

00579
1 2ej

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

TORRE DE ABSORCION CON REACCION QUIMICA

SISTEMA $\text{CO}_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$

TESIS

MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA
(PROCESOS)

TOMAS VIVEROS GARCIA.

1980

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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 está 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.

INDICE

Resumen

	página
Nomenclatura	1
Capítulo 1.- Introducción	7
Capítulo 2.- Antecedentes	14
2.1.- Descripción de trabajos previos	14
2.2.- Teoría de difusión y reacción química simultánea	17
2.3.- Criterios de mecanismos de absorción	27
2.4.- Datos fisicoquímicos	30
Capítulo 3.- Parte experimental	39
3.1.- Descripción del equipo	39
3.2.- Descripción de las técnicas analíticas	44
3.3.- Descripción del procedimiento experimental	45
3.4.- Estrategia de los experimentos	46
Capítulo 4.- Resultados y discusión	50
4.1.- Cálculo de los coeficientes globales de transferencia de masa	50
4.2.- Efecto de las variables estudiadas sobre la conversión de CO ₂	59
4.3.- Determinación de los coeficientes individuales de transferencia de masa	71
4.4.- Modelo de la penetración	77
Capítulo 5.- Conclusiones y Recomendaciones	89
Bibliografía	93

Apéndice A.- Curvas de calibración de los rotámetros de CO ₂ y N ₂ y del manómetro para la medición del flujo de líquido.	96
Apéndice B.- Nivel de las variables estudiadas correspondiente a cada corrida.	97
Apéndice C.- Fracciones mol de CO ₂ en las corrientes de la torre y composición de la corriente líquida de salida.	99
Apéndice D.- Cálculo típico del coeficiente global de transferencia de masa para una corrida experimental.	103
Apéndice E.- Aplicación de los resultados al cálculo de una torre de absorción.	106

RESUMEN.

Se efectuó la absorción de CO_2 en soluciones amoniacales en una torre empacada con anillos Raschig de vidrio de 0.6 cm.

Se estudió el efecto de la altura del lecho empacado, la concentración de la solución amoniacal, la temperatura de entrada del líquido, el gasto del gas y el gasto del líquido sobre el coeficiente global de transferencia de masa, la conversión de CO_2 y el rendimiento de bicarbonato.

Se graficó el coeficiente global de transferencia de masa contra el cociente de carbonatación.

Se encontró que la ecuación $\frac{Sh}{Pe^{1/2}} = 0.1305 \left(\frac{Da}{Pe} \right)^{0.7034}$ es satisfactoria para correlacionar todos los datos experimentales.

Comparando la utilidad de las gráficas de $K_G a$ vs. cociente de carbonatación y la ecuación anterior en un ejemplo de aplicación, no se encontraron grandes diferencias entre ambos métodos.

NOMENCLATURA

- a area interfacial por unidad de volumen de empaque (cm^{-1})
- a' constante
- a_i actividad del componente i, ec. (2-67)
- A componente A,
ó concentración del componente A, ec. (2-15) (gmol/lit)
- A_i^{*} concentración de A en la interface en equilibrio con la fase gas
(gmol/lit)
- A' concentración total de amoniaco (gmol/lit)
- b constante
- B componente B,
ó concentración del componente B, ec. (2-16), (gmol/lit)
- c constante
ó concentración de amoniaco en la solución líquida, (gmol/lit)
- C_i concentración de A en la interfase (gmol/lit)
- (CO₂) concentración de CO₂ (gmol/lit)
- cosh coseno hiperbólico
- dp diámetro de los anillos Raschig (cm)
- D difusividad (cm²/seg)
- D_o difusividad en agua (cm²/seg)
- Da número de Damkohler = $\frac{k_2 B_o \lambda^2}{D}$
- erf (x) función error = $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-z^2} dz$
- erfc(x) 1-erf (x)

- g aceleración de la gravedad (cm/seg²)
- G gasto del gas (g/seg)
- G_M masa velocidad molar del gas (gmol/seg cm²)
- \bar{G}_M gasto molar de gas. (gmol/seg)
- h factor de solubilidad, ec. (2-86), (lt/gmol),
ó altura de torre (cm)
- $h_+ h_- h_G$ contribuciones al factor de solubilidad (lt/gmol)
- H constante de Henry (atm lt/gmol)
- Ha número de Hatta = $\frac{\sqrt{M}}{\tanh \sqrt{M}}$
- HTU altura de una unidad de transferencia (cm)
- I fuerza iónica de la solución (gmol/lt)
- k constante de velocidad de reacción de 1er. orden.
- kg coeficiente individual de transferencia del lado del gas
(lbmol/hr ft² atm).
- k_L coeficiente individual de transferencia del lado líquido. (cm/seg).
- k_L^0 coeficiente individual de transferencia del lado del líquido
sin reacción química (cm/seg).
- k_2 constante de velocidad de reacción de 2o. orden (lt/gmol seg)
- k_{OH} constante de velocidad de la reacción (2.6)
- k_O constante de velocidad de la reacción (2-5)
- k_I constante de velocidad de reacción dependiendo de la fuerza iónica,
ec. (2-62), (lt/gmol seg).

- K coeficiente de equilibrio
- K_{eq} constante de equilibrio
- $K_G a$ coeficiente global de transferencia de masa volumétrico (lbmol/hr⁻¹ ft³ atm).
- $K_L a$ coeficiente global de transferencia de masa volumétrico. (hr⁻¹)
- L gasto del líquido (g/seg).
- L_M masa velocidad molar del líquido (gmol/seg cm²)
- \bar{L}_M gasto molar del líquido (gmol/seg).
- M parámetro definido en la ec. (2-27)
- M' parámetro definido en la ec. (2-26)
- N_A cantidad del componente A transferido por unidad del tiempo, por unidad de area, (gmol/seg cm²).
- (NH₃) concentración de NH₃, (gmol/lt)
- NTU número de unidades de transferencia.
- p presión parcial del componente en el seno del gas (atm)
- p_i presión parcial del componente i en la interfase (atm)
- P presión total (atm)
- Pe número de Peclet = $\frac{v \lambda}{D}$
- r velocidad de reacción (gmol/seg lt)
- s fracción de area superficial, ec. (2-36)
- Sc número de Schmidt = $\frac{\mu}{\rho D}$
- Sh número de Sherwood = $\frac{k_L \lambda}{D}$
- senh seno hiperbólico
- t tiempo (seg)
o valor obtenido de tablas para la prueba de Student

\tanh	tangente hiperbólico
T	temperatura ($^{\circ}\text{K}$)
v	velocidad, ec. (4-5) (cm/seg)
v_L	velocidad superficial del líquido, (cm/seg)
v_{max}	velocidad máxima (cm/seg)
V	volumén del empaque (cm^3)
x	constante ó coordenada rectangular, (cm) o fracción mol del líquido
y	constante o fracción mol en el gas
y^*	fracción mol al equilibrio
z	constante o coeficiente estequiométrico
Z	altura del empaque o coordenada rectangular (cm)

Letras griegas

α	constante
β	límite de los exponentes de las ecuaciones (4-14), (4-15), (4-16)
δ_i	coeficiente de actividad del componente i, ec. (2-67)
δ	espesor de la película de difusión (cm)
η	parámetro definido por la ecuación (2-28)
λ	longitud característica (cm)
μ	viscosidad (g/seg cm)
μ_0	viscosidad del agua (g/seg cm)
ρ	densidad (g/cm^3)
ρ_M	densidad molar del líquido (gmol/cm^3)
Γ	parámetro definido por la ecuación (2-43)

σ_b

desviación estándar de b

 ϕ

factor de agrandamiento

 ϕ_∞

factor de agrandamiento para absorción con reacción química instantánea, ec (2-29)

Subíndices

- 1 fondo de la torre
- 2 cabeza de la torre
- A referido al componente A
- B referido al componente B
- i interfase
- L referido al seno del líquido
- LM diferencia media logarítmica
- M cantidad molar
- o referido al seno del líquido

Superíndice

- * condición al equilibrio.

CAPITULO I.

INTRODUCCION.

Los fenómenos de transferencia de masa se encuentran en cualquier parte de la naturaleza y son importantes en todas las ramas de la ciencia y la ingeniería.

La transferencia de masa está involucrada cuando se efectúa una reacción química, ya sea en un reactor industrial; un sistema biológico o un laboratorio de investigación. Si se va a efectuar la reacción los reactivos deben juntarse, éstos tienen poca dificultad en hacerlo en el caso de reacciones homogéneas en fase gas o líquida bien mezclada, pero la velocidad de transferencia de masa puede determinar completamente la conversión química cuando los reactivos se mueven de una fase a otra para que la reacción se lleve a cabo.

El interés del ingeniero químico en la transferencia de masa está primariamente en su papel tradicional de especialista en el diseño de procesos de separación. El tamaño y costo del equipo de transferencia de masa de determinado tipo es en forma aproximada inversamente proporcional al flux de masa el cual juega un gran papel en el diseño de procesos. A pesar de su enorme importancia, la información sobre velocidades de transferencia para varias aplicaciones importantes frecuentemente es 'reducida' y debe estimarse de datos escasos y sobre la base de principios teóricos. Las correlaciones existentes de datos sobre velocidades de transporte son empíricas, éstas han probado ser extremadamente útiles en el diseño de equipo de proceso aún cuando los datos necesarios y las correlaciones proveen sólo estimaciones del tamaño de los equipos y su operación (1).

La absorción es una operación unitaria que involucra la transferencia de una substancia de una fase gaseosa a una líquida a través de la interfase.

La absorción con reacción química es un proceso unitario muy importante en la industria química. La fabricación de: ácido nítrico y ácido

sulfúrico, ditionita, carbonato de calcio; oxidación de ciclohexano para obtener ácido adípico; purificación de corrientes gaseosas, son algunos ejemplos de su uso (2,3,4).

Los carbonatos de amonio pueden producirse por absorción con reacción química. El bicarbonato de amonio NH_4HCO_3 es el más fácilmente formado y menos soluble de todos.

Precipita sin ocluir otro componente, prácticamente puro.

Comercialmente se produce por absorción de CO_2 en una solución acuosa de amoníaco en una columna empacada con los fluidos a contracorriente. La reacción es exotérmica ($\Delta H \approx - 3\ 4000$ Cal/gmol, (6)). Se requiere que el producto sea de alta pureza debido a la naturaleza de sus usos: es ingrediente de levaduras químicas ya que desprende productos gaseosos que alzan la masa y no deja residuos sólidos; tiene ciertos usos en productos farmacéuticos, en la producción de sales de amonio y como ingrediente de productos para extinguir fuegos (5).

El carbonato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ha sido llamado 'sal volátil', es el principal ingrediente de las 'sales olorosas' y se usa para otros propósitos-medicinales, también es usado como ingrediente de las levaduras químicas (5).

La gran mayoría de los absorbedores usados son torres empacadas, de platos o de rocío.

En general las torres empacadas se prefieren para instalaciones pequeñas, fluidos corrosivos con tendencia a espumar, relaciones L/G altas y cuando se desea una caída de presión baja.

Las columnas de platos frecuentemente son más económicas porque pueden tolerar una velocidad de gas más alta, y se requiere entonces un diámetro menor. Son convenientes para grandes instalaciones, con líquidos no espumantes, no corrosivos, limpios y a gastos bajos.

Las torres de rocío son de primaria importancia cuando la mayor consideración es la caída de presión y cuando hay partículas sólidas pre

sentes en el gas (6).

Para el diseño de torres empacadas es conveniente utilizar el concepto de coeficiente de transferencia de masa o coeficiente de absorción, basado en la teoría de la doble película propuesta originalmente por Whitman, donde se obtiene la siguiente ecuación:

$$N_A = k_g (p - p_i) = k_L (c_i - c) \quad (1-1)$$

donde:

N_A = cantidad del componente A transferido por unidad de tiempo, por unidad de área.

p = presión parcial del componente A en el seno del gas

p_i = presión parcial de A gas en la interfase

c = concentración de A en el seno del líquido

c_i = concentración de A líquido en la interfase

k_g = coeficiente de transferencia del lado del gas

k_L = coeficiente de transferencia del lado del líquido

El uso de la ecuación (1-1) requiere del conocimiento de k_g y k_L y de la concentración en la interfase. Es más práctico usar coeficientes globales que están basados en las diferencias de concentraciones entre el seno del gas y el seno del líquido más que en la interfase, y se define como sigue:

$$N_A a dV = K_G a (p - p^*) dV = K_L a (c^* - c) dV \quad (1-2)$$

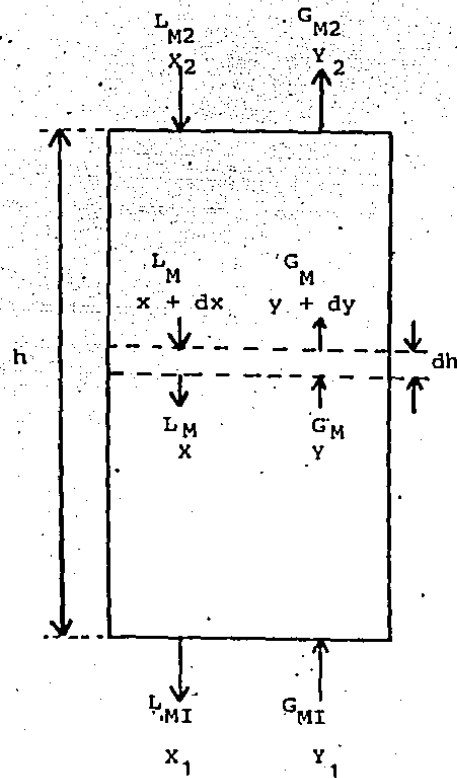
donde:

a = área interfacial por unidad de volumen del absorbedor

p = presión parcial de A en equilibrio con una solución que tiene la composición del seno del líquido.

c^* = concentración de A en solución en equilibrio con el seno del gas

V = volumen empacado.



$$-d(G_M Y) = N_A a dh = k_g a P (Y - Y_1) dh = k_L a \int_M (X_1 - X) dh$$

$$-d(G_M Y) = K_G a P (Y - Y^*) dh = K_L a \int_M (X^* - X) dh$$

Figura 1-1.- Balance de materia en un elemento diferencial de columna dh.

Los coeficientes totales están relacionados a los coeficientes individuales de la siguiente manera:

$$\frac{1}{K_G a} = \frac{1}{k_g a} + \frac{H}{k_L a} \quad (1-3)$$

$$\frac{1}{K_L a} = \frac{1}{k_L a} + \frac{1}{H k_g a} \quad (1-4)$$

donde H = constante de Henry

El uso de coeficientes globales es estrictamente válido sólo donde la línea de equilibrio es recta en la región de operación. Sin embargo debido a su conveniencia son ampliamente usados para reportar datos, particularmente en equipos comerciales y son muy útiles para diseño.

Las expresiones para la altura de columna en términos de coeficientes globales son (6):

$$Z = \frac{G_M}{K_G a P} \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y-y^*} \quad (1-5)$$

$$Z = \frac{L_M}{\rho_M K_L a} \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{x^*-x} \quad (1-6)$$

El subíndice 1 se refiere al fondo de la columna, el subíndice 2 a la cabeza de la columna.

Las ecuaciones anteriores van a expresarse, utilizando la diferencia media logarítmica de la fracción mol, como:

$$Z = \frac{G_M (y_1 - y_2)}{K_G a P (y - y^*)_{LM}} \quad (1-7)$$

$$= \frac{L_M (x_1 - x_2)}{\rho_M K_L a (x^* - x)_{LM}} \quad (1-8)$$

Comunmente se presentan los datos en términos de la 'altura de unidad de transferencia' (HTU), obteniéndose entonces la altura de la columna como:

$$Z = N_{TU} H_{TU} \quad (1-9)$$

donde:

$$N_{TU} = N_{OG} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y-y^*} \quad (1-10)$$

$$H_{TU} = H_{OG} = \frac{Z}{N_{OG}} = \frac{G_M}{K_G a P} \quad (1-11)$$

y

$$N_{OG} = \frac{y_1 - y_2}{(y-y^*)_{LM}} \quad (1-12)$$

Es de notar que para el diseño de una columna empacada es necesario conocer los coeficientes de transferencia de masa o poder estimarlos, así como tener datos concernientes al equilibrio líquido-vapor. De tal manera que si se posee un equipo de absorción, y se conocen las relaciones de equilibrio líquido-vapor del sistema elegido se pueden determinar, a nivel experimental, los coeficientes de transferencia de masa $K_G a$ ó $K_L a$ utilizando las ecuaciones de diseño.

El objetivo del presente trabajo es determinar los coeficientes de transferencia de masa en un sistema donde el soluto reacciona con un componente presente en la fase líquida, siendo el soluto CO_2 el que será absorbido en una solución amoniacal; obtener una correlación semiempírica en función de números adimensionales para la estimación de los coeficientes de transferencia de masa, así como determinar, del conjunto de variables estudiadas, cuál o cuáles son las más significativas en la velocidad de absorción del CO_2 y en la cantidad de bicarbonato de amonio formado.

En el siguiente capítulo se dan los antecedentes de este trabajo, con una relación de trabajos hechos anteriormente por otros investigado-

res sus objetivos y resultados, así como aspectos teóricos del presente trabajo.

Posteriormente se describe la parte experimental, siguiendo los resultados y discusión de los mismos. Se describen después las conclusiones y por último la bibliografía.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES.

2.1.- Descripción de trabajos previos.

En esta parte se trata de dar una recopilación selectiva de los principales trabajos relacionados con la absorción de CO_2 en soluciones amoniales.

La absorción de CO_2 en soluciones amoniacaes ha sido estudiada por diferentes investigadores y con fines diversos (3,7,8,9).

Van Krevelen y Hoftijzer (3) estudiaron el sistema teniendo como objetivo el probar si una ecuación del tipo:

$$\text{Sh} = a' \text{Re}^b \text{Sc}^c \text{Ha}$$

era satisfactoria, siendo a' , b y c constantes encontradas en un trabajo anterior y que daban buenos resultados en la correlación de los datos, esas constantes fueron: $a' = 0.011$, $b = 2/3$, $c = 1/3$; y donde Sh es el número de Sherwood y es igual a

$$\frac{k_L (\mu^2 / \rho g)^{1/3}}{D}$$

Re es el número de Reynolds igual a (L/μ) , Sc es el número de Schmidt igual a $(\mu/\rho D)$, Ha es el número de Hatta igual a $\sqrt{M}/\tanh \sqrt{M}$, donde

$$M = \frac{k D_A}{k_L^2}$$

La relación $(\mu^2 / \rho g)^{1/3}$ substituía a la longitud característica involucrada en Sh .

Rumford et al. (7) estudiaron el sistema intentando primero absorber CO_2 y NH_3 (en fase gaseosa) en agua, tratando de observar si así se aumentaba la velocidad de absorción de CO_2 , sus resultados no fueron satisfactorios, cambiando entonces el estudio a la absorción de CO_2 en solución amoniacaal en un lavador centrífugo, estudiando el efecto de la ve

locidad del rotor, la concentración de la solución y el gasto del líquido sobre la velocidad de absorción.

Gibson y Cribb (8) determinaron coeficientes de transferencia de masa al absorber CO_2 en soluciones amoniacales parcialmente carbonatadas. Las variables estudiadas fueron composiciones de gas y líquido y velocidades de flujo de los mismos.

Utilizaron columnas de 45.72 cm de diámetro y una altura suficiente para 91.44 cm de empaque o el equivalente en platos.

Los platos utilizados fueron:

- a) Platos perforados
- b) Platos Glitsch
- c) Platos Kittel

El empaque utilizado fue del tipo de rejillas de madera de 1.91 cm de arreglo por 0.64 cm de grueso y 7 cm de profundidad.

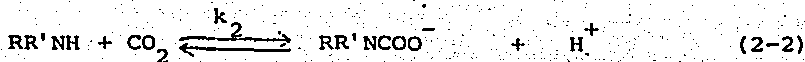
Encontraron que el coeficiente de transferencia de masa podían expresarlo de la siguiente manera:

$$K_G a = \alpha (\text{NH}_3)^x L^y G^z \quad h^{-1} \text{atm}^{-1} \quad (2-1)$$

donde α , x , y , z son constantes que dependen del tipo de empaque o de platos usados, y (NH_3) es la concentración de amoníaco libre en la torre.

Aun cuando la ecuación es totalmente empírica así como el método de diseño que proponen, los coeficientes de transferencia de masa predichos concuerdan bastante con los determinados de los datos de operación de planta piloto.

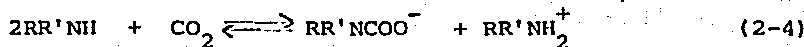
Danckwerts y McNeil (9) también estudiaron el sistema $\text{CO}_2 - \text{NH}_3$ en una celda bien agitada y en una columna de un plato. Estudiaron el efecto de la adición de un catalizador sobre la velocidad de absorción de CO_2 ya que esto aumenta la velocidad de hidrólisis del carbamato formado por la reacción primaria de CO_2 con NH_3 , dando lugar entonces a que la capacidad de absorción de la solución aumente y en consecuencia se obtienen nuevas relaciones de equilibrio. Danckwerts en este estudio dice que el CO_2 reacciona con una amina primaria o secundaria para dar ácido carbámico:



El ion H^+ formado por la reacción (2-2) se neutraliza con una segunda molécula de amina en una reacción instantánea:

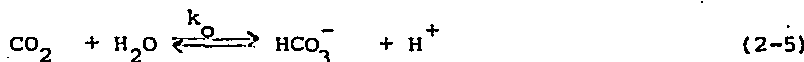


De modo que la reacción global será:



y el máximo cociente de carbonatación en la solución (moles totales de CO_2 absorbidas por mol de amina) de acuerdo a la reacción (2-4) es 0.5.

Sin embargo también se efectúan las siguientes reacciones:



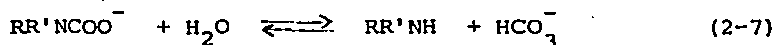
k_o es una constante de reacción de pseudo-primer orden,



k_{OH} es la constante de velocidad de segundo orden.

De modo que agregando un catalizador (ion arsenito $H_2AsO_3^-$) aumenta la velocidad de las reacciones (2-5) y (2-6) y eso aumenta la capacidad de absorción de CO_2 de la solución.

Dice también que los datos de equilibrio líquido-vapor reportados en la literatura (Kohl y Riesenfeld) pertenecen a un 'equilibrio final' que ocurre cuando el carbamato se ha hidrolizado parcialmente a amina y bicarbonato de acuerdo a la reacción:



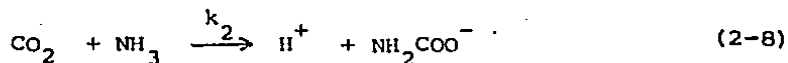
lo cual no sucede en un aparato de absorción ya que el tiempo de residencia del líquido es lo suficientemente grande para que esta reacción se efectúe y la composición del seno del líquido corresponderá aproximadamente al equilibrio dado por la ecuación (2-4), obteniéndose entonces valores de presión parcial de CO_2 en equilibrio mayores que al considerar la hidrólisis del carbamato, llamando a este equilibrio 'primer equilibrio'.

Como se puede observar se han realizado trabajos experimentales de absorción de CO_2 en soluciones amoniacales en celdas agitadas, columnas de un plato o de varios; y columnas empacadas con empaque de tipo de rejilla; pero no se han reportado los coeficientes de transferencia de masa obtenidas en columnas empacadas con anillos Raschig relacionadas con un modelo teórico en función de números adimensionales, sino en ecuaciones empíricas (Van Krevelen et al., Gibson y Cribb). Tampoco se ha reportado el efecto de variables tales como gastos de líquido y gas y concentración de amoníaco, sobre la conversión de CO_2 en una columna empacada.

De aquí la importancia de realizar este trabajo ya que el equipo industrial para la absorción de CO_2 en soluciones amoniacales consiste de columnas empacadas (5).

2.2.- Teoría de difusión y reacción química simultánea.

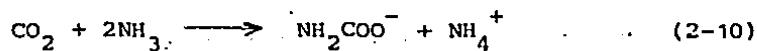
Cuando el bióxido de carbono es absorbido en soluciones amoniacales la reacción que controla la velocidad de absorción es la que se efectúa entre el CO_2 y el amoníaco (10):



donde k_2 es la constante de velocidad de reacción de segundo orden. El ion H^+ formado se neutraliza por una segunda molécula de amoníaco en una reacción que puede tomarse como instantánea (9, 10):



La reacción global será:



Como la reacción (2-9) es instantánea, la velocidad global de reacción está gobernada por la velocidad de reacción (2-8), (10):

$$\frac{-d(\text{CO}_2)}{dt} = k_2 (\text{CO}_2)(\text{NH}_3) \quad (2-11)$$

Que es una reacción de segundo orden global y órdenes de 1 con respecto a (CO_2) y 1 con respecto a (NH_3) .

Si definimos que $\text{CO}_2 = \text{A}$, $\text{NH}_3 = \text{B}$, $\text{H}^+ = \text{R}$, $\text{NH}_2\text{COO}^- = \text{S}$, $\text{NH}_4^+ = \text{Q}$, el proceso anterior puede escribirse esquemáticamente como el de una reacción global:



donde z es el coeficiente estequiométrico de B.

La reacción global está compuesta por dos pasos en serie, el primero:



que es una reacción lenta, seguida por una reacción más rápida:



De tal manera que la velocidad de reacción global está determinada por el paso lento representado en la ecuación (2-13).

Para encontrar la cantidad de gas que se ha absorbido por unidad de tiempo y por unidad de área (N_A) se han propuesto varios modelos o teorías, particularmente el modelo de la película y los diferentes modelos de renovación superficial. Estas teorías pueden usarse para predecir el efecto de reacción química sobre la velocidad de absorción gaseosa bajo ciertas condiciones físicas.

El modelo de la película está relacionado con la idea de una 'película de difusión' (figura 2-1). Muestra una película estancada de espesor en la superficie del líquido junto al gas, mientras que el resto del líquido se mantiene uniforme en composición por agitación, la concentración en la película cae de A_i^* en la superficie a A_0 en su orilla interna; no hay convección en la película y el gas disuelto la atraviesa por difusión molecular solamente (2).

Los modelos de renovación superficial toman como base el reemplazamiento, a intervalos, de elementos de líquido en la superficie por líquido del interior el cual tiene la composición media del seno. Mientras el elemento de líquido está en la superficie y está expuesto al gas, lo

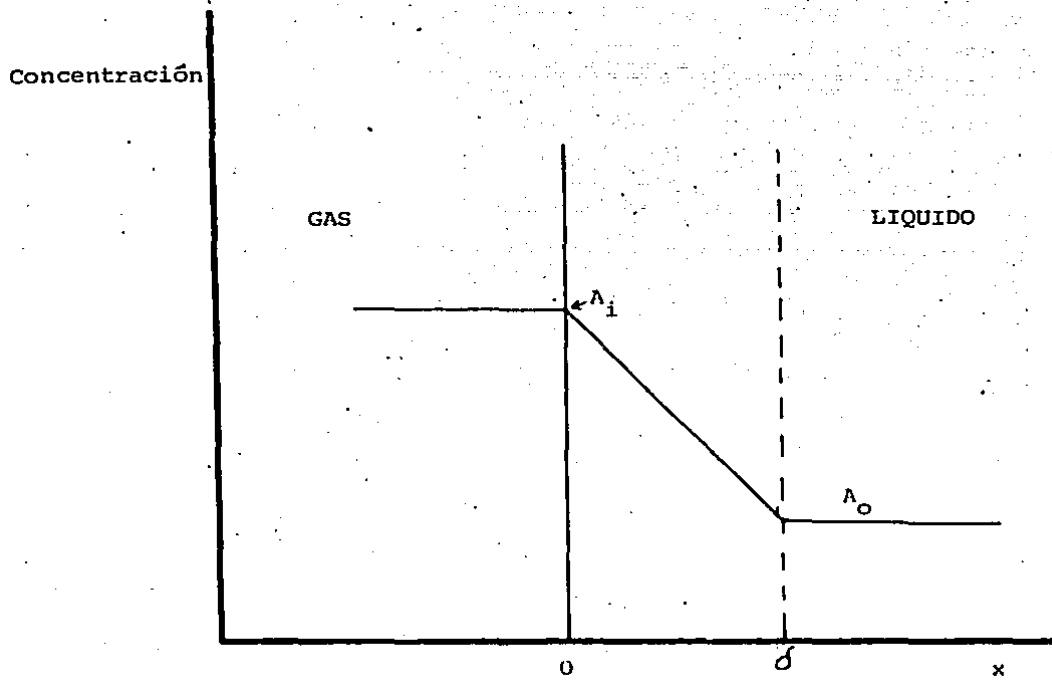


Figura 2-1.- Perfil de concentraciones de A

absorbe como si estuviera quieto y fuera de profundidad infinita; la velocidad de absorción es una función del tiempo de exposición del elemento. El reemplazamiento de líquido en la superficie por líquido fresco de composición del seno puede hacerse por movimiento turbulento del seno del líquido. Los modelos de renovación superficial sugieren que la superficie de un líquido agitado o un líquido fluyendo sobre un empaque es un mosaico de elementos que han sido expuestos al gas por diferentes tiempos (o edades). Las diferentes versiones del modelo llevan a diferentes distribuciones de edades superficiales. El modelo de renovación superficial propuesto por Higbie supone que cada elemento de superficie está expuesto al gas por la misma longitud de tiempo, siendo entonces reemplazado con líquido de composición igual a la del seno, durante este tiempo el elemento de líquido absorbe la misma cantidad de gas por unidad de área como si estuviera estancado y de profundidad infinita; este modelo puede considerarse no realista al especificar el mismo tiempo de exposición para todos los elementos de la superficie.

El modelo de Danckwerts supone que la probabilidad de que un elemento de superficie sea reemplazado por líquido fresco es independiente del tiempo que ha estado expuesto; esto lleva a una distribución estacionaria de edades superficiales en la cual la fracción de superficie que a cualquier instante ha estado expuesta por tiempos entre t y $t+dt$ es $s \exp(-st) dt$, donde s es la fracción del área superficial que es reemplazada con líquido fresco por unidad de tiempo (2).

2.2.1.- Modelo de la película.

Las ecuaciones diferenciales que gobiernan la difusión y la reacción de A y B, $A + zB \rightarrow S+Q$, basadas en el modelo de la película son las siguientes:

$$D_A \frac{d^2 A}{dx^2} = r \quad (2-15)$$

$$\frac{1}{z} D_B \frac{d^2 B}{dx^2} = r \quad (2-16)$$

donde r de acuerdo a la reacción que controla es:

$$r = k_2 AB \quad (2-17)$$

quedando entonces:

$$D_A \frac{d^2 A}{dx^2} = k_2 AB \quad (2-18)$$

$$\frac{1}{z} D_B \frac{d^2 B}{dx^2} = k_2 AB \quad (2-19)$$

El problema ha sido tratado anteriormente (11,12).

Van Krevelen y Hoftijzer (11) obtuvieron la solución exacta para el caso especial en que $B = \text{constante}$ dentro de la película líquida.

Cuando la concentración del componente B es constante (B_0) a través de la película líquida las ecuaciones (2-18) y (2-19) pasan a la forma más simple

$$D_A \frac{d^2 A}{dx^2} = k_2 B_0 A \quad (2-20)$$

Esta ecuación es válida cuando un gas poco soluble reacciona con el líquido. La integración de la ec. (2-20) con las condiciones de frontera (figura 2-2):

$$\left. \begin{array}{l} x = 0 \quad A = A_i \\ x = \delta \quad A = A_L \end{array} \right\} \quad (2-21)$$

da:

$$A = A_i \frac{\sinh((1-x/\delta) X)}{\sinh X} + A_L \frac{\sinh(X x/\delta)}{\sinh X} \quad (2-22)$$

Donde:

$$X = \frac{\sqrt{k_2 B_0 D}}{D/\delta} = \frac{\sqrt{k_2 B_0 D}}{k_L^0}$$

Donde :

$$D = D_A$$

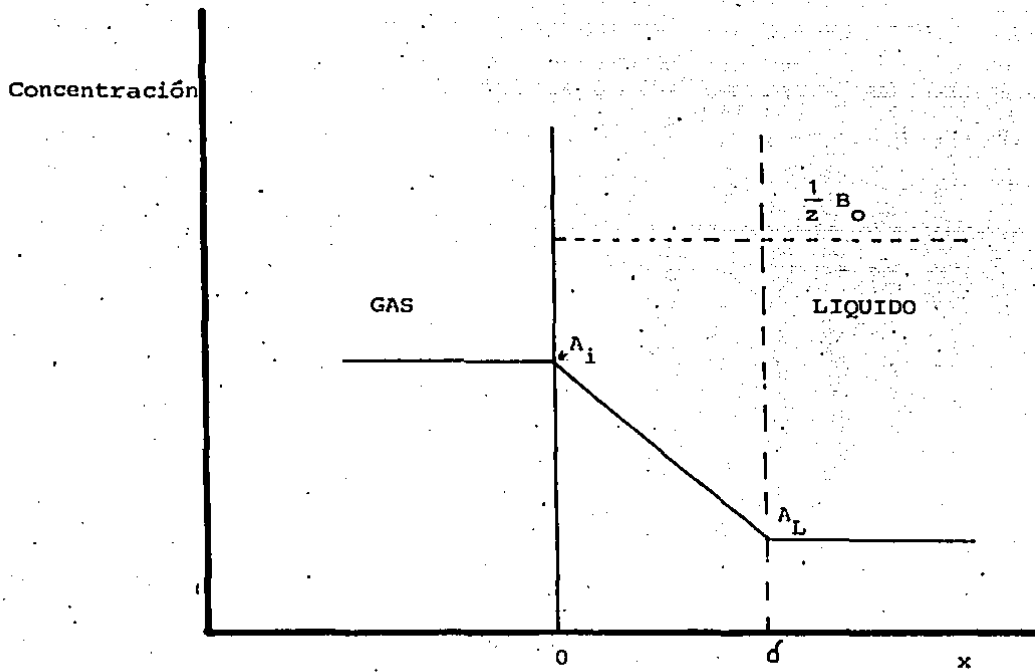


Figura 2-2.- Perfil de concentraciones de A y B

y la velocidad de absorción de A por unidad de tiempo y por unidad de área dá:

$$N_A = k_L A_i \frac{X}{\tanh X} \left(1 - \frac{\Lambda_L}{A_i} \frac{1}{\cosh X} \right) \quad (2-23)$$

El mismo problema tratado por Hikita y Asai (12) da el mismo resultado, con la excepción que cambia la condición de frontera en $x = \delta$ donde $A = 0$; de modo que las condiciones de frontera para las ecuaciones (2-18) y (2-19) son:

$$\left. \begin{array}{l} x = 0 \quad A = A_i \quad \frac{dB}{dx} = 0 \\ x = \delta \quad A = 0 \quad B = B_0 \end{array} \right\} \quad (2-24)$$

Suponen que la concentración de B dentro de la película líquida es constante e igual a B_i . La ecuación a integrar es la misma que (2-20):

$$D_A \frac{d^2 A}{dx^2} = k_2 B_i A \quad (2-20)$$

Dando el resultado como función del factor de agrandamiento o factor de reacción (ϕ) y que es la relación existente entre la velocidad de absorción cuando hay reacción química y la velocidad de absorción cuando no está presente la reacción:

$$\phi = \frac{N_A}{N_A^0} = \frac{N_A}{k_L A_i} \quad (2-25)$$

Definen el factor M' que para este caso es:

$$\sqrt{M'} = \sqrt{k_2 B_i / D_A} \quad (2-26)$$

$$\text{si} \quad \sqrt{M} = \sqrt{k_2 B_0 / D_A} = \sqrt{k_2 D_A B_0} / k_L^0 \quad (2-27)$$

$$\text{y si} \quad \eta^{1/2} = \left[\frac{B_i}{B_0} \right]^{1/2} = \left\{ (\phi_\infty - \phi) / (\phi_\infty - 1) \right\}^{1/2} \quad (2-28)$$

donde ϕ_∞ representa el factor de agrandamiento para la velocidad de absorción con una reacción química instantánea y que es igual a:

$$\phi_{\infty} = 1 + \frac{1}{z} \frac{D_B B_0}{D_A A_i} \quad (2-29)$$

se obtiene que:

$$\sqrt{M'} = \sqrt{M\eta} \quad (2-30)$$

$$\therefore \phi = \frac{\sqrt{M\eta}}{\tanh \sqrt{M\eta}} \quad (2-31)$$

El caso para una reacción de pseudo-primer orden hace que

$$n \rightarrow 1 \text{ ya que } B_i = B_0$$

$$\therefore \phi = \frac{\sqrt{M}}{\tanh \sqrt{M}} \quad (2-32)$$

Que es un resultado equivalente al encontrado por Van Krevelen y Hoftijzer (11) si la concentración de A en el seno del fluido $A_L = 0$.

2.2.2. Modelos de Renovación Superficial.

Las ecuaciones diferenciales fundamentales basadas en los modelos de renovación superficial para la difusión acompañada de reacción química son:

$$D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - \frac{\partial A}{\partial t} = k_2 AB \quad (2-33)$$

$$D_B \frac{\partial^2 B}{\partial x^2} - \frac{\partial B}{\partial t} = zk_2 AB \quad (2-34)$$

Estas ecuaciones sirven tanto para el modelo de Higbie como al de Danckwerts, la diferencia estriba al calcular la velocidad de absorción promedio, que para el modelo de Higbie está dada por:

$$\bar{N}_A = \frac{1}{t} \int_0^t N_A dt \quad (2-35)$$

mientras que para el modelo de Danckwerts se calcula por:

$$N_A = \int_0^{\infty} N_A s e^{-st} dt \quad (2-36)$$

Las condiciones de frontera asociadas con las ecuaciones (2-33) y (2-34) son:

$$\left. \begin{array}{llll} t > 0 & x = 0 & A = A_1 & \frac{\partial B}{\partial x} = 0 \\ t \geq 0 & x = \infty & A = A_0 & B = B_0 \\ t = 0 & x > 0 & A = 0 & B = B_0 \end{array} \right\} \quad (2-37)$$

Las ecuaciones (2-33) y (2-34) no pueden resolverse analíticamente sino que solo se obtienen de ellas soluciones analíticas aproximadas. Varios investigadores las han resuelto numericamente y los resultados pueden consultarse en la literatura (13, 14, 15).

De manera similar a la teoría de la película, puede suponerse que la concentración de B en la película líquida, al menos hasta la profundidad de penetración de A, es constante e independiente de x; más aún se supone que la concentración constante de B es igual a B_1 y que B_1 es independiente del tiempo. De modo que la ecuación (2-33) queda:

$$D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - \frac{\partial A}{\partial t} = k_2 B_1 A \quad (2-38)$$

La solución a esta ecuación se expresa en función del factor de agrandamiento ϕ (12):

$$\phi = \left[\sqrt{M\eta} + \left(\pi / 8 \sqrt{M\eta} \right) \right] \operatorname{erf} (2\sqrt{M\eta} / \pi) + 1/2 \exp (-4M\eta/\pi) \quad (2-39)$$

donde M y η son grupos adimensionales que están definidos como:

$$M = \sqrt{(\pi/4) k_2 B_0 t} = \sqrt{k_2 D_A B_0} / k_L^0 \quad (2-40)$$

$$\eta = \left[\frac{B_1}{B_0} \right]^{1/2} \quad (2-41)$$

De manera similar a la teoría de la película, la relación entre B_1 y B_0 puede definirse como:

$$\frac{B_1}{B_0} = \frac{(\phi_\infty - \phi)}{(\phi_\infty - 1)} \quad (2-41')$$

Siendo entonces

$$\eta^{1/2} = \left\{ \frac{(\phi_\infty - \phi)}{(\phi_\infty - 1)} \right\}^{1/2} \quad (2-42)$$

ϕ se obtiene de las ecuaciones (2-39) y (2-42) como función de ϕ_∞ y \sqrt{M} por prueba y error.

El término ϕ_∞ es el factor de agrandamiento basada en el modelo de renovación superficial de Higbie o modelo de la penetración para absorción gaseosa con una reacción instantánea. Puede obtenerse de las ecuaciones:

$$\phi_\infty = 1/\text{erf}(\sigma) \quad (2-43)$$

y la ecuación que define a σ :

$$\frac{1}{z} (\sqrt{D_B} B_0 / \sqrt{D_A} A_1) \text{erf}(\sigma) \exp\left[\pi^2 \left(1 - \frac{D_A}{D_B}\right)\right] + \text{erf}(\sqrt{D_A/D_B} \sigma) = 1 \quad (2-44)$$

Cuando el cociente de las velocidades de difusión de los componentes A a B ($\frac{1}{z} \sqrt{D_B} B_0 / \sqrt{D_A} A_1$) se aproxima a infinito, la ecuación (2-39) puede aproximarse por la ecuación (2-45) que es la ecuación aproximada para la absorción gaseosa con reacción de pseudo primer orden:

$$\phi = \left[\sqrt{M} + \left(\pi / 8 \sqrt{M} \right) \right] \text{erf} \left(2\sqrt{M}/\pi \right) + 1/2 \exp(-4M/\pi) \quad (2-45)$$

Como muestran Hikita y Asai (12) al comparar las soluciones numéricas de Brian et al (14) y Perry y Pigford (13) con la solución aproximada, la "concordancia" es buena para valores grandes y pequeños de \sqrt{M} . Para valores moderados la solución aproximada es un poco menor que la solución numérica. Comparando también la solución aproximada de Gilliland et al. (16) para la absorción con reacción de orden (1,1), cuya ecuación es:

$$\phi = \frac{\sqrt{M} (\phi_{\infty} - \phi / \phi_{\infty} - 1)^{1/2}}{\tanh \left[\sqrt{M} (\phi_{\infty} - \phi / \phi_{\infty} - 1)^{1/2} \right]} \quad (2-46)$$

encuentran que para valores grandes de \sqrt{M} , la ecuación de Gilliland concuerda bien con la ecuación (2-39) pero para valores pequeños \sqrt{M} la ecuación de Gilliland predice valores menores en 6% que los dados por la ecuación (2-39). Sin embargo para el caso de absorción con una reacción de pseudo primer orden el factor de agrandamiento ϕ está dado por

$$\phi = \frac{\sqrt{M}}{\tanh \sqrt{M}} \quad (2-32)$$

que es la solución basada en el modelo de la película.

Se ve que cuando se considera el caso de reacción de pseudo primer orden en la que el componente presente en el líquido se encuentra en concentraciones altas el modelo de la película da una relación sencilla para el factor de agrandamiento como función del número de Hatta ($\sqrt{M}/\tanh\sqrt{M}$), las soluciones para los modelos de renovación superficial son más complejas.

La complejidad de los modelos es el resultado de considerar en forma más realista al proceso de absorción y reacción química.

Sin embargo como demuestra Gilliland (16) al obtener su solución aproximada al modelo de renovación superficial cuando se trata el caso de absorción con reacción de pseudo primer orden el factor de agrandamiento adopta la misma relación que la del modelo de la película.

2.3.- Criterios de mecanismos de absorción.

Los criterios experimentales para discernir el mecanismo de absorción con reacción química pueden darse ahora en función de los parámetros encontrados en la sección anterior, basados en los diferentes modelos existentes.

Astarita (17), Danckwerts (2), Danckwerts y Sharma (4) y Ramachandran y Sharma (18) han estudiado este problema, sobre todo en los excelentes textos de Astarita (17) y Danckwerts (2) se han considerado los procesos detalladamente.

Tomando como base el parámetro \sqrt{M} que es igual a $\frac{\sqrt{k_2 B_0 D_A}}{k_L}$

Se pueden determinar los diferentes regímenes en que es posible tra
bajar un equipo de absorción con reacción química.

2.3.1.- Reacción lenta.- Si se analiza el caso de absorción con reac-
ción de 2o. orden irreversible, bajo ciertas condiciones, el régimen de
reacción será lento. Considérese el caso en que el valor de la concentra-
ción del componente B, B_0 , es mucho más grande que el valor de A_0 , ésto
significa que B puede suponerse prácticamente igual a B_0 en toda la fase
líquida y la velocidad de reacción sólo es función de A. La condición a
cumplir para tener un régimen de reacción lento es:

$$\sqrt{M} \ll 1 \quad (2-47)$$

Si esta condición se cumple, la vida promedio de los elementos su-
perficiales es mucho menor que el tiempo requerido para que la reacción
fuera apreciable, o sea que el tiempo de contacto entre gas y líquido es
muy corto, o la reacción es muy lenta, así que predomina la absorción fí-
sica y la reacción tiene un efecto despreciable, y se tiene que

$$\phi = 1 \quad (2-48)$$

Esto no implica que la reacción no se efectúe en el absorbedor, si-
no que la reacción se efectúa en la fase líquida, pero es tan lenta que
es despreciable durante la vida corta de los elementos superficiales del
líquido. El proceso de difusión y reacción química viene a ser de 2 pasos
en serie.

2.3.2.- Reacción rápida.-

Cuando \sqrt{M} es comparable o mayor que la unidad, la reacción de A vie-
ne a ser importante, la difusión y la reacción química se efectúan en para-
lelo (18).

Aquí podemos distinguir varios regímenes:

Cuando $\sqrt{M} \ll \phi_\infty$ (2-49)

donde $\phi_\infty = \frac{B_0}{z\lambda_i} \sqrt{\frac{D_B}{D_A}}$ (2-50)

la reacción es de pseudo primer orden, y ϕ está determinada por la ecuación (2.45). Físicamente significa que el reactivo se difunde hacia la superficie lo suficientemente rápido para prevenir que la reacción cause agotamiento significativo; la concentración del reactivo vale B_0 y la velocidad de reacción está dada por $r = k_2 B_0 A$.

Además si se satisface que:

$$\sqrt{M} < 1/2 \phi_{\infty} \quad (2-51)$$

la velocidad de absorción se comporta como la ecuación de primer orden con una incertidumbre de 10% (2).

Cuando se cumple:

$$1 \ll \sqrt{M} \ll \phi_{\infty} \quad (2-52)$$

(Danckwerts y Sharma en (4) dicen que $\sqrt{M} > 5$)

corresponde a un régimen de reacción de pseudo primer orden rápido, y sería cuando se tiene un tiempo de contacto "suficientemente grande", aquí se tendría que

$$\phi = \sqrt{M} \quad (2-53)$$

Lo cual implica que la velocidad de absorción no depende del tiempo de difusión, o sea de las condiciones hidrodinámicas de la fase líquida.

Este régimen de reacción da la base para medir áreas interfaciales.

2.3.3.- Reacción Instantánea.

La reacción instantánea ocurre cuando la reacción entre A y B es tan rápida que las especies A y B no pueden coexistir en el líquido. Para estos casos las especies A y B se difunden hacia y reaccionan en un "plano de reacción" en el líquido. Debe notarse que aún cuando una reacción no sea intrínsecamente instantánea, puede volverse instantánea bajo ciertas condiciones. La velocidad de absorción está controlada por la velocidad de difusión de los reactivos hacia el plano de reacción.

La condición a cumplir aquí es:

$$\sqrt{M} \gg \phi_{\infty} \quad (2-54)$$

más aún para asegurar el régimen instantáneo se debe cumplir

$$\sqrt{M} > 10 \phi_{\infty} \quad (2-54')$$

$$\rightarrow \phi = \phi_{\infty} \quad (2-55)$$

Para el sistema CO_2 - solución amoniacal del presente trabajo, el régimen a considerar es el de reacción rápida donde M es comparable o mayor que la unidad.

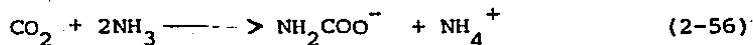
Además si ϕ_{∞} está determinada por la ecuación (2-50) y suponemos que $D_B = D_A$, se cumple también en este sistema ($\text{CO}_2 - \text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$) la condición (2-49) sea $\sqrt{M} \ll \phi_{\infty}$, lo que implica que ϕ está determinada por la ecuación (2-45), o sea una absorción gaseosa con reacción de pseudo primer orden; ecuación resultante de la solución al modelo de renovación superficial.

2.4.- Datos Fisicoquímicos.

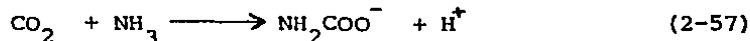
Las velocidades de absorción de gases en soluciones con las que el componente a absorber reacciona están determinadas en parte por las condiciones hidrodinámicas y en parte por las características fisicoquímicas del sistema. Estas características fisicoquímicas y métodos de estimación de los valores de las diferentes propiedades involucradas son los que se describen en esta sección.

2.4.1- Reacción química.

Como se estableció anteriormente el producto de reacción entre bióxido de carbono y amoníaco es la sal del ácido carbámico (4,9,10). Siendo la reacción global



Reacción que puede darse como 2 reacciones consecutivas:



La reacción (2-58) es instantánea, así que la velocidad de reacción global está determinada por la ecuación (2-57); Pnset et. al. encontraron que la reacción es de segundo orden.

$$r = k_2 (\text{CO}_2) (\text{NH}_3) \quad (2-59)$$

y la constante de velocidad está dada por:

$$\ln k_2' = 25.63 - (5826/T) \quad (2-60)$$

$$\delta \quad k_2' = 10^{11.13} \exp(-11600/RT) \quad (2-61)$$

y

$$E_a = 11600 \text{ cal/mol}$$

sin embargo, la constante de velocidad depende de la fuerza iónica del sistema, y está relacionado así:

$$20^{\circ}\text{C} \log k_1 = 2.48 + 0.14 (I) \quad (2.62)$$

donde I es la fuerza iónica calculada como:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad (2-63)$$

donde:

C_i = concentración de la especie i

z_i = carga de la especie i

Conociendo la fuerza iónica I y combinando las ecuaciones (2-62) y (2-61) se calcula k_2 .

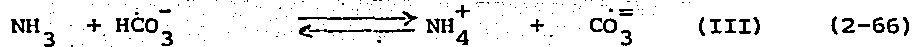
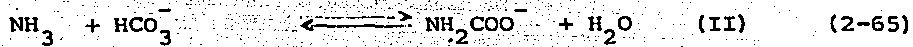
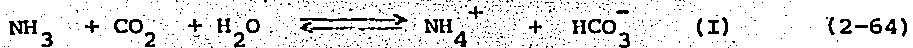
Primero se calcula, de la ecuación (2.62), k_1 a 20°C como función de la fuerza iónica de la solución, corrigiendo después esta k_1 a la temperatura del sistema por medio de la ecuación (2.61).

$$\frac{k_2}{k_1} = \exp \left[- \frac{11600}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293} \right) \right]$$

2.4.2.- Datos de equilibrio.

Dentro de los datos fisicoquímicos que se deben conocer están las solubilidades de CO_2 en la solución reaccionante, se necesitan datos del equilibrio líquido vapor del sistema $\text{NH}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. El equilibrio líquido-vapor puede determinarse usando los resultados y método propuesto por Van Krevelen et. al. (19) ya que involucra la determinación de la solubilidad del CO_2 en un sistema donde reacciona la fase líquida. Otros investigadores (20, 21) han intentado resolver el sistema en una forma teórica, o no tan empírica como la de Van Krevelen, sin embargo sus intentos están limitados a sistemas diluidos, y como indican Beutier y Renon (21) la correlación de Van Krevelen es válida para sistemas concentrados. Al mismo tiempo con el método de Van Krevelen se puede determinar la composición de la solución.

En soluciones acuosas de CO_2 y NH_3 se establecen los siguientes equilibrios:



A concentraciones altas las constantes de equilibrio pueden expresarse de la siguiente forma: por ejemplo para el equilibrio III:

$$K_{\text{eq}} = \frac{a_{\text{NH}_4^+} a_{\text{CO}_3^{=}}}{a_{\text{NH}_3} a_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{(\text{NH}_4^+) \gamma_{\text{NH}_4^+} (\text{CO}_3^{=}) \gamma_{\text{CO}_3^{=}}}{(\text{NH}_3) \gamma_{\text{NH}_3} (\text{HCO}_3^-) \gamma_{\text{HCO}_3^-}} \quad (2-67)$$

donde:

a_i : actividad del componente i

γ_i : coeficiente de actividad del componente i

(C_i) : concentración del componente C

Por propósitos prácticos se introdujo el concepto de coeficiente de equilibrio, que es la relación de las concentraciones, por ejemplo para la misma reacción:

$$K = \frac{(\text{NH}_4^+) (\text{CO}_3^{=})}{(\text{NH}_3) (\text{HCO}_3^-)} \quad (2-68)$$

De modo que se obtiene:

$$K_{\text{eq}} \frac{\gamma_{\text{NH}_3} \gamma_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{NH}_4^+} \gamma_{\text{CO}_3^{=}}} = K \quad (2-69)$$

Para conocer la composición exacta de la solución se tienen las siguientes relaciones:

1).- El balance de amoníaco

$$(\text{NH}_3) + (\text{NH}_4^+) + (\text{NH}_2\text{COO}^-) = A' \quad (2-70)$$

2).- El balance de CO_2 :

$$(\text{CO}_2) + (\text{HCO}_3^-) + (\text{CO}_3^{=}) + (\text{NH}_2\text{COO}^-) = C \quad (2-71)$$

En este balance (CO_2) puede despreciarse.

3).- El balance iónico

$$(\text{HCO}_3^-) + 2(\text{CO}_3^{=}) + (\text{NH}_2\text{COO}^-) = (\text{NH}_4^+) \quad (2-72)$$

4).- La ley de Henry para el amoniac

$$p_{\text{NH}_3} = H_{\text{NH}_3} (\text{NH}_3) \quad (2-73)$$

5).- El equilibrio carbonato-bicarbonato

$$K_3 (\text{NH}_3) (\text{HCO}_3^-) = (\text{NH}_4^+) (\text{CO}_3^{=}) \quad (2-74)$$

Los valores de los coeficientes de equilibrio K_2 y K_3 están en la tabla 1. La constante K_1 depende de la fuerza iónica de la solución, de manera que para calcularlo deberá hacerse uso de la figura 3 del artículo de Van Krevelen (19).

$$K_1 = \frac{(\text{NH}_4^+) (\text{HCO}_3^-)}{(\text{NH}_3) P_{\text{CO}_2}} \quad (2-75)$$

$$K_2 = \frac{(\text{NH}_2\text{COO}^-)}{(\text{NH}_3) (\text{HCO}_3^-)} \quad (2-76)$$

$$K_3 = \frac{(\text{NH}_4^+) (\text{CO}_3^{=})}{(\text{NH}_3) (\text{HCO}_3^-)} \quad (2-68)$$

son los coeficientes de equilibrio de las reacciones (2-64), (2-65) y (2-66) respectivamente.

Tabla 1.- Valores de los coeficientes de equilibrio de las reacciones (2-65) y (2-66).

Temperatura		
°C	K_2	K_3
20	3.4	0.14
40	2.2	0.05
60	1.5	0.02
80	1.1	0.009
90	0.95	0.006

Conociendo los valores de los coeficientes de equilibrio es posible calcular la composición de la solución y las presiones de vapor de CO_2 y NH_3 . El procedimiento, que es de prueba y error y con ayuda de las ecuaciones (2-70) a (2-74), es el siguiente:

a) Dado que se conocen la cantidad total de CO_2 en la solución, que es igual a C, y la cantidad total de amoníaco A, se empieza por suponer un valor de (HCO_3^-) ,

b) (NH_3) se calcula de:

$$(\text{HCO}_3^-) = 2C - A + (\text{NH}_3) \quad (2-77)$$

c) $(\text{CO}_3^{=})$ se calcula de:

$$(\text{CO}_3^{=}) = K_3 \frac{(\text{HCO}_3^-) (\text{NH}_3)}{C} \quad (2-78)$$

d) (NH_4^+) de:

$$(\text{NH}_4^+) = C + (\text{CO}_3^{=}) \quad (2-79)$$

e) $(\text{NH}_2\text{COO}^-)$ de (2-76)

f) Para comprobar el valor de (HCO_3^-) supuesto se hace uso del balance de amoníaco, ecuación (2-70); si no concuerda se supone otro valor de (HCO_3^-) y se repite el proceso.

g) Cuando el valor supuesto de (HCO_3^-) es el correcto se calculan las presiones de vapor de amoníaco y CO_2 usando las ecuaciones (2-73) y (2-75).

Para temperaturas intermedias se puede interpolar utilizando una ecuación del tipo:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (2-80)$$

$$K = K_0 \exp \left(- \frac{E_a}{T} \right) \quad (2-81)$$

De esta manera K_2 y K_3 como función de la temperatura están determinadas por:

$$K_2 = 0.004539 \exp (1936.81/T) \quad (2-82)$$

$$K_3 = 1.2037 \times 10^{-8} \exp (4768.6/T) \quad (2-83)$$

T en $^{\circ}\text{K}$.

Utilizando la ley de Henry se puede conocer la solubilidad del CO_2 en la solución:

$$P_{\text{CO}_2} = H_{\text{CO}_2} C_{\text{CO}_2} \quad (2-84)$$

Si el gas reacciona en solución la ley de Henry se aplica a la concentración de gas que no ha reaccionado. Sin embargo debido a que el gas reacciona no es posible medir la solubilidad por métodos convencionales, pero en el caso de soluciones de electrolitos la solubilidad puede estimarse por el método de Van Krevelen y Hoftijzer (2).

Este método relaciona la constante de Henry en la solución a la constante de Henry en agua pura a la misma temperatura por medio de la expresión:

$$\log \frac{H}{H_0} = hI \quad (2-85)$$

donde:

H_0 = es el valor de H en el agua

I = fuerza iónica

h = suma de las contribuciones referentes a las especies de los iones positivos y negativos y de la especie gaseosa.

$$h = h_+ + h_- + h_G \quad (2-86)$$

En Danckwerts (2) y Sharma (4) se encuentran tabulados los datos para h_+ , h_- y h_G ; usando estos datos y las suposiciones necesarias que para estimar la solubilidad de CO_2 en soluciones carbonatadas de amina puede calcularse, tomándola equivalente a la de una solución isomolar de bicarbonato de amonio (4), la ecuación (2-85) queda para el sistema $\text{CO}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$:

$$\log \frac{H}{H_0} = (0.049 + h_{GCO_2}) I \quad (2-87)$$

donde h_G se determina como función de la temperatura:

$$h_G = 0.12 - 4.67 \times 10^{-4} T \quad (2-88)$$

y H_0 como función de la temperatura dada en la referencia (21) es:

$$\ln H_0 = 1082.37 - \frac{34417.2}{T} - 182.28 \ln T + 0.25159 T \quad (2-89)$$

T está en °K.

Koubsky y Hladky (23) linearizaron datos de equilibrio líquido-vapor y encontraron una correlación para el CO_2 en el sistema $CO_2-NH_3-H_2O$ como función de la temperatura y de la fuerza iónica de la solución, la cual es:

$$\log \frac{(CO_2)_{ag}}{P_{CO_2}} = \frac{1167.72}{T} - 4.86567 + 0.130 I \quad (2-90)$$

T es la temperatura en °K.

Ecuación que reproduce bien los datos de Van Krevelen y Hofstijzer, de modo que si se conoce la concentración de CO_2 se puede calcular la presión de vapor en equilibrio con esa solución o viceversa.

2.4.3.- Difusividades.

La predicción y correlación de coeficientes de difusión de gases disueltos en líquido se han desarrollado de teorías del estado activado e hidrodinámicas. De las teorías hidrodinámicas se encuentra que $D_{ij} = \text{constante}$, cuando la temperatura es constante: los resultados experimentales indican que están mejor correlacionados por una expresión de la forma $D_{ij} = \frac{K}{T}$ constante, donde K es una constante. Aún cuando han sido publicadas varias correlaciones de difusividad (24) usualmente no son aplicables a difusión en mezclas.

Estas difusividades no pueden ser medidas por la presencia de reacción química y deben entonces ser estimadas de los datos correspondientes de gases no reaccionantes, es por esto que no ha sido desarrollada alguna correlación para la difusividad de gases en soluciones de amina (25). Joosten y Danckwerts (26) de acuerdo al trabajo de Gubbins et. al. quienes

encontraron que el cambio en la relación D/D_0 producido por un electrolito dado se ve poco afectado por la especie del difusionante, proponen que la difusividad del CO_2 en una solución particular puede estimarse de:

$$\left[\frac{D_{\text{sol}}}{D_0} \right]_{\text{N}_2\text{O}} = \left[\frac{D_{\text{sol}}}{D_0} \right]_{\text{CO}_2} \quad (2-91)$$

Esta ecuación es válida si los parámetros de interacción de los gases reaccionantes y no reaccionantes son casi los mismos (25), lo cual sucede con el N_2O .

En la ecuación (2-91) D_{soln} es la difusividad del componente en la solución de amina, y D_0 es la difusividad del componente en agua.

Sada et al. (25) determinaron las difusividades de N_2O en soluciones acuosas de amina: monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, mono-isopropilalcoholamina, di-isopropilalcoholamina, etilendiamina; y al graficar la difusividad y la viscosidad encontraron que estos dos factores dependen de la especie de amina, también que al graficar $\log(D/D_0)$ vs. $\log(\mu_0/\mu)$ no se obtiene una línea recta de manera que los resultados experimentales no se correlacionan por una expresión de la forma $D/\mu^\alpha =$ constante.

Como no se encontraron datos de difusividad de N_2O en amoníaco, se tuvieron que estimar a partir de la ecuación (2-91) y las difusividades de N_2O en monoetanolamina debido a que al comparar las viscosidades de las soluciones amoniacaes con las reportadas por Sada et al. para las diferentes soluciones de aminas las más parecidas eran las de monoetanolamina (MEA), y que al comparar su estructura molecular es la más parecida al NH_3 .

Para estimar la difusividad del N_2O en las soluciones de diferentes concentraciones de MEA a utilizar en la ecuación (2-91), se utiliza el método propuesto por Ratcliff y Holdcroft (27), que correlaciona el coeficiente de difusión con la concentración de la solución de la siguiente forma:

$$D = D_0 (1 - aC) \quad (2-92)$$

donde:

a = constante (a temperatura constante)

C = concentración de la solución.

y utilizando datos de Sada et al. la ecuación resultante para la difusividad del N_2O en MEA está dada por la ecuación:

$$D = 1.8491 \times 10^{-5} - 2.0446 \times 10^{-6} C \quad (2-93)$$

$$D_{O, N_2O} = 1.78 \times 10^{-5} \quad \text{cm}^2/\text{s}$$

$$D_{O, CO_2} = 1.92 \times 10^{-5} \quad \text{cm}^2/\text{s} \quad \text{según Davidson y Cullen (28)}$$

Los coeficientes calculados por medio de la ecuación (2-91) están a 25°C, de manera que hubo que referirlos a la temperatura del sistema; para hacerlo se utilizó la ecuación:

$$\frac{D_D}{T} = \text{constante} \quad (1-93)$$

válida en pequeños rangos de temperatura.

Los datos fisicoquímicos aquí presentados ayudaron a calcular los coeficientes de truasferencia de masa globales e individuales con ayuda de las ecuaciones de diseño.

De estos datos se nota que la mayor incertidumbre se encuentra en la estimación de las difusividades de CO_2 en las soluciones amoniacales debido a los problemas mencionados; los datos de la constante de velocidad de reacción y equilibrio líquido-vapor han probado antes (6,9) su aplicación y confiabilidad.

CAPITULO 3.

PARTE EXPERIMENTAL.

3.1.- Descripción del equipo.

El equipo como se muestra en la figura 3.1 consta de las siguientes partes principales:

- la torre de absorción
- la línea de alimentación del gas
- la línea de alimentación del líquido
- los aparatos de medición y control.

3.1.1.- La torre de absorción (figura 3-2) es una torre QVF de 18 cm de largo y 5 cm de diámetro soportada en placas de acrílico con juntas de neopreno. La placa inferior sirve de distribuidor del gas con 10 orificios de 0.08 cm de diámetro en un arreglo cuadrado de 1 cm de espaciamiento entre orificios. Al centro un orificio de 0.32 cm sirve como desagüe del líquido de salida. En la parte inferior de la torre pegada a la placa está colocada una cajita de acrílico de 5 cm de lado por donde se alimenta el gas, y a un lado tiene acoplado un termómetro. En la placa superior está sujeto el distribuidor de líquido que fue construido de acrílico, con cuatro orificios de 0.08 cm de diámetro; un orificio de 0.16 cm para la entrada de un termistor, y un orificio de 1 cm de diámetro para la salida del gas.

El empaque utilizado consiste de anillos Raschig de vidrio de 0.6cm.

En general todo el equipo está construido con material de vidrio, de acrílico o de PVC, para evitar la corrosión al entrar en contacto con el amoníaco.

3.1.2.- La línea de alimentación del gas se inicia en los tanques de N_2 y CO_2 ; cada tanque está provisto de un regulador de presión, seguido de una válvula reguladora de flujo, y luego una válvula de aguja para el control fino del flujo, se continúa hasta un rotámetro calibrado a la presión de trabajo del equipo. A la salida de los rotámetros las dos líneas

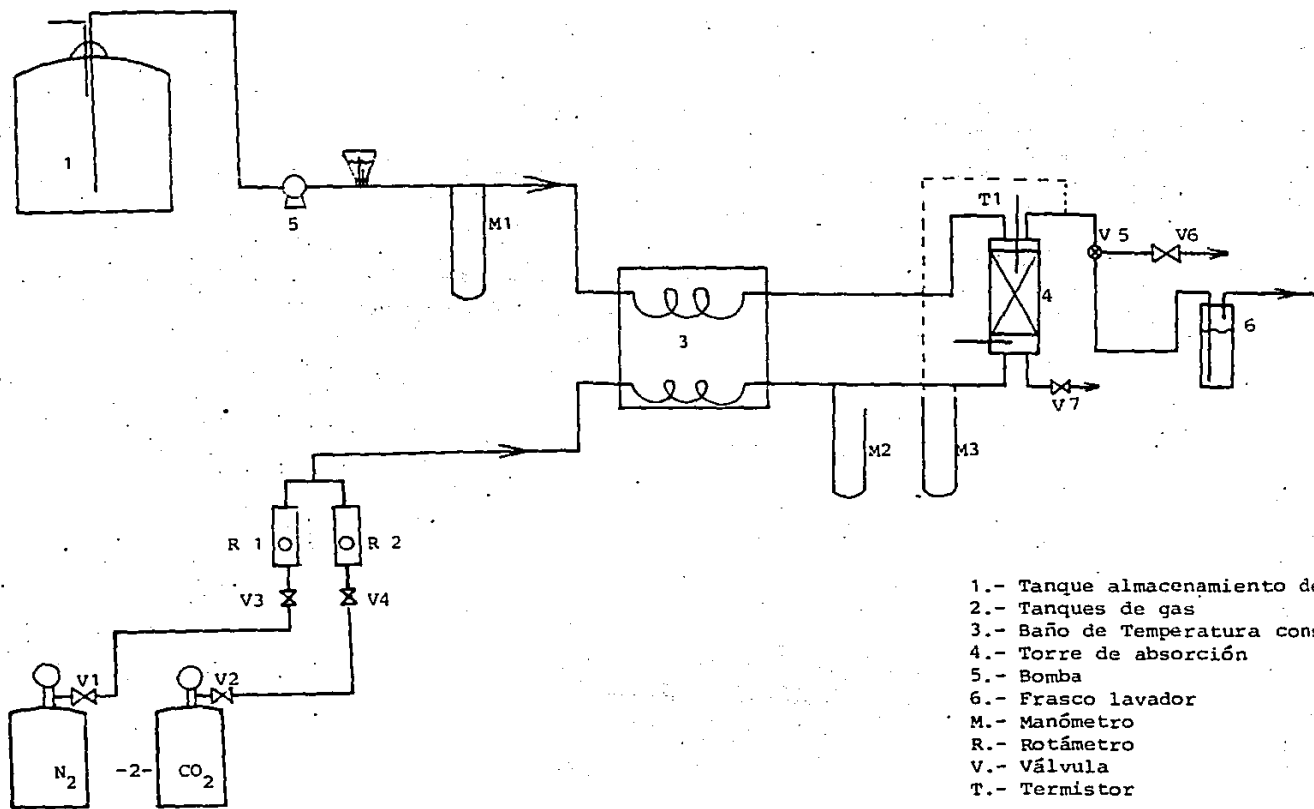
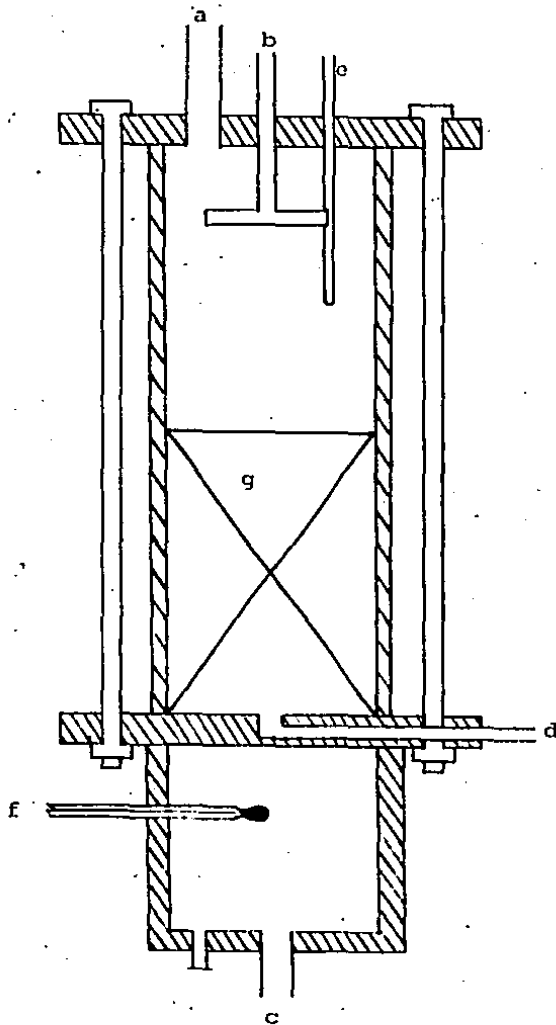


Figura 3-1.- Diagrama de Flujo.



- a.- Salida de gas
- b.- Entrada de líquido
- c.- Entrada de gas
- d.- Salida de líquido
- e.- Termistor
- f.- Termómetro
- g.- Empaque

Figura 3-2.- Torre de absorción.

del gas se unen y el flujo pasa ahora a través de un serpentín de cobre que se encuentra sumergido en un baño de temperatura constante, y continúa a la torre de absorción en donde entra por la parte inferior. A partir de la salida del serpentín en el baño de temperatura constante la línea está recubierta con tela de asbesto que sirve como aislante y está provista de un manómetro de mercurio que indica la presión de trabajo.

La salida del gas por la parte superior de la torre se continúa por la válvula de paso V5 que sirve para tomar las muestras de gas cuando se analiza esta corriente; si no ocurre esto el flujo de gas sigue y pasa por la válvula de aguja V6 que controla la presión del sistema; y termina en un recipiente que contiene solución de H_2SO_4 que absorbe el amoníaco que arrastra la corriente gaseosa desde la torre.

Para efectuar el análisis de la corriente gaseosa, la muestra que sale de la válvula V5 continúa por un saturador que contiene solución de H_2SO_4 de concentración conocida que absorbe el amoníaco arrastrado por el gas, del saturador el gas pasa por un medidor de flujo donde se mide el gasto de la corriente (libre de amoníaco) y en cuya salida se toma muestra para cuantificar el CO_2 contenido.

Desde la salida de la torre de absorción esta línea se encuentra cubierta por una resistencia eléctrica que mantiene la temperatura del gas arriba de su saturación para evitar la condensación del agua y por consiguiente la obstrucción de las válvulas.

3.1.3.- La línea del líquido principia en el tanque de almacenamiento de líquido de aproximadamente 80 litros, de donde es alimentado el líquido con una bomba peristáltica Universal Electric Co., cuyas especificaciones son: Corriente 115V, 2A, 3200 RPM, cabezal intercambiable modelo 7013 MASTERFLEX COLE PARMER; y cuyo equipo accesorio es un control Masterflex de 115V, 60 ciclos, I.S.A. La línea continúa y pasa por un matraz Erlenmeyer invertido con cámara de gas que amortigua las pulsaciones de la bomba, en seguida se encuentra un manómetro de CCl_4 que mide el flujo del líquido, de aquí pasa a través de un serpentín

de acero inoxidable, sumergido en el baño de temperatura constante, a la parte superior de la torre de absorción donde se alimenta la solución amoniacal. El tramo que sale del serpentín se encuentra cubierto con tela de asbesto hasta que llega a la torre.

La salida de líquido por la parte inferior de la torre se comunica, por medio de la válvula de aguja V7, al recipiente de acumulación.

3.1.4.- En el equipo se cuenta con los aparatos de medición y control que se enlistan a continuación:

Para el control de las variables en las diferentes corridas se cuenta con lo siguiente:

- en la línea del gas las válvulas V3 y V4 antes de los rotámetros sirven para controlar el gasto de N_2 y CO_2 ; la válvula V5 sirve para dar paso al análisis de la corriente gaseosa de salida de la torre; la válvula V6 controla la presión de sistema.

- en la línea de líquido el gasto se controla por medio del equipo accesorio Masterflex que regula la velocidad de la cabeza de la bomba peristáltica; y por medio de la válvula V7 se controla el nivel de líquido en la torre.

- la temperatura del baño donde se encuentran los serpentines es regulada por un circulador Haake tipo E12, de 115V.

Para la medición del gasto de gas se cuenta con los rotámetros R1 para el N_2 y R2 para el CO_2 cuyas curvas de calibración hechas a la presión de trabajo se encuentran reportadas en el apéndice A. El flujo del gas de salida de la torre de absorción después de pasar por el frasco lavador se obtiene en el medidor de flujo de vía húmeda GCA Presición Scientific.

El gasto del líquido, como se dijo anteriormente, es medido por medio del manómetro-M1 que mide la caída de presión a través de un capilar y cuya curva de calibración también se da en el apéndice A.

En la parte inferior de la torre del flujo de líquido de salida es medido al tomar el tiempo en el que se recibe un volumen dado en una probeta graduada. El manómetro M2 reporta la presión del sistema.

Un termómetro digital COLE-PARMER 8502-20 de 115V sirve para registrar la temperatura de la torre de absorción, la temperatura del baño de temperatura constante y la temperatura ambiente y de la corriente de salida del líquido por medio de los termistores T1, T2, T3.

3.2.- Descripción de las técnicas analíticas.

Las composiciones de entrada y salida de las corrientes de la torre de absorción se obtienen mediante las siguientes técnicas de análisis:

Para la corriente gaseosa de entrada la composición se obtiene haciendo uso de la ley del gas ideal por medio de la cual el porcentaje en volumen es igual al porcentaje en mol, ya que se conocen los gastos de N_2 y CO_2 .

En la corriente gaseosa de salida de la torre el análisis que se efectúa es el siguiente:

Un frasco lavador que contiene un volumen conocido de solución de ácido sulfúrico 0.1N preparada con titrisol de Merck y agua destilada y cuyo fin es absorber el amoníaco arrastrado por la corriente, se encuentra inmediatamente después de la válvula V5; al término del muestreo se toman alícuotas y se titula con solución de NaOH 0.1N preparada con titrisol de Merck y agua destilada, utilizando anaranjado de metilo como indicador. La corriente de salida del frasco lavador pasa por el medidor de flujo en donde se determina el gasto a la salida del cual se toman muestras por medio de un bulbo muestreador de donde los gases se analizan en un Orsat.

El líquido de entrada es una solución amoniacal de concentración conocida, se analiza titulando alícuotas con ácido clorhídrico 0.1N preparada en el laboratorio con titrisol Merck y agua destilada, utilizando como indicador anaranjado de metilo (29).

Del líquido de salida de la torre se determinan la cantidad total de amoníaco y la cantidad total de CO_2 . El amoníaco total se determina volumetricamente de la misma manera en que se hace para el líquido de entrada; el CO_2 total se determina gravimetricamente al precipitar una alícuota de la solución con una solución de BaCl_2 al 10%, obteniendo BaCO_3 precipitado que se seca a la estufa a 100°C durante dos horas. Al efectuar esta precipitación hay que controlar el pH de la solución con solución amoniacal concentrada, de manera que no sea menor de 9 para asegurar que la precipitación sea cuantitativa.

3.3.- Descripción del procedimiento experimental.

Al efectuar las corridas experimentales se utilizan los siguientes reactivos:

- CO_2 en cilindro de 30 Kg de Infra
- N_2 en cilindro de 30 Kg de Infra
- Solución amoniacal preparada con solución amoniacal concentrada grado técnico diluida a la concentración deseada con agua destilada.

1.- Se enciende el circulador de agua del baño de temperatura constante ajustándolo a la temperatura deseada, alcanza el estado estacionario en 15 minutos aproximadamente, al mismo tiempo se enciende el auto--transformador que controla la resistencia que cubre la línea de la corriente gaseosa a la salida del absorbedor.

2.- Una vez hecho esto, se cierra la válvula V7 y se deja semiabierta la válvula V6, la válvula V5 debe dar paso al gas en dirección de la válvula V6. Se abren los reguladores de presión de los cilindros de modo que la presión de salida sea ligeramente menor de 1 Kg/cm^2 . Las válvulas V1 y V2 abiertas parcialmente dejan fluir los gases, cuyos flujos se controlan por las válvulas V3 y V4 al gasto deseado.

Se deja fluir el líquido cuyo gasto se regula por el equipo accesorio de la bomba Masterflex, y se mide en el manómetro M1 de CCl_4 . La válvula V7 permanece cerrada hasta que el empaque esté totalmente cubierto por el líquido, desde aquí se abre gradualmente hasta controlar el nivel

del líquido en la torre registrando la temperatura de la misma por el termómetro digital.

3.- Se corrige la presión de la torre al medir la presión cuando la corriente gaseosa se hace pasar por la línea del frasco lavador que contiene 250 ml de solución de ácido sulfúrico ya que ésta es la presión a la que debet ~~trabaja~~ el sistema, ajustando la válvula V7, se verifican los gastos de los gases. Esta presión es de 0.85 atmósferas aproximadamente.

4.- Debido a la alta sensibilidad del manómetro M1 el gasto del líquido se mide una vez que se corrige la presión para evitar que el CCl_4 sea desalojado del mismo, se coloca en una de las ramas del manómetro una pinza Mohr que permanece cerrada al inicio de la operación y se abre cuando se mide y corrige el flujo del líquido.

5.- Aproximadamente en una hora y media se alcanza el estado estacionario el cual se registra al comprobar que la temperatura de la torre de absorción marcada por el termómetro digital no varía o que oscila en 1 grado alrededor de una temperatura promedio, de 32°C (aproximadamente).

Una vez que el sistema ha permanecido en estado estacionario por me dia hora se procede a muestrear las diferentes corrientes. Se toman muestras de líquido a la salida de la torre, hecho ésto se muestrea la corriente gaseosa de salida de la torre, colocando la válvula V5 en la posición requerida para que dé paso al gas por el frasco lavador donde se atrapa el amoniaco, se mide el tiempo total en que se hace esta operación dentro de la cual se toman muestras de gas a la salida del medidor de flujo y se ano ta el gasto del mismo.

Se analizan las muestras de acuerdo a las técnicas descritas anterior mente.

3.4.- Estrategia de los experimentos.

En función de los objetivos del trabajo fue necesario plantear una estrategia experimental para poder obtener la mayor información posible. En virtud de que se van a determinar los coeficientes de transferencia de materia, es necesario conocer las variables de las que dependen; en éstos

términos se sabe que el coeficiente de transferencia de masa involucrado en el número de Sherwood es función de los números de Reynolds, Schmidt y en caso de reacción del Hatta, o sea:

$$Sh = f(Re, Sc, Ha) \quad (3-1)$$

donde:

$$Sh = \frac{k_L \lambda}{D}$$

$$Re = \frac{\lambda v \rho}{\mu}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D}$$

$$Ha = \frac{\sqrt{k_2}}{\tanh \sqrt{M}}$$

donde \sqrt{M} está dada por la ecuación (2-27): $\sqrt{M} = \frac{\sqrt{k_2 D_A B_0}}{k_L^0}$

De la ecuación (3-1) se ve que el Sherwood depende de propiedades físicas del sistema (ρ, μ, D), la constante de velocidad de reacción (k_2) que depende de la temperatura, la concentración de la solución y del gas to del líquido.

La conversión de CO_2 es función de los gastos de las corrientes gaseosa y líquida; de la concentración de los reactivos (principalmente del amoníaco en el líquido); de la temperatura debido a la presencia de la reacción química entre el CO_2 y el NH_3 ; y del volumen del espacio empacado o sea de la región donde se efectúa la reacción, y si la sección transversal al flujo es constante, será función entonces de la altura de la cama empacada.

Sabiendo lo anterior se planteó la necesidad de poder estudiar el efecto de diferentes variables sobre el sistema, estas variables fueron:

- el gasto del gas G
- el gasto del líquido I ,
- la temperatura del sistema T

- la concentración de la solución líquida C
- la altura del empaque Z

Esta temperatura del sistema está determinada por la temperatura del baño de temperatura constante, de donde los flujos de gas y líquido pasan a través de sus respectivos serpentines para ser alimentados a la torre.

A fin de limitar el número de manipulaciones y obtener la mayor información posible se decidió efectuar las experiencias en una planificación factorial 2^5 , es decir una experimentación donde se investigará el efecto de 5 variables a 2 niveles de experimentación cada una.

Esta experimentación factorial 2^5 requiere de 2^5 condiciones experimentales, o sea un total de 32 experiencias que corresponden a 32 combinaciones obtenidas a partir de los dos niveles de cada variable.

Estas condiciones experimentales se pueden representar por medio de una notación especial (32) que consiste en representar cada condición experimental por el producto de las letras minúsculas correspondientes a los factores tomados en el nivel + 1, o nivel "alto". Si se elimina una letra minúscula correspondiente a un factor, significa que éste se ha tomado en el nivel -1, o nivel "bajo", de tal manera que en un experimento de tres factores, "ac" representa las condiciones experimentales en que los factores o variables A y C se toman en el nivel alto, y la variable B en el nivel bajo. El símbolo 1 se usa para denotar la condición experimental en que todas las variables se toman en el nivel bajo. Una tabla mostrando las condiciones experimentales y los niveles en que se encuentra cada variable se da en el apéndice B.

Por consideraciones económicas esta elección se realizó en base al flujo de gas. Se le asignó un valor de 2lt/min a presión atmosférica y se tomó en cuenta la recomendación de Perry (30) que propone una relación $L/G=5$ para operación normal de una torre de absorción, para fijar el gasto bajo de líquido; para obtener una $L/G=7$ se estableció el gasto alto del líquido y el gasto alto de gas se asignó para una $L/G=5$ cuando el líquido estuvo en su valor alto.

La temperatura baja del baño se seleccionó de manera de obtener una temperatura constante ligeramente arriba de la ambiente; y el nivel alto para obtener un efecto apreciable sobre la velocidad de reacción pero sin aumentar considerablemente la desorción del amoniaco.

La concentración de amoniaco en el líquido se fijó para trabajar en un régimen de pseudo primer orden. El nivel alto es el máximo trabajado por varios investigadores (8, 31).

La altura máxima del empaque fue dictada por la altura de la columna QVF y de modo que el líquido fuera bien distribuido. El nivel bajo fue elegido para observar un efecto apreciable de la altura de la cama obteniendo una buena absorción de CO_2 .

Por lo tanto los niveles de las variables a los cuales funcionó el sistema fueron:

Gasto de gas:	bajo	2.18 g/min.
	alto	3.09 g/min.
Gasto de líquido:	bajo	11.25 g/min.
	alto	15.66 g/min.
Temperatura del baño:	bajo	25°C
	alto	35°C
Concentración del líquido	bajo	2.12 N
	alto	5.0 N
Altura del empaque	bajo	8.5 cm
	alto	12 cm

La concentración de CO_2 en la corriente gaseosa de entrada fue de 20% en volumen en todas las corridas.

CAPITULO 4.

RESULTADOS Y DISCUSION

4.1.- Cálculo de los coeficientes globales de transferencia de masa.

Los resultados primarios obtenidos de las corridas experimentales se encuentran reportados en la tabla 4-1. La columna 1 reporta el número de la corrida; en la columna 2 está reportado el error porcentual en el balance total calculado por medio de la ecuación

$$\text{Error Balance} = \frac{(\text{Masa total}) \text{ salida} - (\text{Masa total}) \text{ entrada}}{\text{total} \quad (\text{Masa total}) \text{ entrada}} \times 100$$

la tercera columna enlista el error en el balance parcial de CO_2 calculado de la siguiente manera:

$$\text{Error balance} = \frac{(\text{Masa } \text{CO}_2) \text{ salida} - (\text{Masa } \text{CO}_2) \text{ entrada}}{\text{CO}_2 \quad (\text{Masa } \text{CO}_2) \text{ entrada}} \times 100$$

la columna 4 reporta el cociente de carbonatación que es la relación de moles absorbidas de CO_2 entre las moles de hidróxido de amonio a la entrada de la torre:

$$\text{Cociente de carbonatación} = \frac{\text{mol de } \text{CO}_2 \text{ absorbido}}{\text{mol de } \text{NH}_3 \text{ alimentación}}$$

la columna 5 enlista la conversión de CO_2 calculada como la masa de CO_2 absorbida entre la masa de CO_2 a la entrada en la corriente gaseosa:

$$\text{Conversión de } \text{CO}_2 = \frac{\text{masa de } \text{CO}_2 \text{ absorbida}}{\text{masa de } \text{CO}_2 \text{ alimentada}} \times 100$$

en la columna 6 está reportada la desorción de amoníaco como la relación entre la cantidad de NH_3 presente en la corriente gaseosa de salida y la cantidad de NH_3 en la corriente líquida de entrada por 100:

$$\text{Desorción de amoníaco} = \frac{(\text{Masa } \text{NH}_3) \text{ salida gaseosa}}{(\text{masa } \text{NH}_3) \text{ alimentada}} \times 100$$

Por último en la columna 7 se encuentra la relación L/G experimental correspondiente a cada corrida.

En base a la ecuación (1-7) se puede calcular el coeficiente de transferencia de masa global del lado del gas, que es la manera más común de reportar coeficientes de transferencia de masa sobre todo en sistemas líquido-vapor complejos como éste, ya que todas las demás cantidades ahí involucradas son datos experimentales o pueden encontrarse en la literatura como sucede con la fracción mol mol de CO_2 en equilibrio y^* (Van Krevelen, et al (19)), de aquí resulta la tabla 4-2 donde se enlistan para cada condición experimental el coeficiente global de transferencia de masa y el rendimiento de bicarbonato de amonio calculado como la relación de concentración de bicarbonato de amonio en la corriente líquida de salida, entre la concentración total de CO_2 en la misma corriente:

$$\text{Rendimiento de bicarbonato} = \frac{(\text{HCO}_3^-)}{(\text{CO}_2)_{\text{Tot}}} \times 100$$

En el apéndice D se muestra un cálculo típico para la obtención del coeficiente de transferencia de masa global para una corrida experimental.

Es de notarse que en ambas tablas sólo se encuentran reportadas 24 corridas en lugar de las 32 correspondientes a la estrategia del diseño factorial, esto se debe a que al cabo de las primeras 16 corridas, al realizar el primer análisis de resultados se notó que el efecto de la temperatura de entrada de líquido a la torre sobre el coeficiente global de transferencia de masa y la conversión de CO_2 no era muy apreciable por lo que se decidió que las corridas siguientes se realizarían solamente a una temperatura y ésta fue la de nivel bajo.

Si se efectúan las corridas 1,3 y 15 el error porcentual en el balance total es menor de 5; en el balance de CO_2 el porcentaje de error es menor de 8.

Tabla 4-1.- Resultados experimentales primarios.

Corrida	Error en Balance Total, %	Error en Balance CO ₂ , %	Cociente de Carbonatación	Conversión CO ₂ , %	Desorción NH ₃ , %	L/G
1	5.2	-4.9	0.24	39.6	7.9	5.31
2	4.8	1.9	0.22	49.1	6.7	7.23
3	8.4	-2.6	0.32	41.6	9.1	3.87
4	-1.2	-5.0	0.24	38.6	8.4	5.16
5	-0.05	1.7	0.26	46.2	9.1	5.31
6	1.0	6.4	0.25	59.9	6.7	7.25
7	-0.4	-2.8	0.30	36.2	11.4	3.72
8	-1.0	0.6	0.29	49.6	10.2	5.17
9	-1.2	6.8	0.16	64.5	10.4	5.28
10	-2.1	5.0	0.12	71.3	11.2	7.23
11	2.1	-1.2	0.21	59.3	13.2	3.59
12	-3.5	3.3	0.16	62.2	11.6	5.03
13	-3.3	-4.7	0.16	64.5	13.0	5.02
14	4.4	5.6	0.14	75.8	13.3	6.78
15	-9.4	-7.8	0.19	55.8	15.3	3.65
16	-0.4	-2.1	0.16	65.8	12.5	5.15
17	3.15	-4.0	0.35	57.5	6.8	4.98
18	0.7	-0.8	0.26	61.8	4.5	7.07
19	-1.5	-7.0	0.34	41.1	7.7	3.66
20	-1.0	-3.5	0.27	45.5	8.3	5.08
21	-2.9	-0.7	0.18	71.6	12.9	4.94
22	1.6	4.6	0.15	85.6	10.0	7.0
23	-0.6	-5.3	0.22	58.5	14.2	3.4
24	-1.9	1.9	0.17	70.7	12.9	5.14

Tabla 4-2.- Coeficiente de transferencia de masa y rendimiento de Bicarbonato mostrando los niveles de las variables.

Corrida	Z	C	T	G	L	K_G^a lb mol/hrft ³ atm.	Rendimiento HCO ₃ ⁻ , %
1	-1	-1	-1	-1	-1	1.01	22.6
2	-1	-1	-1	-1	+1	1.13	21.2
3	-1	-1	-1	+1	-1	1.51	25.3
4	-1	-1	-1	+1	+1	1.37	31.9
5	-1	-1	+1	-1	-1	1.07	24.7
6	-1	-1	+1	-1	+1	1.35	23.6
7	-1	-1	+1	+1	-1	1.25	26.8
8	-1	-1	+1	+1	+1	1.59	20.9
9	-1	+1	-1	-1	-1	1.53	9.6
10	-1	+1	-1	-1	+1	2.09	8.5
11	-1	+1	-1	+1	-1	2.46	10.4
12	-1	+1	-1	+1	+1	2.30	9.8
13	-1	+1	+1	-1	-1	2.18	10.5
14	-1	+1	+1	-1	+1	2.33	9.7
15	-1	+1	+1	+1	-1	2.59	12.0
16	-1	+1	+1	+1	+1	3.01	10.0
17	+1	-1	-1	-1	-1	1.11	28.5
18	+1	-1	-1	-1	+1	1.19	23.2
19	+1	-1	-1	+1	-1	1.10	28.7
20	+1	-1	-1	+1	+1	1.16	23.8
21	+1	+1	-1	-1	-1	1.64	10.2
22	+1	+1	-1	-1	+1	2.14	9.5
23	+1	+1	-1	+1	-1	1.71	11.7
24	+1	+1	-1	+1	+1	2.15	10.3

Se puede decir, a partir de la información de ambas tablas, que al aumentar la relación L/G la conversión de CO_2 aumenta; al aumentar la temperatura la conversión también aumenta aunque ligeramente; al aumentar la concentración de amoníaco aumenta la conversión de CO_2 y sucede lo mismo con la altura del empaque.

Foote (31) propone que si se grafica el coeficiente global de transferencia de masa volumétrico K_G a contra el cociente de carbonatación (conversión en el líquido, como él lo llama), se obtiene una línea recta tomando como parámetro la relación L/G. Estos resultados se muestran en las figuras 4-1, 4-2 y 4-3.

Se nota que la línea recta de cada figura tiene pendiente negativa; al compararlas la pendiente en las tres relaciones L/G es prácticamente la misma encontrándose ligeramente desplazadas hacia abajo (disminuye la ordenada al origen) al aumentar la relación L/G. Este desplazamiento es más pronunciado al variar la L/G de 3.64 a 5.07 que de 5.07 a 7.18.

Observando la figura 4-1, donde se representa el K_G a contra el cociente de carbonatación a $L/G=3.64$ y a $T(-)$, no se nota una variación apreciable en el valor de K_G a cuando se aumenta la altura del empaque; en la figura 4-3 donde se grafica K_G a vs cociente de carbonatación a $L/G=7.18$ sucede lo mismo, no se observa variación apreciable del coeficiente global de transferencia de masa al variar la altura, esta gráfica se encuentra a $T(-)$. Para la figura 4-2, la variación de K_G a con la altura no es apreciable, ahí se encuentran presentes datos de K_G a a $T(-)$ y $T(+)$ y puede verse que este parámetro tampoco afecta apreciablemente sobre el coeficiente global. El efecto del aumento de la concentración de NH_3 en el líquido está involucrado en el cociente de carbonatación.

De las figuras 4-1 a 4-3 se nota que existen diferencias entre el coeficiente de transferencia experimental y las líneas trazadas. Esto lleva a considerar el error involucrado en la determinación de estos coeficientes, el cual se puede analizar a partir de las repeticiones que se hicieron de algunas corridas en que se obtuvo un error alto en el balance total ó en el de CO_2 . Estas corridas se reportan en la tabla 4-3 donde se enlistan el

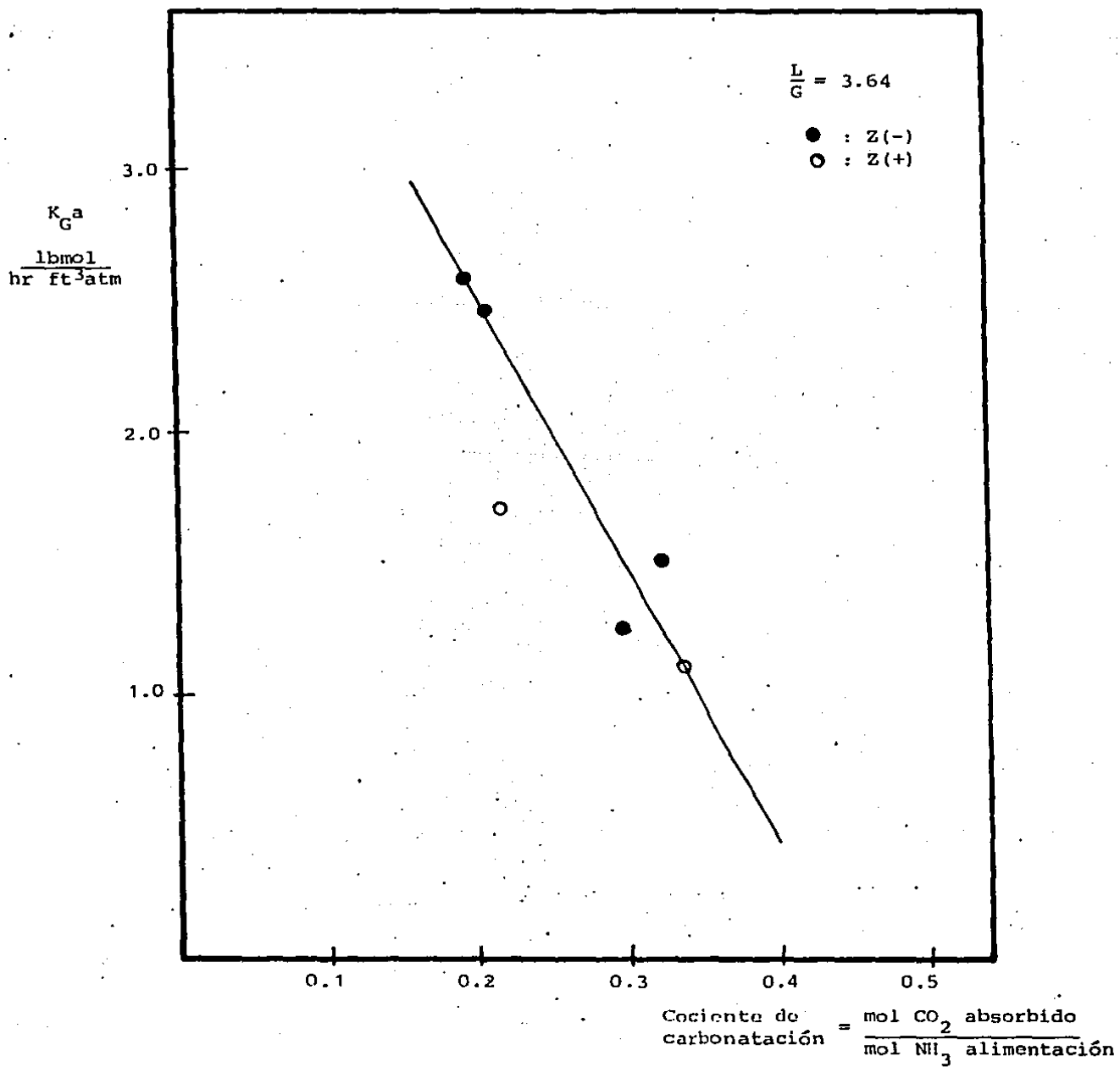


Figura 4-1. Coeficiente global de Transferencia de masa vs. cociente de carbonatación a $L/G = 3.64$.

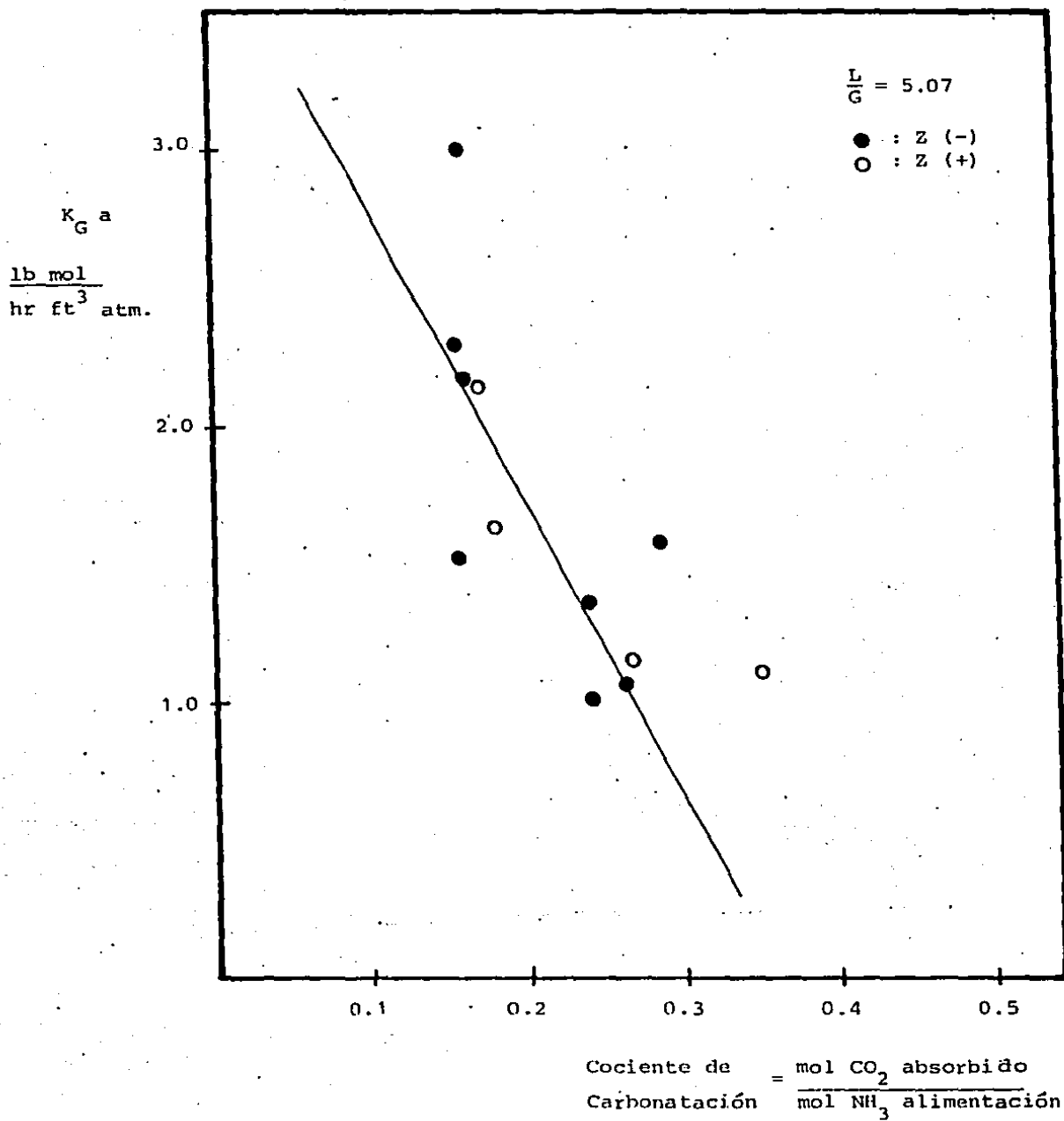


Figura 4-2.- Coeficiente Global de Transferencia de masa vs. co-
 ciente de carbonatación a L/G = 5.07.

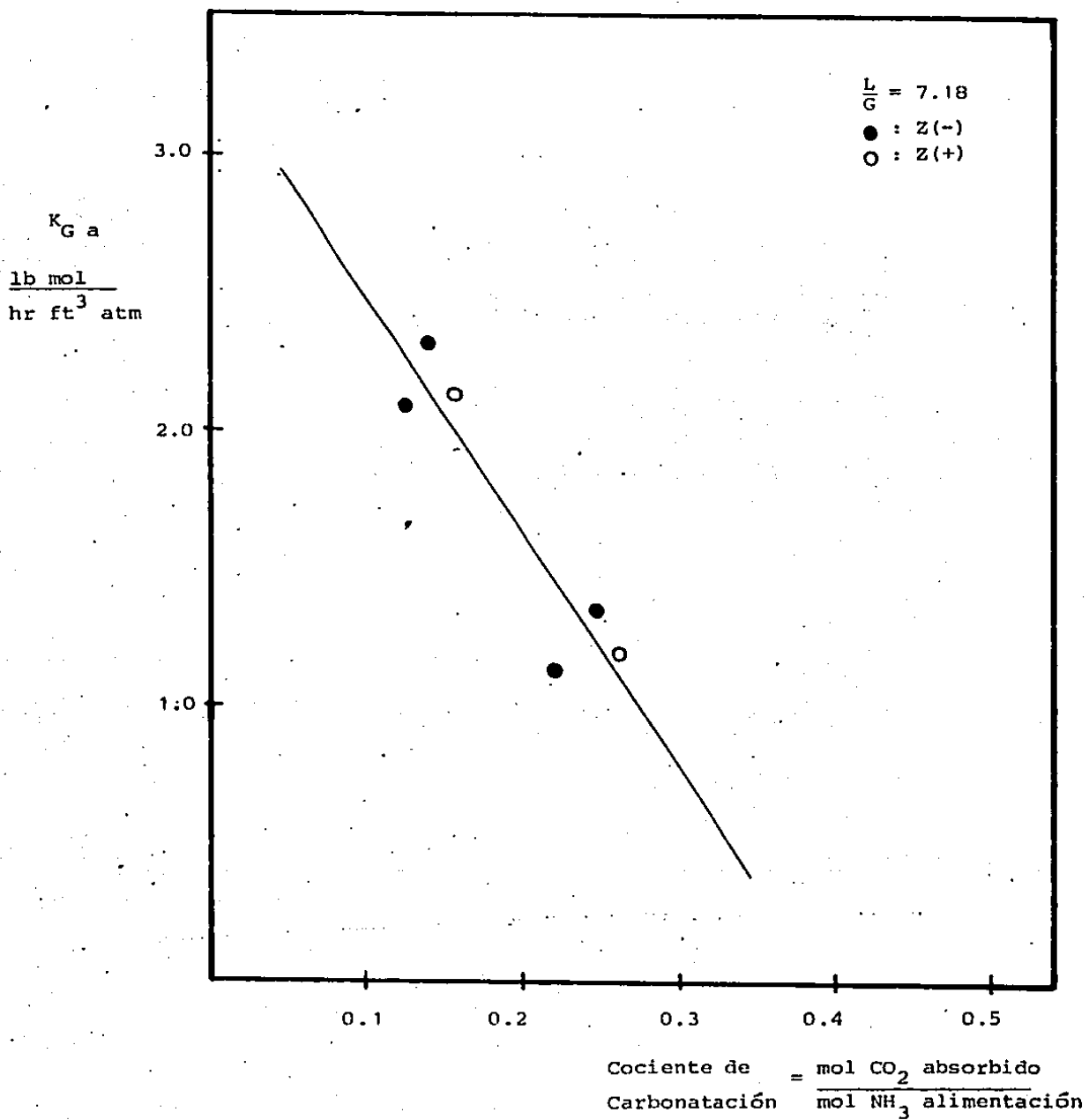


Figura 4-3.- Coeficiente global de Transferencia de masa vs. co-
 ciente de carbonatación a $\frac{L}{G} = 7.18$

número de la corrida que tuvo que repetirse, el error en el balance total, el error en el balance de CO_2 calculados ambos como los de la tabla 4-1; el coeficiente de transferencia volumétrico $K_{G,a}$ en $\text{lb mol/hrft}^3 \text{ atm}$, y el error en el coeficiente de transferencia calculado como el $K_{G,a}$ de la corrida repetida reportada en esta tabla menos el $K_{G,a}$ de la tabla 4-2 para la misma corrida, dividida por el $K_{G,a}$ de la tabla 4-2 ó sea:

$$\text{Error en } K_{G,a} = \frac{(K_{G,a})_B - (K_{G,a})}{K_{G,a}} \times 100$$

Tabla 4.3.- Coeficiente de transferencia de masa global de las repeticiones y errores en su determinación.

Corrida	Error Balance Total %	Error Balance CO_2 %	$K_{G,a}$ lb mol/hrft ³ atm	Error en $K_{G,a}$ %
1B	7	-7	1.276	26
3B	-0.2	-6	1.260	16.5
11B	-6.6	-7.5	2.240	9
16B	-7.6	-11	2.740	9
17B	-0.5	-14.7	1.29	15.5
21B	-0.62	-15.8	2.96	80
23B	-2.06	-16.5	2.36	38
24B	-5.2	- 8.2	2.29	6.5

Exceptuando las corridas 21B y 23B el error en el cálculo de $K_{G,a}$ es de alrededor de 15%. Las corridas 21B y 23B que presentan un error de 80% y 38% respectivamente tienen los valores más altos en el error del balance de CO_2 y tienen una fracción mol de CO_2 baja en la salida del gas (ver apéndice C). Un error en la determinación de CO_2 en el gas se refleja fuertemente en el error en el coeficiente de transferencia de masa calculado. Por lo que el parámetro que afecta más en el cálculo del $K_{G,a}$ es la evaluación del número de unidades de transferencia, ó sea la evaluación de la integral $\int \frac{dy}{y-y^*}$

4.2.- Efecto de las variables estudiadas sobre la conversión de CO_2 .

Para determinar el efecto de las variables estudiadas sobre la conversión de CO_2 , también se graficaron estas conversiones contra la relación L/G, usando como parámetros la temperatura, la concentración y la altura del empaque, resultados que se muestran en las figuras 4-4, 4-5 y 4-6.

En la figura 4-4, con una altura de empaque constante e igual a 8.5 cm, se puede ver el efecto de las distintas variables sobre la conversión de CO_2 , ξ ; al aumentar $\frac{L}{G}$ aumenta la conversión de CO_2 porque al aumentar el gasto de líquido a un gasto de gas constante se aumenta la capacidad de absorción al haber mayor número de moles de NH_3 que entran al sistema por unidad de tiempo; a la misma concentración de NH_3 en el líquido al aumentar la temperatura aumenta la conversión, lo cual se explica por la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura ya que al aumentar ésta aquella debe aumentar; y a la misma temperatura al aumentar la concentración de NH_3 aumenta la conversión de CO_2 , efecto explicable también a partir de que al aumentar la concentración de NH_3 aumenta la velocidad de reacción, dependencia que se ve en la ecuación de velocidad de reacción (2-59). Sin embargo, es de notarse que el efecto de la concentración es mayor que el de la temperatura, y esto puede explicarse si se considera que la torre de absorción no se encontraba aislada sino que transfería calor al medio ambiente lo cual hacía que la temperatura dentro de la torre no aumentara mucho. Este efecto conjuntamente con el pequeño tamaño de la altura del empaque hacen que pueda considerarse a la torre de absorción operando isotermicamente, lo cual se comprobó al tomar la temperatura dentro de la torre (encima del empaque) y a la salida de la corriente líquida.

A una altura de empaque de 12.5 cm, a la que corresponde la figura 4-5, puede observarse también que al aumentar la concentración de NH_3 en el líquido aumenta la conversión manteniendo la temperatura constante; la tendencia al aumentar L/G es la misma que en la figura 4-4.

De la misma manera en la figura 4-6 está graficada la conversión de CO_2 vs la reacción L/G manteniendo la temperatura constante en su nivel

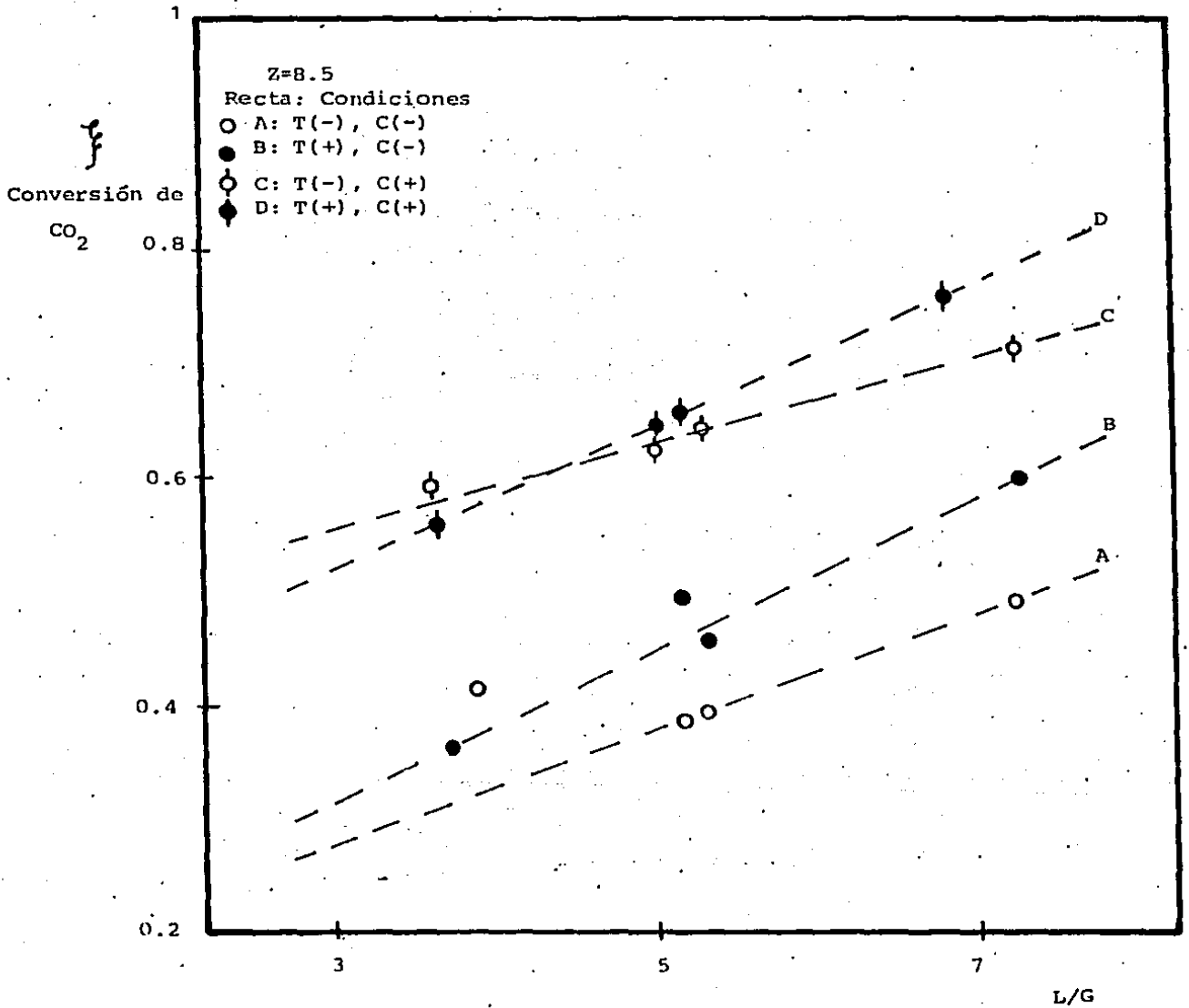


Figura 4-4.- Conversión de CO_2 vs L/G, altura de empaque de 8.5cm.

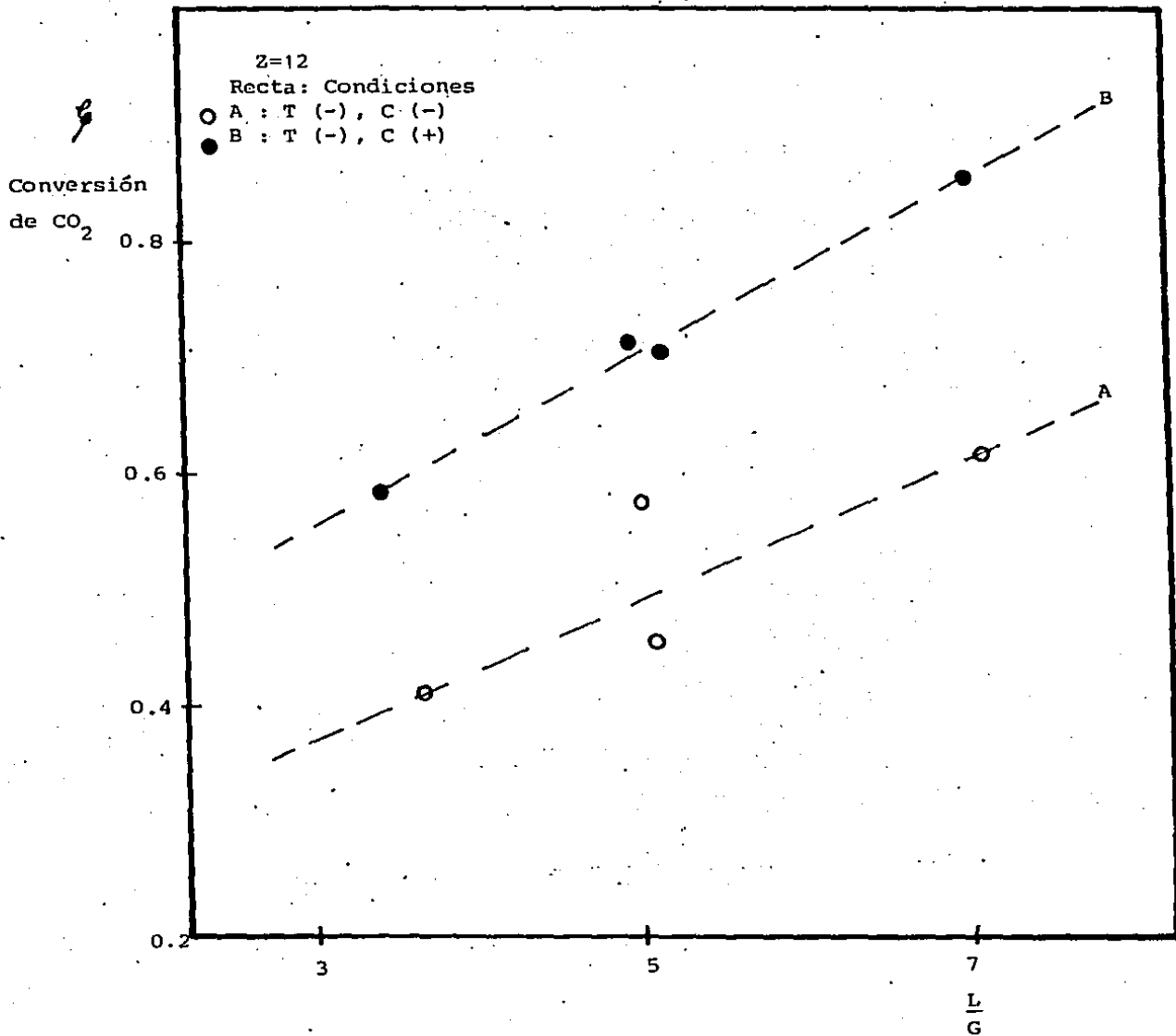


Figura 4-5.-Conversión de CO_2 vs $\frac{L}{G}$ altura de empaque 12 cm.

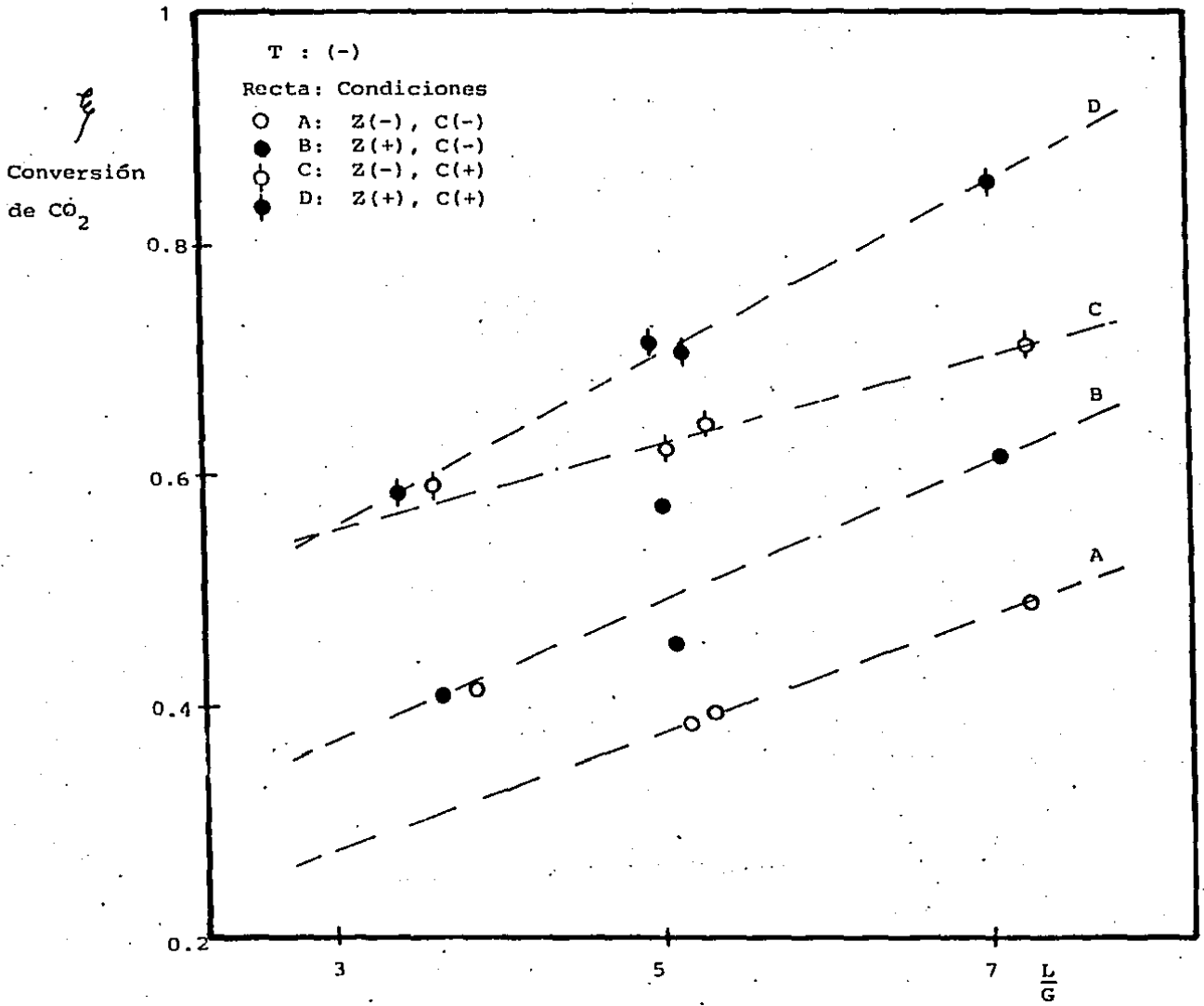


Figura 4-6.- Conversión de CO₂ vs. L/G temperatura constante.

bajo, y se nota que al aumentar la altura de empaque aumenta la conversión de CO_2 , efecto que era esperado ya que al aumentar la altura de empaque aumenta el tiempo de residencia de las corrientes gaseosa y líquida y por lo tanto el tiempo de contacto entre ellas, lo que aumenta la absorción de CO_2 ; pero el efecto de la concentración de NH_3 en el líquido parece ser mayor que el de la altura de la cama.

Se puede determinar de manera más exacta cuál o cuales variables influyen más sobre la conversión de CO_2 por medio de un análisis de varianza de los datos y aplicando la prueba estadística F. Este análisis se hizo de acuerdo al método de Yates descrito en Miller (32); pero ya que el experimento factorial planteado inicialmente de 2^5 condiciones experimentales fue incompleto, los resultados pueden tratarse como de dos experimentaciones factoriales de 2^4 condiciones experimentales, o sea de 4 variables cada una a dos niveles cada variable. La primera experimentación factorial 2^4 esta constituida por las variables L (gasto de líquido), G (gasto de gas), C (concentración de amoníaco) y T (temperatura de entrada de líquido a la torre), y la segunda en la que ausente la temperatura se incluyó el efecto de la altura de la cama: L, G, C, Z (altura de la cama). Los valores obtenidos se enlistan en la tabla 4-4 y 4-6, donde la nomenclatura utilizada es la que propone Yates y que fue descrita en la sección 3.4.

Como se recordará la condición experimental 'a' indica que ese experimento se efectuó con la variable A en su nivel alto y todas las demás variables en su nivel bajo. Para la tabla 4-4 la variable A identifica al gasto del líquido, la variable B al gasto de gas, la variable C a la temperatura y la variable D a la concentración de NH_3 en el líquido.

La columna marcada con (1) se obtuvo con el siguiente procedimiento de cálculo:

El primer término (88.7) es el resultado de la suma de los dos primeros valores experimentales de conversión o sea los experimentos 1 y 2 (39.6+49.1), el segundo término (80.2) se calculó sumando las conversiones de los puntos experimentales 3 y 4 (41.6 + 38.6); y así se continúa hasta obtener los primeros ocho términos de la columna. El noveno componente

Tabla 4-4.- Aplicación del método de Yates a los resultados de la conversión de CO_2 , teniendo como variables L,G,C y T.

Nº. del Ex- perimento.	Condición Experimen- tal.	Conversión de CO_2 , %	(1)	(2)	(3)	(4)	Suma de cuadrados.
1	1	39.6	88.7	168.9	360.80	879.94	48392
2	a	49.1	80.2	191.9	519.14	64.65	261.23
3	b	41.6	106.1	257.25	33.61	-61.85	239
4	ab	38.6	85.8	261.89	31.04	-17.97	20.18
5	c	46.2	135.8	6.51	-28.79	27.65	47.78
6	ac	59.9	121.45	27.10	-33.06	32.13	64.52
7	bc	36.2	140.3	9.75	12.81	-16.17	16.34
8	abc	49.6	121.59	21.29	-5.16	14.75	13.60
9	d	64.5	9.50	-8.50	23.01	158.35	1567.17
10	ad	71.3	-3.0	-20.3	4.64	-2.57	0.41
11	bd	59.25	13.7	-14.35	20.59	-4.27	1.14
12	abd	62.2	13.4	-18.71	11.54	7.65	3.66
13	cd	64.5	6.8	-12.51	-11.81	-18.37	21.09
14	acd	75.8	2.95	-0.30	-4.36	-9.05	5.12
15	bcd	55.8	11.3	-3.85	12.21	7.45	3.47
16	abcd	65.79	9.99	-1.31	2.54	-9.67	5.84

La variable A corresponde al gasto de líquido (L), la B al gasto de gas (G), la C a la temperatura (T), y la D a la concentración de NH_3 (C).

(9.50) se obtuvo de restar la conversión del experimento 1 a la conversión del experimento 2 (49.1 - 39.6), el siguiente (décimo) es el resultado de la diferencia de la conversión del experimento 4 menos el del experimento 3 (38.6 - 41.6), y de esta manera se obtienen los últimos ocho resultados que completan los 16 términos de esa columna.

Con el mismo procedimiento se obtienen los términos que componen la columna (2) pero utilizando los resultados de la columna (1); o sea el primer término (168.9) es el resultado de la suma de los primeros dos términos de la columna (1), (88.7 + 80.2), y así hasta obtener los primeros ocho términos; el número nueve corresponde a la diferencia de los dos primeros de la columna (1), (80.2-88.7), se continúa de la misma manera hasta completar la columna de 16 componentes.

De manera similar se calcula la columna (3) a partir del resultado de la columna (2); y la columna (4) basándose en los resultados de la columna (3).

La columna de la suma de cuadrados se calculó elevando al cuadrado cada término de la columna (4) y dividiendo entre el número de experimentos o condiciones experimentales tratados.

Para finalizar el análisis se necesita la suma de cuadrados del error involucrado ya que la prueba estadística se efectúa al comparar el valor obtenido de dividir la suma de cuadrados de la condición experimental entre la suma de cuadrados del error, y el valor obtenido de tablas de Fisher a un nivel de confianza determinado y con los grados de libertad del error y la condición experimental. Como no se efectuaron réplicas de todos los experimentos no puede obtenerse entonces la suma de cuadrados del error. Sin embargo Bennett y Franklin ((34), p 502) proponen que si se supone que las interacciones de orden más alto (en este caso la interacción abcd, por ejemplo) son despreciables, se puede utilizar la suma de cuadrados de estos efectos como estimación de la suma de cuadrados del error.

Con esta suposición, las interacciones que se consideraron despreciables y que sirvieron de base para la estimación del error fueron las interacciones de 3 factores y la de 4 factores: 'abc', 'abd', 'acd', 'bcd' y

'abcd', las cuales promediadas se utilizaron para la prueba F.

Por lo que la suma de cuadrados del error, estimada, es:

$$SCE = \frac{(abc) + (abd) + (acd) + (bcd) + (abcd)}{5}$$

$$SCE = \frac{13.60 + 3.66 + 5.12 + 3.47 + 5.84}{5} = 6.34$$

En la tabla 4-5, se da la suma de cuadrados de los efectos principales y de las interacciones de 2 factores, los grados de libertad de cada uno, y la relación de la suma de cuadrados de los efectos entre la suma de cuadrados del error (SCE).

Tabla 4-5.- Análisis de varianza de los datos correspondientes a la tabla 4-4.

Fuente de Estimación	Suma de Cuadrados	Grados de libertad	S.C/S.C.E.
Efecto A	261.23	1	41.22**
B	239	1	37.71**
C	47.78	1	7.54**
D	1567.17	1	247.27**
Interacción AB	20.18	1	3.18
AC	64.52	1	10.18**
AD	0.41	1	0.06
BC	16.34	1	2.58
BD	1.14	1	0.18
CD	21.09	1	3.33

El valor F se obtiene de tablas con los grados de libertad de la suma de cuadrados y la suma de cuadrados del error, que adopta el valor de 5 para este caso que es el número de interacciones tomadas para estimar el error (SCE), y a un nivel de confianza, para este caso de 0.05.

$$F_{1,5,0.05} = 6.6079$$

A este valor de F, los efectos principales son significativos y también la interacción AC. Se puede decir que la variable que tiene mayor efecto es la concentración de líquido (es el valor más grande de la relación SC/SCE), le sigue el efecto del gasto del líquido y después el gasto del gas. Se nota que el efecto de la interacción de la temperatura y gasto de líquido es mayor que el efecto de la temperatura solamente. Lo cual justifica el que se haya eliminado la temperatura como variable de la experimentación factorial inicial y se haya trabajado a un solo nivel.

La tabla 4-6 se obtuvo haciendo las mismas operaciones descritas anteriormente para la tabla 4-4, y calculadas en base a los experimentos 1 a 4, 9 a 12, y 17 a 24. Ahora la variable A identifica al gasto de líquido, la B al gasto de gas, la C a la concentración de NH_3 en el líquido y la D a la altura de la cama.

Aquí también para efectuar el análisis de varianza, la suma de cuadrados del error se estimó a partir de la suma de cuadrados de las interacciones de orden más alto.

$$\text{SCE} = \frac{(\text{abc}) + (\text{abd}) + (\text{acd}) + (\text{bcd}) + (\text{abcd})}{5}$$

$$\text{SCE} = \frac{2.76 + 23.3 + 12.58 + 6.98 + 7.09}{5} = 8.54$$

En la tabla 4-7 se reportan para los datos de la tabla 4-6, la suma de cuadrados de los efectos principales y de las interacciones de 2 factores, los grados de libertad de cada uno y la relación de la suma de cuadrados entre la suma de cuadrados del error.

Tabla 4-6.- Aplicación del método de Yates a los resultados de la
 Conversión de CO_2 , teniendo como variables L,G,C y Z.

No.del Ex- perimento	Condición Experimen- tal.	Conversión de CO_2	(1)	(2)	(3)	(4)	Suma de Cuadrados
1	1	39.6	88.7	168.9	426.15	918.47	52724.2
2	a	49.1	80.2	275.25	492.32	51.05	162.88
3	b	41.6	135.8	205.92	16.25	-83.57	436.5
4	ab	38.6	121.45	286.4	34.8	-18.11	20.50
9	c	64.5	119.32	6.5	-22.85	168.83	1781.47
10	ac	71.3	86.6	9.75	-60.72	20.69	26.75
11	bc	59.25	157.2	8.68	-16.35	-1.13	0.08
12	abc	62.2	129.2	26.12	-1.76	6.65	2.76
17	d	57.52	9.5	-8.5	88.35	66.17	273.65
18	ad	61.8	-3.0	-14.35	80.48	18.55	21.51
19	bd	41.1	6.8	-32.72	3.25	-37.87	89.63
20	abd	45.5	2.95	-28.0	17.44	14.59	13.3
21	cd	71.6	4.28	-12.5	-5.85	-7.87	3.87
22	acd	85.6	4.4	-3.85	4.72	14.19	12.58
23	bcd	58.54	14.0	0.12	8.65	10.57	6.98
24	abcd	70.66	12.12	-1.88	-2.0	-10.65	7.09

La variable A corresponde al gasto de líquido (L), la B al gasto de
 gas (G), la C a la concentración de NH_3 en el líquido (C) y la D a la altu-
 ra del empaque (Z).

Tabla 4-7.- Análisis de varianza correspondiente a los datos de la tabla 4-6.

Fuente de Estimación		Suma de cuadrados	Grados de libertad	SC/S.C.E
Efecto	A	162.88	1	19.07**
	B	436.50	1	51.1**
	C	1781.47	1	208.55**
	D	273.65	1	32.04**
Interacción	AB	20.50	1	2.40
	AC	26.75	1	3.13
	AD	21.51	1	2.52
	BC	0.08	1	0.01
	BD	89.63	1	10.49**
	CD	3.87	1	0.45

El valor F obtenido de tablas a 1 y 5 grados de libertad y 0,05 de confianza es

$$F_{1,5,0.05} = 6.6079$$

Comparando este valor de F con la relación de la suma de cuadrados entre la suma de cuadrados del error (S.C./S.C.E.) se ve que los efectos principales son significativos y la interacción BD también. Puede verse que la concentración de NH_3 en el líquido es la variable más significativa, le siguen el gasto de gas, luego la altura de la cama y después el efecto del gasto de líquido; la interacción del gasto de gas y altura de cama también es significativa.

Puede concluirse entonces que la variable que mayor efecto tiene de los 5 que se estudiaron es la concentración de amoníaco en la fase líquida.

Sin embargo no hay que perder de vista el hecho de que la concentración de NH_3 subió 2.5 veces el valor del nivel bajo mientras que las otras variables no lo hicieron así, de lo que se presume que no se puede hacer una generalización de que con cualquier valor la concentración de NH_3 es la variable de más importancia; sino que dentro del rango de valores utilizados por todas las variables es la más importante.

También es conveniente analizar lo que pasa con la concentración de bicarbonato (HCO_3^-) en la solución de salida de la corriente líquida, que reportada en la tabla 4-2 como la relación entre la concentración de HCO_3^- y concentración total de CO_2 se le llamará rendimiento (en porcentaje).

La concentración de HCO_3^- fue encontrada al calcular la composición del líquido de salida de acuerdo al método de Van Krevelen et al. y descrito en el capítulo 2.

Como se puede ver al aumentar la concentración de NH_3 disminuye el rendimiento de HCO_3^- por más del 50% lo que indica que el efecto de la concentración de NH_3 (libre) sobre el rendimiento es negativo, esto se podía esperar ya que en las ecuaciones (2-76) y (2-68) se ve que al aumentar la concentración de amoníaco libre (NH_3) disminuye la concentración de HCO_3^- a temperatura constante.

Al aumentar la altura aumenta, aunque ligeramente, este rendimiento, lo cual sucede debido a que al aumentar la conversión de CO_2 disminuye la concentración de NH_3 libre en el líquido.

Es importante aumentar el rendimiento de HCO_3^- ya que esto disminuiría la cantidad de equipo de proceso requerido para efectuar la recuperación de HCO_3^- ; por lo que el aumentar la altura de la torre manteniendo una concentración baja de amoníaco aumentaría tanto la conversión de CO_2 como el rendimiento de HCO_3^- .

4.3.- Determinación de los coeficientes individuales de transferencia de masa.

Para poder obtener una correlación para el número de Sherwood co mo función de los números de Péclet y Damkohler es necesario calcular primero el coeficiente individual de transferencia de masa involucrado en el Sherwood; coeficiente tal (k_L) que debe obtenerse a partir de los coeficientes globales calculados anteriormente.

Tanto Gibson y Cribb (8) como Danckwerts y Sharma (4) apuntan que en sistemas de absorción con reacción química en que toman parte CO_2 y aminas, y específicamente NH_3 , el proceso de transferencia de masa está controlado por la resistencia presente en el lado del líquido; de modo que si la resistencia global a la transferencia de masa es la suma de las resistencias individuales tanto del gas como del líquido, entonces la resistencia global queda determinada por la resistencia del lado del líquido y la ecuación (1-3) se simplifica y toma la siguiente forma:

$$\frac{1}{k_G a} = \frac{H}{k_L a} \quad (4-1)$$

y de aquí se puede calcular $k_L a$ si se determina la constante de Henry de la manera descrita en el capítulo 2.

Sin embargo para que pueda usarse este coeficiente individual es necesario determinar el área interfacial por unidad de volumen involucrada en la transferencia y que está presente en la ecuación anterior.

Como proponen Danckwerts (2) y Sharma (33), un método para calcular áreas interfaciales por unidad de volumen está dado por la reacción de pseudo primer orden entre un gas absorbido y un líquido; que se observará si se cumple que:

$$\frac{\sqrt{Dk_2 B_0}}{k_L^0} \ll 1 + \frac{B_0}{zA^*} \quad (4-2)$$

y entonces la velocidad de absorción por unidad de volumen empacado es:

$$N_A a = aA^* \sqrt{Dk_2 B_O + k_L^{\circ 2}} \quad (4-3)$$

De modo que si se varía la concentración del componente presente en el líquido, B, manteniendo constantes las demás propiedades y se miden los correspondientes valores de $N_A a$ se podrá graficar $(N_A a)^2$ vs $k_2 B_O$ obteniéndose una línea recta de pendiente igual a $(aA^*)^2 D$ y ordenada al origen igual a $(k_L^{\circ} aA^*)^2$. De tal manera que si se conoce A^* y D se pueden calcular de la pendiente y la ordenada al origen los valores de k_L° y a .

Se siguió este método para la determinación tanto de k_L° como de a , calculando la concentración de A en la interface A^* por medio de la ley de Henry y la difusividad de A en la solución de acuerdo a los métodos descritos anteriormente y se obtuvieron las figuras 4-7, 4-8, y 4-9.

Como antes se dijo las líneas fueron trazadas con corridas en las que lo único que varió fue la concentración de amoniaco en el líquido, por lo que la exactitud de las determinaciones está en función de que las condiciones hidrodinámicas de ambos experimentos sean las mismas.

Puede observarse de las gráficas que al aumentar el gasto de líquido aumenta la ordenada al origen y que al aumentar el gasto de gas aumenta la pendiente dando para el mismo gasto de líquido un valor menor de la ordenada. En las determinaciones para la altura de cama mayor las ordenadas están más cercanas que en las de menor altura, y los valores obtenidos hacen suponer que existen efectos de entrada o efectos finales en la torre.

Estos valores de área interfacial por unidad de volumen y coeficiente de transferencia de masa sin reacción se encuentran en la tabla 4-8.

En la figura 4-10 se muestran los valores de área interfacial por unidad de volumen vs. la velocidad superficial de líquido; se observa que los datos correspondientes a las corridas efectuadas a una altura de cama baja están más dispersos que los correspondientes a la altura de cama alta.

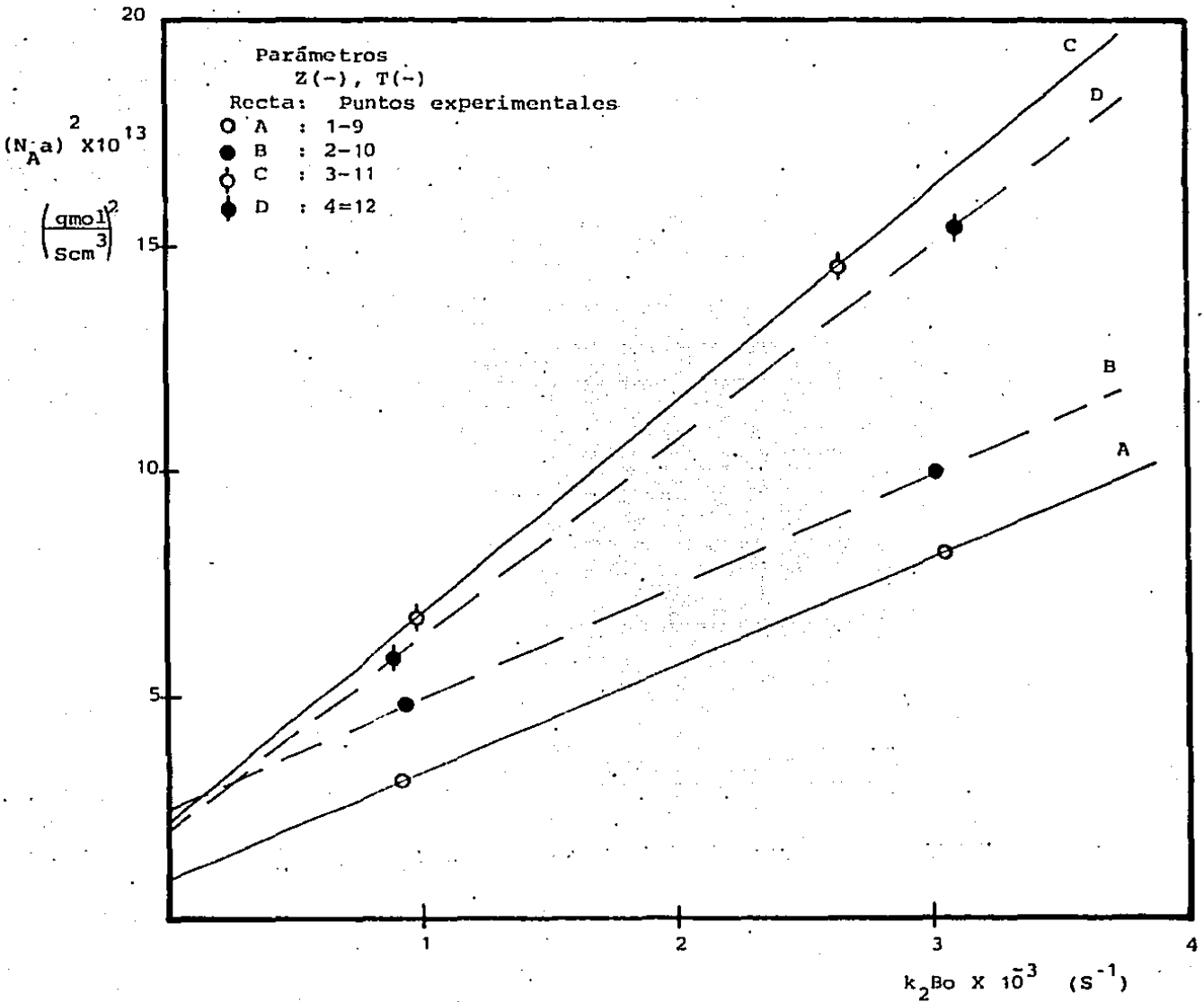


Figura 4-7.- Determinación de k_L y a , método de Danckwerts
 Altura de empaque baja, temperatura baja.

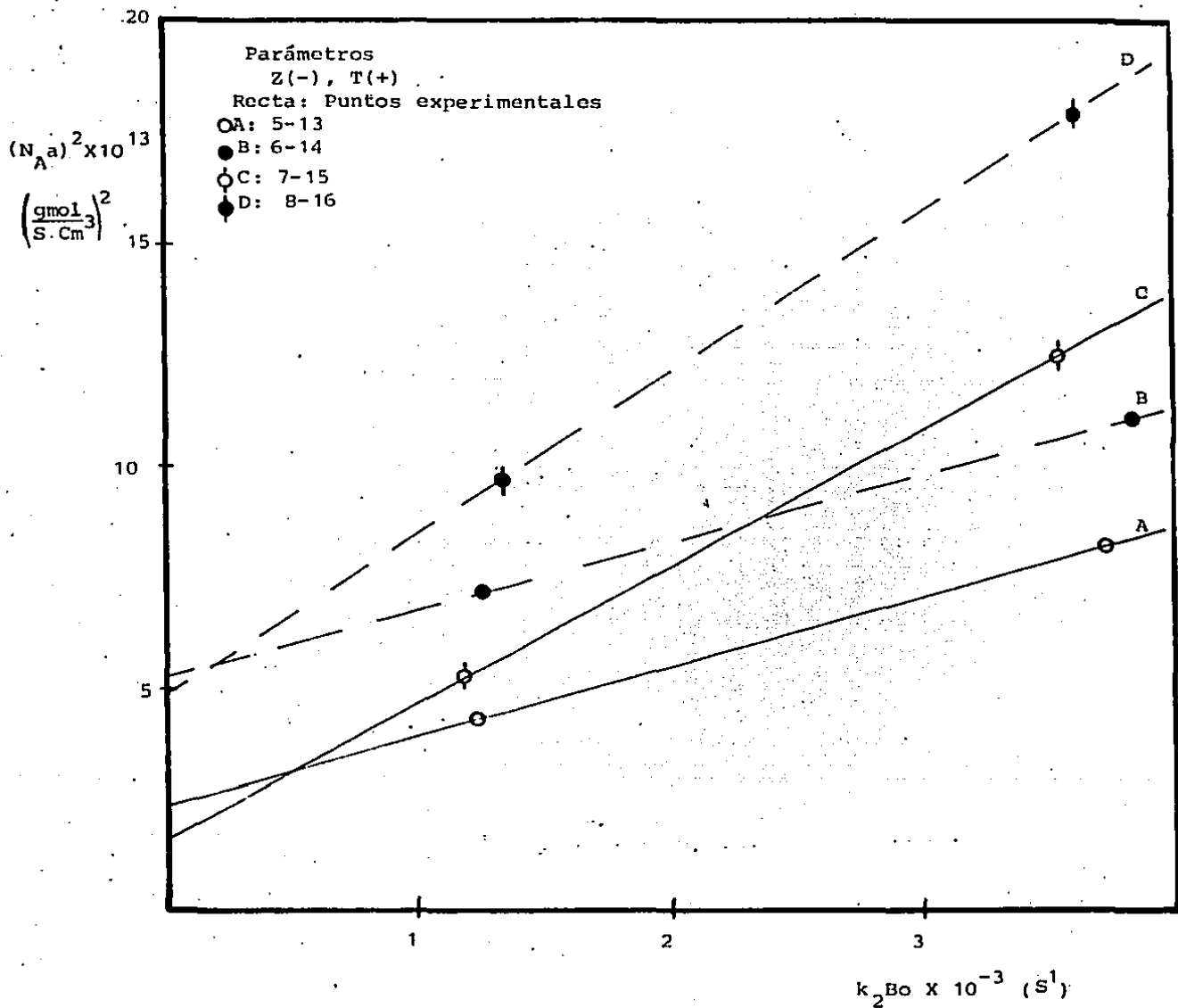


Figura 4-8.- Determinación de k_L^0 y a , método de Danckwerts.
Altura de empaque baja, temperatura alta.

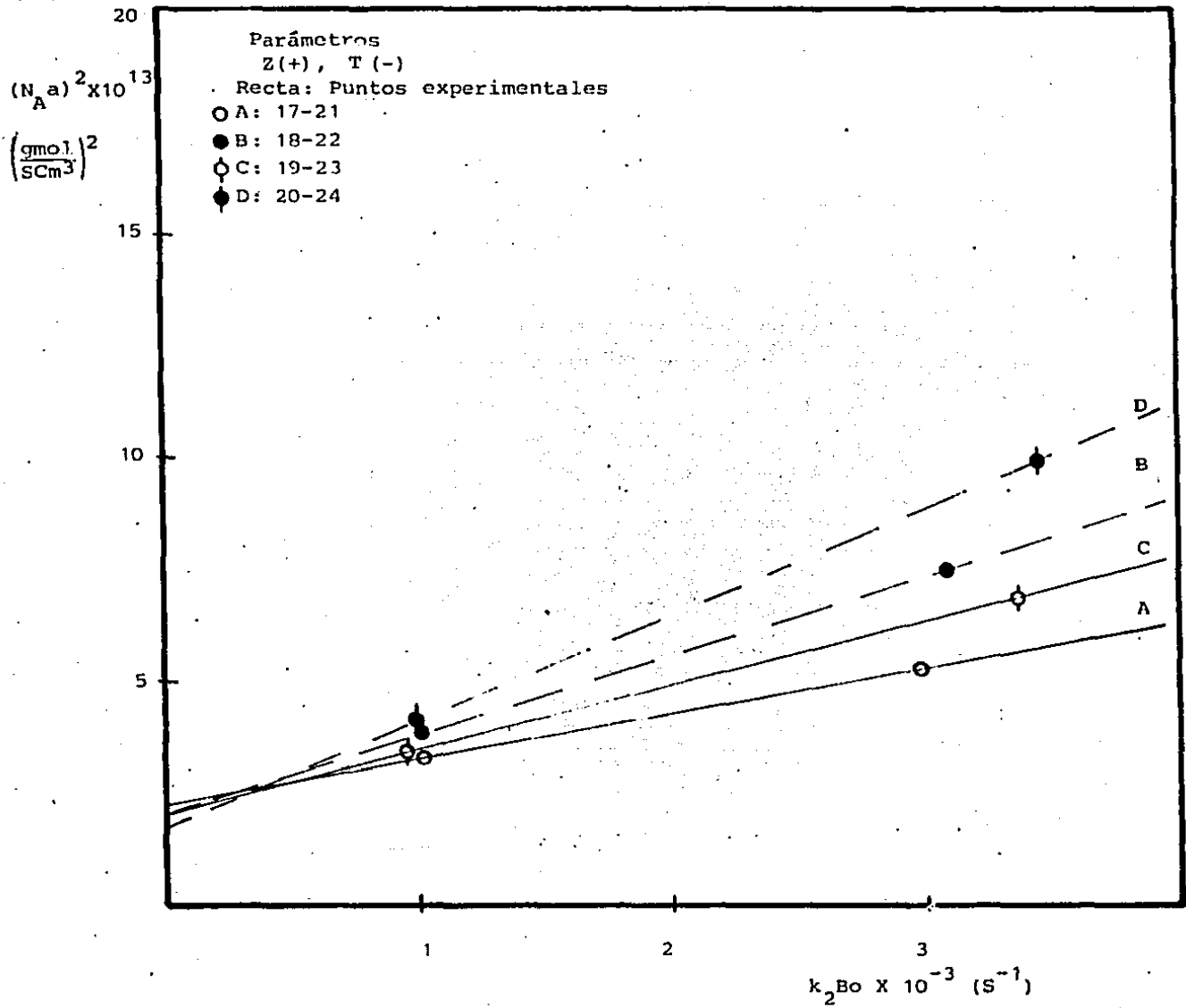


Figura 4-9 Determinación de k_L^0 y a , método de Danckwerts

Altura de empaque alta, temperatura baja.

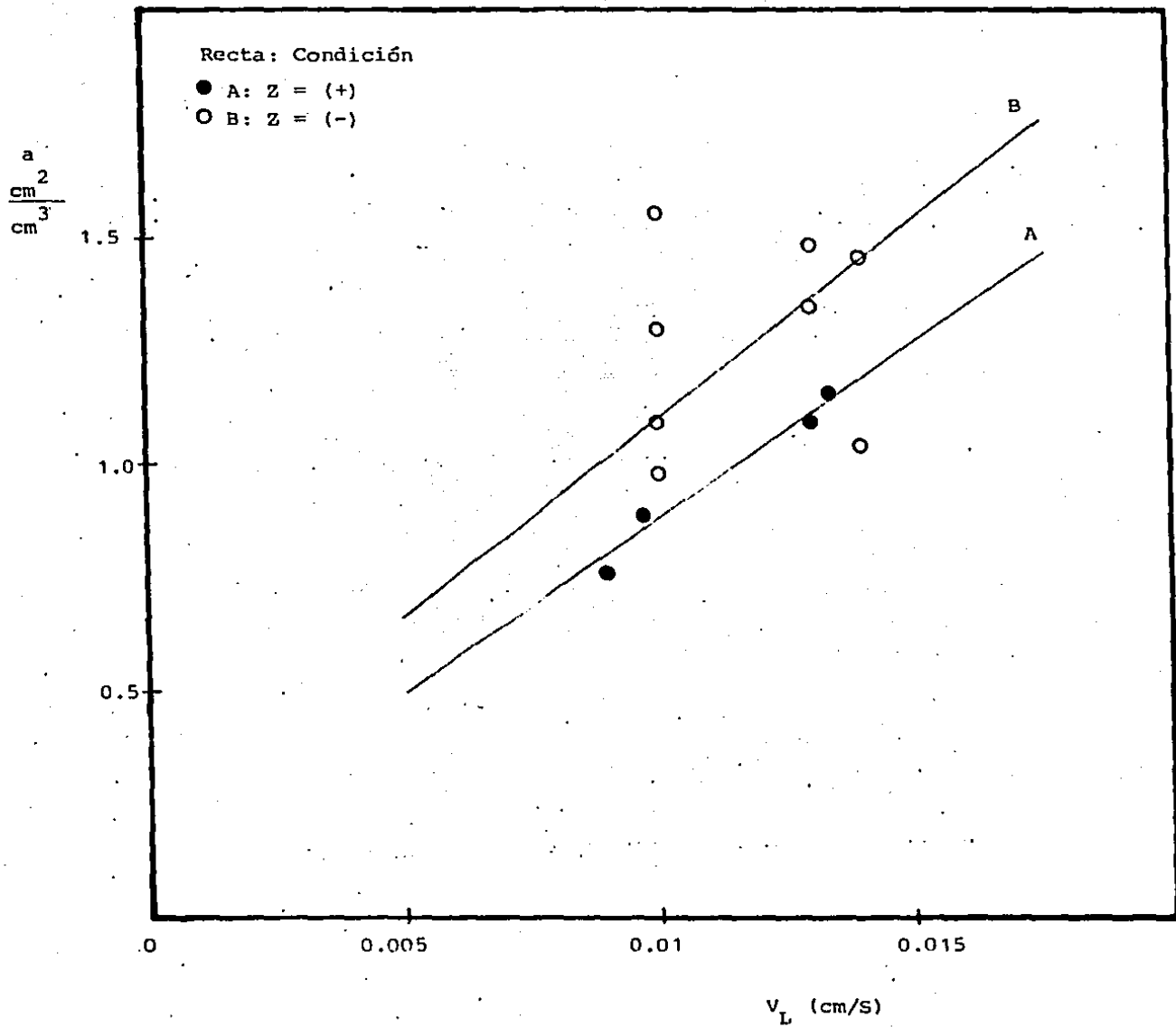


Figura 4-10.- Area interfacial por unidad de volumen como función de la velocidad superficial del líquido.

Hay que recordar que las áreas interfaciales por unidad de volumen calculadas son estimaciones que se hicieron con el fin de poder continuar el análisis de los coeficientes de transferencia de masa, y es conveniente recalcar que para una mejor estimación sería necesario obtener mayores datos a diferentes niveles de concentración de amoniaco en mayor número de corridas.

Se procedió en seguida a calcular los coeficientes de transferencia de masa y los factores de agrandamiento que se reportan en la tabla 4-8, donde:

$$\sqrt{M} = \frac{\sqrt{Dk_2 B_0}}{k_L^0}$$

y

$$Ha = \frac{\sqrt{M}}{\tanh \sqrt{M}} \quad (\text{Número de Hatta})$$

Graficando logarítmicamente el factor de agrandamiento ϕ vs Ha (figura 4-11), se muestra que existen diferencias entre lo predicho por el modelo de la película y los resultados experimentales. Con un análisis de mínimos cuadrados, aplicando una curva exponencial se obtiene la dependencia de ϕ con el número de Hatta:

$$\phi = 0.9484 Ha^{1.436} \quad (4-4)$$

con un coeficiente de correlación de 0.70, que puede considerarse como bajo. Viéndose estas diferencias entre el modelo de la película y los resultados experimentales se procedió a plantear un modelo más complejo.

4.4.- Modelo de la penetración.

Debido a que el modelo de la película predice una dependencia menor del factor de agrandamiento con respecto al número de Hatta que la encuentra en los resultados experimentales se propone entonces que aplique el modelo de la penetración de Higbie.

Se supone que existe una película líquida descendente que absorberá al componente A gaseoso el cual reaccionará con el componente B presente en exceso en el líquido en una reacción de pseudo primer orden.

Tabla 4-8.- Coeficientes de transferencia de masa individuales con y sin reacción, áreas interfaciales por unidad de volumen, factores de agrandamiento y número de Hatta.

Corrida	k_L^0 cm/S	a cm ⁻¹	k_L cm/S	$\phi = \frac{k_L}{k_L^0}$	\sqrt{M}	Ha
1	0.07	1.10	0.13	1.81	1.72	1.83
2	0.10	1.35	0.12	1.18	1.23	1.46
3	0.08	1.55	0.15	1.81	1.62	1.75
4	0.08	1.49	0.14	1.72	1.58	1.72
5	0.15	0.98	0.18	1.17	1.02	1.32
6	0.22	1.04	0.21	0.97	0.71	1.16
7	0.09	1.30	0.15	1.74	1.69	1.81
8	0.15	1.45	0.18	1.22	1.10	1.37
9	0.07	1.10	0.22	3.00	2.44	2.47
10	0.10	1.35	0.24	2.33	1.72	1.83
11	0.08	1.55	0.24	3.00	2.02	2.09
12	0.08	1.49	0.25	3.08	2.27	2.32
13	0.15	0.98	0.38	2.52	1.36	1.55
14	0.22	1.04	0.38	1.75	0.96	1.29
15	0.09	1.30	0.34	3.79	2.24	2.29
16	0.15	1.45	0.34	2.34	1.36	1.55
17	0.18	0.76	0.23	1.23	0.73	1.17
18	0.13	1.10	0.16	1.24	1.01	1.32
19	0.14	0.89	0.19	1.30	0.89	1.25
20	0.11	1.16	0.15	1.38	1.21	1.44
21	0.18	0.76	0.34	1.85	0.95	1.28
22	0.13	1.10	0.31	2.36	1.38	1.57
23	0.14	0.89	0.32	2.23	1.33	1.53
24	0.11	1.16	0.31	2.84	1.79	1.90

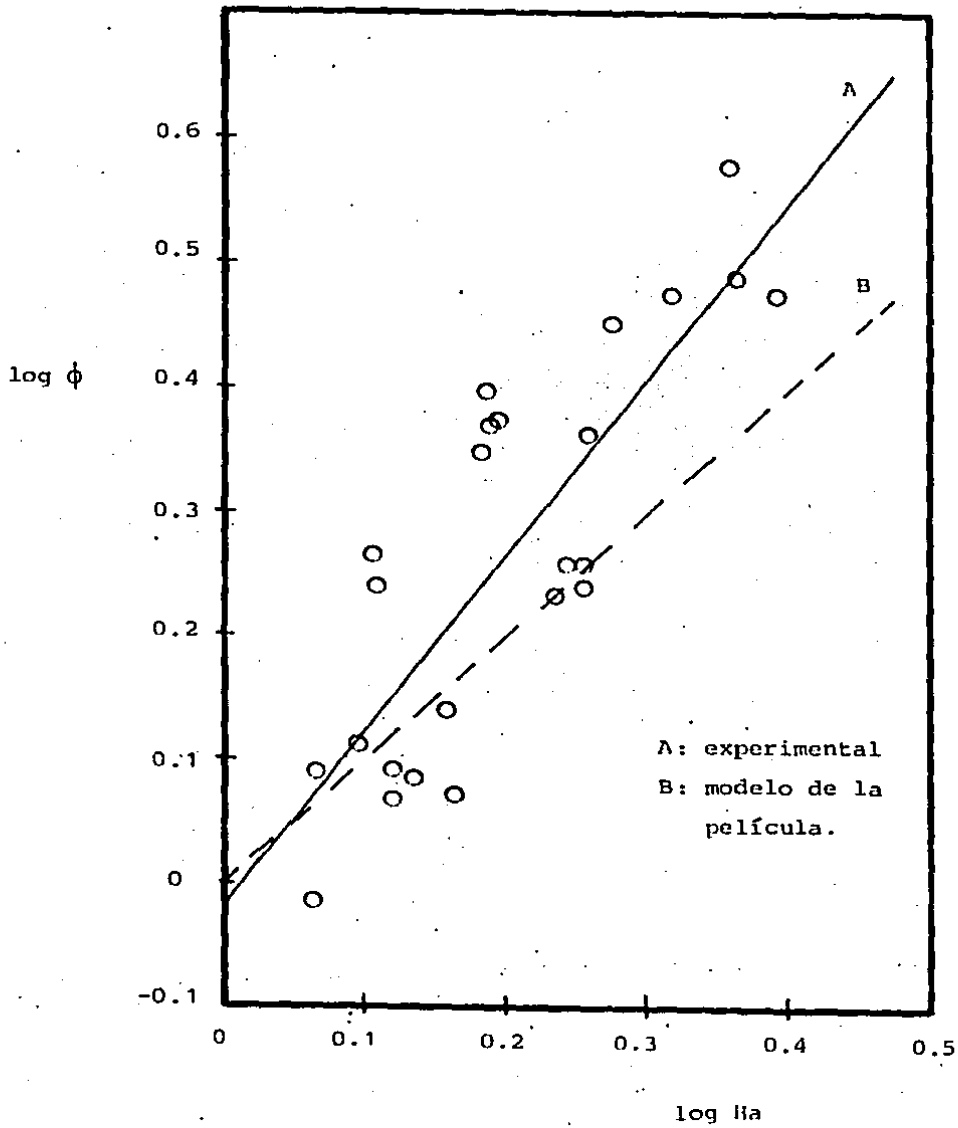
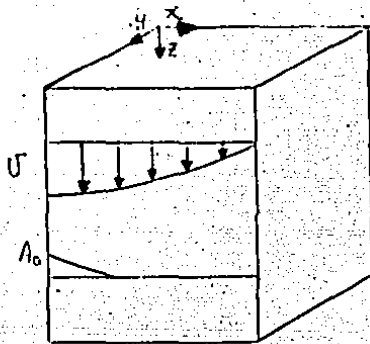


Fig. 4-11 Factor de agrandamiento vs. el número de Hatta.



El perfil de velocidades de líquido descendente está dado por:

$$U = U_{\max} \left[1 - (x/\sigma)^2 \right]$$

La ecuación de continuidad del componente A es:

$$U \frac{\partial A}{\partial Z} = D \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - k_2 B_0 A \quad (4-5)$$

con condiciones de frontera:

$$\left. \begin{array}{ll} Z = 0 & A = 0 \\ X = 0 & A = A_0 \\ X = \infty & A = 0 \end{array} \right\} \quad (4-6)$$

Se supone que $\dot{v} = v_{\max}$ para profundidades de penetración cortas o tiempos de contacto cortos que se cumple en el caso de que el gas que va a ser absorbido es poco soluble.

Al resolver la ecuación diferencial se encuentra el perfil de concentraciones de A:

$$A = \frac{A_0}{Z} \left[\exp\left(x \sqrt{\frac{k_2 B_0}{D}}\right) \operatorname{erfc} \left[\sqrt{\frac{\lambda^2 U}{4DZ}} + \sqrt{\frac{k_2 B_0 Z}{U}} \right] + \exp\left(-x \sqrt{\frac{k_2 B_0}{D}}\right) \operatorname{erfc} \left[\sqrt{\frac{\lambda^2 U}{4DZ}} + \sqrt{\frac{k_2 B_0 Z}{U}} \right] \right] \quad (4-7)$$

como:

$$N_A|_{x=0} = -D \frac{\partial A}{\partial x} \Big|_{x=0}$$

entonces:

$$N_A|_{x=0} = A_0 \sqrt{D k_2 B_0} \left[\sqrt{\frac{U}{\pi k_2 B_0 Z}} \operatorname{erf} \left(-\frac{k_2 B_0 Z}{U} \right) + \operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{k_2 B_0 Z}{U}} \right) \right] \quad (4-8)$$

y la cantidad total absorbida por unidad de tiempo y por unidad de área en la distancia es:

$$\bar{N}_A \lambda = \int_0^\lambda N_A|_{x=0} dz = A_0 \sqrt{D k_2 B_0} \left(\frac{U}{k_2 B_0} \right) \left[\left(\frac{1}{2} + \frac{k_2 B_0 \lambda}{U} \right) \operatorname{erf} \sqrt{\frac{k_2 B_0 \lambda}{U}} + \sqrt{\frac{k_2 B_0 \lambda}{\pi U}} \operatorname{erf} \left(-\frac{k_2 B_0 \lambda}{U} \right) \right] \quad (4-9)$$

si $\bar{N}_A = k_L A_0$ se obtiene:

$$k_L = \frac{U}{\lambda} \sqrt{\frac{D}{k_2 B_0}} \left[\left(\frac{1}{2} + \frac{k_2 B_0 \lambda}{U} \right) \operatorname{erf} \sqrt{\frac{k_2 B_0 \lambda}{U}} + \sqrt{\frac{k_2 B_0 \lambda}{\pi U}} \operatorname{erf} \left(-\frac{k_2 B_0 \lambda}{U} \right) \right] \quad (4-10)$$

definiendo:

$$Sh = \frac{k_L \lambda}{D}, \quad Da = \frac{k_2 B_0 \lambda^2}{D}, \quad Pe = \frac{U \lambda}{D}$$

$$\frac{Da}{Pe} = \frac{k_2 B_0 \lambda}{U}$$

y substituyendo, dá la siguiente ecuación:

$$Sh = \frac{Pe}{\sqrt{Da}} \left[\left(\frac{1}{2} + \frac{Da}{Pe} \right) \exp \sqrt{\frac{Da}{Pe}} + \sqrt{\frac{Da}{\pi Pe}} \exp \left(-\frac{Da}{Pe} \right) \right] \quad (4-11)$$

Rearreglando:

$$\frac{Sh}{Pe^{1/2}} = \sqrt{\frac{Pe}{Da}} \left[\left(\frac{1}{2} + \frac{Da}{Pe} \right) \exp \sqrt{\frac{Da}{Pe}} + \sqrt{\frac{Da}{\pi Pe}} \exp \left(-\frac{Da}{Pe} \right) \right] \quad (4-12)$$

si

$$\frac{Da}{Pe} \gg 1$$

$$\rightarrow \frac{Sh}{Pe^{1/2}} = \sqrt{\frac{Da}{Pe}} \quad (4-13)$$

en las ecuaciones anteriores λ es una longitud característica.

Si se compara esta ecuación obtenida del modelo con los resultados experimentales al graficar el $\log Sh/Pe^{1/2}$ vs. el $\log Da/Pe$ se deberá obtener una línea recta de pendiente igual a 1/2.

La longitud característica involucrada en las expresiones fue tomada como el diámetro de los anillos Raschig utilizados, o sea

$$\lambda = d_p = 0.6 \text{ cm.}$$

Los datos de Sh , Da , y Pe se encuentran en la tabla 4-9 y en la figura 4-12. Puede verse que la pendiente es mayor que 1/2 y que además los datos varían al variar la altura de la cama.

Se procedió entonces a tratar de determinar por medio de un análisis de mínimos cuadrados la pendiente y la ordenada al origen y los resultados son los siguientes:

Para $Z = 8.5$ cm de altura de empaque:

$$\frac{Sh}{Pe^{1/2}} = 0.0637 \left(\frac{Da}{Pe} \right)^{0.7584} \quad (4-14)$$

coeficiente de correlación : 0.9665

Para $Z = 12$ cm:

$$\frac{Sh}{Pe^{1/2}} = 0.1871 \left(\frac{Da}{Pe} \right)^{0.6851} \quad (4-15)$$

coeficiente de correlación: 0.9585

Con un análisis de varianza para determinar los límites de aplicación del exponente de (Da/Pe) , como se puede ver en (34), se obtuvo:

Para $Z=8.5$ cm, con un límite de confianza de 5%:

$$t_{14,0.05} = 2.1448$$

$$0.6678 < \beta < 0.849$$

Tabla 4-9.- Valores de Sherwood, Damköhler y Péclet.

Corrida	Sh $\times 10^{-3}$	Da $\times 10^{-7}$	Pe $\times 10^{-2}$
1	4.61	1.91	3.54
2	4.21	2.15	4.85
3	5.05	2.05	3.69
4	4.70	1.88	4.71
5	5.59	2.34	3.13
6	6.62	2.82	4.33
7	4.92	2.27	3.12
8	5.53	2.49	4.22
9	12.59	10.50	4.24
10	13.86	10.44	5.81
11	14.51	9.64	4.38
12	13.97	10.58	5.66
13	20.13	11.86	3.69
14	20.08	12.10	5.18
15	18.13	11.43	3.72
16	18.80	11.95	5.60
17	7.63	2.06	4.08
18	5.64	2.11	5.75
19	6.49	1.19	4.14
20	5.20	2.08	5.78
21	20.03	10.60	5.51
22	17.59	10.57	7.75
23	17.64	11.17	5.06
24	16.88	11.39	7.65

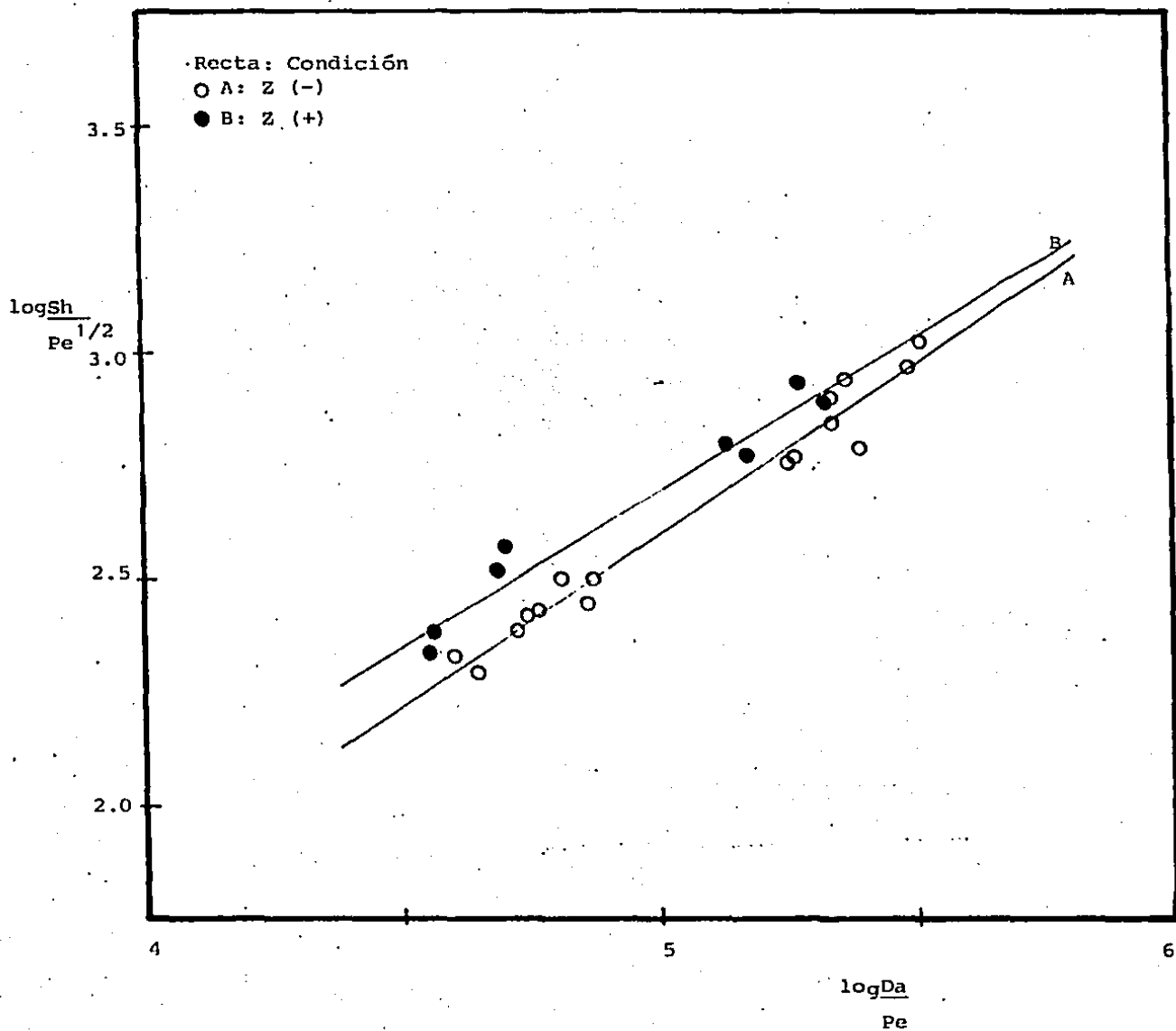


Figura 4-12.-Gráfica de $\log \text{Sh}/\text{Pe}^{1/2}$ vs $\log \text{Da}/\text{Pe}$

Para $Z = 12$ cm, con límite de confianza de 5%:

$$t_{6,0.05} = 2.4469$$

$$0.5657 < \beta < 0.8133$$

Debido a que ambas correlaciones tienen un exponente cercano en valor que caen dentro de los límites de β , se realizó el mismo análisis para todas las corridas y los resultados son los siguientes:

$$\frac{Sh}{Pe^{1/2}} = 0.1305 \left(\frac{Da}{Pe} \right)^{0.7034} \quad (4-16)$$

coeficiente de correlación: 0.9218

Se le aplicó el análisis de varianza, con un límite de 5% y:

$$t_{22,0.05} = 2.0739$$

$$0.6463 < \beta < 0.7607$$

Con estos límites para el exponente de (Da/Pe) para todos los datos, quedan contenidos los valores de los exponentes de las dos correlaciones anteriores a diferente altura.

Una estimación del error en el exponente de $\frac{Da}{Pe}$ para las tres correlaciones anteriores puede darse como la relación $\frac{\sigma_b}{b}$ entre la desviación estándar del exponente y el valor del exponente:

$$\xi(b) = \frac{\sigma_b}{b} \times 100$$

Para los datos a $Z = 8.5$ cm.

$$\text{La varianza } \sigma_b^2 = 0.0018$$

$$\rightarrow \sigma_b = 0.0424$$

$$\xi(b) = \frac{\sigma_b}{b} \times 100 = \frac{0.0424}{0.7368} \times 100 = 5.8\%$$

Para los datos a $Z = 12$ cm

$$\text{La varianza } \sigma_b^2 = 0.0025$$

$$\rightarrow \sigma_b = 0.05$$

$$\xi(b) = \frac{0.05}{0.6895} \times 100 = 7.2\%$$

y para todos los datos experimentales

$$\text{La varianza } \sigma_b^2 = 0.0019$$

$$\rightarrow \sigma_b = 0.0436$$

$$\xi(b) = \frac{0.0436}{0.7035} \times 100 = 6.2\%$$

Por lo que se puede concluir que la ecuación (4-16) representa bien los datos determinados a las dos diferentes alturas.

Se observa una dependencia global de Sherwood con el Péclet. Esta dependencia es de $Pe^{0.203}$. El modelo derivado predice que el Sherwood es independiente del Péclet.

Probablemente ocurra debido a los efectos de entrada o finales en la torre; o que las suposiciones hechas respecto al comportamiento hidrodinámico del líquido no sean correctas, de modo que la velocidad del fluido no sea constante y que pueda depender de las distancias radiales y axiales dada la pequeña altura del lecho empacado.

En esta última correlación se elimina la variación en la ordenada al origen, o sea la variación del Sh con la altura del empaque. Para poder discernir mejor acerca de la dependencia del Sh con la altura sería necesario obtener mayores resultados a otras alturas diferentes para observar con mayor exactitud el efecto de entrada existente.

También se trató de determinar por medio de mínimos cuadrados correlaciones del tipo:

$$Sh = a' Re^b Sc^c Ha \quad (4-17)$$

Sin embargo los resultados obtenidos no fueron satisfactorios. Por ejemplo para $Z = 8.5$ cm se obtuvo:

$$Sh = 1.42 \times 10^{-5} Re^{-0.54} Sc^{3.35} Ha^{-1.25} \quad (4-18)$$

y para $Z = 12$ cm:

$$Sh = 1.32 \times 10^{-4} Re^{-0.9} Sc^{2.8} Ha \quad (4-19)$$

correlaciones que no tienen sentido desde el punto de vista de que no tienen relación con algún modelo propuesto. Estos resultados dan estas correlaciones debido a que el rango de las variables estudiadas que pueden afectar el Re o el Sc no es grande, ni son varios los valores (o niveles) estudiados. Por eso una mejor correlación sería del tipo:

$$Sh = a' Pe^b Da^c \quad (4-20)$$

Sin embargo tampoco fueron satisfactorios los resultados; lo que implica que la mejor manera de correlacionarlos números adimensionales es de la forma predicha por el modelo propuesto.

En el apéndice E se detalla el cálculo de una torre de absorción a nivel industrial mostrando la aplicabilidad de las figuras 4-1 a 4-3 y la correlación dada en la ecuación 4-16.

Se calculó la altura de la torre por ambos métodos y se encontró que no existen grandes diferencias entre ellos. Sin embargo para la utilización de la ecuación 4-16 se tuvo que estimar el área interfacial por unidad de volumen en función de la velocidad superficial del fluido; esto y la estimación del coeficiente de difusión de CO_2 en la solución traen incertidumbres respecto a la confiabilidad de esta ecuación, por lo que sería preferible utilizar las figuras 4-1 a 4-3 para la estimación del coeficiente global de transferencia de masa.

CAPITULO 5.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

Se realizó en este trabajo el estudio de la absorción de CO_2 en solución amoniacal en una torre empacada con anillos Raschig.

Se determinaron coeficientes de transferencia de masa así como la conversión de CO_2 y el rendimiento de bicarbonato de amonio en función de las variables: gasto de líquido, gasto de gas, temperatura de entrada de líquido, la concentración de amoniaco en el líquido y la altura del lecho empacado.

La experimentación se efectuó en un equipo montado en el laboratorio y construido de manera tal que para este sistema se evitaran los problemas de corrosión ocasionados por el NH_3 .

Para el desarrollo de la parte experimental se diseñó una estrategia de experimentación factorial en la que se estudió el efecto de las cinco variables mencionadas anteriormente cada una a dos niveles lo que da un total de 32 corridas experimentales, sin embargo a partir de los primeros análisis se descartó la temperatura de entrada de líquido como variable y en total se realizaron 24 condiciones experimentales que dan dos diseños factoriales de 2^4 condiciones experimentales cada una. El máximo error permitido fue de 10% en el balance total y en el de CO_2 , las corridas que no cumplieron esta condición se repitieron.

Los datos necesarios para el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa fueron obtenidos de la literatura y basicamente son de las investigaciones de Van Krevelen et al. (19) y de Pinset et al. (10). El parámetro en que existe mayor incertidumbre es la difusividad de CO_2 en la solución amoniacal ya que no existen datos reportados al respecto y se tuvo que estimar a partir de las consideraciones hechas por Rattcliff y Holdcroft (27), por Joosten y Danckwerts (26) y Sada et al. (25), suponiendo que el comportamiento de CO_2 en soluciones amoniacaes es similar al observado en soluciones de monoetanolamina.

Los resultados experimentales como puede verse en las gráficas 4-4, 4-5 y 4-6 muestran lo siguiente:

- la conversión de CO_2 aumenta al aumentar el gasto de líquido
- la conversión de CO_2 aumenta al aumentar la temperatura
- la conversión de CO_2 disminuye al aumentar el gasto de gas
- la conversión de CO_2 aumenta al aumentar la concentración de NH_3
- la conversión de CO_2 aumenta al aumentar la altura del empaque

Al realizar el análisis estadístico de estos resultados se encontró que el factor que más influye en la conversión de CO_2 es la concentración de NH_3 , probablemente porque fue la variable que aumentó en su nivel alto a más del doble del nivel bajo, mientras que con las otras variables no sucedió así. Este análisis justificó también el que se haya eliminado a la temperatura de entrada de líquido como variable.

Por lo que respecta al rendimiento de bicarbonato de amonio su comportamiento puede describirse de la siguiente manera:

- disminuye al aumentar el gasto de líquido
 - aumenta al aumentar el gasto de gas
 - aumenta al aumentar la concentración de NH_3
 - aumenta al aumentar la altura del empaque
 - aumenta al aumentar la temperatura de entrada del líquido
- Nuevamente la variable que tuvo más efecto fue la concentración de

NH_3 .

Se obtuvieron en seguida los coeficientes de transferencia de masa globales y al graficarlos contra el coeficiente de carbonatación como se ve en las figuras 4-1, 4-2 y 4-3, no se nota el efecto de la altura del empaque ni de la temperatura de entrada del líquido.

El coeficiente de transferencia de masa varía con la relación L/G, se observa en dichas figuras que son líneas con la misma pendiente pero que se desplazan hacia abajo al aumentar aquella relación, lo que implica que al aumentar el gasto del gas a un mismo gasto de líquido el coeficiente global de transferencia de masa aumenta.

Para obtener los coeficientes de transferencia de masa individuales se supuso de acuerdo a Gibson y Cribb (8) y Sharma y Danckwerts (4) que en este sistema la mayor resistencia a la transferencia de masa es ofrecida por el líquido, la resistencia a la transferencia ofrecida por el gas es poca y puede despreciarse. Hecho esto las áreas interfaciales pudieron determinarse por medio de un método propuesto por Sharma y Danckwerts (33), aplicable cuando se efectúan absorciones con reacción química, obteniendo se con el mismo método los coeficientes individuales de transferencia de masa sin reacción (o físicos).

Se calcularon entonces los factores de agrandamiento que al graficarlos contra el número de Hatta se obtuvo una línea recta cuya pendiente es mayor que la predicha por el modelo de la película, además de que el coeficiente de correlación es bajo. Esto llevó a la consideración del planteamiento de un modelo más complejo que el de la película para explicar el proceso.

Se procedió a obtener la solución del modelo de penetración de Higbie (renovación superficial) en función de números adimensionales logrando correlacionar el número de Sherwood con los números de Danköhlner y Péclet. Se graficó logarítmicamente la relación $\frac{Sh}{Pe^{1/2}}$ vs $\frac{Da}{Pe}$ para los datos adiferente altura, dando líneas rectas con pendientes parecidas pero la ordenada función de la altura; al obtener los límites de las pendientes se observó que todos los datos experimentales podían correlacionarse en una sola ecuación, lo cual se hizo logrando una ordenada promedio y una pendiente similar a las correlaciones efectuadas a diferentes alturas, con un coeficiente de correlación adecuado, mejor que el coeficiente de correlación del modelo de la película.

El modelo desarrollado no concuerda perfectamente con los resultados ya que de éstos se obtuvo una dependencia del Sherwood con el Peclet ($Pe^{0.2034}$) dependencia que no predice el modelo; es probable que sea debido a la existencia de efectos de entrada o efectos finales que se presentan debido a las pequeñas alturas de empaque utilizadas.

Por el modelo al menos dá la mejor manera de correlacionar los resultados ya que se intentó obtener otro tipo de correlaciones que no tuvieron éxito.

Al aplicar los resultados obtenidos para el diseño de una torre industrial no se obtuvieron diferencias en la estimación de la altura requerida de una torre empacada, para efectuar una recuperación dada de CO_2 entre las dos formas de calcular el coeficiente global de transferencia de masa: una utilizando las figuras 4-1 a 4-3, y la otra utilizando la correlación del número de Sherwood, ecuación (4-16).

El problema existente al utilizar la ecuación (4-16) es la incertidumbre existente en la estimación del área interfacial por unidad de volumen y en el coeficiente de difusión de CO_2 lo cual puede dar errores significativos.

Para efecto de estudios posteriores sobre el tema habrá que tomar en cuenta lo siguiente:

- es necesario aumentar el intervalo de las variables estudiadas.
- completar el diseño factorial 2^5 y efectuar repeticiones en el punto central para analizar las cinco variables en conjunto.
- es necesario aumentar el número de niveles de las variables para observar el comportamiento del sistema y así disminuir la incertidumbre en los cálculos de las áreas interfaciales por unidad de volumen.
- la posibilidad de efectuar experimentación para estimar los coeficientes de difusión de CO_2 en soluciones amoniacaes y calcularlos con mayor seguridad.
- tener un equipo de análisis más preciso en la corriente de salida ya que esto disminuiría los errores en la evaluación del número de unidades de transferencia que repercuten fuertemente en el coeficiente global de transferencia de masa.

Bibliografia.

- 1.- Sherwood T.K., R.L.Pigford, C.R. Wilke.- Mass Transfer, McGraw-Hill Kogakusha LTD, 1975.
- 2.- Danckwerts P.V.- Gas-liquid reactions. McGraw-Hill, 1970.
- 3.- Van Krevelen D.W., P.J. Hoftijzer.- "Kinetics of simultaneous absorption and chemical reaction". Chem. Eng. Progr. 44 (7), 529 (1948).
- 4.- Danckwerts P.V., M.M. Sharma.- "The absorption of carbon dioxide into solutions of alkalis and amines". The Chem. Engr.CE244, October 1966.
- 5.- Kirk-Othmer.- Encyclopedia of Chemical Technology. Vol.2. 2a.Ed. Interscience Publishers. 1963.
- 6.- Kohl A.L., F.C. Riesenfeld.- Gas Purification. McGraw-Hill, 1960.
- 7.- Rumford F.G., Edwards, R.Robertson, I. Thomson.- "The absorption of carbon dioxide by alkaline solutions" Trans. Instn. Chem. Engrs.32, 181 (1954).
- 8.- Gibson G.H., G.S.Cribb.- "The absorption of carbon dioxide into partially carbonated ammoniacal solutions". Trans. Instn. Chem. Engrs. 42, T140 (1964).
- 9.- Danckwerts P.V., K.M. McNeil.- "The absorption of carbon dioxide into aqueous amine solutions and the effects of catalysis". Trans. Instn. Chem. Engrs. 45, T32 (1967).
- 10.-Pinset B.R.W., L. Pearson, F.J.W. Roughton.- "The kinetics of combination of carbon dioxide with ammonia". Trns. Faraday Soc.52, 1594 (1956).
- 11.-Van Krevelen D.W., P.J. Hoftijzer.- "Kinetics of gas-liquid reactions. Part. 1. General theory". Recueil de Trav. Chim.67, 563 (1948).
- 12.-Hikita H., S. Asai.- "Gas absorption with (m,n) th order irreversible chemical reaction". Int. Chem. Eng. 4 (2), 332 (1964).
- 13.-Perry R.H., R.L.Pigford.- "Kinetics of gas-liquid reactions". Ind.Eng. Chem. 45 (6), 1247 (1961).

- 14.- Brian P.L.T., J.F. Hurley, E.H. Haseltine.- "Penetration theory for gas absorption accompanied by a second order chemical reaction" A.I.Ch.E. Journal 7 (2), 226 (1961).
- 15.- Brian P.L.T.- "Gas absorption accompanied by an irreversible reaction of general order" A.I.Ch.E. Journal 10(1), 5 (1964).
- 16.- Gilliland E.R., R.F. Baddour, P.L.T. Brian.- "Gas absorption accompanied by a liquid phase chemical reaction. A.I.Ch.E. Journal 4(2), 223 (1958).
- 17.- Astarita G.- Mass transfer with chemical reaction. Elsevier Pub. 1966.
- 18.- Ramachandarn P.A., M.M. Sharma.- "Simultaneous absorption of two gases" Trans. Instn. Chem. Engrs. 49, 253 (1971).
- 19.- Van Krevelen D.W., P.J. Hoftijzer, F.J. Huntjens.- "Compositions and vapour pressures of aqueous solutions of ammonia, carbon dioxide, and hydrogen sulphide". Recueil de Trav. Chim. 68, 191 (1949).
- 20.- Edwards T.J., J. Newman, J.M. Prausnitz.- "Thermodynamics of aqueous solutions containing volatile weak electrolytes". A.I.Ch.E. Journal 21(2), 248 (1975).
- 21.- Beutier D., H. Renon.- "Representation of $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2$, and $\text{NH}_3\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ vapor-liquid equilibria". Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 17 (3), 220 (1978).
- 22.- Van Krevelen D.W., P.J. Hoftijzer.- "Sur la solubilité des gaz dans les solutions aqueuses". Chimie et industrie. Numero Speciale de XXIIe Congrès International de Chimie Industrielle, Bruxelles. p168, Sept. (1948).
- 23.- Koubsky P., V. Hladky.- "Equilibrium calculations in the system $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ". Int. Chem. Eng. 16 (3), 392 (1976).
- 24.- Reid R.C., J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood.- The properties of gases and liquids. McGraw-Hill, 1977.
- 25.- Sada E., H. Kumazawa, M.A. Butt.- "Solubility and diffusivity of gases in aqueous solutions of amines". J. Chem. Eng. Data 23(2), 161 (1978).

- 26.- Joosten G.E.H., P.V. Danckwerts.-"Solubility and diffusivity of nitrous oxide in equimolar potassium carbonate potassium bicarbonate solutions at 25°C and 1 atm". J. Chem. Eng.Data 17(4), 452 (1972).
- 27.- Ratcliff G.A., J.G.Holdcroft.-"Diffusivities of gases in aqueous electrolyte solutions". Trans.Instrn.Chem.Engrs. 41, 315 (1963).
- 28.- Davidson J.F., E.J. Cullen.- "The determination of diffusion coefficients for sparingly soluble gases in liquids". Trans. Instrn. Chem.Engrs. 35, 51 (1957).
- 29.- Snell F.D., C.L.Hilton.-Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis. Vol.5. Interscience Pub.1967.
- 30.- Perry R.H., C.H. Chilton.-Chemical Engineers' Handbook. 5a.Ed. McGraw-Hill Kogakusha LTD, 1973,
- 31.- Foote E.H. Comunicación personal. 1979.
- 32.- Miller I., J.E.Freund.-Probabilidad y estadística para ingenieros. Ed.Reverté Mexicana S.A. 1973.
- 33.- Sharma M.M., P.V.Danckwerts.-"Chemical methods of measuring interfacial area and mass transfer coefficients in two fluid systems".Brit. Chem.Eng.15(4), 522 (1970).
- 34.- Bennett C.A., N.L.Franklin.- Statistical analysis in chemistry and the chemical industry. John Wiley and Sons. 1954.
- 35.- Treybal R.E.- Mass Transfer Operations.- 2a.Ed. McGraw-Hill, Kogakusha 1968.

APENDICE A.- Curvas de calibración de los rotámetros de CO_2 y N_2 y del manómetro para la medición del flujo de líquido.

Las curvas de calibración para los rotámetros de N_2 y CO_2 y el manómetro de la solución amoniacal son los siguientes:

a) Para el rotámetro de N_2 (R1) los datos obtenidos se trataron por mínimos cuadrados, y el gasto en ml/min está determinado como función de la posición:

$$Q = 84.60 w^{1.22}$$

donde:

Q: gasto de N_2 en ml/min

w: posición del flotador del rotámetro.

b) Para el rotámetro de CO_2 (R2) tratados de la misma manera dieron la siguiente curva:

$$Q = -124.48 + 100.25 w + 2.05 w^2$$

donde:

Q = gasto de CO_2 ml/min

w = posición del flotador del rotámetro

c) Para el manómetro de CCl_4 que marca el gasto de la solución amoniacal líquida como función de la diferencia de alturas de las ramas, se obtuvo la curva de calibración cuya ecuación es:

$$Q = 0.2273 + 0.359 \Delta$$

donde:

Q = gasto de líquido en ml/min

Δ = diferencia de alturas de las ramas, cm.

APENDICE B.- Nivel de las variables estudiadas correspondientes a cada corrida.

Aquí se muestra el nivel de las variables estudiadas que corresponde a cada corrida experimental. El nivel +1 indica que esa corrida se efectuó en el nivel alto de la variable señalada, -1 indica que el nivel utilizado es el nivel bajo. Por ejemplo para la corrida 1 el nivel de todas las variables es -1, todas están en su nivel bajo; para la corrida 2 el nivel de la variable L es +1 que corresponde al valor alto de la misma.

VARIABLE

Corrida	Z	C	T	G	L
1	-1	-1	-1	-1	-1
2	-1	-1	-1	-1	+1
3	-1	-1	-1	+1	-1
4	-1	-1	-1	+1	+1
5	-1	-1	+1	-1	-1
6	-1	-1	+1	-1	+1
7	-1	-1	+1	+1	-1
8	-1	-1	+1	+1	+1
9	-1	+1	-1	-1	-1
10	-1	+1	-1	-1	+1
11	-1	+1	-1	+1	-1
12	-1	+1	-1	+1	+1
13	-1	+1	+1	-1	-1
14	-1	+1	+1	-1	+1
15	-1	+1	+1	+1	-1
16	-1	+1	+1	+1	+1
17	+1	-1	-1	-1	-1
18	+1	-1	-1	-1	+1
19	+1	-1	-1	+1	-1
20	+1	-1	-1	+1	+1
21	+1	+1	-1	-1	-1
22	+1	+1	-1	-1	+1
23	+1	+1	-1	+1	-1
24	+1	+1	-1	+1	+1

Z = Altura del empaque; C = Concentración de la solución amoniacal; T = Temperatura del baño; G = gasto del gas; L = Gasto del líquido.

APENDICE C.- Fracciones mol de CO_2 en las corrientes de la torre y composición de la corriente líquida de salida.

C-1.- Datos de las fracciones mol de CO_2 en las corrientes gaseosas de entrada, salida de la torre, la fracción mol de CO_2 en equilibrio con el líquido de salida de la torre, así como la concentración total de CO_2 en la corriente líquida de salida.

Corrida	y_1	y_2	$y_1^* \times 10^4$	(CO_2) g/mol/lt
1	0.203	0.116	8.3	0.454
2	0.201	0.109	6	0.416
3	0.203	0.113	18.4	0.630
4	0.203	0.118	18.1	0.489
5	0.203	0.114	14.5	0.566
6	0.202	0.097	11.1	0.523
7	0.204	0.126	19	0.639
8	0.203	0.108	6.9	0.411
9	0.204	0.088	3.1	0.796
10	0.203	0.066	1.6	0.577
11	0.203	0.080	5.3	1.034
12	0.203	0.083	3.7	0.823
13	0.203	0.062	5.8	0.859
14	0.203	0.059	3.1	0.684
15	0.203	0.075	8.9	1.107
16	0.203	0.065	3.9	0.821
17	0.204	0.084	31	0.718
18	0.203	0.080	12.2	0.561
19	0.203	0.110	29.8	0.739
20	0.203	0.107	14.1	0.584
21	0.203	0.058	5.0	0.966
22	0.204	0.039	2.8	0.764
23	0.202	0.078	8.7	1.107
24	0.202	0.062	4.3	0.863

C-2.- Composición de la corriente líquida de salida de la torre. Todas las concentraciones están en gmol/lit.

Corrida	(HCO_3^-)	$(\text{NH}_2\text{COO}^-)$	$(\text{CO}_3^{=})$	(NH_4^+)	(NH_3)
1	0.103	0.330	0.023	0.478	1.153
2	0.088	0.305	0.023	0.439	1.236
3	0.159	0.448	0.022	0.652	1.020
4	0.156	0.413	0.022	0.613	0.954
5	0.140	0.408	0.020	0.586	1.128
6	0.124	0.381	0.021	0.543	1.198
7	0.171	0.447	0.020	0.658	1.014
8	0.086	0.304	0.021	0.432	1.383
9	0.076	0.689	0.026	0.821	3.425
10	0.050	0.500	0.026	0.603	3.834
11	0.108	0.899	0.027	1.061	3.000
12	0.081	0.717	0.025	0.848	3.375
13	0.091	0.743	0.023	0.882	3.312
14	0.067	0.596	0.023	0.707	3.638
15	0.133	0.952	0.023	1.130	2.859
16	0.082	0.714	0.024	0.845	3.401
17	0.205	0.493	0.021	0.739	0.889
18	0.130	0.409	0.023	0.584	1.138
19	0.212	0.506	0.021	0.760	0.865
20	0.139	0.423	0.023	0.607	1.101
21	0.099	0.842	0.026	0.992	3.187
22	0.073	0.668	0.026	0.789	3.485
23	0.130	0.953	0.024	1.131	2.876
24	0.089	0.749	0.024	0.887	3.324

C-3.- Datos de las fracciones mol de CO_2 en las corrientes gaseosas de entrada y salida, fracción mol de CO_2 en equilibrio con el líquido de salida, así como la concentración total de CO_2 en la corriente líquida de salida para las corridas que se repitieron.

Corrida	y_1	y_2	$y_1^* \times 10^4$	$(\text{CO}_2) \text{ gmol/lt}$
1B	0.203	0.099	12.6	0.52
3B	0.202	0.123	19.0	0.59
11B	0.203	0.087	4.8	0.92
16B	0.203	0.071	2.8	0.70
17B	0.203	0.075	22.0	0.66
21B	0.204	0.021	5.0	0.93
23B	0.203	0.056	6.6	1.05
24B	0.203	0.058	3.9	0.86

C- 4 Composición de la corriente líquida de salida de la torre para las corridas repetidas. Todas las concentraciones están en g/mol/lit.

Corrida	(HCO_3^-)	$(\text{NH}_2\text{COO}^-)$	$(\text{CO}_3^{=})$	(NH_4^+)	(NH_3)
1B	0.127	0.370	0.023	0.542	1.050
3B	0.155	0.413	0.022	0.613	0.953
11B	0.095	0.802	0.026	0.948	3.190
16B	0.068	0.614	0.024	0.728	3.600
17B	0.168	0.466	0.023	0.680	0.985
21B	0.098	0.808	0.025	0.957	3.174
23B	0.118	0.910	0.025	1.077	2.953
24B	0.084	0.755	0.026	0.885	3.385

Apéndice D.- Cálculo típico del coeficiente global de transferencia de masa para una corrida experimental..

Tomando la corrida 24

Datos

Z = 12 cm

T entrada de líquido = 24.9 C

Concentración $\text{NH}_3 = 5 \text{ N}$

Gasto de gas : 3.0723 g/min

Gasto de líquido: 15.80 g/min

Gasto de gas a la salida = 2.77 g/min

Gasto de líquido salida = 16.45 g/min

Concentración de CO_2 salida líquido = 0.8625 gmol/lit.

Diámetro de la columna = 5 cm

Sección transversal de la columna = 19.635 cm^2

Con la concentración de CO_2 en el líquido de salida se calcula la composición de la corriente, utilizando también la concentración de amoníaco total, y con el método de Van Krevelen descrito en la sección 2.4.2, obteniéndose :

Concentración en g mol/lit

CO_2 total = 0.8625

HCO_3^- = 0.0885

NH_2COO^- = 0.7492

$\text{CO}_3^{=}$ = 0.0241

NH_4^+ = 0.8866

NH_3 = 3.3235

Se calcula entonces la fuerza iónica de la solución por medio de

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

$$I = \frac{1}{2} \left[(1) (0.0885) + (1) (0.7492) + (4) (0.0241) + (1) (0.08866) \right] = 0.9104$$

La temperatura de operación de la columna al estado estacionario fue: $33^\circ\text{C} = 306^\circ\text{K}$

Con este valor de temperatura y de fuerza iónica se calculó de la figura 3 del artículo de Van Krevelen (19) el valor de $K_1 = 0.085$, y como

$$K_1 = \frac{(\text{NH}_4^+) (\text{HCO}_3^-)}{(\text{NH}_3) P_{\text{CO}_2}}$$

se calculó $P_{\text{CO}_2} = 0.28 \text{ mm Hg}$

$$y_{\text{CO}_2} = 4.28 \times 10^{-4}$$

$$\bar{G}_1 = 0.0983 \frac{\text{gmol}}{\text{min}} = 5.90 \text{ gmol/hr}$$

$$\bar{G}_2 = 0.0994 \frac{\text{gmol}}{\text{min}} = 5.964 \text{ gmol/hr}$$

$$G_M = 5.931 \frac{\text{gmol}}{\text{hr}} \times \frac{1}{19.635 \text{ cm}^2} = 0.3021 \frac{\text{gmol}}{\text{hr cm}^2}$$

Si

$$Z = \frac{GM}{K_G^a P} \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{(y-y^*)}$$

$$K_G^a = \frac{GM}{Z P} \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y-y^*} = \frac{GM}{ZP} \frac{\Delta Y}{(y-y^*)_{LM}}$$

$$\int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{(y-y^*)} = \frac{\Delta Y}{(y-y^*)_{LM}}$$

$$y_1 = 0.2024$$

$$y_1^* = 4.28 \times 10^{-4}$$

$$y_2 = 0.0624$$

$$y_2^* = 0$$

$y_2^* = 0$, ya que el líquido de entrada a la torre no contiene CO_2

$$\frac{\Delta y}{(y-y^*)_{LM}} = \frac{y_1 - y_2}{(y-y^*)_{LM}}$$

$$(y-y^*)_{LM} = \frac{(y_1 - y_1^*) - (y_2 - y_2^*)}{\ln \frac{y_1 - y_1^*}{y_2 - y_2^*}}$$

substituyendo datos se obtiene

$$\frac{\Delta y}{(y-y^*)_{LM}} = 1.1782$$

$$Z = 12 \text{ cm}$$

$$G_M = 0.3021 \frac{\text{gmol}}{\text{hr cm}^2}$$

$$P = \frac{654}{760} = 0.8605 \text{ atm}$$

$$K_G a = \frac{0.302 (\text{gmol/hr cm}^2)}{(12 \text{ cm}) (0.8605 \text{ atm})} \times 1.1782 = 0.0345 \frac{\text{gmol}}{\text{hr cm}^3} \text{ atm}$$

$$K_G a = 0.0345 \frac{\text{gmol}}{\text{hr cm}^3} \text{ atm} = 2.15 \frac{\text{lb mol}}{\text{hr ft}^3} \text{ atm}$$

Apéndice E.- Aplicación de los resultados al cálculo de una torre de absorción a nivel industrial.

En este apéndice se trata de aplicar los resultados al diseño de una torre de absorción de CO_2 en solución amoniacal a nivel industrial utilizando las gráficas de K_G vs. cociente de carbonatación y la corrección encontrada del número de Sherwood con el Da köhler y Peclet, ecuación (4-16), y comparando los resultados obtenidos por ambos métodos.

Datos:

Se tratarán $400 \frac{\text{lb}}{\text{hr}}$ de gas al 20% de CO_2 a una temperatura de 25°C , utilizando anillos Raschig de 6 mm, se absorberá el 95% del CO_2 , en una solución amoniacal 5 N y a una relación $L/G = 7$.

$$\longrightarrow L = 28000 \frac{\text{lb}}{\text{hr}} \quad P_{\text{tot}} = 1 \text{ atm}$$

a) Utilizando la figura 4-3 (K_G vs cociente de carbonatación).

1- Cálculo de la sección transversal y diámetro de la torre.

Utilizando la figura 6.26 de Treybal (35):

$$\rho_G = \frac{PM}{RT} = \frac{(1 \text{ atm}) (31.2 \text{ g/mol})}{(82 \frac{\text{cm}^3 \text{ atm}}{\text{gmol}^\circ\text{K}}) (298^\circ\text{K})} = 0.00135 \text{ g/cm}^3 = 0.08 \frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}$$

$$M = 44(0.2) + 28 (0.8) = 31.2 \text{ g/mol}$$

$$\rho_L = 1 \text{ g/cm}^3$$

$$\frac{L}{G} \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}} = 7 \sqrt{\frac{0.0013}{1}} = 0.25$$

De la figura 6.26 de Treybal se encuentra.

$$\frac{G^2 \left(\frac{a_v}{f^3} \right) / \mu_L^{0.2}}{g_c \rho_G \rho_L} = 0.06$$

Donde: G' = masa velocidad del gas a inundación total

μ_L = viscosidad del líquido

$$g_c' = 4.17 \times 10^8 \text{ lbft/lbfuerza s}^2$$

ρ_G = densidad del gas

ρ_L = densidad del líquido

Tomando propiedades del líquido como propiedades del agua:

$$\mu_L = 0.98 \text{ centipoises}; \rho_L = 62.3 \text{ lb/ft}^3; \frac{a_p}{L^3} = 719 \cdot (\text{de 35})$$

$$G'^2 = \frac{(0.06) (4.17 \times 10^8) (0.08) (62.3)}{(719) (0.98)^{0.2}} = 174137$$

$$G' = 417.3 \frac{\text{lb}}{\text{hr} \cdot \text{ft}^2}$$

al 60% de inundación

$$G' = 250.38 \frac{\text{lb}}{\text{hr} \cdot \text{ft}^2}$$

$$\begin{aligned} \text{Sección transversal} &= \frac{\bar{G}}{G'} = \frac{4000 \text{ lb/hr}}{250.38 \frac{\text{lb}}{\text{hr} \cdot \text{ft}^2}} = 16 \text{ ft}^2 \end{aligned}$$

$$\text{Diámetro de torre} = \left((16) \frac{4}{\pi} \right)^{1/2} = 4.51 \text{ ft}$$

$$G = \frac{4000 \text{ lb/hr}}{16 \text{ ft}^2} = 250 \frac{\text{lb}}{\text{hr} \cdot \text{ft}^2}$$

$$L = \frac{28000 \text{ lb/hr}}{16 \text{ ft}^2} = 1750 \frac{\text{lb}}{\text{hr} \cdot \text{ft}^2}$$

$$\bar{G}_{\text{MCO}_2} = 4000 \frac{\text{lb}}{\text{hr}} \times \frac{\text{lb mol}}{31.2 \text{ lb}} \times 0.2$$

$$\bar{G}_{\text{MCO}_2} = 25.64 \frac{\text{lb mol}}{\text{hr}}$$

se absorbe 95% de CO_2

$$\bar{G}_{\text{abs}} = 24.36 \frac{\text{lbmol}}{\text{hr}} \text{CO}_2$$

$$C = 5N = 85 \frac{\text{gNH}_3}{\text{lt}}$$

$$\rho_L = 1 \text{ g/cm}^3 = 1000 \frac{\text{g}}{\text{lt}}$$

$$\dot{L}_{\text{NH}_3} = 28000 \frac{\text{lb}}{\text{hr}} \times 0.085 \frac{\text{lbNH}_3}{\text{lb}} = 2380 \frac{\text{lbNH}_3}{\text{hr}} = 300 \frac{\text{gNH}_3}{\text{s}}$$

$$\bar{L}_{\text{NH}_3} = 140 \frac{\text{lbmol}}{\text{hr}}$$

$$\text{Cociente de Carbonatación} = \frac{24.36 \text{ lb mol/hr CO}_2}{140 \frac{\text{lb mol}}{\text{hr}} \text{NH}_3} = 0.17$$

De la figura 4-3 de este trabajo:

$$K_G^a = 1.94 \frac{\text{lbmol}}{\text{hr ft}^3 \text{ atm}}$$

$$\bar{M}_{\text{Liq}} = 17.91 \text{ g/mol}$$

$$\dot{L}_M = 28000 \frac{\text{lb}}{\text{hr}} \times \frac{454 \text{ g}}{\text{lb}} \times \frac{\text{gmol}}{17.91 \text{ g}} \times \frac{1}{16 \text{ ft}^2} = 44360.7 \frac{\text{gmol}}{\text{hr ft}^2}$$

$$\bar{L}_M = 709771 \frac{\text{gmol}}{\text{hr}}$$

$$L = 12712000 \text{ g/hr} = 12712 \text{ lt/hr}$$

$$\dot{G}_{\text{CO}_2 \text{ abs}} = 24.36 \frac{\text{lbmol CO}_2}{\text{hr}} \times \frac{454 \text{ gmol}}{\text{lb mol}} \times \frac{44 \text{ g}}{\text{gmol}} = 486615.4 \text{ g/hr}$$

$$\dot{G}_{\text{CO}_2 \text{ abs}} = 486615.4 \frac{\text{g}}{\text{hr}} = 11059.4 \frac{\text{gmol}}{\text{hr}}$$

$$C_{\text{CO}_2} = \frac{11059.4 \text{ gmol/hr}}{12712 \text{ lt/hr}} = 0.87 \frac{\text{gmol}}{\text{lt}}$$

Utilizando el método de Van Krevelen (19) se encuentra la composición de la solución a la salida de la torre:

$$(\text{HCO}_3^-) = 0.075$$

$$(\text{NH}_2\text{COO}^-) = 0.755$$

$$(\text{CO}_3^{=}) = 0.031$$

$$(\text{NH}_4^+) = 0.901$$

$$(\text{NH}_3) = 3.335$$

La fuerza iónica de acuerdo a la ecuación (2-63) es:

$$I = \frac{1}{2} ((0.031) 4 + 0.901 + 0.755 + 0.075) = 0.928$$

De la figura 3 del artículo de Van Krevelen et al. (19)

$$K_1 = 0.16$$

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{(\text{NH}_4^+) (\text{HCO}_3^-)}{(\text{NH}_3) K_1} = \frac{(0.901) (0.075)}{(3.335) (0.16)} = 0.127$$

$$y_{\text{CO}_2}^* = \frac{0.127}{760} = 1.67 \times 10^{-4}$$

$$Z = \frac{GM}{K_G a P} \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{(y-y^*)} = \frac{GM}{K_G a P} \frac{\Delta y}{(y-y^*)} \quad \text{LM}$$

$$y_1 = 0.2$$

$$y_1^* = 1.67 \times 10^{-4}$$

$$y_2 = 0.01$$

$$y_2^* = 0$$

$$\frac{\Delta y}{(y-y^*)_{LM}} = \frac{0.20 - 0.01}{0.063} = 3.016$$

$$(y-y^*)_{LM} = \frac{(0.2-0.000167)-0.01}{\ln \frac{0.2-0.000167}{0.01}} = 0.063$$

$$G_M = 250 \frac{\text{lb}}{\text{hr ft}^2} \times \frac{\text{lbmol}}{31.2 \text{ lb}} = 8.01 \frac{\text{lbmol}}{\text{hr ft}^2}$$

$$z = \frac{8.01 \frac{\text{lb mol}}{\text{hr ft}^2}}{1.94 \frac{\text{lbmol}}{\text{hr ft}^3 \text{ atm}} \cdot 1 \text{ atm}} \times 3.016 = 12.45 \text{ ft}$$

$$z = 12.45 \text{ ft} = 3.8 \text{ m}$$

B) Utilizando la ecuación (4-16)

$$\frac{Sh}{Pe^{1/2}} = 0.1305 \left(\frac{Da}{Pe} \right)^{0.7034}$$

$$\frac{Da}{Pe} = \frac{k_2^B \lambda}{v} = \frac{Pe \cdot \lambda}{D}$$

de las ecuaciones (2-91) y (2-93)

$$D = 1.84912 \times 10^{-5} - 2.0446 \times 10^{-6} (C) = 8.2682 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

$$D_{CO_2} = \left(\frac{D_{sol}}{D_o} \right)_{N_2O} D_{O} CO_2 = \frac{8.2692 \times 10^{-6}}{1.78 \times 10^{-5}} \times 1.92 \times 10^{-5} = 8.92 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

$$L = 3531.1 \text{ g/s} \times \frac{1}{16 \text{ ft}^2} \times \frac{1 \text{ ft}^2}{14864.5 \text{ cm}^2} = 0.015 \frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \text{ s}}$$

$$\rho_L = 1 \text{ g/cm}^3$$

$$V = \frac{L}{\rho_L} = \frac{0.015 \text{ g/cm}^2 \text{ s}}{1 \text{ g/cm}^3} = 0.015 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

Se estima entonces un área interfacial de $1.5 \frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3}$

De las ecuaciones (2.62) y (2-61) se calcula k_2 .

En el fondo de la torre $I = 0.928$.

$$\log k_2 = 2.48 + 0.14 (0.928) = 2.61 \longrightarrow k_2 = 407.305$$

Corrigiendo por temperatura:

$$k_2 = (407.305) (1.396) = 568.6 \frac{\text{lt}}{\text{gmol seg}}$$

En lo alto de la torre

$$\log k_2 = 2.48$$

$$k_2 = 301.99$$

y corrigiendo por temperatura:

$$k_2 = (301.99) (1.396) = 421.58 \frac{\text{lt}}{\text{gmol seg}}$$

En lo alto de la torre

$$k_2 Bo = (421.58) (5) = 2107.9 \text{ seg}^{-1}$$

En el fondo:

$$k_2 Bo = (568.6) (3.335) = 1896.285$$

$$\longrightarrow \overline{k_2 Bo} = 2000 \text{ seg}^{-1}$$

$$\frac{Da}{Pe} = \frac{(2000 \text{ s}^{-1}) (0.6 \text{ cm})}{0.015 \text{ cm s}^{-1}} = 80000$$

$$\frac{Sh}{Pe^{1/2}} = 366.8$$

$$Sh = 366.8 Pe^{1/2} = 366.8 \left(\frac{0.015 \times 0.6}{8.2682 \times 10^{-6}} \right)^{1/2} = 12102$$

$$k_L = \frac{ShD}{\lambda} = \frac{(12102) (8.2682 \times 10^{-6})}{0.6}$$

$$k_L = 0.167 \text{ cm/s}$$

$$k_L a = (0.167) (1.5 \text{ cm}^{-1}) = 0.25 \text{ s}^{-1}$$

Cálculo de $K_G a$

$$\frac{1}{K_G a} = \frac{H}{k_L a}$$

De las ecuaciones (2-87) y (2-88)

$$H_o = 29.478 \frac{\text{atm} \cdot \text{lt}}{\text{gmol}}$$

$$h_{G_{CO_2}} = -0.1265$$

$$\frac{H}{H_o} = 0.8484$$

$$H = (0.8484) (29.478) = 25.009 \frac{\text{atm} \cdot \text{lt}}{\text{gmol}}$$

$$K_G a = \frac{0.25 \text{ s}^{-1}}{25009 \frac{\text{atm} \cdot \text{cm}^3}{\text{gmol}}} = 1 \times 10^{-5} \frac{\text{gmol}}{\text{Scm}^3 \text{ atm}}$$

$$K_G a = 1 \times 10^{-5} \frac{\text{gmol}}{\text{Scm}^3 \text{ atm}} = 2.246 \frac{\text{lbmol}}{\text{hr ft}^3 \text{ atm}}$$

$$Z = \frac{8.01 \frac{\text{lbmol}}{\text{hr ft}^3 \text{ atm}}}{(2.246 \frac{\text{lbmol}}{\text{hr ft}^3 \text{ atm}}) (1 \text{ atm})} \times 3.016 = 10.67 \text{ ft}$$

$$Z = 10.76 \text{ ft} = 3.3 \text{ m}$$

Puede verse que ambos métodos dan altura de empaque parecidas. La diferencia puede estribar en el cálculo o estimación del área interfacial y la estimación del coeficiente de difusión (D) del CO_2 . Es por esto que sería preferible utilizar las figuras 4-1 a 4-3 en un problema de diseño.