por convección.

Un aspecto muy importante es que la transferencia de masa está involucrada en cualquier proceso donde exista una reacción química, ya sea en un reactor industrial, un sistema biológico o una reacción en laboratorio. En el caso de reacciones homogéneas (en fase gas o líquida), se presenta muy poca dificultad para que los reactivos entren en contacto, pero la rapidez de transferencia de masa puede

controlar completamente la reacción química cuando los reactivos deben transportarse de una fase a otra. Este es el caso de una reacción que ocurre en una superficie catalítica o cuando una especie en fase gas debe reaccionar en el seno de un líquido.

El interés principal de la Ingeniería Química en la transferencia de masa radica en los procesos cinéticos, catalíticos y en el diseño y modelamiento de los procesos de separación, que invariablemente están presentes en cualquier proceso industrial. Existe gran diversidad en las operaciones de transferencia de masa, por lo que es necesario clasificarlas; una de las categorías más generales y útiles es la siguiente.

- a) Operaciones de contacto directo de fases miscibles.
- b) Operaciones de contacto directo de fases no miscibles.

En las operaciones de la primera categoría se presenta una gran dificultad para mantener gradientes de concentración sin mezclar el fluido, por lo que no son prácticas desde el punto de vista industrial y no son muy difundidas.

La categoría (b) es la más importante ya que incluye la mayoría de las operaciones de transferencia de masa. En este caso se aprovecha la circunstancia de que la composición de las fases es distinta, por lo que los componentes están distribuidos en forma distinta, lo que hace más selectivos los procesos. La existencia de tres estados de agregación permite varias posibilidades de contacto interfacial con aplicaciones industriales: gas-sólido, gas-líquido, líquido-líquido, líquido-sólido y sólido-sólido.

La operación de transferencia de masa interfacial más importante para este trabajo es la gas-líquido, ya que en ella se basa gran parte de la investigación teórica y experimental. A este respecto, se abordarán temas como: reactores heterogéneos de

dispersión gas-líquido, los modelos de transferencia de masa interfacial, la influencia de operaciones mecánicas (agitación) y de gradientes de concentración, la determinación de coeficientes de transferencia de masa y áreas interfaciales y la integración de modelos de transferencia de masa con reacción química.

El objeto de abordar estos temas, que poseen un grado de complejidad considerable, surgió a raíz del éxito de las pruebas realizadas a nivel laboratorio y a la necesidad de validar su reproducibilidad a nivel semipiloto, lo que sólo se lograría profundizando en la parte matemática y fisicoquímica del proceso. Se realizó una búsqueda de modelos de transferencia de masa en sistemas gas-líquido con reacción química, aplicables a las condiciones y equipo utilizado a escala semipiloto: un reactor con carácter semicontinuo, cilíndrico, de acero inoxidable, con agitación mecánica y otras características descritas en la parte experimental.

Como resultado, se planteó el realizar un modelamiento de la operación central del proceso: la reacción de neutralización de las soluciones alcalinas con CO_2 gaseoso. Éste y otros objetivos fundamentales del proyecto se mencionan a continuación.

1.3. Objetivos Generales y Particulares.

Los objetivos fundamentales de este trabajo son:

- ◆ Proponer y establecer un nuevo proceso de tratamiento de Sosas Gastadas basado en el uso de CO_2 en fase gaseosa, a escalas laboratorio y semipiloto, para su posible proyección a escalas mayores.
- ◆ Realizar un modelamiento hidrodinámico y fisicoquímico de la operación central del proceso: la reacción de neutralización, mediante el empleo de modelos cinéticos, hidrodinámicos y de transferencia de masa interfacial, así como la integración global de los mismos.

Los objetivos particulares que se desprenden de los mencionados anteriormente son los siguientes:

1. Desarrollar experimentalmente el proceso de tratamiento de sosas gastadas con CO_2 gaseoso, estableciendo las rutas apropiadas, las condiciones de operación y los parámetros que controlan el proceso en ambas escalas mencionadas.
2. Enfatizar los aspectos innovadores del proceso propuesto, con objeto de verificar su patentabilidad y su posible aplicación por el Sistema Nacional de Refinerías en el tratamiento de corrientes alcalinas residuales.
3. Determinar el destino final de las corrientes generadas en el proceso, enfocado hacia la transformación del desecho inicial en productos aprovechables en otros procesos de la misma refinería o fuera de ella.
4. Realizar un análisis serio del sistema reaccionante y determinar la cinética de la reacción o las reacciones que controlan el proceso.
5. Proponer y validar los modelos de transferencia de masa que sean aplicables al sistema de reacción a escala semipiloto, incluyendo la obtención de los parámetros determinantes en el proceso de transferencia de masa en la interfase gas-líquido.
6. Establecer los alcances operacionales del proceso global y sus intervalos de aplicación a escalas mayores.

2. MARCO TEÓRICO

Los objetivos expuestos en el capítulo anterior deben ser cubiertos a través de métodos experimentales aplicables al problema y cuidadosamente controlados. A su vez, las parte experimental y de análisis están basadas en una exhaustiva revisión bibliográfica acerca de los temas principales de que se ocupa este trabajo.

Las bases teóricas utilizadas se obtuvieron de fuentes muy distintas entre sí, ya que fue necesario cubrir aspectos muy amplios de la investigación, pero con objetivos comunes. Dichas fuentes de información se pueden dividir en cinco grupos:

- Patentes nacionales e internacionales.
- Métodos de análisis y caracterización de las distintas corrientes a tratar.
- Artículos en publicaciones periódicas, nacionales e internacionales.
- Información técnica y operacional proporcionada por Petróleos Mexicanos.
- Obras bibliográficas, enciclopedias y libros de texto.

También se recurrió a búsquedas de información en Internet, con lo que se logra completar un buen arsenal de información para abordar el complejo problema de las Sosas Gastadas y la Transferencia de Masa, como se menciona a continuación.

2.1. Origen y caracterización de las Sosas Gastadas.

Se conoce como Sosas Gastadas (*Waste Caustic*, en inglés), al conjunto de soluciones alcalinas residuales que se generan en distintos proceso de refinación, después de la eliminación de impurezas propias de esta mezcla de hidrocarburos. Son soluciones viscosas, más densas que el agua, de color amarillo a negro, con pH superior a 12, poseen un fétido olor muy ofensivo y son altamente tóxicas.

Los productos más importantes obtenidos por destilación primaria y por procesos secundarios de refinación ^{2, 3} son disolventes, lubricantes y combustibles como gasolina, turbosina, kerosina, y diesel. Estos productos contienen un gran número de compuestos indeseables como ácidos cresílicos y nafténicos, H₂S, metales pesados, sulfuros y mercaptanos, que son agentes muy corrosivos para el equipo de proceso y constituyen una gran fuente de contaminación ambiental al sufrir el proceso de combustión.

Para la eliminación de dichas impurezas, se cuenta con procesos secundarios como hidrodesulfuración ^{4, 5} y diversos tratamientos químicos ^{2, 3, 4}. En la industria de refinación de México (PEMEX), el método más utilizado es el cáustico, ya sea aplicando el proceso Merox ^{6, 7, 8} u Oximer ^{2, 4}.

Estos procesos de lavado o endulzamiento con NaOH (algunas ocasiones con KOH) y posterior oxidación con aire, disminuyen el contenido de azufre y transforman los compuestos azufrados en compuestos más estables, reducen la acidez orgánica y mejoran el olor y el color de las fracciones destiladas ^{3, 4}.

Con el tratamiento cáustico los ácidos originan sales orgánicas, los fenoles forman fenolatos, el ácido sulfhídrico forma sales ácidas y neutras, los mercaptanos forman mercapturos y los disulfuros y los ésteres se saponifican ^{4, 9}. Una parte de los disulfuros se conservan en los destilados orgánicos, pero todos los compuestos restantes se conservan en la solución alcalina. Dependiendo de la fracción de hidrocarburos que se haya tratado, las sosas pueden arrastrar compuestos sulfurosos, nafténicos o fenólicos ¹⁰.

Las sosas gastadas se clasifican de acuerdo a su contenido y a su origen ^{4, 8, 11}, como lo muestra la tabla 2.1.

TABLA 2.1. Distintos tipos de efluentes cáusticos.

TIPO DE SOSAS GASTADAS	SULFUROSAS	FENÓLICAS		NAFTÉNICAS	
		Mérox Líq-Líq	Mérox Minalk	Prelavador	Reactor
ORIGEN		Mérox Líq-Líq	Mérox Minalk	Prelavador	Reactor
Apariencia	Am-Café Osc.	Am.Osc.-Negro	Am.-Am.Osc.	Am.-Negro	Am.-Café
% Gastado	50 - 70	10 - 40	10 - 70	30 - 50	10 - 30
Alcalinidad total (% peso)	6 - 7	6 - 10	< 3	0.5 - 2	5 - 10
Azufre total (% peso)	3 - 4	< 1	< 0.4	< 1	1 - 3
Sulfuros de sodio (% peso Na ₂ S)	3 - 4	-	-	< 1	1 - 3
Aceites ácidos (% peso)	3 - 4	10 - 15	< 5	< 6	< 2

Con estos datos es fácil apreciar las características tan nocivas de estos efluentes cáusticos; cabe mencionar que la *Norma Oficial Mexicana NOM-CCA 003-ECOL/1993* establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de industrias petroquímicas y de refinación, tales límites son de 0.5 ppm para fenoles y tiofenoles en promedio diario.

Para establecer un tratamiento adecuado, es necesario determinar la composición y caracterización de los desechos, la cual se realiza con métodos analíticos e instrumentales establecidos internacionalmente por la UOP (Universal Oil Products) y el API (American Petroleum Institute), mencionados en las referencias bibliográficas 12 a 18 y en la tabla siguiente.

TABLA 2.2. Métodos de análisis y caracterización utilizados.

MÉTODO	APLICACIÓN	FUENTE
UOP Method 211-79	Análisis de soluciones cáusticas: Alcalinidad total y % de Gastado	Universal Oil Products
UOP Method 209-76T	Análisis potenciométrico de soluciones cáusticas: Bases fuertes, bases débiles, contenido de azufre (Na ₂ S) y mercapturos de sodio	Universal Oil Products
UOP Method 262-91	Determinación de fenoles, tiofenoles y ácidos cresílicos por espectrofotometría	Universal Oil Products

UOP Method 743-73T	Determinación de aceites ácidos en soluciones Cáusticas	Universal Oil Products
API Method 713-59	Determinación de mercaptanos y sulfuros	American Petroleum Inst.
API Method D 1298-85	Determinación de gravedad específica	American Petroleum Inst.
API Method D 1293-84	Método estándar para el pH del agua	American Petroleum Inst.

Estos métodos se utilizaron a lo largo de todo el proyecto y proporcionaron los parámetros que definieron la orientación que se debía de dar a las pruebas experimentales. De principio a fin, con estos métodos se obtuvieron los indicadores de varias etapas muy importantes del proceso: la eficiencia en la separación de fases, la eliminación de especies orgánicas tóxicas en fases acuosas, la calidad de las corrientes de alimentación y la calidad de los efluentes generados.

2.2. Tratamiento y disposición de las Sosas Gastadas.

Con base en la toxicidad y nocividad de estos residuos, se han desarrollado varios procesos de disposición, tratamiento e industrialización de los productos recuperables, principalmente aromáticos como fenoles y tiofenoles.

La mayoría de los métodos utilizados se enfocan en la eliminación de los compuestos orgánicos y el azufre contenido en las soluciones, pero se sirven de operaciones variadas, desde neutralización con ácido sulfúrico, tratamiento con resinas de intercambio iónico, oxidación catalítica con aire, hasta oxidación con ozono y radiación ultravioleta. A continuación se describen brevemente los procesos disponibles comercialmente; un estudio técnico y económico más profundo de tales procesos es presentado por Ballesteros¹⁹.

2.2.1 Reutilización de efluentes cáusticos residuales¹⁹.

Muchas veces se deben evaluar las alternativas de reuso de los desechos industriales antes de pensar en su tratamiento, con objeto de disminuir su cantidad y los costos implicados en la operación. En el caso de las sosas gastadas también se han planteado algunas opciones de reuso y son las siguientes.

I. Inyección en desaladoras para ajuste y control del pH

El proceso de desalado es el pretratamiento del crudo alimentado a la unidad de destilación, el cual se utiliza para remover las sales y otras impurezas, además de suspensiones de material sólido como sedimentos, óxidos de hierro, arena, y sales en forma de cristal. Dichas sales pueden ser cloruro de sodio (NaCl), cloruro de magnesio (MgCl₂), cloruro de calcio (CaCl₂) y sulfato de calcio (CaSO₄) y se encuentran disueltas en el agua residual contenida en el crudo.

Algunas veces se utilizan soluciones cáusticas en las desaladoras para separar rápidamente las emulsiones; esto se logra a un pH óptimo que puede variar con los distintos tipos de crudo y es determinado experimentalmente monitoreando la eficiencia del proceso de desalado. Las sosas gastadas fenólicas son utilizadas para el control y ajuste del pH de muchas refinerías; este tipo de sosas gastadas es efectivo para la neutralización de los ácidos nafténicos fuertes, y la gran mayoría de los fenoles liberados son solubles en el crudo. La presencia de fenoles no afecta la operación de la unidad de crudo y generalmente son destilados con las fracciones de nafta y queroseno.

II. Inyección a la alimentación de columnas de destilación de crudo.

A menudo se inyecta sosa cáustica a la alimentación de la columna de crudo, para eliminar los problemas de corrosión provocados por el ácido clorhídrico (HCl).

Las sosas gastadas fenólicas se utilizan para el control de la corrosión en la columna de destilación de crudo en muchas refinерías, éste efluente es efectivo para neutralizar el ácido clorhídrico y los fenoles liberados son completamente solubles en el crudo y pueden ser destilados posteriormente con las fracciones de nafta y queroseno.

III. Inyección en el separador de aguas amargas²⁰.

Las aguas amargas se originan en unidades de destilación del crudo, de Desintegración Catalítica en fase Fluida (Fluid Catalitic Cracking) e hidrotratadoras. Los principales contaminantes de las aguas amargas son: amoníaco (NH_3) y ácido sulfhídrico (H_2S), y puede contener pequeñas cantidades de fenoles, cianuros, cloruros, CO_2 e hidrocarburos. Estos contaminantes son olorosos, tóxicos y generalmente están regulados por las leyes ecológicas.

Existen fuertes ácidos presentes en las aguas amargas y la mayor parte de éstas no pueden eliminar adecuadamente el NH_3 por las condiciones ácidas de la corriente, por lo que se recurre a la inyección de soluciones alcalinas con 7% en peso o menos de NaOH a la parte inferior de la columna para neutralizar los ácidos fuertes y liberar el NH_3 residual del agua, incrementando el pH de la misma.

Muchas refinерías reutilizan las sosas gastadas fenólicas para ser inyectadas en el separador de aguas amargas, con lo que se regeneran fenoles a partir de los fenolatos contenidos en este tipo de sosa gastada. Los fenoles son solubles en el agua y generalmente salen de la unidad con el agua separada, la cual se puede usar como agua de repuesto en la unidad desaladora y los fenoles son arrastrados por el crudo.

IV. Neutralización de ácido sulfúrico en el proceso de alquilación⁶.

El producto resultante del proceso de alquilación con ácido sulfúrico contiene trazas de ácidos y ésteres neutros formados por la reacción del ácido sulfúrico y las olefinas. Los ésteres de ácido sulfúrico se descomponen al ser calentados, durante el fraccionamiento posterior y producen SO_2 y SO_3 , emisiones muy corrosivas.

Las sosas gastadas fenólicas pueden ser utilizadas para el lavado alcalino en el proceso de alquilación, ya que son efectivas para neutralizar el ácido arrastrado e hidrolizar los ésteres. La reacción de los fenolatos de sodio con los ésteres y el ácido, libera fenoles, los cuales son solubles tanto en el agua, como en el álcali. El flujo continuo del producto alquilado extrae los aromáticos del agua y así se minimiza el contenido de fenoles en éste tipo de sosas gastadas. Los fenoles y cresoles liberados permanecen en el producto alquilado y benefician al producto al aumentar el octanaje y añadir volumen.

2.2.2 Procesos comerciales de disposición y tratamiento²¹.

Después de analizar las opciones de reutilización, se pueden abordar los procesos de tratamiento y disposición existentes en forma comercial y se presentan a continuación. Cabe mencionar que en Estados Unidos existen compañías especializadas que compran los efluentes cáusticos para su aplicación en otras industrias o para la recuperación de productos útiles.

I. Descarga al sistema de tratamiento de aguas.

La primera solución que se le dio al problema de las sosas gastadas fue descargarlas directamente al sistema de tratamiento de agua de las refinerías. Esta técnica requiere un control cuidadoso de la velocidad a la cual dicha corriente es añadida al sistema de tratamiento, para asegurar que las propiedades del agua

permanezcan dentro de las normas ambientales, así como la capacidad instalada de la planta tratadora de aguas.

Se requiere de un tanque de almacenamiento con el que se pueda regular la descarga del efluente cáustico, y con esto permitir un flujo lo suficientemente bajo para evitar un cambio significativo en la calidad del agua a tratar.

II. Neutralización con ácidos minerales.

Los efluentes cáusticos se pueden neutralizar con ácidos minerales fuertes, como H_2SO_4 concentrado. El ácido sulfúrico reacciona con NaOH , sulfuros, fenolatos, y naftenatos para formar (Na_2SO_4), agua, H_2S , fenoles, y ácidos nafténicos, respectivamente; generalmente se llega hasta un pH de 6 a 8. Si se presenta una fase orgánica, se separan los ácidos nafténicos y los fenoles para ser purificados posteriormente; la fase acuosa se puede descargar en la sección de tratamiento de agua de la refinería. Cualquier cantidad de H_2S generada por la neutralización se recupera y se envía a incineración, a un quemador elevado o a la unidad de recuperación de azufre.

III. Recuperación de ácidos cresílicos ^{22, 22, 23, 24}.

Se le denomina *ácidos cresílicos* a la mezcla de compuestos fenólicos como fenol, o-, m-, p-cresol y fenoles de mayor peso molecular. La recuperación de estos compuestos a partir de sosas gastadas es una tarea que desempeñan grandes compañías especializadas, como la Merichem Co., que procesa aproximadamente 5,000 barriles (795 m^3) por día de dichos efluentes cáusticos.

El proceso Merichem inicia con una etapa de purificación: los mercaptanos son convertidos a disulfuros mediante oxidación con aire, los disulfuros son separados por gravedad y los hidrocarburos disueltos por separación de fases. Los compuestos

sulfurosos y los hidrocarburos removidos son vendidos a las refinerías para su reutilización. Posteriormente, los cresilatos se neutralizan con ácido sulfhídrico (generado por las refinerías) para regenerar los ácidos cresílicos presentes; conforme la sosa es neutralizada, se separan dos fases, una acuosa y otra orgánica. Esta fase orgánica contiene una gran variedad de compuestos fenólicos, que son separados en diversas fracciones, de acuerdo a sus puntos de ebullición; dichos compuestos son vendidos como materia prima en la industria química y plástica, principalmente de resinas fenólicas.

Otra compañía con tratamiento a gran escala es la Pitt-Consol Chemical Co. Esta compañía trata 20,000 toneladas al año de sosas gastadas, obtenidas de 30 diferentes refinerías. El proceso utilizado ²⁴ es similar al de Merichem, con la diferencia de que en la neutralización se utiliza CO₂ en lugar de H₂S.

IV. Neutralización y agotamiento con vapor.

Este proceso es más drástico que el de neutralización ácida, ya que los efluentes cáusticos se tratan por neutralización y agotamiento con vapor, con lo que se logra una mejor extracción de H₂S de la corriente neutralizada.

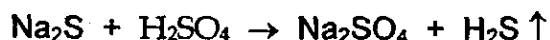
La neutralización se realiza con H₂SO₄, hasta un pH menor o igual a 6, para convertir la mayor parte del sulfuro de sodio a H₂S para el agotamiento. La temperatura del producto neutralizado es incrementada y se envía a una torre de agotamiento con vapor. Las condiciones de operación de este equipo son 60° C y 1.2 kg/cm². El efluente gaseoso tiene un alto contenido de H₂S y se envía a un quemador o a una planta de recuperación de azufre; el efluente cáustico agotado se neutraliza hasta un pH de 7 y se envía a tratamiento biológico. El licenciador de esta tecnología es Zimpro Environmental, Inc.

V. Precipitación de sulfuros con sulfato ferroso.

Las sosas gastadas sulfurosas contienen gran cantidad de sulfuro de sodio, que puede reaccionar con algunas sales metálicas para producir precipitados de sulfuros metálicos. Una de las sales metálicas más usadas es el sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y la reacción se lleva a cabo en condiciones ambientales en un medio alcalino:



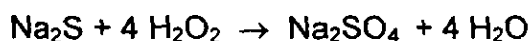
Este proceso se realiza en un reactor intermitente, donde se mezcla la sosa gastada con la sal ferrosa; la alcalinidad del reactor se controla en un pH aproximado de 10, añadiendo H_2SO_4 si es necesario:



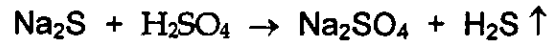
Los hidrocarburos ligeros y el H_2S regenerado son venteados y enviados a un quemador o a una unidad de recuperación de azufre. El sulfuro ferroso insoluble se elimina del efluente por floculación, precipitación, filtración y disposición. El pH del efluente líquido se ajusta con H_2SO_4 y se envía a tratamiento biológico. Este proceso es muy efectivo para eliminar sulfuros, pero se tiene la desventaja de la gran cantidad de lodos de FeS que se producen.

VI. Oxidación con peróxido de hidrógeno.

En un ambiente alcalino, el H_2O_2 oxida rápidamente el Na_2S y el tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) a Na_2SO_4 , lo cual se puede realizar fácilmente cuando las condiciones de reacción como temperatura, tiempo de residencia y concentración de reactivos se controlan.



Las sosas gastadas sulfurosas son tratadas en un reactor agitado, donde se mezcla con H_2O_2 ; posteriormente se envía a un segundo reactor, donde se ajusta el pH hasta menos de 9 con H_2SO_4 .



Cada reactor posee serpentines de agua de enfriamiento para disipar el calor de reacción y líneas de venteo para eliminar el H₂S o hidrocarburos ligeros liberados en las reacciones de neutralización. El gas venteado es principalmente H₂S y se puede enviar a una unidad de recuperación de azufre o a incineración.

VII. Incineración²⁵.

Uno de los tratamientos finales que se pueden utilizar es la degradación térmica de las sosas gastadas, a temperaturas de 800° C a 1,000° C, con lo que se volatilizan los sulfuros y las sales de sodio. El tiempo de residencia en el horno debe permitir la oxidación completa en fase gas de los sulfuros y mercaptanos a sulfatos. Las especies inorgánicas son convertidas a sales fundidas y los gases de salida son enfriados con agua; esto provoca una gran turbulencia y promueve un buen mezclado entre las fases acuosa y gaseosa, además de una rápida transferencia de masa y calor. Las sales inorgánicas inertes son disueltas o forman una pasta y son descargadas.

Los efluentes cáusticos incinerados pueden producir óxido de sodio, Na₂O y otros compuestos corrosivos y tóxicos, por lo que se han establecido restricciones ambientales acerca de la incineración; adicionalmente, el costo de operación y de capital elevados, hacen que esta opción de eliminación de soluciones cáusticas no sea muy atractiva. Sin embargo, es necesario mencionar que en la actualidad el Sistema Nacional de Refinerías emplea este método para la eliminación de las sosas gastadas generadas en sus instalaciones.

VIII. Contenedores de desechos.

Existen también compañías transportistas especializados en desechos industriales que pueden llevar los efluentes cáusticos hasta un quemador local o sitio

de eliminación de desechos. El servicio de contención de desechos puede ser de \$ 0.30 a \$ 2.15/gal o más²¹, dependiendo de la localidad y las leyes que rigen en el sitio de eliminación de desechos.

*IX. Inyección en pozos profundos*²⁵.

Actualmente este método es aplicado en Estados Unidos, sólo en pozos profundos denominados de Clase II; estos depósitos están sujetos a un proceso de reglamentación, requieren de una revisión técnica para asegurar una protección adecuada del ambiente y los mantos acuíferos, así como una revisión administrativa para definir los lineamientos de operación.

El proceso consiste en enviar las sosas sin algún tratamiento previo, almacenarlas en contenedores y posteriormente transportadas vía ferrocarril a dichos pozos de inyección; una cuestión importante de este proceso es que en estos días la inyección de residuos en pozos profundos no se considera aceptable ecológicamente, lo cual seguramente se debe a la inexistencia de un tratamiento previo y a la posible contaminación que se puede provocar a los mantos acuíferos.

2.2.3 Antecedentes al proceso de tratamiento con CO₂.

Después de la revisión de 25 artículos de revistas nacionales e internacionales de Química e Ingeniería Química, se obtuvo amplia información sobre los procesos de tratamiento de sosas gastadas, las tecnologías existentes, las bases teóricas y de diseño implicadas en cada tecnología, la eficiencia asociada a cada una de ellas y las expectativas de la explotación industrial o comercial de los procesos; esta información se presentó resumida en las secciones anteriores.

Adicionalmente se consultaron 9 patentes de procesos de tratamiento de sosas gastadas, con el objeto de definir el proceso a implementar en este estudio, el de

tratamiento con CO₂, comparar las tecnologías y aprovechar la información que sea aplicable. Tales patentes son las referencias 25 a 33 y se presentan ordenadas cronológicamente en la tabla 2.3.

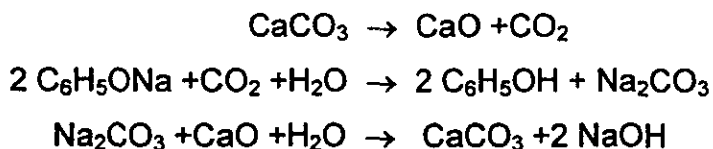
TABLA 2.3. Patentes de procesos de tratamiento de Sosas Gastadas.

PATENTE	NÚMERO
Treatment Of Spent Aqueous Solutions Of Caustic Soda Used For Purification And Washing Of Petroleum Products; European Pat.	EP 509,964
Regenerating Spent Caustic Cresylate Solutions; US Pat. (1972)	US 3,692,453
Regeneration Of Alkaline Treating Agents. US Pat.	US 4,519,881
Neutral Oil Recovery Process For The Production Of Naphthenic Acids. US Pat. (1900).	US 5,011,579
Caustic Sulfide Wet Oxidation Process. US Pat.	US 5,082,571
System For Concentrating A Spent Caustic Stream. US Pat.	US 5,209,828
Treatment Of Spent Refinery Caustic; US Pat. (1992)	US 5,134,329
Process For The Regeneration Of Sodium Hydroxide From Sodium Sulfide. US Pat.	US 5,508,018
Process For Treating Wastewater Containing Phenol, Ammonia, And COD. US Pat.	US 5,552,063

Del análisis de estas referencias, se concluyó que sólo dos de ellas (celdas sombreadas en la tabla 2.3) presentan antecedentes al empleo de CO₂ para el tratamiento de desechos cáusticos; la primera es de 1972 y la segunda de 1992. A continuación se presenta la información obtenida de ellas.

Los objetivos de la primera patente²⁷ son principalmente dos: la regeneración de NaOH y la recuperación de compuestos cresílicos a partir de las corrientes de sosas gastadas. En este proceso se utilizan dos reactores de lecho fluidizado, una zona de recuperación y otra de regeneración cáustica. En el primer reactor se genera gas ácido (CO₂) para la reacción de neutralización y óxido de calcio (CaO) a partir de carbonato de calcio; en el segundo reactor se neutraliza la corriente de sosas gastadas con CO₂, en la zona de recuperación se separan los compuestos orgánicos y

finalmente se regenera la sosa por la reacción del CaO con los carbonatos producidos en el último reactor. Dichas reacciones son:



Los equipos principales utilizados son los reactores continuos de lecho fluidizado y las dos primeras reacciones son llevadas a cabo en fase gas, después de las cuales la separación de orgánicos recuperables y agua se da por condensación de la mezcla vaporizada. La tercera reacción, regeneración de la sosa cáustica, es en solución y se utilizan los carbonatos formados en la segunda reacción y el óxido de calcio de la primera.

En este proceso no se habla de la calidad del agua generada, por lo que no es posible determinar su efectividad. Por otro lado, la patente es de 1972, por lo que 25 años después, esta tecnología y proceso son del dominio público.

El proceso presentado por el texto³² de 1992, utiliza una torre de absorción con reacción, en la que se alimenta la corriente cáustica líquida y una corriente rica en CO₂ a contracorriente. Por la parte superior sale una mezcla de gases ácidos (H₂S y CO₂), la cual se manda a una unidad de recuperación de azufre y por la parte inferior se extrae una fase acuosa de bicarbonatos de sodio NaHCO₃, que se manda a un tanque contenedor. La corriente gaseosa alimentada debe contener del 80 al 100% de CO₂ y se utilizan de 1 a 3 moles de CO₂ por cada mol de alcalinidad alimentado; en este proceso se generan corrientes acuosas con 500 ppm de fenoles

Dicho tratamiento se centra en la regeneración de azufre a partir del H₂S producido en la reacción de sulfuros y mercapturos de sodio con el CO₂, en la torre de absorción con reacción que opera en un intervalo de temperaturas muy amplio (de

40 a 90° C). La corriente líquida de salida se separa en una fase orgánica y otra acuosa (que contiene como mínimo 500 ppm de fenoles) y se envían a disposición sin proponer algún tratamiento; los fenoles retenidos en los sólidos generados son extraídos con algún hidrocarburo ligero. En este caso no se propone la regeneración de NaOH.

Varias operaciones mencionadas anteriormente son muy similares a las que se utilizaron experimentalmente en la UNAM, pero precisamente se analizaron las diferencias y similitudes de los procesos patentados con el propuesto actualmente, para evitar entrar en conflictos de tipo legal con respecto a la violación de derechos de la propiedad industrial.

Dentro de este contexto, se ha pensado en la posible patentabilidad del proceso desarrollado, consultando guías³⁵ del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (IMPI). Como resultado, se llegó a la determinación de que el proceso cumple con los tres requisitos más importantes que debe satisfacer una patente: la *originalidad*, la *no obviedad* y la posibilidad de una *explotación industrial*. Actualmente se trabaja en la elaboración del resumen para la Solicitud de Patente, ante el IMPI.

2.3. Importancia de los mecanismos de Transferencia de Masa en la Industria Química.

Se ha mencionado anteriormente que las operaciones de transferencia entre gases y líquidos son muy comunes en cualquier tipo de industria. Sin embargo, muchas veces es muy difícil obtener información precisa de los fenómenos físicos y químicos (en microescala) que suceden en la región inmediata a una interfase. En tales casos es muy útil desarrollar modelos matemáticos del proceso, partiendo de la información más básica conocida.

El hecho más relevante con respecto a la transferencia de masa es que la resistencia está confinada a una estrecha región adyacente a la interfase. En este caso, la resistencia se refiere a la relación del gradiente de un potencial determinado ¹ (fuerza motora) con respecto al *flux* de masa (rapidez de transporte por unidad de área). Para llegar a establecer modelos correctos de los fenómenos de transferencia de masa es necesario comenzar con balances generales.

2.3.1. Balance de materia general para Transferencia de Masa ³⁶.

Para analizar la influencia de cualquier fenómeno sobre la rapidez de transferencia de masa, se comienza con un balance de materia para un componente A en un elemento de volumen estacionario $\Delta x \Delta y \Delta z$, expresado en la ecuación 1.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z = - \frac{\Delta \Phi_{mA}}{M_A} + R_A \Delta x \Delta y \Delta z \quad \left[\frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right] \quad (1)$$

En donde $\Delta \Phi_{mA}$ es el suministro neto de A, C_A es su concentración y R_A es la rapidez de producción de dicha especie en el elemento de volumen. En este elemento de volumen el transporte de la especie A es causado por *flujo de fluidos* y por *procesos difusionales* presentes en el flujo neto del fluido; en caso más simple, cuando sólo es importante la difusión molecular, se aplica la 1ª ley de Fick.

$$J_{Ax} = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (2)$$

En la que J_{Ax} es el *flux* molar de la especie A. Considerando los dos fenómenos simultáneamente la ecuación anterior se modifica:

$$J_{Ax} = v_x C_A - D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (3)$$

Desarrollando esta ecuación para las tres dimensiones, considerando la densidad y D_A constantes, sustituyendo en el balance general (1) y tomado el límite para $\Delta x, \Delta y, \Delta z \rightarrow 0$ resulta en:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -v_x \frac{\partial C_A}{\partial x} - v_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + D_A \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) + R_A \quad (4)$$

Simplificaciones posteriores se pueden hacer a esta ecuación general, como $\delta C_A / \delta t = 0$ para estado estacionario y $R_A = 0$ para transferencia de masa sin reacción. Para transferencia de masa en elementos estancados se tiene:

$$v_x \frac{\partial C_A}{\partial x} = v_y \frac{\partial C_A}{\partial y} = v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0 \quad (5)$$

La importancia de esta última ecuación es que se puede aplicar en problemas de transferencia de masa fluido-fluido y fluido-sólido. Los modelos más sencillos que se han desarrollado para transferencia de masa en interfases, el de *película estancada* y los de *penetración*, se basan en ella.

Teóricamente es posible calcular la rapidez de transferencia de masa interfacial resolviendo la ecuación (4), ya que se obtiene el perfil de concentración en la interfase. Sin embargo, en la práctica no es posible aplicarla, debido a la falta de información sobre el perfil de flujo exacto cerca de la interfase; por esta razón ha sido necesario definir los llamados *coeficientes de transferencia de masa*, como:

$$k_{LA} = \left| \frac{J_A}{C_{Ai} - \zeta_A} \right| \quad [m/s] \quad (6)$$

En la ecuación anterior J_A es el *flux* molar debido a transferencia de masa física y ζ_A es la concentración de A en el seno del fluido; los valores numéricos de los coeficientes son obtenidos experimentalmente, ya que dependen de la geometría del sistema, las propiedades físicas del fluido (como ν , ρ y D_A) y de la hidrodinámica local. Debido a la dificultad para describir la transferencia de masa hacia y a través de interfases partiendo de principios básicos, se han desarrollado modelos simples, descritos en la sección 2.3.2.

2.3.2. Transferencia de Masa en sistemas gas-líquido sin reacción química ³⁶.

Previamente se mencionó que los modelos más simples desarrollados son los de penetración de Higbie y Danckwerts y el de película estancada. Ambos son aplicados amplia y exitosamente en procesos de transferencia de masa con y sin reacción.

I. Modelo de película estancada.

Este modelo fue propuesto por Nernst en 1904, ha sido aplicado exitosamente en transferencia de masa y de calor ¹, y se basa en las siguientes suposiciones:

- ◆ El fluido puede ser dividido en dos zonas: una *película estancada* con espesor δ cerca de la interfase y detrás de ella el seno del fluido (bulk), muy bien mezclado y sin gradientes de concentración.
- ◆ La transferencia de masa es un proceso en estado estacionario.

Con estas suposiciones, si se toma la ecuación general (4), se desprecia la dirección del flujo por la difusividad de A y se considera que la extensión y el radio de curvatura de la interfase son muy grandes comparados con el espesor δ , tal ecuación se reduce a:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = 0 \quad \text{para } 0 \leq x \leq \delta \quad (7)$$

Las condiciones a la frontera son:

$$\begin{aligned} C_A &= C_{Ai} \quad \text{para } x = 0 \quad \text{y} \\ C_A &= C_A \quad \text{para } x = \delta \end{aligned} \quad (8)$$

Resolviendo esta ecuación, sustituyendo el resultado en la ley de Fick (ecuación 2) y aplicando el flux obtenido (J_A) a la definición de k_{LA} (ecuación 6), se obtiene ³⁶:

$$\boxed{k_{LA} = \frac{D_A}{\delta}} \quad (9)$$

Esta ecuación es, de hecho, la definición del espesor de película δ , que no puede ser medido porque es un parámetro teórico. Desde el punto de vista físico, este modelo es poco realista, pero es muy simple y en procesos con reacción química es lo suficientemente preciso para muchos casos prácticos.

II. Modelos de penetración de Higbie y Danckwerts.

Este modelo fue propuesto en 1935 por Higbie ¹, quien aseveró que la mayoría de los equipos industriales de transferencia entre gases y líquidos operaban con base en breves periodos de contacto entre las fases y que tales periodos de tiempo eran muy pequeños como para poder alcanzar el estado estacionario. El presente modelo es considerado, en esencia, no estacionario debido a las suposiciones:

- ◆ Se considera que la interfase está cubierta por pequeños elementos estancados del fluido en cuestión.
- ◆ Después de un tiempo de contacto τ con la interfase, los elementos regresan al seno del fluido, el cual presenta un mezclado uniforme.
- ◆ Los elementos son reemplazados por otros provenientes del seno del fluido, los cuales llegan con una concentración inicial C_A .
- ◆ En la interfase, el proceso de transferencia se da por difusión.

Se asume que la profundidad de penetración es pequeña comparada con el espesor de los elementos, δ_p ; matemáticamente esto significa que la transferencia de masa puede ser descrita por difusión no estacionaria en un medio semi-infinito. Al igual que en el modelo de película estancada, al despreciar la dirección del flujo por la difusividad de A y tomar la ecuación general (4), ésta se reduce a la segunda ley de difusión de Fick:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad \text{para } 0 \leq x \leq \delta_p \quad (10)$$

y las condiciones a la frontera son:

$$\begin{aligned} C_A &= \zeta_A & \text{para } t = 0 \text{ y } x > 0 \\ C_A &= C_{Ai} & \text{para } t > 0 \text{ y } x = 0 \\ C_A &= \zeta_A & \text{para } t > 0 \text{ y } x = \infty \end{aligned} \quad (11)$$

Con el mismo procedimiento que en el modelo de película, se resuelve la ecuación (10), se sustituye el resultado en la ley de Fick (ecuación 2) y se aplica el *flux* obtenido ($J_{A\tau}$) a la definición de k_{LA} (ecuación 6), finalmente se obtiene³⁶:

$$k_{LA} = 2 \sqrt{\frac{D_A}{\pi\tau}} \quad (12)$$

La ecuación anterior permite calcular el parámetro de penetración, τ , a partir de valores de k_{LA} obtenidos experimentalmente.

Una modificación muy importante a este modelo fue hecha por Dañckwerts en 1951. En lugar de considerar un tiempo de contacto τ constante, asumió que la posibilidad de que un elemento de superficie sea reemplazado en un periodo de tiempo determinado es independiente de su *edad*, con lo que los periodos de contacto pueden ser de cero a infinito. Así, cada elemento de superficie tiene la misma probabilidad de ser reemplazado en cualquier periodo de tiempo; definiendo la constante s como la fracción de elementos de cualquier edad que son reemplazados por unidad de tiempo (s^{-1}), se obtiene:

$$k_{LA} = 2 \sqrt{D_A s} \quad (13)$$

Con esta teoría, llamada de **renovación de superficie**, se puede obtener la rapidez de renovación superficial, s , a partir de datos de transferencia de masa.

Los tres modelos descritos anteriormente tienen en común que las condiciones hidrodinámicas cerca de la interfase son descritas por algún parámetro: δ , τ , o s y a partir del coeficiente de transferencia de masa, k_{LA} . La elección del modelo es arbitraria, ya que los resultados obtenidos frecuentemente son muy similares, con lo que la aplicación de modelos más complejos no proporcionaría mejores predicciones de la influencia de una reacción química sobre la rapidez de transferencia de masa³⁶.

2.3.3. Transferencia de Masa en sistemas gas-líquido con reacción química.

Cuando una reacción química se realiza en un sistema multifase, la rapidez de reacción depende generalmente de parámetros de transferencia de masa interfacial. En principio, el efecto de la transferencia sobre la rapidez de reacción es negativo³⁷, ya que el reactivo en fase gas que se transfiere a la fase líquida debe vencer las resistencias encontradas en la vecindad de la interfase.

Este proceso también puede ser descrito por los modelos desarrollados en la sección anterior, pero incluyendo el término de reacción en las ecuaciones generales desarrolladas. A este respecto, los modelos son aplicados en reacciones de *primer* o *pseudo-primer* orden^{36, 38, 39} y la ecuación general es:



El concepto de *reacción de pseudo-primer* orden significa que intrínsecamente existe un orden mayor que 1 (y menor que 2), pero se puede reducir a un caso de aparente primer orden y matemáticamente se puede manipular como tal^{38, 39}.

I. Modelo de película estancada.

Las premisas son las mismas y se parte de la ecuación (7) incluyendo el término de generación por reacción: $R_A = -k_1 C_A$.

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} + R_A = 0 \quad (15)$$

Las condiciones a la frontera son las mismas (ecuación 8) y la solución es³⁶:

$$\frac{C_A}{C_{A1}} = \frac{1}{\sinh \phi} \left[\sinh \left[\phi \left(1 - \frac{x}{\delta} \right) \right] + \frac{C_A}{C_{A1}} \sinh \left(\frac{x\phi}{\delta} \right) \right] \quad (16)$$

El parámetro adimensional ϕ , se define como el módulo de reacción: $\phi = \delta \sqrt{\frac{k_1}{D_A}}$. Tomando la definición de δ obtenida en la ecuación (9), ϕ se puede redefinir como:

$$\phi = \frac{\sqrt{k_1 D_A}}{k_{LA}} \quad (17)$$

Este nuevo parámetro coincide con la definición del número adimensional de Hatta (Ha), el cual relaciona la transferencia de masa por reacción química a la transferencia de masa como proceso físico. La ecuación (16) tiene dos límites asintóticos: a) cuando $\phi \rightarrow 0$, $\sinh \phi$ y $\tanh \phi$ tienden a 0, mientras $\cosh \phi$ tiende a 1 y b) cuando $\phi \gg 1$, $\sinh \phi$ y $\cosh \phi$ tienden a ∞ , mientras que $\tanh \phi$ tiende a 1. Estas funciones asintóticas y sus límites se aprecian en la figura 2.1.

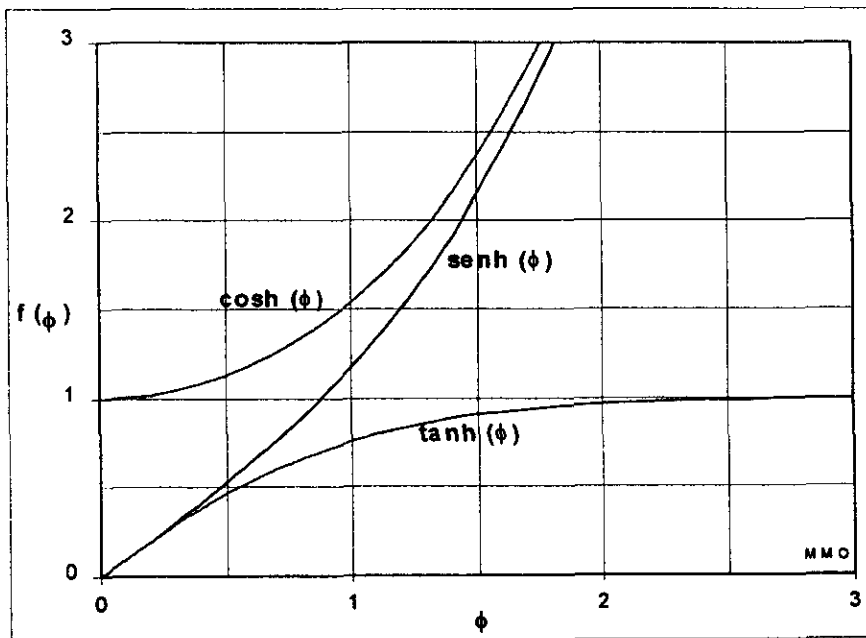


FIGURA 2.1. Gráficas de funciones hiperbólicas para la solución de modelos matemáticos.

Los límites matemáticos descritos definen que si $\phi \ll 1$ ($Ha < 0.3$) la reacción difícilmente se realiza en la película y si $\phi \gg 1$ ($Ha > 0.3$) el reactivo se consume casi totalmente dentro de ella. De aquí se desprende un criterio muy importante para la "rapidez" de una reacción: para reacciones *lentas* $Ha < 0.3$ y para las *rápidas* $Ha > 2$.

Cuando una reacción es lenta, su presencia no tiene efecto sobre la rapidez de transferencia de masa, pero si la reacción es rápida, el proceso de transferencia de masa se ve incrementado o acelerado (por el incremento de dC_A/dx en la interfase). Un término de uso frecuente es el *factor de incremento* (E_A), definido como:

$$E_A = \frac{J_A \text{ con reacción}}{J_A \text{ sin reacción}} \quad (18)$$

Recordando que J_A se obtiene evaluando la 1ª ley de Fick en $x=0$, este factor de incremento se utiliza para determinar el efecto de una reacción química sobre la rapidez global de transferencia de masa. Para el modelo de película estancada, se concluye que:

$$E_A = Ha = \phi = \frac{\sqrt{k_1 D_A}}{k_{LA}} \quad (19)$$

II. Modelo de penetración de Higbie.

Una consideración muy importante es que inicialmente la concentración del reactivo gaseoso es cero en el seno del líquido ($\zeta_A = 0$) y se parte de la ecuación (10) con el término de reacción incluido, $R_A = -k_1 C_A$:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + R_A \quad (20)$$

La expresión anterior se resuelve con $\zeta_A = 0$ y aplicando las condiciones límite dadas en la ecuación (11):

$$\frac{C_A}{C_{A_i}} = \frac{1}{2} e^{-x\sqrt{k_1/D_A}} \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_A t}} - \sqrt{k_1 t}\right) \right] + \frac{1}{2} e^{x\sqrt{k_1/D_A}} \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_A t}} + \sqrt{k_1 t}\right) \right] \quad (21)$$

El flux a través de la interfase (J_A) se obtiene derivando esta ecuación y con la 1ª ley de Fick; la rapidez de transferencia de masa promedio está dada por la integral de J_A (t) evaluada de 0 a τ .

$$J_{A\tau} = \sqrt{k_1 D_A} \left[\left(1 + \frac{1}{2k_1 \tau} \right) \operatorname{erf}(\sqrt{k_1 \tau}) + \frac{1}{\sqrt{\pi k_1 \tau}} e^{-k_1 \tau} \right] \quad (22)$$

En esta ecuación también se presentan las soluciones asintóticas descritas en el modelo anterior: cuando $k_1 \tau < 0.1$, la reacción se realiza en el seno del fluido y cuando $k_1 \tau > 5$ prácticamente todo A es consumido cerca de la interfase.

El grupo adimensional $k_1 \tau$ es la relación entre la rapidez de reacción (k_1) y la rapidez de renovación del fluido (l/τ), que se relaciona con la rapidez de transferencia de masa sin reacción. La relación con el coeficiente de transferencia de masa se da a través de la ecuación (12).

$$k_1 \tau = \frac{4k_1 D_A}{\pi k_{LA}^2} = \frac{4}{\pi} Ha^2 \quad (23)$$

Para este modelo el factor de incremento puede tomar distintos valores, de acuerdo con los límites asintóticos mencionados anteriormente: $E_A = 1$ (para $Ha < 0.3$ o $k_1 \tau < 0.1$) y $E_A = Ha$ (para $Ha > 2$ o $k_1 \tau > 5$).

III. Modelo de renovación superficial de Danckwerts³⁶.

Con la modificación de Danckwerts al modelo de Higbie (ecuación 13), se obtiene para la transferencia de masa con reacción química:

$$J_A = k_{LA} \left[C_{A_i} - \frac{C_A}{1 + Ha^2} \right] \sqrt{1 + Ha^2} \quad (24)$$

Tres aspectos de esta ecuación son muy destacables: comparada con la de Higbie, es una solución muy sencilla, puede ser aplicada cuando $\zeta_A \neq 0$ y los límites asintóticos descritos anteriormente también aplican.

Cabe mencionar que los límites asintóticos, así como los intervalos para el número de Ha tienen exactamente el mismo significado físico y químico para los tres modelos de transferencia de masa con reacción química.

2.3.4. Diseño de reactores para dispersiones gas-líquido ^{1, 37, 40}.

El enfoque de los modelos teóricos de las secciones anteriores es hacia la descripción *microscópica* o de *microescala* de los procesos de transferencia de masa con reacción química y se basan en propiedades cinéticas, de transporte y de difusión del sistema. Sin embargo, en el diseño de reactores es necesaria la determinación experimental o el cálculo de dichos parámetros y esto obedece a variables como la geometría del sistema, las condiciones de operación, el equipo utilizado, la forma en que se realiza el contacto entre las fases y a sus propiedades físicas; con ello es posible llegar a un modelamiento en macroescala.

Uno de los aspectos más importantes de los reactores con una fase gaseosa dispersa en una líquida es la forma en que se logra tal dispersión, que corresponde al arreglo y construcción de cada tipo de reactor, pero el rasgo en común es la presencia de burbujas de gas como fase dispersa y el líquido como fase continua. Debido a que la formación e intensidad del contacto interfacial están dadas por la manera y rapidez con que se suministre al sistema la energía necesaria para lograr la dispersión del gas en el líquido, los reactores de dispersión se clasifican en ³⁷:

- ◆ Reactores con energía suministrada por la fase gas.
- ◆ Reactores con energía suministrada por la fase líquida.
- ◆ Reactores con energía suministrada por elementos operados mecánicamente.

En el presente estudio sólo se abordará la última categoría, ya que es la que se aplica al sistema utilizado experimentalmente. Previamente es necesario abordar las bases teóricas de la formación y comportamiento de burbujas.

I. *Velocidad terminal de burbujas de gas*^{40, 41, 42}.

El movimiento ascendente de burbujas en líquidos ha sido estudiado extensamente y se ha aceptado que la velocidad de elevación de burbujas de gas aisladas depende de su diámetro. La velocidad terminal (o de elevación) es función del tamaño de partícula (D_p), el perfil de velocidad general para la mayoría de los sistemas gas-líquido con importancia industrial se presenta en la figura 2.2.

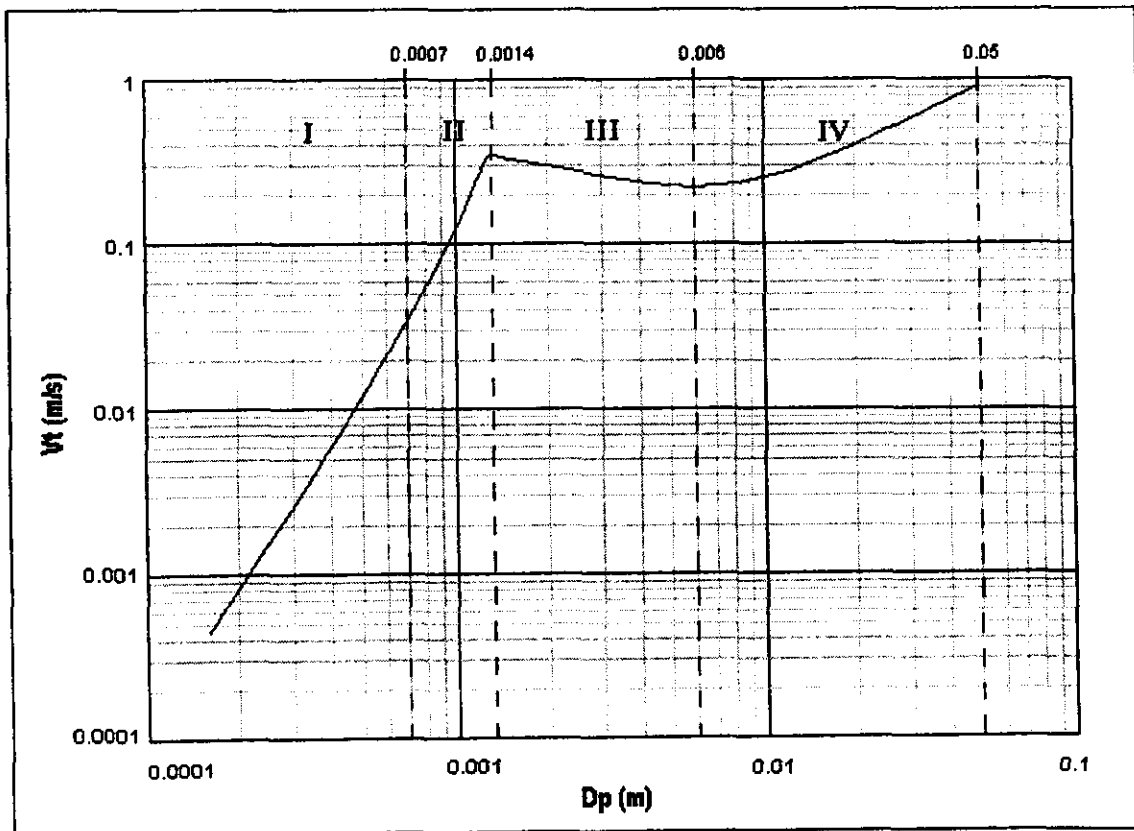


FIGURA 2.2. Velocidad terminal de burbujas de gas en un líquido.

La descripción de las zonas señaladas en la figura 2.2 es la siguiente:

Zona I ($D_p < 0.7 \text{ mm}$). En esta región las burbujas son esféricas y se comportan como esferas rígidas; su velocidad terminal obedece la Ley de Stokes:

$$V_t = \frac{gD_p^2(\rho_l - \rho_g)}{18\mu_l} \quad (25)$$

Zona II ($0.7 < D_p < 1.4 \text{ mm}$). La velocidad también está limitada por la viscosidad, pero existe circulación dentro de la burbuja, por lo que el esfuerzo cortante en la interfase se reduce y V_t es mayor que la predicha por la ley de Stokes. No existen correlaciones para calcularla, pero se puede obtener considerando esta sección como una línea recta con coordenadas dadas por las ecuaciones (25) y (26).

Zona III ($1.4 < D_p < 6 \text{ mm}$). Las burbujas ya no son esféricas y tienden a seguir una trayectoria en espiral o en zigzag. La velocidad terminal se obtiene con:

$$V_t = \sqrt{\frac{2\sigma g_c}{D_p \rho_l} + \frac{gD_p}{2}} \quad (26)$$

Zona IV ($D_p > 6 \text{ mm}$). Las burbujas toman forma semiesférica y se hacen cóncavas hacia abajo. Para esta zona también se utiliza la ecuación (26).

II. Características operacionales de los reactores con agitación mecánica ^{37, 40, 43,}

44.

En este tipo de reactores la dispersión del gas se logra con el uso de agitadores mecánicos, que proporcionan gran intensidad en la transferencia de masa interfacial. Se emplean para reacciones que se realizan en grandes volúmenes de líquido (o largos tiempos de residencia) y en operaciones semicontinuas, en las que el gas entra en contacto con una carga de líquido o suspensión dentro del reactor. La

desintegración de las burbujas debida al esfuerzo cortante inducido por el agitador tiene un efecto positivo en la formación de área interfacial, mientras que el alto grado de turbulencia a microescala influye favorablemente en la transferencia de masa.

Las características hidrodinámicas y de transferencia de masa de estos equipos incluyen la *retención de gas* o *holdup* en el líquido (ϕ_g), el *área interfacial específica* (a_0) y el *coeficiente de transferencia de masa global* en la fase líquida (k_{LA}) o el producto a_0k_{LA} , como un parámetro directo de la intensidad del contacto interfacial.

Existen dos formas en que la energía entra al sistema, correspondientes a dispersión primaria (aereación) y secundaria (agitación), por lo que es necesario definir la *velocidad mínima del impulsor* para lograr una dispersión significativa. Este parámetro a su vez determinará los requerimientos de energía o el *consumo de potencia del impulsor*, que es la cantidad de energía por unidad de tiempo proporcionada por el impulsor al fluido del reactor, el cual puede operar con o sin la presencia de gas.

Todas las características de potencia y dispersión mencionadas están relacionadas específicamente con el tipo de impulsor que se utilice; los impulsores más utilizados en operaciones de transferencia de masa gas-líquido son las *turbinas de disco y hojas planas* (generalmente 6). Para este tipo de impulsor, la **velocidad mínima requerida** está dada por:

$$N_{min} = \left(\frac{1.22}{d_i} + 1.25 \frac{D_{in}}{d_i^2} \right) * \left(\frac{\sigma_l g g^c}{\rho_l} \right)^{0.25} \quad (27)$$

En donde N_{min} está dada en revoluciones por segundo [s^{-1}], D_{in} es el diámetro interno del reactor [m] y d_i es el diámetro del impulsor [m].

La presencia de gas dentro del reactor ocasiona la disminución en la potencia necesaria para mantener el impulsor a cierta velocidad, debido al descenso en la

densidad de la mezcla. Para turbinas de disco y 6 cuchillas planas, la **potencia requerida** es:

$$\begin{aligned} \frac{P_g}{P} &= 1 - 12.2 \frac{Q_g}{Nd_i^3} && \text{cuando } \frac{Q_g}{Nd_i^3} < 0.037 \\ \frac{P_g}{P} &= 0.62 - 1.85 \frac{Q_g}{Nd_i^3} && \text{cuando } \frac{Q_g}{Nd_i^3} > 0.037 \end{aligned} \quad (28)$$

En esta ecuación, Q_g es el flujo volumétrico de gas, P_g es la potencia cuando existe tal flujo y P es la potencia necesaria cuando no lo hay; es común reportar datos de potencia por unidad de volumen de líquido cargado al reactor, en W/m^3 . Las correlaciones (27) y (28) proporcionan los parámetros fundamentales que controlan la hidrodinámica y la transferencia de masa en los reactores con agitación mecánica: si la velocidad del impulsor y la potencia suministrada son las adecuadas, el gas es dispersado en el líquido en forma de minúsculas burbujas, el área interfacial se incrementa y, consecuentemente, el coeficiente de transferencia de masa también aumenta.

III. *Diámetro de burbuja, retención de gas, área interfacial específica y coeficiente de transferencia de masa*^{37, 40, 41, 43}.

Además de la potencia del impulsor, las propiedades físicas del líquido utilizado influyen de gran manera el diámetro medio de las burbujas, principalmente la viscosidad, la densidad y la tensión superficial. Los electrolitos son las soluciones líquidas cuyas propiedades son menos predecibles^{1, 47}, por lo que se han realizado diversos estudios para obtener correlaciones adecuadas a la hidrodinámica de dichas soluciones. Una buena relación de las bases, la aplicación y las referencias a tales correlaciones es presentada por Kaštánek³⁷. Al utilizar turbinas de disco y cuchillas planas, el **diámetro promedio de burbuja** se obtiene mediante la ecuación (29):

$$D_p = \left(\frac{V_l}{P_g} \right)^{0.4} \left(\frac{\sigma_l^3 g_c}{\rho_l} \right)^{0.2} \left(\frac{\mu_g}{\mu_l} \right)^{0.25} \phi_g^m k \quad (29)$$

Donde V_l es el volumen de líquido utilizado, ϕ_g es la retención de gas en el líquido y k y m toman valores de acuerdo al tipo de solución líquida de que se trate:

- ◆ $k=2.25$, $m=0.40$ para agua y soluciones acuosas de compuestos orgánicos.
- ◆ $k=1.90$, $m=0.65$ para soluciones de electrolitos.

En estas correlaciones, se considera como electrolítica aquella solución que contenga electrolitos fuertes como Na_2SO_4 , CaSO_4 , NaCl , KCl , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaSCN , etc., en concentraciones superiores a 0.05 mol/litro³⁷.

La retención de gas en el líquido, ϕ_g , se define como la fracción volumen que ocupa el gas en la mezcla gas-líquido dentro del reactor. También es función de las propiedades de la mezcla, de la velocidad terminal de las burbujas (V_t) y de la variable llamada *velocidad superficial del gas*, definida como el flujo de gas por sección transversal del reactor: $V_g = Q_g / (\pi D_{in}^2 / 4)$.

$$\phi_g = \left[0.24 k \left(\frac{\mu_g}{\mu_l} \right)^{0.25} \left(\frac{V_g}{V_t} \right)^{0.5} \right]^{\frac{1}{1-m}} \quad (30)$$

Las variables m y k conservan el mismo significado que en la ecuación (29). El diámetro de partícula y la retención de gas presentan una dependencia no lineal con la velocidad terminal, que a su vez es función del diámetro de burbuja. Esto resulta en el problema de resolver simultáneamente tres ecuaciones no lineales, con las relaciones y restricciones propias de cada zona de la figura 2.2.

Como se mencionó anteriormente, el **área interfacial específica** depende de la potencia transferida por el impulsor y de la efectividad de la dispersión; la correlación más aceptable para el sistema utilizado en este trabajo es la siguiente.

$$a_0 = \left(\frac{P_g}{\mu_l} \right)^{0.9} V_g^{0.4} \quad (31)$$

Debido a la gran dificultad y baja confiabilidad en la obtención experimental directa del **coeficiente volumétrico de transferencia de masa en fase líquida** para reactores agitados mecánicamente, se ha desarrollado un gran número de correlaciones experimentales para obtener el producto $a_0 k_{LA}$, que proporciona k_{LA} al ser dividido por a_0 . Una de las correlaciones más complejas, pero que engloba los efectos determinantes en la transferencia de masa (propiedades físicas, efectos geométricos, mecánicos y electrolíticos) fue desarrollada por Keitel³⁷:

$$a_0 k_{LA} = \left[\frac{P_g}{V_l \rho_l} \left(\frac{\mu_l g^A}{\rho_l} \right)^{-1/3} \right]^{0.38} \left[\frac{g^2 \rho_l}{\mu_l} \right]^{1/3} \left[\frac{Q_g}{V_l} \left(\frac{\mu_l}{g^2 \rho_l} \right)^{1/3} \right]^{0.84} \quad (32)$$

Finalmente, cabe mencionar que para el diseño de reactores de dispersión con agitación mecánica sólo se considera el coeficiente de transferencia en fase líquida, ya que generalmente difiere en dos o tres órdenes de magnitud con el de la fase gas y la resistencia a la transferencia de masa prácticamente está en la fase líquida^{1, 42}.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

3.1. Manejo de Sosas Gastadas en el laboratorio y los riesgos implicados ⁴⁶.

Se han mencionado en los capítulos anteriores las características tan agresivas y tóxicas de estos residuos, incluso son clasificadas como *Azufre Reactivo* por la RCRA (Resource Conservation and Recovery Act, de Estados Unidos), por lo que es necesario establecer procedimientos muy cuidadosos para su manipulación y procesamiento. El procedimiento seguido fue el siguiente.

- ◆ La obtención de las muestras se hizo directamente de varios tanques de las refinerías de Tula y Salamanca, en recipientes de vidrio de 1 galón de capacidad. El equipo de seguridad utilizado fue: guantes de látex, lentes de seguridad, uniforme de algodón sobre la ropa, casco y zapatos de seguridad.
- ◆ Los garrafones fueron sellados y transportados en cajas de poliestireno, para evitar alguna fuga de los gases disueltos o alguna ruptura en el automóvil en que fueron trasladados.
- ◆ En el laboratorio, todas las operaciones de trasvasado, reacción, separación y tratamiento en microescala, se realizaron dentro de las campanas de extracción, para evitar la acumulación de gases tóxicos (mercaptanos, mercapturos y H₂S).
- ◆ Los sistemas y equipos utilizados en el laboratorio fueron revisados antes de su uso para la detección de fugas, fracturas u otros defectos que ocasionaran la exposición innecesaria a los vapores y líquidos tóxicos.
- ◆ En la manipulación de cualquier reactivo, muestras de sosas gastadas o derivados de las mismas, se utilizaron guantes de látex para evitar el contacto con la piel,

lentes de seguridad para protección de los ojos, batas de laboratorio y máscaras de seguridad para las vías respiratorias, en caso necesario.

- ◆ Todas las áreas y material utilizados se sometían a limpieza y lavado con solución de hipoclorito de sodio (NaClO), ya que este reactivo neutraliza eficientemente las soluciones alcalinas, absorbe el H₂S y precipita el azufre presente y elimina casi por completo los olores desagradables. El NaClO se utilizó en la forma comercial que es utilizado como blanqueador y desinfectante, aproximadamente al 8 % en peso.
- ◆ El material residual utilizado para limpieza (toallas de papel, guantes de látex, etc) se empaquetaba en bolsas de polietileno y se depositaba en los contenedores de basura.
- ◆ Finalmente, las muestras de sosas no utilizadas y los residuos generados en las pruebas de tratamiento, se enviaban nuevamente a la refinería de origen, para su disposición de acuerdo a las normas propias de cada una de ellas.

Ninguna medida de seguridad e higiene es injustificada, sobre todo después de conocer la toxicidad de las especies contenidas en dichos residuos, las cuales se presentan en la tabla 3.1.

TABLA 3.1. Toxicidad de los componentes de las Sosas Gastadas⁴⁷.

ESPECIE	FÓRMULA	DESCRIPCIÓN
Acido Sulhídrico	H ₂ S	Gas inflamable, muy venoso, con olor muy ofensivo. Es perceptible a concentraciones de 0.02-0.13 ppm; se incendia en presencia de flama y en el aire y (4.3-46 % Vol. de H ₂ S); es más pesado que el aire y muy soluble en agua. Es altamente tóxico y asfixiante; muy irritante para ojos y sistema tracto-respiratorio; produce lacrimación, fotofobia, bronconeumonía, disturbios gastrointestinales, vértigo, taquicardia e inconsciencia. LC ₅₀ (en rata, inhalación en 1 h) = 712 ppm.

TABLA 3.1. Toxicidad de los componentes de las Sosas Gastadas (Continuación).

Fenol	ϕ -OH	Se absorbe rápidamente por la piel, estómago y riñones. La ingestión, inhalación de vapores o absorción por la piel resulta en intoxicación sistémica; inicia con una fase de excitación y posteriormente ataca al Sistema Nervioso Central hasta llegar al estado de coma. La exposición prolongada daña el hígado y los riñones, produciendo orina oscura, diarrea, anorexia, disturbio mental, etc. Es muy cáustico y tóxico; LD ₅₀ (en rata, oralmente) = 530 mg/kg.
o-, m-, p-cresoles	H ₃ C- ϕ -OH	De los tres isómeros, el más abundante es el meta- y son muy venenosos; LD ₅₀ (en rata, oralmente) = 1,350 mg/kg (meta-) y 1,800 mg/kg (para-). Exposiciones prolongadas afectan al Sistema Nervioso Central, produce confusión, depresión, cansancio y fallo respiratorio; también puede producir disnea, pulso débil, respiración agitada, daño al hígado y riñones, quemaduras en ojos y piel, dermatitis, etc.
Xilenoles	(H ₃ C) ₂ - ϕ -OH	Sus efectos son prácticamente los mismos que producen los cresoles mencionados previamente.
Tiofenol	ϕ -SH	El olor de este compuesto es muy repulsivo, penetrante y parecido al ácido gálico, especialmente cuando está impuro. Es insoluble en agua, se oxida con aire, principalmente en solución alcohólica amoniacal y forma disulfuros de difenilo. El hidrógeno del grupo -SH es fácilmente reemplazable por metales.
Metil tiofenoles	(H ₃ C) _x - ϕ -SH	Todos los isómeros ebulen a una temperatura aproximada de 195° C. Son muy volátiles, insolubles en agua y su toxicidad ha sido poco estudiada, pero es muy similar a la del Tiofenol.
Sulfuros de sodio y de fenilo	Na ₂ S, ϕ -S- ϕ , ϕ -S-S- ϕ	Las propiedades de los sulfuros de sodio son parecidas a las del H ₂ S, pero son menos volátiles, más estables y se absorben con menor rapidez que aquél. El disulfuro de difenilo es un compuesto pesado y estable, pero es muy irritante de garganta y ojos. Todos los disulfuros provocan jaquecas, náuseas, fatiga, entumecimiento de miembros y daños al hígado.

Notas: ϕ representa un anillo aromático; x puede tomar valores de 1 y 2.

3.2. Caracterización de Sosas Gastadas y corrientes derivadas.

La aplicación de los métodos de caracterización de cualquier muestra o corriente implicada en el proceso total, constituye una guía de los procedimientos a seguir y determina la utilidad de los métodos experimentales aplicados. El hecho de determinar la composición de cada fracción proporciona información necesaria como: eficiencia de las reacciones de neutralización, eficiencia de las operaciones de separación posteriores, datos cuantitativos sobre la eliminación de compuestos no deseados, niveles de aceptación de los efluentes obtenidos, la eficiencia de las técnicas de laboratorio y, globalmente, estos datos definen la tendencia y el éxito de la investigación.

Los métodos de análisis utilizados fueron mencionados en la tabla 2.2, en la sección 2.1 del presente trabajo. La caracterización de las sosas gastadas y corrientes derivadas de su tratamiento incluye los parámetros de la siguiente tabla.

TABLA 3.2. Parámetros de caracterización para las corrientes del proceso.

Densidad (kg/m^3)	Contenido de fenoles (% peso)
pH ($-\log [\text{H}^+]$)	Contenido de tiofenoles (% peso)
Contenido de azufre, sulfuros y mercapturos como Na_2S (% peso)	Alcalinidad total como NaOH (% peso)
	% de gastado como bases débiles (% peso)

Las características de los efluentes cáusticos no son constantes porque dependen del proceso en el que fueron utilizados, del tanque de almacenamiento, de la planta y de la refinería de procedencia. Consecuentemente, los parámetros de caracterización resultaron ser distintos para cada muestra utilizada, ya que se trabajó con sosas gastadas de 5 contenedores distintos: dos de la Refinería de Tula y 3 de la Refinería de Salamanca. Sin embargo, esto resultó ser muy útil para cubrir un amplio intervalo de composiciones y propiedades, como se muestra en la tabla 3.3.

TABLA 3.3. Caracterización promedio de las muestras de Sosas Gastadas empleadas.

MUESTRA	1	2	3	4	5
TANQUE DE MUESTREO	139-F	TV-100	11-E	TV-907	44-F
REFINERÍA DE ORIGEN	Tula	Tula	Salamanca	Salamanca	Salamanca
DENSIDAD (kg/m ³)	1,177	1,157	1,103	1,102	1,121
pH	12.8	12.4	12.7	13.01	13.6
% ALCALINIDAD TOTAL	10.91	9.31	6.55	7.04	9.50
% GASTADO	32.26	34.62	14.29	18.18	33.33
% PESO FENOLES	19.97	1.98	5.76	1.27	4.99
% PESO TIOFENOLES	6.81	1.64	0.53	0.15	0.84
% PESO SULFUROS	1.21	5.8	0.74	0.75	1.36

El término de *caracterización promedio* en el título de la tabla anterior se debe a que se utilizaron varias muestras de cada tanque, obtenidas en las distintas visitas realizadas a las refinerías mencionadas. Los intervalos de visita y adquisición de muestras fueron aproximadamente de 2 meses entre cada una de ellas, por lo que se promediaron las composiciones de las muestras para cada tanque.

Es necesario mencionar que adicionalmente a los métodos analíticos de la tabla 2.2, se emplearon otras técnicas como: espectrofotometría de Ultravioleta, cromatografía de gases con detección de Infrarrojo, con detección de Masas y cromatografía de líquidos (HPLC). Estas técnicas fueron aplicadas principalmente a corrientes orgánicas o con presencia de compuestos orgánicos.

3.3. Pruebas de tratamiento a escala laboratorio.

Las primeras pruebas del proceso de tratamiento con CO_2 se realizaron en pequeña escala, utilizando muestras iniciales de sosas gastadas de aproximadamente 1 kg, para determinar el procedimiento de reacción antes de pasar a mayores escalas; con esto se disminuiría la dificultad implícita en la manipulación de cantidades mayores de dichos residuos y el incremento en el índice de accidentes.

Las operaciones empleadas en todo el proceso fueron muy variadas, por lo que es necesario dividir las y explicarlas por separado; la primera operación, posiblemente la más importante, es la reacción de neutralización de los efluentes alcalinos.

3.3.1. Reacción de neutralización de sosas gastadas con CO_2 .

Al hablar de esta reacción, en realidad se trata de varias reacciones generadas por la neutralización de los iones OH^- con el CO_2 que se ha disuelto en la solución alcalina; esto provoca reacciones subsecuentes de las sales orgánicas presentes y la disminución en el pH de la mezcla. Las reacciones implicadas son:

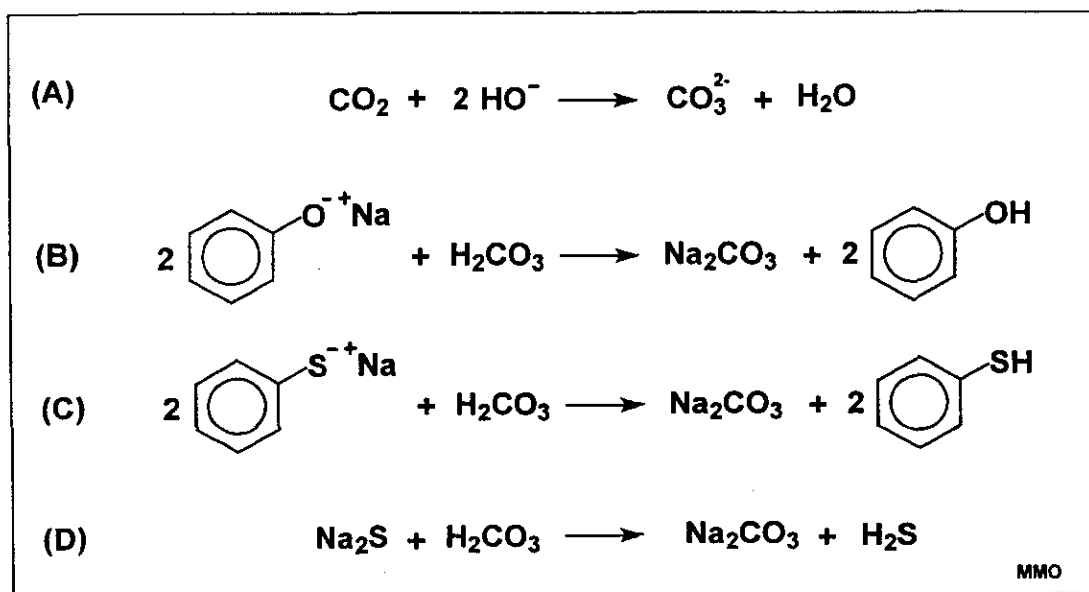


FIGURA 3.1. Reacciones de las Sosas Gastadas con CO_2 .

La reacción (A) de la figura 3.1 se lleva a cabo en la interfase gas-líquido y las restantes son homogéneas, produciéndose en la fase líquida. Las reacciones (B) y (C) son genéricas para varias sales orgánicas, ya que la parte aromática puede cambiar al tener distintos sustituyentes o incluso más de un anillo bencénico; al realizarse la neutralización estas moléculas producen los correspondientes fenoles y tiofenoles.

El sistema y equipo utilizado para la fase de reacción a nivel laboratorio se presenta en la figura 3.2 y su descripción se menciona a continuación.

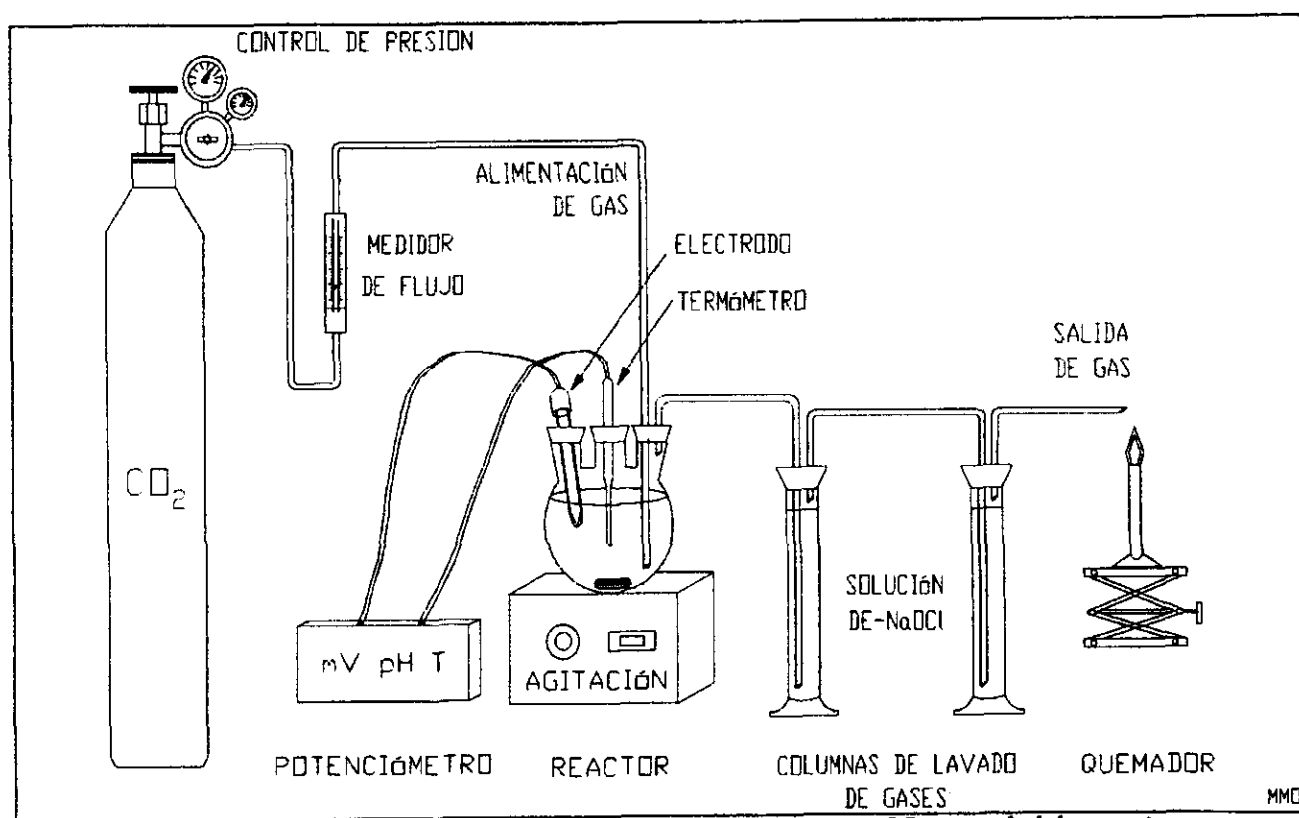


FIGURA 3.2. Sistema para la reacción de Sosas Gastadas con CO_2 a escala laboratorio.

1. El gas de reacción es suministrado a temperatura ambiente por un cilindro de CO_2 con 99.9% de pureza, cuyo flujo es controlado por reguladores de presión y es medido con un rotámetro conectado en línea con la alimentación.
2. El reactor con carácter semicontinuo consta de un matraz de tres bocas cargado con la muestra de sosa gastada, agua de dilución (si es necesario) y una barra de

agitación magnética. En una de las bocas está instalado el electrodo de vidrio/calomel para la medición de pH, conectado al potenciómetro que proporciona las lecturas correspondientes; en otra boca se instaló el indicador de temperatura y algunas ocasiones un manómetro; en la última boca se instalan la alimentación de gas ácido (que casi alcanza el fondo del reactor) y la salida de la mezcla gaseosa producida. En las pruebas 6 y 7 se utilizó un distribuidor de cerámica para el gas, con tamaño de poro teórico de 10 a 15 μL , para hacer más eficiente su distribución.

3. Para evitar posibles fugas, se utilizaron tapones de látex en todas las bocas del reactor y película aislante en todas las conexiones del sistema. La energía calorífica necesaria fue suministrada al reactor por una mantilla de calentamiento (omitida en la figura), controlada por un reóstato y la energía mecánica por la parrilla de agitación.
4. La **temperatura de reacción** se mantiene en el intervalo de 60 a 80° C, esto se debe a que por debajo del rango los carbonatos y bicarbonatos precipitan, mientras que temperaturas superiores provocan arrastre excesivo de agua de la solución y se presentan pérdidas considerables en los balances de materia. La **presión de operación** es la provocada por el flujo de gas, que nunca superó 1 kg/cm^2 en el manómetro.
5. Un parámetro que resultó ser muy importante es el **flujo volumétrico del gas**, ya que determinó la presión del reactor (concentración de CO_2), la rapidez de reacción y la eficiencia de la misma. El flujo de gas suministrado fue de 0.2 a 0.6 L/min ($3.33\text{E}-6$ a $1.0\text{E}-5$ m^3/s). Posteriormente se hará un análisis más profundo de los efectos de esta variable.
6. Con estas condiciones de operación, el parámetro de control de la reacción es el pH de la mezcla (concentración de H^+ u OH^-), que debe ser inferior a 9 o próximo a 8, ya que por debajo de este valor se da la separación de las fases orgánica y acuosa. La primera está constituida por los fenoles, tiofenoles y ácidos orgánicos regenerados, mientras que la última es una solución acuosa de sales de sodio.

Cuando la solución se enfría, se presentan tres fases: orgánica, acuosa y sólidos precipitados.

- La mezcla gaseosa que sale del reactor (CO_2 , H_2S y algunos vapores arrastrados) es enviada a dos columnas de lavado conectadas en serie con el reactor; estas columnas hidrostáticas están constituidas por una solución de hipoclorito de sodio, cuyo efecto ha sido mencionado previamente. Finalmente, la corriente de salida de las columnas de lavado se envía a un quemador de gases, constituido por una boquilla metálica conectada a la flama de un mechero.

Se realizaron 7 pruebas en escala laboratorio: las 2 primeras muy poco exitosas (con técnicas poco depuradas y procedimientos distintos entre sí) y 5 pruebas subsiguientes, con el procedimiento ya establecido. El perfil de pH para las reacciones puede ser apreciado en el gráfico 3.1.

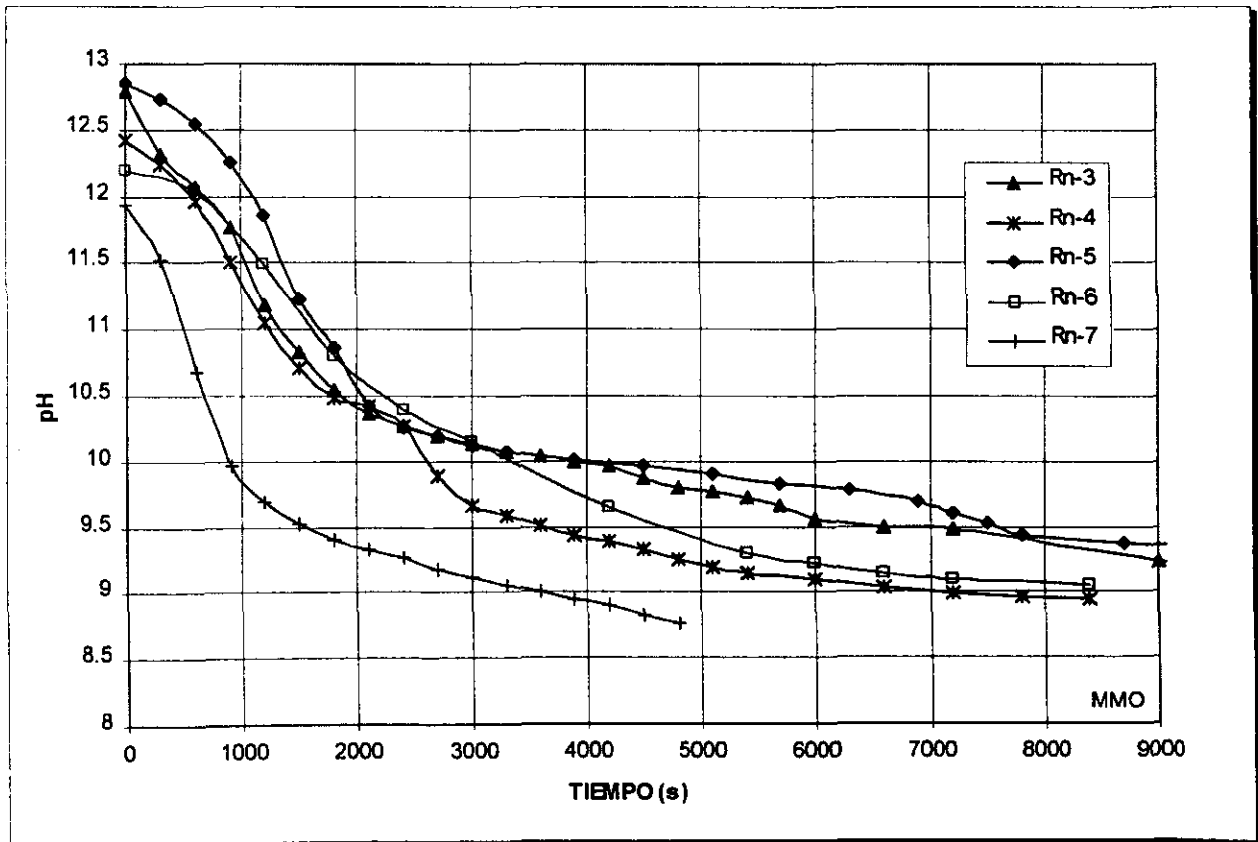


GRÁFICO 3.1. Neutralización de Sosas Gastadas con CO_2 a escala laboratorio.

Es fácil apreciar que todas las reacciones presentan una tendencia similar al disminuir el pH en forma exponencial, pero no se podría generalizar en una ecuación o correlación que prediga el comportamiento de todas ellas. Adicionalmente, puesto que se trata de una reacción heterogénea, es necesario considerar el efecto de parámetros como la agitación o el área interfacial y, con el equipo utilizado a escala laboratorio, no se obtienen datos cuantitativos de ellos.

Por otro lado, una variable muy importante para la determinación de las tendencias cinéticas es la temperatura del reactor, que debe ser bien controlada. En el gráfico 3.2 se presentan los perfiles de temperatura para las reacciones y se observa que el control fue muy poco eficiente, ya que existen grandes variaciones en dicho parámetro. Esto repercute inevitablemente en las lecturas de pH, que también tiene una dependencia con la temperatura.

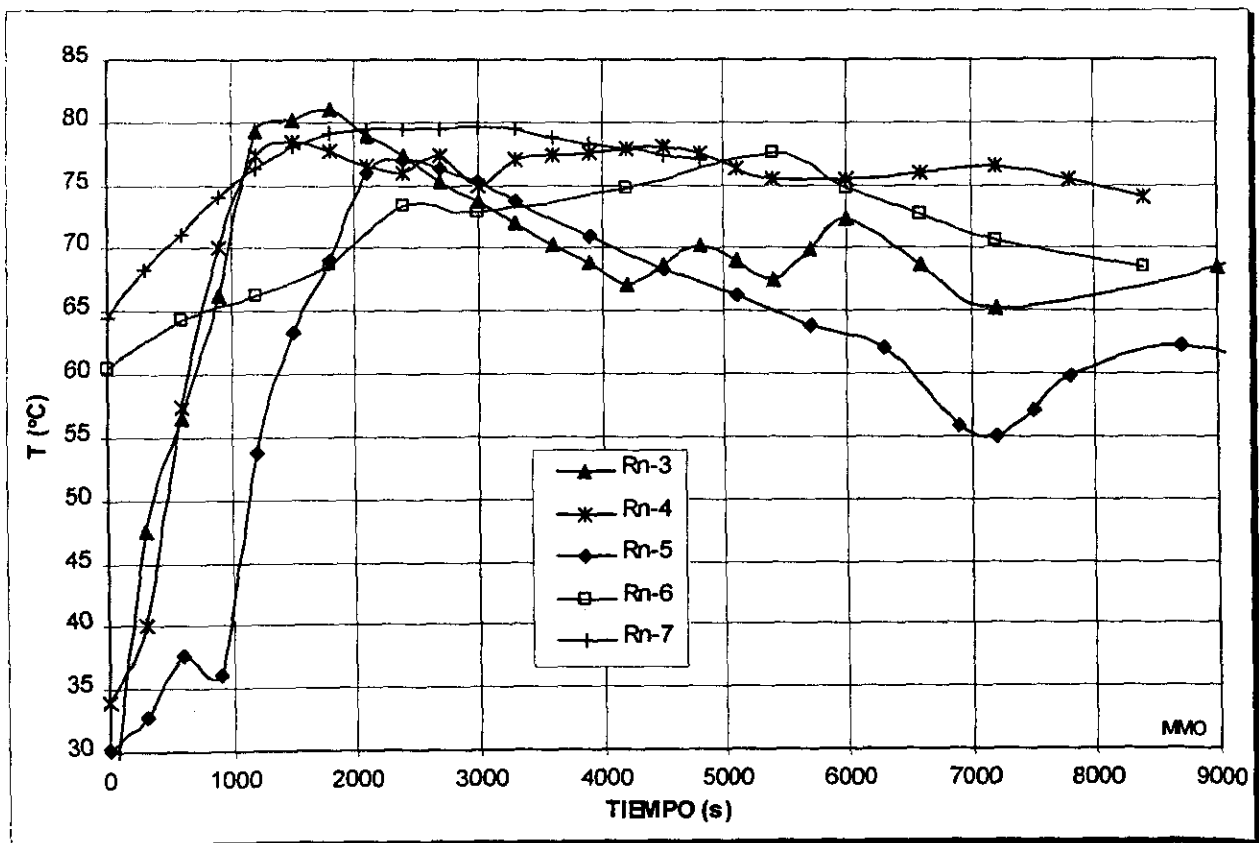


GRÁFICO 3.2. Perfil de temperatura de las reacciones a escala laboratorio.

Después de concluir la reacción, se realizaron los balances de materia correspondientes, basándose en la caracterización de las corrientes resultantes; el resumen de las reacciones 3 a 7 se presenta en la tabla 3.4. En ella se observan importantes datos como el cambio de masas antes y después de la reacción, el tiempo de operación, el flujo de gas utilizado, etc.

TABLA 3.4. Resumen de reacciones de neutralización a escala laboratorio.

Reacción	Tanque	M. Inic. (kg)	M. Fin (kg)	Tiempo (s)	P _{ABS} (atm)	Q _{CO2} (L/min)	CO ₂ ALIMENTADO		CO ₂ RETEN (kg)	H ₂ S PROD (kg)
							(m ³)	(kg)		
3	139-F	0.978	1.016	15000	1.77	0.6	0.1500	0.478	0.038	0.0221
4	TV-100	1.043	1.060	8400	1.77	0.5-0.6	0.0740	0.236	0.018	0.0109
5	139-F	1.018	1.030	13800	1.77	0.2-0.4	0.0786	0.250	0.012	0.0033
6	139-F	1.045	1.096	8400	1.77	0.38	0.0532	0.169	0.051	0.0034
7	11-E	1.004	1.019	4800	1.77	0.4	0.0320	0.102	0.015	0.0061

Todos los datos descritos fueron obtenidos por medición directa, excepto los de las tres últimas columnas. Debido a que el flujo volumétrico es una medida directa, la cantidad de CO₂ alimentado (en unidades de masa) se calcula con las condiciones de presión y temperatura absolutas de la línea de alimentación; la retención de gas en el líquido se obtiene por balances de materia y el H₂S producido se calcula a partir del contenido inicial y final de sulfuros en la mezcla, basándose en la estequiometría de la reacción (D) de la figura 3.1.

Sin embargo, los datos de la tabla anterior no resultaron muy representativos por la variabilidad en las cantidades de sosa tratadas, en los flujos de gas empleados y en el tiempo de reacción que también fue muy distinto, por lo que surgió la necesidad de obtener parámetros unitarios y estandarizados.

Un parámetro que indica directamente el consumo o retención de gas por unidad de sosa tratada, es el *consumo unitario* de CO₂ (g de CO₂/kg de Sosa Gastada neutralizada); a partir de éste, se puede obtener un *factor de consumo*, que es el consumo unitario por unidad de tiempo de reacción (g CO₂/kg SG·s). Otro factor importante, que es uno de los más utilizados en la industria para el diseño y especificación de operaciones gas-líquido, es la relación del flujo volumétrico de gas al volumen de líquido empleados (*G/V*, en m³/m³·s) y cuya importancia será discutida posteriormente. Los resultados para el cálculo de estas relaciones se presentan en la tabla 3.5.

TABLA 3.5. Parámetros representativos de las reacciones a escala laboratorio.

Reacción	TANQUE	CONS CO ₂ (g/kg)	FACT CONS (g/ kg·s)	EFF _{CONS} (%)	G CO ₂ (m ³ /s)	V sosa (m ³)	GV (m ³ /m ³ ·s)
3	139-F	38.66	2.577E-03	7.91	10.00E-06	8.307E-04	12.038E-03
4	TV-100	17.07	2.033E-03	7.54	8.810E-06	9.010E-04	9.7771E-03
5	139-F	11.78	0.854E-03	4.79	5.696E-06	8.659E-04	6.5777E-03
6	139-F	48.82	5.812E-03	30.19	6.333E-06	8.883E-04	7.1300E-03
7	11-E	15.24	3.175E-03	15.0	6.667E-06	9.101E-04	7.3255E-03

Al realizar las reacciones de neutralización, en cada una de ellas se fueron aplicando mejoras consecutivas al proceso, sin embargo, el consumo de CO₂ no tiene una tendencia definida, ya que en este factor no se advirtió un incremento consecutivo.

Todas las reacciones, excepto las 2 últimas, presentaron valores muy bajos en el factor de consumo y en la eficiencia del mismo; esto es notable ya que el consumo de CO₂ y el flujo de gas no presentan las mismas tendencias, incluso en las primeras pruebas se emplearon los flujos más altos. La causa principal es que en las reacciones 6 y 7 se instaló el distribuidor de cerámica en la línea de alimentación de gas dentro

del reactor, lo que incrementó la eficiencia en la distribución del mismo y el área de contacto interfacial.

Adicionalmente, las últimas reacciones fueron las más cortas, por lo que se comprobó que el sistema de distribución de CO₂ y el área de contacto gas-líquido son los factores determinantes del proceso (en realidad es el mecanismo de transferencia de masa interfacial). Los resultados anteriores aportan datos muy valiosos con respecto a la relación G/V, al establecer sus límites, o al menos, el intervalo en el que la operación será más eficiente: **de 6 a 9 l/s de gas por m³ de sosa gastada.**

3.3.2. Tratamiento de fases orgánicas recuperadas.

Anteriormente se mencionó que al concluir la reacción se presentaban 2 fases en el reactor o incluso tres. Estrictamente, haciendo el balance de materia en el bloque de separación, se pueden presentar 4 corrientes de salida: la mezcla gaseosa, la fase orgánica, la fase acuosa y algunas veces la fase sólida.

La mezcla gaseosa no es sometida a separación alguna y el tratamiento aplicado ya fue descrito anteriormente. Las fases líquidas inmiscibles son separadas con embudos de separación y cuando hay sólidos presentes son separados por filtración.

La fase orgánica todavía está muy impura, por lo que se somete a destilación. La primera fracción (destilado ligero) generalmente es agua que arrastra algunos sulfuros ligeros, los cortes intermedios o destilados intermedios son mezclas viscosas de fenoles y tiofenoles y los fondos son ácidos orgánicos de cadena larga y disulfuros pesados, conocidos como "gomas" por su alta viscosidad y dificultad para procesarlos. Los balances de materia para la separación de corrientes orgánicas se presentan en la tabla 3.6.

TABLA 3.6. Balances de materia para separación de fases orgánicas recuperadas.

REACCIÓN (tanque)	FRACCIÓN	PESO (kg)	COMPOSICIÓN (% PESO)			
			FEN	TIOFEN	H ₂ O	OTROS
3 (139-F)	FASE ORG	0.211	66.87	14.19	1.20	17.74
	DEST. LIG	0.029	60.60	27.34	8.73	3.33
	DEST. INT	0.150	80.12	13.65	-	6.23
	FONDOS	0.032	10.67	4.84	-	84.49
4 (TV-100)	FASE ORG	0.178	72.31	13.64	4.32	9.73
	DEST. LIG	S/D	-	-	-	-
	DEST. INT	S/D	-	-	-	-
	FONDOS	S/D	-	-	-	-
5 (139-F)	FASE ORG	0.181	64.50	22.44	2.63	10.43
	DEST. LIG	0.020	59.36	15.13	23.80	1.71
	DEST. INT	0.144	72.62	25.32	-	2.06
	FONDOS	0.017	1.81	6.63	-	91.56
6 (139-F)	FASE ORG	0.240	58.18	25.84	1.54	14.44
	DEST. LIG	0.017	60.60	17.24	21.74	0.42
	DEST. INT	0.187	68.62	30.32	-	1.06
	FONDOS	0.036	2.82	6.63	-	90.55
7 (11-E)	FASE ORG	0.105	59.01	16.56	4.01	20.43
	DEST. LIG	0.015	59.78	12.15	28.07	0.00
	DEST. INT	0.073	71.30	21.00	-	7.70
	FONDOS	0.017	5.54	1.36	-	93.10

Se puede observar que las fracciones orgánicas más abundantes y puras son los destilados intermedios, por lo que se pensó en la posibilidad de ser aprovechados como materia prima en algún tipo de industria química que procese fenoles y/o tiofenoles; tal es el caso de un tipo de industria de polímeros, la de Resinas Fenólicas. Debido al interés que desde un principio había generado la recuperación de especies orgánicas de las sosas gastadas, dichas fracciones se analizaron por **cromatografía de gases con detección de IR y de Masas**, además de caracterizarlas con los métodos mencionados previamente. Los resultados más representativos arrojados por los análisis cromatográficos se resumen en la tabla siguiente.

TABLA 3.7. Composición promedio de las fases orgánicas recuperadas.

ESPECIE	% peso	ESPECIE	% peso
Fenol	7.66	Tiofenol	0.79
o-cresol	43.4	o-metil tiofenol	7.66
m-cresol	12.82	2,4-dimetil tiofenol	0.43
p-cresol	2.5	2,5-dimetil tiofenol	4.77
o-etil fenol	4.3	2,6-dimetil tiofenol	0.52
2,6-Xilenol	1.36	TOTAL TIOFENOLES	13.65
2,5-Xilenol	8.82	OTROS	3.78
3,5-Xilenol	1.76		
TOTAL FENOLES	82.62	TOTAL	100

Es muy fácil apreciar que la cantidad de compuestos aromáticos que son encontrados en las fases orgánicas es muy considerable, por lo que se agrupan como los *fenoles* y *tiofenoles* más representativos. El grupo de los fenoles constituye más del 80% de las corrientes orgánicas, el de los tiofenoles representa más del 12% y el resto incluye los compuestos pesados e impurezas presentes; con esta composición global y con las cantidades que se generarían en macroescala (con base en la producción diaria de sosas gastadas de las Refinerías) es factible una industrialización o comercialización de tales corrientes.

Los fenoles más abundantes son el orto- y meta- cresol, es decir, fenoles monosustituídos; esta propiedad química es la más importante si se deseara utilizar como materia prima en reacciones de polimerización para la producción de resinas fenólicas^{50, 51}. Para comprobar y validar esta opción, se abrió una línea de investigación enfocada al estudio de las reacciones y condiciones implicadas en la obtención de dichos polímeros; el estudio y los resultados experimentales fueron muy alentadores y son descritos por Gaytán⁴⁷ en su trabajo de tesis.

Existen dos métodos de producción de resinas Fenol-Formaldehído (RFF) de acuerdo al tipo de catálisis que se utilice^{50, 53}:

- Catálisis ácida. Se utiliza exceso de fenol sobre formaldehído, la resina producida es llamada *novolac* y es termoplástica
- Catálisis básica. Se utiliza exceso de formaldehído sobre fenol, el producto obtenido es llamado *resol* y es un polímero termofijo.

El mecanismo de reacción para la producción de resinas fenólicas con catálisis alcalina se observa en la figura 3.3.

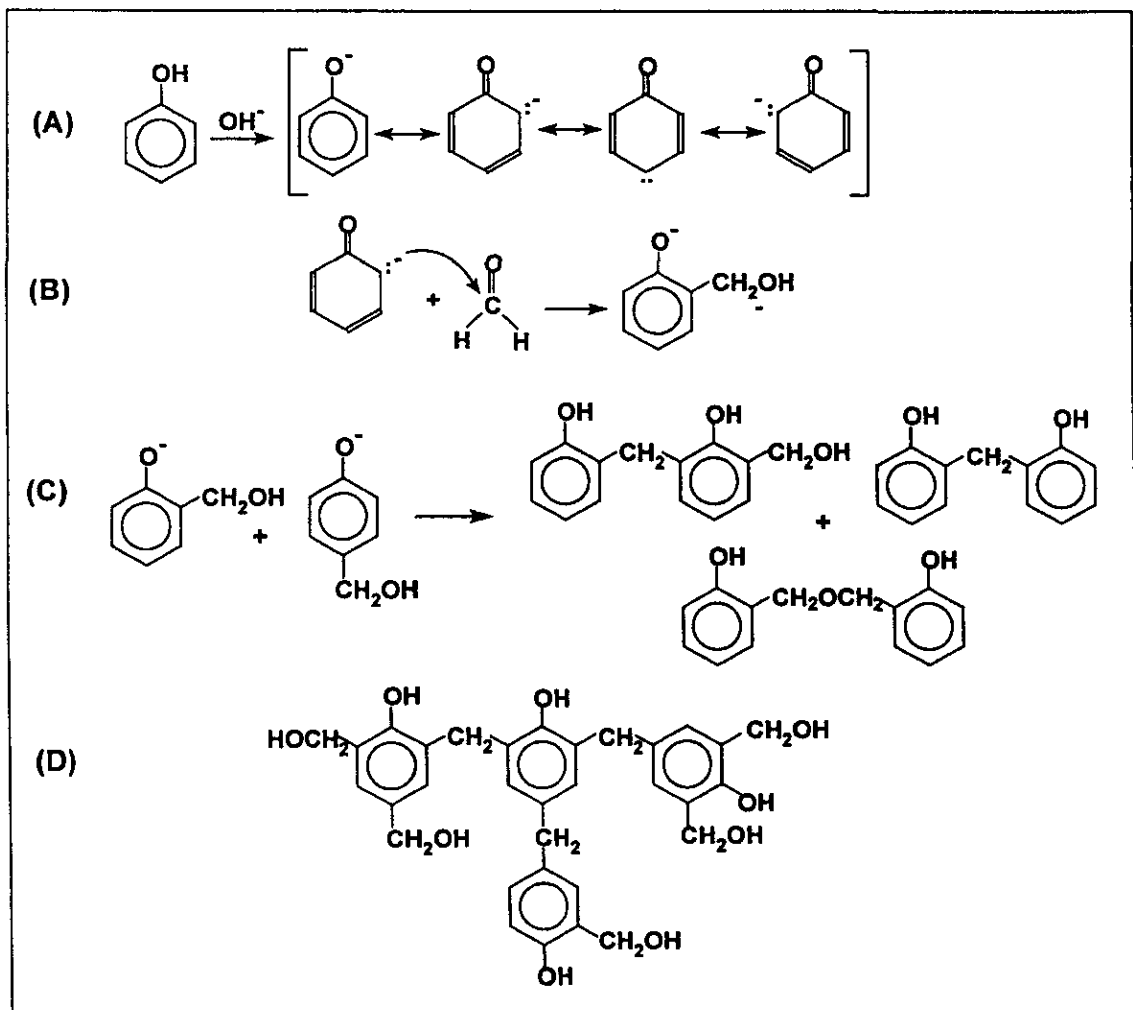


FIGURA 3.3. Reacciones de formación de Resinas Fenólicas con catálisis alcalina.

Basándose en el esquema de reacción presentado y en las referencias citadas, en este estudio se aplicó catálisis alcalina y en las pruebas a nivel laboratorio para la obtención de *resoles* se utilizó la mezcla de compuestos orgánicos recuperados, con la composición promedio de la tabla 3.7. El formaldehído se utilizó en solución acuosa al 36 % (*formalin*, $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}$) y como catalizador se utilizó NaOH.

Las relaciones molares Fenol:Formaldehído utilizadas fueron de 1:1, 1:1.5 y 1:2, mientras que la carga de NaOH es del 20 al 25% en peso de fenoles utilizados. El catalizador se adiciona de manera continua durante el periodo de reacción (aproximadamente 1.5 horas) y la temperatura de reacción se mantiene entre 50 y 60° C. Los resultados de algunas pruebas se describen en la tabla 3.8.

TABLA 3.8. Resumen de pruebas para producción de Resinas F-F.

Relación F:F	Fenoles (g)	Formaldehído (g)	NaOH al 50% (g)	Carga total (g)	Resina producida (g)
1:1	93	78	40	211	101
1:1.5	93	117	40	250	140
1:2	93	156	40	289	179

Se aprecia que al aumentar la relación F:F, el rendimiento de resol con respecto a la carga total también se incrementa (del 48 al 62%). Esto indica que hay mayor sustitución de los grupos HO- (agregación de formaldehído) y al mismo tiempo un mayor grado de entrecruzamiento⁵⁵. El grado de entrecruzamiento se ve reflejado en la viscosidad intrínseca de la resina y en el peso molecular de la misma.

Para caracterizar los resoles producidos se utilizaron métodos basados en la medición de las propiedades mencionadas previamente, como HPLC y viscosimetría^{55, 56, 57}. Los avances y resultados del estudio experimental, de las pruebas de caracterización y de las proyecciones a mayor escala serán presentados ampliamente por Gaytán⁴⁷.

3.3.3. Tratamiento de las fases acuosa y sólidos obtenidos.

Uno de los objetivos iniciales del proyecto fue proponer y establecer el destino final de todas las corrientes generadas en el proceso. En esta sección se describirán los tratamientos propuestos para la fase acuosa y los sólidos obtenidos al tratar las sosas gastadas con CO_2 , para lo cual es necesario determinar su composición.

La fase acuosa de la que se ha hablado es una mezcla de sales de sodio disueltas, principalmente Na_2CO_3 y NaHCO_3 (llamadas en conjunto *bases débiles*), trazas de catalizadores provenientes del lavado cáustico y pequeñas cantidades de compuestos orgánicos disueltos. A pesar de ello, los niveles de fenoles y tiofenoles en la fase acuosa todavía son altos, por lo que aún no puede ser utilizada en ningún otro proceso ni ser enviada a drenajes municipales; con tal panorama, es necesario emplear otras operaciones de separación y tratamiento.

Cuando las corrientes acuosas se enfrían, la solubilidad de las sales presentes disminuye y estas precipitan en forma de cristales; cuando el grado de saturación es muy alto, no es necesario que la corriente se enfríe para notar la presencia de cristales, los que se separan por filtración. Posteriormente, la fase acuosa filtrada se destila para separar el agua de los orgánicos con punto de ebullición mayor y concentrar las sales de sodio todavía presentes.

La destilación no fue suficiente para una eliminación ecológicamente aceptable de los aromáticos presentes en el agua, por lo que se implementaron otras técnicas de depuración que serán descritas posteriormente. La composición cuantitativa de las corrientes descritas hasta el momento, para las cinco pruebas a escala laboratorio, es presentada en la tabla 3.9.

TABLA 3.9. Composición promedio de las fases acuosas y sólidas generadas en el proceso.

REACCIÓN (tanque)	FRACCIÓN	CANT (kg)	COMPOSICIÓN (% PESO)				
			FEN	TIOFEN	Na ₂ CO ₃	H ₂ O	OTROS
3 139-F	FASE ACUO	0.792	5.41	1.61	36.12	56.83	0.02
	AGUA DEST	0.399	1.86	0.04	0.65	97.44	0.01
	SOLIDOS	0.393	9.02	3.21	72.10	15.64	0.03
4 TV-100	FASE ACUO	0.882	1.23	0.23	13.97	83.46	1.11
	AGUA DEST	0.747	1.24	0.16	1.80	96.76	0.04
	SOLIDOS	0.136	1.15	0.63	81.04	10.18	7.00
5 139-F	FASE ACUO	0.850	1.98	0.28	37.25	59.22	1.26
	AGUA DEST	0.494	1.39	0.14	0.65	97.82	0.00
	SOLIDOS	0.356	2.80	0.48	88.10	5.60	3.02
6 139-F	FASE ACUO	0.856	0.83	0.11	34.10	63.67	1.29
	AGUA DEST	0.413	1.62	0.13	0.65	97.52	0.08
	SOLIDOS	0.443	0.10	0.09	65.30	32.10	2.41
7 11-E	FASE ACUO	0.892	1.83	0.46	11.40	86.27	0.04
	AGUA DEST	0.784	1.24	0.16	1.80	96.76	0.04
	SOLIDOS	0.108	6.15	2.63	81.02	10.18	0.02

Los métodos analíticos utilizados proporcionan las concentraciones de todos los componentes en % en peso, por lo que los niveles de aromáticos presentes en el agua destilada no parecen ser muy altos. Sin embargo, si tales concentraciones se dan en mg/L o ppm (partes por millón), los niveles de concentración son estratosféricos con respecto a las normatividad ambiental: el valor mínimo obtenido es de 12,524 ppm de fenoles (1.24 %) para el agua destilada de las reacciones 4 y 7, mientras que el valor máximo es de 18,786 ppm (1.82 %) para el agua obtenida de la reacción 3.

Una preocupación principal del proyecto es la calidad de las fracciones acuosas obtenidas en el proceso, que constituyen del 40 al 60 % de los residuos cáusticos y, recordando que la *NOM-CCA 003-ECOL/1993* establece como límite máximo 0.5 ppm

de fenoles, se concluye que el agua destilada necesita algún tratamiento previo para ser descargada o reutilizada en otro proceso.

De esta manera, surgió una nueva línea de investigación para el tratamiento de las fracciones acuosas y sólidos generados ⁴⁸; después de estudiar los posibles métodos de eliminación total o casi total de la materia orgánica de los efluentes acuosos, se optó por la aplicación de dos técnicas experimentales:

- a) Elevación del pH de la fase acuosa antes de destilarla, con el objeto de transformar los compuestos orgánicos en sales orgánicas y así permanezcan en los fondos de la destilación.
- b) Tratamiento con peróxido de hidrógeno (H_2O_2), con lo que la materia orgánica es oxidada y los aromáticos pueden ser degradados a cadenas lineales o incluso, en condiciones más severas, hasta H_2O y CO_2 .

El estudio completo sobre éstos y otros métodos utilizados, tanto para las fases acuosas como para los sólidos, es presentado por Escalante ⁴⁸ en su trabajo de tesis. En él se describen detalladamente las condiciones de operación, las ventajas y desventajas en el uso de ellas y las expectativas técnicas y económicas del tratamiento elegido.

El tratamiento con la técnica de elevación de pH no eliminó totalmente los aromáticos del agua, por lo que también se implementó la oxidación con H_2O_2 , que resultó ser más exitosa; así, se decidió aplicar ambos métodos en serie, utilizando la degradación con H_2O_2 como depuración final. Los resultados del tratamiento con la técnica de elevación de pH se presentan en la tabla 3.10 y en los gráficos 3.3 (para fenoles) y 3.4 (para tiofenoles). Los resultados correspondientes a la eliminación de aromáticos con H_2O_2 se observan en la tabla 3.11 y en los gráficos 3.5 y 3.6, para fenoles y tiofenoles respectivamente.

TABLA 3.10. Eliminación de aromáticos incrementando el pH antes de destilar la fase acuosa.

ELEVACIÓN DE pH	AGUA DESTILADA		SÓLIDOS	
	% FENOLES	% TIOFENOLES	% FENOLES	% TIOFENOLES
pH \Rightarrow 8.65	1.14	0.24	0.56	0.49
pH \Rightarrow 10	0.4297	0.1139	0.8528	0.5443
pH \Rightarrow 13	0.1305	0.0579	3.3442	0.8440

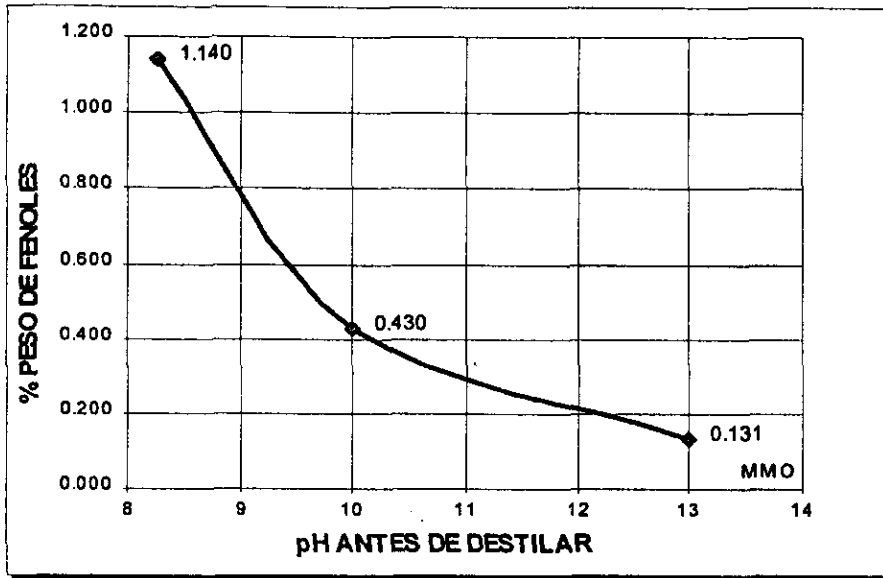


GRÁFICO 3.3. Eliminación de fenoles en función del pH antes de destilar.

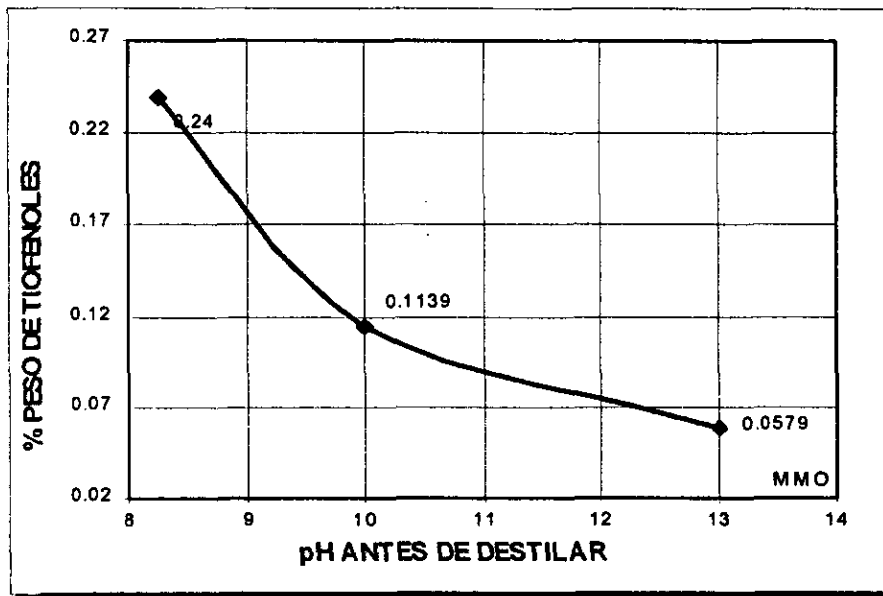


GRÁFICO 3.4. Eliminación de tiofenoles en función del pH antes de destilar.

TABLA 3.11. Eliminación de aromáticos por oxidación con H_2O_2 .

VOLUMEN DE H_2O_2 AGREGADO (mL)	AGUA DESTILADA	
	% FENOLES	% TIOFENOLES
0	0.1305	0.0579
3	0.0357	0.0429
5	0.0306	0.0372

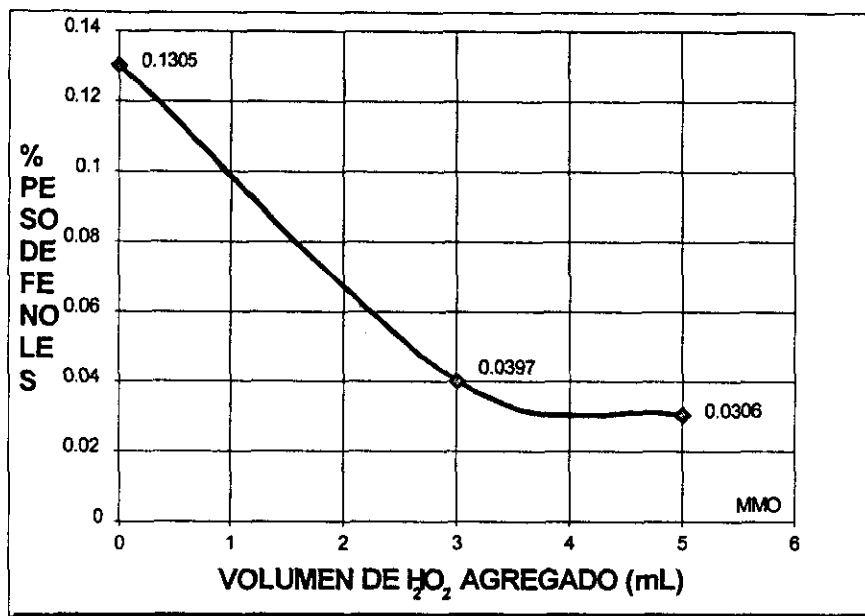
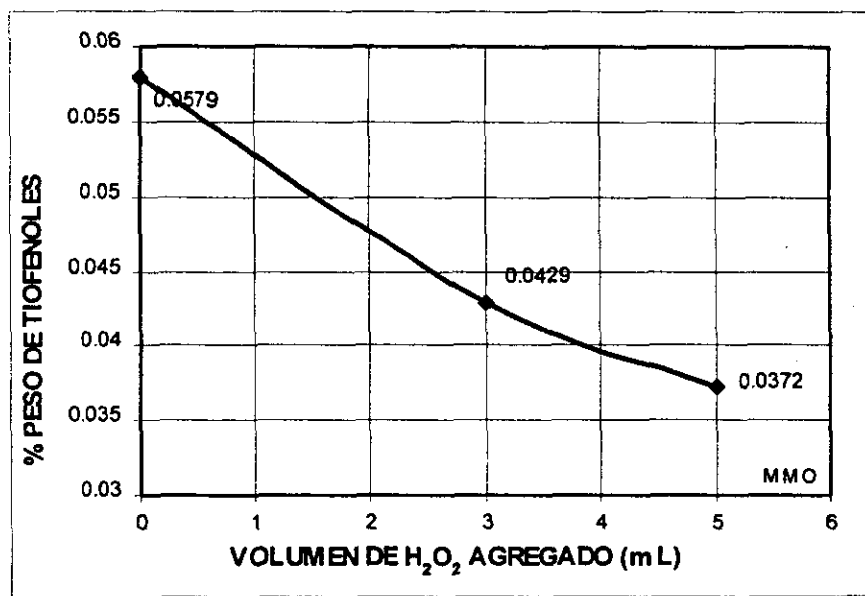
GRÁFICO 3.5. Eliminación de fenoles con H_2O_2 .

GRÁFICO 3.6. Eliminación de fenoles en función del pH antes de destilar.

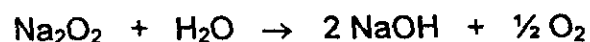
Las tablas 3.10 y 3.11 y los gráficos 3.3 a 3.6 son el resultado de una depuración progresiva de las técnicas de tratamiento aplicadas a las fracciones obtenidas de las pruebas en escala laboratorio. De hecho, estos resultados son los más representativos y exitosos y corresponden a la primera reacción en escala semipiloto, lo que indica que los tratamientos aplicados a todos los efluentes generados en el proceso son aplicables en ambas escalas.

Como parte final y muy importante del proceso, también se estudiaron las posibles técnicas de tratamiento para las sales de sodio obtenidas como residuos sólidos de la reacción de neutralización.

Inicialmente se pretendió calcinarlos, para formar óxidos de sodio y posteriormente regenerar el hidróxido de sodio por medio de una hidrólisis. El proceso de calcinación se realiza en un horno a temperaturas superiores a los 500°C, con lo que se forma óxido y peróxido de sodio, como lo muestran las siguientes ecuaciones.



La reacción de hidrólisis del óxido y peróxido de sodio obtenidos, regeneraría las soluciones alcalinas que pueden ser utilizadas en los tratamientos propios de las refinерías. Estas reacciones se pueden producir a temperatura ambiente o a temperaturas moderadas, como los 50°C, para favorecer la solubilidad de los sólidos calcinados en el agua.



Sin embargo, después de realizar estas pruebas, las soluciones regeneradas presentaron cierto grado de gastado (presencia de bases débiles) y su alcalinidad no era la debida, por lo que no representaron algún interés operativo o económico. El origen de este resultado fue que las condiciones de reacción no eran las óptimas y la calcinación no se realizaba con la eficiencia suficiente; por otra parte, se sabe que el óxido de sodio en polvo generado es muy tóxico y dañino para el ambiente, por lo que se decidió aplicar otro tratamiento a las sales de sodio.

Con una investigación posterior se pensó en la opción de hacer reaccionar los carbonatos de sodio con óxido de calcio (CaO) o hidróxido de calcio (Ca(OH)₂), para obtener carbonatos de calcio e hidróxido de sodio. Con este proceso, conocido como *caustización*, incluso se pueden utilizar directamente las soluciones acuosas de carbonatos y bicarbonatos que se obtienen de la neutralización, sin necesidad de precipitar los sólidos²⁷. Las reacciones implícitas son:



Estas reacciones son exotérmicas, por lo que se realizan a temperaturas menores de 100° C. Además de la ventaja de utilizar directamente las soluciones acuosas de sales de sodio, los carbonatos de calcio son prácticamente insolubles, por lo que se separan filtrando las soluciones regeneradas de NaOH y pueden ser concentradas por evaporación de agua. Los resultados de la regeneración de soluciones alcalinas son reportados por Escalante⁴⁸ y Ballesteros¹⁹.

Todo el proceso descrito anteriormente se puede resumir en un diagrama de flujo, que ha sido generado basándose en las pruebas tanto a nivel laboratorio como semipiloto, por lo que es representativo del proceso global. Este diagrama se presenta en la figura 3.4.

Como se mencionó anteriormente, en las pruebas de laboratorio se presentaron limitaciones con respecto a la determinación de parámetros que controlan la reacción, como algunos efectos geométricos, mecánicos e hidrodinámicos del sistema reaccionante. Consecuentemente, fue necesario implementar un sistema en el que se tuviera control sobre estas variables.

3.4. Pruebas de tratamiento a escala semipiloto.

Concluidas las pruebas de neutralización a escala laboratorio, se decidió pasar a las pruebas en escala mayor, buscando los cambios o ajustes necesarios en las condiciones de operación y la determinación de otros parámetros. Esto quedaría sujeto al sistema utilizado y a la forma en que se utilizaría el equipo disponible.

3.4.1. Sistema para la reacción de neutralización gas-líquido.

Este sistema resultó ser muy distinto al utilizado en escala menor. Las operaciones básicas son las mismas, pero los efectos geométricos, mecánicos y operacionales del equipo son mensurables. Las dimensiones y características físicas del sistema utilizado son las siguientes.

Reactor de acero inoxidable.

Material: SS-316	Espesor = 1/2" = 1.27×10^{-2} m
Capacidad = 4.8×10^{-3} m ³ .	Diámetro interno = 4" = 0.098 m
Longitud = 0.80 m	Diámetro externo = 5" = 0.127 m

Distribuidor interno de gas.

Material: SS-316	Número de orificios = 4
Diámetro externo = 0.0127 m	Diámetro interno de los orificios = 1.4×10^{-3} m
Longitud = 0.10 m	

Serpentín interno de enfriamiento.

Material: SS-316 de 1/4"	Diám. Int. de espiral = 0.07 m
Diám. Ext. = 0.425" = 0.011 m	Diám. Ext. de espiral = 0.092 m
Longitud del fondo del reactor al inicio del serpentín = 0.14 m	Altura de espiral = 0.53 m
	Número de anillos en espiral = 40

Impulsor de disco y cuchillas planas.

Material: SS	Número de cuchillas = 6
Diám. de disco = 0.065 m	Largo de cuchilla = 0.02 m
Espesor = 3×10^{-3} m	Ancho de cuchilla = 0.02 m
Espesor de flecha = 0.018 m	Espesor de cuchillas = 4×10^{-3} m
Longitud de flecha = 0.225 m	Long. del fondo al impulsor = 0.14 m

Motor del impulsor.

Marca: Asea Brown Boveri	Frecuencia = 60 Hz
Potencia = 1 HP = 746.7 W	Amperaje = 5/2.5 Amp
Eficiencia = 80 %	Velocidad = 855 r.p.m. (14.2 s^{-1})
Voltaje = 220/440 V	

Tanque de oxidación del efluente gaseoso.

Material: SS-316 de 1/4"	Longitud = 0.60 m
Diámetro Interno = 4" = 0.102 m	Long. del fondo al centro de la mirilla = 0.50 m
Diámetro Externo = 4.5" = 0.114 m	

La línea de alimentación de CO_2 al reactor es de polipropileno reforzado y posee un medidor de flujo en línea, mientras que la línea del efluente gaseoso, antes y después de pasar por el tanque lavador de gases es de hierro galvanizado. Conocidas las dimensiones de todo el equipo utilizado, en la figura 3.5 se presenta el diagrama de sistema de reacción a escala semipiloto ensamblado.

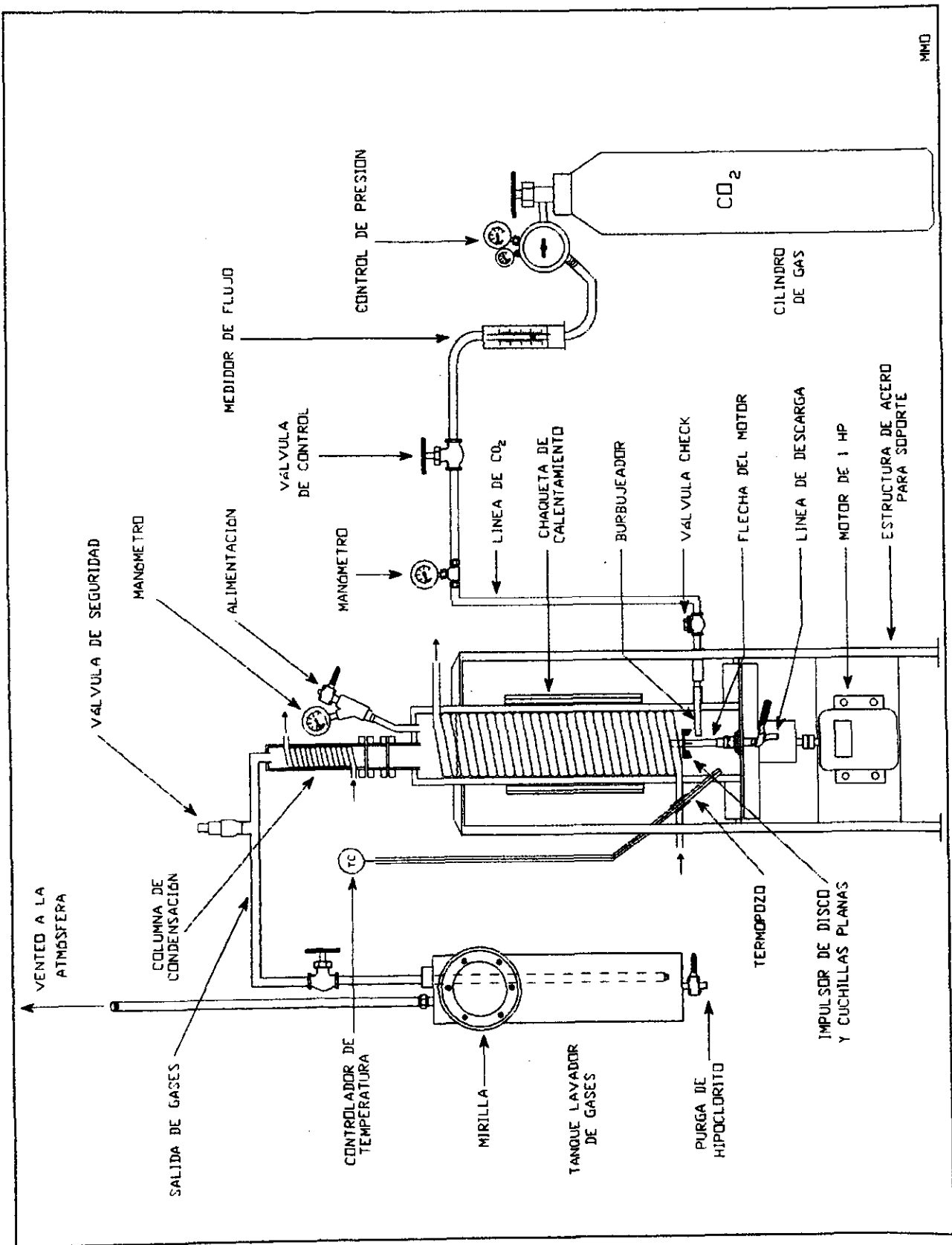


FIGURA 3.5. Sistema para la reacción de Sosas Gastadas con CO₂ a escala semipiloto.

3.4.2. Procedimiento de operación del sistema de reacción.

El procedimiento seguido en las reacciones a escala semipiloto corresponde al diagrama de bloques de la figura 3.3 y es el siguiente.

1. La corriente alcalina gastada es tratada en el reactor semicontinuo de acero inoxidable. La presión de operación no supera los 4 kgf/cm² y la temperatura es mantenida en un intervalo de 70 a 80° C, por razones ya justificadas.
2. El CO₂, es alimentado al reactor por una línea que entra a 10 cm sobre el fondo del reactor, con el objeto de favorecer el tiempo de contacto gas-líquido. Cuando el gas entra al reactor, reacciona con la solución alcalina y se forman carbonatos y bicarbonatos de sodio; al mismo tiempo, se presenta el desprendimiento de H₂S gaseoso. Estas y otras reacciones ya fueron presentadas en la figura 3.1.
3. Debido a la formación de ácido sulfhídrico gaseoso, la línea de gases de salida es llevada hacia el tanque de lavado, con una solución de hipoclorito de sodio (NaClO), para neutralizar el gas desprendido. La línea de alimentación a este equipo también llega hasta el fondo del tanque, con el objeto de aumentar el tiempo de contacto y el efecto de la columna hidrostática de la solución.
4. En el transcurso de la reacción se lleva un registro de la temperatura y el pH de la mezcla reaccionante; nuevamente, al llegar a pH < 9, se considera concluida la reacción. La solubilidad de los carbonatos en la fase acuosa es favorecida por temperaturas superiores a 60° C, por lo que la descarga se realiza en caliente.
5. La separación de las fases resultantes se realiza exactamente por los mismos procesos utilizados para las pruebas en escala laboratorio: separación de fases

inmiscibles, destilación de la fase orgánica para separar los aromáticos recuperados y la caustización²⁷ para regenerar las soluciones alcalinas.

6. La caracterización de las fracciones y corrientes obtenidas, también se realiza por los métodos descritos en la sección de proceso en escala laboratorio.

Establecido el procedimiento, se realizó una prueba hidráulica, manteniendo condiciones de operación superiores a las requeridas. En lugar de CO₂ se utilizó aire comprimido como gas de prueba y para presionar el sistema. Las condiciones de operación utilizadas para esta prueba fueron las siguientes:

$P_{\text{man}} = 5 \text{ kgf/cm}^2$	$\text{Temp} = 70\text{-}100 \text{ }^\circ\text{C}$
$Q_{\text{prom}} = 8 \text{ L/min}$	$\theta_{\text{prueba}} = 1.8 \text{ horas}$

Con la prueba anterior, se eliminaron las fugas de gas presentes en el sistema, se probó su hermeticidad operando a presión dos veces superior a la necesaria en la reacción; al mismo tiempo se probó la efectividad del sistema de dispersión de gas descrito anteriormente. Con este sistema se obtuvieron muestras del reactor que presentaron aspecto de espuma, comprobando que por la velocidad del agitador, las cuchillas rompen totalmente las burbujas de gas dentro del reactor y el área interfacial específica se ve favorecida en gran medida.

3.4.3. Obtención de datos cinéticos y de transferencia de masa.

En la sección 3.3.1 se describen las reacciones que se presentan en la operación de neutralización de sosas gastadas. A pesar de que son 4 o más, se ha citado^{38, 52} que la reacción controlante es la del NaOH (iones HO⁻) con el CO₂ y que el avance de reacción se obtiene por muestreo de la corriente gaseosa antes y después de pasar por la solución alcalina^{38,52}, con objeto de determinar los cambios de concentración por análisis cromatográfico (IR o Masas) de las muestras gaseosas.

El análisis de las muestras gaseosas tiene como objetivo determinar las concentraciones de CO₂ y otras especies como H₂S en función del tiempo; con estos datos y el flujo volumétrico, es posible calcular las cantidades molares de CO₂ consumido en la reacción. Para realizar un análisis correcto y eficiente de muestras gaseosas en el laboratorio, era necesario adquirir e instalar un sistema de inyección de gases al cromatógrafo con detección de Masas; sin embargo, esto no fue posible y se buscó la manera de determinar el avance de la reacción por otros medios.

El segundo reactivo en la reacción (A) de la figura 3.1 es el ion hidroxilo (HO⁻), por lo que la evolución de la reacción se determinaría realizando un seguimiento de la concentración de estos iones en la mezcla reaccionante. Esta operación sería relativamente sencilla, ya que la concentración de iones HO⁻ se puede obtener a partir del pH de la solución.

El gran inconveniente en la medición del pH durante la reacción era la falta de un indicador de pH instalado en el reactor y que estuviera en contacto directo con la mezcla reaccionante, como en el sistema a nivel laboratorio. No obstante, con el muestreo y la medición periódica se obtuvieron los perfiles de pH que se presentan en el gráfico 3.7.

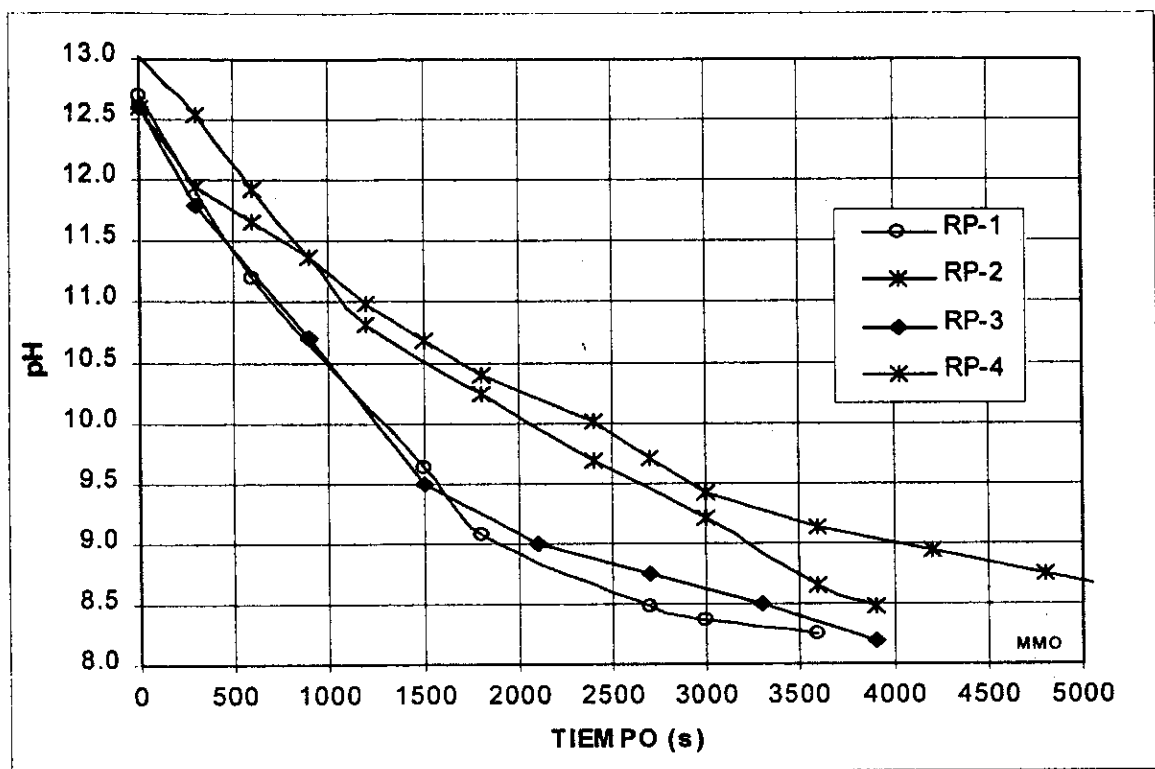


GRÁFICO 3.7. Perfil de pH para reacciones de neutralización a escala semipiloto.

Es fácil observar el comportamiento totalmente distinto que presenta el pH de la solución al cambiar de escala, ya que la tendencia es mucho más lineal que en las pruebas de laboratorio, lo que podría fortalecer la teoría de que esta reacción es de pseudo primer orden. Adicionalmente, el tiempo de reacción se ve disminuido drásticamente (excepto en la primera prueba, RP-0, que por haber durado 140 minutos no aparece en el gráfico), con lo que la operación se considera más eficiente.

A partir del gráfico de pH se puede obtener el perfil de concentración de iones hidroxilo durante la reacción: el paso de pH a $[HO^-]$ es simplemente $[HO^-] = 10^{(pH-14)}$, por lo que el decremento en la concentración es de tipo exponencial, como se observa en el gráfico 3.8. En estos datos de concentración y su dependencia sobre la relación G/V está basado todo el análisis cinético de la reacción controlante, el cual se presentará con detalle en el siguiente capítulo.

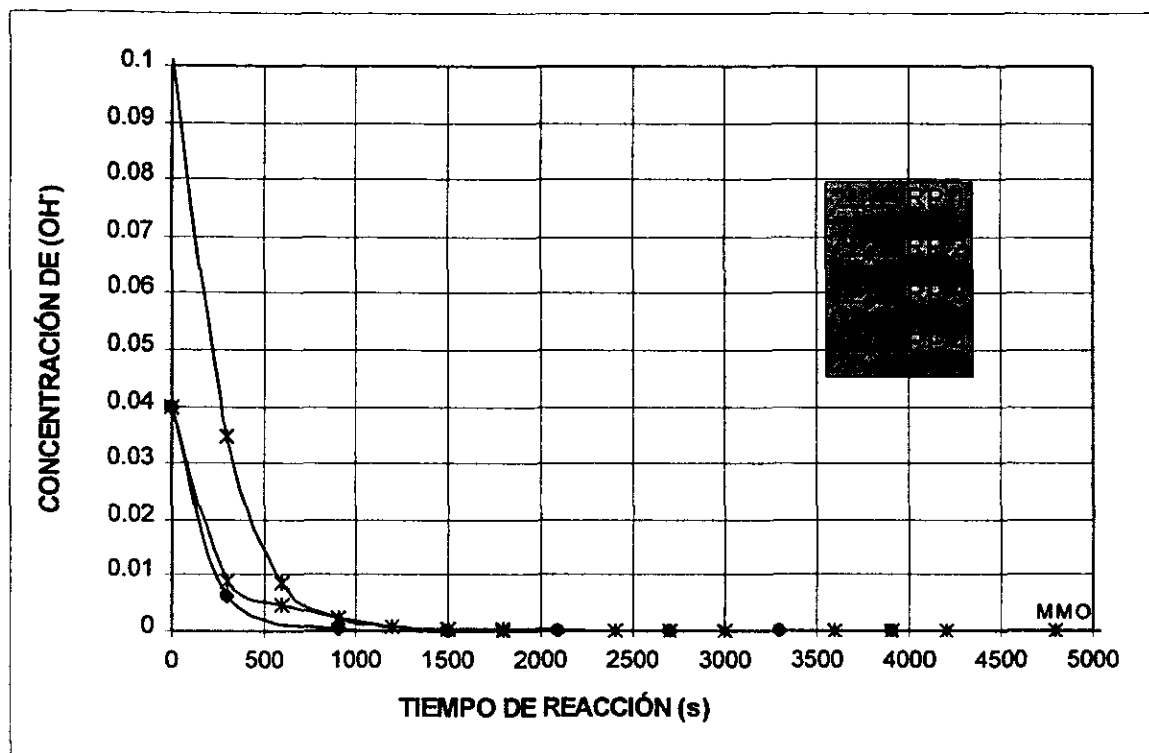


GRÁFICO 3.8. Perfiles de concentración de HO^- en las reacciones a escala semipiloto.

Otro aspecto fundamental de este estudio es la obtención de parámetros de transferencia de masa interfacial en la reacción de neutralización gas-líquido. Para determinar la influencia del proceso de transferencia de masa, se necesita un gran número de datos, tanto experimentales como calculados y se pueden dividir en tres grupos:

- Condiciones de operación y propiedades físicas obtenidas experimentalmente: presión, temperatura, concentraciones iniciales de todas las especies presentes en la sosa gastada, densidades de gas y líquido, flujo volumétrico de gas, volumen de líquido, viscosidad de líquido, etc.
- Características mecánicas, geométricas y dinámicas, como dimensiones del reactor, geometría interna del reactor, dimensiones y geometría del impulsor, velocidad angular del agitador, potencia y eficiencia del motor, etc.
- Otros datos como propiedades de las fases determinadas por correlaciones experimentales, obtenidas de referencias especializadas en el cálculo de

propiedades de gases y líquidos^{53,54}, como pueden ser: tensiones superficiales, densidades molares, viscosidad de gas, difusividades, pesos moleculares de mezcla, números de Reynolds, etc.

La aplicación e importancia de las propiedades mencionadas también se describirá detalladamente en la sección correspondiente al cálculo de coeficientes de transferencia de masa, en el capítulo siguiente.

3.4.4. Balances de materia para las pruebas a escala semipiloto.

Se realizaron cinco pruebas de tratamiento completas en esta escala, llamadas RP-0 a RP-4. El procedimiento seguido ya fue descrito previamente, al igual que fueron presentadas las gráficas de control de pH; el perfil de temperaturas no se presenta porque el reactor poseía un controlador de temperatura y ésta se mantuvo prácticamente constante durante toda la operación de neutralización (70° C).

Como se mencionó anteriormente, la descarga del reactor se realizó en caliente, para evitar la precipitación de sales en el mismo y la separación de fases se realiza por las mismas técnicas de laboratorio. El resumen de las reacciones semipiloto se presenta en la tabla 3.12.

TABLA 3.12. Balances de materia para las reacciones a escala semipiloto.

Prueba	Tanque	M. Inic. (kg)	M. Fin (kg)	Tiempo (s)	P _{ABS} (atm)	Q _{CO₂} (L/min)	CO ₂ ALIMENTADO		CO ₂ RETEN (kg)	H ₂ S _{PROD} (kg)
							(m ³)	(kg)		
RP-0	139-F	3.528	3.700	8400	2.01	1.283	0.1796	0.650	0.1720	0.0200
RP-1	11-E	3.197	3.340	3600	2.41	7.079	0.4247	1.842	0.1428	0.0103
RP-2	TV-907	3.307	3.416	3900	2.01	1.271	0.0826	0.299	0.1090	0.0108
RP-3	44-F	3.364	3.492	3900	2.39	4.647	0.3021	1.299	0.1278	0.0199
RP-4	44-F	3.366	3.471	5400	2.01	1.571	0.1414	0.511	0.1050	0.0199

Al igual que en las reacciones de laboratorio, se especifica el tiempo, la diferencia de masas y la producción de H₂S en cada reacción; la presión absoluta y el flujo de CO₂ son valores promedio. La primera prueba, RP-0, difiere en gran medida de las siguientes debido a que no se tuvo un buen control en la operación, prolongándose por más de 2 horas (140 minutos); esto resultó en que el H₂S producido y el CO₂ retenido presentan los valores más altos, aunque no suceda lo mismo con el flujo y la cantidad de gas alimentado.

También se obtuvieron los parámetros representativos de las reacciones, como el consumo unitario, el factor de consumo y G/V, para determinar la eficiencia implicada en cada reacción y eliminar la variabilidad de las masas de muestra utilizadas; la eficiencia se calcula basándose en la cantidad de CO₂ retenido en la mezcla con respecto a la masa total alimentada en la operación. Estos resultados se describen en la siguiente tabla.

TABLA 3.13. Parámetros representativos de las reacciones a escala semipiloto.

Reacción	TANQUE	CONS CO ₂ (g/kg)	FACT _{CONS} (g/ kg·s)	EFF _{CONS} (%)	G CO ₂ (m ³ /s)	V sosa (m ³)	G/V (m ³ /m ³ s)
RP-0	139-F	48.75	5.804E-03	26.5	2.138E-05	3.000E-03	7.1278E-03
RP-1	11-E	44.66	12.41E-03	7.8	11.80E-05	2.899E-03	40.703E-03
RP-2	TV-907	32.96	8.451E-03	36.5	2.118E-05	3.001E-03	7.0590E-03
RP-3	44-F	38.00	9.744E-03	9.8	7.745E-05	3.001E-03	25.809E-03
RP-4	44-F	31.19	5.777E-03	20.5	2.618E-05	3.003E-03	8.7200E-03

Los datos de una prueba con respecto a otra no difieren tanto entre sí como en las pruebas de laboratorio, con lo que se verifica el mejor control que se tuvo sobre las variables como volumen de sosa gastada y el consumo de gas en ellas; no obstante, la eficiencia no fue tan alta como se deseaba.

El caso de los valores de G/V es bastante interesante, ya que los valores son muy distantes entre sí (de 7 a 40 $m^3/m^3 s$) y de primera impresión parece una desventaja; sin embargo, estos valores constituyen un intervalo muy amplio para realizar la etapa de reacción, proporcionando datos muy útiles para definir los límites de operación y la influencia de esta variable en la neutralización.

Abordando la parte de la separación de fases resultantes de la neutralización, se mencionó previamente que tales procesos de separación y purificación son extensivos a cualquier escala, lo cual se comprobó con las primeras pruebas semipiloto. Debido a que los resultados de estas operaciones fueron prácticamente iguales en ambas escalas trabajadas, no es necesario presentar los resultados nuevamente; las proporciones y eficiencias en la separación de fases orgánicas y acuosas/sólidos se mantienen y pueden ser observadas en las tablas 3.6 y 3.9 respectivamente.

Basándose en el hecho de que se puede tener una operación más controlada a nivel semipiloto, es posible obtener resultados más fundamentados acerca del efecto que tienen las variables y condiciones de operación sobre la reacción misma.

3.4.5. Influencia de los parámetros que controlan la operación del reactor.

La geometría de los sistemas de reacción y de agitación está bien determinada y sus efectos netos serán cuantificados al aplicar los modelos hidrodinámicos correspondientes; al mismo tiempo se considerarán los efectos mecánicos, como la velocidad de agitación (855 rev/min o 14.25 rev/s), la potencia suministrada por el motor y su eficiencia (80 %). Estos efectos se pueden considerar constantes, ya que las características geométricas y mecánicas del sistema no cambian de una prueba a otra y sólo quedarían en función del mantenimiento que se le dé al equipo.

Con base en lo establecido en el párrafo anterior, se deduce que las variables más importantes en la operación del reactor son la temperatura y la alimentación de CO_2 , que a su vez determinan otros parámetros mencionados en las tablas 3.12 y 3.13, como la presión del reactor, el tiempo de reacción, la cantidad de CO_2 alimentada (costos), el consumo y la relación G/V. Esta última variable es determinante en términos del diseño, del escalamiento del reactor y de la cinética de reacción.

Para determinar la verdadera influencia del flujo de gas en tales variables, se presentan las gráficas 3.9 a 3.12, basadas en las 5 pruebas semipiloto.

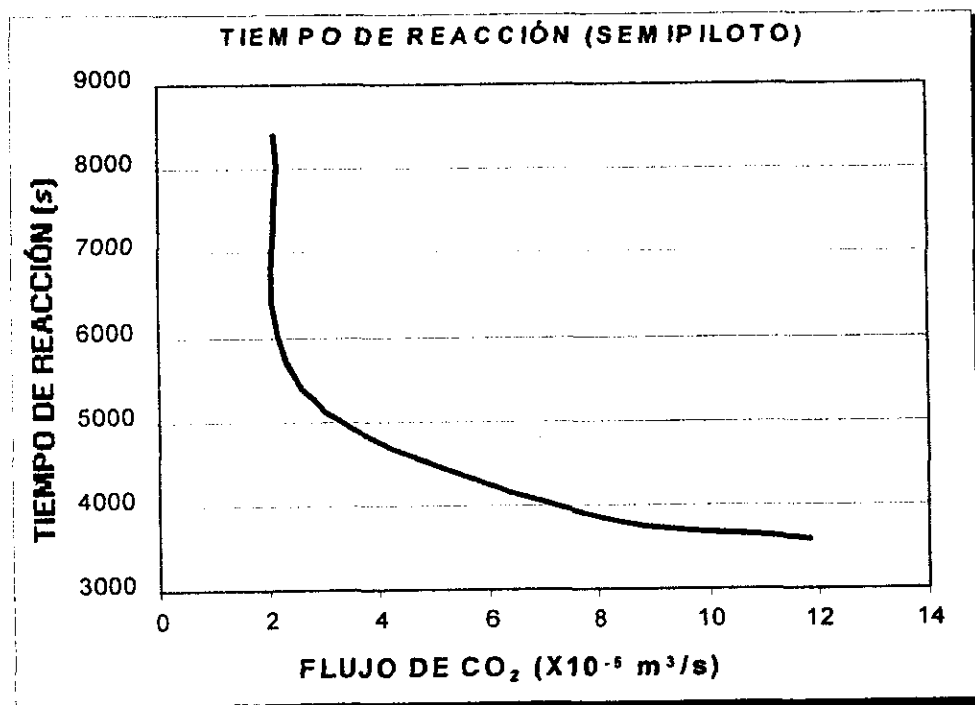
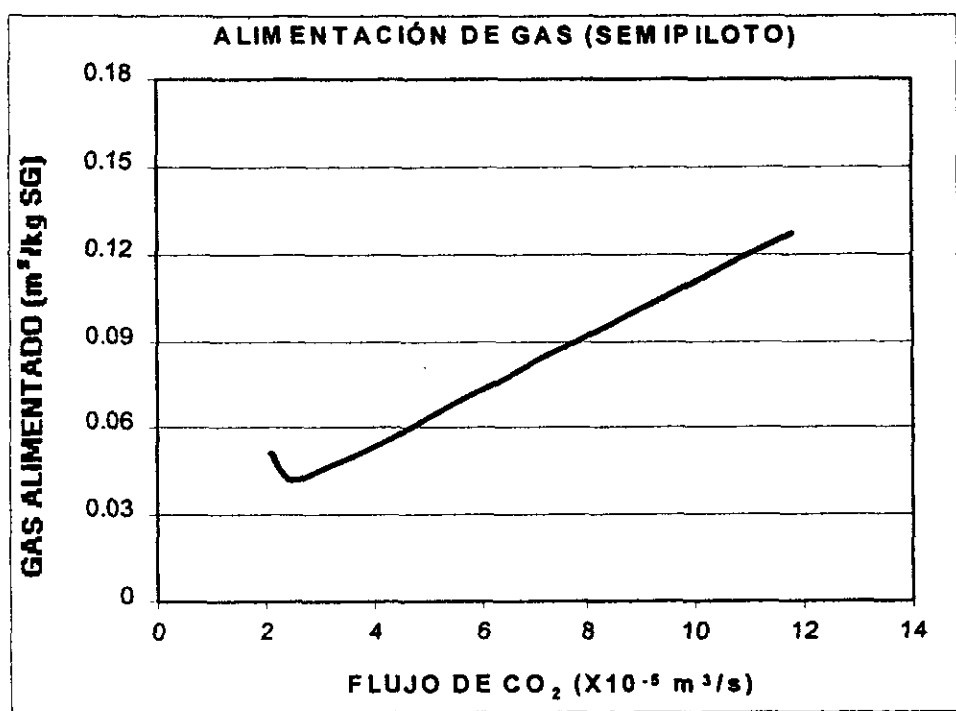
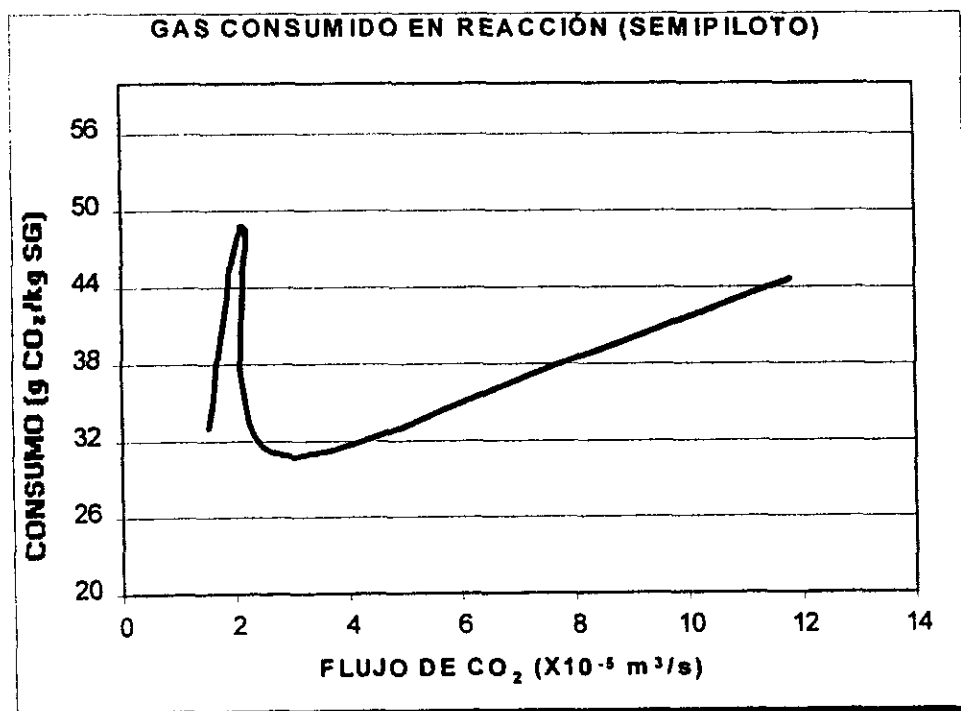


GRÁFICO 3.9. Efecto del flujo de CO_2 sobre el tiempo de reacción.

La relación inversamente proporcional del tiempo de reacción con respecto al flujo del reactivo gaseoso es evidente y no tiene un límite definido, por lo que este parámetro por sí mismo no puede ser determinante en la operación del reactor.

GRÁFICO 3.10. Efecto del flujo de CO₂ sobre la cantidad total de gas alimentado.GRÁFICO 3.11. Efecto del flujo de CO₂ sobre el consumo en la reacción de neutralización.

La gráfica 3.10 es clave para establecer el flujo óptimo de gas a utilizar. En ella se observa un mínimo de aproximadamente 0.15 m^3 totales de gas alimentado por kg de Sosa Gastada, correspondiente a poco más de $2 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ de flujo promedio; esto significa que no necesariamente el mínimo flujo de operación corresponde al mínimo gasto normalizado de CO_2 para concluir exitosamente la reacción de neutralización, lo que también se puede traducir en ahorro de costos por reactivos.

Por otro lado, en el gráfico 3.11 se presenta la cantidad de CO_2 consumida en la reacción, cuyos valores también están normalizados, ya que se reportan en gramos de CO_2 por kg de sosa gastada neutralizada. En este caso se aprecia un máximo en la región cercana a $G = 2 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$, lo que indica que se tuvo la máxima eficiencia en el consumo del reactivo gaseoso sin necesidad de aplicar flujos más altos; sin embargo, la región de alta eficiencia en el consumo es muy estrecha y se presenta un mínimo casi inmediatamente. Estrictamente esto se puede considerar no muy relevante, ya que la presencia del mínimo se debió a que la muestra utilizada en esa prueba ya estaba muy gastada y casi no consumió gas ácido.

Analizando en conjunto las tres variables dependientes del flujo volumétrico, se puede establecer un rango de operación coherente: de 2 a $4 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ de CO_2 gaseoso. Este rango resultará en un tiempo de reacción aceptable (menor a 2 horas), altos consumos de CO_2 en la reacción y, lo más importante, gastos moderados de dicho reactivo: $0.04 - 0.06 \text{ m}^3 \text{ CO}_2/\text{kg}$ de Sosa Gastada.

Este reducido intervalo de flujos arroja inmediatamente los valores correspondientes para la relación G/V : $7 - 10 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ CO}_2/\text{m}^3$ de Sosa Gastada. En la práctica, además de la temperatura y el pH, se controló el flujo volumétrico de gas, pero tomando en consideración la cantidad de sosa a neutralizar, por lo que se puede utilizar directamente G/V . La dependencia de esta relación con respecto al flujo de gas se presenta en la gráfica 3.12.

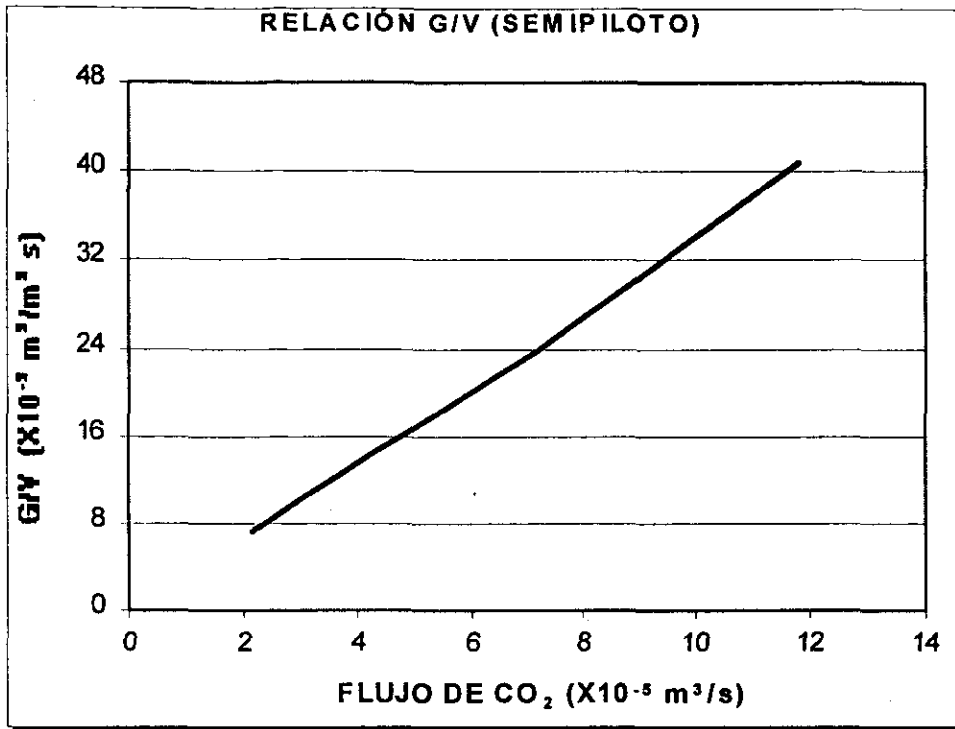


GRÁFICO 3.12. Efecto del flujo de CO₂ sobre la relación experimental G/V.

Naturalmente, la tendencia es lineal, puesto que la relación es una normalización del flujo gaseoso con la cantidad (volumen) de sosa gastada a neutralizar. La pendiente de la línea recta en la gráfica anterior, es prácticamente constante, con valor de $3.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ y corresponde precisamente al volumen promedio de solución alcalina utilizada durante las pruebas en escala piloto.

La importancia de estos resultados es que establecen los límites de operación y definen la importancia de cada una de las variables sobre la misma operación del reactor de dispersión gas-líquido. En el capítulo 4 se ahondará en la aplicación del parámetro G/V para la obtención de datos cinéticos y la de otras variables en los mecanismos de transferencia de masa.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CÁLCULOS TEÓRICOS

En este capítulo se discuten los avances obtenidos a lo largo de la parte experimental, los análisis correspondientes y los conceptos que sirvieron de base para llegar a la conclusión de los aspectos teóricos y experimentales del proceso. El primero de ello es el fenómeno cinético.

4.1. Cinética de reacción a escala semipiloto.

Está bien establecido que la mayoría de los procesos cinéticos son función de variables muy distintas como: temperatura, presión, concentración de catalizadores y reactivos implicados, el tipo de reactor y su geometría, etc.

Para las reacciones heterogéneas gas-líquido, esta dependencia se complica debido a la presencia de fenómenos hidrodinámicos y resistencias a la transferencia de masa, por lo que difícilmente se pueden encontrar datos cinéticos de este tipo de reacciones y la validez de los existentes puede ser cuestionable. Como consecuencia, para la mayoría de los casos particulares, los datos cinéticos deben obtenerse experimentalmente y de preferencia a partir de medidas en fase homogénea³⁷.

El caso particular de la reacción de CO₂ gaseoso con soluciones alcalinas ha sido estudiado con poca profundidad, pero los resultados se enfocan principalmente a la influencia de las resistencias interfaciales, dejando de cierta manera la reacción a un lado. Este es el punto de partida del presente análisis, la reacción o reacciones que controlan el proceso de neutralización y tratamiento de Sosas Gastadas con CO₂.

4.1.1. Sistema reaccionante.

En la sección 3.3.1. se mencionan las reacciones que teóricamente suceden al poner en contacto el dióxido de carbono con la mezcla de sosas gastadas. Sin embargo, el sistema $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-OH}^-$ se puede representar mediante varias ecuaciones utilizadas comúnmente; tales reacciones se presentan en la figura 4.1.

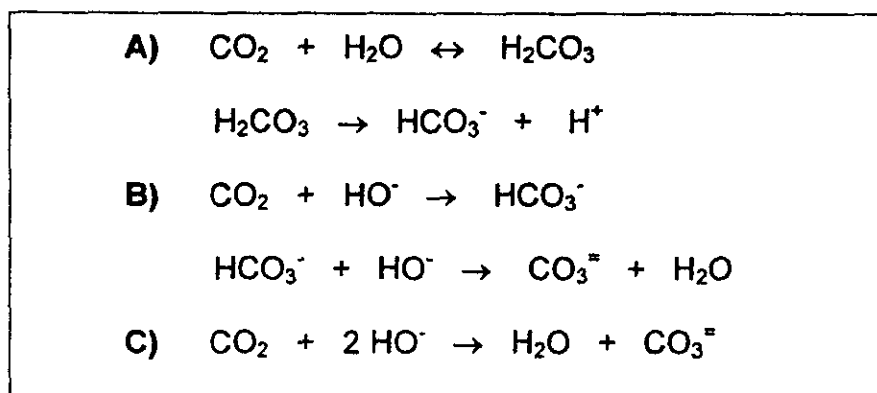


FIGURA 4.1. Reacciones de neutralización de soluciones alcalinas con CO_2 .

Las reacciones A y B se presentan en soluciones alcalinas y pueden proceder simultáneamente¹; C es la reacción B condensada en un solo paso. En ausencia de iones HO^- , la extensión de la reacción A está limitada por el equilibrio químico de la primera ionización del ácido carbónico, expresada como¹:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4 \times 10^{-7} \text{ gión/L} \quad (33)$$

a 25° C. Sin embargo, en presencia de iones hidroxilo, el protón formado en (A) reacciona instantáneamente con el HO^- para formar agua. Así, los productos de reacción pueden ser los mismos por ambas rutas, pero las velocidades de reacción son distintas y (B) se hace mucho más importante al aumentar el pH de la solución, al grado de que (A) se puede considerar despreciable¹.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

Basándose en tales propiedades químicas del sistema y en el pH tan alto que presentan las soluciones alcalinas, es posible despreciar a (A) frente a (B) y considerar a ésta (o a su forma condensada, C) como la indicada para determinar la cinética de reacción. Teóricamente, el seguimiento se puede hacer sobre la concentración de los reactivos (CO_2 y HO^-) o de los productos (iones carbonato y agua).

Si se deseara hacer un seguimiento de la concentración de los productos de reacción, sería una labor muy difícil y con un grado de exactitud muy bajo, debido a la participación de los iones carbonato en reacciones subsecuentes (figura 3.1), a la complejidad de los métodos analíticos y al carácter ofensivo de las muestras. Por otra parte, puesto que experimentalmente fue más fácil determinar la concentración de NaOH en las pruebas semipiloto, se decidió basar los cálculos en la concentración de los iones hidroxilo, mediante la manipulación de los registros de pH obtenidos en las reacciones de neutralización.

Esta decisión coincide con los informes ^{1, 36, 49} de que esta reacción se puede considerar de pseudo primer orden con respecto a la concentración de iones hidroxilo, lo que implica la existencia intrínseca de un orden de reacción mayor a 1, pero con la posibilidad de ser representada como una reacción de primer orden. Al mismo tiempo, la hipótesis puede ser confirmada al registrar el descenso no lineal en la concentración de NaOH (gráficos 3.7 y 3.8) y al hecho de que la presión del reactor, la agitación mecánica y el flujo de alimentación de gas se mantienen casi constantes, lo que implica una concentración de CO_2 que se puede considerar constante dentro del reactor. La conversión de pH a $[\text{HO}^-]$ se realiza de la siguiente manera:

$$pH = -\log [H^+] = \log [OH^-] + 14 \quad (34)$$

$$[OH^-] = 10^{(pH-14)} \quad (35)$$

Aplicando la ecuación (35) a cada valor de pH registrado en las reacciones semipiloto, se obtiene el perfil de concentración de iones hidroxilo en cada una de ellas. El paso siguiente es proponer modelos para la rapidez de reacción en función de la concentración de la especie mencionada; el modelo aplicado es el de tipo *integral*, el cual propone que la rapidez de desaparición del reactivo seleccionado es proporcional a su propia concentración, elevada a un exponente n .

4.1.2. Desarrollo y aplicación de modelos cinéticos.

De acuerdo con los argumentos previos y los resultados de la parte experimental, la rapidez de reacción será proporcional a la concentración de iones HO⁻ en la solución; de acuerdo con la ecuación general (14) del capítulo 2, la especie en fase líquida es la B.



La ecuación diferencial para la rapidez de la reacción de neutralización de soluciones alcalinas con CO₂ (R_B), en función de la concentración de iones hidroxilo (C_B), es:

$$R_B = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = k_{1,x} C_B^n \quad (36)$$

En la que $k_{1,x}$ es la constante cinética de primer o pseudo primer orden y n es el orden de reacción, igual o mayor que 1. Agrupando términos similares y aplicando operadores integrales en ambos lados de la ecuación, se tiene:

$$R_B = -\frac{1}{b} \int_{C_{B0}}^{C_{Bt}} \frac{dC_B}{C_B^n} = k_{1,x} \int_0^t dt \quad (37)$$

La integración de la ecuación (37) depende del valor que tome n y, puesto que su valor real es desconocido, se puede probar con distintos valores, en un intervalo

que se pueda considerar como de *pseudo primer orden*, por ejemplo $1.0 < n < 1.5$. La integración del miembro izquierdo se realiza entre los límites de concentración inicial (C_{B0}) y de concentración final al tiempo t (C_{Bt}), mientras que los límites de integración del miembro derecho son $t = 0$ y el tiempo total de reacción, t .

Cada una de las ecuaciones integradas en esta forma se puede reordenar y dejar en forma de una ecuación para una línea recta. La **variable independiente** es el tiempo (t), la respectiva constante $k_{l,x}$ será la **pendiente** de la recta, la ordenada al origen es la concentración inicial afectada por algún operador o elevada al exponente resultante de la integración y la **variable dependiente** es la concentración de la especie B (C_B), también afectada por el operador resultante de la integración.

El valor de n que mejor ajuste los datos experimentales a una línea recta, será el orden de la reacción buscado. Los resultados de las integraciones analíticas y modificaciones para llegar a las ecuaciones de tipo lineal se presentan en la tabla 4.1.

TABLA 4.1. Ecuaciones cinéticas para la reacción de neutralización de soluciones alcalinas con CO_2 .

ORDEN SUPUESTO	ECUACIÓN INTEGRADA	ECUACIÓN LINEARIZADA
1.0	$\ln(C_{Bt}) - \ln(C_{B0}) = -k_{1.0} \cdot t$	$\ln(C_{Bt}) = \ln(C_{B0}) - k_{1.0} \cdot t$
1.10	$-10 / (C_{Bt})^{1/10} + 10 / (C_{B0})^{1/10} = -k_{1.1} \cdot t$	$(C_{Bt})^{-1/10} = (C_{B0})^{-1/10} + (1/10) k_{1.1} \cdot t$
1.15	$-(20/3) / (C_{Bt})^{3/20} + (20/3) / (C_{B0})^{3/20} = -k_{1.15} \cdot t$	$(C_{Bt})^{-3/20} = (C_{B0})^{-3/20} + (3/20) k_{1.15} \cdot t$
1.20	$-5 / (C_{Bt})^{1/5} + 5 / (C_{B0})^{1/5} = -k_{1.2} \cdot t$	$(C_{Bt})^{-1/5} = (C_{B0})^{-1/5} + (1/5) k_{1.2} \cdot t$
1.25	$-4 / (C_{Bt})^{1/4} + 4 / (C_{B0})^{1/4} = -k_{1.25} \cdot t$	$(C_{Bt})^{-1/4} = (C_{B0})^{-1/4} + (1/4) k_{1.25} \cdot t$
1.30	$-(10/3) / (C_{Bt})^{3/10} + (10/3) / (C_{B0})^{3/10} = -k_{1.3} \cdot t$	$(C_{Bt})^{-3/10} = (C_{B0})^{-3/10} + (3/10) k_{1.3} \cdot t$
1.50	$-2 / (C_{Bt})^{1/2} + 2 / (C_{B0})^{1/2} = -k_{1.5} \cdot t$	$(C_{Bt})^{-1/2} = (C_{B0})^{-1/2} + (1/2) k_{1.5} \cdot t$
1.60	$-(5/3) / (C_{Bt})^{3/5} + (5/3) / (C_{B0})^{3/5} = -k_{1.6} \cdot t$	$(C_{Bt})^{-3/5} = (C_{B0})^{-3/5} + (3/5) k_{1.6} \cdot t$

De las cinco pruebas en escala semipiloto, cuatro de ellas (RP-1 a RP-4) arrojaron datos de concentración confiables, los cuales fueron tratados con las ecuaciones lineales presentadas en la tabla anterior, de $n = 1.0$ a $n = 1.5$. El paso siguiente fue graficar los datos obtenidos y realizar un análisis estadístico (regresión lineal) a las líneas resultantes, con el objeto de obtener las ecuaciones de ajuste por mínimos cuadrados y los coeficientes de correlación de cada una de ellas, identificando cual sería más próxima a una línea recta.

Las líneas correspondientes a cada reacción semipiloto, al suponer ordenes de reacción $n = 1.0, 1.10, 1.15, 1.20, 1.25, 1.30$ y 1.50 , se presentan en los gráficos 1 a 7 del apéndice B.

Del análisis de los gráficos resultantes, es posible deducir que la suposición de $n = 1.0$ y 1.10 no es muy apropiada, ya que las líneas respectivas presentan curvaturas evidentes. Para $n=1.30$ y 1.50 se puede concluir lo mismo, debido a que en estos gráficos las ordenadas están afectadas por funciones potenciales (0.3 y 0.5) que también resultan en líneas con tendencia curvilínea. Con base en esto, la reacción difícilmente puede ser de alguno de estos cuatro órdenes supuestos.

El caso de los gráficos intermedios (3 a 5) resultó un poco complicado, ya que las líneas presentes en ellos no son precisamente rectas ni curvas, pero al presentar varios cambios de pendiente, globalmente tienden a la linearidad. El primer gran resultado que se obtiene de ello es establecer un intervalo muy estrecho de valores factibles para el orden de reacción: $1.15 \leq n \leq 1.25$.

Para decidir cuál sería el orden de reacción más apropiado, fue necesario realizar un análisis sistemático del carácter lineal de las curvas presentes en todos los gráficos. Las herramientas utilizadas fueron regresiones lineales, coeficientes de

correlación más próximos a la unidad y su representación gráfica. Estos datos se presentan en la tabla 4.2 y en el gráfico 4.1.

TABLA 4.2. Ajuste lineal de las ecuaciones cinéticas de acuerdo al orden de reacción supuesto.

ORDEN SUPUESTO	COEFICIENTE DE CORRELACIÓN (r)			
	(RP-1)	(RP-2)	(RP-3)	(RP-4)
1.0	0.9461	0.9844	0.9466	0.9770
1.10	0.9739	0.9986	0.9751	0.9913
1.15	0.9824	0.9983	0.9847	0.9959
1.20	0.9876	0.9939	0.9911	0.9975
1.25	0.9899	0.9862	0.9946	0.9963
1.30	0.9900	0.9760	0.9956	0.9929
1.50	0.9770	0.9249	0.9793	0.9653
1.60	0.9673	0.8992	0.9636	0.9472

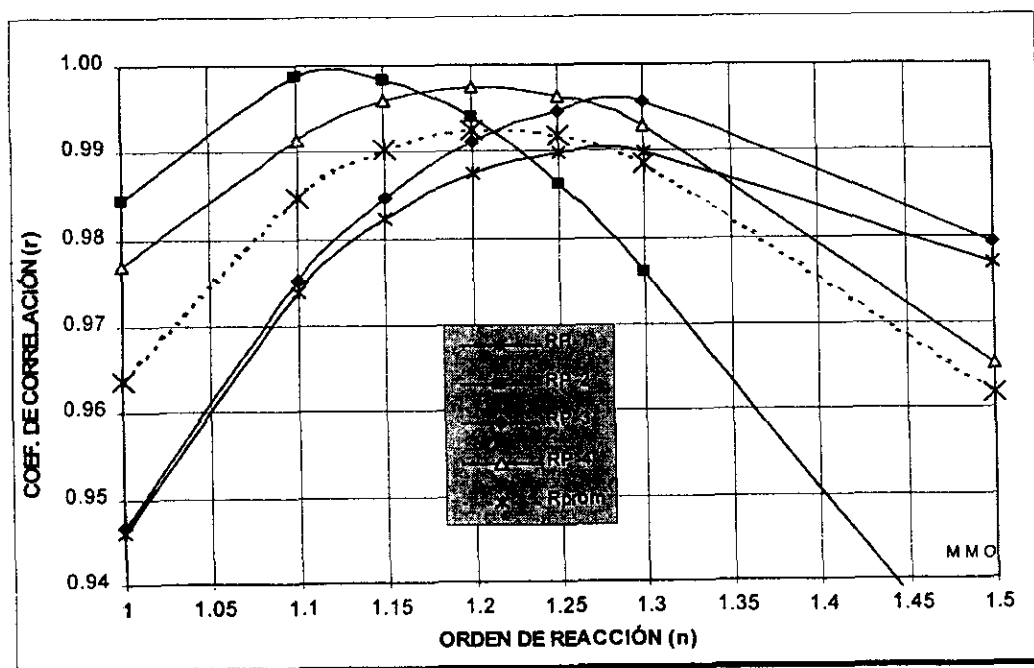


GRÁFICO 4.1. Determinación gráfica del orden de la reacción de la neutralización de sosas gastadas.

La mayoría de las ecuaciones de ajuste presentan coeficientes de correlación próximos a la unidad, pero los más aceptables son los correspondientes a ordenes de 1.20 y 1.25, como ya había sido observado en las gráficas. Sin embargo, estos resultados no son del todo concluyentes, por lo que los criterios finales para la elección del orden de reacción (n) fueron el coeficiente de correlación cuadrático promedio (\bar{r}), una ecuación de ajuste para \bar{r} en función de n y el error asociado a dicha ecuación con respecto a los datos experimentales.

Así, se calcularon los coeficientes de correlación promedio, se derivó la ecuación cuadrática: $r_c = -0.47431 \cdot n^2 + 1.1776 \cdot n + 0.2617$ y se obtuvo el error de las ecuaciones de ajuste; estos datos se observan en la tabla 4.3.

TABLA 4.3. Valores promedio de los coeficientes para la determinación del orden de reacción.

ORDEN SUPUESTO	COEFICIENTE PROMEDIO (\bar{r})	COEFICIENTE CALCULADO (r_c)	ERROR PROMEDIO
1.0	0.9637	0.9650	0.00136
1.10	0.9848	0.9831	0.00166
1.15	0.9903	0.9887	0.00170
1.20	0.9925	0.9918	0.00071
1.25	0.9918	0.9926	0.00083
1.30	0.9887	0.9910	0.00237
1.50	0.9619	0.9609	0.00101
1.60	0.9447	0.9316	0.01385

La apreciación del parámetro definitivo para la elección del orden de reacción (error promedio asociado a las ecuaciones de ajuste, con respecto a los datos experimentales) puede ser más clara en el gráfico 4.2.

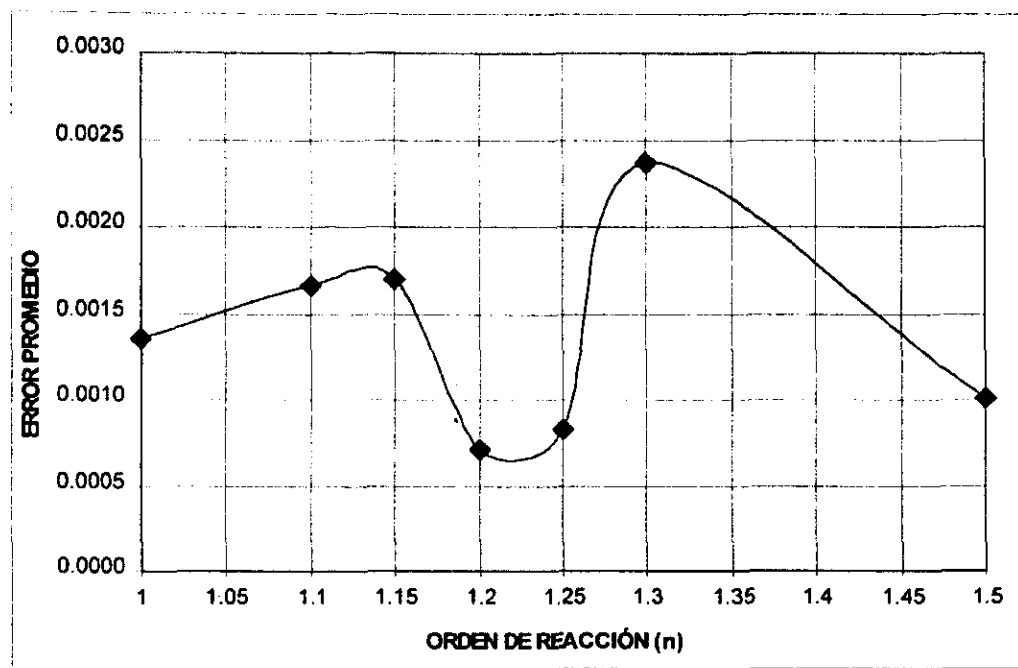


GRÁFICO 4.2. Error promedio de las ecuaciones de ajuste como función del orden de reacción.

Con tales resultados numéricos y gráficos, se concluye que la **reacción de neutralización de sosas gastadas con CO₂** en escala semipiloto, en el equipo utilizado en esta investigación (un reactor de dispersión gas-líquido con carácter semicontinuo y agitado mecánicamente), es de **pseudo primer orden** con respecto a la concentración de NaOH en la solución alcalina. Este orden de reacción tiene un valor numérico que puede ser de 1.20 o 1.25, ya que los errores implícitos son muy bajos: 0.071% y 0.083%, respectivamente, mientras que la concentración de CO₂ se puede considerar constante por las condiciones de alimentación de gas, temperatura y agitación constantes. Retomando la ecuación (36), la rapidez de reacción resultante está expresada por:

$$R_B = k_{1.20} C_B^{1.20} \quad (38)$$

El paso siguiente es determinar la constante de reacción, $k_{1.20}$. En cada regresión lineal de los datos obtenidos en las pruebas semipiloto se obtuvieron constantes de reacción distintas, por lo que se buscó alguna dependencia con respecto a alguna variable de operación. La variable más importante en este sentido ya había sido mencionada en secciones anteriores, es la relación G/V y la constante cinética puede estar en función de ella ³⁸. Es necesario dejar muy claro que la temperatura también influye poderosamente en la cinética de reacción, pero se mantuvo constante en las cuatro pruebas, con un valor de 70° C.

El parámetro G/V presenta valores distintos en cada prueba semipiloto, por lo que las constantes cinéticas obtenidas también lo son; sus valores numéricos y su dependencia en función de dicha relación se presentan en la tabla 4.4.

TABLA 4.4. Constantes cinéticas de la reacción de orden 1.20 y su dependencia en G/V.

RELACIÓN G/V	PRUEBA	CONSTANTE, $k_{1.20}$
7.059 E-2	RP-2	2.881E-03
8.728 E-2	RP-4	2.909E-03
25.809 E-2	RP-3	3.292E-03
40.703 E-2	RP-1	3.692E-03
ECUACIÓN: $k_{1.20} = 2.699 \text{ E-3} + 2.3997 \text{ E-3} \cdot (\text{G/V})$ ($r = 0.9983$)		

La dependencia de $k_{1.20}$ como función de G/V es totalmente lineal y su ecuación se ajusta exactamente a una línea recta. Este resultado ya puede ser incorporado a la ecuación (38) y completar la expresión para la rapidez de reacción que se buscaba inicialmente:

$$R_B = k_{1.20} C_B^{1.20} \quad \text{con} \quad k_{1.20} = [2.6997E-3 + 2.3997E-3 (G/V)] \quad (39)$$

En la cual: $C_B [=]$ kmol/m³
 $k_{1.20} [=]$ (m³/kmol)^{1/5}·s⁻¹

$$G/V[=] \text{ m}^3/\text{m}^3\cdot\text{s}$$

$$R_B[=] \text{ kmol}/\text{m}^3\cdot\text{s}$$

Los intervalos de aplicación de esta expresión están bien definidos, ya que su desarrollo está basado en datos experimentales y variables de operación cuya influencia ya fue analizada con valores establecidos. Los más importantes son:

- ◆ Temperatura de operación igual a 70° C, ± 5° C.
- ◆ Relación G/V de 7 - 10 X10⁻³ m³ CO₂/m³ Sosa Gastada

La gran importancia de la ecuación (39) radica en que es una función de variables de operación reales y que pueden determinarse fácilmente con el equipo e instrumentos adecuados. Adicionalmente, las variables extensivas como flujo y consumo de gas están normalizadas y se manejan por unidad de masa o volumen de sosa gastadas, lo que facilita enormemente el escalamiento y la aplicación de estos resultados, para el mismo sistema de reacción, aunque bajo otras circunstancias.

Las hojas de cálculo y gráficas completas para la determinación de la cinética de reacción se presentan en el Apéndice B.

4.2. Transferencia de masa interfacial a escala semipiloto.

En la sección 2.3.4 se presentaron las correlaciones utilizadas para el diseño hidrodinámico de los reactores de dispersión gas-líquido agitados mecánicamente. La elección de dichas correlaciones experimentales se basó en las restricciones propias de cada una de ellas, en sus intervalos de aplicación y en un minucioso estudio de las características del sistema gas-líquido en cuestión (CO₂/sosa gastada). Con este

proceso de validación en la aplicación de las ecuaciones, a continuación se abordarán las cuestiones experimentales con respecto a ellas.

4.2.1. Determinación de los coeficientes de transferencia de masa interfacial.

El uso de las ecuaciones (25) a (32) para el cálculo de parámetros hidrodinámicos, estaba condicionado a la obtención de diversos datos de las tres categorías descritas previamente en la sección 3.4.3:

- ◆ **Condiciones de operación y propiedades físicas:** presión, temperatura, concentraciones iniciales, densidades de gas y líquido, flujo volumétrico de gas, volumen de líquido, viscosidad de líquido, etc. Estas propiedades se determinaron experimentalmente con instrumentos y equipo apropiados durante la realización de las pruebas en el laboratorio.
- ◆ **Características mecánicas, geométricas y dinámicas:** dimensiones globales y geometría interna del reactor, dimensiones y geometría del impulsor, velocidad angular del agitador, potencia y eficiencia del motor, etc. Estos datos también se obtuvieron por medición directa y ya fueron mencionados con precisión en la sección 3.4.1, especificando el equipo de origen.
- ◆ **Otros datos determinados por correlaciones experimentales:** tensión superficial de la mezcla líquida, densidades molares de ambas fases, viscosidad de gas, difusividad del gas en el líquido, pesos moleculares de mezcla, números de Reynolds, etc. En este caso, los datos y correlaciones fueron obtenidas de referencias especializadas en el cálculo de propiedades de gases y líquidos^{37, 54, 58}.

Algunos de los parámetros hidrodinámicos de mayor importancia son la viscosidad del líquido (μ), la retención de gas en el líquido (ϕ_g), el diámetro promedio

de burbuja (D_p) y la velocidad terminal de las burbujas (V_t), cuyos valores obtenidos para las reacciones semipiloto se describen en la tabla 4.5.

TABLA 4.5. Parámetros hidrodinámicos de mayor importancia para las reacciones semipiloto.

G/V ($m^3/m^3 s$)	Reacción Semipiloto	Muestra (tanque)	μ ($kg/m s$)	ϕ_b	D_p (m)	V_t (m/s)
7.059E-03	RP-2	TV-907	2.36E-02	0.1943	7.890E-05	1.564E-04
7.130E-03	RP-0	139-F	2.65E-02	0.1931	7.850E-05	1.501E-04
8.728E-03	RP-4	44-F	1.85E-02	0.1869	8.381E-05	2.315E-04
25.81E-03	RP-3	44-F	1.85E-02	0.2829	11.18E-05	4.114E-04
40.703E-03	RP-1	11-E	2.05E-02	0.3704	12.14E-05	4.309E-04

En esta tabla se presentaron las variables G/V y la viscosidad de la mezcla líquida, que son independientes entre sí: la primera es una variable de operación del reactor y la última es una propiedad física de la sosa gastada. Cuando el reactor es operado con un valor muy bajo de G/V ($< 8.0 \times 10^{-3} m^3/m^3 \cdot s$) los tres parámetros siguientes (la retención de gas en el líquido, el diámetro de partícula y la velocidad terminal de las burbujas) se ven influenciados ligeramente por la viscosidad del líquido; esto se observa al pasar de la prueba RP-2 a la RP-0, cuando las propiedades calculadas disminuyen al aumentar la viscosidad.

Sin embargo, la influencia de la viscosidad sobre los parámetros mencionados desaparece al incrementar la relación flujo/volumen, hasta el grado en que G/V llega a controlar totalmente las tendencias generales y el aumento no lineal de ϕ_b , D_p y V_t . Esto es fácil de observar porque el intervalo de operación utilizado fue muy amplio, como ya se resaltó en el análisis de la cinética de reacción. En el caso de la transferencia de masa no se obtuvo un valor o intervalo óptimo de G/V , pero las tendencias se observan en los gráficos 4.3 y 4.4.

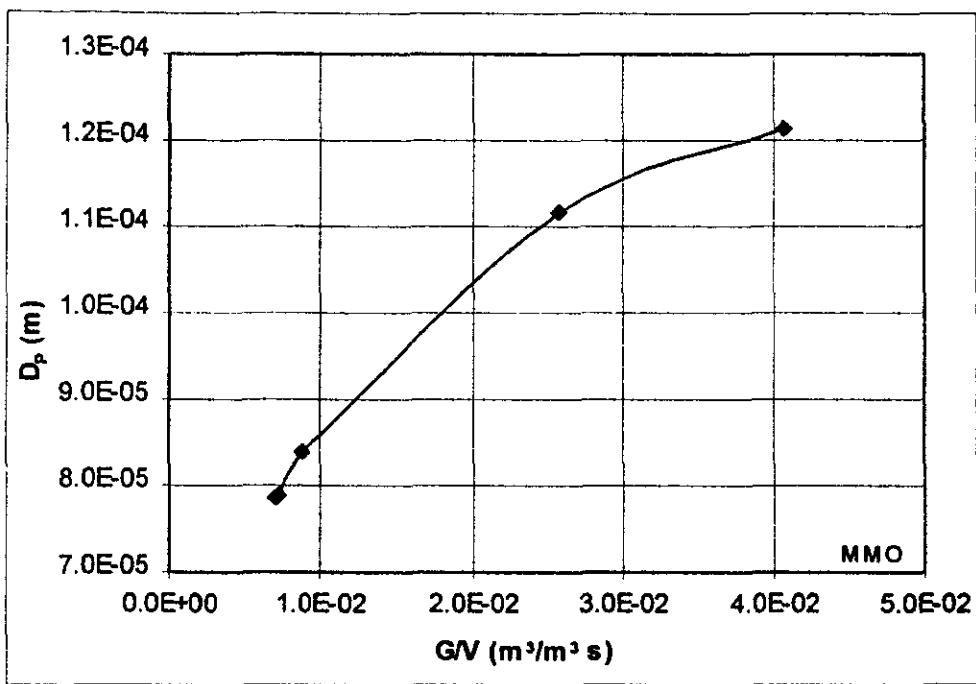


GRÁFICO 4.3. Efecto de G/V sobre el diámetro de burbuja (D_p).

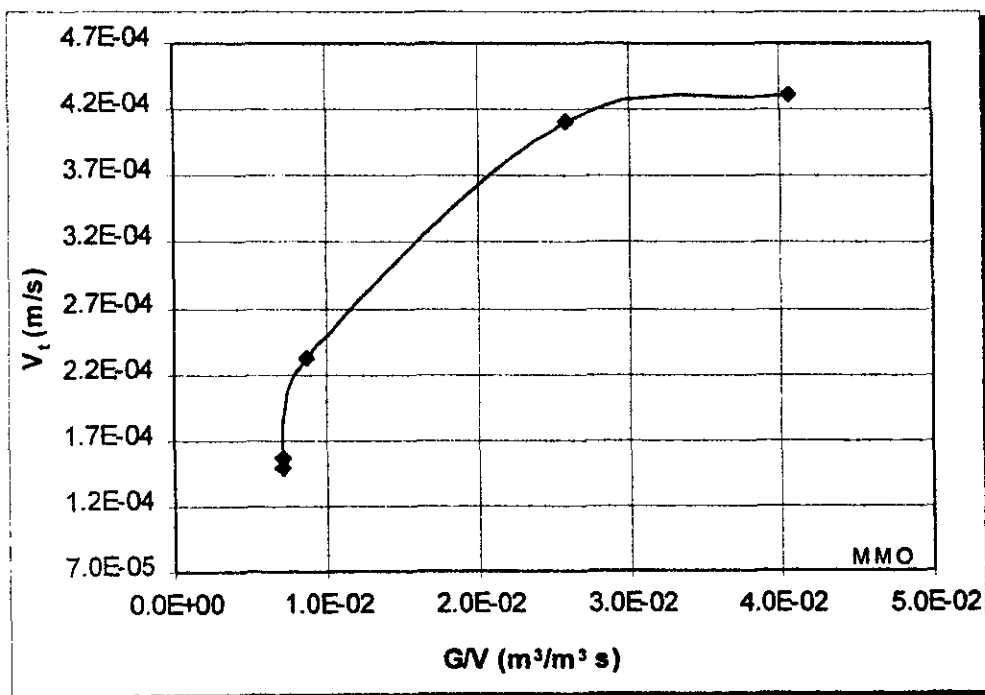


GRÁFICO 4.4. Efecto de G/V sobre la velocidad terminal de las burbujas (V_t).

Como la tendencia global es un aumento en ambos parámetros, para definir el intervalo óptimo de operación para G/V , se consideraron los resultados del estudio cinético, del consumo y del gasto de CO_2 en las pruebas semipiloto, que ya fueron presentados en la sección anterior.

Los parámetros hidrodinámicos restantes que también fueron obtenidos son la velocidad mínima requerida por el impulsor (N_{\min}), el área interfacial específica (a_0), el producto a_0k_L y, finalmente, el coeficiente de transferencia de masa, k_{L1} . Sus valores se presentan en la tabla 4.6

TABLA 4.6. Cálculo de los coeficientes de transferencia de masa para las reacciones semipiloto.

G/V ($\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{s}$)	Reacción Semipiloto	N_{\min} (s^{-1})	Pot/Vol (kW/m^3)	a_0 (m^2/m^3)	a_0k_{L1} (s^{-1})	k_{L1} ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
7.059E-03	RP-2	7.71	185.81	5,266	0.5504	1.045E-04
7.130E-03	RP-0	7.74	185.68	5,284	0.5363	1.015E-04
8.728E-03	RP-4	7.71	182.70	5,646	0.6805	1.205E-04
25.81E-03	RP-3	7.70	131.84	6,496	1.4949	2.301E-04
40.70E-03	RP-1	7.69	125.54	7,355	2.0583	2.799E-04

Es fácil observar que G/V no tiene influencia sobre la velocidad mínima requerida por el impulsor, N_{\min} , ya que ésta depende básicamente de propiedades mecánicas y geométricas, las cuales se mantuvieron constantes en todas las pruebas realizadas.

Sin embargo, no sucede lo mismo con la energía suministrada por unidad de volumen, que se expresa como potencia/volumen (kW/m^3); ésta es una medida directa de la energía mecánica que el impulsor proporciona a la mezcla de reacción para formar la dispersión gas líquido y disminuye al aumentar la relación G/V . Esto se debe a que los requerimientos energéticos son menores al sufrir un descenso la

viscosidad y la densidad de la mezcla, ambos ocasionados por el incremento de la cantidad de gas en la dispersión. Su tendencia es de tipo logarítmica negativa y se aprecia en el gráfico 4.5; en este caso, la línea resultante tiende hacia un valor mínimo de P/V que parece tomar un carácter constante después de $3 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{ s}$, por lo que si se buscara minimizar la potencia requerida para lograr una buena dispersión gas-líquido, éste sería el criterio principal dentro de este intervalo de operación utilizado.

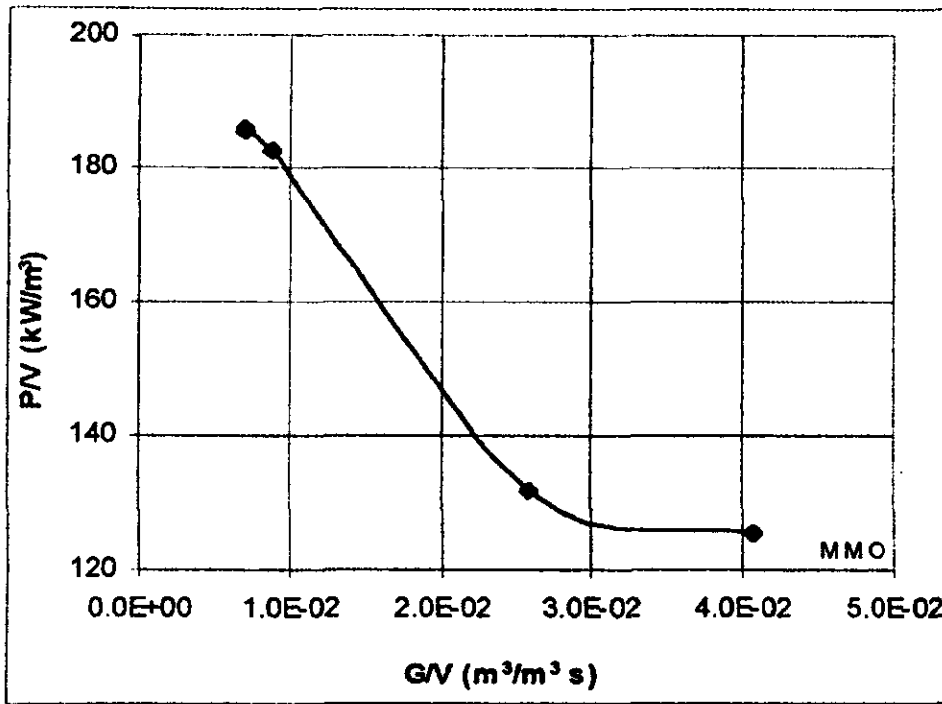


GRÁFICO 4.5. Efecto de G/V sobre la energía mecánica requerida por la dispersión (P/V).

Por otro lado, el área interfacial específica (a_0) depende casi linealmente del parámetro de diseño G/V , como se puede apreciar en el gráfico 4.6. El aspecto más destacable de este gráfico es que su tendencia lineal por encima de $G/V = 1.0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{ s}$ presenta un descenso súbito por debajo de este valor. Esta cifra podría establecer un límite para obtener áreas interfaciales más grandes, que mejorarían el proceso de transferencia de masa; sin embargo, esta observación se verá englobada con otras en el coeficiente k_{LL} , cuya tendencia se aprecia en el gráfico 4.7.

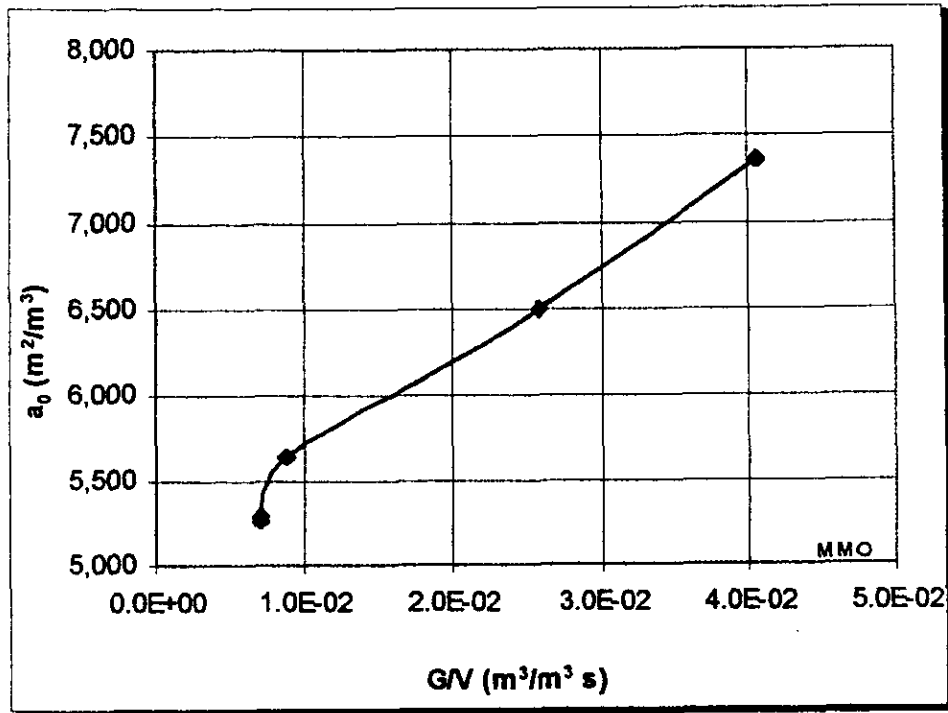


GRÁFICO 4.6. Efecto de G/V sobre el área interfacial específica (a₀).

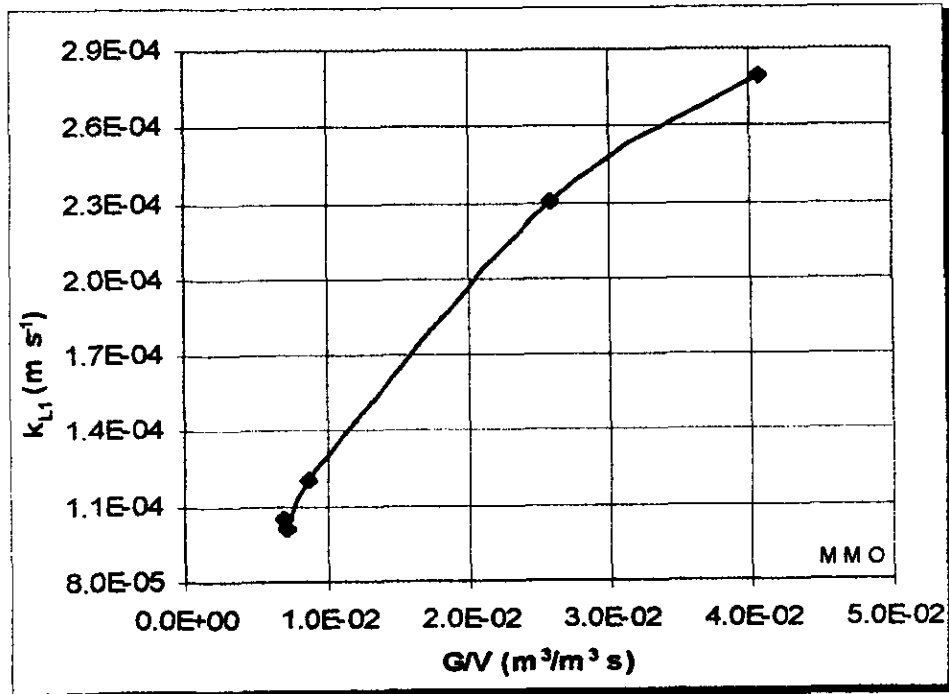


GRÁFICO 4.7. Efecto de G/V sobre el coeficiente de transferencia de masa interfacial (k_{L₁}).

En el caso de k_{LI} , su dependencia es de tipo logarítmica bien definida y no se aprecian cambios súbitos como en el caso del área interfacial. Como se había mencionado previamente, parece ser que en niveles mínimos de G/V , el efecto de la viscosidad del líquido sobre ϕ_B , D_P y V_t es transmitido en cierto grado a k_{LI} , ya que la única disminución del coeficiente de transferencia de masa en la tabla 4.6 (de RP-2 a de RP-0) sólo se puede explicar por el aumento en la viscosidad de la mezcla: el valor mínimo de k_{LI} no corresponde al valor mínimo de G/V , pero sí al máximo de μ_l .

Al comparar los parámetros propios del fenómeno de reacción (constante cinética y orden de reacción) con los del proceso de transferencia de masa (área superficial y coeficiente de transferencia de masa), se observa una diferencia global: los primeros se ven afectados de manera directa o lineal al cambiar G/V , mientras que la dependencia de los últimos no es lineal, básicamente logarítmica. La importancia de esta gran diferencia se definirá al integrar los dos fenómenos.

Todos los resultados de las tablas y gráficos de esta sección se presentaron de acuerdo al valor de la relación G/V , en orden ascendente. La razón es que, al igual que en el análisis de la cinética de reacción, se tiene una mejor apreciación de su influencia en los fenómenos de transferencia de masa interfacial. Las hojas de cálculo completas para cada prueba en escala semipiloto se pueden apreciar con detalle en el Apéndice C.

Toda la nomenclatura utilizada en la hojas de cálculo se presentó al inicio de este trabajo; la mayoría de las ecuaciones utilizadas ya fueron presentadas en los antecedentes teóricos y las omitidas se describen al inicio del apéndice C.

4.2.2. Integración de los modelos cinético y de transferencia de masa.

Al evaluar dos fenómenos distintos que suceden simultáneamente, por naturaleza surge la duda y la necesidad de saber cuál de los dos tiene el efecto más importante en el proceso global.

En el caso de los procesos de transferencia de masa con reacción química es necesario determinar cuales fenómenos dominan el sistema en cuestión, de lo que se llegará a establecer la importancia de cada uno de ellos y concluir acerca de las condiciones de operación más favorables para el proceso total y su implementación. En Ingeniería Química existe una relación llamada *factor de incremento*, que se utiliza para determinar el efecto de una reacción química sobre la rapidez global de transferencia de masa y fue definido en los antecedentes por la ecuación (18).

$$E_A = \frac{J_A \text{ con reacción}}{J_A \text{ sin reacción}} \quad (18)$$

El origen de este parámetro coincide ^{36, 37} con la definición del número adimensional de Hatta (Ha), el cual también relaciona la transferencia de masa por reacción química a la transferencia de masa como proceso físico, pero a través de propiedades del sistema y también fue definido previamente como:

$$E_A = Ha = \phi = \frac{\sqrt{k_1 D_A}}{k_{LA}} \quad (19)$$

Esta ecuación establece ³⁶ que cuando una reacción es lenta, su presencia no contribuye con la rapidez de transferencia de masa, pero si la reacción es rápida, el proceso de transferencia de masa se ve incrementado o acelerado (por el incremento de dC_A/dx en la interfase). Por lo tanto, estas relaciones constituyen el criterio más importante que establece la "rapidez" de una reacción: $Ha < 0.3$ para reacciones *lentas* y $Ha > 2$ para las *rápidas*.

En la ecuación (19) se puede advertir la presencia de k_1 , que es la constante cinética de primer orden, pero se debe recordar que la reacción en cuestión resultó ser de pseudo primer orden. De este hecho se desprenden tres aspectos importantes:

- a) La reacción de neutralización de sosas gastadas es de pseudo primer orden y posee una $k_{1,2}$ en lugar de una k_1 ,
- b) En la ecuación general (14) existe un coeficiente estequiométrico b , con valor de 2 para esta reacción, y
- c) La concentración de CO_2 en el reactor, C_A , se considera constante.

Algo en común con estas tres constantes ($k_{1,2}$, b y C_A) es que existen intrínsecamente en la ecuación de rapidez (36), por lo que a partir de ellas se pueden llegar a obtener los valores numéricos de k_1 como ⁴⁹:

$$k_{1,2} = k_{1,0} b C_A \quad \Rightarrow \quad k_{1,0} = \frac{k_{1,2}}{b C_A} \quad (39)$$

La igualdad anterior significa que el efecto del *pseudo primer orden* (en esta reacción en particular) está representado por el producto $b \cdot C_A$, siendo b el ajuste por balance estequiométrico y C_A la contribución por la presencia del CO_2 en el sistema de reacción, aspectos que no se tomarían en cuenta para una cinética de primer orden. Al mismo tiempo, dicho producto es el factor de conversión de una cinética de primer a pseudo primer orden, utilizada sólo para efectos de análisis y no de predicción cinética ⁴⁹.

Con estos antecedentes y conocidas todas las propiedades necesarias para su obtención, sólo resta determinar el valor del número de Hatta en cada prueba semipiloto y concluir acerca del proceso de reacción de sosas gastadas con CO_2

gaseoso. El cálculo de k_1 a partir de $k_{1,2}$ se realiza estrictamente para obtener resultados del factor de eficiencia y los resultados se presentan en la tabla 4.7.

TABLA 4.7. Integración de los coeficientes cinéticos y de transferencia de masa para obtener E_A .

Reacción Semipiloto	k_{L1} ($m\ s^{-1}$)	$k_{1,2}$ ($kmol/m^3$) ^{-0.20} /S	C_{CO_2} ($kmol/m^3$)	$k_{1,0}$ (s^{-1})	D_{AB} (m^2/s)	$Ha (E_A)$
RP-2	1.045E-04	2.881E-03	6.899E-03	0.20880	3.5021E-10	0.08181
RP-0	1.015E-04	2.717E-03	6.904E-03	0.19677	3.4842E-10	0.08158
RP-4	1.205E-04	2.909E-03	6.492E-03	0.22406	4.6011E-10	0.08424
RP-3	2.301E-04	3.292E-03	12.30E-03	0.13382	4.4708E-10	0.03361
RP-1	2.799E-04	3.692E-03	15.30E-02	0.12065	4.2050E-10	0.02545

La concentración y difusividad de CO_2 en la mezcla gas-líquido se obtuvieron a partir de las propiedades físicas experimentales y el cálculo detallado⁵⁴ también se presenta en las hojas de cálculo del Apéndice C.

Con los resultados del factor de aumento y atendiendo al criterio de $Ha < 0.3$, la reacción de neutralización de Sosas Gastadas con CO_2 se puede considerar como una reacción *lenta*, en el sentido de que no se realiza inmediatamente en la película interfacial y es necesario que el CO_2 se difunda en la mezcla (bulk) para que se dé la transferencia de masa por fenómeno químico. A partir de esto, como resultado más trascendente se tiene que el proceso físico de transferencia de masa es más significativo y es el más importante.

Consecuentemente, se puede afirmar que los parámetros determinantes en la operación del reactor son los que favorezcan la transferencia de masa física y el aprovechamiento del bulk de reacción: el flujo de gas, la relación G/V y el grado de agitación de la mezcla reaccionante (potencia suministrada por el motor a la mezcla gasificada).

4.3. Establecimiento del nuevo proceso de tratamiento de Sosas Gastadas basado en el uso de CO₂ gaseoso.

Con todos los aspectos experimentales concluidos y después del correspondiente análisis, se procederá a describir y establecer el proceso de tratamiento de estos residuos, basado en el diagrama de bloques de la figura 3.3. Se definirán las operaciones unitarias aplicadas en el proceso, con la especificación de los equipos correspondientes y se integrarán en un Diagrama de Flujo de Proceso simplificado y, finalmente, se delimitarán los intervalos de aplicación y operatividad del mismo.

El gran valor de la siguiente descripción es que todas las condiciones que se mencionen son aplicables en escalas laboratorio y semipiloto. A partir de ello, se decidió proyectarlas a escala mayor, tomando como base el carácter normalizado de todas las condiciones de operación, la reproducibilidad de las pruebas y el análisis de factibilidad técnica.

El escalamiento y el diseño están basados en la producción máxima de efluentes cáusticos en la Refinería de Salamanca, 60 barriles (9.54 m³) diarios; los detalles del diseño, de la Ingeniería Conceptual y del DFP son presentados por Ballesteros ¹⁹. Las operaciones unitarias implícitas en el proceso se mantuvieron constantes después de haber determinado las condiciones más favorables y están respaldadas por los resultados experimentales de las secciones 3.2 a 3.4 del presente estudio, por lo que se pueden mencionar y describir con detalle.

4.3.1. Operaciones unitarias y equipo correspondiente.

El número del equipo correspondiente a cada operación del proceso se indica entre paréntesis.

1. Recepción y alimentación de Sosas Gastadas. Los efluentes cáusticos de la refinería son recibidos a presión atmosférica y a 38° C. Antes de ingresar al reactor de neutralización (2), la corriente pasa por un separador de placas corrugadas (1), para eliminar aceites o compuestos orgánicos que se encuentren como fase separada de la solución alcalina. Esta pequeña corriente se mezcla con la fase orgánica que se separa después de la neutralización e ingresan a una torre de destilación (7) para su separación y purificación.
2. Reacción de Neutralización con CO₂. La corriente alcalina desnatada ingresa al reactor de dispersión gas-líquido, semicontinuo y con agitación mecánica (2); la solución se calienta hasta 70° C, momento en el cual se inicia la alimentación de CO₂ a una presión aproximada de 2.5 kg/cm². La operación del reactor se caracteriza por una relación G/V de 0.007 a 0.01 m³/s de CO₂ por cada m³ de Sosa Gastada y un requerimiento mínimo de potencia de 7 kW/m³ de S. G., suministrado por el impulsor (agitador mecánico).

La reacción se considera terminada hasta que se alcanza un pH entre 8 y 9, lo cual sucede en un tiempo de 1 a 1.5 horas. Al mismo tiempo en que se realiza la reacción, se generan gases ácidos (principalmente H₂S) que, junto con el CO₂ no reaccionado, se envían a un quemador por una línea de salida en la parte superior del reactor. Al concluir la reacción, la mezcla es enviada a un tanque separador de fases (3).

3. Separación de fases. Esta operación se realiza en un tanque horizontal separador de fases no miscibles (3), a presión atmosférica y a una temperatura ligeramente inferior a la de salida del reactor, para evitar la precipitación de las sales de sodio disueltas en la fase acuosa; esta corriente se envía inmediatamente al siguiente paso de reacción. Después de la separación, la fase orgánica se mezcla con la corriente de grasas y aceites obtenida del separador de placas (1) y se envía a la torre de destilación (7), mientras que la fase acuosa es enviada al reactor caustización (5).
4. Regeneración de NaOH con Ca(OH)₂. En este paso se hace reaccionar la solución de sales de sodio, principalmente carbonatos y bicarbonatos, con hidróxido de calcio (reacción de caustización), que se agrega en polvo a la solución acuosa. La operación es por lotes y se realiza a temperaturas de 85 a 90° C en un reactor de tanque agitado abierto a la atmósfera (4), con serpentín interno; temperaturas mayores pueden ser generada por la misma reacción, por lo que el serpentín de enfriamiento es necesario para evitar la evaporación del agua. La agitación mecánica se aplica para mantener suspendidos las sales de calcio que pueden precipitar en la mezcla, así como para favorecer la disipación de calor. Como productos de reacción se tienen el hidróxido de sodio en solución y los carbonatos de calcio insolubles (CaCO₃), que serán separados por filtración.
5. Filtración y disposición de sales de calcio. La separación de la solución de NaOH regenerada y los carbonatos de calcio insolubles se da por filtración, mediante un filtro tipo prensa (5), cuya caída de presión fue calculada en 7 kg/cm², por lo que es necesario el uso de bombas para alimentar la suspensión. La corriente de sosa regenerada sale sin la mayoría de impurezas (retenidas por el filtro), pero está muy diluida, por lo que se envía a una sección de concentración; los carbonatos son removidos y enviados a disposición, ya sea a calcinación para regenerar el

$\text{Ca}(\text{OH})_2$, a purificación para empleo en industrias como la vidriera o finalmente, a disposición en tiraderos municipales.

6. Concentración de la solución alcalina regenerada. La corriente de sosa filtrada entra a un tanque evaporador (6), para concentrar la solución alcalina y enviarla a un tanque de almacenamiento de sosa regenerada (11), mientras que el agua evaporada es condensada con un cambiador de calor y es enviada al tratamiento posterior: Cabe mencionar que la apariencia de la sosa regenerada no es clara o cristalina, ya que contiene impurezas concentradas durante todo el proceso; estas impurezas son residuos de carbón y catalizadores que originalmente contienen las sosas gastadas, pero pueden ser eliminadas por decantación o filtración.
7. Tratamiento de agua recuperada. El agua recuperada al concentrar la solución alcalina necesita un tratamiento para eliminar la mayor cantidad posible de aromáticos aún presentes, por lo que se envía a un reactor de tanque agitado (8). En este equipo se realiza una oxidación y degradación de orgánicos con H_2O_2 , catalizada por una sal metálica (sulfato ferroso heptahidratado, en concentración de 200 ppm), a temperatura suficiente para producir radicales libres peróxido e hidróxido (superior a 50°C). El agua tratada es almacenada en el tanque (10), y puede ser reutilizada o enviada a tratamiento biológico para su depuración final.
8. Purificación de fases orgánicas. De la torre de destilación (7) se obtienen tres tipos de cortes: destilados ligeros, intermedios y pesados. El destilado ligero contiene generalmente agua que arrastró la fase orgánica y algunos sulfuros ligeros no miscibles con el agua, por lo que esta corriente es recirculada al separador de fases (3); los fondos de destilación, llamados *gomas*, son muy pesados y pueden ser inyectados en corrientes de combustibles pesados o enviados a incineración

Los cortes orgánicos más puros (destilado intermedio) son enviados al tanque de almacenamiento de especies orgánicas recuperadas (9). Los aromáticos de este tanque pueden tener varios destinos finales: su aprovechamiento como materia prima en la industria de resinas fenólicas, la inyección en corrientes de combustibles ligeros para incrementar su octanaje, la inyección en corrientes de combustóleo o la incineración.

4.3.2. Diagrama de Flujo de Proceso simplificado y Balances globales.

Todo el proceso descrito anteriormente se puede representar en el Diagrama de Flujo de Proceso simplificado, basado en las condiciones determinadas experimentalmente, en su aplicación a las escalas de proceso laboratorio y semipiloto, y en la proyección a mayor escala; dicho diagrama se presenta en la figura 4.2.

Al mismo tiempo, se desarrollaron los balances de materia para cada equipo y para el proceso global; con tal objeto, fue necesario utilizar los tiempos de proceso, que ya se habían determinado en las secciones experimentales y se llegó a un estimado del ciclo total de proceso, como se aprecia en la tabla 4.8.

TABLA 4.8. Determinación de tiempos de proceso.

OPERACIÓN	TIEMPO (h)
Alimentación y llenado del reactor	1
Reacción de neutralización y separación de fases	4
Regeneración de sosa y purificación de orgánicos (en paralelo)	6
Filtrado y concentración de sosa. Tratamiento de agua	8

Las cargas y los flujos de masa de cada corriente ya son presentados en escala industrial, con la producción real de sosas gastadas de la refinería de Salamanca y se pueden apreciar después del DFP, en el cuadro de corrientes de la tabla 4.9.

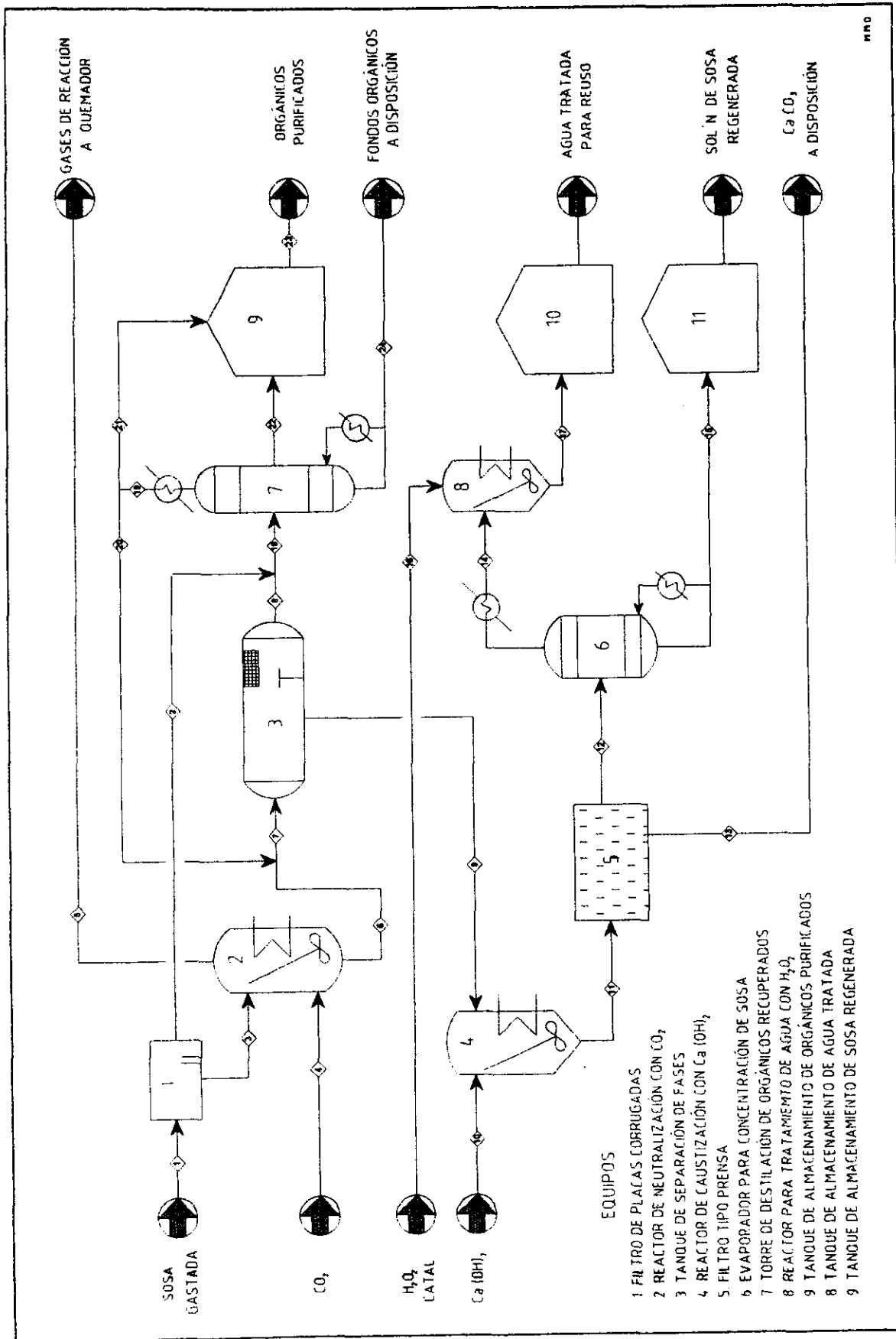


FIGURA 4.2. Diagrama de Flujo de Proceso simplificado para el nuevo proceso de tratamiento de Sosas Gastadas con CO_2 .

TABLA 4.9. Cuadro de corriente para el proceso de tratamiento de sosas gastadas con CO₂.

No.	DESCRIPCIÓN	FASE (S/L/G)	FLUJO (kg/ciclo)	TEMP. (°C)	PRESIÓN (kg/cm ² man)	DENSIDAD (kg/m ³)
1	Sosas gastadas a desnatado	L	10783.9	38.0	0.0	1129.8
2	Grasas y aceites superficiales	L	4.9	38.0	4.0	871.4
3	Alimentación de S. G. al reactor	L	10779.0	38.0	4.0	1129.9
4	Alimentación de CO ₂ al reactor	G	970.2	30.0	2.5	4.4
5	Gases de salida del reactor	G	538.8	70.0	1.5	3.9
6	Mezcla de reacción de neutralización	L	11210.4	70.0	0.5	1149.8
7	Alimentación a separador de fases	L	11238.0	70.0	4.0	1149.4
8	Fase orgánica de reacción	L	1132.0	60.0	4.0	1038.5
9	Fase acuosa a caustización	L	10106.0	60.0	4.0	1159.8
10	Hidróxido de calcio, Ca(OH) ₂	S	1594.0	-	-	-
11	Mezcla de reacción de caustización	L	11700.0	90.0	0.5	1129.5
12	Sosa regenerada y filtrada	L	9597.2	90.0	3.0	1129.3
13	Sólidos retenidos en el filtro	S	2102.8	90.0	-	-
14	Agua recuperada del concentrador	L	3199.1	95.0	0.0	999.8
15	Solución de sosa concentrada	L	6398.1	95.0	0.2	1270.0
16	H ₂ O ₂ para degradación de orgánicos	L	365.4	25.0	-	1438.6
17	Agua tratada para reuso	L	3564.5	60.0	0.0	1032.3
18	Fase orgánica a purificación	L	1136.9	60.0	4.0	1038.5
19	Destilado orgánico ligero	L	131.2	80-100	4.0	1039.8
20	Agua arrastrada en destilado ligero	L	27.0	90	4.0	996.4
21	Orgánicos ligeros	L	104.2	90	4.0	1050.3
22	Destilado orgánico intermedio	L	847.2	170-180	4.3	1055.6
23	Fenoles y tiofenoles purificados	L	951.4	170	0.0	1055.0
24	Fondos orgánicos a disposición	L	158.5	> 200	0.0	1230.7

4.3.3. Intervalos de aplicación y operación del proceso.

La determinación de los intervalos de operación y aplicación del proceso está basada en datos de bibliografía, como los ya mencionados en los antecedentes y en referencias operacionales de los equipos y sistemas existentes en Refinerías mexicanas, pero, principalmente en los aspectos teóricos y experimentales de la presente investigación.

Dichos aspectos experimentales incluyen todo el proceso de obtención, manejo, caracterización y tratamiento de los residuos alcalinos. En los aspectos teóricos de relevancia se incluyen el análisis de patentes de procesos de tratamiento de sosas gastadas, reportes técnicos de PEMEX y los análisis de resultados con fundamentos teóricos.

La integración de ambas clases de argumentos se dio gradualmente durante la investigación, algunos objetivos iniciales fueron modificados y, por lo tanto, las hipótesis también, con lo que se tuvo la necesidad de ahondar en varias cuestiones teóricas. Finalmente, dentro de las deficiencias y ventajas que hayan tenido los procedimientos seguidos, se llegó a establecer el proceso de tratamiento más viable, pero con las restricciones inherentes a cada investigación experimental.

Los intervalos de operación del proceso desarrollado son los siguientes.

1. Concentración de Sosas Gastadas.

- ◆ Alcalinidad Total (% peso): 5.0 a 11.0 (pH mínimo de 12.5).
- ◆ Índice de gastado (% peso): 14.5 a 35.0.
- ◆ Contenido de fenoles (% peso): 1.5 a 20.0.
- ◆ Contenido de tiofenoles (% peso): 0.0 a 7.0.
- ◆ Contenido de sulfuros de sodio (% peso): 0.0 a 6.0.

2. Alimentación de CO₂.

- ◆ Concentración (pureza): superior a 99 %.
- ◆ Condiciones de alimentación: T ambiente y P mínima de 2.5 kg/cm².
- ◆ Flujo volumétrico: 0.007 a 0.01 m³/s por cada m³ de sosa gastada.
- ◆ Relación Flujo/Volumen (G/V): 7.0X10⁻³ a 1.0X10⁻² m³/m³·s.

3. Operación de reacción.

- ◆ Temperatura de operación (° C): 60 a 80, preferentemente 70.
- ◆ Presión de operación (kg/cm²): 2 a 4, preferentemente 2.5 a 3.0.
- ◆ Tiempo de reacción (horas): 1.0 a 2.0.

4. Procesos de separación.

- ◆ Eficiencia en la separación física de fases orgánica y acuosa: superior al 90 %.
- ◆ Contenido máximo de orgánicos en la fase acuosa (% peso): 5.0 % para fenoles y 1.6 para tiofenoles.
- ◆ Eficiencia en la separación por destilación de fases orgánica y acuosa: superior al 99.5 %.
- ◆ Contenido máximo de orgánicos en agua destilada (% peso): 1.6 % para fenoles y 0.15 para tiofenoles.
- ◆ Pureza de las fracciones orgánicas recuperadas: superior a 85 %.

5. Tratamiento de agua recuperada en el proceso.

- ◆ Eliminación de orgánicos con el método de elevación de pH antes de destilar el agua: 88.6 % de fenoles y 76 % de tiofenoles.
- ◆ Eliminación de orgánicos con el método de oxidación con H₂O₂: 96.5 % de fenoles y 85.8 % de tiofenoles.
- ◆ Eliminación de orgánicos con ambos métodos aplicados en serie: 99.6 % de fenoles y 96.6 % de tiofenoles Regeneración de las soluciones alcalinas.

- ◆ **Reactivos:** carbonatos (y bicarbonatos) de sodio, en solución acuosa, generados en la neutralización y óxido (o hidróxido) de calcio sólido.
- ◆ **Temperatura de operación:** puede ser generada por la reacción, mantenerla debajo de la temperatura de ebullición del agua.
- ◆ **Presión de operación:** atmosférica.
- ◆ **Tiempo de reacción (horas):** 2.0 a 3.0.
- ◆ **Eficiencia en la regeneración:** una solución acuosa de carbonatos al 16% en peso produce una de NaOH al 12% en peso.

Estos intervalos y datos de aplicación del proceso están respaldados por los métodos de investigación, las pruebas experimentales, los métodos analíticos y cromatográficos de caracterización y por el análisis de resultados, fundamentado en la parte teórica.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

A partir de los objetivos planteados al inicio de la investigación y con base en los análisis mencionados en las secciones previas, se pueden mencionar las siguientes conclusiones.

- I. Se establecieron los parámetros y condiciones de operación determinantes en la aplicación del proceso de tratamiento de Sosas Gastadas con CO₂ gaseoso, dejando en claro que es aplicable a escalas laboratorio y semipiloto, así como su proyección a mayores escalas.
- II. Fue posible realizar la descripción detallada de la operación central del proceso, la reacción de neutralización en un reactor de dispersión gas-líquido. Esta descripción se basó en modelos y ecuaciones de los dos fenómenos principales y su importancia: la cinética de reacción y el mecanismo de transferencia de masa interfacial.
- III. La neutralización de sosas gastadas es un sistema complejo, ya que se presentan varias reacciones consecutivas, siendo la primera la reacción de CO₂ con NaOH. El análisis y modelamiento cinéticos están basados en dicha reacción, por la confiabilidad de los datos obtenidos experimentalmente y porque parece controlar a las subsecuentes, ya que se realiza en una interfase.
- IV. La cinética de reacción en escala semipiloto resultó ser de pseudo primer orden con respecto a la concentración de NaOH y el orden de reacción puede ser de 1.20 o 1.25, constatando algunas referencias^{36, 39, 49}. La concentración de CO₂ se consideró constante a largo de la reacción, ya que la agitación, la temperatura, la presión y el suministro de gas se mantuvieron constantes. La ecuación de rapidez para dicha reacción es: $R_B = k_{1.20} C_B^{1.20}$; la constante cinética fue

determinada a 70° C y está en función del parámetro de diseño de reactores de dispersión G/V: $k_{1,20} = 2.699 E-3 + 2.3997 E-3 \cdot (G/V)$.

- V. Se describió un segundo fenómeno, la transferencia de masa interfacial física y su magnitud fue determinada con los *coeficientes de transferencia de masa* en las pruebas semipiloto. Estos coeficientes se obtuvieron por medio de correlaciones experimentales basadas en propiedades físicas, efectos de potencia, mecánicos y geométricos del sistema de dispersión y de reacción. Sus valores van de 1×10^{-4} a 2.8×10^{-4} m/s, rango que coincide con algunas referencias internacionales ^{1, 42, 45}.
- VI. La integración de los fenómenos cinético y de transferencia de masa se dio a través del factor de aumento (E_A) o número de Hatta (Ha). De esto se concluyó que la reacción química no contribuye significativamente en el proceso de transferencia de masa global y el fenómeno más significativo e importante es la transferencia de masa física, debida a efectos hidrodinámicos.
- VII. Con las condiciones experimentales aplicadas, se concluye que la operación del reactor de neutralización está determinada por variables mensurables y controlables: flujo de CO₂, volumen de sosas tratadas, relación G/V y efectos mecánicos como velocidad de agitación y potencia suministrada por el impulsor a la mezcla. Las condiciones de operación óptimas para realizar la reacción son temperatura de 70° C ± 5° C y presión de 3 kg/cm² ± 0.5 kg/cm².
- VIII. Se integraron las operaciones de caracterización, separación, purificación, análisis y tratamiento de efluentes generados con la de reacción, para establecer un sistema de proceso de residuos alcalinos con cinco efluentes distintos, cuyas propiedades y posibles destinos fueron evaluados, desarrollados, definidos y validados experimentalmente.

- IX. Las operaciones del proceso son: reacción de neutralización, separación de fases generadas, reacción de caustización (regeneración de soluciones alcalinas), separación de sólidos insolubles, concentración de sosa, tratamiento de agua recuperada, separación y purificación de orgánicos regenerados y disposición de efluentes resultantes. Todas integradas en un diagrama de flujo de proceso simplificado con sus respectivos intervalos de operación.
- X. De la reacción de neutralización se obtuvo un efluente líquido en dos fases no miscibles y uno gaseoso, el cual contiene principalmente CO_2 sin reaccionar, H_2S generado en la reacción y vapores de mercaptanos, para el cual se propone una eliminación por calcinación.
- XI. En la misma reacción, se logró la regeneración de varias especies orgánicas, principalmente fenoles y tiofenoles, obteniendo fracciones purificados hasta en un 85 %. Se propuso y se comprobó su utilización como materia prima en la producción de resinas fenólicas y algunos destinos adicionales pueden ser: mezclado con combustibles ligeros para incrementar su octanaje, inyección en corrientes de combustóleo o su incineración como proceso final.
- XII. Como ventaja adicional, se logró regenerar las soluciones alcalinas por reacción de caustización de la fase acuosa (solución de sales de sodio) con $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La calidad de la sosa regenerada no es muy alta, pero el valor de esta operación es que las sales de sodio (muy solubles en agua) se transforman en sales de calcio (insolubles), con lo que se generan dos efluentes: los carbonatos de calcio sólidos que se envían a disposición y una solución acuosa de NaOH , que puede ser concentrada y purificada posteriormente.

- XIII. Se propone un método de tratamiento del efluente de agua recuperada después de la concentración de la sosa, basado en la oxidación y degradación de orgánicos con peróxido de hidrógeno (catalizada por sulfato ferroso), que asegura un 99.6 % de eliminación de aromáticos presentes. Es posible que el agua tratada sea empleada como agua de proceso o de enfriamiento, si los requerimientos lo permiten; de lo contrario, se propone enviarla a la planta de tratamiento de aguas residuales.
- XIV. El gran valor de este proceso desarrollado es que la integración de las operaciones y corrientes implicadas es muy eficiente, al mismo tiempo que los análisis técnico y operativo están fundamentados teórica y experimentalmente. Adicionalmente, en el escalamiento realizado están consideradas las modificaciones inherentes a cualquier proyección, ya que ésta se basa en datos reales del Sistema Nacional de Refinerías: producción de sosas gastadas, la existencia de equipos aprovechables, capacidad de proceso, disponibilidad de corrientes de proceso y datos de operación de las unidades de proceso.

6. BIBLIOGRAFÍA

0. Martínez, Misael; *Reportes mensuales de avances en el proyecto FQ-292-II (UNAM-PEMEX): "Manejo ecológico del agua e industrialización de los aromáticos contenidos en las Sosas Gastadas"*; UNAM, F.Q.; México, Junio de 1998 a Enero de 1999.
1. Sherwood, Thomas K., Pigford, Robert L., Wilke, Charles R.; *Mass Transfer*; McGraw-Hill Kogakusha Ltd.; Japan, 1975.
2. Gary, James H.; *Petroleum Refining: Technology & Economics*, 3rd Edition; Marcel Dekker Inc.; New York, 1984.
3. Kalichevsky, Kobe; *Petroleum Refining with Chemicals*; Elsevier Publishing Company, N. Y., 1956.
4. Bermúdez Hernández Ma. Carolina; *Caracterización para revalorizar y reutilizar las corrientes de sosas gastadas de las refineras*; Tesis de Licenciatura; Facultad de Química, UNAM; México D.F., 1998.
5. *The sulferox process removes H₂S for less an converts*; Chemical Engineering; March, 1992.
6. *Tratamiento de los efluentes cáusticos provenientes de los procesos de endulzamiento de gasolina y LPG de la RIAMA*, 1994.
7. *UOP Merox process Operating Instructions*; Des Plaines, Illinois; April, 1993.
8. Long, R.J. and Dewhirst T.; *Merox Caustic effluent Handlaing*; Merox Symposium, Technical Service Departament, UOP, 1991.
9. Bogomólov, Gaile; *Química del Petróleo y del gas*; Mir Moscú; URSS, 1984.
10. Maple Ralph E. and Price A. Roy.; *Recovery and use of products from petroleum treating wastes*; AIChE Symposium Series, 1980.
11. *Manual de Operación de la Planta de tratamiento de Sosas Gastadas de la Refinería Ing. Antonio M. Amor (Salamanca, Gto)*, 1995.

- Métodos de caracterización y análisis.
12. API Method 713-59; *Determinación de mercaptanos y sulfuros*; American Petroleum Institute.
 13. API Method D 1293-84; *Método estándar para el pH del agua*; American Petroleum Institute.
 14. API Method D 1298-85; *Determinación de gravedad específica*; American Petroleum Institute.
 15. UOP Method 209-76T; *Análisis potenciométrico de soluciones cáusticas: Bases fuertes, bases débiles, contenido de azufre (Na_2S) y mercapturos de sodio*; Universal Oil Products.
 16. UOP Method 211-79; *Análisis de soluciones cáusticas: Alcalinidad total y % de Gastado*; Universal Oil Products.
 17. UOP Method 262-91; *Determinación de fenoles, tiofenoles y ácidos cresílicos por espectrofotometría*; Universal Oil Products.
 18. UOP Method 743-73T; *Determinación de aceites ácidos en soluciones Cáusticas*; Universal Oil Products.

 19. Ballesteros Cárdenas, Álvaro; *Estudio técnico y económico para la aplicación del proceso de neutralización de sosas gastadas mediante CO_2 a escala Industrial*; Tesis de licenciatura; UNAM, Facultad de Química; México, 1999
 20. Planta de Tratamiento de Aguas Amargas MT-2, Refinería Francisco I. Madero, Tamaulipas. *Criterios generales de diseño*.
 21. *Estudio Técnico-Económico para definir el Postratamiento del proceso IMP para el Tratamiento de las Sosas Gastadas que se generan en los Centros de Refinación PEMEX (IMP)*, 1997.
 22. *Extraction of phenols from Caustic Solutions*; Ind. & Eng. Chemistry; October, 1932.

23. *Extraction of phenols: I. Distribution of individual phenols*; The Canadian J. of Ch. Engineering; April, 1992.
24. Forbath, T. P.; *Cresylic Acid Refining now goes Continuous*; Chemical Engineering; July, 1957, pp. 228-231.
25. Grover, R. and Goma, H.M.; *Proven technologies manage olefin plant's spent caustic*; Hydrocarbon Processing; September, 1993.
- Patentes.
26. *Treatment Of Spent Aqueous Solutions Of Caustic Soda Used For Purification And Washing Of Petroleum Products*; European Patent, EP 509964.
27. *Regenerating Spent Caustic Cresylate Solutions*; United States Patent, US 3,692,473.
28. *Regeneration Of Alkaline Treating Agents*; United States Patent, US 4,519,881.
29. *Neutral Oil Recovery Process For The Production Of Naphthenic Acids*; United States Patent, US 5,011,579.
30. *Caustic Sulfide Wet Oxidation Process*; United States Patent, US 5,082,571.
31. *System For Concentrating A Spent Caustic Stream*; United States Patent, US 5,209,828.
32. *Treatment Of Spent Refinery Caustic*; United States Patent, US 5,434,329.
33. *Process For The Regeneration Of Sodium Hydroxide From Sodium Sulfide*; United States Patent, US 5,508,018.
34. *Process For Treating Wastewater Containing Phenol, Ammonia, And Cod*; United States Patent, US 5,552,063.
35. *Patentes y Modelos de Utilidad, Guía del usuario*; Dirección de Patentes del Instituto Mexicano de la Protección Industrial, IMPI, 1995.

36. Westerterp, van Swaaij, and Beenackers; *Chemical Reactor Design and Operation*; John Wiley & Sons; Great Britain, 1987.
37. Kaštánek F., Zahradník J., Kratochvíl J., and Cermák J.; *Chemical Reactors for Gas-Liquid Systems*; Ellis Horwood Ltd.; Czech Republic, 1993.
38. Carberry, James J.; *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*; McGraw-Hill; U.S.A., 1976.
39. Levenspiel, Octave; *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, Ed. Reverté; México, 1993.
40. Treybal, Robert E.; *Mass transfer Operations*, 3rd ed.; McGraw-Hill Company; U.S.A., 1980.
41. Mendelson, Harvey D.; *The Prediction of Bubble Terminal Velocities from Wave Theory*; AIChE Journal, 13, 250-253, (1967).
42. Valentin, F. H. H.; *Absorption in Gas-Liquid Dispersions: Some aspects of Bubble Technology*; E. & F. N. Spon Ltd.; London, 1967.
43. Hicks, Richard W. And Gates, Lewis E.; *How to select Turbine Agitators for Dispersing Gas into Liquids*; Chemical Engineering, 83, 141-148, (July, 1976).
44. Miller, Donald N.; *Scale-Up of Agitated Vessels Gas-Liquid Mass Transfer*; AIChE Journal, 20, 445-453, (1974).
45. Himmelblau, P.M.; *Diffusion of Dissolved Gases in Liquids*; Chemical Reviews, 64, 527-549, (1964).
46. *The Merck Index, An Encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals*; 12th Edition; Merck & Co. Inc.
47. Gaytán Nava, Patricia N.; *Aprovechamiento de las especies orgánicas recuperadas en el Proceso de Tratamiento de Sosas Gastadas con CO₂* Tesis de licenciatura; UNAM, Facultad de Química; México, 1999
48. Escalante González, Diana M.; *Estudio experimental de los sistemas de tratamiento de las fases acuosas y sólidos generados en el Proceso de Tratamiento de Sosas Gastadas con CO₂* Tesis de licenciatura; UNAM, Facultad de Estudios Superiores de Zaragoza; México, 1999

49. Froment, Gilbert F.; Bischoff, Kenneth B.; *Chemical Reactor Analysis and Design*; John Wiley & Sons, U.S.A., 1979.
50. Stevens, Malcolm P.; *Polymer Chemistry, an Introduction*; Oxford University Press; New York, 1990.
51. McMurry John; *Química Orgánica*; Grupo Editorial Iberoamericana; México, 1994; cap. 7; p. 221-225.
52. Smith, J. M; *Ingeniería de la Cinética Química*; Compañía Editorial Continental; México, 1995.
53. Kirk-Othmer; *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edition; John Wiley & Sons; U.S.A., 1991; varios volúmenes.
54. Reid, Prausnitz, Sherwood; *The properties of liquids and gases*; McGraw-Hill,
55. Haupt, Robert A., and Seller, Terry; *Characterization of Phenol-Formaldehyde Resol Resins*; Ind. Eng. Chem. Res. 1994, 33, 693-697.
56. Kim, Moon G., Amos, Larry W.; *NMR and Intrinsic Viscosity study of two different Phenol-Formaldehyde Resol Resins*; Ind. Eng. Chem. Res. 1992, 30, 1151-1157.
57. Kim, Moon G., Nieh, World L., Seller, Terry, and Wilson, Wilbur; *Polymer solution properties of a Phenol-Formaldehyde resol resin by GPC, Intrinsic Viscosity, Static Light Scattering, and VPO Methods*; Ind. Eng. Chem. Res. 1992, 31, 973-979.
58. Perry, Robert H. & Chilton, Cecil H.; *Chemical Engineers' Handbook*, 6th Edition; McGraw-Hill Co.; U. S. A., 1984.
59. Anuario Estadístico de la Industria Química Mexicana; ANIQ, México, 1996.
60. Bauassessor H.-J.; *Regenerated Caustic Solutions and Sludges from Dephenolation Processes*; Vom Wasser, 1965, Vol. 32, p. 279-290.
61. C. S. C.; *New cresols process leads to expanded output*; Chemical Engineering; August, 1962; pp. 66-70.

62. C. opa, W. M., Momont, J. A.; *The Application of Wet Air Oxidation to the Treatment of Spent Caustic Liquor*, Chem. Oxid., Proc. Int. Symp., 1st Editor: Eckenfelder William, 1992, pp. 299-310. Conference Proceeding.
63. *Cresylic Acids*; Chemical Engineering; November, 1952, pp. 212-215.
64. Davis, M.; *Use of advanced methos to treat waste water*, Hydrocarbon Processing; August, 1994; pp. 43-84.
65. *Determinación del Volumen de Sosas Gastadas generadas en las distintas Plantas y Bases de diseño de la Planta de tratamiento de Sosas Gastadas en Tula, Hgo.* (IMP), 1996.
66. *Effect of chemical oxidation on anaerobic biodegradation*; Water Envir. Research; May, 1992.
67. *Enviromental processes '94*; Hydrocarbon Processing; August, 1994.
68. *Organics*; Water Envir. Research; June, 1992.
69. *Pure cresylic acids from petroleum by solvent extraction*; Ind. & Eng. Ch. Prod. Res.; September, 1963.
70. Ralph, E. M. & Roy, A. P.; *Waste Chemical have value...sometimes*; Hydrocarbon Processing; October, 1972.
71. *Stop the H₂S assault on your refinery with innovative*; Chemical Engineering; November, 1993.
72. *The aplication of wet air oxidation to the treatment of spent Caustic*; Chemical Engineering.
73. *Water reuse in industry*; Journal WPCF; February, 1970.

7. APÉNDICES

APÉNDICE A. Métodos de caracterización empleados en la Investigación.

En este anexo se mencionan los métodos utilizados para la caracterización de todas las corrientes implicadas en el proceso, describiendo la metodología seguida y el equipo utilizado. El final de la descripción se presenta la caracterización resumida de las muestras utilizadas.

1. *Determinación de pH. ASTM Method D-1293-84.*

- ◆ Se necesita un potenciómetro y un electrodo de membrana de vidrio-calomel. El equipo debe ser calibrado con soluciones reguladoras (buffer) a distintos valores de pH.
- ◆ Las soluciones son de hidróxido de calcio (pH=12.5), de carbonato y bicarbonato de sodio (pH=10), de fosfato dihidrógeno de potasio y fosfato hidrógeno disódico anhidro (pH=7) y de ftalato hidrógeno de potasio (pH=4).
- ◆ La muestra problema debe estar en un matraz con suficiente cantidad para cubrir el electrodo, se mantiene con agitación magnética y a temperatura constante. En caso necesario, el matraz debe estar bien sellado y con alguna línea de salida de vapores tóxicos, como en el caso de las sosas gastadas.

2. *Análisis potenciométrico de soluciones cáusticas: alcalinidad total (bases fuertes) y % de gastado (bases débiles). UOP Method 209-76T.*

- ◆ Tomar 2.5 ml de muestra y aforarlos a 50 ml con agua destilada.
- ◆ Tomar una alícuota de 10 mL y agregarle 100 mL de agua destilada.

- ◆ Colocar esta solución en un matraz de tres bocas debidamente sellado; en las bocas se coloca un indicador de temperatura, el electrodo conectado al potenciómetro y una bureta con HCl 0.01 N.
- ◆ Iniciar agitación magnética, titular la muestra con el HCl, en incrementos de 0.2 a 0.5 mL. Para esta operación se utiliza un electrodo de vidrio-calomel.
- ◆ Registrar datos de pH contra volumen de ácido agregado y trazar las curvas de titulación para determinar los puntos de equivalencia. Los cálculos y nomenclatura correspondiente son:

$$B = 4 \frac{V_1 NV_d}{WV_A} \qquad A = 4 \frac{V_2 NV_d}{WV_A} \qquad G = 100 \frac{A-B}{A}$$

- Donde:
- A = Alcalinidad total (% peso de NaOH).
 - B = Base fuerte (% peso de NaOH).
 - G = % de gastado (% bases débiles).
 - V₁ = Vol. de HCl para el 1º punto de equivalencia.
 - V₂ = Vol. de HCl para el 2º punto de equivalencia.
 - N = Normalidad del ácido clorhídrico.
 - V_d = Vol. al cual es diluida la muestra original.
 - W_A = Peso de la muestra original = ρ·V.
 - V_A = Volumen de la alícuota utilizada para la titulación.

3. *Análisis potenciométrico de soluciones cáusticas: contenido total de sulfuros y mercapturos como sulfuro de sodio (Na₂S). UOP Method 209-76T.*

- ◆ Se prepara un *disolvente de titulación* con volúmenes iguales de alcohol isopropílico y solución 1 N de NaOH, mas 1 % en volumen de NH₄(OH). Esta solución se almacena en atmósfera de N₂.

- ◆ Pesar una muestra pequeña, menor a 5 g y disolverla en 100 ml del disolvente de titulación, el cual mantiene la muestra en un ambiente inerte y evita la oxidación de los mercaptanos con el aire.
- ◆ La muestra se titula potenciométricamente con AgNO_3 en solución alcohólica 0.01 N, la cual se agrega en incrementos de 0.2 o 0.5 ml. En este caso se utiliza un electrodo de ion selectivo $\text{Ag}^+/\text{S}^{2-}$.
- ◆ Registrar datos de potencial (mV) contra volumen de titulante agregado y trazar las curvas de titulación para determinar los puntos de equivalencia. Los cálculos y nomenclatura correspondiente son:

$$SS = 1.6 \frac{V_1 N}{W}$$

$$MS = 3.2 \frac{(V_2 - V_1) N}{W}$$

Donde: SS = Sulfuros de sodio (% peso de Na_2S).

MS = Mercapturos de sodio (% peso de Na_2S).

V_1 = Vol. de AgNO_3 para el 1° punto de equivalencia.

V_2 = Vol. de AgNO_3 para el 2° punto de equivalencia.

N = Normalidad de la solución de titulante.

W = Peso de la muestra original = $\rho \cdot V$.

4. *Determinación de fenoles, tiofenoles y ácidos cresílicos por espectrofotometría. UOP Method 262-59.*

- ◆ Se utiliza un espectrofotómetro con absorción de UV. Se calibra a absorbancia cero en el rango de 220 a 400 nm con una solución acuosa de NaOH al 0.4 %.
- ◆ Para preparar las muestras se pesan de 25 a 30 mg de sosa gastada y se aforan a 50 ml con NaOH al 10 % en peso. Se miden sus absorbancias a 238 y 290 nm para fenoles y a 265, 325 y 350 nm para tiofenoles.

- ◆ Si las lecturas a 265 y 290 nm no están entre 0 y 0.8 de absorbancia, la muestra original se diluye sucesivamente con NaOH al 0.4 % hasta que los valores estén dentro del rango. Se registran los volúmenes de las alícuotas y los aforos.
- ◆ Se realizan los siguientes cálculos:

$$A_b^{290} = A^{238} - A^{325} - 3.48(A^{325} - A^{350})$$

$$A_b^{265} = A^{265} - A^{325} - 2.4(A^{325} - A^{350})$$

$$A_b^{290} = A^{290} - A^{325} - 1.4(A^{325} - A^{350})$$

$$a^{238} = \frac{A_b^{238}}{C} \quad a^{265} = \frac{A_b^{265}}{C}$$

$$a^{290} = \frac{A_b^{290}}{C} \quad R = \frac{a^{238}}{a^{290}}$$

$$\% \text{ Fen} = 4.42(a^{290} - 0.71a^{265})$$

$$\% \text{ Tio} = 0.88(a^{265} - 0.71a^{290})$$

- Donde:
- A^λ = Absorbancia leída a la longitud de onda, λ .
 - A_b^λ = Absorbancia base a la longitud de onda, λ .
 - a^λ = Absortividad a la longitud de onda, λ .
 - R = Relación de interferencia de mercaptanos.
 - C = Concentración de la muestra considerando diluciones, en mg/ml.
 - % Fen = Porcentaje en peso de fenoles en la muestra.
 - % Tio = Porcentaje en peso de tiofenoles en la muestra.

Para ejemplificar estos métodos descritos, se presenta a continuación la caracterización promedio de las muestras de sosas gastadas utilizadas durante toda la investigación, en la tabla I.

TABLA I Caracterización promedio de las muestras de Sosas Gastadas empleadas.

MUESTRA	1	2	3	4	5
TANQUE DE MUESTREO	139-F	TV-100	11-E	TV-907	44-F
REFINERÍA DE ORIGEN	Tula	Tula	Salamanca	Salamanca	Salamanca
DENSIDAD (kg/m ³)	1,177	1,157	1,103	1,102	1,121
pH	12.8	12.4	12.7	13.01	13.6
% ALCALINIDAD TOTAL	10.91	9.31	6.55	7.04	9.50
% GASTADO	32.26	34.62	14.29	18.18	33.33
% PESO FENOLES	19.97	1.98	5.76	1.27	4.99
% PESO TIOFENOLES	6.81	1.64	0.53	0.15	0.84
% PESO SULFUROS	1.21	5.8	0.74	0.75	1.36

APÉNDICE B. Hojas de cálculo para la cinética de reacción.

Las hojas de cálculo para el fenómeno de transferencia de masa por reacción química incluye:

- las tablas de datos de concentración de NaOH y de OH⁻,
- las operaciones realizadas con ellos y las tablas resultantes,
- las curvas resultantes de la aplicación de los modelos cinéticos (linearizados),
- los coeficientes de correlación que arrojó cada ecuación linearizada,
- el error cuadrático promedio en el ajuste de las ecuaciones cinéticas, y
- el comportamiento gráfico de los coeficientes de correlación, para la elección del orden de reacción apropiado

CINÉTICA DE LAS PRUEBAS A ESCALA SEMIPILOTO PARA LA REACCIÓN: $\text{CO}_2 + 2 \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$

DETERMINACIÓN DEL ORDEN DE REACCIÓN DE RP-1 (11-E)

Orden de reacción supuesto:			n=1.0	n=1.1	n=1.15	n=1.2	n=1.25	n=1.3	n=1.5	n=1.6
t (s)	pH	T (°C)	LN [OH]	[OH] ^{-1/10}	[OH] ^{-3/20}	[OH] ^{-1/5}	[OH] ^{-1/4}	[OH] ^{-3/10}	[OH] ^{-1/2}	[OH] ^{-3/5}
0	12.7	66	-2.993	1.35	1.57	1.82	2.11	2.45	4.47	6.03
600	11.2	72	-6.447	1.91	2.63	3.63	5.01	6.92	25.12	47.86
1500	9.63	70	-10.062	2.74	4.52	7.48	12.37	20.46	153.11	418.79
1800	9.07	70	-11.352	3.11	5.49	9.68	17.08	30.13	291.74	907.82
2700	8.47	70	-12.733	3.57	6.75	12.76	24.13	45.60	582.10	2079.70
3000	8.37	70	-12.964	3.66	6.99	13.37	25.56	48.87	653.13	2387.81
3600	8.25	70	-13.240	3.76	7.29	14.13	27.38	53.09	749.89	2818.38

DETERMINACIÓN DEL ORDEN DE REACCIÓN DE RP-2 (TV-907)

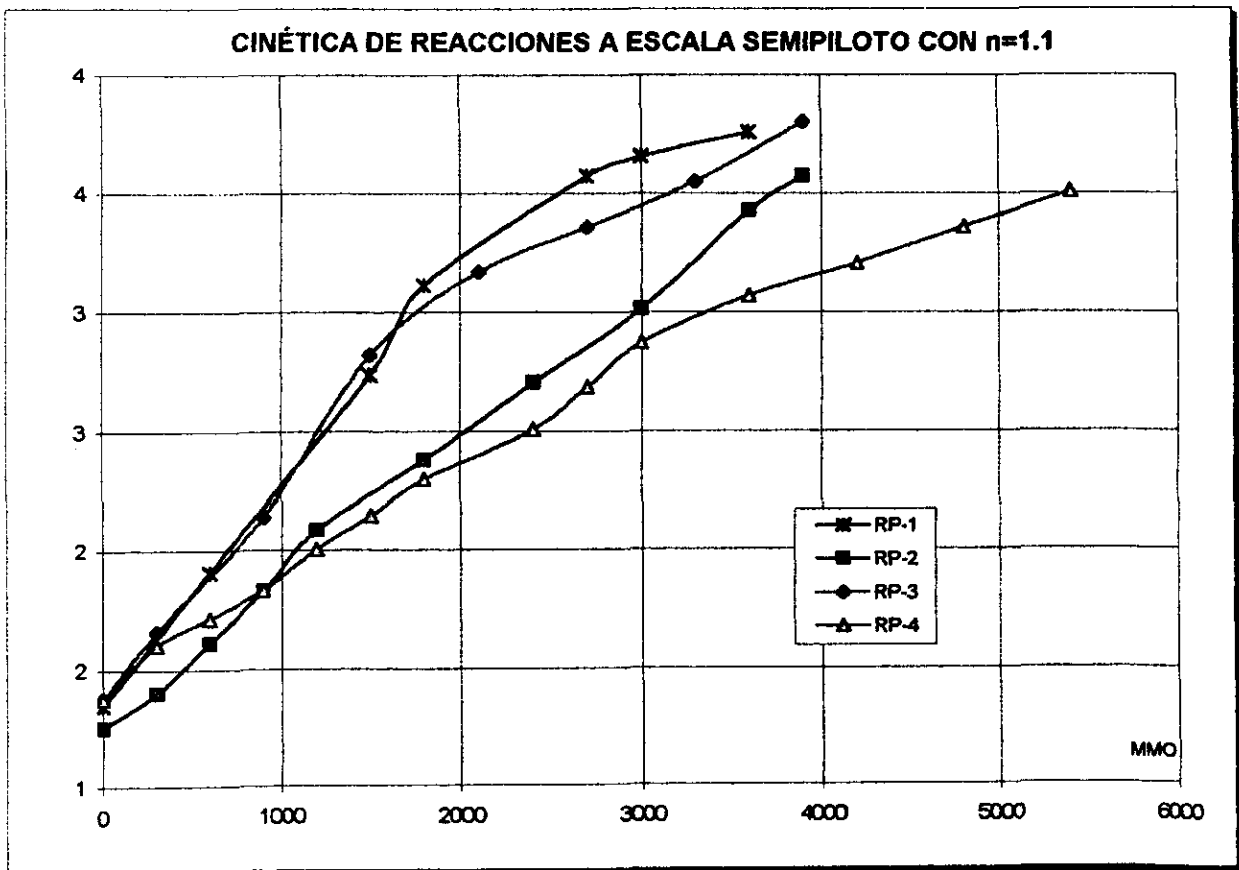
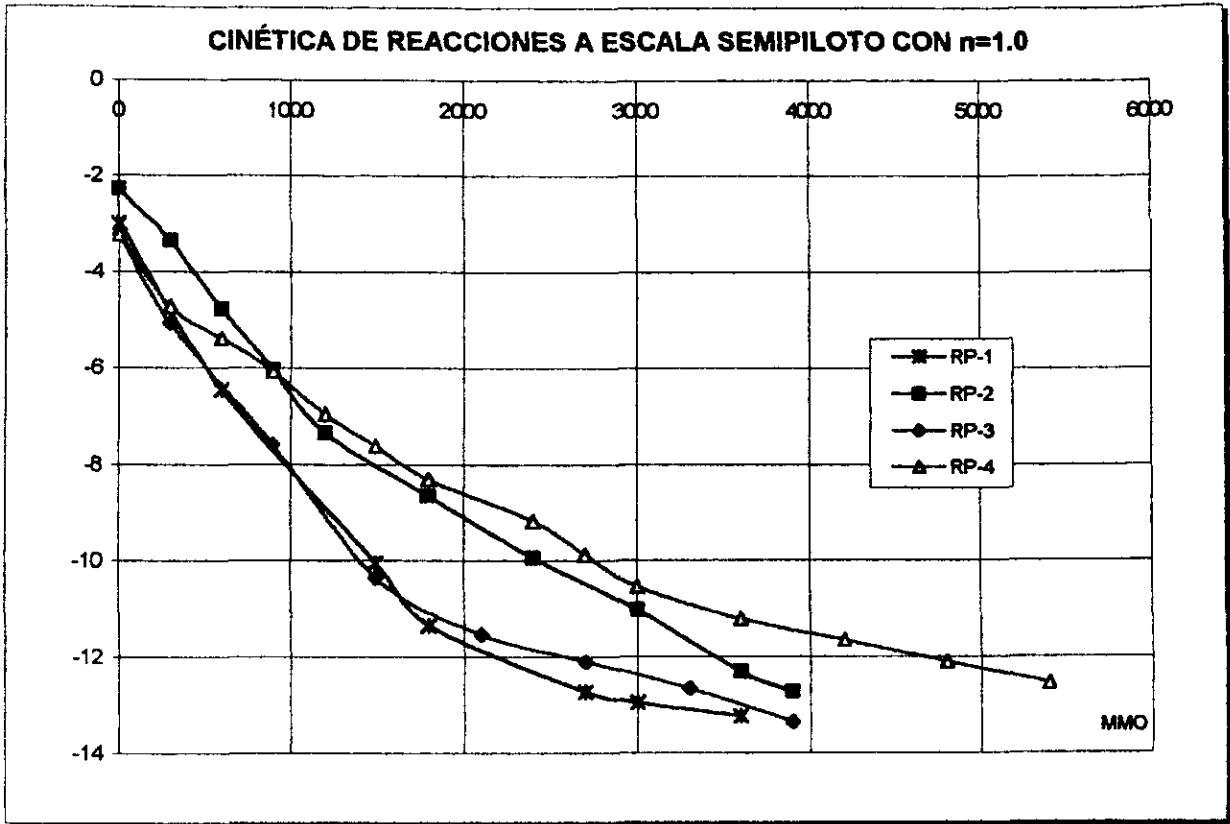
Orden de reacción supuesto:			n=1.0	n=1.1	n=1.15	n=1.2	n=1.25	n=1.3	n=1.5	n=1.6
t (s)	pH	T (°C)	LN [OH]	[OH] ^{-1/10}	[OH] ^{-3/20}	[OH] ^{-1/5}	[OH] ^{-1/4}	[OH] ^{-3/10}	[OH] ^{-1/2}	[OH] ^{-3/5}
0	13.01	69	-2.280	1.26	1.41	1.58	1.77	1.98	3.13	3.93
300	12.54	70	-3.362	1.40	1.66	1.96	2.32	2.74	5.37	7.52
600	11.93	70	-4.766	1.61	2.04	2.59	3.29	4.18	10.84	17.46
900	11.38	70	-6.033	1.83	2.47	3.34	4.52	6.11	20.42	37.33
1200	10.81	70	-7.345	2.08	3.01	4.35	6.27	9.06	39.36	82.04
1800	10.24	69	-8.658	2.38	3.66	5.65	8.71	13.43	75.86	180.30
2400	9.68	70	-9.947	2.70	4.45	7.31	12.02	19.77	144.54	390.84
3000	9.21	70	-11.029	3.01	5.23	9.08	15.76	27.35	248.31	748.17
3600	8.65	70	-12.319	3.43	6.35	11.75	21.75	40.27	473.15	1621.81
3900	8.47	70	-12.733	3.57	6.75	12.76	24.13	45.60	582.10	2079.70

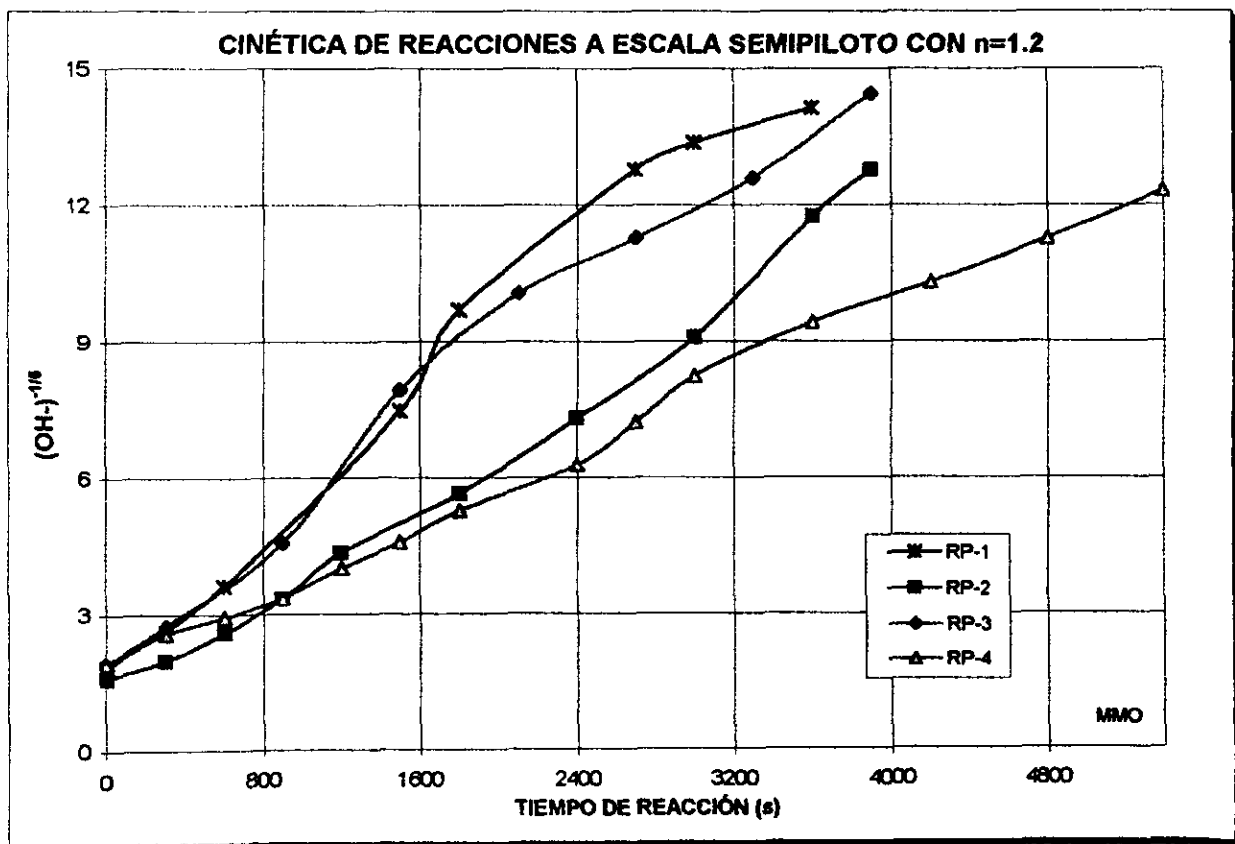
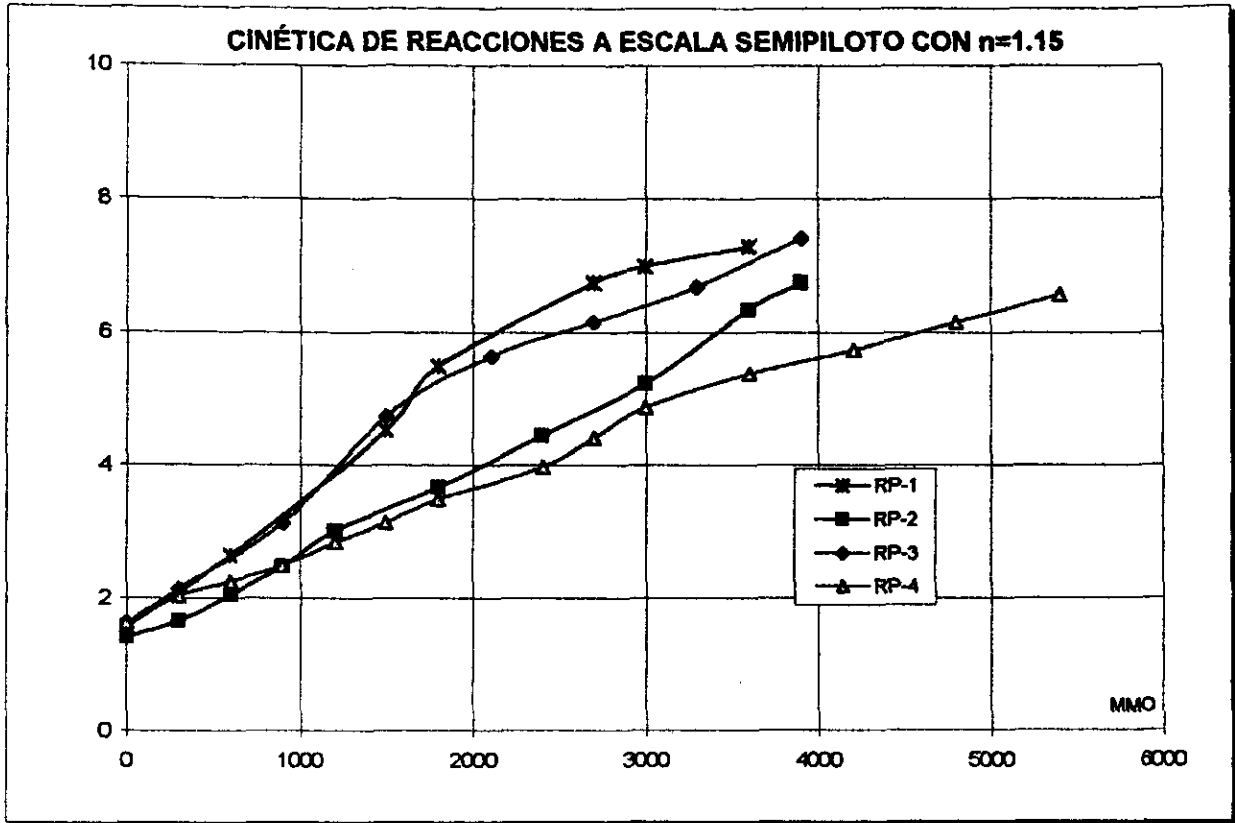
DETERMINACIÓN DEL ORDEN DE REACCIÓN DE RP-3 (44-F)

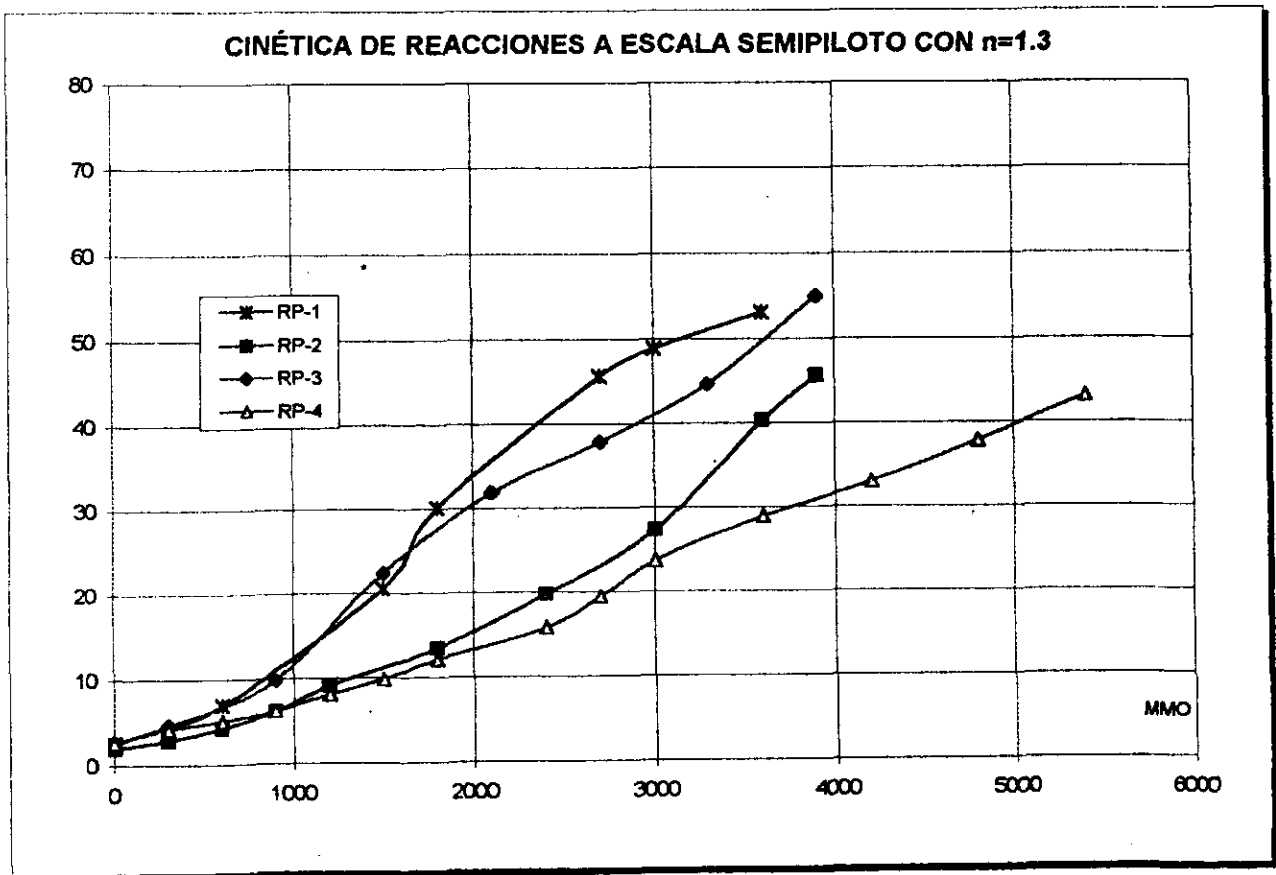
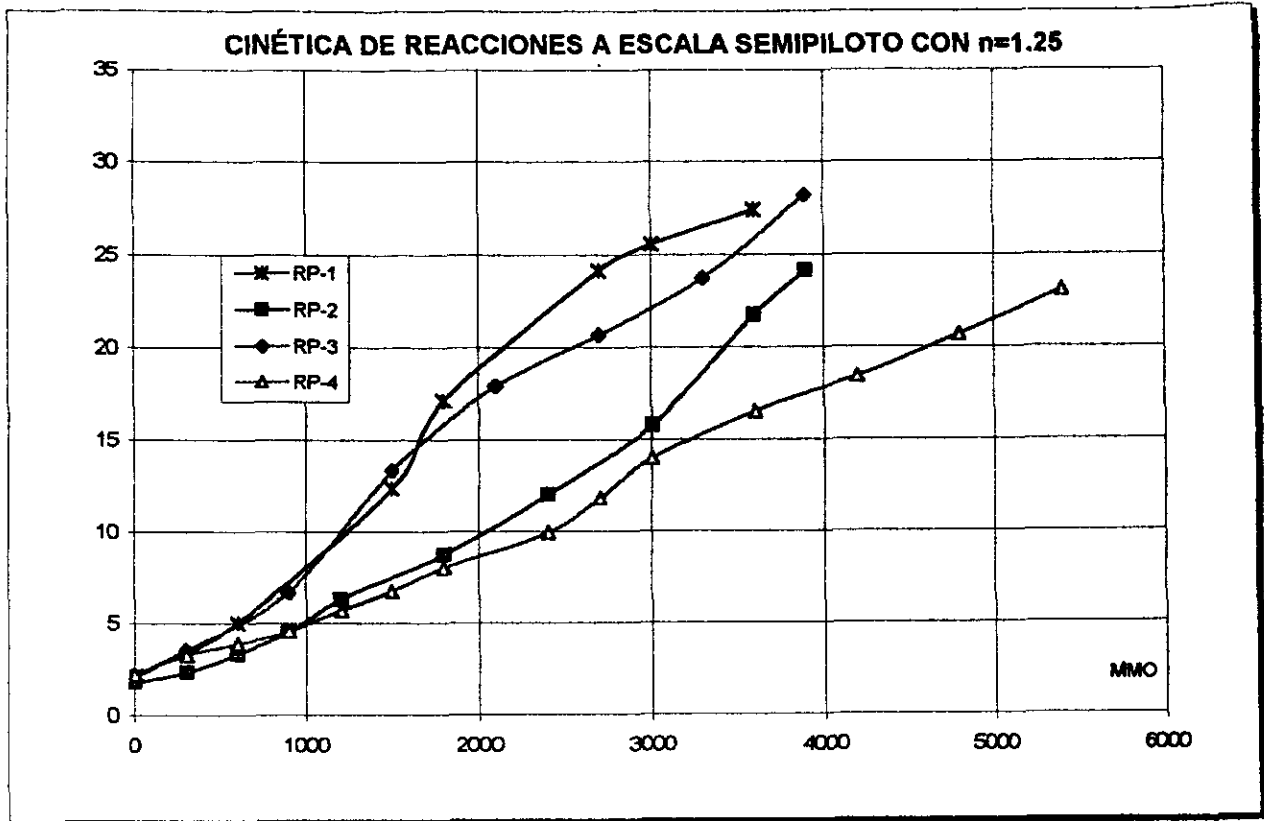
Orden de reacción supuesto:			n=1.0	n=1.1	n=1.15	n=1.2	n=1.25	n=1.3	n=1.5	n=1.6
t (s)	pH	T (°C)	LN [OH]	[OH] ^{-1/10}	[OH] ^{-3/20}	[OH] ^{-1/6}	[OH] ^{-1/4}	[OH] ^{-3/10}	[OH] ^{-1/2}	[OH] ^{-3/5}
0	12.6	71	-3.224	1.38	1.62	1.91	2.24	2.63	5.01	6.92
300	11.8	70	-5.066	1.66	2.14	2.75	3.55	4.57	12.59	20.89
900	10.7	70	-7.599	2.14	3.13	4.57	6.68	9.77	44.67	95.50
1500	9.5	70	-10.362	2.82	4.73	7.94	13.34	22.39	177.83	501.19
2100	8.99	71	-11.536	3.17	5.64	10.05	17.89	31.84	319.89	1013.91
2700	8.74	70	-12.112	3.36	6.15	11.27	20.65	37.84	426.58	1432.19
3300	8.5	71	-12.664	3.55	6.68	12.59	23.71	44.67	562.34	1995.26
3900	8.2	70	-13.355	3.80	7.41	14.45	28.18	54.95	794.33	3019.95

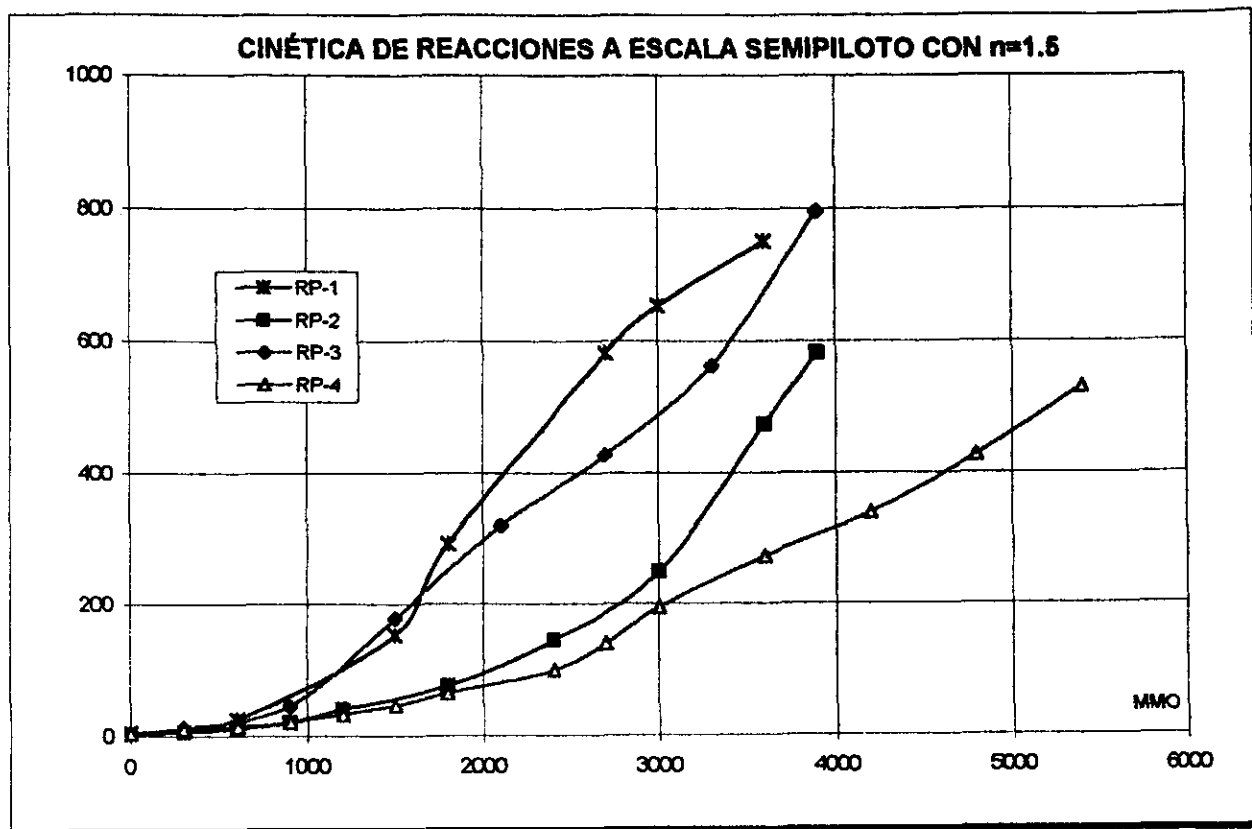
DETERMINACIÓN DEL ORDEN DE REACCIÓN DE RP-4 (44-F)

Orden de reacción supuesto:			n=1.0	n=1.1	n=1.15	n=1.2	n=1.25	n=1.3	n=1.5	n=1.6
t (s)	pH	T (°C)	LN [OH]	[OH] ^{-1/10}	[OH] ^{-3/20}	[OH] ^{-1/6}	[OH] ^{-1/4}	[OH] ^{-3/10}	[OH] ^{-1/2}	[OH] ^{-3/5}
0	12.6	71	-3.224	1.38	1.62	1.91	2.24	2.63	5.01	6.92
300	12.0	70	-4.720	1.60	2.03	2.57	3.25	4.12	10.59	16.98
600	11.7	70	-5.388	1.71	2.24	2.94	3.85	5.04	14.79	25.35
900	11.4	70	-6.056	1.83	2.48	3.36	4.54	6.15	20.65	37.84
1200	11.0	71	-6.954	2.00	2.84	4.02	5.69	8.05	32.36	64.86
1500	10.7	70	-7.622	2.14	3.14	4.59	6.72	9.84	45.19	96.83
1800	10.4	70	-8.312	2.30	3.48	5.27	7.99	12.11	63.83	146.55
2400	10.0	70	-9.187	2.51	3.97	6.28	9.94	15.74	98.86	247.74
2700	9.7	70	-9.878	2.69	4.40	7.21	11.82	19.36	139.64	374.97
3000	9.4	70	-10.546	2.87	4.86	8.24	13.96	23.66	194.98	559.76
3600	9.1	70	-11.214	3.07	5.38	9.42	16.50	28.91	272.27	835.60
4200	8.9	70	-11.651	3.21	5.74	10.28	18.41	32.96	338.84	1086.43
4800	8.7	71	-12.112	3.36	6.15	11.27	20.65	37.84	426.58	1432.19
5400	8.6	70	-12.549	3.51	6.57	12.30	23.04	43.15	530.88	1862.09



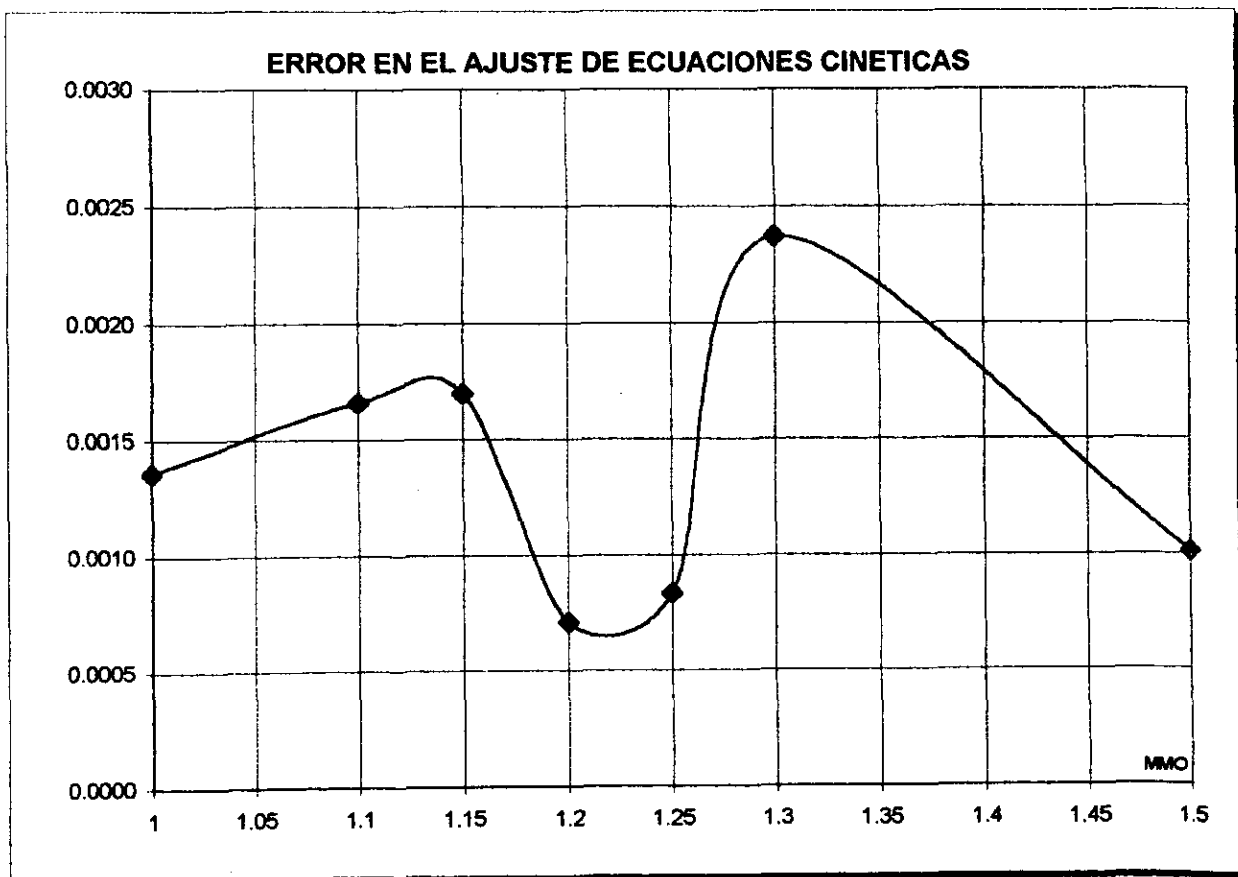
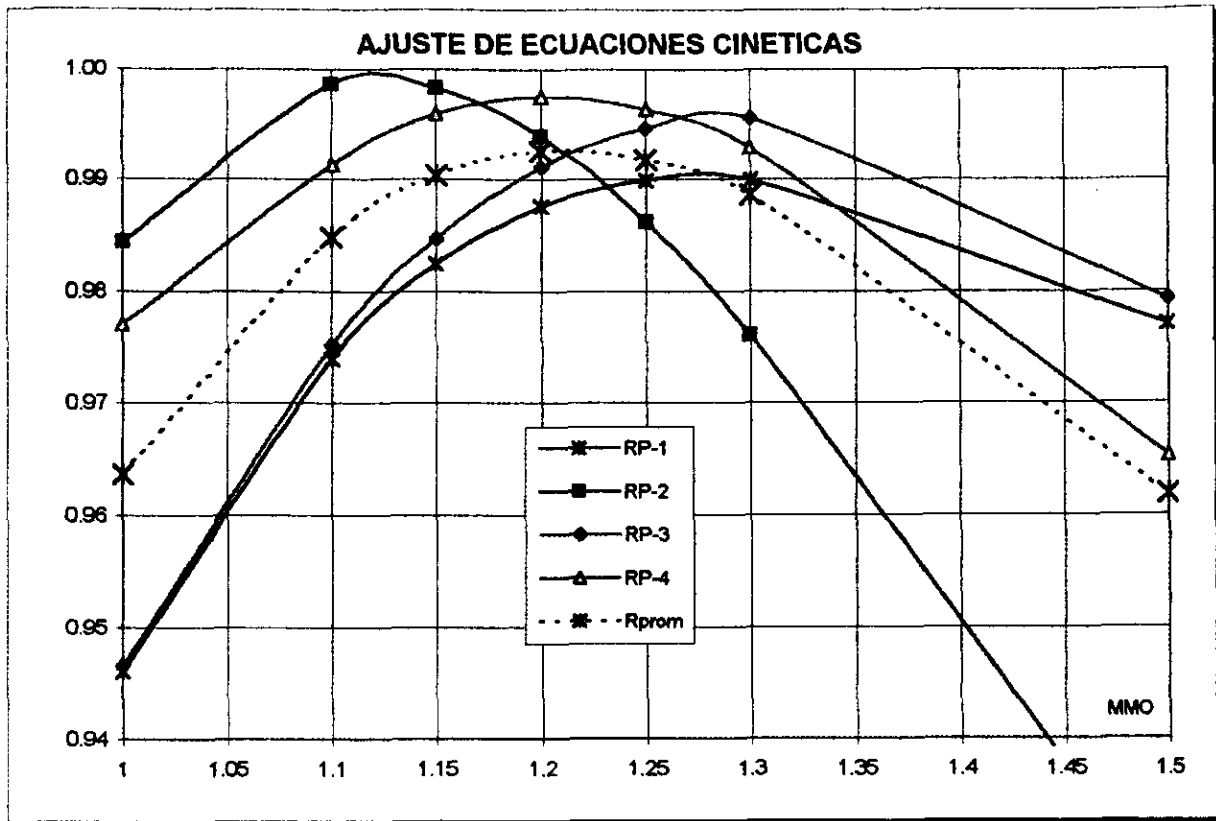






AJUSTE DE LAS ECUACIONES CINÉTICAS CON DISTINTO ORDEN DE REACCIÓN (n)

Orden supuesto	Coeficiente de correlación (r)				r prom (r)	r calc (r_c)	Error
	(RP-1)	(RP-2)	(RP-3)	(RP-4)			
1	0.9461	0.9844	0.9466	0.9770	0.9637	0.9650	0.00136
1.1	0.9739	0.9986	0.9751	0.9913	0.9848	0.9831	0.00166
1.15	0.9824	0.9983	0.9847	0.9959	0.9903	0.9887	0.00170
1.2	0.9875	0.9975	0.9875	0.9975	0.9975	0.9975	0.00170
1.25	0.9899	0.9862	0.9946	0.9963	0.9918	0.9926	0.00083
1.3	0.9900	0.9760	0.9956	0.9929	0.9887	0.9910	0.00237
1.5	0.9770	0.9249	0.9793	0.9653	0.9619	0.9609	0.00101
1.6	0.9673	0.8992	0.9636	0.9472	0.9447	0.9316	0.01385



APÉNDICE C. Hojas de cálculo para transferencia de masa.

En las siguientes hojas se desarrolla el procedimiento seguido para determinar los coeficientes de transferencia de masa interfacial para las pruebas a escala semipiloto. Se reportan todos los datos experimentales, geométricos y mecánicos del equipo, las correlaciones utilizadas y los resultados finales, incluyendo la integración de los coeficientes cinéticos y de transferencia de masa en el número de Hatta.

Los términos y variables presentadas fueron definidos en la nomenclatura y en los antecedentes teóricos; su aplicación se presentó en los análisis de resultados y cálculos teóricos; las ecuaciones de cálculo también fueron presentadas con las referencias debidas en los antecedentes, excepto las siguientes:

- Nivel de líquido en es reactor (x_s). Ecuación desarrollada a partir del arreglo interno y características geométricas del reactor utilizado a nivel semipiloto.
- Viscosidad del CO_2 (μ_g). Ecuación experimental de datos reales en función de la temperatura, referencia 54.
- Difusividad del CO_2 en la sosa gastada (D_{gl}). Ecuación de Wilke-Chang para difusividad de gases en mezclas líquidas, referencia 54.
- Tensión superficial de la sosa gastada (σ_1). Correlación de Macleod-Sudgen, por contribución del paracoro de especies, referencia 54.

En las páginas siguientes se aprecian dichos procedimientos de cálculo sólo para las pruebas RP-0 y RP-1, en las que se obtuvieron respectivamente los valores mínimo y máximo de los coeficientes cinéticos y de transferencia de masa.

CÁLCULO DEL DIÁMETRO DE BURBUJA, RETENCIÓN DE GAS EN EL LÍQUIDO, ÁREA INTERFACIAL Y EL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA CON REACCIÓN QUÍMICA (0)

DATOS GENERALES

$$\begin{bmatrix} P_{atm} \\ P_{reg} \\ P_{reac} \\ T_{amb} \\ T_{reac} \\ g_c \\ g \end{bmatrix} := \begin{bmatrix} 0.77 \\ 2.2 \\ 1.2 \\ 298 \\ 343 \\ 1 \\ 9.81 \end{bmatrix}$$

DATOS DEL LÍQUIDO

$$\begin{bmatrix} M_l \\ V_l \\ \rho_l \\ \mu_l \\ \phi_l \end{bmatrix} := \begin{bmatrix} 3.531 \\ 3.0 \cdot 10^{-3} \\ 1177 \\ 26.5 \cdot 10^{-3} \\ 2.26 \end{bmatrix}$$

COMPOSICIÓN DEL LÍQUIDO

$$\begin{bmatrix} w_{fen} \\ w_{tio} \\ w_{ag} \\ w_{so} \\ w_{ot} \end{bmatrix} := \begin{bmatrix} 0.1879 \\ 0.0681 \\ 0.6166 \\ 0.1032 \\ 0.0124 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} PM_{fen} \\ PM_{tio} \\ PM_{ag} \\ PM_{so} \\ PM_{ot} \end{bmatrix} := \begin{bmatrix} 108 \\ 124 \\ 18 \\ 40 \\ 246 \end{bmatrix}$$

PARACORO DE ESPECIES

$$\begin{bmatrix} P_{fen} \\ P_{tio} \\ P_{ag} \\ P_{so} \\ P_{ot} \end{bmatrix} := \begin{bmatrix} 274.9 \\ 294.2 \\ 51 \\ 45.3 \\ 588.4 \end{bmatrix}$$

DATOS DEL GAS

$$\begin{bmatrix} Q_g \\ PM_g \\ R_g \\ v_g \end{bmatrix} := \begin{bmatrix} 2.139 \cdot 10^{-5} \\ 44 \\ 0.0825 \\ 3.4 \cdot 10^{-3} \end{bmatrix}$$

DATOS DEL REACTOR

$$\begin{bmatrix} D_{in} \\ A_{trs} \\ V_{z1} \\ h_{z1} \\ k_{vx} \end{bmatrix} := \begin{bmatrix} 0.098 \\ 7.543 \cdot 10^{-3} \\ 1.509 \cdot 10^{-3} \\ 0.20 \\ 5.7293 \cdot 10^{-3} \end{bmatrix}$$

DATOS DEL IMPULSOR Y DISTRIBUIDOR DE GAS

$$\begin{bmatrix} d_i \\ N \\ P_o \\ P_{real} \\ d_o \end{bmatrix} := \begin{bmatrix} 0.085 \\ 14.2 \\ 4.5 \\ 597 \\ 1.4 \cdot 10^{-3} \end{bmatrix}$$

VALORES INICIALES

$$\begin{bmatrix} \phi_g \\ D_p \\ V_t \end{bmatrix} := \begin{bmatrix} 0.1931 \\ 7.886 \cdot 10^{-5} \\ 1.501 \cdot 10^{-4} \end{bmatrix}$$

NIVEL DE LÍQUIDO EN EL REACTOR

$$x_s := \frac{V_l - V_{z1}}{k_{vx}} + h_{z1}$$

PRESIÓN POR COLUMNA HIDROSTÁTICA

$$P_{hid} := \rho_l \cdot g \cdot \frac{(x_s - 0.09)}{101325}$$

PRESIÓN ABSOLUTA

$$P_{abs} := P_{atm} + P_{reac} + P_{hid}$$

CANTIDADES MOLARES EN EN EL LÍQUIDO

DENSIDADES MOLAR Y MÁSCICA DEL CO₂

$$\rho_{gm} := \frac{P_{abs}}{R_g \cdot T_{reac}}$$

$$\rho_g := \rho_{gm} \cdot PM_g$$

FLUJO MÁSCICO DEL CO₂

$$W_g := Q_g \cdot \rho_g$$

FLUJO CO₂ EN ORIFICIO

$$w_o := \frac{W_g}{4}$$

VISCOSIDAD DEL CO₂

$$\mu_g := 1.1214129 \cdot 10^{-7} \cdot T_{reac}^{0.858862}$$

REYNOLDS EN ORIFICIO

$$Re_o := \frac{4 \cdot w_o}{\pi \cdot d_o \cdot \mu_g}$$

FRACCIONES MOL EN EN EL LÍQUIDO

$$\begin{bmatrix} x_{fen} \\ x_{tio} \\ x_{ag} \\ x_{so} \\ x_{ot} \end{bmatrix} := \frac{1}{N_{tot}} \begin{bmatrix} n_{fen} \\ n_{tio} \\ n_{ag} \\ n_{so} \\ n_{ot} \end{bmatrix}$$

$$:= M_l \begin{bmatrix} \frac{w_{fen}}{PM_{fen}} \\ \frac{w_{tio}}{PM_{tio}} \\ \frac{w_{ag}}{PM_{ag}} \\ \frac{w_{so}}{PM_{so}} \\ \frac{w_{ot}}{PM_{ot}} \end{bmatrix}$$

MOLES TOTALES EN EL LÍQUIDO

$$N_{tot} := n_{fen} + n_{tio} + n_{ag} + n_{so} + n_{ot}$$

PESO MOLECULAR DE MEZCLA

$$PM_{mez} := x_{fen} \cdot PM_{fen} + x_{tio} \cdot PM_{tio} + x_{ag} \cdot PM_{ag} + x_{so} \cdot PM_{so} + x_{ot} \cdot PM_{ot}$$

DENSIDAD MOLAR DE MEZCLA

$$\rho_{lm} := \frac{\rho_l}{PM_{mez}}$$

DIFUSIVIDAD DEL CO₂ EN LA MEZCLA

$$D_{gl} := \frac{117.3 \cdot 10^{-18} \cdot (\phi_l \cdot PM_{mez})^{0.5} \cdot T_{reac}}{\mu_l \cdot v_g}$$

TENSIÓN SUPERFICIAL DE LA MEZCLA LÍQUIDA

$$\sigma_l := 10^{-3} \cdot \left(\frac{\rho_{lm}}{1000} \right)^4 \cdot (x_{fen} \cdot P_{fen} + x_{tio} \cdot P_{tio} + x_{ag} \cdot P_{ag} + x_{so} \cdot P_{so} + x_{ot} \cdot P_{ot})^4$$

RESULTADOS PARCIALES I:

$$\begin{bmatrix} x_s \\ P_{hid} \\ P_{abs} \\ \rho_{gm} \\ \rho_g \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.4802 \\ 0.0422 \\ 2.0122 \\ 0.0711 \\ 3.1288 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} W_g \\ w_o \\ \mu_g \\ Re_o \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 8.6924 \cdot 10^{-5} \\ 1.8731 \cdot 10^{-5} \\ 1.6875 \cdot 10^{-5} \\ 901.7232 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} n_{fen} \\ n_{tlo} \\ n_{ag} \\ n_{so} \\ n_{ot} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 6.47023 \cdot 10^{-3} \\ 1.9392 \cdot 10^{-3} \\ 0.12098 \\ 9.10998 \cdot 10^{-3} \\ 1.77965 \cdot 10^{-4} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} x_{fen} \\ x_{tlo} \\ x_{ag} \\ x_{so} \\ x_{ot} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.0467 \\ 0.014 \\ 0.8724 \\ 0.0657 \\ 1.2637 \cdot 10^{-3} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} N_{tot} \\ PM_{mez} \\ \rho_{lm} \\ \sigma_l \\ D_{gl} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.1387 \\ 25.4205 \\ 46.3013 \\ 0.0629 \\ 3.4842 \cdot 10^{-10} \end{bmatrix}$$

VELOCIDAD MÍNIMA REQUERIDA POR EL IMPULSOR

$$N_{min} := \left(\frac{1.22}{d_i} + 1.25 \frac{D_{in}}{d_i^2} \right) \cdot \left(\frac{\sigma_l \cdot g \cdot \rho_c}{\rho_l} \right)^{0.25}$$

REYNOLDS DEL IMPULSOR

$$Re_l := \frac{d_i^2 \cdot N \cdot \rho_l}{\mu_l}$$

POTENCIA REQUERIDA SIN GAS

$$P_{cal} := \frac{P_o \cdot \rho_l \cdot N^3 \cdot d_i^5}{g_c}$$

VELOCIDAD SUPERFICIAL DEL GAS

$$V_g := \frac{Q_g}{A_{trs}}$$

FACTOR DE POTENCIA REQUERIDA CON GAS

$$K_{pg} := \begin{cases} 1 - 12.2 \frac{Q_g}{N \cdot d_i^3} & \text{if } \frac{Q_g}{N \cdot d_i^3} < 0.037 \\ 0.62 - 1.85 \frac{Q_g}{N \cdot d_i^3} & \text{if } \frac{Q_g}{N \cdot d_i^3} > 0.037 \end{cases}$$

POTENCIA PROPORCIONADA POR EL IMPULSOR

$$P_{g_{cal}} := K_{pg} \cdot P_{cal}$$

TIPO DE SOLUCIÓN LÍQUIDA

$$elec := 1$$

$$k := \begin{cases} 2.25 & \text{if } elec = 1 \\ 1.90 & \text{otherwise} \end{cases} \quad m := \begin{cases} 0.40 & \text{if } elec = 1 \\ 0.65 & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$P_{g_{real}} := K_{pg} \cdot P_{real}$$

GIVEN

VELOCIDAD TERMINAL DE LAS BURBUJAS

$$V_t = \begin{cases} \left[\frac{g \cdot (\rho_l - \rho_g) \cdot D_p^2}{18 \cdot \mu_l} \right] & \text{if } \alpha < D_p < 7 \cdot 10^{-4} \\ \frac{4.9 \cdot 10^{-7} \cdot g \cdot (\rho_l - \rho_g)}{18 \cdot \mu_l} + \left[\frac{4 \cdot \sigma_l \cdot g_c}{1.96 \cdot 10^{-6} \cdot \rho_l} + g \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{4.9 \cdot 10^{-7} \cdot g \cdot (\rho_l - \rho_g)}{18 \cdot \mu_l} & \text{if } 7 \cdot 10^{-4} \leq D_p \leq 1.4 \cdot 10^{-3} \\ \left(\frac{2 \cdot \sigma_l \cdot g_c}{D_p \cdot \rho_l} + \frac{g \cdot D_p}{2} \right) & \text{otherwise} \end{cases}$$

RETENCIÓN DEL GAS

$$\phi_g := \left[0.24 \cdot k \cdot \left(\frac{\mu_g}{\mu_l} \right)^{0.25} \cdot \left(\frac{V_g}{V_t} \right)^{0.5} \right]^{\frac{1}{(1-m)}}$$

DIÁMETRO PROMEDIO DE BURBUJA

$$D_p = \left(\frac{V_l}{P_{g_{real}}} \right)^{0.4} \cdot \left(\frac{\sigma_l \cdot g_c}{\rho_l} \right)^{0.2} \cdot \left(\frac{\mu_g}{\mu_l} \right)^{0.25} \cdot \phi_g^m \cdot k$$

RESULTADOS PARCIALES II:

$$FIND(\phi_g, D_p, V_t) = \begin{bmatrix} 0.1931 \\ 7.8864 \cdot 10^{-5} \\ 1.5015 \cdot 10^{-4} \end{bmatrix}$$

COEFICIENTE VOLUMÉTRICO DE TRANSFERENCIA DE MASA EN LA FASE LÍQUIDA.

$$K_{La} := 1.81 \cdot \left[\frac{P_{g \text{ real}}}{V_l \rho_l} \cdot \left(\frac{\mu_l g^4}{\rho_l} \right)^{\frac{-1}{3}} \right]^{0.38} \cdot \left(\frac{g^2 \rho_l}{\mu_l} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left[\frac{Q_g}{V_l} \cdot \left(\frac{\mu_l}{\rho_l g^2} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^{0.84}$$

ÁREA INTERFACIAL

$$a := \left(\frac{P_{g \text{ real}}}{V_l} \right)^{0.9} \cdot V_g^{0.4}$$

RESULTADOS PARCIALES III:

$$\begin{bmatrix} N_{\text{min}} \\ Re_l \\ P_{\text{cat}} \\ K_{pg} \\ P_{g \text{ cat}} \\ P_{g \text{ real}} \\ k \\ m \\ V_g \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 7.7433 \\ 2.6647 \cdot 10^3 \\ 17.5863 \\ 0.9331 \\ 16.4188 \\ 557.05 \\ 2.25 \\ 0.4 \\ 2.8357 \cdot 10^{-3} \end{bmatrix}$$

COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA.

$$K_L := K_{La} \cdot \frac{D_p}{6 \phi_g} \quad K_{L1} := \frac{K_{La}}{a}$$

VOL. TOTAL DE LA MEZCLA G-L

$$V_{\text{mgl}} := (1 + \phi_g) \cdot V_l$$

VOL. DE GAS EN LA MEZCLA G-L

$$V_{\text{gm}} := \phi_g \cdot V_l$$

RESULTADOS PARCIALES IV:

$$\begin{bmatrix} V_{\text{mgl}} \\ V_{\text{gm}} \\ N_{\text{co2}} \\ C_{\text{co2}} \\ C_{\text{so}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3.5793 \cdot 10^{-3} \\ 5.793 \cdot 10^{-4} \\ 2.4588 \cdot 10^{-5} \\ 6.8634 \cdot 10^{-3} \\ 3.0367 \end{bmatrix}$$

MOLES DE CO₂ EN EL REACTOR

$$N_{\text{co2}} := \frac{P_{\text{reac}} \cdot V_{\text{gm}}}{R_g \cdot T_{\text{reac}}}$$

CONC. DE REACTIVOS (GAS Y LIQ)

$$C_{\text{co2}} := \frac{N_{\text{co2}}}{V_{\text{mgl}}} \quad C_{\text{so}} := \frac{n_{\text{so}}}{V_l}$$

COEFICIENTE CINÉTICO

$$k_1 := 0.19677$$

NÚMERO DE HATTA

$$Ha := \frac{\sqrt{k_1 \cdot D_g l}}{K_{L1}}$$

RESULTADOS FINALES:

$$\begin{bmatrix} K_{La} \\ a \\ K_L \\ K_{L1} \\ Ha \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.5363 \\ 5.284 \cdot 10^3 \\ 3.6503 \cdot 10^{-5} \\ 1.0149 \cdot 10^{-4} \\ 0.0816 \end{bmatrix}$$

M.M.O.

CÁLCULO DEL DIÁMETRO DE BURBUJA, RETENCIÓN DE GAS EN EL LÍQUIDO, ÁREA INTERFACIAL Y EL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA SIN REACCIÓN QUÍMICA (1)

DATOS GENERALES

$$\begin{bmatrix} P_{atm} \\ P_{reg} \\ P_{reac} \\ T_{amb} \\ T_{reac} \\ g_c \\ g \end{bmatrix} := \begin{bmatrix} 0.77 \\ 3.52 \\ 1.6 \\ 298 \\ 343 \\ 1 \\ 9.81 \end{bmatrix}$$

DATOS DEL LÍQUIDO

$$\begin{bmatrix} M_l \\ V_l \\ \rho_l \\ \mu_l \\ \phi_l \end{bmatrix} := \begin{bmatrix} 3.197 \\ 3.0 \cdot 10^{-3} \\ 1103 \\ 20.5 \cdot 10^{-3} \\ 2.26 \end{bmatrix}$$

COMPOSICIÓN DEL LÍQUIDO

$$\begin{bmatrix} w_{fen} \\ w_{tio} \\ w_{ag} \\ w_{so} \\ w_{ot} \end{bmatrix} := \begin{bmatrix} 0.0578 \\ 0.0053 \\ 0.7673 \\ 0.0591 \\ 0.1107 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} PM_{fen} \\ PM_{tio} \\ PM_{ag} \\ PM_{so} \\ PM_{ot} \end{bmatrix} := \begin{bmatrix} 106 \\ 124 \\ 18 \\ 40 \\ 246 \end{bmatrix}$$

PARACORO DE ESPECIES

$$\begin{bmatrix} P_{fen} \\ P_{tio} \\ P_{ag} \\ P_{so} \\ P_{ot} \end{bmatrix} := \begin{bmatrix} 274.9 \\ 294.2 \\ 51 \\ 45.3 \\ 566.4 \end{bmatrix}$$

DATOS DEL GAS

$$\begin{bmatrix} Q_g \\ PM_g \\ R_g \\ v_g \end{bmatrix} := \begin{bmatrix} 1.180 \cdot 10^{-4} \\ 44 \\ 0.0825 \\ 3.4 \cdot 10^{-3} \end{bmatrix}$$

DATOS DEL REACTOR

$$\begin{bmatrix} D_{in} \\ A_{trs} \\ V_{z1} \\ h_{z1} \\ k_{vx} \end{bmatrix} := \begin{bmatrix} 0.068 \\ 7.543 \cdot 10^{-3} \\ 1.509 \cdot 10^{-3} \\ 0.20 \\ 5.7293 \cdot 10^{-3} \end{bmatrix}$$

DATOS DEL IMPULSOR Y DISTRIBUIDOR DE GAS

$$\begin{bmatrix} d_l \\ N \\ P_o \\ P_{real} \\ d_o \end{bmatrix} := \begin{bmatrix} 0.065 \\ 14.2 \\ 4.5 \\ 597 \\ 1.4 \cdot 10^{-3} \end{bmatrix}$$

VALORES INICIALES

$$\begin{bmatrix} \phi_g \\ D_p \\ V_t \end{bmatrix} := \begin{bmatrix} 0.3704 \\ 1.214 \cdot 10^{-4} \\ 4.309 \cdot 10^{-4} \end{bmatrix}$$

NIVEL DE LÍQUIDO EN EL REACTOR

$$x_s := \frac{V_l - V_{z1}}{k_{vx}} + h_{z1}$$

PRESIÓN POR COLUMNA HIDROSTÁTICA

$$P_{hid} := \rho_l \cdot g \cdot \frac{(x_s - 0.09)}{101325}$$

PRESIÓN ABSOLUTA

$$P_{abs} := P_{atm} + P_{reac} + P_{hid}$$

CANTIDADES MOLARES EN EL LÍQUIDO

DENSIDADES MOLAR Y MÁSCA DEL CO₂

$$\rho_{gm} := \frac{P_{abs}}{R_g \cdot T_{reac}}$$

$$\rho_g := \rho_{gm} \cdot PM_g$$

FLUJO MÁSCICO DEL CO₂

$$W_g := Q_g \cdot \rho_g$$

FLUJO CO₂ EN ORIFICIO

$$w_o := \frac{W_g}{4}$$

VISCOSIDAD DEL CO₂

$$\mu_g := 1.1214129 \cdot 10^{-7} \cdot T_{reac}^{0.858662}$$

REYNOLDS EN ORIFICIO

$$Re_o := \frac{4 \cdot w_o}{\pi \cdot d_o \cdot \mu_g}$$

FRACCIONES MOL EN EL LÍQUIDO

$$\begin{bmatrix} x_{fen} \\ x_{tio} \\ x_{ag} \\ x_{so} \\ x_{ot} \end{bmatrix} := \frac{1}{N_{tot}} \begin{bmatrix} n_{fen} \\ n_{tio} \\ n_{ag} \\ n_{so} \\ n_{ot} \end{bmatrix}$$

MOLES TOTALES EN EL LÍQUIDO

$$N_{tot} := n_{fen} + n_{tio} + n_{ag} + n_{so} + n_{ot}$$

PESO MOLECULAR DE MEZCLA

$$PM_{mez} := x_{fen} \cdot PM_{fen} + x_{tio} \cdot PM_{tio} + x_{ag} \cdot PM_{ag} + x_{so} \cdot PM_{so} + x_{ot} \cdot PM_{ot}$$

DENSIDAD MOLAR DE MEZCLA

$$\rho_{lm} := \frac{\rho_l}{PM_{mez}}$$

DIFUSIVIDAD DEL CO₂ EN LA MEZCLA

$$D_{gl} := \frac{117.3 \cdot 10^{-18} \cdot (\phi_l \cdot PM_{mez})^{0.5} \cdot T_{reac}}{\mu_l \cdot v_g \cdot 0.6}$$

TENSION SUPERFICIAL DE LA MEZCLA LÍQUIDA

$$\sigma_l := 10^{-3} \left(\frac{\rho_{lm}}{1000} \right)^4 \cdot (x_{fen} \cdot P_{fen} + x_{tio} \cdot P_{tio} + x_{ag} \cdot P_{ag} + x_{so} \cdot P_{so} + x_{ot} \cdot P_{ot})^4$$

$$\begin{bmatrix} n_{fen} \\ n_{tio} \\ n_{ag} \\ n_{so} \\ n_{ot} \end{bmatrix} := M_l \begin{bmatrix} \frac{w_{fen}}{PM_{fen}} \\ \frac{w_{tio}}{PM_{tio}} \\ \frac{w_{ag}}{PM_{ag}} \\ \frac{w_{so}}{PM_{so}} \\ \frac{w_{ot}}{PM_{ot}} \end{bmatrix}$$

RESULTADOS PARCIALES I:

$$\begin{bmatrix} x_s \\ P_{hd} \\ P_{abe} \\ P_{gm} \\ P_g \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.4602 \\ 0.0395 \\ 2.4095 \\ 0.0852 \\ 3.7406 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} W_g \\ w_o \\ \mu_g \\ Re_o \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4.421 \cdot 10^{-4} \\ 1.1052 \cdot 10^{-4} \\ 1.6875 \cdot 10^{-5} \\ 5.9567 \cdot 10^3 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} n_{fen} \\ n_{tio} \\ n_{ag} \\ n_{so} \\ n_{ot} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1.70507 \cdot 10^{-3} \\ 1.38648 \cdot 10^{-4} \\ 0.13628 \\ 4.72357 \cdot 10^{-3} \\ 1.43885 \cdot 10^{-3} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} x_{fen} \\ x_{tio} \\ x_{ag} \\ x_{so} \\ x_{ot} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.0118 \\ 9.4708 \cdot 10^{-4} \\ 0.9445 \\ 0.0327 \\ 9.9709 \cdot 10^{-3} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} N_{tot} \\ PM_{mez} \\ P_{lm} \\ \sigma_l \\ D_{gl} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.1443 \\ 22.1575 \\ 49.7799 \\ 0.0747 \\ 4.205 \cdot 10^{-10} \end{bmatrix}$$

VELOCIDAD MÍNIMA REQUERIDA POR EL IMPULSOR

$$N_{min} := \left(\frac{1.22}{d_i} + 1.25 \frac{D_{in}}{d_i^2} \right) \cdot \left(\frac{\sigma_l \cdot g \cdot g_c}{\rho_l} \right)^{0.25}$$

REYNOLDS DEL IMPULSOR

$$Re_l := \frac{d_i^2 \cdot N \cdot \rho_l}{\mu_l}$$

POTENCIA REQUERIDA SIN GAS

$$P_{cal} := \frac{P_o \cdot \rho_l \cdot N^3 \cdot d_i^5}{g_c}$$

VELOCIDAD SUPERFICIAL DEL GAS

$$V_g := \frac{Q_g}{A_{trs}}$$

FACTOR DE POTENCIA REQUERIDA CON GAS

$$K_{pg} := \begin{cases} 1 - 12.2 \frac{Q_g}{N \cdot d_i^3} & \text{if } \frac{Q_g}{N \cdot d_i^3} < 0.037 \\ 0.62 - 1.85 \frac{Q_g}{N \cdot d_i^3} & \text{if } \frac{Q_g}{N \cdot d_i^3} > 0.037 \end{cases}$$

POTENCIA PROPORCIONADA POR EL IMPULSOR

$$P_{g_{cal}} := K_{pg} \cdot P_{cal}$$

$$P_{g_{real}} := K_{pg} \cdot P_{real}$$

TIPO DE SOLUCIÓN LÍQUIDA

$$elec := 1$$

$$k := \begin{cases} 2.25 & \text{if } elec = 1 \\ 1.80 & \text{otherwise} \end{cases} \quad m := \begin{cases} 0.40 & \text{if } elec = 1 \\ 0.65 & \text{otherwise} \end{cases}$$

GIVEN

VELOCIDAD TERMINAL DE LAS BURBUJAS

$$V_t = \begin{cases} \left[\frac{g \cdot (\rho_l - \rho_g) \cdot D_p^2}{18 \cdot \mu_l} \right] & \text{if } 0 < D_p < 7 \cdot 10^{-4} \\ \frac{4.9 \cdot 10^{-7} \cdot g \cdot (\rho_l - \rho_g)}{18 \cdot \mu_l} + \left[\frac{4 \cdot \sigma_l \cdot g_c}{1.96 \cdot 10^{-6} \cdot \rho_l} + g \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{4.9 \cdot 10^{-7} \cdot g \cdot (\rho_l - \rho_g)}{18 \cdot \mu_l} \cdot \frac{D_p}{7 \cdot 10^{-4}} & \text{if } 7 \cdot 10^{-4} \leq D_p \leq 1.4 \cdot 10^{-3} \\ \left[\frac{2 \cdot \sigma_l \cdot g_c + g \cdot D_p}{D_p \cdot \rho_l} + \frac{g \cdot D_p}{2} \right] & \text{otherwise} \end{cases}$$

RETENCIÓN DEL GAS

$$\Phi_g = \left[0.24 \cdot k \cdot \left(\frac{\mu_g}{\mu_l} \right)^{0.25} \cdot \left(\frac{V_g}{V_t} \right)^{0.5} \right]^{\frac{1}{(1-m)}}$$

DIÁMETRO PROMEDIO DE BURBUJA

$$D_p = \left(\frac{V_l}{P_{g_{real}}} \right)^{0.4} \cdot \left(\frac{\sigma_l \cdot g_c}{\rho_l} \right)^{0.2} \cdot \left(\frac{\mu_g}{\mu_l} \right)^{0.25} \cdot \Phi_g^m \cdot k$$

RESULTADOS PARCIALES II:

$$FIND(\Phi_g, D_p, V_t) = \begin{bmatrix} 0.3704 \\ 1.2143 \cdot 10^{-4} \\ 4.3083 \cdot 10^{-4} \end{bmatrix}$$

COEFICIENTE VOLUMÉTRICO DE TRANSFERENCIA DE MASA EN LA FASE LÍQUIDA.

$$KLa := 1.81 \left[\frac{Pg_{real}}{V_l \rho_l} \left(\frac{\mu_l g}{\rho_l} \right)^{-1} \right]^{0.38} \cdot \left(\frac{g^2 \rho_l}{\mu_l} \right)^{\frac{1}{3}} \left[\left(\frac{Q_g}{V_l} \right) \left(\frac{\mu_l}{\rho_l g^2} \right)^{\frac{1}{3}} \right]^{0.84}$$

ÁREA INTERFACIAL

$$a := \left(\frac{Pg_{real}}{V_l} \right)^{0.9} \cdot V_g^{0.4}$$

RESULTADOS PARCIALES III:

$$\begin{bmatrix} N_{min} \\ Re_l \\ P_{cal} \\ K_{pg} \\ Pg_{cal} \\ Pg_{real} \\ k \\ m \\ V_g \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 7.867 \\ 3.228 \cdot 10^{-3} \\ 16.48 \\ 0.6308 \\ 10.4025 \\ 376.6121 \\ 2.25 \\ 0.4 \\ 0.0156 \end{bmatrix}$$

COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA.

$$K_L := KLa \frac{D_p}{6 \Phi_g} \quad K_{L1} := \frac{KLa}{a}$$

VOL. TOTAL DE LA MEZCLA G-L

$$V_{mgl} := (1 + \Phi_g) \cdot V_l$$

VOL. DE GAS EN LA MEZCLA G-L

$$V_{gm} := \Phi_g \cdot V_l$$

RESULTADOS PARCIALES IV:

MOLES DE CO₂ EN EL REACTOR

$$N_{co2} := \frac{P_{reac} \cdot V_{gm}}{R_g \cdot T_{reac}}$$

CONC. DE REACTIVOS (GAS Y LÍQ)

$$C_{co2} := \frac{N_{co2}}{V_{mgl}} \quad C_{so} := \frac{n_{so}}{V_l}$$

COEFICIENTE CINÉTICO

$$k_1 := 0.12065$$

NÚMERO DE HATTA

$$Ha := \frac{\sqrt{k_1 \cdot D_{gl}}}{K_{L1}}$$

$$\begin{bmatrix} V_{mgl} \\ V_{gm} \\ N_{co2} \\ C_{co2} \\ C_{so} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4.1112 \cdot 10^{-3} \\ 1.1112 \cdot 10^{-3} \\ 6.283 \cdot 10^{-5} \\ 0.0153 \\ 1.5745 \end{bmatrix}$$

RESULTADOS FINALES:

$$\begin{bmatrix} KLa \\ a \\ K_L \\ K_{L1} \\ Ha \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2.0583 \\ 7.3558 \cdot 10^{-3} \\ 1.1244 \cdot 10^{-4} \\ 2.7982 \cdot 10^{-4} \\ 0.0255 \end{bmatrix}$$

M.M.O.