

JOSÉ MIGUEL BORDERÍA SIMÓ

TRANSFERENCIA DE MATERIA EN LOS PROCESOS DE
ABSORCIÓN

Esta Tesis Doctoral, leída en Valencia en febrero de 1961, obtuvo la calificación de Sobresaliente «cum laude».

El Tribunal de examen estuvo formado por:

DR. D. JUAN MARTÍNEZ MORENO (Presidente).

DR. D. JOAQUÍN CATALÁ DE ALEMANY.

DR. D. JOSÉ LUIS OTERO DE LA GÁNDARA.

DR. D. JOAQUÍN OCÓN GARCÍA.

DR. D. ENRIQUE COSTA NOVELLA (Director de la Tesis).

INTRODUCCIÓN

En esta Memoria se da cuenta de los resultados alcanzados al estudiar la transferencia de materia en algunos procesos de absorción, utilizando una columna de discos.

Constituyó el objetivo inicial de nuestra investigación la determinación experimental de los coeficientes de transferencia de materia, indispensables para el proyectado de columnas de relleno destinadas a la preparación de lejías bisulfíticas amoniacaes utilizadas en la industria del papel.

La revisión bibliográfica efectuada demostró la falta de datos cuantitativos sobre el proceso de absorción de anhídrido sulfuroso en soluciones acuosas de amoníaco. Se trata de un proceso de absorción con reacción química simultánea. No existe actualmente una teoría satisfactoria que permita la predicción teórica de los coeficientes de transferencia en procesos de esta índole. Hay que recurrir, pues, a la experimentación para su determinación. Se pensó también que este estudio pudiera aportar nuevos datos experimentales que contribuyeran a aclarar el mecanismo de transferencia por absorción con reacción química simultánea.

Para el desarrollo de la parte experimental se consideró que la columna de discos constituía la columna de laboratorio más indicada para esta clase de determinaciones. Montada la instalación adecuada, se estudió previamente su comportamiento y eficiencia, mediante experimentación con tres sistemas bastante estudiados con anterioridad: anhídrido carbónico — agua, con la resistencia a la transferencia de materia localizada exclusivamente en la fase líquida; amoníaco — aire — agua, con la resistencia a la transferencia de materia localizada principalmente en la fase gaseosa, y anhídrido sulfuroso — aire — agua, con resistencia a la transferencia apreciable en ambas fases.

Al estudiar la absorción de anhídrido sulfuroso en soluciones acuosas de amoníaco se dividió el estudio en las tres etapas que sucesivamente se desarrollan en las columnas industriales, a saber: absorción de anhídrido sulfuroso en

APARATO Y TÉCNICA EXPERIMENTAL

La columna de discos utilizada, semejante a la descrita en la bibliografía (1), consistía en un tubo de vidrio de 26 mm de diámetro interno, en el que se situó axialmente una serie de pequeños discos atravesados diametralmente por un hilo de acero inoxidable tenso de 1 mm de diámetro, de modo que cada dos discos sucesivos quedasen formando ángulo recto mediante un adhesivo conveniente. Los discos eran de material cerámico poco poroso y sin barnizar. Sus características se expresan en la tabla I. Al circular el líquido sobre los discos, la superficie del mismo, en contacto con el gas, se altera al pasar de disco a disco, de modo similar a lo que sucede en las torres de relleno al fluir el líquido de unas piezas a otras.

TABLA I
CARACTERÍSTICAS DE LOS DISCOS

Número de discos	38
Diámetro, cm	1,55
Espesor, cm	0,32
Perímetro medio para la circulación de líquido, cm	3,53
Diámetro equivalente para la circulación de gas, cm	1,66
Espacio libre, % (columna seca)	91,9
Superficie interfacial*, cm ²	208,5

En la figura 1 se representa un esquema del montaje utilizado.

En todas las experiencias la composición del gas que entraba en la columna se determinó a partir de los caudales de soluto y aire medidos con los co-

* Sin tener en cuenta el espesor de la película líquida y las zonas de contacto entre los discos.

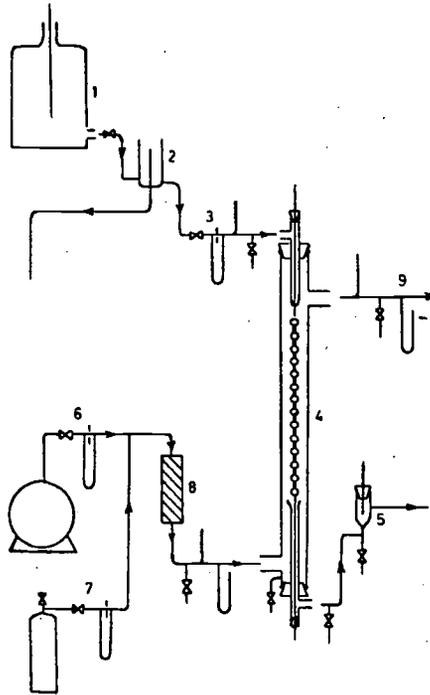


FIG. 1.—Esquema de la comuna

- | | |
|--------------------------|-------------------------|
| 1. Depósito de líquido. | 5. Salida de líquido. |
| 2. Vertedor. | 6. Diafragma de aire. |
| 3. Diafragma de líquido. | 7. Diafragma de soluto. |
| 4. Columna de discos. | 8. Mezclador. |
| | 9. Salida del gas. |

respondientes diafragmas calibrados. Mediante análisis químicos se podían conocer las concentraciones de soluto en el líquido a la entrada y salida de la columna, lo que permitía por balance de materiales calcular la composición del gas a la salida de la columna.

Los coeficientes globales de transferencia se calcularon a partir de la cantidad de soluto absorbida y la medida logarítmica de la fuerza impulsora.

$$K_G = \frac{N_A}{\Delta P_{mL}} \quad (1)$$

$$K_L = \frac{N_A}{\Delta c_{mL}} \quad (2)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS MISMOS

A) SISTEMA CO_2 — H_2O

Por tratarse de un sistema en que la resistencia a la transferencia de materia reside exclusivamente en la fase líquida, se estudió preferentemente la influencia que el caudal de humectación ejercía sobre k_L . También se investigó el efecto que sobre este coeficiente pudieran tener el caudal gaseoso y el número, tamaño y naturaleza de los discos de la columna.

En la figura 2 se han representado los coeficientes de transferencia obtenidos para este sistema, de la forma k_L/D_L frente al módulo de Reynolds del

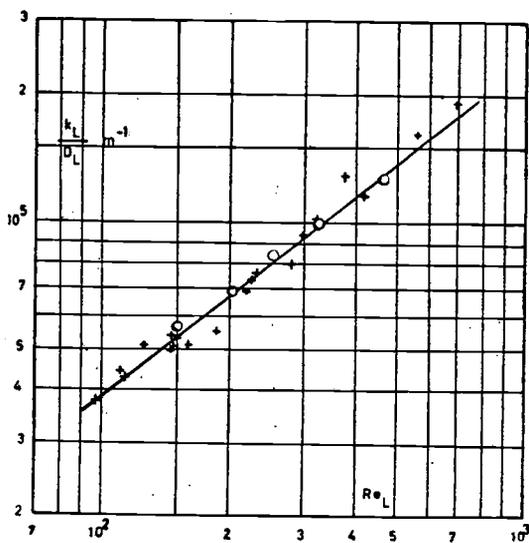


FIG. 2. — Sistema CO_2 — H_2O . Influencia del caudal de humectación. +, valores obtenidos con 38 discos. o, valores obtenidos con 19 discos

líquido en coordenadas logarítmicas, observando que los puntos quedan bien alineados por una recta de ecuación,

$$\frac{k_L}{D_L} = 1020 \left(\frac{4 L_h}{\mu_L} \right)^{0.80} \quad (3)$$

concordante con la ecuación dimensional de Sherwood y Holloway (2) deducida para torres de relleno y que de acuerdo con Stephens y Morris (1) puede expresarse en función del coeficiente de transferencia superficial y del caudal de humectación de la siguiente forma:

$$\frac{k_L}{D_L} = a \left(\frac{4 L_h}{\mu_L} \right)^n \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^s \quad (4)$$

en la que n varía entre 0.54 y 0.78, según el tipo de relleno, y a es una constante dimensional característica del relleno. Para el exponente s del módulo de Schmidt propusieron el valor constante 0.5.

La pequeña variación del módulo de Schmidt en todas nuestras experiencias (osciló entre 620 y 800) impidió la comprobación del exponente 0.5 a que viene afectado según los citados autores, pero admitiéndolo de acuerdo con la teoría de la penetración de Higbie, que establece la proporcionalidad entre k_L y $D_L^{1/2}$, y tomando un valor medio para dicho módulo igual a 724, comparando las ecuaciones (3) y (4) se deduce para a el valor 38, y con ello, en definitiva, la siguiente ecuación para representar nuestros resultados:

$$\frac{k_L}{D_L} = 38 \left(\frac{4 L_h}{\mu_L} \right)^{0.80} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{0.5} \quad (5)$$

Respecto a la influencia del caudal de gas y número de discos se comprobó que no ejercían efecto alguno sobre el coeficiente de transferencia.

Sin embargo, el tamaño y material de los discos sí que ejercen influencia sobre k_L . Esta podría ser la explicación de los diferentes resultados obtenidos para el coeficiente de transferencia con este mismo sistema por diferentes investigadores (1), (3), (4), (5) (fig. 3). Posiblemente, los diferentes materiales determinan que el espesor de la película líquida no sea igual para idénticos

TRANSFERENCIA DE MATERIA EN LOS PROCESOS DE ABSORCIÓN

caudales de humectación, y con ello el tiempo de contacto entre gas y líquido variará aún trabajando en condiciones análogas. No obstante, por la concordancia de nuestros resultados con los de Stephens y Morris (1), consideramos que los factores de relleno propuestos (6) para la extrapolación de los valores de k_L , obtenidos con una columna de discos a escala industrial, son aplicables en nuestro caso.

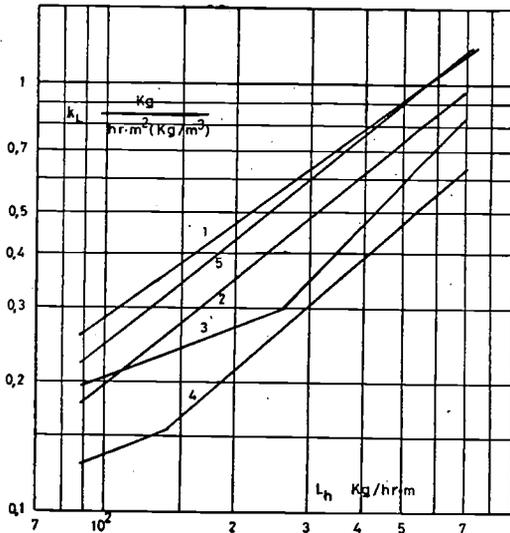


FIG. 3.— Sistema CO_2 — H_2O . Valores de k_L obtenidos por diferentes investigadores a 20°C . 1, Stephens y Morris. 2, Bugarel. 3, Taylor y Roberts. 4, Mika. 5, esta investigación

B) SISTEMA NH_3 — AIRE — H_2O .

Como para este sistema la mayor parte de la resistencia a la transferencia de materia reside en la fase gaseosa, se hicieron dos series de experiencias a fin de poder investigar separadamente el efecto que sobre el coeficiente de transferencia k_g ejercían tanto la velocidad relativa del gas como el caudal de humectación.

En la figura 4 se han representado los valores de k_g frente a las correspondientes velocidades relativas del gas ($L_n = 283,5 \text{ Kg/hr. m}$). Utilizando coor-

denadas logarítmicas los puntos quedan alineados sobre una recta, y pueden ser representados, por tanto, por la ecuación

$$k_G = 59 V^{0.67} \quad (6)$$

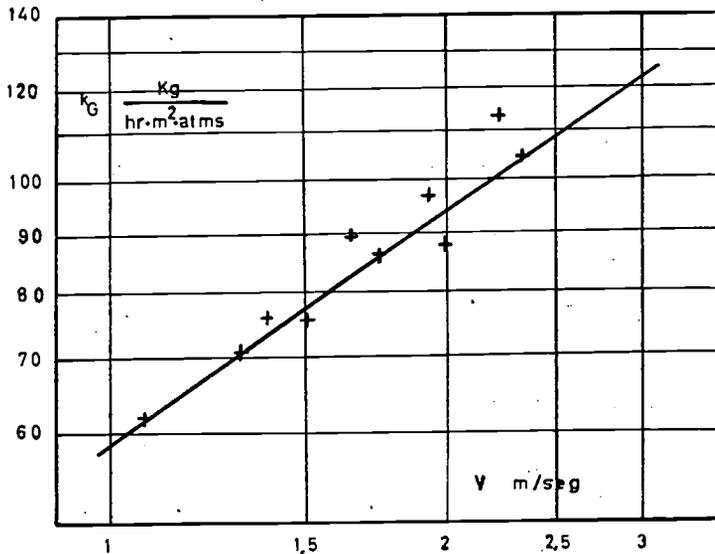


FIG. 4. — Sistema NH₃ — aire — H₂O. Influencia de la velocidad relativa del gas ($L_n = 283,5$ Kg/hr · m)

En la figura 5 se han representado los valores de k_G frente a los respectivos caudales de humectación en coordenadas logarítmicas ($V = 1.40$ m/seg). La alineación de los puntos sobre una recta permite representarlos por la ecuación:

$$k_G = 35.5 L_n^{0.13} \quad (7)$$

La influencia de la velocidad relativa del gas y del caudal de humectación sobre el coeficiente de transferencia k_G , puesta de manifiesto y reflejada por las ecuaciones (6) y (7), permite escribir la siguiente ecuación:

$$k_G = b L_n^{0.13} V^{0.67} \quad (8)$$

en la que b dependerá de la temperatura y de las unidades que se manejen. Igualando las ecuaciones (6) y (8) para $L_n = 283.5$ Kg/hr. m, o bien (7) y (8)

TRANSFERENCIA DE MATERIA EN LOS PROCESOS DE ABSORCIÓN

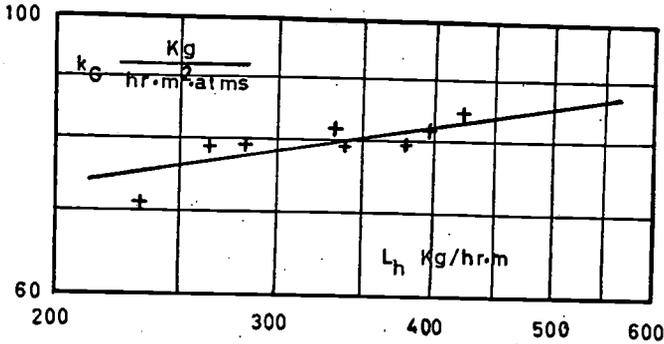


Fig. 5. — Sistema NH_3 — aire — H_2O . Influencia del caudal de humectación ($V = 1,40$ m/seg)

para $V = 1,40$ m/seg, se deduce para b , en ambos casos, $28,3$ y con ello se llega a la ecuación

$$k_G = 28,3 L_h^{0,13} V^{0,67} \quad (9)$$

válida para este sistema a la temperatura de experimentación 15°C .

Comparando nuestros resultados con los de otros investigadores (1) (3) (4) que estudiaron este mismo sistema, de nuevo se observa nuestra concordancia con los resultados de Stephens y Morris y la discrepancia con los obtenidos por los restantes investigadores, seguramente por las mismas causas que al tratar el sistema CO_2 — H_2O .

C) SISTEMA SO_2 — AIRE — H_2O .

Las propiedades físicas de este sistema indican que tanto la fase líquida como la fase gaseosa deben oponer una resistencia apreciable a la transferencia de materia, por lo que se proyectaron las experiencias adecuadas para poder estudiar el efecto de las distintas variables que se saben afectan a los coeficientes individuales de transferencia.

Teniendo en cuenta que para sistemas que obedecen la ley de Henry puede escribirse:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L} = \frac{H}{K_L} \quad (10)$$

JOSÉ MIGUEL BORDERÍA SIMÓ

y que la influencia que sobre los coeficientes individuales ejercen el caudal de humectación y la velocidad relativa del gas puede quedar reflejada mediante ecuaciones de la forma

$$k_G = a L_h^s V^m \quad (11)$$

$$k_L = b L_h^r \quad (12)$$

con las cinco primeras series de experiencias, cada una para un valor del caudal de humectación, y variando en ellas la velocidad relativa del gas, se representó $1/K_G$ frente a $1/V^{0.67}$ (fig. 6); el exponente 0.67 se encontró por ser el que mejor ajustaba los puntos experimentales a una recta. A partir de las pendientes y ordenadas en el origen de las rectas resultantes se representaron en coordenadas logarítmicas ($a L_h^s$) y ($b L_h^r$) frente a L_h (fig. 7), encontrando para las constantes los valores

$$a = 27 \quad s = 0.27 \quad b = 5.3 \cdot 10^{-3} \quad r = 0.80$$

válidas para la temperatura de 15° C y una concentración de SO₂ en el gas de 5 %.

Al estudiar la influencia de concentración de SO₂ en el gas, se encontró que ésta es despreciable en el margen de concentraciones estudiado (3 — 14 %) y, por último, la influencia de la temperatura podía ponerse de manifiesto mediante las ecuaciones

$$\frac{k_{G1}}{k_{G2}} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{0.56} \quad (15)$$

y

$$k_L \propto e^{0.020 t_L} \quad (16)$$

Generalizando las ecuaciones (13) y (14) con las propuestas en la bibliografía (1) para los coeficientes individuales de transferencia, se obtuvieron, para k_G :

$$\frac{k_G \cdot P}{V \cdot \rho_a} = e \left(\frac{V \rho_G D}{\mu_G} \right)^{-0.33} \left(\frac{\mu_G}{\rho_G D_G} \right)^{-0.56} \quad (17)$$

TRANSFERENCIA DE MATERIA EN LOS PROCESOS DE ABSORCIÓN

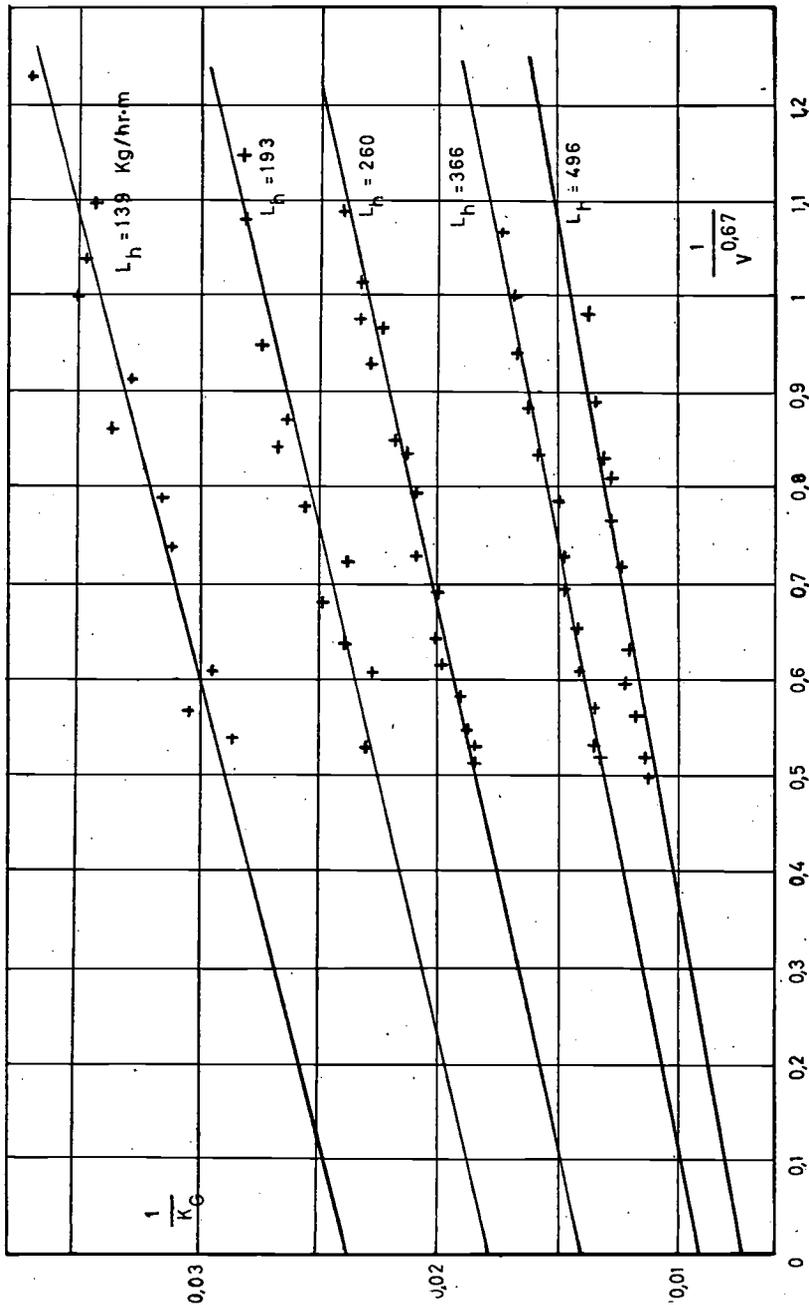


Fig. 6. — Sistema SO₂ — aire — H₂O. Cálculo de las constantes a, b, r y s de las ecuaciones (11) y (12)

siendo

$$e = 0,033 L_h^{0,27} \quad (18)$$

y para k_L

$$\frac{k_L}{D_L} = 38 \left(\frac{4 L_h}{\mu_L} \right)^{0,80} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{0,50} \quad (19)$$

siendo esta última idéntica a la ecuación (5) obtenida con el sistema CO_2 — H_2O .

Comparando nuestros resultados con los obtenidos por otros investigadores en torres de relleno (7) se encontró que en condiciones análogas los valores de k_G , obtenidos con una columna de discos, eran solamente 10 % superiores a aquéllos, lo que nos hace pensar que incluso para la determinación experimental de los mismos pueden resultar más idóneas las columnas de discos que las columnas de paredes humedecidas.

Los valores de k_L para iguales caudales de humectación, teniendo en cuenta los correspondientes factores de relleno, resultaron prácticamente iguales.

También se calcularon con las ecuaciones (17), (18) y (19) alturas de relleno de columnas industriales en funcionamiento, encontrando una buena concordancia con las alturas reales.

D) SISTEMA SO_2 — AIRE — NH_3 — H_2O .

En este sistema el anhídrido sulfuroso absorbido reacciona con el amoníaco contenido en el líquido y origina sulfito amónico. Por tratarse de una reacción iónica, la velocidad con que se desarrolla debe ser muy elevada, y por el exceso de amoníaco en disolución debe también considerarse total. Ambas circunstancias hacían suponer que la reacción se desarrollaría probablemente en la superficie del líquido y que el proceso estaría controlado por la transferencia a través de la fase gaseosa. Por estas razones se realizaron dos series de experiencias, a fin de estudiar por separado la influencia de la velocidad relativa del gas y del caudal de humectación sobre el coeficiente global de transferencia K_G que en este caso suponemos coincide con el coeficiente individual k_G .

TRANSFERENCIA DE MATERIA EN LOS PROCESOS DE ABSORCIÓN

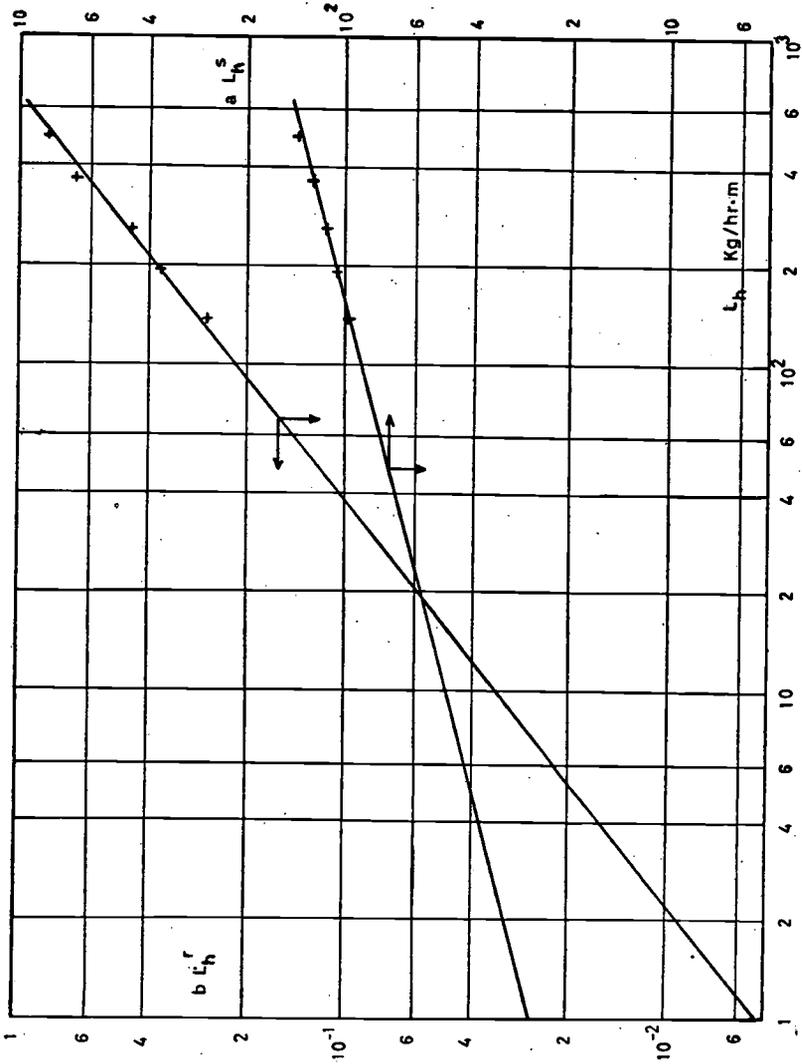


Fig. 7. — Sistema SO_2 — aire — H_2O . Cálculo de las constantes a , b , r y s de las ecuaciones (11) y (12)

Representando los valores de k_G de la primera serie de experiencias frente a las respectivas velocidades del gas en coordenadas logarítmicas, figura 8, los puntos quedan alineados sobre una recta de ecuación

$$k_G = 146 \cdot V^{0.67} \quad (20)$$

y representando los valores de k_G , obtenidos en la segunda serie ($V = 1'60$ m/seg) frente al caudal de humectación en coordenadas logarítmicas, los puntos quedan alineados sobre la recta (figura 9).

$$k_G = 127 L_h^{0'08} \quad (21)$$

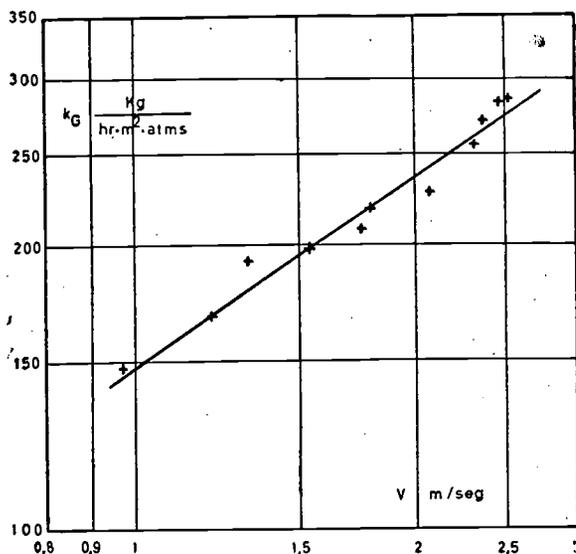


FIG. 8. — Sistema SO_2 — aire — NH_3 — H_2O . Influencia de la velocidad relativa del gas ($L_h = 275$ Kg/hr · m)

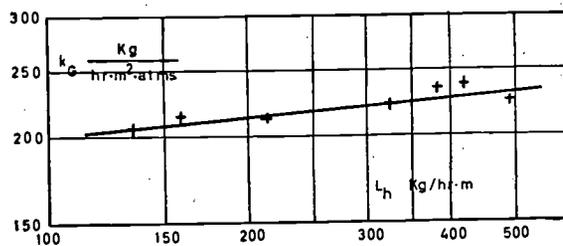


FIG. 9. — Sistema SO_2 — aire — NH_3 — H_2O . Influencia del caudal de humectación ($V = 1,60$ m/seg)

A partir de las ecuaciones (20) y (21), y de una manera similar a como se hizo en el sistema NH_3 — aire — H_2O , se obtiene la ecuación

$$k_G = 93 L_h^{0'08} \cdot V^{0'67} \quad (22)$$

TRANSFERENCIA DE MATERIA EN LOS PROCESOS DE ABSORCIÓN

válida para las condiciones de experimentación (18° C; 3 % de SO₂ en el gas).

Comparando los valores de k_G , calculados con la ecuación (22), con los que se obtendrían a partir de (17) y (18) en condiciones idénticas, se observa que los primeros son ligeramente superiores a los segundos. Ahora bien, esta diferencia es suficientemente pequeña para permitir suponer que la resistencia a la transferencia de materia reside exclusivamente en la fase gaseosa. Por tanto, pueden extenderse a este sistema las conclusiones que sobre la influencia de la temperatura del gas y de la concentración de anhídrido sulfuroso en el mismo se hicieron al estudiar el sistema SO₂ — aire — H₂O.

E) SISTEMA SO₂ — AIRE — SO₃ (NH₄)₂ — H₂O.

1.º *Coefficientes globales de transferencia de materia.*

Por tratarse en este caso de un proceso de absorción acompañado de reacción química, puesto que el anhídrido sulfuroso al absorberse reacciona con el sulfito amónico disuelto para originar el correspondiente bisulfito amónico, se estudió sucesivamente la influencia que sobre el coeficiente global de transferencia pudieran ejercer las siguientes variables: velocidad relativa del gas, caudal de humectación, concentración de sulfito amónico en el líquido, concentración de anhídrido sulfuroso en el gas, temperatura del líquido y número de discos de la columna (por haberse visto obligados a trabajar con un número variable de ellos en ciertos casos).

Para la primera de las variables estudiadas, la influencia de la velocidad relativa del gas se encontró que en el intervalo de velocidades investigado (0'8 — 2'8 m/seg) esta variación no ejercía influencia alguna sobre los coeficientes globales de transferencia.

En la figura 10 se han representado los valores de los coeficientes globales K_G , obtenidos con nuevas series de experiencias, frente a los respectivos caudales de humectación en coordenadas logarítmicas. Para todas las experiencias se mantuvo constante la concentración de SO₂ en el gas ($y = 3'2$ % de SO₂) variando para cada serie la concentración de anhídrido sulfuroso combinado como sulfito amónico en el líquido, c_B . La influencia de esta variable quedaba reflejada por la ecuación

$$K_G = (0'47 c_B + 0'61) L_h^{0'80} \quad (23)$$

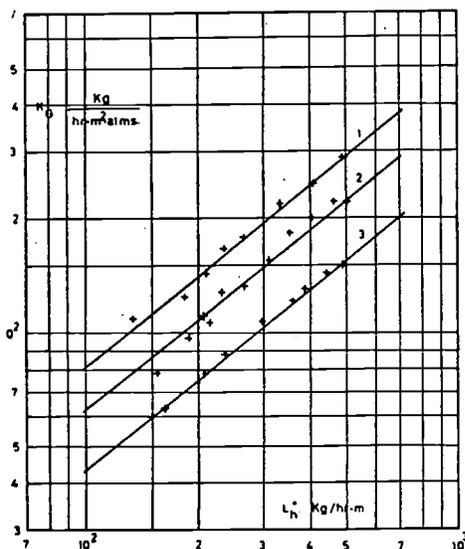


FIG. 10. — Sistema SO_2 — aire — SO_2 , $(\text{NH}_4)_2$ — H_2O . Influencia de la concentración de SO_2 combinado en el líquido. 1, $c_B = 3$ gr SO_2 combinado/100 cm^3 de solución. 2, $c_B = 2$ gr SO_2 combinado/100 cm^3 de solución. 3, $c_B = 1$ gr SO_2 combinado/100 cm^3 de solución

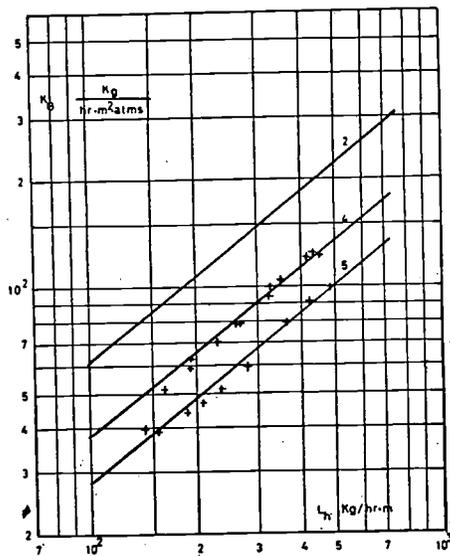


FIG. 11. — Sistema SO_2 — aire — SO_2 , $(\text{NH}_4)_2$ — H_2O . Influencia de la concentración de SO_2 en el gas. 2, $y = 3,2$ % de SO_2 en volumen. 4, $y = 8,0$ % de SO_2 en volumen. 5, $y = 13,5$ % de SO_2 en volumen

En la figura 11 se han representado los valores de K_G frente a los correspondientes valores del caudal de humectación en coordenadas logarítmicas, obtenidas con series de experiencias realizadas para estudiar la influencia de la concentración de SO_2 en el gas ($c_B = 2$ % de SO_2 combinado). Las rectas resultantes permiten escribir la ecuación

$$K_G = 3'05 y^{-0'57} L_h^{0'80} \quad (24)$$

siendo y la concentración de anhídrido sulfuroso en el gas en % en volumen.

Experiencias realizadas en condiciones idénticas, pero con variable número de discos en la columna, se encontró que no ejercían influencia alguna sobre el coeficiente de transferencia K_G .

La influencia de la temperatura queda reflejada por la ecuación

$$K_G \propto e^{0'0091 t_L} \quad (25)$$

TRANSFERENCIA DE MATERIA EN LOS PROCESOS DE ABSORCIÓN

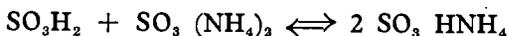
A partir de las ecuaciones (23), (24) y (25), que reflejan la influencia de las distintas variables sobre K_G , puede escribirse:

$$K_G = (0'47 c_B + 0'61) \left(\frac{3'20}{y} \right)^{0'57} \left(\frac{e^{0'0091 t_L}}{e^{0'223}} \right) L_h^{0'80} \quad (26)$$

ecuación útil para la predicción del coeficiente global K_G con columna de discos, para valores de las variables comprendidos en los intervalos investigados.

2.º *Coeficiente individual de transferencia en la fase líquida: Influencia de la reacción química.*

Comparando los valores del coeficiente global de transferencia K_G , obtenidos para este sistema, con los que se obtienen para el coeficiente individual correspondiente a la fase gaseosa en condiciones similares, mediante la ecuación (22), se observa que aquéllos son siempre inferiores a éstos. Esta circunstancia demuestra, puesto que $1/K_G > 1/k_G$, que a pesar de la reacción química que simultáneamente se desarrolla con la absorción del anhídrido sulfuroso en la fase líquida,



la resistencia a la transferencia opuesta por ésta tiene un valor apreciable.

La naturaleza iónica de los reaccionantes permite prever que la reacción indicada se desarrollará rápidamente. La constante de equilibrio de esta reacción es del orden de 10^4 a $25^\circ C$, lo que permite esperar un franco desplazamiento hacia la derecha a la temperatura de experimentación.

Los antecedentes indicados hicieron plausible pensar *a priori* que quizás nos encontráramos en el segundo de los casos expuesto en la bibliografía (6) al tratar de los procesos de absorción con reacción química desde el punto de vista de la doble película.

Los resultados obtenidos para k_L se han representado en las figuras (12) y (13). Del examen de las rectas obtenidas se deducen las siguientes consecuencias:

1.º

$$k_L \propto \left(\frac{L_h}{\mu_L} \right)^{1'3} \quad (27)$$

2.º Como era lógico esperar $k_L > k_L^0$, siendo k_L^0 el coeficiente de transferencia en ausencia de reacción química.

3.º Representando los valores de k_L frente a la concentración media de SO_3 , $(\text{NH}_4)_2$ en el líquido sin reaccionar, B_L , en coordenadas logarítmicas, obtenidos para valores del módulo de Reynolds, $4L_h/\mu_L = 60$ con las tres series de experiencias en las que se mantuvo constante la concentración de SO_2 en el gas (figura 14), se tiene:

$$k_L \propto B_L \quad (28)$$

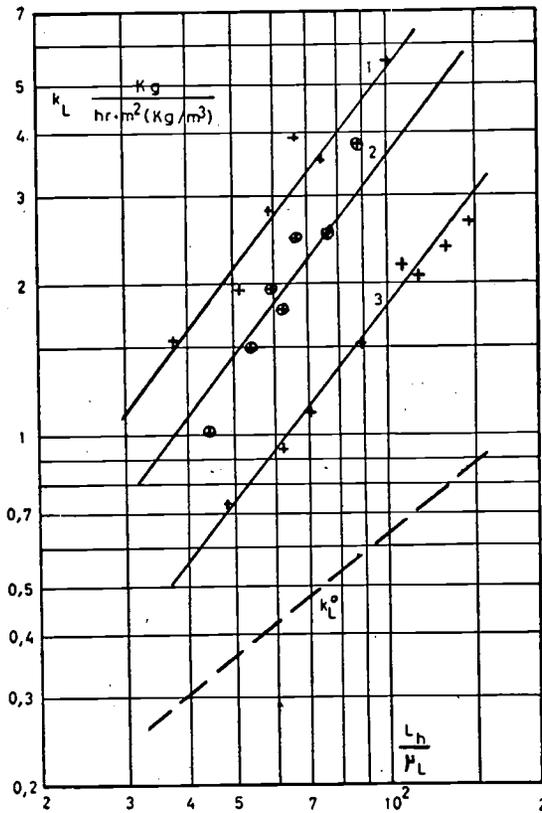


FIG. 12. — Sistema SO_2 — aire — SO_3 , $(\text{NH}_4)_2$ — H_2O . Influencia de la concentración de sulfito amónico en el líquido

- 1, $B_L = 41,0 \text{ Kg SO}_3 (\text{NH}_4)_2/\text{m}^3 \text{ H}_2\text{O}$.
- 2, $B_L = 27,0 \text{ Kg SO}_3 (\text{NH}_4)_2/\text{m}^3 \text{ H}_2\text{O}$.
- 3, $B_L = 14,0 \text{ Kg SO}_3 (\text{NH}_4)_2/\text{m}^3 \text{ H}_2\text{O}$.

TRANSFERENCIA DE MATERIA EN LOS PROCESOS DE ABSORCIÓN

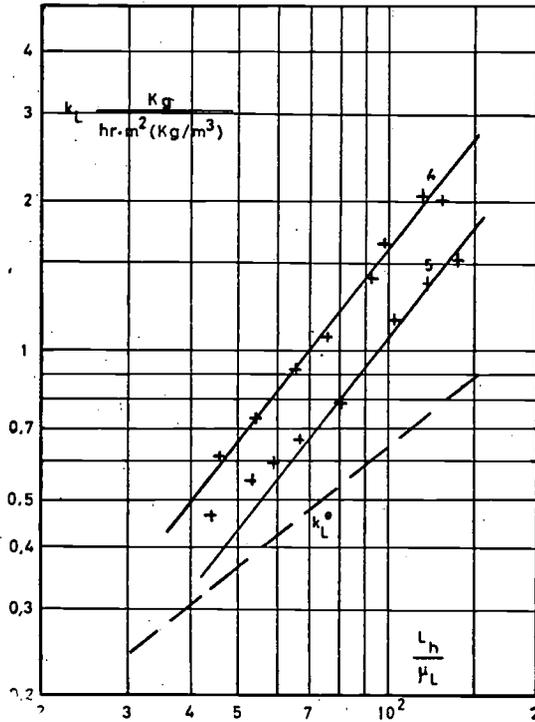


FIG. 13. — Sistema SO_2 — aire — $\text{SO}_2(\text{NH}_4)_2$ — H_2O . Influencia de la concentración de SO_2 en el gas

4, $y = 0,080$ moles SO_2 /mol de gas
 5, $y = 0,135$ moles SO_2 /mol de gas

4.º Representando los valores de k_L frente a la concentración de anhídrido sulfuroso disuelto en la interfase, A_1 , para valores de $4 \text{ L}_h/\mu_L = 60$ y con las tres series de experiencias para las que B_L permaneció constante (fig. 15) se encuentra

$$k_L \propto \frac{1}{A_1} \quad (29)$$

5.º De (28) y (29) se tiene finalmente

$$k_L \propto \frac{B_L}{A_1} \quad (30)$$

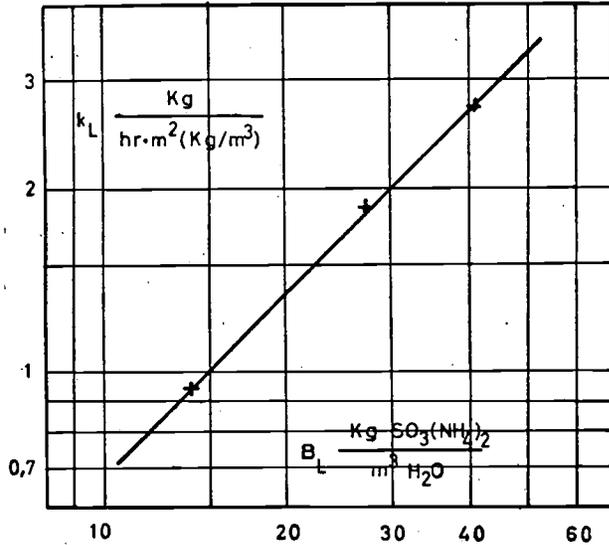


FIG. 14. — Sistema SO_2 — aire — $\text{SO}_3(\text{NH}_4)_2$ — H_2O . Valores de k_L frente a B_L para $L_h/\mu_L = 60$

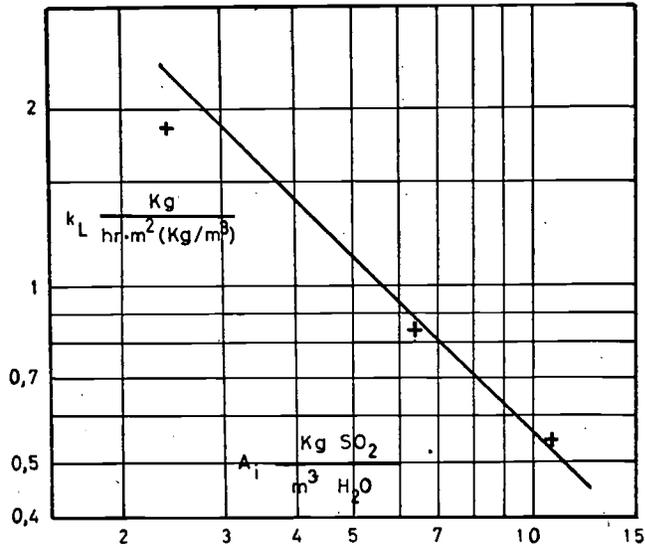
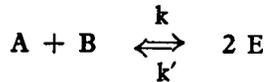


FIG. 15. — Sistema SO_2 — aire — $\text{SO}_3(\text{NH}_4)_2$ — H_2O . Valores de k_L frente a A_1 para $L_h/\mu_L = 60$

TRANSFERENCIA DE MATERIA EN LOS PROCESOS DE ABSORCIÓN

Para la deducción de una ecuación representativa de k_L , la reacción que se desarrolla en la fase líquida del sistema estudiado es del tipo



Supóngase en principio, para mayor generalidad, que esta reacción no fuera infinitamente rápida, y representese, respectivamente, por k y k' las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa.

Efectuamos tres balances de materiales de A, B y E en una capa de fluido de espesor dx en el seno del líquido, a través de la cual tiene lugar la transferencia por difusión. Balance de A:

$$-\frac{\delta A}{\delta \theta} = -D_A \frac{\delta A}{\delta x} + D_A \left[\frac{\delta A}{\delta x} + \frac{\delta}{\delta x} \left(\frac{\delta A}{\delta x} \right) \right] - kAB + k'E \quad (31)$$

es decir, operando,

$$D_A \frac{\delta^2 A}{\delta x^2} = kAB - k'E^2 - \frac{\delta A}{\delta \theta} \quad (32)$$

Balance de B:

$$D_B \frac{\delta^2 B}{\delta x^2} = kAB - k'E^2 - \frac{\delta B}{\delta \theta} \quad (33)$$

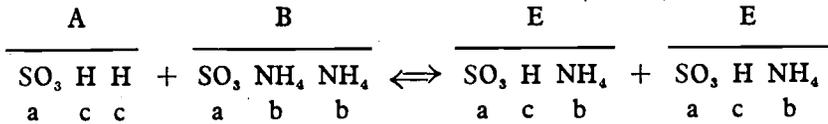
Balance de E:

$$D_E \frac{\delta^2 E}{\delta x^2} = -kAB + k'E^2 + \frac{\delta E}{\delta \theta}$$

En el caso del tipo de reacción que nos ocupa, de acuerdo con las ideas de Olander (8), resulta conveniente plantear las ecuaciones de balances de materiales, relativas a los grupos atómicos (SO_3) (NH_4) y (H), constituyentes

de reaccionantes y productos, a partir de las tres ecuaciones de balances ya deducidas.

La ecuación puede representarse así:



en la que $\text{SO}_3 \text{ H}_2 = \text{A} = a c c$; $\text{SO}_3 (\text{NH}_4)_2 = \text{B} = a b b$; y $\text{SO}_3 \text{ H NH}_4 = \text{E} = a c b$.

A partir de las ecuaciones de balances (32), (33) y (34) los balances de los grupos atómicos a , b y c , a través de una capa de fluido de espesor dx , podrán expresarse así:

Balance de a : (32) + (33) + 2 (34)

$$D_A \frac{\delta^2 A}{\delta x^2} + D_B \frac{\delta^2 B}{\delta x^2} + 2 D_E \frac{\delta^2 E}{\delta x^2} = \frac{\delta}{\delta \theta} (-A - B + 2E) \quad (35)$$

Balance de b : 2(33) + 2 (34)

$$2 D_B \frac{\delta^2 E}{\delta x^2} + 2 D_E \frac{\delta^2 E}{\delta x^2} = \frac{\delta}{\delta \theta} (-2B + 2E) \quad (36)$$

Balance de c : 2(32) + 2 (34)

$$2 D_A \frac{\delta^2 A}{\delta x^2} + 2 D_E \frac{\delta^2 E}{\delta x^2} = \frac{\delta}{\delta \theta} (-2A + 2E) \quad (37)$$

En el sistema formado por las tres últimas ecuaciones (35), (36) y (37), sólo dos de ellas son independientes, como fácilmente se advertirá. Consideremos, pues, el sistema formado por dos cualesquiera de ellos (36) y (37). Estas dos ecuaciones, juntamente con la ecuación de equilibrio,

$$K = \frac{E^2}{A \cdot B} \quad (38)$$

TRANSFERENCIA DE MATERIA EN LOS PROCESOS DE ABSORCIÓN

(en principio hemos supuesto que la reacción no es infinitamente rápida) y las condiciones límites apropiadas determinan completamente los perfiles de concentraciones A, B y E, y la velocidad de transferencia de la especie A entre la fase gaseosa inerte y la líquida reaccionante (en realidad se advertirá que suponemos que, de acuerdo con lo indicado anteriormente, el anhídrido sulfuroso se convierte en la especie $A = \text{SO}_3\text{H}_2$).

Resolvamos el sistema de ecuaciones diferenciales formado por (36) y (37), de acuerdo con las dos teorías que actualmente se aceptan, la de la doble película de Whitman, en que se considera un proceso estacionario de transferencia, y la de penetración de Higbie y Danckwerts, en que se acepta el proceso de transferencia no estacionario.

Teoría de la doble película. En este caso, las derivadas respecto al tiempo en las ecuaciones (36) y (37) se anulan, puesto que se acepta un proceso de transferencia estacionario. Dichas dos ecuaciones quedan, pues, reducidas a

$$D_A \frac{\delta^2 A}{\delta x^2} + D_E \frac{\delta^2 E}{\delta x^2} = 0 \quad (39)$$

$$D_B \frac{\delta^2 B}{\delta x^2} + D_E \frac{\delta^2 E}{\delta x^2} = 0 \quad (40)$$

Las soluciones generales de estas dos ecuaciones son:

$$D_A A + D_E E = a_1 x + a_2 \quad (41)$$

$$D_B B + D_E E = a_3 x + a_4 \quad (42)$$

siendo a_1, a_2, a_3 y a_4 constantes de integración.

La restricción del supuesto equilibrio que se aplica a toda la película está expresada por la ecuación (38). Las cuatro condiciones límites son:

$$\text{para } x = 0 \quad A = A_1 \quad (43)$$

$$x = x_L \quad A = A_L \quad (44)$$

$$B = B_L \quad (45)$$

La cuarta condición límite expresa la incapacidad de B o E para atravesar la interfase

$$D_B \frac{\delta B}{\delta x} + D_E \frac{\delta E}{\delta x} = 0 \quad (46)$$

El caudal de transferencia de A desde la fase gaseosa inerte es igual al caudal molar total A a través de la fase líquida reaccionante:

$$N_A = -D_A \frac{dA}{dx} - D_E \frac{dE}{dx} \quad (47)$$

De (41) y (47) se deduce:

$$N_A = -a_1 \quad (48)$$

Teniendo en cuenta (48) y (38) y las cuatro condiciones límites (43), (44), (45) y (46) se puede resolver el sistema formado por las ecuaciones (41) y (42), encontrándose para k_L la expresión

$$k_L = k_L^\circ \left(1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{\varphi}{A_1 - A_L} \right) \quad (49)$$

en la que

$$\begin{aligned} \varphi = B_L - B_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{D_E}{D_B} \right) \left[\left(\left(\frac{D_E}{D_B} K A_1 \right)^2 + 4 K A_1 B_L + \right. \right. \\ \left. \left. + 4 \frac{D_E}{D_B} K A_1 \sqrt{K A_L B_L} \right)^{1/2} - \frac{D_E}{D_B} K A_1 - 2 \sqrt{K A_L B_L} \right] \quad (50) \end{aligned}$$

Para valores de K grandes, es decir, para una reacción de segundo orden, rápida e irreversible, en la ecuación (49) $A_L = 0$ y en la (50) $B_1 = 0$, y por tanto $\varphi = B_L$, convirtiéndose (49) en

$$k_L = k_L^\circ \left(1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{B_L}{A_1} \right) \quad (51)$$

TRANSFERENCIA DE MATERIA EN LOS PROCESOS DE ABSORCIÓN

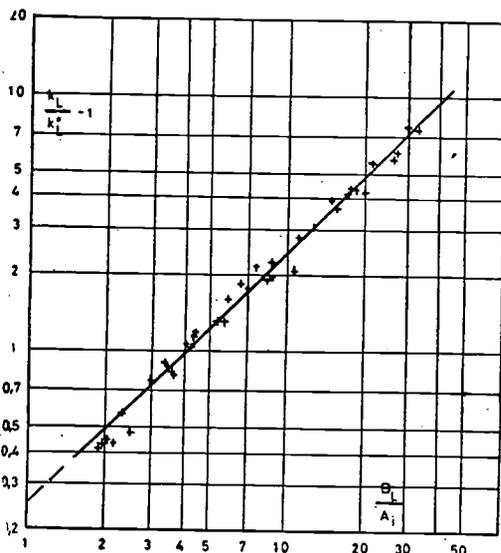


FIG. 16. — Sistema SO_2 — aire — $\text{SO}_3(\text{NH}_4)_2$ — H_2O . Deducción de la ecuación (54) representativa de los valores experimentales de k_L .

Teoría de la penetración. No se conoce solución analítica a las ecuaciones (36) y (37).

De acuerdo con Olander (8) y Sherwood y Pigford (9), para el caso de una reacción de segundo orden, rápida e irreversible, el coeficiente de transferencia puede expresarse mediante la ecuación

$$k_L = k_L^0 \left(1 + \frac{B_L}{A_1} \right) \quad (52)$$

análoga a la (51) para el caso de que $D_A = D_B$.

Sheswood y Pigford (9) propusieron generalizar la ecuación (52) para el caso $D_A \neq D_B$, introduciendo la razón D_B/D_A como factor de la B_L/A_1 , es decir, utilizar la ecuación (51) deducida para el caso de difusión estacionaria como solución muy aproximada.

Nuestra conclusión, expresada por la ecuación (30), que sugería que el coeficiente k_L era una función de la razón B_L/A_1 , concuerda perfectamente con la ecuación (51).

En efecto, en la figura (16) se han representado en coordenadas logarítmicas los valores de $(k_L/k_L^\circ) - 1$ frente a B_L/A_1 para todas nuestras experiencias; los puntos quedan perfectamente alineados sobre una recta de pendiente unidad, cuya ecuación es:

$$\frac{k_L}{k_L^\circ} - 1 = 0,25 \frac{B_L}{A_1}$$

o bien:

$$k_L = k_L^\circ \left(1 + 0,25 \frac{B_L}{A_1} \right)$$

totalmente de acuerdo con la ecuación (51) y que indica que la difusividad del sulfito amónico D_B es bastante inferior a la del anhídrido sulfuroso D_A .

Parece, pues, evidente que el sistema SO_2 — aire — SO_3 $(NH_4)_2$ — H_2O constituye un caso de absorción con reacción química de segundo orden, rápida e irreversible, controlando el proceso total la velocidad de difusión del sulfito amónico a través del líquido.

F) SISTEMA SO_2 — AIRE — SO_3 HNH_4 — H_2O .

Con el estudio de este sistema se pretendía aclarar el posible efecto salino que pudiera ejercer el bisulfito amónico disuelto en agua, en el proceso de absorción de anhídrido sulfuroso. Puesto que el coeficiente individual de transferencia k_G , para este sistema, se consideraba idéntico con el correspondiente al sistema SO_2 — aire — NH_3 — H_2O , se trataba aquí únicamente de determinar el coeficiente individual k_L . En la figura 17 se han representado los valores de k_L calculados a partir de los datos experimentales frente al caudal de humectación en coordenadas logarítmicas. Por los puntos resultantes puede hacerse pasar una recta de ecuación,

$$k_L = 6,4 \cdot 10^{-3} L_n^{0,80} \quad (55)$$

Comparando la ecuación (55) con la obtenida para representar este coeficiente en el sistema SO_2 — aire — H_2O (representada por la línea de trazos en la

TRANSFERENCIA DE MATERIA EN LOS PROCESOS DE ABSORCIÓN

misma figura) se observa que los primeros son un 17 % superiores a los segundos.

No obstante, se considera no puede deducirse consecuencia alguna de la citada diferencia, puesto que la ausencia de datos experimentales de equilibrio en la región correspondiente a las experiencias realizadas (10) obligó a deducirlos mediante extrapolación de las curvas de solubilidad del SO_2 en soluciones de bisulfito amónico, paralelamente a los de solubilidad de SO_2 en agua.

Por consiguiente, consideramos que el efecto salino que el bisulfito amónico disuelto en el agua ejerce sobre la absorción de anhídrido sulfuroso, es despreciable o muy reducido para el intervalo de concentraciones estudiado, aunque la falta de datos de equilibrio seguros en dicho intervalo impide una conclusión definitiva.

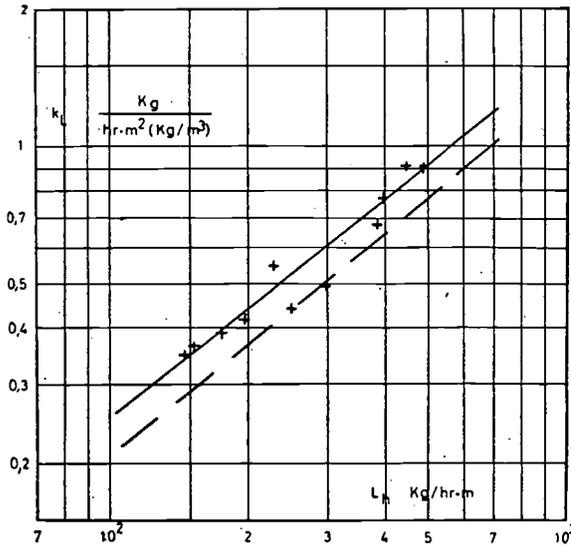


FIG. 17. — Sistema SO_2 — aire — SO_2 , HNH_4 — H_2O .
Influencia del caudal de humectación

CONCLUSIONES

Las conclusiones fundamentales de esta investigación son:

1.^a Se considera indispensable la normalización de la columna de discos, en cuanto a la naturaleza y dimensiones de los discos se refiere, para obtener con ella resultados concordantes.

2.^a Nuestros resultados indican que la columna de discos normalizada constituye la columna de laboratorio más idónea, no sólo para la determinación de los coeficientes individuales de transferencia correspondientes a la fase líquida, sino también para los de los correspondientes a la fase gaseosa.

3.^a Los factores de relleno propuestos en la bibliografía para la utilización de los coeficientes individuales de transferencia de materia, determinados en columna de discos, en el proyectado industrial, resultaron aplicables a nuestros resultados. Con ellos y los valores experimentales de los coeficientes, se determinaron alturas de relleno de columnas industriales en funcionamiento, siendo los resultados satisfactorios.

4.^a Se ha deducido una ecuación para el cálculo del coeficiente individual de transferencia a través de la fase líquida en el caso del sistema CO_2 — H_2O , en la que se refleja la influencia de las distintas variables.

5.^a Se ha deducido una ecuación para el cálculo del coeficiente individual de transferencia a través de la fase gaseosa en el caso del sistema NH_3 — aire — H_2O , en la que se refleja la influencia de las distintas variables.

6.^a Se han deducido las ecuaciones para el cálculo de los coeficientes individuales de transferencia a través de ambas fases, en el caso del sistema SO_2 — aire — H_2O , en las que se refleja la influencia de las distintas variables.

7.^a Contrariamente a lo indicado por algunos autores, en el sistema últimamente indicado la reacción entre el anhídrido sulfuroso absorbido y el agua es lo suficientemente rápida para que el sistema pueda considerarse como de pura absorción física.

TRANSFERENCIA DE MATERIA EN LOS PROCESOS DE ABSORCIÓN

8.ª La total coincidencia de las ecuaciones deducidas para el coeficiente individual de transferencia a través de la fase líquida, en el caso de los sistemas $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ y $\text{SO}_2 - \text{aire} - \text{H}_2\text{O}$

$$\frac{k_L}{D_L} = 38 \left(\frac{4 L_h}{\mu_L} \right)^{0.80} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{0.50}$$

demuestra su excelente precisión, por lo que se le considera útil para la predicción del citado coeficiente, en el caso de sistemas cualesquiera y procesos de absorción puramente física.

9.ª En el caso del sistema $\text{SO}_2 - \text{aire} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$, la resistencia a la transferencia de materia resultó residir exclusivamente en la fase gaseosa, pudiendo utilizarse para evaluarla la ecuación deducida para el sistema $\text{SO}_2 - \text{aire} - \text{H}_2\text{O}$.

10.ª Se ha deducido una ecuación para el cálculo del coeficiente global de transferencia K_G , correspondiente al sistema $\text{SO}_2 - \text{aire} - \text{SO}_3 (\text{NH}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$, en la que se refleja la influencia de las distintas variables y útil para el proyectado industrial.

11.ª Teniendo en cuenta la reacción química entre el SO_2 absorbido y el $\text{SO}_3 (\text{NH}_4)_2$ disuelto, que se desarrolla simultáneamente con el proceso de absorción en el sistema últimamente citado, se ha reducido una ecuación representativa del coeficiente individual de transferencia a través de la fase líquida, de acuerdo con las teorías de la doble película (proceso estacionario) y de la penetración (proceso no estacionario).

12.ª Parece evidente que el sistema $\text{SO}_2 - \text{aire} - \text{SO}_3 (\text{NH}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ constituye un caso de absorción con reacción química de segundo orden, rápida e irreversible, controlando el proceso total la velocidad de difusión del sulfito amónico a través del líquido.

13.ª Al estudiar el sistema $\text{SO}_2 - \text{aire} - \text{SO}_3 \text{H}_2\text{NH}_4 - \text{H}_2\text{O}$, para las pequeñas concentraciones de $\text{SO}_3 \text{H}_2\text{NH}_4$ estudiadas, no se ha observado efecto salino apreciable sobre la absorción del anhídrido sulfuroso, pudiéndose estimar la resistencia opuesta por la fase líquida a la transferencia, mediante la ecuación deducida al estudiar el sistema $\text{SO}_2 - \text{aire} - \text{H}_2\text{O}$.

14.ª Utilizados los coeficientes calculados mediante las ecuaciones deducidas para el cálculo de columnas industriales en funcionamiento, para la producción de lejías de bisulfito amónico, se demuestra la incorrección del proyecto de la misma. Con una altura de relleno, aproximadamente mitad, se obtendría el mismo resultado.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) STEPHENS, E. J., y MORRIS, G. A.: *Chem. Eng. Pro.*, 47, 232 (1951).
- (2) SHERWOOD, T. K., y HOLLOWAY, F. A.: *Trans. Am. Ins. Chem. Eng.*, 36, 21 (1940).
- (3) TAYLOR, R. F., y ROBERTS, F.: *Chem. Eng. Sci.*, 5, 168 (1956).
- (4) BUGAREL, R.: *Tesis del Instituto de Ingeniería Química*, Toulouse (1958).
- (5) MIKA, V.: *Collec. Czechos. Chem. Commun.*, 23, 1695 (1958).
- (6) MORRIS, G. A., y JACKSON, J.: «Absorption Towers». *Butterworths Scien. Publi.*, Londres (1953).
- (7) WHITNEY, R. F., y VIVIAN, J. E.: *Chem. Eng. Pro.*, 45, 323 (1949).
- (8) OLANDER, D. R.: *A. I. Ch. E. Journal*, 6, 233 (1960).
- (9) SHERWOOD, T. K., y PIGFORD, R. L.: «Absorption and Extraction». Mc. Graw Hill, New York (1952).
- (10) MARRIMER, D. E., y WHITNEY, R. P.: *Paper Trade Journal* 126, 52, mayo 20 (1948).