

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



TESIS DOCTORAL

**Transferencia de materia en procesos de absorción con  
reacción química**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Jesús Alejandro Treviño Revert**

Madrid, 2015

TRE

**UNIVERSIDAD DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**



**Serie A - n.º 94**

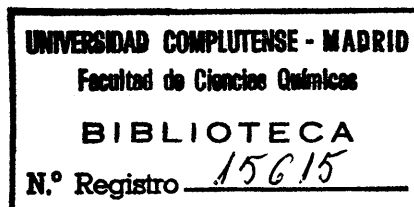
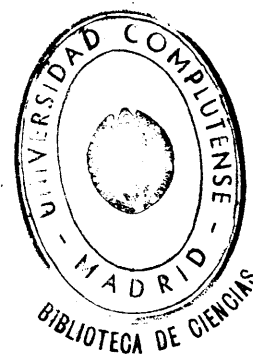
**SECCION DE QUIMICAS**

**TRANSFERENCIA DE MATERIA EN  
PROCESOS DE ABSORCION CON  
REACCION QUIMICA**

**TESIS DOCTORAL**

por

**JESUS ALEJANDRO TREVIÑO REVERT**



**Publicaciones de la Facultad de Ciencias**  
**MADRID, 1969**

**Depósito Legal: M. 2.3365-1969**  
**Impreso por el Servicio de Publicaciones de la Facultad de Ciencias**  
**Universidad de Madrid**

## RECONOCIMIENTO

La presente investigación se realizó en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid, bajo la dirección del Catedrático Dr. D. Enrique Costa Novella, en quien siempre encontré el estímulo, la ayuda y consejos que posibilitaron mi labor y a quien expreso aquí mi más sincero agradecimiento.

Asimismo, he de agradecer tanto a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid como a la Comisaría de Protección Escolar y a la Delegación Nacional de Sindicatos, la ayuda económica para la adquisición del material indispensable y las becas que me otorgaron durante el desarrollo de mi trabajo.

Por último, no quiero dejar de recordar aquí al Centro de Enseñanza Superior a quien debo mi formación científica y técnica y por tanto la posibilidad de desarrollar la presente tesis. Conste aquí mi reconocimiento al Claustro de Profesores de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid.



## INDICE

I.	RESUMEN	1
II.	INTRODUCCION	6
	ABSORCION FISICA	11
	Teoría de la película líquida	11
	Teoría de la penetración	15
	a) Teoría de Higbie	17
	b) Teoría de Danckwerts	19
	Teoría película - penetración	20
	ABSORCION CON REACCION QUIMICA	23
	INTRODUCCION	23
	REACCIONES IRREVERSIBLES	25
	(1) Orden cero	26
	(2) Orden uno, infinitamente rápida	28
	(3) Orden uno	31
	(4) Orden dos, infinitamente rápida	37
	(5) Orden dos	41
	(6) Orden (n + m), infinitamente rápida	49
	(7) Pseudo n - orden	51
	(8) Orden (n + m)	54
	REACCIONES REVERSIBLES	58
	(1) Tipo $A \rightleftharpoons E$	59
	(2) Tipo $A \rightleftharpoons 2 E$	61
	(3) Tipo $A \rightleftharpoons n E$	64
	(4) Tipo $A + B \rightleftharpoons E$	65
	(5) Tipo $A + B \rightleftharpoons 2 E$	68

(6) Tipo A+B $\rightleftharpoons$ nE	69
(7) Tipo A+B $\rightleftharpoons$ E+F	70
ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION	72
III. APARATO	75
IV. PROCEDIMIENTO	81
V. RESULTADOS; DISCUSION DE LOS MISMOS	88
INTRODUCCION	88
A.- SISTEMA SO <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> O	88
a) Consideraciones previas	88
b) Resultados experimentales	89
c) Discusión de los resultados	89
B.- SISTEMA SO <sub>2</sub> - AIRE - Na OH - H <sub>2</sub> O	94
a) Consideraciones previas	94
b) Resultados experimentales	94
c) Discusión de los resultados	96
1 - Influencia del caudal de humectación	96
2 - Influencia de la velocidad relativa del gas.	100
d) Comparación con los resultados de otros investigadores.	100
C.- SISTEMA SO <sub>2</sub> - AIRE - SO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> O	102
a) Consideraciones previas	102
b) Resultados experimentales	102
c) Discusión de los resultados	106
D.- SISTEMA SO <sub>2</sub> - AIRE - Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> K <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> O	113
a) Consideraciones previas	113
b) Resultados experimentales	114

c)	Discusión de los resultados	122
1	-Conclusiones inmediatas	122
2	-Cálculo de la constante de velocidad de la reacción.	123
3	-Interpretación de resultados	129
E.-	SISTEMA SO <sub>2</sub> - AIRE - M.E.A - H <sub>2</sub> O	129
a)	Consideraciones previas	129
b)	Resultados experimentales	129
c)	Discusión de los resultados	130
VI.	CONCLUSIONES	140
	RECOMENDACIONES	144
VII.	APENDICE	145
A.	DEDUCCIONES MATEMATICAS DE LAS ECUACIONES DE LA INTRODUCCION	145
a)	Función de distribución de edades de superficie de Danckwerts.	145
b)	Reacción de orden cero: Teoría de la película líquida.	147
c)	Reacción de orden uno : Teoría de la película líquida.	148
d)	Absorción física y reacciones de orden cero y uno: Teoría de la penetración.	148
e)	Reacción de orden uno rápida: Teoría de Higbie.	153
f)	Reacción $A \rightleftharpoons B$ : Teoría de la película líquida.	156
g)	Reacción $A \rightleftharpoons B$ : Teoría de Danckwerts.	156

h)	Reacción $A \rightleftharpoons 2E$ : Teoría de la película líquida.	157
i)	Reacción $A+B \rightleftharpoons E$ : Teoría de la película líquida.	158
j)	Reacción $A+B \rightleftharpoons E$ : Teoría de Danckwerts.	159
k)	Reacción $A+B \rightleftharpoons 2E$ : Teoría de la película líquida.	160
<b>B.</b>	<b>DETALLES DEL APARATO Y PROCEDIMIENTO</b>	<b>163</b>
a)	Características de la columna	163
b)	Dispositivos de medida	164
c)	Datos de equilibrio	167
d)	Toma de muestras	167
e)	Métodos analíticos	170
f)	Preparación de las soluciones	171
g)	Densidades y viscosidades	174
h)	Difusividades	174
<b>C.</b>	<b>CÁLCULO COMPLETO DE UN EXPERIMENTO</b>	<b>179</b>
	1 - Sistema : $SO_2 - H_2O$	179
	2 - Sistema : $SO_2 - Aire - NaOH - H_2O$	181
	3 - Sistema : $SO_2 - Aire - M.E.A. - H_2O$	183
<b>D.</b>	<b>CÁLCULO DE ERRORES</b>	<b>190</b>
<b>E.</b>	<b>RESUMEN DE DATOS NUMERICOS</b>	<b>194</b>
	<b>NOMENCLATURA</b>	<b>211</b>
	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>215</b>

## I. RESUMEN

El presente trabajo forma parte de un programa de investigación que sobre los procesos de transferencia de materia, vienen desarrollándose en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid.

Dados los excelentes resultados obtenidos con la columna de esferas y cilindros que en estudios anteriores se habían realizado con procesos de absorción física, se pensó que dicha columna podría servir de adecuado dispositivo de experimentación de procesos de absorción acompañados, en la fase líquida, de una reacción química.

Por este motivo, y con la mencionada columna se emprendió la presente investigación con los siguientes objetivos concretos:

- 1) Obtención de coeficientes individuales de transferencia de materia en procesos de absorción con reacción química simultánea de interés industrial.
- 2) Comparación de los datos experimentales obtenidos con los deducibles, mediante ecuaciones teóricas, por las distintas teorías existentes, con objeto de decidir así cual de las teorías se ajustaba más a la realidad.

3º) Con el sistema  $\text{SO}_2$ -aire- $\text{NaOH}$ - $\text{H}_2\text{O}$  se obtuvo la ecuación:

$$k_G = 193 V^{0.67}$$

en la que al no depender del caudal de humectación o mojado indica que durante la experimentación no se formaron rizos y ondulaciones en la masa líquida, causa de que el caudal de humectación influya sobre  $k_G$  por variar el área de la interfase.

4º) Los resultados obtenidos al estudiar el sistema  $\text{SO}_3 \text{Na}_2 - \text{H}_2\text{O}$  indican que la absorción se realiza con la presencia en la fase líquida de una reacción química de segundo orden rápida e irreversible.

5º) El estudio del sistema  $\text{SO}_2$ -aire- $\text{Cr}_2 \text{O}_7 \text{K}_2 - \text{H}_2\text{O}$  ha indicado que la reacción que acompaña al proceso de absorción puede considerarse de segundo orden irreversible y de velocidad moderada, habiéndose deducido para la constante de velocidad de la reacción el valor :  $k = 1160$  litros/(mol-gr) (seg).

6º) Al estudiar el sistema  $\text{SO}_2$  - aire -  $\text{MEA} - \text{H}_2\text{O}$  se encontró que la reacción que tiene lugar puede considerarse del tipo :  $A + B \rightleftharpoons E$  con todas las especies en todos los puntos a lo largo del camino de difusión con concentraciones correspondientes al equilibrio, y con un valor de la constante de equilibrio elevado (equivalente a suponer la reacción de segundo orden, rápida e irreversible).

7º) Se considera a la teoría de la película-penetración propuesta por Toor y Marchello como la más representativa de todas las existentes y se amplía y generaliza lo indicado por estos autores, al

considerar que el concepto que indica si el mecanismo de absorción se ajustará más al de la teoría de la penetración o al de la película es el de "resistencia" a la transferencia (definido por  $1/k_L$ ) mejor que el de la magnitud de los tiempos de exposición o del número de Schmidt indicados por aquellos autores, parámetros que, por otra parte, de forma agrupada aparecen en la definición de dicha "resistencia".

La concordancia de los valores experimentales obtenidos al estudiar el coeficiente individual de absorción física con los predichos por la teoría de la penetración (influencia de la potencia 0.5 de la difusividad) y la perfecta concordancia de los valores obtenidos en los tres sistemas de absorción acompañados de reacción química y los predichos por la teoría de la película líquida (influencia de la potencia 1 de la difusividad), indican que la disminución de la resistencia a la transferencia por la presencia de la reacción química, hace variar el mecanismo de absorción.

## II INTRODUCCION

La absorción de gases es una operación unitaria consistente en la separación de uno o varios componentes solubles de una mezcla gaseosa, por disolución en un líquido, que se pone en contacto con ella.

Los aparatos generalmente utilizados, son las torres de relleno, pero se emplean también torres de pisos, de pulverización o bien simples recipientes con el líquido absorbente agitado o no.

Las dimensiones que se deben especificar en el proyecto de las torres de relleno son el diámetro y la altura.

El diámetro de la torre se determina, seleccionando, por consideraciones económicas, una velocidad de operación por debajo de la velocidad de anegamiento de la torre, con el correspondiente margen de seguridad que tenga en cuenta las posibles fluctuaciones de operación.

La altura del relleno, depende del grado de recuperación del gas que se desea absorber y éste también vendrá determinado por consideraciones económicas. Una vez seleccionado el grado de recuperación, la altura de relleno se puede determinar por integración de la ecuación diferencial representativa del balance de materia en un elemento diferencial de volumen de la torre. La aplicación de las distintas fórmulas que se obtienen según las simplificaciones realizadas, implican el conocimiento de las relaciones de equilibrio gas-líquido del sistema y de los correspondientes coeficientes de transferencia de materia.

A estos coeficientes, en la mayoría de los casos, se les ha considerado como coeficientes empíricos determinables a partir de datos experimentales, que en determinadas circunstancias pueden relacionarse mediante ecuaciones empíricas, útiles en la predicción de tales coeficientes.

Es muy frecuente encontrar en la Industria Química procesos de absorción en los que el gas absorbido experimenta una reacción química en la fase líquida, siguiéndose, en muchas ocasiones, este método para la preparación de determinados productos químicos. La reacción química en la fase líquida reduce la presión parcial del gas en equilibrio con el líquido y en definitiva es como si aumentase la solubilidad de la sustancia absorbida. Si la reacción es irreversible la presión parcial de equilibrio es cero, siempre que exista reaccionante en la fase líquida.

En lo que se refiere al proceso que tiene lugar en la fase líquida, la absorción de un gas por un líquido está influenciada por dos series distintas de factores:

- a) Factores físico-químicos: Solubilidad y difusividad del gas en el líquido, concentración y difusividad de los reaccionantes si los hay, y en este último caso constante de velocidad de reacción, constante de equilibrio, etc.
- b) Factores hidrodinámicos: Geometría y escala del equipo, velocidad de circulación del líquido, densidad, viscosidad, etc. de éste.

Paralelamente con el empleo creciente de los coeficientes de transferencia de materia, surgieron intentos para su interpretación desde el punto de vista físico. En la actualidad existen distintas teorías sobre los coeficientes individuales de transferencia de materia

a través de la fase líquida, diferenciadas por las distintas hipótesis que caracterizan las condiciones hidrodinámicas del sistema. A pesar de la divergencia física y matemática de sus fundamentos, las predicciones cuantitativas son en muchos casos idénticas o muy próximas entre sí.

De estas teorías, las más importantes son: La de "la película líquida", la de "la penetración" y la de "película penetración". Puesto que el líquido siempre desciende laminarmente sobre el relleno, en todas ellas, se supone que, en primera aproximación, el flujo local de absorción de gas por el líquido es el mismo que el de una película en reposo, que en su forma más general de absorción en régimen no estacionario viene dado para el transporte molecular de la sustancia A por la expresión:

$$N_A (t) = - D_A \left( \frac{\partial A}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (1)$$

siendo:

$N_A (t)$  = Flujo instantáneo de absorción del componente A  
(  $\frac{\text{cantidad absorbida}}{\text{superficie} \times \text{tiempo}}$  )

$D_A$  = Difusividad de A en el líquido

A = Concentración del componente A

x = Distancia a la interfase gas-líquido .

Para la resolución de esta ecuación, será necesario conocer el valor de la concentración del componente A, en función de las variables: distancia a la interfase, x, y tiempo, t.

Esta función puede determinarse realizando un balance de materia en un elemento diferencial de volumen de la fase líquida,

que para el caso más general de régimen no estacionario, con generación interna de propiedad, puede expresarse por la igualdad:

$$\begin{aligned} \text{Caudal de entrada} + \text{Caudal de generación} = \\ \text{Caudal de salida} + \text{Caudal de acumulación.} \end{aligned} \quad (2)$$

Aplicando este balance al componente A (figura 1) se tiene:

$$\begin{aligned} - \left[ D_{Ax} (dy dz) \frac{\partial A}{\partial x} + D_{Ay} (dz dx) \frac{\partial A}{\partial y} + D_{Az} (dy dx) \frac{\partial A}{\partial z} \right] + \\ + G dx dy dz = \\ = - \left\{ \left[ D_{Ax} \frac{\partial A}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} (D_{Ax} \frac{\partial A}{\partial x}) dx \right] dy dz + \right. \\ + \left[ D_{Ay} \frac{\partial A}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial y} (D_{Ay} \frac{\partial A}{\partial y}) dy \right] dz dx + \\ + \left. \left[ D_{Az} \frac{\partial A}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} (D_{Az} \frac{\partial A}{\partial z}) dz \right] dy dx \right\} + \\ + \frac{\partial (A dx dy dz)}{\partial t} \end{aligned} \quad (3)$$

en la que G es la velocidad de generación en el elemento diferencial de volumen considerado.

Simplificando y reagrupando términos en la ecuación (3) :

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial}{\partial x} (D_{Ax} \frac{\partial A}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y} (D_{Ay} \frac{\partial A}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z} (D_{Az} \frac{\partial A}{\partial z}) \right] dx dy dz + \\ + G dx dy dz = \frac{\partial A}{\partial t} dx dy dz \end{aligned} \quad (4)$$

Cuando la difusividad del componente A sea igual en las tres direcciones:  $D_{Ax} = D_{Ay} = D_{Az} = D_A$ , la ecuación (4) se transforma en:

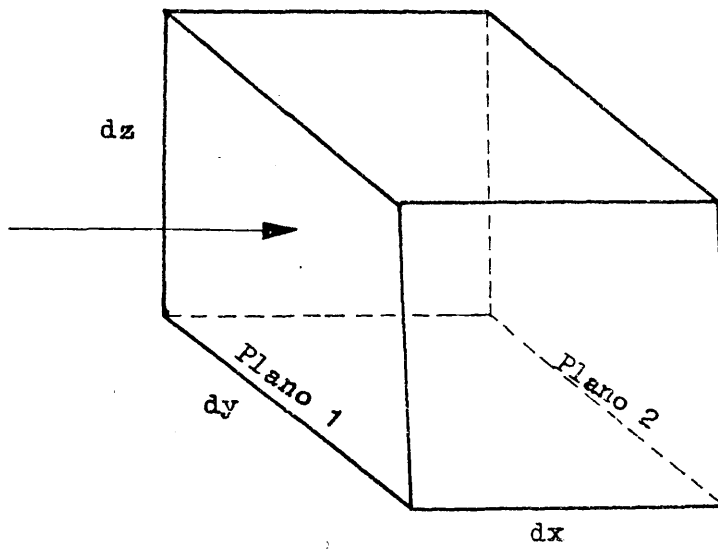


FIGURA 1

$$D_A \nabla^2 A + G = \frac{\partial A}{\partial t} \quad (5)$$

y para el caso de transporte unidireccional según el eje x :

$$D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + G = \frac{\partial A}{\partial t} \quad (6)$$

ecuación general del balance de materia sobre un elemento diferencial de volumen, para transporte molecular en régimen no estacionario y con generación interna de propiedad, que dará el valor de la concentración del componente A en función de la distancia a la interfase y tiempo, para las condiciones límites de cada caso particular que se considere.

#### ABSORCION FISICA - (Sin Generación de Propiedad)

##### TEORIA DE LA PELICULA LIQUIDA

Fue propuesta por Lewis y Whitman [1] y en su forma más sencilla establece que prácticamente toda la resistencia a la transferencia de materia en un fluido que circula turbulentamente, está concentrada en una película estacionaria inmediata al límite físico del fluido. Según esta teoría, la fuerza impulsora total actúa a través de la película estacionaria, siendo uniforme la concentración en el seno del fluido a causa de su turbulencia.

Se supone que el flujo de transferencia local del gas es el mismo que el de una película de líquido absorbiendo en régimen estacionario. Se acuerdo con esto la ecuación(1) se transforma en:

$$N_A = - D_A \left( \frac{dA}{dx} \right)_{x=0} \quad (7)$$

El valor de la concentración de A en función de la distancia a la interfase vendrá dado por la ecuación(6) que para este caso particular toma la forma:

$$D_A \frac{d^2 A}{dx^2} = 0 \quad (8)$$

Con las condiciones límites impuestas por esta teoría:

$$\begin{aligned} A &= A_0 \quad \text{para } x = x_L \\ A &= A_i \quad \text{para } x = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

en donde:

$A_0$  = concentración en el seno del líquido

$A_i$  = " " la interfase

$x_L$  = espesor de la película

la solución de (8) con las condiciones (9) resulta ser:

$$A = \frac{x}{x_L} (A_0 - A_i) + A_i \quad (10)$$

La figura 2 representa la película en cuestión y el gradiente de concentración a su través definido por la ecuación (10).

Teniendo en cuenta las ecuaciones (7) y (10), el flujo de absorción viene dado por:

$$N_A = \frac{D_A}{x_L} (A_i - A_0) \quad (11)$$

Puesto que el espesor de la película no puede ser medido directamente, se engloba con la difusividad en el llamado coeficiente individual de transferencia de materia (en este caso, coeficiente de película) :

$$k_L^\circ = \frac{D_A}{x_L} \quad (12)$$

con lo que la ecuación (11) se convierte en:

$$N_A = k_L^\circ (A_i - A_0) \quad (13)$$

ecuación que expresa el flujo de transferencia en la forma habitual de:

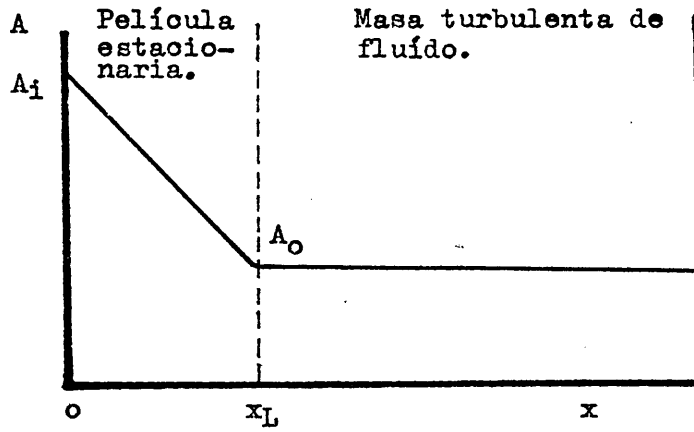


FIGURA 2

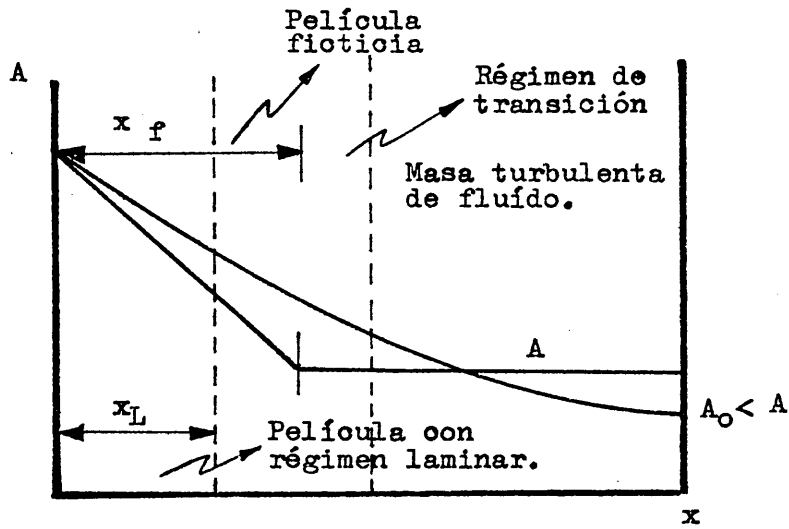


FIGURA 3

$$\frac{\text{fuerza impulsora}}{\text{resistencia}} = \frac{A_i - A_o}{1/k_L^o}$$

Un concepto más satisfactorio y acorde con la realidad de la película límite establece que ésta no es estacionaria, sino que se desliza laminarmente sobre la superficie limítrofe. La transferencia de materia seguiría produciéndose por transporte molecular en régimen estacionario, y el gradiente de concentraciones se establecería sólo a su través.

Ni la película estacionaria, ni la que se desliza laminarmente pueden aceptarse a la luz del conocimiento actual sobre el mecanismo de la turbulencia. Las observaciones más precisas descartan la existencia de una película estacionaria en la superficie límite del fluido. Aunque aquéllas evidencian la existencia de una película que se desliza laminarmente, esta película no tiene las características anteriores señaladas, puesto que sólo parte del gradiente de concentración se produce a su través.

Se ha definido de nuevo la película como un espesor ficticio del líquido que, fluyendo laminarmente sobre la superficie límite, ofrece una resistencia a la transferencia igual a la que realmente presenta la masa total de fluido en circulación turbulenta. Es decir, toda la resistencia a la transferencia de materia se concentra idealmente en una película ficticia, en la cual la transferencia se realiza sólo por transporte molecular. El espesor de esta película ficticia se muestra junto con el gradiente real de concentración en la figura 3.

La película ficticia se extiende más allá de la verdadera película laminar, para compensar el gradiente de concentración que realmente se produce a través de la región de transición y de la masa turbu-

lenta de fluido. La concentración en la línea central  $A_0$  es algo mayor que la concentración media o másica  $A$ , como era de esperar. Pueden seguir aplicándose las ecuaciones (12) y (13) sustituyendo  $x_L$  por  $x_f$  espesor de la película ficticia. Este espesor de película ficticia no puede medirse, puesto que no existe en realidad. Por ello y por otras razones, esta versión más complicada de la teoría de la película laminar no contribuye demasiado a aclarar el mecanismo de la transferencia de materia turbulenta.

A causa de la falta de una base física aceptable, la teoría de la película ha ido perdiendo vigencia, aunque en realidad ha resultado útil y aún lo continúa siendo en la actualidad para la interpretación y correlación de los datos de transferencia de materia para el proyectado de instalaciones. La denominación de coeficiente de película, todavía muy usado, debe pues reemplazarse por la de coeficiente de transferencia de materia.

#### TEORIA DE LA PENETRACION

Como se ha indicado ya, la observación del flujo de un líquido sobre un relleno sugiere que éste circula por las superficies continuas del relleno en régimen laminar en forma de película de pequeño espesor, mientras que en los puntos de discontinuidad de los elementos del relleno prevalece el régimen turbulento, pudiéndose mezclar total o parcialmente el líquido en esos puntos.

Según esto, es difícil imaginar la existencia de una película laminar en la interfase como postulaba la teoría anterior, pareciendo más lógico pensar que, cuando una corriente de líquido en flujo laminar encuentra una discontinuidad del relleno, prevalezcan las condiciones

turbulentas y pueda suponerse que se mezcla totalmente antes de pasar a la próxima región laminar. Se regenera así la superficie con líquido fresco de una concentración igual a la concentración media de la corriente de líquido en el comienzo de esa región laminar (sin perjuicio de esa variación local, que podrá ser ignorada) y se destruirá con la misma velocidad en el próximo punto de discontinuidad del relleno. El tiempo invertido por la superficie del líquido en recorrer el espacio comprendido entre el precedente punto de discontinuidad y un punto dado de la superficie mojada del relleno, se denomina edad de la superficie en ese punto.

En estas condiciones, el flujo de transferencia podrá calcularse, suponiendo que el flujo de transferencia local del gas es el mismo que para una película de líquido, que desciende laminarmente y que ha sido expuesta al gas durante un tiempo igual a la edad local de la superficie, en régimen no estacionario. De este modo, un trozo de relleno mostrará en un momento dado un espectro de edades de superficie que determinarán el flujo medio de absorción.

Los elementos de líquido que descienden laminarmente por el relleno, tienen un espesor finito y su velocidad varía con la profundidad; pero en primera aproximación, el flujo de transferencia local de cada elemento podrá igualarse al de un líquido en reposo de espesor infinito, cuando el tiempo de exposición sea tan pequeño que la profundidad de penetración sea menor que el espesor de la película y menor que la profundidad a la cual la velocidad sea apreciablemente diferente de la que existe en la superficie.

De acuerdo con esto, el flujo medio de absorción  $N_A$  podría obtenerse multiplicando la fracción de superficie que tenga la edad  $t$  por el flujo de absorción de una película en reposo para un tiempo de exposición  $t$ :  $N_A(t)$  y sumando los productos correspondientes a todas las edades superficiales. Será conveniente definir una función de distribución de edades de superficie,  $\psi(t)$ , tal que la fracción de superficie que tenga una edad comprendida entre  $t$  y  $(t + dt)$  sea:

$$\psi(t) dt \quad (14)$$

El flujo medio de absorción vendrá dado por la expresión:

$$N_A = \int_0^{\infty} N_A(t) \psi(t) dt \quad (15)$$

y teniendo en cuenta la ecuación (1):

$$N_A = \int_0^{\infty} -D_A \left( \frac{\partial A}{\partial x} \right)_{x=0} \psi(t) dt \quad (16)$$

Para poder emplear la ecuación (16) será necesario conocer o postular la función de distribución  $\psi(t)$ . Los dos modelos más simples conducen a una expresión para  $\psi(t)$  caracterizada por un solo parámetro.

a) TEORIA DE HIGBIE O DE LA RENOVACION SISTEMATICA DE LA SUPERFICIE ; [2]

Postula que:

- 1º) Sobre los elementos del relleno, el líquido está en régimen laminar, pero se homogeneiza cada vez que encuentra una discontinuidad en el mismo.
- 2º) Todos los elementos de la superficie absorben el soluto con igual flujo que una película en reposo de espesor infinito.

3ª) Cada elemento de superficie está expuesto al gas durante el mismo período de tiempo  $t_e$ , antes de que sea reemplazado. De esta forma:

$$\psi(t) = \frac{1}{t_e} \text{ para } t < t_e \text{ y } \psi(t) = 0 \text{ para } t > t_e$$

Con esta definición la ecuación (16) se transforma en:

$$N_A = \frac{\int_0^{\infty} -D_A \left( \frac{\partial A}{\partial x} \right)_{x=0} dt}{t_e} \quad (17)$$

El valor de A en función de x y t se obtendrá de la ecuación (6), que para este caso se convierte en:

$$\frac{\partial A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} \quad (18)$$

que con las condiciones límites:

$$\begin{aligned} A &= A_1 \quad \text{para } x = 0 && \text{para cualquier valor de } t \\ A &= A_0 \quad \text{para } x = \infty && \\ A &= A_0 \quad \text{para } t = 0 && \text{para cualquier valor de } x \end{aligned}$$

resulta ser: (ver apéndice A-d-1)

$$A = A_0 + (A_1 - A_0) \operatorname{erfc} \left[ \frac{x}{2 \sqrt{t D_A}} \right] \quad (19)$$

con lo que de (17) : (ver apéndice A-d-1-I)

$$N_A = 2 \sqrt{\frac{D_A}{\pi t_e}} (A_1 - A_0) \quad (20)$$

De las ecuaciones (13) y (20) se deduce que:

$$K_L^0 = 2 \sqrt{\frac{D_A}{\pi t_e}} \quad (21)$$

ecuación que expresa el coeficiente de transferencia de materia, según la teoría de penetración de Higbie, caracterizada por un solo parámetro: el tiempo de exposición  $t_e$ .

b) TEORIA DE DANCKWERTS O DE LA RENOVACION ESTADISTICA DE LA SUPERFICIE. [3]

Además de las dos primeras hipótesis de la teoría precedente, renovación de la superficie del líquido en las discontinuidades del relleno y absorción con flujo igual al de una película de líquido en reposo de profundidad infinita, supone que no existe relación alguna entre el tiempo durante el cual un elemento de superficie ha sido expuesto al gas y la probabilidad de que se mezcle con el resto del líquido, dada la disposición al azar del relleno.

De acuerdo con ello, se deduce (ver apéndice A-a) para la función de distribución de edades de superficie la expresión:

$$\psi(t) = se^{-st} \quad (22)$$

en donde  $s$  es la velocidad fraccionaria media de reemplazamiento de los elementos de superficie de igual edad, denominada velocidad de renovación superficial.

Con (22), la (16) se transforma en:

$$N_A = \int_0^{\infty} -D_A \left( \frac{\partial A}{\partial x} \right)_{x=0} se^{-st} dt \quad (23)$$

El valor de  $A$  vendrá dado por (19), ya que para este caso la ecuación de balance de materia es idéntica a la (18) con las mismas condiciones límites. De (19) y (23): (ver apéndice

A-d-1-II)

$$N_A = \sqrt{D_A s} (A_1 - A_0) \quad (24)$$

Comparando las ecuaciones (13) y (24):

$$k_L^o = \sqrt{D_A s} \quad (25)$$

ecuación que define el coeficiente de transferencia de materia en función del parámetro,  $s$ . La velocidad de renovación superficial dependerá de las propiedades físicas, del flujo del líquido y de la geometría y tamaño del relleno.

#### TEORIA PELICULA - PENETRACION

Este modelo propuesto por Toor y Marchello [4], concilia las dos teorías precedentes.

Admite, de acuerdo con los conocimientos actuales del mecanismo de la circulación turbulenta, la existencia de una película laminar, suponiendo que cuando la penetración del soluto alcanza la distancia a la interfase  $x_L$  (espesor de la película), éste es transportado inmediatamente, por transferencia turbulenta, a la zona global del líquido, de concentración  $A_0$ .

Para tiempos de exposición pequeños, se podrá suponer que los distintos elementos superficiales absorberán soluto en régimen no estacionario. Pero, si el tiempo de exposición es lo suficientemente grande, llegará un momento en que se alcanzará, dentro de la película, el gradiente de concentraciones correspondiente al régimen estacionario, terminará así la acumulación de materia en ella, y todo el soluto que se absorba pasará a la zona global del líquido.

De acuerdo con esto, los elementos superficiales para tiempos de exposición pequeños absorberán según el mecanismo de la teoría de la penetración; los sometidos a tiempos de exposición prolongados absorberán según el mecanismo de la teoría de la película líquida; para tiempos de exposición intermedios intervendrán ambos mecanismos.

Si como sucede en un proceso de absorción, existe toda una gama de elementos de distintas edades, los tres mecanismos señalados se desarrollarán simultáneamente y el proceso podrá ser definido por esta teoría que incluye la simultaneidad de los dos mecanismos señalados.

Para tomar en consideración ambos mecanismos, bastará cambiar en la ecuación (18) la segunda condición límite:

$$A = A_0 \text{ para } x = x_L \text{ en vez de para } x = \infty$$

De las ecuaciones (16) y (18) con esta nueva condición límite, se obtienen, despreciando términos de orden superior, las siguientes expresiones para el flujo medio de absorción  $N_A$  :

1) Cortos periodos de exposición :

a)  $\psi(t)$  definida por Higbie:

$$N_A = 2 (A_1 - A_0) \sqrt{\frac{D_A}{\pi t_e}} \left( 1 + 2 \sqrt{\pi} \operatorname{erfc} \frac{x_L}{\sqrt{D_A t_e}} \right) \quad (26 a)$$

b)  $\psi(t)$  definida por Danckwerts:

$$N_A = (A_1 - A_0) \sqrt{D_A s} \left[ 1 + 2 \exp. \left( -2 x_L \sqrt{\frac{s}{D_A}} \right) \right] \quad (26 b)$$

2) Periodos de exposición largos:

a)  $\psi$  (t) de Higbie :

$$N_A (A_i - A_o) \frac{D_A}{x_L} \left( 1 + \frac{1}{3} \frac{x_L^2}{D_A t_e} \right) \quad (26 c)$$

b)  $\psi$  (t) de Danckwerts :

$$N_A = (A_i - A_o) \frac{D_A}{x_L} \left( 1 + \frac{1}{3} \frac{s x_L^2}{D_A} \right) \quad (26 d)$$

Para valores pequeños de  $t_e$  y  $D_A$  o elevados de  $s$  ó  $x_L$  las ecuaciones 26 a y b se transforman en las ecuaciones (20) y (24) deducidas por las teorías de la penetración de Higbie y Danckwerts, respectivamente.

Para valores altos de  $t_e$  y  $D_A$  o bajos de  $s$  ó  $x_L$  las ecuaciones 26 c y d se convierten en la (11) deducida por la teoría de la película líquida.

De aquí se deduce que para decidir si los tiempos de exposición son cortos o largos deberá considerarse no sólo los parámetros  $t_e$  y  $s$  sino también los valores de  $x_L$  y  $D_A$ .

Toor y Marchello señalan que una variación no muy grande de estos parámetros es suficiente para que una superficie hidrodinámicamente definida por valores fijos de los parámetros  $x_L$ ,  $t_e$  ó  $s$ , pueda cambiar su mecanismo de absorción del correspondiente a la teoría de la película a bajos números de Schmidt, al de la teoría de la penetración para altos valores de este módulo.

ABSORCION CON REACCION QUIMICA - (Con Generación de  
=====  
Propiedad. )

INTRODUCCION

Puesto que las moléculas del componente absorbido deben de difundirse en la fase líquida hasta que encuentren al reaccionante, y el producto de la reacción debe difundirse, a su vez, hacia el seno del líquido, el flujo de absorción dependerá de un gran número de variables, que junto con la escasez de datos precisos sobre los factores físico-químicos hace el cálculo de coeficientes de transferencia de materia en procesos de absorción acompañados de reacción química mucho más complejo que el correspondiente a los procesos de absorción física.

Para la realización de un estudio general, se tomará como base la reacción:



cuya constante de equilibrio vendrá dada por:

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{E^g F^j}{A^n B^m} \quad (28)$$

en donde  $k$  y  $k'$  son las constantes de velocidad de reacción directa e inversa.

Las velocidades de generación para cada compuesto serán:

$$A : G_A = \left( \frac{\partial A}{\partial t} \right)_{\text{neto}} = - \left[ k A^n B^m - k' E^g F^j \right] \quad (29)$$

$$B : G_B = \left( \frac{\partial B}{\partial t} \right)_{\text{neto}} = - \frac{m}{n} \left[ k A^n B^m - k' E^g F^j \right] \quad (30)$$

$$E : G_E = \left( \frac{\partial E}{\partial t} \right)_{\text{neto}} = \frac{g}{n} \left[ k A^n B^m - k' E^g F^j \right] \quad (31)$$

$$F : G_F = \left( \frac{\partial F}{\partial t} \right)_{\text{neto}} = \frac{j}{n} \left[ k A^n B^m - k' E^g F^j \right] \quad (32)$$

y la ecuación(6), para cada componente:

$$A : \frac{\partial A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - \left[ k A^n B^m - k' E^g F^j \right] \quad (33)$$

$$B : \frac{\partial B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 B}{\partial x^2} - \frac{m}{n} \left[ k A^n B^m - k' E^g F^j \right] \quad (34)$$

$$E : \frac{\partial E}{\partial t} = D_E \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{g}{n} \left[ k A^n B^m - k' E^g F^j \right] \quad (35)$$

$$F : \frac{\partial F}{\partial t} = D_F \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + \frac{j}{n} \left[ k A^n B^m - k' E^g F^j \right] \quad (36)$$

A continuación se realizará un estudio de los distintos tipos de reacciones, particularizando las ecuaciones anteriores al caso que se estudie.

Para simplificación de las fórmulas matemáticas es conveniente definir los siguientes parámetros:

$$\gamma = \frac{m}{n} \quad (37)$$

$$r = \frac{D_B}{D_A} \quad (38)$$

$$r_1 = \frac{D_E}{D_A} \quad (39)$$

$$r_2 = \frac{D_F}{D_B} \quad (40)$$

$$r_3 = \frac{D_B}{D_E} \quad (41)$$

$$r_4 = \frac{D_F}{D_E} \quad (42)$$

$$q = \frac{B_0}{\sqrt{A_1}} \quad (43)$$

$$z = x \sqrt{\frac{k B_0^m A_1^{n-1}}{D_A}} \quad (44)$$

$$\theta = k B_0^m A_1^{n-1} t \quad (45)$$

$$M = \frac{\sqrt{\left(\frac{2}{n+1}\right) k D_A B_0^m A_1^{n-1}}}{k_L^0} \quad (46)$$

en donde  $B_0$  es la concentración del componente B en la zona global del líquido.

### REACCIONES IRREVERSIBLES

En el caso de reacciones irreversibles,  $k' \ll k$  y las ecuaciones (29), (30), (33) y (34) se convierten respectivamente en:

$$A : G_A = \left(\frac{\partial A}{\partial t}\right)_{\text{neto}} = - k A^n B^m \quad (47)$$

$$B : G_B = \left(\frac{\partial B}{\partial t}\right)_{\text{neto}} = - \nu k A^n B^m \quad (48)$$

$$A : \frac{\partial A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - k A^n B^m \quad (49)$$

$$B : \frac{\partial B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 B}{\partial x^2} - \nu k A^n B^m \quad (50)$$

(1)

Reacción :  $A \longrightarrow E$

Orden : Cero

Velocidad de generación :  $G_A = \left( \frac{\partial A}{\partial t} \right)_{\text{neto}} = -k_0$

a) Teoría de la película líquida

Balance de A :

$$\frac{d^2 A}{dx^2} = \frac{k_0}{D_A} \quad (51)$$

$$x = 0 \quad A = A_i$$

$$x = x_L \quad A = A_0$$

Resolviendo (51) con las condiciones límites indicadas se tiene para A la expresión : (ver apéndice A-b)

$$A = \frac{k_0}{2 D_A} x^2 - \frac{(A_i - A_0) + \frac{k_0}{2 D_A} x_L^2}{x_L} x + A_i \quad (52)$$

$$N_A = \frac{D_A}{x_L} \left[ (A_i - A_0) + \left( \frac{k_0}{2 D_A} x_L^2 \right) \right] \quad (53)$$

$$k_L = \frac{N_A}{(A_i - A_0)} = \frac{D_A}{x_L} \left[ 1 + \frac{k_0}{2 D_A} \frac{x_L^2}{(A_i - A_0)} \right] \quad (54)$$

$$\phi = \frac{k_L}{k_L^0} = 1 + \frac{k_0}{2 D_A} \frac{x_L^2}{A_i - A_0} \quad (55)$$

Para valores de  $k_0$  y  $x_L$  bajos, la ecuación(55)tiende a:

$\phi = 1$ , lo que indica que la mayor parte de A atraviesa la película sin reaccionar.

b) Teoría de la penetración de Danckwerts :

Balance de A :

$$\frac{\partial A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - k_0 \quad (56)$$

$$x = 0 \quad A = A_1 \quad t > 0$$

$$x = \infty \quad A = A_0 \quad t > 0$$

$$t = 0 \quad A = A_0 \quad x > 0$$

A = (no se dispone de dicho valor)

$$N_A = \sqrt{D_A s} \left( A_1 - A_0 + \frac{k_0}{s} \right) \quad (\text{ver apéndice A-d-2-I}) \quad (57)$$

$$k_L = \frac{N_A}{A_1 - A_0} = \sqrt{D_A s} \left[ 1 + \frac{k_0}{s (A_1 - A_0)} \right] \quad (58)$$

$$\phi = \frac{k_L}{k_L^0} = 1 + \frac{k_0}{s (A_1 - A_0)} \quad (59)$$

Para valores bajos de  $k_0$  y altos de  $s$  la (59) tiende a

$\phi = 1$ , conclusión análoga a la obtenida en la teoría de la película líquida.

(2)

Reacción :  $A \rightarrow E$

Orden : Uno, infinitamente rápida

Velocidad de generación :  $G_A = \left( \frac{\partial A}{\partial t} \right)_{\text{neto}} = -k_I A$

a) Teoría de la película líquida - [5]

Balance de A :

$$\frac{d^2 A}{dx^2} = -\frac{k_I}{D_A} A \quad (60)$$

$$x = 0 \quad A = A_i$$

$$x = x_L \quad A = 0 \text{ (reacción dentro de la película)}$$

$$A = \frac{A_i \operatorname{senh} \left[ \sqrt{\frac{k_I}{D_A}} (x_L - x) \right]}{\operatorname{senh} \left( \sqrt{\frac{k_I}{D_A}} x_L \right)} \quad (61)$$

$$N_A = \frac{D_A}{x_L} \frac{A_i x_L \sqrt{\frac{k_I}{D_A}}}{\operatorname{tgh} \left( x_L \sqrt{\frac{k_I}{D_A}} \right)} \quad (62)$$

$$k_L = \frac{N_A}{A_i - 0} = \frac{D_A}{x_L} \frac{x_L \sqrt{\frac{k_I}{D_A}}}{\operatorname{tgh} \left( x_L \sqrt{\frac{k_I}{D_A}} \right)} \quad (63)$$

$$\phi = \frac{k_L}{k_{L0}} = \frac{x_L \sqrt{\frac{k_I}{D_A}}}{\operatorname{tgh} \left( x_L \sqrt{\frac{k_I}{D_A}} \right)} = \text{Ha} \text{ (número de Hatta)} \quad (64)$$

Para altos valores de  $x_L \sqrt{k_I/D_A}$ ,  $\operatorname{tgh} x_L \sqrt{k_I/D_A} \rightarrow 1$

$$\phi \approx x_L \sqrt{\frac{k_I}{D_A}} \quad (65)$$

$$k_L = \sqrt{k_I D_A} \quad (66)$$

la mayor parte de la reacción ocurrirá dentro de la película líquida y el coeficiente  $k_L$  llega a ser independiente del coeficiente  $k_I^0$ , del caudal de humectación y de la composición del gas. (El error cometido en la aproximación de la ecuación (65) es menor del 2% cuando  $x_L \sqrt{k_I/D_A} > 2$ )

b) Teoría de la penetración de Higbie. [6]

Balances de A :

$$\frac{\partial A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - k_I A \quad (67)$$

$$\left. \begin{array}{l} x = 0 \\ t > 0 \end{array} \right\} A = A_i \quad \left. \begin{array}{l} x = \infty \\ t > 0 \end{array} \right\} A = 0 \quad \left. \begin{array}{l} t = 0 \\ x > 0 \end{array} \right\} A = 0$$

$$A = \frac{A_i e^{-z}}{2} \operatorname{erfo} \left( \frac{z}{2\sqrt{\theta}} - \sqrt{\theta} \right) + \frac{A_i e^z}{2} \operatorname{erfo} \left( \frac{z}{2\sqrt{\theta}} + \sqrt{\theta} \right) \quad (68)$$

(ver apéndice A - e)

$$N_A = A_i \sqrt{D_A k_I} \left[ \left( 1 + \frac{1}{2\theta} \right) \operatorname{erf} \sqrt{\theta} + \frac{e^{-\theta}}{\sqrt{\pi \theta}} \right] \quad (69)$$

$$k_L = \frac{N_A}{A_i - 0} = \sqrt{k_I D_A} \left( 1 + \frac{1}{2\theta} \right) \operatorname{erf} \sqrt{\theta} + \frac{e^{-\theta}}{\sqrt{\pi \theta}} \quad (70)$$

$$\phi = \frac{k_L}{k_L^0} = \sqrt{\frac{\pi \theta}{4}} \left(1 + \frac{1}{2\theta}\right) \operatorname{erf} \sqrt{\theta} + \frac{e^{-\theta}}{\sqrt{\pi \theta}} \quad (71)$$

para valores elevados de  $\theta$  :

$$\operatorname{erf} \sqrt{\theta} \longrightarrow 1$$

$$\frac{1}{2\theta} \longrightarrow 0$$

$$\frac{e^{-\theta}}{\sqrt{\pi \theta}} \longrightarrow 0$$

con lo que:

$$k_L = \sqrt{k_I D_A} \quad (72)$$

análoga a la ecuación (66) deducida con la teoría anterior (El error cometido en la aproximación es menor del 2% para valores de  $k_I \theta > 4$ )

o) Teoría de la penetración de Danckwerts. [7]

Balance de A :

Idéntico a (67)

$$N_A = A_i \sqrt{D_A (k_I + s)} \quad (73)$$

$$k_L = \frac{N_A}{A_i - 0} = \sqrt{D_A (k_I + s)} \quad (74)$$

$$\phi = \frac{k_L}{k_L^0} = \sqrt{\frac{k_I}{s} + 1} \quad (75)$$

Para pequeños valores de,  $s$ , y grandes de  $k_I$  :

$$k_L = \sqrt{k_I D_A} \quad (76)$$

ecuación idéntica a la obtenida con las dos teorías anteriores.

(3)

Reacción :  $A \rightarrow B$

Orden : Uno

Velocidad de generación:  $G_A = \left( \frac{\partial A}{\partial t} \right)_{\text{neto}} = -k_I A$

a) Teoría de la película líquida. [5]

Bálanee de A :

$$\frac{d^2 A}{dx^2} = \frac{k_I}{D_A} A \quad (77)$$

$$x = 0 \quad A = A_i$$

$$x = x_L \quad A = A_o$$

$$A = \frac{A_o \sinh \left( \sqrt{\frac{k_I}{D_A}} x \right) + A_i \sinh \left[ \sqrt{\frac{k_I}{D_A}} (x_L - x) \right]}{\sinh \left( \sqrt{\frac{k_I}{D_A}} x_L \right)} \quad (78)$$

(ver apéndice A - c )

$$N_A = D_A \sqrt{\frac{k_I}{D_A}} \frac{A_i - \frac{A_o}{\cosh \left( \sqrt{\frac{k_I}{D_A}} x_L \right)}}{\operatorname{tgh} \left( \sqrt{\frac{k_I}{D_A}} x_L \right)} \quad (79)$$

Para el caso en que  $A_o = 0$  (reacción infinitamente rápida, dentro de la película), la ecuación (79) se transforma en la (62) deducida para este caso particular.

$$k_L = \frac{N_A}{A_i - A_o} = \frac{D_A \sqrt{\frac{k_I}{D_A}} \left[ \frac{A_i - \frac{A_o}{\cosh \left( \sqrt{\frac{k_I}{D_A}} x_L \right)}}{\operatorname{tgh} \left( \sqrt{\frac{k_I}{D_A}} x_L \right)} \right]}{(A_i - A_o) \operatorname{tgh} \left( \sqrt{\frac{k_I}{D_A}} x_L \right)} \quad (80)$$

$$\phi = \frac{k_L}{k_L^0} = \frac{x_L \sqrt{\frac{k_I}{D_A}} \left[ A_i - \frac{A_0}{\cosh \left( \sqrt{\frac{k_I}{D_A}} x_L \right)} \right]}{(A_i - A_0) \operatorname{tgh} \left( \sqrt{\frac{k_I}{D_A}} x_L \right)} \quad (81)$$

Para valores bajos de  $x_L \sqrt{k_I/D_A}$ , pequeño espesor de película, pequeña velocidad de reacción y elevada difusividad:

$$\begin{aligned} \cosh \left( x_L \sqrt{\frac{k_I}{D_A}} \right) &\rightarrow 1 \\ \operatorname{tgh} \left( x_L \sqrt{\frac{k_I}{D_A}} \right) &\rightarrow x_L \sqrt{\frac{k_I}{D_A}} \\ \frac{k_L}{k_L^0} &= \frac{x_L \sqrt{\frac{k_I}{D_A}} (A_i - A_0)}{(A_i - A_0) x_L \sqrt{\frac{k_I}{D_A}}} = 1 \quad ; k_L = k_L^0 \end{aligned}$$

lo que indica que la mayor parte de A atraviesa la película líquida sin reaccionar.

b) Teoría de la penetración de Higbie: [8]

Balance de A :

$$\frac{\partial A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - k_I A \quad (82)$$

$$\left. \begin{array}{l} x = 0 \\ t > 0 \end{array} \right\} A = A_1 \quad \left. \begin{array}{l} x = \infty \\ t > 0 \end{array} \right\} A = A_0 \quad \left. \begin{array}{l} t = 0 \\ x > 0 \end{array} \right\} A = A_0$$

A = (no se dispone de dicho valor)

$$N_A = \left[ A_1 - \frac{A_0}{\theta} \frac{\operatorname{erf} \sqrt{\theta}}{\left( 1 + \frac{1}{2\theta} \right) \operatorname{erf} \sqrt{\theta} + e^{-\theta} / \sqrt{\pi \theta}} \right]$$

$$\sqrt{D_A k_I} \left[ \left(1 + \frac{1}{2\theta}\right) \operatorname{erf} \sqrt{\theta} + \frac{e^{-\theta}}{\sqrt{\pi\theta}} \right] \quad (83)$$

Para el caso de  $A_0 = 0$ , reacción rápida, la (83) se convierte en (69), como en el caso de la teoría anterior.

$$k_L = \frac{N_A}{A_i - A_0} = \frac{\sqrt{D_A k_I}}{A_i - A_0} \left[ \left(1 + \frac{1}{2\theta}\right) \operatorname{erf} \sqrt{\theta} + \frac{e^{-\theta}}{\sqrt{\pi\theta}} \right] \quad (84)$$

$$\left[ A_i - \frac{A_0}{\theta} \frac{\operatorname{erf} \sqrt{\theta}}{\left(1 + \frac{1}{2\theta}\right) \operatorname{erf} \sqrt{\theta} + \frac{e^{-\theta}}{\sqrt{\pi\theta}}} \right]$$

$$\phi = \frac{k_L}{k_L^0} = \frac{\sqrt{\pi\theta}}{2(A_i - A_0)} \left[ \left(1 + \frac{1}{2\theta}\right) \operatorname{erf} \sqrt{\theta} + \frac{e^{-\theta}}{\sqrt{\pi\theta}} \right] \quad (85)$$

$$\left[ A_i - \frac{A_0}{\theta} \frac{\operatorname{erf} \sqrt{\theta}}{\left(1 + \frac{1}{2\theta}\right) \operatorname{erf} \sqrt{\theta} + \frac{e^{-\theta}}{\sqrt{\pi\theta}}} \right]$$

Para bajos valores de  $K_I$  y  $t_e$  :

$$e^{-\theta} \rightarrow 1$$

$$\operatorname{erf} \sqrt{\theta} \rightarrow \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\theta}$$

$$\phi = \frac{\sqrt{\pi\theta}}{2(A_i - A_0)} \left( \frac{2\sqrt{\theta}}{2\theta\sqrt{\pi}} + \frac{1}{\sqrt{\pi\theta}} \right) \left( A_i - \frac{A_0}{\theta} \frac{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\theta}}{\frac{2\sqrt{\theta}}{2\theta\sqrt{\pi}} + \frac{1}{\sqrt{\pi\theta}}} \right) = 1$$

Como en la teoría anterior, la reacción no tiene lugar en el camino de la absorción.

c) Teoría de la penetración de Danckwerts: [7]

Balance de A :

Idéntico a (82)

A = (no se dispone de dicho valor)

$$N_A = \left[ A_1 - A_0 \left( \frac{s}{k_I + s} \right) \right] \sqrt{D_A (k_I + s)} \quad (86)$$

(ver apéndice A-d-2-II)

Para el caso de  $A_0 = 0$  (reacción rápida), la (86) se convierte en (73) como en las teorías anteriores.

$$k_L = \frac{N_A}{A_1 - A_0} = \frac{A_1 - A_0 \left( \frac{s}{k_I + s} \right)}{A_1 - A_0} \sqrt{D_A (k_I + s)} \quad (87)$$

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{k_L}{k_L^0} = \frac{A_1 - A_0 \left( \frac{s}{k_I + s} \right)}{A_1 - A_0} \sqrt{\frac{k_I}{s} + 1} = \\ &= \frac{A_1 - A_0 \left( \frac{1}{\frac{k_I}{s} + 1} \right)}{A_1 - A_0} \sqrt{\frac{k_I}{s} + 1} \quad (88) \end{aligned}$$

Para valores grandes de  $s$  y pequeños de  $k_I$ , pequeña velocidad de reacción:

$$\phi \simeq 1 \quad ; \quad k_L = k_L^0$$

conclusión análoga a las obtenidas para estas condiciones con las teorías anteriores.

Para poder comparar numéricamente las ecuaciones (81), (85) y (88), será necesario sustituir los valores de  $x_L$ ,  $\theta$  y  $s$ , en función de  $k_L^0$  :

$$\sqrt{\frac{k_I}{D_A}} x_L = \sqrt{\frac{k_I D_A}{k_{L0}^2}} \quad (89)$$

$$\sqrt{\theta} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{k_I D_A}{k_{L0}^2}} \quad (90)$$

$$\frac{1}{1 + \frac{k_I}{s}} = \frac{1}{1 + \frac{k_I D_A}{k_{L0}^2}} \quad (91)$$

En la tabla I [8] se indican los valores de  $\phi$  para un rango de valores de  $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{k_I D_A}{k_{L0}^2}}$  con  $A_0 = 0$  y  $A_1 = 2 A_0$ , para cada una de las teorías. Se puede ver que los valores cumplen dentro del 10% para  $A_0 = 0$ , pero las discrepancias entre la teoría de la película y las de la penetración pueden ser hasta del 20% para  $A_1 = 2 A_0$ .

TABLA I

$A_0 = 0$

$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{k_I D_A}{k_{L0}^2}}$	$\theta$	0,5	1	2	3	5	$\gg 1$
Película	1	1,06	1,25	1,88	2,70	4,45	$\sqrt{\frac{k_I D_A}{k_{L0}^2}}$
Higbie	1	1,08	1,31	2,01	2,82	4,54	$\sqrt{\frac{k_I D_A}{k_{L0}^2}}$
Danckwerts	1	1,09	1,34	2,03	2,84	4,55	$\sqrt{\frac{k_I D_A}{k_{L0}^2}}$

$$A_0 = A_i / 2$$

---

Película	1	1,15	1,63	3,14	5,03	8,80	$2 \sqrt{\frac{k_I D_A}{k_L \sigma^2}}$
Higbie	1	1,24	1,87	3,58	5,35	8,90	"
Danckwerts	1	1,27	1,92	3,58	5,35	8,90	"

---

(4)

Reacción :  $A + B \longrightarrow E$

Orden : 2, infinitamente rápida.

Velocidad de generación:  $G_A = \left( \frac{\partial A}{\partial t} \right)_{\text{neto}} = -k_{II} AB$

a) Teoría de la película líquida. [5]

Balance de A:

$$\frac{d^2 A}{dx^2} = \frac{k_{II}}{D_A} AB \quad (92)$$

Balance de B:

$$\frac{d^2 B}{dx^2} = \frac{k_{II}}{D_B} AB \quad (93)$$

$$x = 0 \quad A = A_i \quad B = 0 \quad \frac{dB}{dx} = 0$$

$$x = x_L \quad A = 0 \quad B = B_0$$

$$D_A \frac{d^2 A}{dx^2} - D_B \frac{d^2 B}{dx^2} = 0 \quad (94)$$

$$A = A_i + \frac{D_B}{D_A} B - \left( \frac{D_B}{D_A} B_0 + A_i \right) \frac{x}{x_L} \quad (95)$$

$$N_A = \frac{D_A}{x_L} \left( 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{B_0}{A_i} \right) A_i \quad (96)$$

$$k_L = \frac{N_A}{A_i - 0} = \frac{D_A}{x_L} \left( 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{B_0}{A_i} \right) \quad (97)$$

$$\phi_a = \frac{k_L}{k_L^0} = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{B_0}{A_i} = 1 + r_q. \quad (98)$$

b) Teoría de la penetración de Higbie : [5] [9]

Balance de A :

$$\frac{\partial A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - k_{II} AB \quad (99)$$

Balance de B:

$$\frac{\partial B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 B}{\partial x^2} - k_{II} AB \quad (100)$$

Condiciones límites:

$$\left. \begin{array}{l} t = 0 \\ x > 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} A = 0 \\ B = B_0 \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} x = 0 \\ t > 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} A = A_i \\ \frac{\partial B}{\partial x} = 0 \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} x = \infty \\ t > 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} A = 0 \\ B = B_0 \end{array}$$

A = (no se dispone de dicho valor)

$$N_A = \frac{A_i}{\operatorname{erf} \sigma} \sqrt{\frac{4 D_A}{\pi t e}} = \frac{A_i}{\operatorname{erf} \sigma} k_L^0 \quad (101)$$

viniendo  $\sigma$  definido por:

$$q \sqrt{r} = \frac{1 - \operatorname{erf} \frac{\sigma}{\sqrt{r}}}{\operatorname{erf} \sigma \exp \left[ \sigma^2 \left( 1 - \frac{1}{r} \right) \right]} \quad (102)$$

$$k_L = \frac{N_A}{A_i - 0} = \frac{k_L^0}{\operatorname{erf} \sigma} \quad (103)$$

$$a = \frac{k_L}{k_L^0} = \frac{1}{\operatorname{erf} \sigma} \quad (104)$$

En la figura, 4, [10] se representa el valor de la función

$\phi_a - 1$  frente a  $q \sqrt{r}$  para distintos valores de  $r$ .

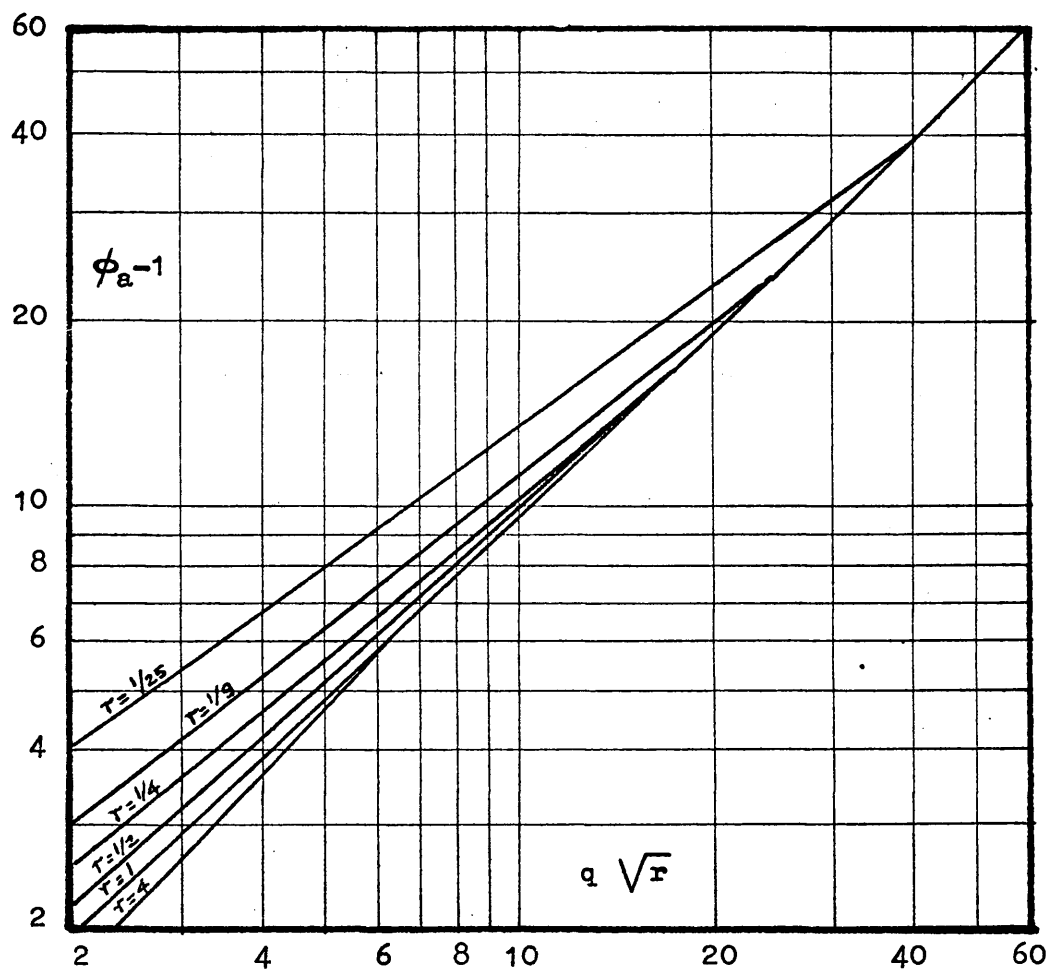


FIGURA 4

Si  $D_A = D_B$ , de (102) se deduce:

$$\frac{1}{\operatorname{erf} \delta} = 1 + q \quad (105) \quad \text{y} \quad \phi_a = 1 + q \quad (106)$$

análogo a lo deducido en la teoría de la película líquida para estas condiciones.

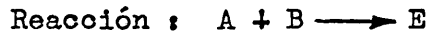
Para  $r \neq 1$ , se tiene, aproximadamente, que:

$$\phi_a \simeq 1 + \sqrt{r} q \quad (107)$$

La aproximación de esta ecuación es mejor para valores altos de  $\phi_a$  y de  $r$  próximos a la unidad.

Según esto se ve que ambas teorías, película y penetración coinciden para  $r = 1$ , pero dan valores distintos para  $r \neq 1$ .

(5)



Orden : 2

Velocidad de generación:  $G_A = \left( \frac{\partial A}{\partial t} \right)_{\text{neto}} = -k_{II} AB$

a) Teoría de la película líquida

Balance de A

$$\frac{d^2 A}{dx^2} = \frac{k_{II}}{D_A} AB \quad (108)$$

Balance de B

$$\frac{d^2 B}{dx^2} = \frac{k_{II}}{D_B} AB \quad (109)$$

$$\begin{array}{lll} x = 0 & A = A_i & B = B_i \\ x = x_L & A = A_o & B = B_o \end{array}$$

$$D_A \frac{d^2 A}{dx^2} - D_B \frac{d^2 B}{dx^2} = 0 \quad (110)$$

Excepto para las condiciones límites de reacción infinitamente rápida o de pseudoprimer orden no se conoce una solución analítica exacta para estas ecuaciones.

Una solución aproximada fue propuesta por Van Krevelen y Hoftijer [11].

$$\phi = \frac{\sqrt{M} \sqrt{1 - \frac{\phi-1}{rq}}}{\text{tgh} \left[ \sqrt{M} \sqrt{1 - \frac{\phi-1}{rq}} \right]} \left[ 1 - \frac{A_o}{A_i} \frac{1}{\cosh \left[ \sqrt{M} \sqrt{1 - \frac{\phi-1}{rq}} \right]} \right] \quad (111)$$

Si A se agota dentro de la película líquida;  $A_0 = 0$  y la ecuación se convierte en:

$$\phi = \frac{\sqrt{M} \sqrt{1 - \frac{\phi-1}{rq}}}{\text{tgh} \left[ \sqrt{M} \sqrt{1 - \frac{\phi-1}{rq}} \right]} \quad (112)$$

cuya solución gráfica está representada en la figura 5. En ella se representan los valores de  $\phi$  frente a  $\sqrt{M}$  para distintos valores de  $rq$ . Peaceman [10] demostró que esta solución aproximada se desvía de la verdadera solución de las ecuaciones en menos del 8%. Además esta solución aproximada es también buena para la solución de la teoría de la penetración para el caso de  $r = 1$ .

Para el caso de una reacción lenta:  $k_{II}$  es pequeño,  $M$  es pequeño y:

$$\text{tgh} \left[ \sqrt{M} \sqrt{1 - \frac{\phi-1}{rq}} \right] \rightarrow \sqrt{M} \sqrt{1 - \frac{\phi-1}{rq}}$$

y por tanto:

$$\phi = 1$$

lo que indica que no tiene influencia en el proceso la reacción química.

Para una reacción rápida,  $k_{II}$  es grande,  $M$  es grande y:

$$\text{tgh} \left[ \sqrt{M} \sqrt{1 - \frac{\phi-1}{rq}} \right] \rightarrow 1$$

por lo que:

$$\phi = \sqrt{M} \sqrt{1 - \frac{\phi-1}{rq}} \quad (113)$$

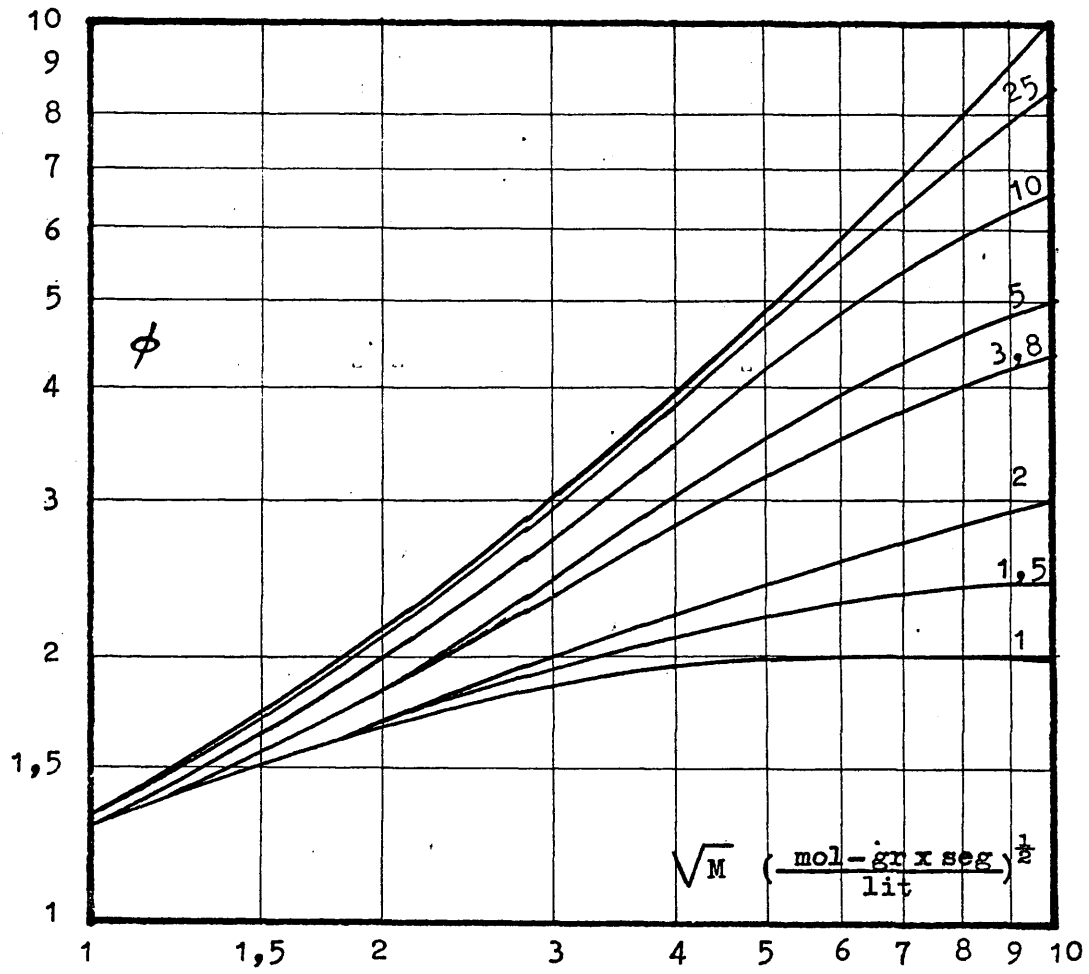
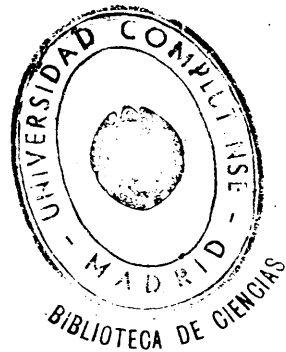


FIGURA 5



$$\frac{rq}{M} \phi^2 + \phi - (1 + rq) = 0$$

Si M es grande, el primer término tiende a cero:

$$\phi_a = 1 + rq \quad (114)$$

valor asintótico a que tiende  $\phi$  para cada valor de  $rq$  y que coincide con el obtenido para el caso de una reacción de segundo orden rápida.

Para valores de  $B_0$  grandes (pseudo-primer orden), M será grande y  $q$ , también por lo que (113) será:

$$\phi = \sqrt{M} ; \quad k_L = \sqrt{k_I B_0 D_A} \quad (115)$$

coincidente con lo deducido para las reacciones de pseudo-primer orden.

b) Teoría de la penetración de Higbie:

Balance de A

$$\frac{\partial A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - k_{II} AB \quad (116)$$

Balance de B

$$\frac{\partial B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 B}{\partial x^2} - k_{II} AB \quad (117)$$

$$\left. \begin{array}{l} t = 0 \\ x > 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} A = 0 \\ B = B_0 \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} x = 0 \\ t > 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} A = A_1 \\ \partial B / \partial x = 0 \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} x = \infty \\ t > 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} A = 0 \\ B = B_0 \end{array}$$

No se conoce una solución analítica exacta de éstas para las condiciones límites indicadas. Perry y Pigford [12] presentan una solución numérica obtenida con un computador digital para valores de  $q = 1, 2$  y  $20$ , con  $r = 1$  en cada caso y valores de  $\theta$  que llegaban hasta 5 ó 6. Los resultados se representaban en términos de  $N_A$ , pero Brian [10] los integró gráficamente para representar  $\phi$  frente a  $\theta = \frac{4}{\pi} M$  con objeto de comparar los resultados con los valores obtenidos por la teoría de la película líquida ec.(112) viendo que las máximas desviaciones de  $\phi$  eran del 9%.

La solución de Perry y Pigford se limitaba a valores de  $\sqrt{M}$  menores de 2.4 y estaba restringido a los casos en que  $r$  fuese igual a la unidad (caso en que las dos teorías predicen el mismo valor de  $\phi_a$  para la reacción instantánea de segundo orden). De esta comparación se deduce que la solución de la teoría de la penetración podría expresarse aproximadamente por la ecuación:

$$\phi = \frac{\sqrt{M} \sqrt{1 - \frac{\phi - 1}{\phi_a - 1}}}{\operatorname{tgh} \sqrt{M} \sqrt{\frac{\phi - 1}{\phi_a - 1}}} \quad (118)$$

para la cual  $\phi_a$  se obtendrá de la ecuación (102) y (104) o de la figura 4, Esta aproximación supone que la solución de la teoría de la penetración se aproxima a un valor dado de  $\phi_a$  de la misma manera que Van Krevelen y Hoftijzer suponen que la ecuación (112) se aproxima a este mismo valor de  $\phi_a$ , aunque los valores de  $r$  y  $q$  puedan ser diferentes para las dos teorías.

Cuando la relación de difusividades,  $r$ , es distinta a la unidad, las teorías de la película líquida y penetración predicen distintos valores asintóticos de  $\phi_a$  para una reacción infinitamente rápida. Sin embargo, si las dos teorías se comparan, no para el mismo valor de  $q$ , sino para valores de  $q$  tales que tengan la misma asíntota, las curvas de  $\phi$  frente a  $\sqrt{M}$  para las dos teorías concuerdan bastante bien.

Estos hechos fueron la base para la deducción de una solución aproximada de la teoría de la penetración, propuesta por Brian y colaboradores [10]. Estos autores aproximaban las ecuaciones diferenciales (116) y (117) por ecuaciones implícitas de diferencias finitas centradas respecto al tiempo, simplificando su solución al linealizarlas, obteniendo resultados que se desvían de la solución verdadera de las ecuaciones diferenciales en menos de un 2%.

Estas soluciones se expresaban mediante curvas de  $\phi$  respecto a  $\sqrt{M}$  para distintas combinaciones de los parámetros  $r$  y  $q$  elegidos de tal manera que dichas combinaciones diesen el mismo valor asintótico de  $\phi_a$ , del tipo de la fig. 6 [10]. El estudio se realizó para cuatro series de combinaciones con  $\phi_a = 3, 6, 11$  y  $21$ , resultando que para cada  $\phi_a$  elegido las desviaciones máximas entre sí eran del 7%. Se representó también el valor de  $\phi$  frente a  $\sqrt{M}$  obtenido al sustituir el valor correspondiente de  $\phi_a$  en la ecuación (118), resultando unas desviaciones respecto a las soluciones aproximadas obtenidas menores del 13%.

Aunque la ecuación (118) sea, pues, una buena aproximación de la verdadera solución (errores menores del 13%), los mencionados auto-

res calcularon las desviaciones que se obtenían para introducirlas como corrección. Estas correcciones se representan en unas series de gráficas del tipo de la figura 6 y para los rangos de las variables estudiadas las derivaciones de la verdadera solución son menores del 3%.

De acuerdo con todo lo indicado, el procedimiento a seguir es el siguiente:

- 1) Para los valores de  $r$  y  $q$  en cuestión, se determinará la asíntota  $\phi_a$  de las ecuaciones (102) y (104) o de la figura 4.
- 2) Para este valor de  $\phi_a$  y el valor de  $\sqrt{M}$  deseado se podría obtener la primera aproximación de  $\phi$  de la ecuación (118) o de la figura 5 tomando como valor de  $rq$  el de  $\phi_a - 1$  obtenido. Este valor aproximado así obtenido se denomina  $\phi'$ .
- 3) Con los valores de  $\phi'$ ,  $\phi_a$  y  $r$ , la segunda aproximación de  $\phi$  se obtendrá a partir de la figura 6 correspondiente.

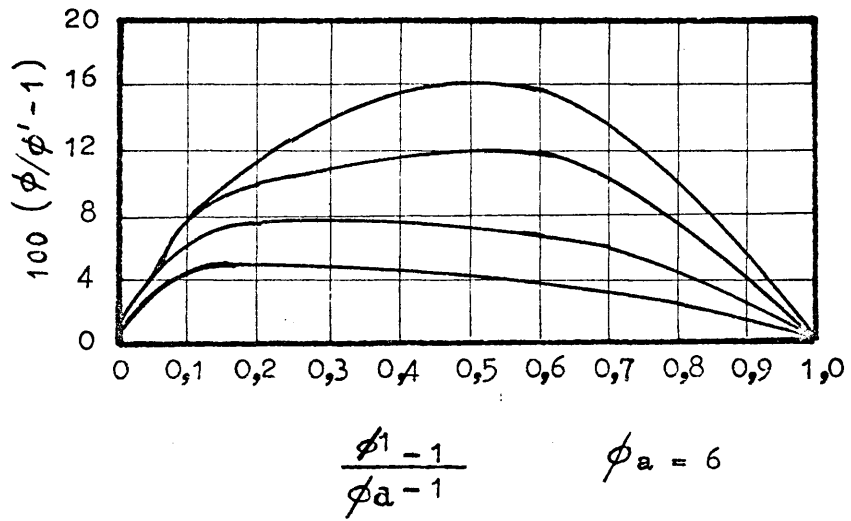
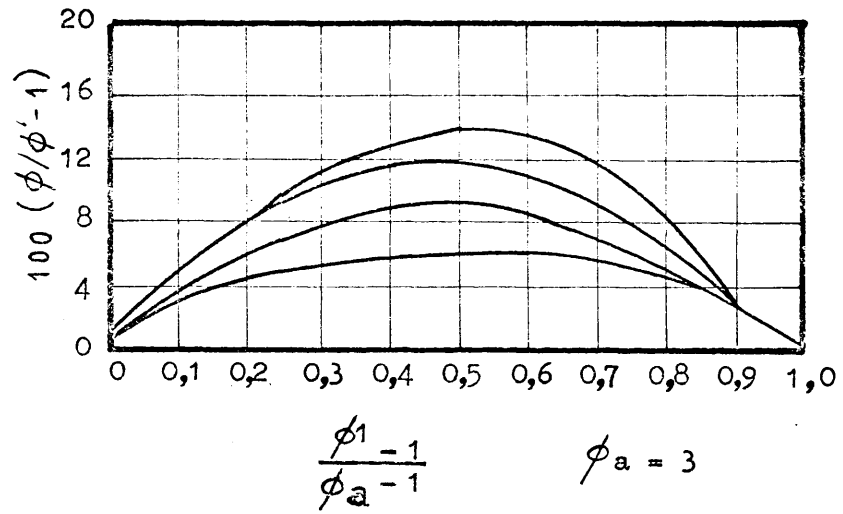


FIGURA 6

(6)

Reacción :  $n A + m B \longrightarrow E$

Orden :  $(n+m)$  infinitamente rápida.

Velocidad de generación:  $G_A = \left(\frac{\partial A}{\partial t}\right)_{\text{neto}} = -k(n+m)A^n B^m$

a) Teoría de la película líquida [13]

Balance de A :

$$\frac{d^2 A}{dx^2} = \frac{k(n+m)}{D_A} A^n B^m \quad (119)$$

Balance de B :

$$\frac{d^2 B}{dx^2} = \nu \frac{k(n+m)}{D_B} A^n B^m \quad (120)$$

$$\begin{array}{lll} x = 0 & A = A_1 & \frac{dB}{dx} = 0 \\ x = x_L & A = 0 & B = B_0 \end{array}$$

$$\frac{d^2 A}{dx^2} - \frac{1}{\nu} \frac{D_B}{D_A} \frac{d^2 B}{dx^2} = 0 \quad (121)$$

$$A = A_1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{1}{\nu} B - \left( \frac{1}{\nu} \frac{D_B}{D_A} B_0 + A_1 \right) \frac{x}{x_L} \quad (122)$$

$$\begin{aligned} N_A &= -D_A \left( \frac{dA}{dx} \right)_{x=0} = \frac{D_A}{x_L} \left( A_1 + \frac{1}{\nu} \frac{D_B}{D_A} B_0 \right) = \\ &= \frac{D_A}{x_L} \left( 1 + \frac{1}{\nu} \frac{D_B}{D_A} \frac{B_0}{A_1} \right) A_1 \end{aligned} \quad (123)$$

$$k_L = \frac{N_A}{A_1 - 0} = \frac{D_A}{x_L} \left( 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{B_0}{\nu A_1} \right) \quad (124)$$

$$\phi = \frac{k_L}{k_L^0} = 1 + r_q \quad (125)$$

Lo que indica, que cuando la velocidad de la reacción es prácticamente infinita con respecto al flujo de difusión, los valores de  $n$  y  $m$  no tienen influencia en la velocidad de absorción.

b) Teoría de la penetración de Higbie [13]

Balance de A :

$$\frac{\partial A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 B}{\partial x^2} - k_{(n+m)} A^n B^m \quad (126)$$

Balance de B :

$$\frac{\partial B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 B}{\partial x^2} - k_{(n+m)} A^n B^m \quad (127)$$

$$\left. \begin{array}{l} t = 0 \\ x > 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} A = 0 \\ B = B_0 \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} x = 0 \\ t > 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} A = A_1 \\ \frac{B}{x} = 0 \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} x = \infty \\ t > 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} A = 0 \\ B = B_0 \end{array}$$

Como en el caso de la reacción de segundo orden rápida, el valor asintótico  $\phi_a$  para valores elevados de  $\theta = \frac{4}{\pi} M$ , para cualquier pareja de valores  $r$  y  $q$ , viene dado por las ecuaciones paramétricas.

$$\phi_a = \frac{1}{\operatorname{erf} \sigma} \quad (128)$$

$$q \sqrt{r} = \frac{1 - \operatorname{erf} \left( \frac{\sigma}{\sqrt{r}} \right)}{\operatorname{erf} \sigma \exp \left[ \sigma^2 \left( 1 - \frac{1}{r} \right) \right]} \quad (129)$$

$\phi_a$  es pues independiente de  $n$  y  $m$ , análogo a lo indicado por la teoría de la película.

(7)

Reacción :  $nA + mB \rightarrow E$

Orden : Pseudo  $n$ -orden

Velocidad de generación:  $G_A = \left( \frac{\partial A}{\partial t} \right)_{\text{neto}} = -k_1 A^n B^m =$   
 $= -k_n A^n .$

a) Teoría de la película líquida [13]

Balace de A :

$$\frac{d^2 A}{dx^2} = \frac{k_n}{D_A} A^n \quad (130)$$

$$x = 0 \quad A = A_1$$

$$x = x_L \quad A = 0$$

$$A = A_1 \left[ 1 - \sqrt{\frac{2}{n+1}} \left( \frac{1-n}{2} \right) \sqrt{\frac{k_n A_1^{n-1}}{D_A} x} \right]^{\frac{2}{1-n}} \quad (131)$$

para  $n \neq 1$

Si  $n < 1$ , los valores de  $\sqrt{\frac{k_n A_1^{n-1}}{D_A} x}$  deberán ser lo suficientemente pequeños para que el segundo miembro sea positivo.

$$N_A = A_1 \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sqrt{k_n D_A A_1^{n-1}} \quad (132)$$

$$k_L = \frac{N_A}{A_1 - 0} = \sqrt{\left( \frac{2}{n+1} \right) k_n D_A A_1^{n-1}} \quad (133)$$

$$\phi = \frac{k_L}{k_L^0} = \frac{\sqrt{\left( \frac{2}{n+1} \right) k_n D_A A_1^{n-1}}}{k_L^0} = \sqrt{M} \quad (134)$$

Para el caso de  $n = 1$  se obtiene el valor encontrado para las reacciones de pseudo-primer orden.

b) Teoría de la penetración de Higbie [13]

Balance de A :

$$\frac{\partial A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - k_n A^n \quad (135)$$

$$\left. \begin{array}{l} t = 0 \\ x > 0 \end{array} \right\} A = 0 \quad \left. \begin{array}{l} x = 0 \\ t > 0 \end{array} \right\} A = A_1 \quad \left. \begin{array}{l} x = \infty \\ t > 0 \end{array} \right\} A = 0$$

Para  $n = 1$  la solución analítica de la ecuación es la encontrada para el caso de reacciones de orden uno infinitamente rápida. (eo. 68).

Para  $n > 1$  no se conoce solución analítica. Brian [13] resolvió la ecuación resolvió la ecuación numéricamente por el método de diferencias finitas, y los resultados se representan en la figura 7. La curva de  $n = 1$  corresponde a la eo. (71). Brian obtuvo valores para  $n = 0, 0.5, 1.5, 2, 2.5$  y  $3$  y vio que todos caían dentro de las curvas para  $n = 0$  y  $n = 3$ , siendo la máxima desviación entre ambas curvas del 3%, lo que indica que prácticamente el proceso es independiente del valor de  $n$ .

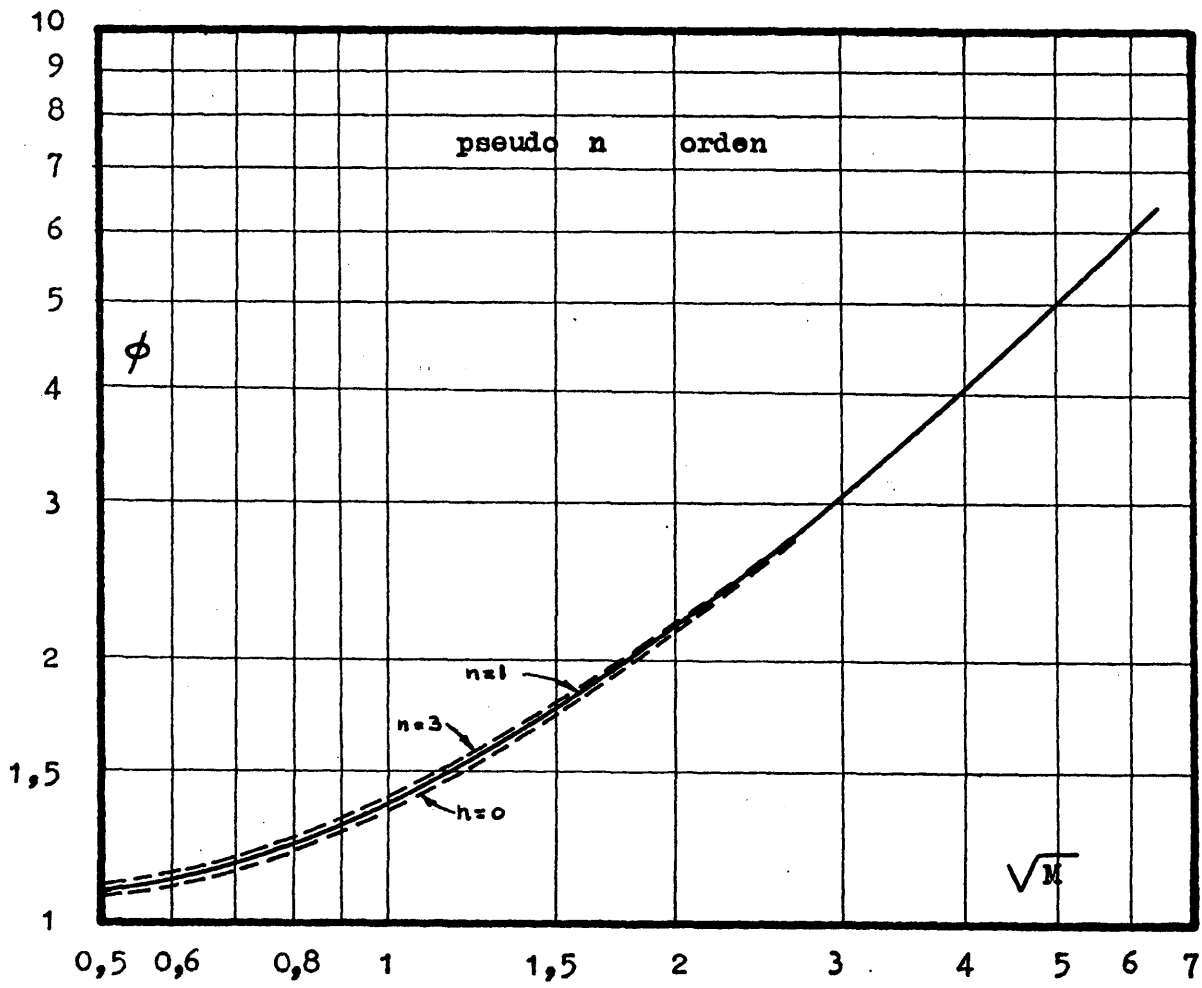


FIGURA 7

(8)

Reacción :  $nA + mB \longrightarrow E$

Orden :  $n + m$

Velocidad de generación:  $G_A = \left(\frac{\partial A}{\partial t}\right)_{\text{neto}} = -k(n+m) A^n B^m$

a) Teoría de la película líquida

Balance de A :

$$\frac{d^2 A}{dx^2} = \frac{k(n+m)}{D_A} A^n B^m \quad (136)$$

Balance de B :

$$\frac{d^2 B}{dx^2} = \frac{k(n+m)}{D_B} \frac{m}{n} A^n B^m \quad (137)$$

$$\begin{array}{lll} x = 0 & A = A_1 & \frac{dB}{dx} = 0 \\ x = x_L & A = A_0 & \end{array}$$

Sin solución analítica.

b) Teoría de la penetración de Higbie

Balance de A :

$$\frac{\partial A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - k(n+m) A^n B^m \quad (138)$$

Balance de B :

$$\frac{\partial B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 B}{\partial x^2} - \nu k(n+m) A^n B^m \quad (139)$$

$$\begin{array}{lll} t = 0 \} & A = 0 & x = 0 \} & A = A_1 & x = \infty \} & A = 0 \\ x > 0 \} & B = B_0 & t > 0 \} & \frac{B}{x} = 0 & t > 0 \} & B = B_0 \end{array}$$

No se conoce una solución analítica de estas ecuaciones. Brian [13] por el método de las ecuaciones de diferencias finitas y con calculador digital, las resolvió para un cierto número de diferentes valores de  $r$  y  $q$  y varias combinaciones de  $n$  y  $m$ .

Soluciones para  $D_A = D_B$  ;  $r = 1$

Para distintas combinaciones de  $n$  y  $m$ , Brian obtuvo, al representar  $\phi$  frente a  $\sqrt{M}$ , que las curvas coincidían, dentro de un 0.5% para valores elevados de  $\sqrt{M}$  y del 3% para valores bajos de  $\sqrt{M}$ , para un valor dado de  $m$  y distintos de  $n$ . También aquí pues, resulta como en el caso de pseudo  $n$  orden, que el valor de  $n$  no afecta.

Sin embargo, las soluciones varían para distintos valores de  $m$ , alcanzándose más rápidamente el valor asintótico de  $\phi_a$  para valores de  $m$  pequeños.

Con los valores obtenidos, Brian determinó la siguiente correlación empírica de los mismos con un error menor del 3%.

$$\left[ \frac{(\sqrt{M})_{n, m, q}}{(\sqrt{M})_{\text{pseudo-}n \text{ orden}}} \right]_{\text{mismo } \phi} = \left( \frac{\phi_a - 1}{\phi_a - \phi} \right)^\gamma \quad (140)$$

en donde:

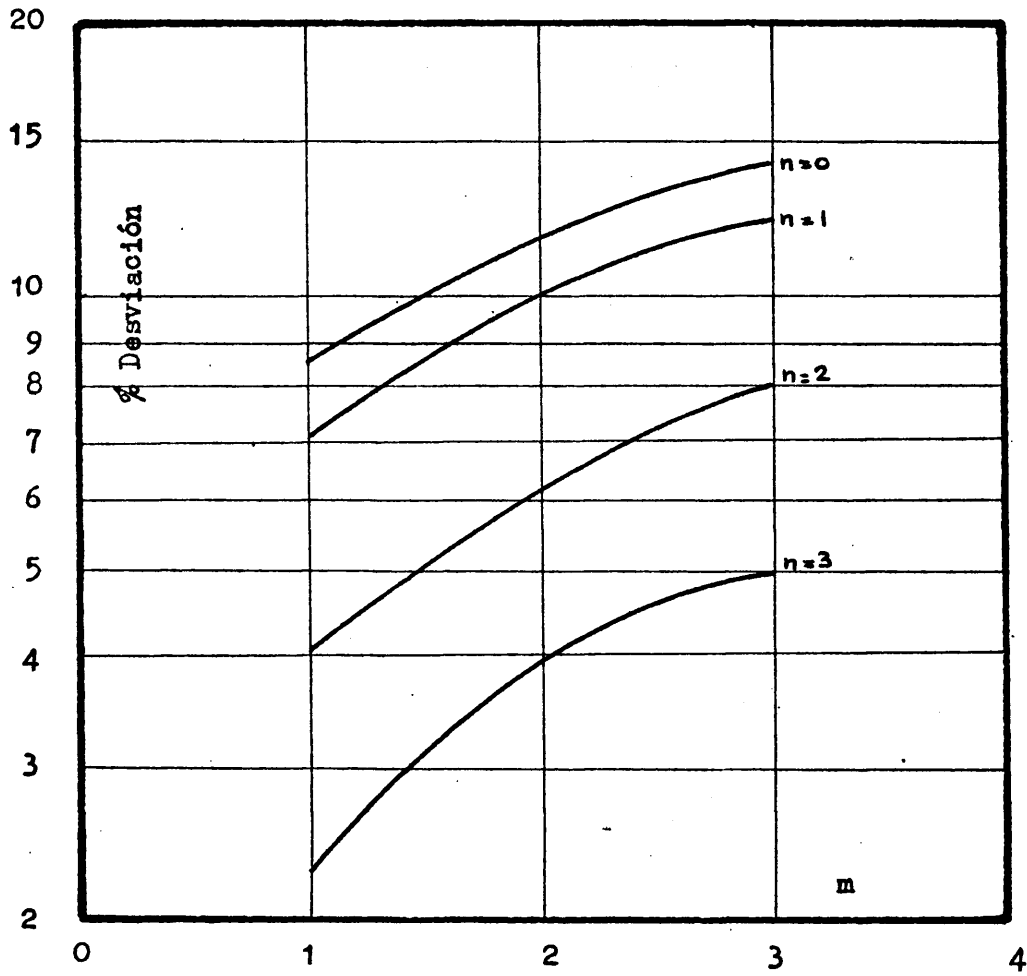
$$\begin{aligned} \gamma &= 0.4 m. & \text{para} & \quad 1 \leq m \leq 3 \\ \gamma &= 0.23 & \text{para} & \quad m = 0.5 \end{aligned} \quad (141)$$

Aunque la correlación es más apropiada para determinar el valor de  $\sqrt{M}$  que corresponde a uno de  $\phi$ , puede obtenerse  $\phi$  a partir de  $\sqrt{M}$  por tanteos.

Soluciones para  $D_A \neq D_B$  :

Brian comparó las soluciones obtenidas con distintas combinaciones de  $n$  y  $m$  para valores de  $r$  y  $q$  tales que  $\phi_a$  fuese el mismo. Las máximas desviaciones entre las curvas de  $r = 0.1$  y  $R = 10$  fueron del 12%, siendo estas desviaciones casi siempre muy inferiores.

La figura 8 representa como las desviaciones de las curvas para  $r = 0.1$  y  $r = 10$  varían con  $n$  y  $m$ . Esta figura junto con las soluciones para  $r = 1$  permiten una estimación rápida y precisa de los valores para un  $r$  comprendido entre 0.1 y 10.



$$\phi_a = 6$$

FIGURA 8

REACCIONES REVERSIBLES

Se estudiarán distintos tipos de reacciones, en las cuales se supondrá que todas las especies están presentes, en todos los puntos a lo largo del camino de difusión, con concentraciones correspondientes al equilibrio.

Con esta consideración, los últimos términos de las ecuaciones (33) (34) (35) y (36), resultan ser cero. Para evitar esta dificultad, se sumarán las ecuaciones correspondientes a un grupo atómico o elemento que intervenga en la reacción, con lo que se obtendrá un balance de materias de dicho grupo atómico o elemento en todas sus formas, que se denominará balance de componente total.

(1)



Velocidades de generación :  $G_A = G_E$

a) Teoría de la película líquida : [14]

Balance de A :

$$D_A \frac{d^2 A}{dx^2} = - G_A \quad (142)$$

Balance de E :

$$D_E \frac{d^2 E}{dx^2} = + G_E \quad (143)$$

Balance de componente total de A :

$$D_A \frac{d^2 A}{dx^2} + D_E \frac{d^2 E}{dx^2} = 0 \quad (144)$$

$$x = 0 \quad A = A_1$$

$$x = x_L \quad A = A_0$$

Para cualquier  $x$   $K = \frac{E}{A}$

$$N_A = \frac{D_A}{x_L} (A_1 - A_0) (1 + r_1 K) \quad (\text{ver apéndice A-f}) \quad (145)$$

$$k_L = \frac{N_A}{A_1 - A_0} = \frac{D_A}{x_L} (1 + r_1 K) \quad (146)$$

$$\phi = \frac{k_L}{k_L^0} = (1 + r_1 K) \quad (147)$$

b) Teoría de la penetración de Danokwerts [14]

Balance de A :

$$D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} = \frac{\partial A}{\partial t} - G_A \quad (148)$$

Balance de E :

$$D_E \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = \frac{\partial E}{\partial t} + G_E \quad (149)$$

Balance de componente total de A :

$$D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + D_E \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial t} (A + E) \quad (150)$$

$$t = 0 \quad A = A_0 \quad x > 0$$

$$x = \infty \quad A = A_0 \quad t > 0$$

$$x = 0 \quad A = A_1 \quad t > 0$$

$$K = \frac{E}{A} \quad \text{para cualquier } x \text{ y } t$$

$$N_A = \sqrt{D_A} = (A_1 - A_0) \sqrt{(1 + r_1 K) (1 + K)} \quad (151)$$

(ver apéndice A - g)

$$k_L = \frac{N_A}{A_1 - A_0} = \sqrt{D_A} = \sqrt{(1 + r_1 K) (1 + K)} \quad (152)$$

$$\phi = \frac{k_L}{k_L^0} = \sqrt{(1 + r_1 K) (1 + K)} \quad (153)$$

(2)



Velocidades de generación :  $G_A = \frac{1}{2} G_E$

a) Teoría de la película líquida [14]

Balance de A :

$$D_A \frac{d^2 A}{dx^2} = - G_A \quad (154)$$

Balance de E :

$$D_E \frac{d^2 E}{dx^2} = + G_E \quad (155)$$

Balance de componente total de A :

$$D_A \frac{d^2 A}{dx^2} + D_E \frac{1}{2} \frac{d^2 E}{dx^2} = 0 \quad (156)$$

$$x = 0 \quad A = A_1$$

$$x = x_L \quad A = A_0$$

Para cualquier  $x$   $K = \frac{E^2}{A}$

$$N_A = \frac{D_A}{x_L} (A_1 - A_0) \left[ 1 + r_1 \frac{\sqrt{K/4}}{\sqrt{A_1} + \sqrt{A_0}} \right] \quad (157)$$

(ver apéndice A-h)

$$k_L = \frac{N_A}{A_1 - A_0} = \frac{D_A}{x_L} \left[ 1 + r_1 \frac{\sqrt{K/4}}{\sqrt{A_1} + \sqrt{A_0}} \right] \quad (158)$$

$$\phi = \frac{k_L}{k_L^0} = 1 + r_1 \frac{\sqrt{K/4}}{\sqrt{A_1} + \sqrt{A_0}} \quad (159)$$

b) Teoría de la penetración de Danckwerts: [14]

Balance de A :

$$D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} = \frac{\partial A}{\partial t} - G_A \quad (160)$$

Balance de E :

$$D_E \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = \frac{\partial E}{\partial t} + G_E \quad (161)$$

Balance de componente total de A :

$$D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + \frac{1}{2} D_E \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial t} \left( A + \frac{E}{2} \right) \quad (162)$$

$$t = 0 \quad A = A_0 \quad x > 0$$

$$x = \infty \quad A = A_0 \quad t > 0$$

$$x = 0 \quad A = A_1 \quad t > 0$$

$$K = \frac{E^2}{A} \quad \text{para cualquier valor de } x \text{ y } t$$

$$N_A = \sqrt{D_A} (A_1 - A_0) \frac{\sqrt{A_1} + \frac{\sqrt{K}}{4} r_1}{\left(\frac{A_1}{b}\right)^{0.5} e^{(a^2/b)} \operatorname{erfc}\left(\frac{a}{\sqrt{b}}\right)} \quad (163)$$

en donde:

$$a = \frac{\frac{\sqrt{K}}{4} r_1 (A_1 - A_0)}{A_1 \left(2\sqrt{A_1} + \frac{\sqrt{K}}{2} r_1\right) e^{(a^2/b)} \sqrt{\frac{\pi}{b}} \operatorname{erfc}\left(\frac{a}{\sqrt{b}}\right)} \quad (164)$$

$$b = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{A_1} + \frac{\sqrt{K}}{4}}{\sqrt{A_1} + \frac{\sqrt{K}}{4} r_1} + a^2 \left( \frac{12\sqrt{A_1}}{\sqrt{K}} r_1 + 1 \right) \quad (165)$$

$$k_L = \frac{N_A}{A_1 - A_0} = \sqrt{D_A s} \frac{\sqrt{A_1} + \frac{\sqrt{K}}{4} r_1}{\left( \frac{A_1}{b} \right)^{0.5} e^{(a^2/b)} \operatorname{erfc} \left( \frac{a}{\sqrt{b}} \right)} \quad (166)$$

$$\phi = \frac{k_L}{k_L^0} = \frac{\sqrt{A_1} + \frac{\sqrt{K}}{4} r_1}{\left( \frac{A_1}{b} \right)^{0.5} e^{(a^2/b)} \operatorname{erfc} \left( \frac{a}{\sqrt{b}} \right)} \quad (167)$$

(3)



Velocidades de generación :  $G_A = \frac{1}{n} G_E$

a) Teoría de la película líquida: [14]

Balance de A :

$$D_A \frac{d^2A}{dx^2} = - G_A \quad (168)$$

Balance de E :

$$D_E \frac{d^2E}{dx^2} = G_E \quad (169)$$

Balance de componente total de A :

$$D_A \frac{d^2A}{dx^2} + \frac{1}{n} D_E \frac{d^2E}{dx^2} = 0 \quad (170)$$

$$N_A = \frac{D_A}{x_L} (A_1 - A_0) \left[ 1 + \frac{K \frac{1}{n}}{n} r_1 \left( \frac{A_1^{1/n} - A_0^{1/n}}{A_1 - A_0} \right) \right] \quad (171)$$

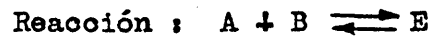
$$k_L = \frac{N_A}{A_1 - A_0} = \frac{D_A}{x_L} \left[ 1 + \frac{K \frac{1}{n}}{n} r_1 \left( \frac{A_1^{1/n} - A_0^{1/n}}{A_1 - A_0} \right) \right] \quad (172)$$

$$\phi = \frac{k_L}{k_{L^0}} = 1 + \frac{K \frac{1}{n}}{n} r_1 \left( \frac{A_1^{1/n} - A_0^{1/n}}{A_1 - A_0} \right) \quad (173)$$

b) Teoría de la penetración de Danokwerts :

No se dispone de la solución

(4)



Velocidades de generación:  $G_A = G_B = G_E$

a) Teoría de la película líquida [14]

Balance de A :

$$D_A \frac{d^2 A}{dx^2} = - G_A \quad (174)$$

Balance de B :

$$D_B \frac{d^2 B}{dx^2} = - G_B \quad (175)$$

Balance de E :

$$D_E \frac{d^2 E}{dx^2} = G_E \quad (176)$$

Balance de componente total de A :

$$D_A \frac{d^2 A}{dx^2} + D_E \frac{d^2 E}{dx^2} = 0 \quad (177)$$

Balance de componente total de B :

$$D_B \frac{d^2 B}{dx^2} + D_E \frac{d^2 E}{dx^2} = 0 \quad (178)$$

$$\begin{array}{lll} x = 0 & A = A_1 & \\ x = x_L & A = A_0 & B = B_0 \end{array}$$

$$D_B \frac{dB}{dx} + D_E \frac{dE}{dx} = 0 \quad (179)$$

$$N_A = \frac{D_A}{x_L} (A_1 - A_0) \left[ 1 + r \frac{B_0}{A_1 + \frac{r_3}{K}} \right] \text{ (ver apéndice A-i) (180)}$$

$$k_L = \frac{N_A}{A_1 - A_0} = \frac{D_A}{x_L} \left[ 1 + r \frac{B_0}{A_1 + \frac{r_3}{K}} \right] \quad (181)$$

$$\phi = \frac{k_L}{k_L^0} = 1 + r \frac{B_0}{A_1 + \frac{r_3}{K}} \quad (182)$$

Para el caso de  $K = \infty$ , reacción irreversible, el segundo sumando del denominador se hace cero y la ecuación (182) se convierte en:

$$\phi = 1 + r \frac{B_0}{A_1} = 1 + r_0 \quad (183)$$

idéntica a la encontrada en las reacciones irreversibles de segundo orden infinitamente rápida.

En el caso límite en que  $K = 0$ ;  $\phi = 1$ , lo que indica que la reacción no tiene efecto en la absorción.

b) Teoría de la penetración de Danckwerts : [14]

Balance de A :

$$D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} = \frac{\partial A}{\partial t} - G_A \quad (184)$$

Balance de B :

$$D_B \frac{\partial^2 B}{\partial x^2} = \frac{\partial B}{\partial t} - G_B \quad (185)$$

Balance de E :

$$D_E \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = \frac{\partial E}{\partial t} + G_E \quad (186)$$

Balance de componente total de A :

$$D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial t} (A + E) \quad (187)$$

Balance de componente total de B :

$$D_B \frac{\partial^2 B}{\partial x^2} + D_E \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial t} (B + E) \quad (188)$$

Excepto para el caso particular de  $D_A = D_B = D_E$ , no se conoce una solución analítica exacta. Con esta simplificación se tiene que:

$$N_A = \sqrt{D_A s} (A_1 - A_0) \left[ 1 + \frac{B_0}{A_1 + 1/K} \right] \quad (189)$$

(ver apéndice A - j)

$$k_L = \frac{N_A}{A_1 - A_0} = \sqrt{D_A s} \left[ 1 + \frac{B_0}{A_1 + 1/K} \right] \quad (190)$$

$$\phi = \frac{k_L}{k_L^0} = 1 + \frac{B_0}{A_1 + 1/K} \quad (191)$$

ecuación idéntica a la obtenida con la teoría de la película líquida para el caso de que las difusividades de las sustancias sean iguales.

(5)



Velocidad de generación:  $G_A = G_B = \frac{1}{2} G_E$

a) Teoría de la película líquida [15]

Balance de A :

$$D_A \frac{d^2 A}{dx^2} + \frac{1}{2} D_E \frac{d^2 E}{dx^2} = 0 \quad (192)$$

Balance de B :

$$D_B \frac{d^2 B}{dx^2} + \frac{1}{2} D_E \frac{d^2 E}{dx^2} = 0 \quad (193)$$

$$N_A = \frac{D_A}{x_L} (A_1 - A_0) \left[ 1 + r \frac{\varepsilon}{A_1 - A_0} \right] \left\{ \begin{array}{l} \text{ver apéndice} \\ A - k \end{array} \right\} \quad (194)$$

en donde :

$$\varepsilon = \frac{1}{4 r_3} \left\{ \left[ \left( \frac{K A_1}{2 r_3} \right)^2 + 4 K A_1 B_0 + \frac{2 K A_1 \sqrt{K A_0 B_0}}{r_3} \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{K A_1}{2 r_3} - 2 \sqrt{K A_0 B_0} \right\} \quad (195)$$

$$k_L = \frac{N_A}{A_1 - A_0} = \frac{D_A}{x_L} \left[ 1 + r \frac{\varepsilon}{A_1 - A_0} \right] \quad (196)$$

$$\phi = \frac{k_L}{k_L^0} = 1 + r \frac{\varepsilon}{A_1 - A_0} \quad (197)$$

b) Teoría de la penetración de Danckwerts

No se dispone de la solución.

(6)



Velocidades de generación :  $G_A = G_B = \frac{1}{n} G_E$

a) Teoría de la película líquida

Balance de A :

$$D_A \frac{d^2 A}{dx^2} + \frac{1}{n} D_E \frac{d^2 E}{dx^2} = 0 \quad (198)$$

Balance de B :

$$D_B \frac{d^2 B}{dx^2} + \frac{1}{n} D_E \frac{d^2 E}{dx^2} = 0 \quad (199)$$

$$N_A = \frac{D_A}{x_L} (A_1 - A_0) \left[ 1 + r \frac{\tau}{A_1 - A_0} \right] \quad (200)$$

en donde :

$$\tau = \frac{1}{2nr_3} \left\{ \left[ \left( \frac{KA_1}{nr_3} \right)^2 + 4KA_1B_0 + \frac{4KA_1\sqrt{KA_0B_0}}{nr_3} \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{KA_1}{nr_3} - 2\sqrt{KA_0B_0} \right\} \quad (201)$$

$$k_L = \frac{N_A}{A_1 - A_0} = \frac{D_A}{x_L} \left[ 1 + r \frac{\tau}{A_1 - A_0} \right] \quad (202)$$

$$\phi = \frac{k_L}{k_L^0} = 1 + r \frac{\tau}{A_1 - A_0} \quad (203)$$

b) Teoría de la penetración de Danckwerts

No se dispone de la solución.

(7)



$$\text{Velocidades de generación : } G_A = G_B = G_E = G_F$$

Para poder realizar el balance de componente total es necesario escribir la reacción en forma de las subespecies que constituyen a los reactantes y productos.

Llamando:

$$A = ab$$

$$B = od$$

$$E = ad$$

$$F = ob$$

se tiene:



a) Teoría de la película líquida [14]

Balance de a :

$$D_A \frac{d^2A}{dx^2} + D_E \frac{d^2E}{dx^2} = 0 \quad (204)$$

Balance de b :

$$D_A \frac{d^2A}{dx^2} + D_F \frac{d^2F}{dx^2} = 0 \quad (205)$$

Balance de o :

$$D_B \frac{d^2B}{dx^2} + D_F \frac{d^2F}{dx^2} = 0 \quad (206)$$

Balance de d :

$$D_B \frac{d^2B}{dx^2} + D_E \frac{d^2E}{dx^2} = 0 \quad (207)$$

De estas ecuaciones sólo tres de ellas son independientes.

$$x = 0 \quad A = A_1$$

$$x = x_L \quad A = A_0 \quad B = B_0 \quad E_0 = F_0$$

$$K = \frac{EF}{AB}$$

$$D_B \frac{dB}{dx} + D_E \frac{dE}{dx} = 0 \quad (208)$$

$$D_B \frac{dB}{dx} + D_F \frac{dF}{dx} = 0 \quad (209)$$

$$N_A = \frac{D_A}{x_L} (A_1 - A_0) \left[ 1 + r_1 \frac{\eta}{A_1 - A_0} \right] \quad (210)$$

en donde :

$$\eta = \frac{1}{2} \left\{ \left[ (r_4 - 1) \sqrt{KB_0 A_0} + r_2 A_1 K \right]^2 + 4 \left[ r_3 B_0 + \sqrt{KB_0 A_0} \right] (r_2 A_1 K) \right\}^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} \left[ r_4 \sqrt{KB_0 A_0} + r_2 A_1 K \right] \quad (211)$$

$$k_L = \frac{N_A}{A_1 - A_0} = \frac{D_A}{x_L} \left[ 1 + r_1 \frac{\eta}{A_1 - A_0} \right] \quad (212)$$

$$\phi = \frac{k_L}{k_L^0} = 1 + r_1 \frac{\eta}{A_1 - A_0} \quad (213)$$

b) Teoría de la penetración de Danokwerts

No se dispone de la solución

ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION

En la bibliografía se encuentran una serie de datos teóricos dispersos sobre los coeficientes individuales de transferencia de materia a través de la fase líquida en los procesos de absorción acompañados de reacción química simultánea. La base de todos ellos es un balance de materia para un sistema en régimen estacionario o no estacionario con generación de energía, evaluando esta última a partir de los datos cinéticos que correspondan a cada tipo de reacción posible.

En las páginas precedentes, se han presentado de modo sistemático todos estos datos, incluyendo algunos elaborados por nosotros. Se han tenido en cuenta, no sólo los tipos de reacción más probables en la práctica, sino también las distintas teorías propuestas para interpretar el fenómeno de absorción a través de la fase líquida. Todos los investigadores que se ocupan del tema, aluden a la necesidad de datos experimentales que confirmen las ecuaciones deducidas, y sirvan para decidir cual es la teoría que más se ajusta a la realidad.

Desde hace algún tiempo, en el laboratorio donde se ha desarrollado la presente investigación se ha venido trabajando sobre procesos de absorción física, con una columna de laboratorio diseñada en el mismo, consistente en una serie de esferas y cilindros por los que desciende la fase líquida en contracorriente con el gas circundante, ofreciendo una superficie de contacto entre ambas bien definida. Con esta columna se han evaluado coeficientes individuales de transferencia de materia con una reproducibilidad no conseguida hasta ahora en otras columnas de laboratorio, disponiendo para ella de un método claro de extrapolación de dichos coeficientes, a los volumétricos ( $k_a$ )

necesarios para diseño industrial [16] .

Se pensó que la columna de esferas y cilindros habría de constituir un excelente dispositivo para la obtención de datos experimentales en los procesos de absorción con reacción química, que sirvieran para contrastar las ecuaciones teóricas. Por ello se emprendió esta investigación con los siguientes objetivos concretos:

- 1) Obtención directa de coeficientes individuales de transferencia de materia, en procesos de absorción con reacción química simultánea de interés industrial, fácilmente extrapolables para su utilización en diseño con los datos disponibles.
- 2) Utilizando sistemas cuya cinética fuera conocida, resultaría posible comparar los datos experimentales con los deducibles mediante las ecuaciones teóricas propuestas, y decidir así cual de las teorías de transferencia de materia de la fase líquida se ajustaba más a la realidad.
- 3) La experimentación con sistemas no estudiados hasta ahora, desde un punto de vista cinético, podría permitir la deducción de dichos datos cinéticos, al comparar los datos experimentales con los deducibles con las ecuaciones teóricas, es decir, la columna de laboratorio indicada podría ser utilizada como reactor químico experimental.

Al iniciar esta línea de trabajo con la presente investigación, y para empezar a cubrir los objetivos indicados, se seleccionaron los siguientes sistemas:

a)  $\text{SO}_2$  - aire -  $\text{SO}_3\text{Na}_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$

Proceso de caracter iónico, y por consiguiente, de velocidad de reacción elevada, y de interés industrial para la preparación de legías bisulfíticas.

b)  $\text{SO}_2$  - aire -  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$

Proceso de caracter electrónico, y por consiguiente de velocidad de reacción moderada, que aún sin interés industrial directo habría de servir de contraste con el sistema anterior y constituir un prototipo de los sistemas oxi-reducción.

c)  $\text{SO}_2$  - aire - M.E.A -  $\text{H}_2\text{O}$

Proceso de características intermedias a los dos anteriores, y de indudable interés industrial por constituir la M.E.A uno de los disolventes más utilizados en gran escala.

Previamente se estudiaron los sistemas:



a fin de determinar los coeficientes individuales de transferencia de materia de  $\text{SO}_2$  a través de la fase líquida (absorción física) y gaseosa respectivamente, que aparecen en las correlaciones de los procesos de absorción con reacción química.

En los tres sistemas escogidos para estudio, se conocían las propiedades físicas de los fluidos implícitos, y era previsible el tipo y orden de reacción que habría de desarrollarse.

### III - APARATO

La columna de esferas y cilindros utilizada, consistía en un tubo de vidrio Pyrex, cuyas características vienen indicadas en la tabla II y detalladas en el apéndice B-a.

En el interior del tubo se colocaban axialmente las esferas, separadas por cortos cilindros que evitaban los puntos de tangencia entre ellas, atravesadas por un hilo de nylon que servía de soporte. Tanto las esferas como los cilindros eran de material poroso y sin barnizar, para conseguir una buena humectación.

La superficie del líquido que descendía por la columna se alteraba al pasar de una esfera a otra, análogamente a lo que sucede en las columnas de relleno al fluir el líquido de unas piezas a otras.

En la figura 9 se esquematiza el montaje general utilizado.

El líquido, a través del embudo 1 se introducía en el depósito de almacenamiento 2, de unos 10 litros de capacidad, desde el cual, por presión con el compresor de aire 3, se subía al depósito elevado de alimentación de líquido 4 de capacidad análoga y que funcionaba como frasco de Mariotte para conseguir un suministro de líquido constante.

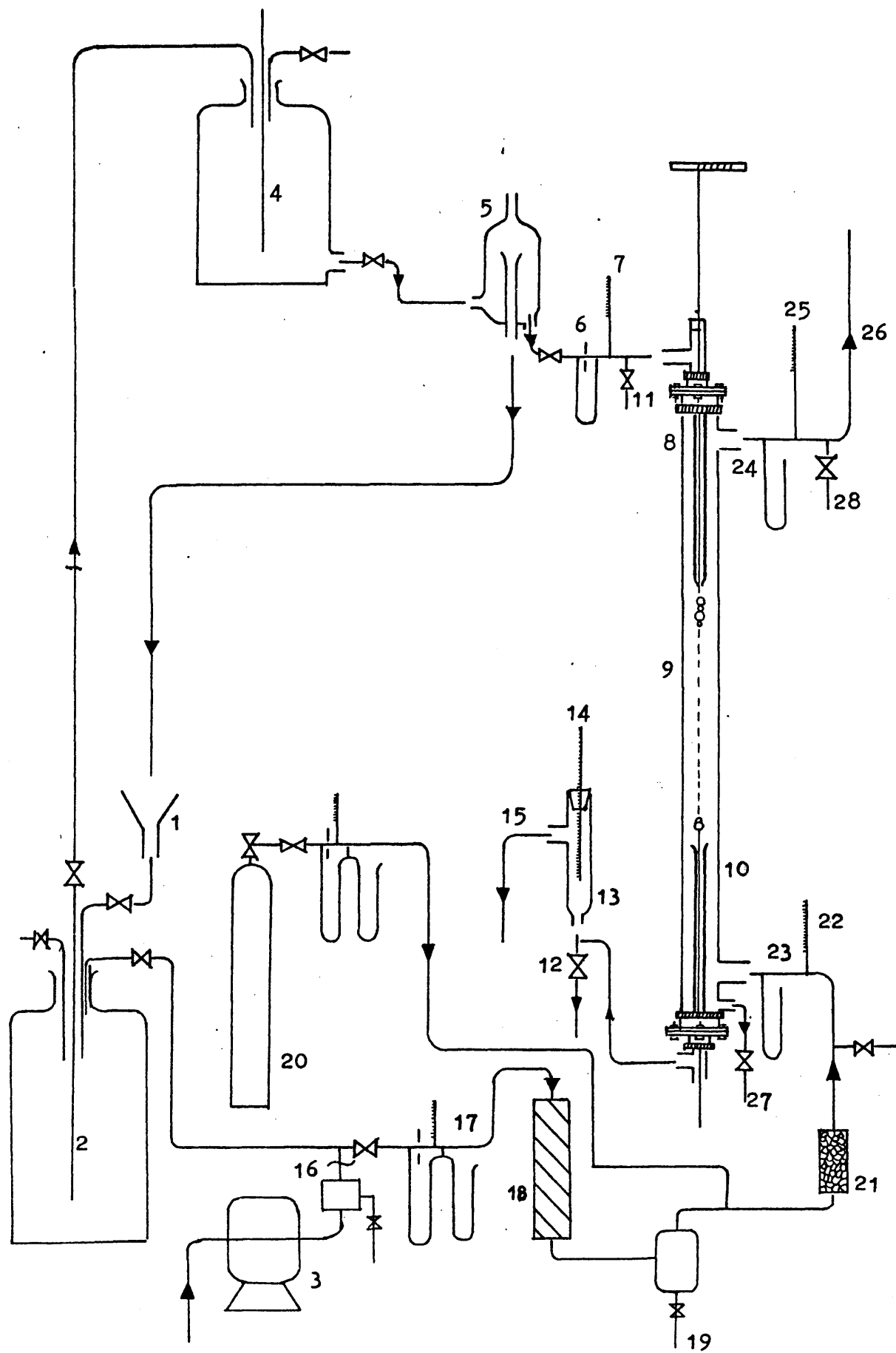
TABLA - II

COLUMNA DE ESFERAS

Número de esferas .....	20
Número de cilindros .....	20
Diámetro de las esferas, cm. ....	1,38
Altura de los cilindros, mm. ....	3,9
Perímetro medio para la circulación de líquido <sup>≠</sup> , cm .....	3,73
Diámetro equivalente para la circulación de gas, cm .....	1,46
Espacio libre, $\xi$ (columna seca) % .....	83,9 %
Superficie interfacial <sup>≠</sup> , cm <sup>2</sup> .....	129,15

---

<sup>≠</sup> Sin tener en cuenta el espesor de la película líquida y las zonas de contacto entre las esferas y los respectivos cilindros.



ESQUEMA GENERAL DEL MONTAJE DE LA COLUMNA

FIGURA 9

Antes de introducirlo en la columna se le hacía pasar por un depósito de nivel constante 5, que asegurase la constancia del caudal, y por los correspondientes medidas de caudal y temperatura, 6 y 7.

La entrada a la columna se realizaba por un tubo inyector 8, estrechado en su parte inferior hasta un diámetro de 3 mm. y atravesado axialmente por el hilo de nylon. El motivo del estrechamiento era el mantener en el tubo una cierta columna de líquido que asegurase una alimentación continua de éste y que amortiguase las posibles pulsaciones que podrían producirse si dicho tubo no estuviese lleno de líquido.

Con el fin de asegurar la completa humectación de las primeras esferas, la distancia entre el extremo inferior del tubo inyector y la primer esfera era de 50 mm, ya que a distancias menores la humectación no era buena y a mayores podrían producirse salpicaduras.

El líquido fluía por las esferas, 9, y abandonaba la columna por el tubo colector, 10, atravesado también por el hilo de nylon. Dicho tubo colector, que en su parte superior tenía forma de embudo para una buena recogida del líquido, estaba situado justamente debajo de la esfera inferior y se mantenía siempre lleno de líquido con objeto de evitar cualquier absorción de gas que pudiera tener lugar en el líquido que mojase las paredes de no estar totalmente lleno.

La toma de muestras de la solución de entrada se efectuaba mediante la válvula 11 mientras que la de salida se realizaba por la válvula 12, del depósito colector 13, en el que se realizaba la lectura de temperatura por medio del termómetro 14.

Durante el periodo de tiempo en que alcanzaba el régimen estacionario en un experimento, se vaciaba el depósito colector 13 varias veces con objeto de eliminar el líquido que pudiese contener de anteriores experimentos. Una vez conseguido aquél se realizaba la toma de muestras tomando una parte del líquido por la válvula 12 y permitiendo que la otra parte saliese por el rebosadero 15 con objeto de obtener una mezola representativa de todo el experimento.

El aire, empleado como diluyente, era suministrado por el compresor rotativo, 3, provisto de su correspondiente filtro a la salida, 16, con objeto de eliminar las gotas de aceite que podrían ser arrastradas. Después de hacerlo pasar por el medidor de caudal, 17, se introducía en un humidificador, 18, seguido del correspondiente separador de agua, 19, con objeto de evitar el proceso de humidificación posterior en la columna.

El aire, así preparado, se unía con el soluto procedente del cilindro a presión 20, y se hacía pasar por el mezolador, 21, para homogeneizar la mezola antes de introducirla en la columna.

Tras realizar la medida de presión y temperatura por el termómetro, 22, y manómetro, 23, el gas se introducía a la columna a una distancia de 50 cms. de la esfera inferior con objeto de disponer de una sección de calma de gas adecuada.

El gas, después de circular en contracorriente con el líquido, abandonaba la columna y después de medir su presión y temperatura por el manómetro y termómetro 24 y 25 se evacuaba por la conducción 26.

Tanto la entrada como salida del gas a la columna, estaban provistas de las correspondientes tomas de muestra, 27 y 28, con objeto de comprobar, por un balance de materia, los métodos analíticos utilizados.

Para el lavado de la columna, después de cada serie de experimentos, se empleaba agua destilada, con un sistema de suministro análogo al de líquido.

Las conducciones de soluto y líquido eran de vidrio, mientras que la de aire eran de acero al carbono. La unión entre la salida del líquido de la columna y el depósito colector, 13, era de goma, con objeto de, por vasos comunicantes, poder graduar el nivel en el tubo colector, 10.

#### IV - PROCEDIMIENTO

La técnica empleada en general fue la siguiente: antes de iniciar cada experimento, se daba paso al aire regulando el caudal y dejándolo durante varios minutos con el caudal constante deseado.

A continuación, se hacía circular el líquido por las esferas, con un caudal suficientemente elevado, con el fin de asegurar la humectación completa de aquéllas, regulándose después al que se requiriese en cada caso. En el intervalo de caudales de humectación utilizados (100 - 500 Kg/hr-m) las esferas mojaron siempre perfectamente.

Seguidamente, se daba paso al gas soluto, regulándose al caudal necesario. Todas las series de experimentos se realizaron en contracorriente empleándose como soluto  $SO_2$ .

Una vez alcanzado el régimen estacionario, se procuraba que el tubo colector de líquido quedase totalmente lleno de éste, y se dejaban transcurrir unos 15 minutos antes de proceder simultáneamente a la toma de muestras y lectura en el panel de control de los datos requeridos.

En cada experimento se tomaban los siguientes datos:

- $t_{s_1}$  =  $t^\circ$  del gas a la entrada de la columna
- $t_{s_2}$  = " " " salida " " "
- $p_1$  = sobrepresión a la entrada de la columna

$p_2$  = sobrepresión a la salida de la columna  
 $q_a$  = caudal de aire a la entrada de la columna  
 $q_s$  = " " soluto " " " "  
 $q_L$  = " " líquido " " " "  
 $t_{L2}$  = temperatura de entrada del líquido  
 $t_{L1}$  = " " salida " "

También se medía la presión atmosférica y los caudales gaseosos, tanto del aire como de soluto, se corrigieron siempre a las condiciones medias de temperatura y presión reinantes en el interior de la columna.

Debido a la superficie interfacial relativamente pequeña del conjunto de esferas y cilindros, las diferencias entre la temperatura de entrada y salida, tanto del gas como del líquido, resultaban lo suficientemente pequeñas como para permitir el empleo de valores medios de las mismas en los cálculos.

A partir de los datos medidos, se calculaba la fracción molar de soluto a la entrada de la columna y por medio de ésta la presión parcial del soluto a la entrada  $p_1$ .

Analíticamente, se determinaba la concentración de soluto en el líquido a la salida  $A_1$ . A partir de esta concentración y del caudal de líquido utilizado se calculaba el caudal de soluto en la fase gaseosa a la salida, su fracción molar y por tanto la presión parcial de soluto a la salida  $p_2$ .

Para el cálculo del coeficiente global de transferencia de materia referido a la fase gaseosa,  $K_G$ , podía escribirse:

$$K_G = \frac{N_A}{\Delta_{p_{mL}}} \quad (214)$$

La masa de soluto transferida por unidad de tiempo y unidad de superficie,  $N_A$ , se calculaba, teniendo en cuenta que en todas las experiencias el líquido empleado como disolvente, no contenía soluto disuelto, mediante la expresión.

$$N_A = \frac{A_1 q_L}{s'} \quad (215)$$

en donde  $s'$  era la superficie interfacial de transferencia. Como superficie interfacial se tomó siempre la total ofrecida por las esferas y cilindros sin tener en consideración el espesor de la película líquida y las zonas de contacto entre cilindros y esferas. Se prefirió no considerar el espesor de la película líquida ya que, de esta manera, se disponía de una superficie constante e independiente del caudal de humectación, justificándose esta elección por los pequeños errores que se introducían de esta manera en el cálculo de los coeficientes de transferencia de materia.

La media logarítmica de la fuerza impulsora,  $\Delta_{p_{mL}}$ , sería:

$$\Delta_{p_{mL}} = \frac{(p - p_e)_1 - (p - p_e)_2}{\ln \frac{(p - p_e)_1}{(p - p_e)_2}} \quad (216)$$

en la que  $p_e$  representa la presión del soluto en el gas en equilibrio con el líquido a cada concentración y temperatura.

En todos los sistemas estudiados, la presión de equilibrio  $p_{e2}$  en el tope de la columna era cero, ya que siempre se introdujo disolvente exento de  $SO_2$ .

En los sistemas en que se emplearon como disolventes soluciones de sosa, sulfito sódico, dicromato potásico y mono-etanolamina, también se tomó como cero la presión de equilibrio  $p_{e_1}$  en la base de la columna, al considerarse que o bien las reacciones que se producían eran irreversibles o bien, si se trataba de reacciones reversibles la constante de equilibrio y concentración de reactivo eran lo suficientemente grandes como para considerar despreciable el  $SO_2$  disuelto como tal, con lo que la expresión (216) se simplificaba a:

$$\Delta p_{ml} = \frac{p_1 - p_2}{\ln \frac{p_1}{p_2}} \quad (217)$$

Para calcular el coeficiente global de transferencia de materia a través de la fase líquida  $K_L$ , se empleaba la expresión.

$$K_L = \frac{N_A}{\Delta A_{ml}} \quad (218)$$

y la fuerza impulsora  $\Delta A_{ml}$  se calculaba a partir de:

$$\Delta A_{ml} = \frac{(A_e - A)_1 - (A_e - A)_2}{\ln \frac{(A_e - A)_1}{(A_e - A)_2}} \quad (219)$$

en la que  $A_e$  representa (análogamente a  $p_e$ ) la concentración del líquido en equilibrio con un gas cuya presión parcial a la temperatura del líquido sea  $p$ .

Por entrar siempre el líquido en la columna exento de soluto  $A_2 = 0$  y la (219) se convertía en:

$$\Delta A_{m1} = \frac{(A_e - A)_1 - A_{e2}}{\ln \frac{(A_e - A)_1}{A_{e2}}} \quad (220)$$

La velocidad del gas,  $V$ , se expresó siempre en forma de velocidad relativa con respecto al líquido. Como todas las experiencias se realizaron en contracorriente, la velocidad relativa venía dada por la suma de las velocidades del gas y líquido:

$$V = V_g + V_l \quad (221)$$

en la que  $V_g$  representa la velocidad del gas a través de la columna descontando el espacio ocupado por cilindros y esferas y  $V_l$ , velocidad del líquido, se calculaba mediante la expresión

$$V_l = 4.5 \times 10^{-4} L_h^{2/3} \quad (222)$$

obtenida para la columna de esferas [17] y en donde  $L_h$  representa el caudal de humectación (caudal volumétrico/perímetro medio de los discos para la circulación del líquido).

El módulo de Reynolds del líquido se determinó por:

$$Re_L = \frac{4 L_h}{\mu_L} \quad (223)$$

en donde  $\mu_L$  representa la viscosidad del líquido.

Conocido el valor de la velocidad relativa, se calentaba el valor del coeficiente individual de transferencia de materia de la fase gaseosa,  $k_G$ , mediante la ecuación:

$$k_G = 193 V^{0.67} \quad (224)$$

obtenida en el estudio del sistema  $SO_2$  - aire - NaOH -  $H_2O$ .

El coeficiente individual de transferencia de la fase líquida se calculaba del siguiente modo:

Por considerar que no existía  $\text{SO}_2$  disuelto como tal en el líquido  $A_0 = 0$  y  $p_0 = 0$

$$N_A = K_G p - k_G (p - p_1) = k_L A_1 \quad (225)$$

Como valor medio de la presión parcial del soluto en el gas, se puede tomar la media logarítmica de sus valores a la entrada y salida de la columna

$$\Delta p_{m1} = p \quad (226)$$

De (225) y (226), se deduce que el valor medio de la presión parcial de soluto en la interfase es:

$$p_1 = \Delta p_{m1} - \frac{K_G}{k_G} \Delta p_{m1} \quad (227)$$

Así como en el estudio del sistema  $\text{SO}_2$  - aire -  $\text{NaOH}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  se utilizó una concentración elevada de sosa que asegurase, en todo momento, la presencia de ésta en la interfase, en los restantes sistemas se trabajó con concentraciones de reactivo lo suficientemente pequeñas como para considerar nula la presencia de éste como tal en la interfase.

La solubilidad del  $\text{SO}_2$  en la fase líquida vendrá afectada por la presencia de sales disueltas. Gilliland y colaboradores en el estudio del sistema  $\text{Cl}_2$  - aire -  $\text{Cl}_2$  Fe -  $\text{H}_2\text{O}$  indican que la corrección en la solubilidad del  $\text{Cl}_2$  en agua por la presencia de sales félicas es siempre muy pequeña y nunca superior al 9%. Por otra parte, Clarke [27] señala que los cambios de solubilidad de gases en

soluciones orgánicas de hasta 2 moles/litro es siempre menor del 5%, indicando como ejemplo que las diferencias de solubilidad de N<sub>2</sub>O en agua y soluciones de monoetanolaminas caen dentro de los errores experimentales.

De acuerdo con esto podrá tomarse, sin mucho error, las curvas de solubilidad de SO<sub>2</sub> en agua, para con el valor de p<sub>1</sub> obtenido en (227) deducir el valor medio de la concentración de soluto en la interfase A<sub>1</sub>, calculándose entonces el coeficiente individual de la fase líquida k<sub>L</sub>, por la ecuación:

$$k_L = \frac{N_A}{A_1} \quad (228)$$

El valor del coeficiente individual de la fase líquida de absorción física, se calculaba por la expresión :

$$\frac{k_L^o}{D_L} = 189 \left( \frac{4 I_n}{\mu_L} \right)^{0.54} \left( \frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{0.5} \quad (229)$$

obtenida en el estudio del sistema SO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O

Con los valores deducidos de (228) y (229) se podía calcular el parámetro,  $\phi$ , relación de los coeficientes individuales en la fase líquida de absorción acompañada de reacción química y absorción física.

## V - RESULTADOS: DISCUSION DE LOS MISMOS

### Introducción.-

En el estudio de todos los sistemas, se empleó una columna de 20 esferas de 13,8 mm. de diámetro.

En los apéndices B-d y B-e se detallan las tomas de muestras y los métodos analíticos utilizados. En el Apéndice C se realiza el cálculo completo, a modo de ejemplo, de un experimento de cada uno de los sistemas estudiados y en el Apéndice E, figuran las tablas de cálculo de los resultados.

### A - SISTEMA SO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O

#### a) Consideraciones previas

En todos los experimentos el caudal del gas se mantuvo constante e igual a 300 litros/hora a 20°C y 1 atm, suficiente para asegurar la rápida eliminación de la columna del posible aire desplazado del agua descendente.

Las muestras de líquido se recogieron siempre sobre un exceso medido de hidróxido sódico, a fin de asegurar la completa retención del anhídrido sulfuroso en forma de compuesto estable.

Los coeficientes individuales de transferencia de materia  $k_L^0$ , que en este caso, por tratarse de SO<sub>2</sub> puro, coincidían con los coeficientes globales  $K_L$ , se calcularon mediante las ecuaciones (215) (218) y (219).

Aunque se trabajó con  $\text{SO}_2$  prácticamente puro, éste, a su salida de la columna, estaba diluido con vapor de agua procedente del líquido descendente y con el posible aire desplazado del mismo. Sin embargo, no se efectuó corrección alguna por estos conceptos pues cálculos previos demostraron que, por su pequeña influencia, no estaba justificado realizarla.

b) Resultados experimentales

Al no influir la velocidad del gas en el coeficiente individual de la fase líquida [18], solamente se realizaron una serie de experimentos para estudiar la influencia del caudal de humectación sobre  $k_L^o$ .

En la tabla III se indican los resultados obtenidos. Para condiciones aproximadamente constantes de temperatura del líquido de  $20^\circ\text{C}$  y un caudal gaseoso de 300 litros/hora, el caudal de humectación  $I_h$ , se varió de 153 a 437 kg/hr. m.

c) Discusión de los resultados

En la figura 10, se han representado los valores del coeficiente individual de transferencia de materia frente al caudal de humectación, dados en la tabla III. Los puntos quedan perfectamente alineados sobre una recta de ecuación.

$$k_L^o = 0.0394 (I_h)^{0.48} \quad (230)$$

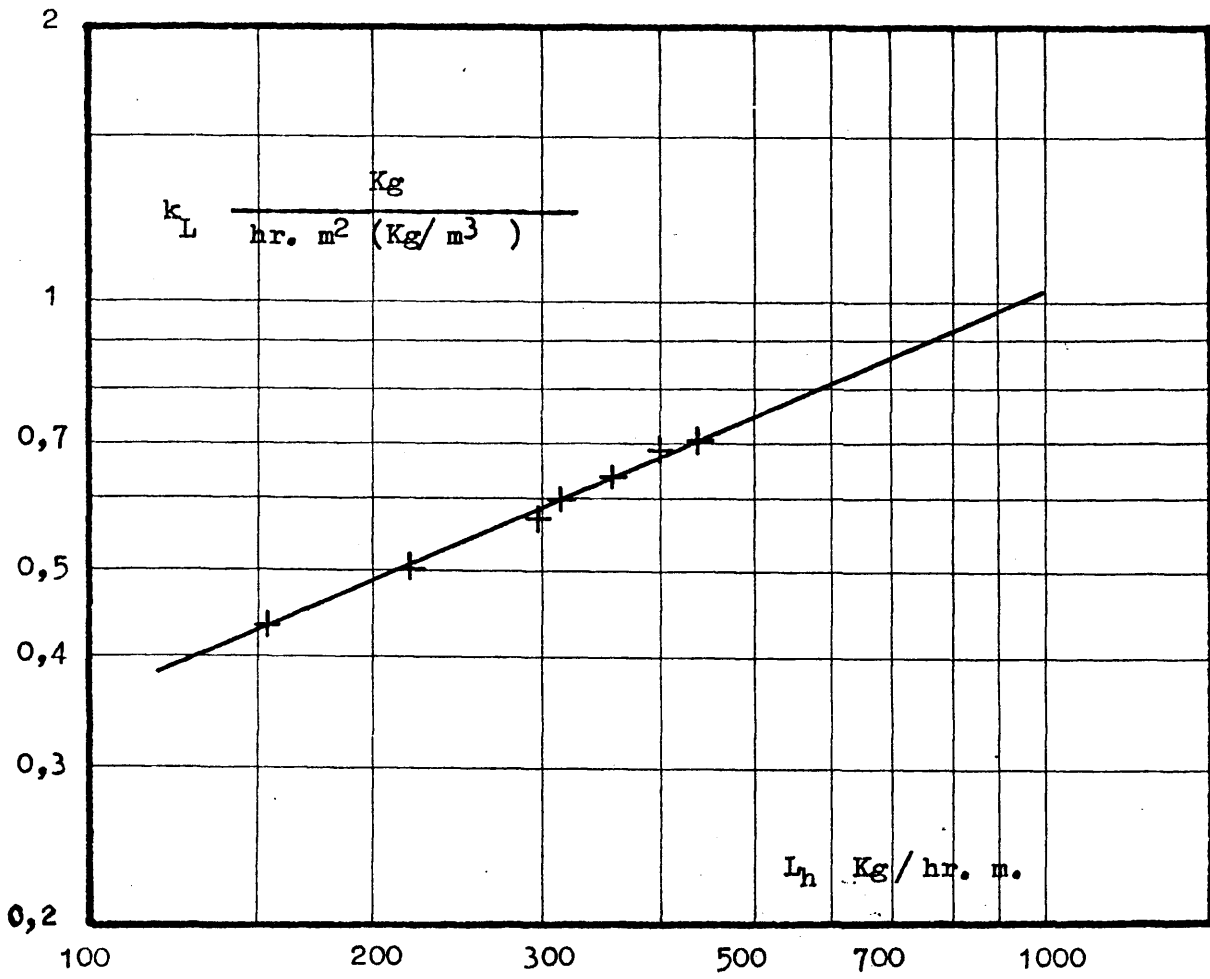
Sherwood y Holloway [19], a partir de sus experiencias en columnas de relleno, dedujeron una ecuación dimensional para el coeficiente de transferencia volumétrico que Stephens y Morris [20]

T A B L A - I I I

SISTEMA SO<sub>2</sub>-AGUA. INFLUENCIA DEL CAUDAL

DE HUMECTACION SOBRE  $k_L$

<u>Experimento</u>	<u><math>L_h</math></u>	<u><math>Re_L</math></u>	<u><math>k_L^o</math></u>	<u><math>K_L^o/D_L</math> <math>\times 10^{-4}</math></u>
<u>Nº</u>	<u>Kg/hr. m.</u>		<u>m/hr.</u>	<u><math>m^{-1}</math></u>
A-1	153	193	0,432	8
A-2	218	271	0,503	9,49
A-3	295	366	0,577	10,90
A-4	315	391	0,592	11,2
A-5	397	481	0,684	13,1
A-6	354	440	0,639	12,1
A-7	437	543	0,714	13,5



SISTEMA  $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . INFLUENCIA DEL CAUDAL DE HUMECTACION.

FIGURA 10

expresaron en función del coeficiente de transferencia y del caudal de humectación de la siguiente forma:

$$\frac{k_L^o}{D_L} = a \left( \frac{4 L_h}{\mu_L} \right)^b \left( \frac{\mu_L}{D_L \rho_L} \right)^c \quad (231)$$

en la que, a, es una constante dimensional característica del relleno; b, variaba entre 0.54 y 0.78 según la naturaleza de aquél y proponían para c el valor constante de 0.5, concordante con lo indicado por la teoría de la penetración.

A fin de reflejar la influencia del caudal de humectación y de la temperatura, mediante una ecuación de este tipo, se representan en la figura 11 los valores de  $k_L^o/D_L$  frente al número de Reynolds  $\left( \frac{4 L_h}{\mu_L} \right)$ , en coordenadas logarítmicas. Los datos se ajustan perfectamente a una recta de ecuación:

$$\frac{k_L^o}{D_L} = 4650 (Re_L)^{0.54} \quad (232)$$

Al comparar las ecuaciones (231) y (232) resulta:

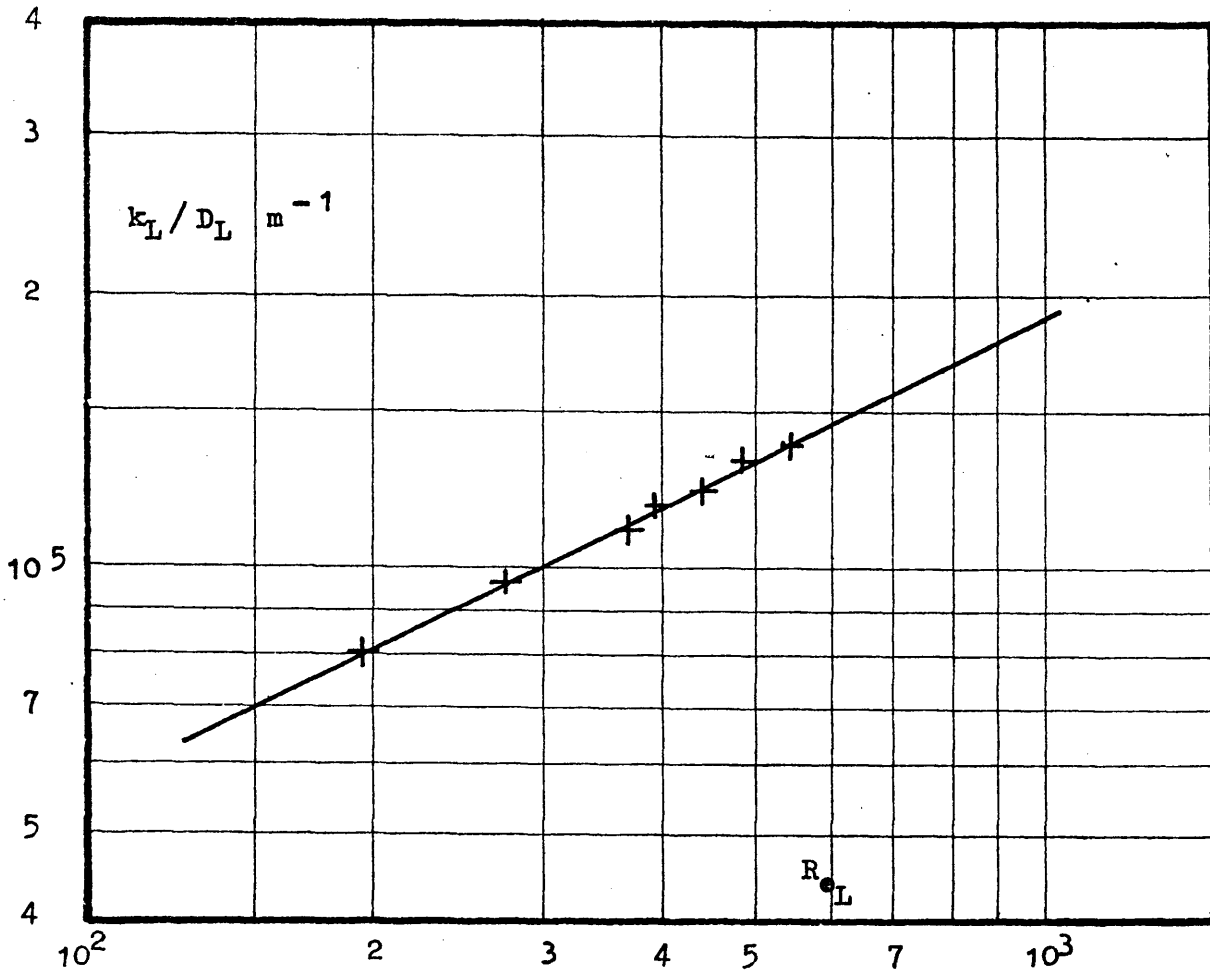
$$4650 = a \left( \frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{0.5}$$

Tomando como temperatura media de las experiencias 20 °C, el valor del número de Schmidt sería:

$$S_o = \frac{3,22}{10^3 \times 5,3 \times 10^{-6}} = 607$$

$$(S_o)^{0.5} = 24,6$$

$$a = \frac{4650}{24,6} = 189$$



SISTEMA  $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . INFLUENCIA DEL NUMERO DE REYNOLDS DEL LIQUIDO.

FIGURA 11

Queda, en definitiva, para representar los resultados experimentales, la ecuación:

$$\frac{k_L^0}{D_L} = 189 \left( \frac{4 L_n}{\mu_L} \right)^{0.54} \left( \frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{0.5} \quad (229)$$

válida para la determinación del coeficiente individual de transferencia de materia en la fase líquida, en absorción física.

## B - SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - Na OH - H<sub>2</sub>O

### a) Consideraciones previas

Se empleó siempre como absorbente una solución de Na OH 2N exenta de SO<sub>2</sub>. La composición de la mezcla gaseosa que entra a la columna, se mantuvo siempre alrededor del 4% de SO<sub>2</sub> en volumen.

En este sistema, por reaccionar químicamente el SO<sub>2</sub> absorbido con el Na OH para dar un compuesto químico estable, por tratarse de una reacción iónica rápida y existir una concentración elevada de Na OH en el líquido, se puede admitir que toda la resistencia a la transferencia está localizada en la fase gaseosa.

### b) Resultados experimentales

Con el fin de estudiar la influencia de la velocidad relativa del gas, se realizó una serie de experimentos en los que se mantuvo constante el caudal de humectación en las tres primeras (250 kg/hr. m.), realizándose otros experimentos a un caudal de humectación de 311 kg/hr. m. En la tabla IV se indican los resultados obtenidos.

TABLA - IV

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - H<sub>2</sub>O - NaOH. INFLUENCIA

DE LA VELOCIDAD RELATIVA SOBRE KG

Experimento	L <sub>h</sub>	V	kg
<u>Nº</u>	<u>Kg/h. m.</u>	<u>m/seg.</u>	<u>Kg/h. m<sup>2</sup> atm</u>
B-1	248	1,195	248
B-2	252	1,622	252
B-3	249	1,768	249
B-4	311	1,875	311

---

Se desarrollaron también dos series de experimentos en los que se mantuvieron constantes la velocidad del gas a la entrada y la temperatura del líquido (18 °C), variándose el caudal de humectación entre 139 y 416 kg/hr. m. Debido a la imposibilidad de mantener constante la velocidad relativa del gas, por variar la velocidad del líquido al hacerlo el caudal de humectación, todos los experimentos se refirieron a una velocidad media (1,30 m/seg. en la primera serie y 2,15 m/seg. en la segunda). Esta corrección se realizó con los resultados obtenidos en la primera serie de experimentos, en los que el coeficiente  $k_G$  depende de la potencia 0.67 de la velocidad relativa, de acuerdo con lo indicado por otros autores en la bibliografía, [18] , [19] , [21] . Los resultados obtenidos figuran en las tablas V y VI.

c) Discusión de los resultados

1) Influencia del caudal de humectación

En la figura 12 se han representado los valores del coeficiente individual de transferencia de materia en la fase gaseosa frente al caudal de humectación, para las dos series de experimentos indicados en las tablas V y VI.

Los puntos quedan alineados en dos rectas de ecuaciones.

$$k_G = 230 L_h^0 \quad (\text{para } V = 1,30 \text{ m/seg.}) \quad (233)$$

$$k_G = 320 L_h^0 \quad (\text{para } V = 2,15 \text{ m/seg.}) \quad (234)$$

lo que indica que el coeficiente individual de transferencia  $k_G$  es independiente del caudal de humectación para las condiciones de trabajo empleadas.

TABLA - V

SISYEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - H<sub>2</sub>O - NaOH - INFLUENCIA

DE L<sub>h</sub> SOBRE kg (V refer. = 1,30 m/seg.)

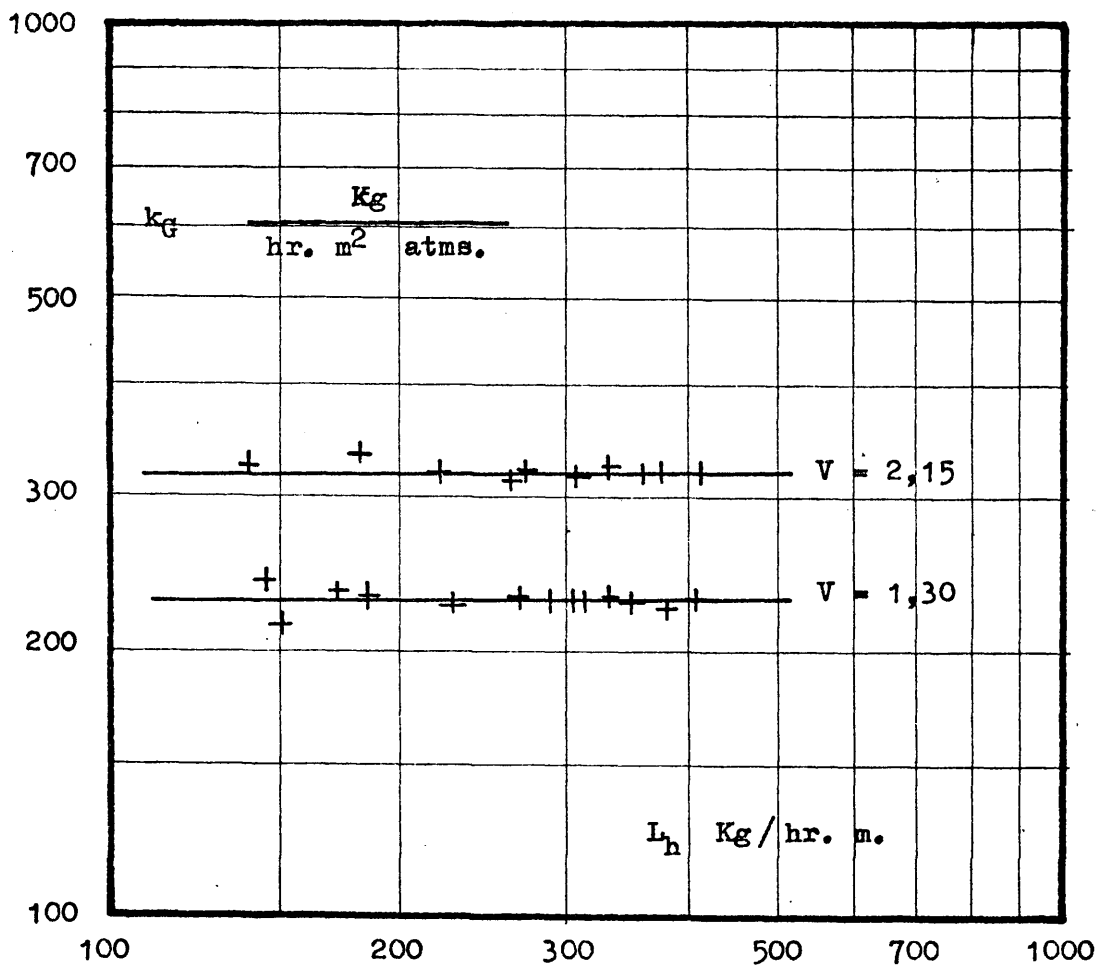
<u>Experimento</u> <u>Nº</u>	<u>L<sub>h</sub></u> <u>Kg/hr.M.</u>	<u>kg</u> <u>Kg/hr.m<sup>2</sup> atm.</u>	<u>V</u> <u>m/seg.</u>	<u>kg corregido</u> <u>Kg/h.m<sup>2</sup> atm.</u>
C-1	150	213	1,293	213
C-2	289	235	1,350	229
C-3	185	226	1,242	233
C-4	228	219	1,241	226
C-5	268	235	1,343	230
C-6	311	236	1,390	226
C-7	173	236,5	1,300	236,5
C-8	306	236	1,375	227
C-9	335	242	1,376	233
C-10	354	237	1,389	227
C-11	381	240	1,438	225
C-12	416	236	1,340	231
C-13	145	246	1,330	242
C-14	185	245	1,371	236

TABLA - VI

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - H<sub>2</sub>O - NaOH. INFLUENCIA DE

L<sub>h</sub> SOBRE k<sub>G</sub> (V ref. = 2,15 m/seg.)

Experimento	L <sub>h</sub>	k <sub>G</sub>	V	k <sub>G</sub> corregido
<u>Nº</u>	<u>Kg/hr. m.</u>	<u>Kg/h.m<sup>2</sup> atm</u>	<u>m/seg.</u>	<u>Kg/h.m<sup>2</sup>. atm</u>
D-1	139	320	2,0981	325
D-2	182	330	2,1301	330
D-3	221	314	2,1322	314
D-4	263	310	2,1205	310
D-5	273	320	2,1782	320
D-6	308	315	2,1531	315
D-7	332	327	2,1573	327
D-8	335	323	2,1966	318
D-9	378	324	2,1838	321
D-10	415	326	2,2136	320



SISTEMA SO<sub>2</sub> AIRE - Na OH - H<sub>2</sub>O. INFLUENCIA DEL CAUDAL DE HUMECTACION.

FIGURA 12

2) Influencia de la velocidad relativa del gas

En la figura 13, se representan los valores de  $k_G$  (tabla IV), así como los valores obtenidos de las ecuaciones (233) y (234) para velocidades relativas y constantes de 1,30 y 2,15 m/seg.

Los datos quedan perfectamente ajustados a una recta de ecuación:

$$k_G = 193 \quad v^{0.67} \quad (224)$$

válida para las condiciones en que se ha operado.

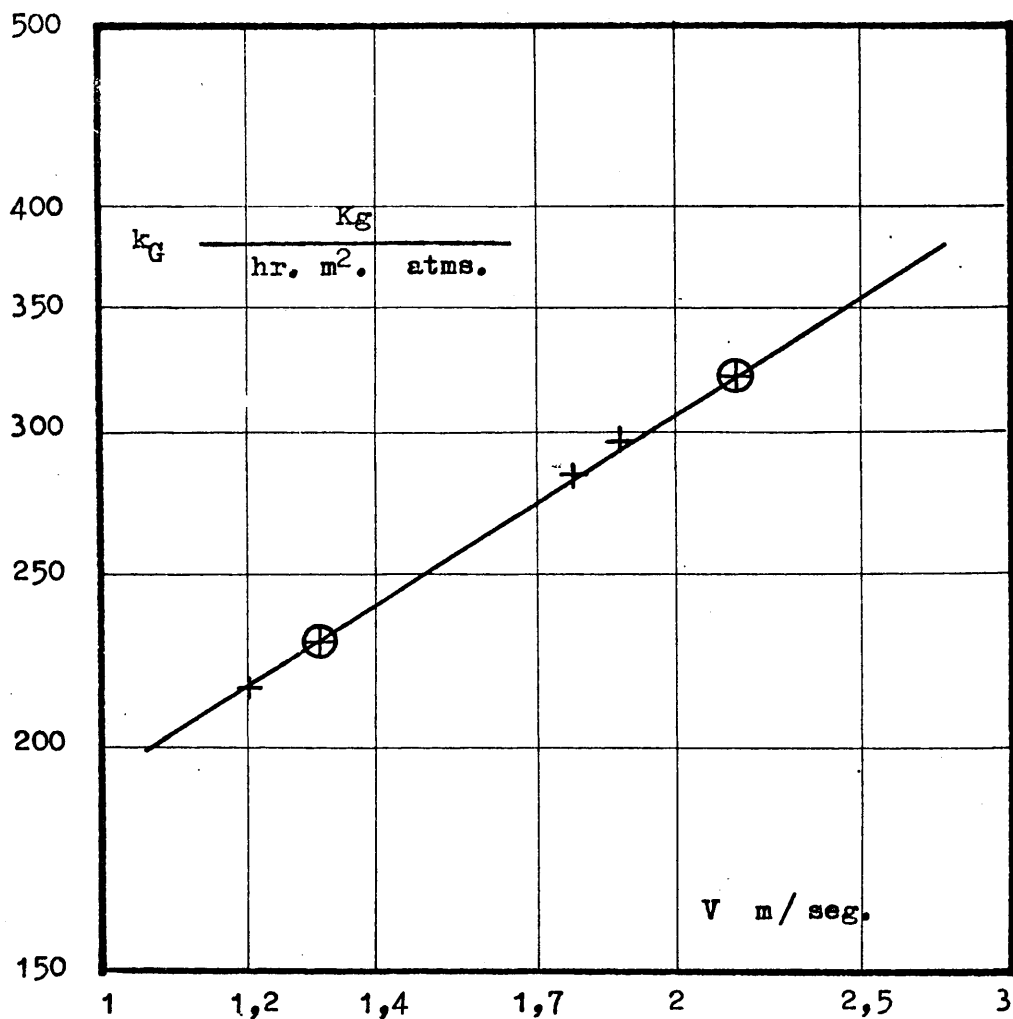
d) Comparación con los resultados de otros investigadores

De la ecuación (224) se deduce que  $k_G$  depende de la potencia 0.67 de la velocidad relativa del gas, valor que, como ya hemos indicado, es idéntico al encontrado por otros investigadores [18] [20] y [21]. Sin embargo, contrariamente a lo que ocurría a estos autores, en nuestro caso, el caudal de humectación no influye sobre  $k_G$ .

Esta discrepancia puede explicarse, porque posiblemente la influencia de  $L_h$  sobre  $k_G$  sea debida a dos hechos:

1) Modificación, por formación de ondas o rizos en la película líquida, de la superficie interfacial al aumentar el caudal de líquido.

En nuestros experimentos no se dio posiblemente esta circunstancia, pues al utilizar concentraciones elevadas de NaOH en agua, el aumento de la viscosidad de la solución dificulta la formación de las ondas o rizos citados.



+ Valores experimentales

⊕ Valores de la figura 12

SISTEMA  $SO_2$  - AIRE - NaOH -  $H_2O$ . INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD RELATIVA DEL GAS.

FIGURA 13

2) Otra causa podría ser la difusión de reactivos y productos a través de la película líquida. Parece evidente que para valores elevados del caudal de líquido la turbulencia sería mayor, y por tanto, mayor la posibilidad de renovación del líquido situado en la interfase.

Sin embargo, en nuestro caso igualmente debido a la elevada concentración de NaOH en el agua, no era necesaria esta turbulencia para que en la interfase el  $\text{SO}_2$  absorbido encontrase siempre moléculas de NaOH y reaccionasen químicamente.

C - SISTEMA  $\text{SO}_2$  - AIRE -  $\text{SO}_3 \text{Na}_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$

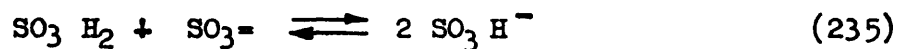
a) Consideraciones previas

En todos los experimentos se procuró que la concentración inicial de sulfito sódico fuera lo suficientemente elevada para evitar que todo el sulfito se convirtiera en bisulfito al reaccionar con el  $\text{SO}_2$  absorbido. De esta manera podía asegurarse la ausencia en la masa líquida de  $\text{SO}_2$  disuelto como tal, y por tanto que:

$$Pe_1 \approx Pe_2 \approx 0.$$

b) Resultados experimentales

Se comenzó el estudio de este sistema, realizando una serie de experimentos para investigar la posible influencia del caudal de humectación sobre el coeficiente individual de transferencia de materia a través de la fase líquida, cuando el  $\text{SO}_2$  disuelto reacciona con el anión sulfito de la disolución:



En dicha serie, se emplearon concentraciones de  $\text{SO}_3$   $\text{Na}_2$  y  $\text{SO}_2$  a la entrada de la columna, constantes (38 gr/litro de  $\text{SO}_3$   $\text{Na}_2$  y 5% en volumen de  $\text{SO}_2$ ), variándose el caudal de humectación entre 121 y 426 Kg/hr. m. Las temperaturas medias de gas y líquido fueron ambas de 17 °C.

Los resultados experimentales se resumen en la tabla VII y se representan en coordenadas logarítmicas en la figura 14. En esta figura se han representado también los valores del coeficiente de absorción física deducidos mediante la ecuación (229) para el mismo intervalo del caudal de humectación.

Los puntos experimentales quedan bien alineados sobre una recta. De la comparación de esta recta con la correspondiente a la de absorción física se deducen las siguientes conclusiones:

- 1) Como era lógico esperar, los valores de  $k_L$  son siempre superiores a los de  $k_L^0$  para caudales de humectación semejantes, lo que indica que la resistencia de la fase líquida se ve disminuida a causa de la reacción química que se desarrolla.

- 2) La variación del coeficiente  $k_L$  con el caudal de humectación es mayor que la correspondiente al proceso de absorción física,  $k_L^0$ , lo que a nuestro parecer es característico de las reacciones prácticamente irreversibles, de segundo orden y rápidas.

Si se tiene en cuenta que el valor de la constante de equilibrio de la reacción (235) es de  $0.34 \times 10^4$  a 20 °C [22], parecía lógico pensar que el proceso estudiado se ajustase a uno de absorción acompañado de una reacción química de segundo orden, infinitamente rápida e irreversible en la fase líquida.

TABLA - VII

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - SO<sub>3</sub> Na<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O. INFLUENCIA

DE LA CONCENTRACION DE GAS Y DE LIQUIDO

<u>Experimento</u>	<u>L<sub>h</sub></u>	<u>K<sub>G</sub></u>	<u>k<sub>G</sub></u>	<u>k<sub>L</sub></u>
<u>Nº</u>	<u>Kg/hr.m.</u>	<u>Kg/h.m<sup>2</sup> at.</u>	<u>Kg/h.m<sup>2</sup> at.</u>	<u>m./h.</u>
E-1	121	74	267	0,611
E-2	137	71	264	0,625
E-3	145	79	267	0,661
E-4	149	77	266	0,704
E-5	169	86	267	0,742
E-6	185	90	266	0,791
E-7	220	93	271	0,828
E-8	251	95	278	0,896
E-9	275	92	269	0,871
E-10	300	102	275	0,988
E-11	346	110	275	1,104
E-12	346	113	276	1,120
E-13	426	120	283	1,219

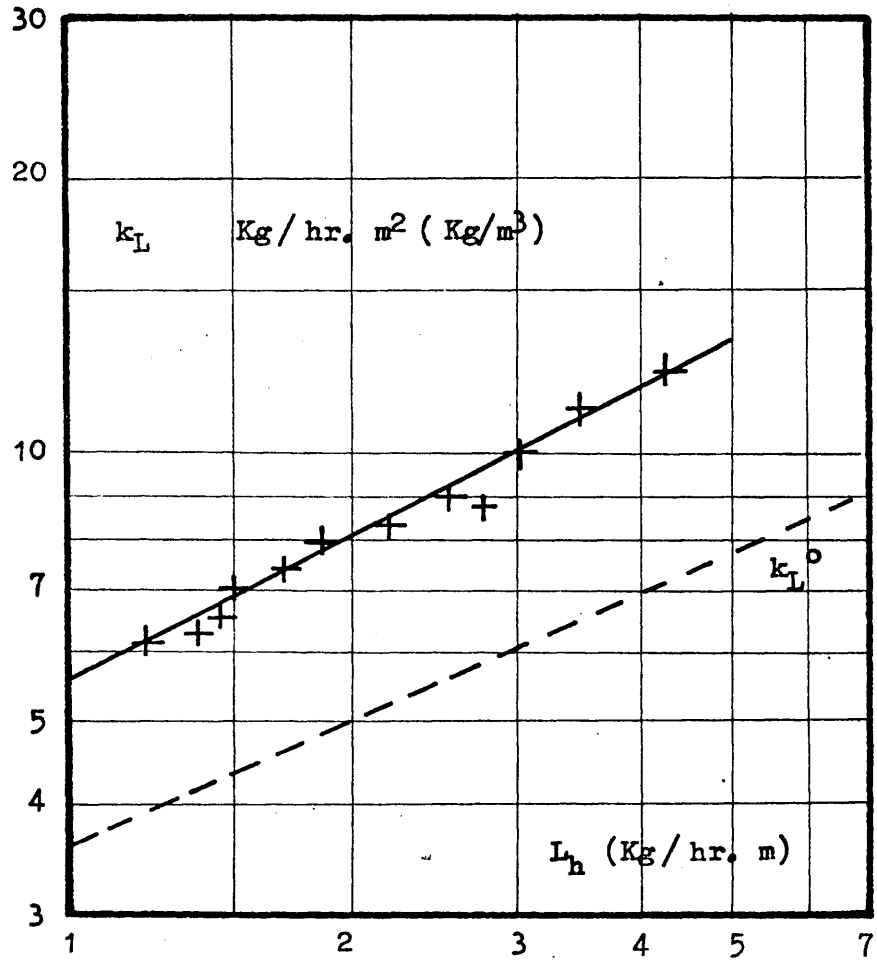


FIGURA 14

Por ello, se planearon cuatro series de experimentos más, en las que además de estudiar la influencia de las distintas variables del sistema se consiguiera una variación del parámetro "q" en cada una de ellas, dentro de límites apropiados.

En la primera y tercera serie de experimentos se mantuvo un caudal de humectación constante de 288 Kg/hr.m. empleándose una concentración de entrada de sulfito sódico constante para cada serie de 36,82 gr/l. y 24,45 gr/l. respectivamente. La composición del gas de entrada se varió del 2% al 5% en volumen, siendo para ambas series, la temperatura media del gas y líquido, de 17°C y 18°C respectivamente.

Las series segunda y cuarta se realizaron con un caudal de humectación constante de 224 Kg/hr.m. utilizándose una concentración de sulfito sódico constante a la entrada de la columna de 33,18 gr/l. y 20 gr/l. respectivamente. La composición de entrada del gas en la columna se varió entre el 2% y 7% en volumen, obteniéndose unas temperaturas medias de gas y líquido para cada serie de 17°C y 14°C respectivamente.

Los valores experimentales obtenidos en estas cuatro últimas series de experimentos, figuran en las tablas VIII a XI.

### c) Discusión de los resultados

De acuerdo con las teorías de la película líquida y de la penetración, las ecuaciones que caracterizan los procesos de absorción acompañados de una reacción química de segundo orden, irreversible y rápida en la fase líquida, vienen dadas respectivamente por:

T A B L A - V I I I

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - SO<sub>3</sub> Na<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O. INFLUENCIA DE

LA CONCENTRACION DE GAS Y DE LIQUIDO (L<sub>h</sub> = 288)

<u>Experimento</u>	<u>P<sub>1</sub></u>	<u>K<sub>G</sub></u>	<u>k<sub>G</sub></u>	<u>k<sub>L</sub></u>
<u>Nº</u>	<u>Atm.</u>	<u>Kg/hr.</u>	<u>Kg/hr.</u>	<u>m<sup>3</sup>/hr.</u>
		<u>m<sup>2</sup>. at.</u>	<u>m<sup>2</sup>. at.</u>	
F-1	0,02225	208	221	11,453
F-2	0,02738	171	221	3,065
F-3	0,03688	157	222	2,539
F-4	0,04628	128	223	1,701
F-5	0,05825	130	225	1,814
F-6	0,06502	101	226	1,153
F-7	0,07372	87	228	0,939

T A B L A - I X

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - SO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O. INFLUENCIA DE

LA CONCENTRACION DE GAS Y DE LIQUIDO (L<sub>n</sub>=224)

Experimento	P <sub>1</sub>	K <sub>G</sub>	k <sub>G</sub>	k <sub>L</sub>
<u>Nº</u>	<u>Atm.</u>	<u>Kg/hr.m<sup>2</sup> at.</u>	<u>Kg/hr.m<sup>2</sup> at.</u>	<u>m<sup>3</sup>/hr.</u>
G-1	0,02710	188	217	4,768
G-2	0,03107	147	217	2,017
G-3	0,03276	152	217	2,230
G-4	0,03502	144	218	2,000
G-5	0,03560	132	218	1,657
G-6	0,04005	121	219	1,455
G-7	0,04389	116	220	1,353
G-8	0,06222	90	222	0,938

TABLA - X

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - SO<sub>3</sub> Na<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O. INFLUENCIA DE

LA CONCENTRACION DE GAS Y DE LIQUIDO (L<sub>n</sub> = 288)

<u>Experimento</u> <u>Nº</u>	<u>P<sub>1</sub></u> <u>Atm.</u>	<u>K<sub>G</sub></u> <u>Kg/hr. m<sup>2</sup> at.</u>	<u>kg</u> <u>Kg/hr.m<sup>2</sup> at.</u>	<u>k<sub>L</sub></u> <u>m<sub>s</sub>/hr.</u>
H-1	0,02766	167	221	2,540
H-2	0,03039	159	224	2,269
H-3	0,03115	145	222	1,888
H-4	0,03318	151	224	2,088
H-5	0,03503	135	225	1,640
H-6	0,03964	125	223	1,465
H-7	0,04402	118	223	1,363
H-8	0,05937	94	228	0,985

TABLA - XI

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - SO<sub>3</sub> Na<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O. INFLUENCIA DE

LA CONCENTRACION DE GAS Y LIQUIDO (L<sub>n</sub> = 224)

Experimento	P <sub>1</sub>	K <sub>G</sub>	k <sub>G</sub>	k <sub>L</sub>
Nº	Atm.	<u>Kg/hr.m<sup>2</sup>at.</u>	<u>Kg/hr.m<sup>2</sup>,at.</u>	<u>m./hr.</u>
I-1	0,02842	137	217	1,494
I-2	0,03657	115	218	1,144
I-3	0,04581	100	220	0,932
I-4	0,05362	88	220	0,777
I-5	0,05826	84	221	0,739
I-6	0,06453	77	222	0,658
I-7	0,07337	71	223	0,605

$$\phi_a = 1 + r q \quad (98)$$

$$\phi_a \approx 1 + \sqrt{r} q \quad (107)$$

o bien:

$$\phi_a - 1 = r q$$

$$\phi_a - 1 \approx \sqrt{r} q$$

Por lo tanto, si durante el proceso se desarrolla una reacción de estas características, al representar los valores de  $\phi_a - 1$  frente a los de "q" deberá de obtenerse una línea recta que pase por el origen, de pendiente r ó  $\sqrt{r}$ .

En la figura 15 se han representado los valores correspondientes a las cuatro series de experimentos. Los puntos quedan alineados según una recta de ecuación:

$$\phi_a - 1 = 0.45 q \quad (236)$$

El valor encontrado en la bibliografía [23] para la difusividad del sulfito sódico a 15°C resultó ser de:

$$D_B = 0.59 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{seg.}$$

Para el SO<sub>2</sub> a 15°C :

$$D_A = 1.32 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{seg.}$$

De ambos valores se deduce que:

$$r \approx 0.45 \quad (237)$$

$$\sqrt{r} \approx 0.67 \quad (238)$$

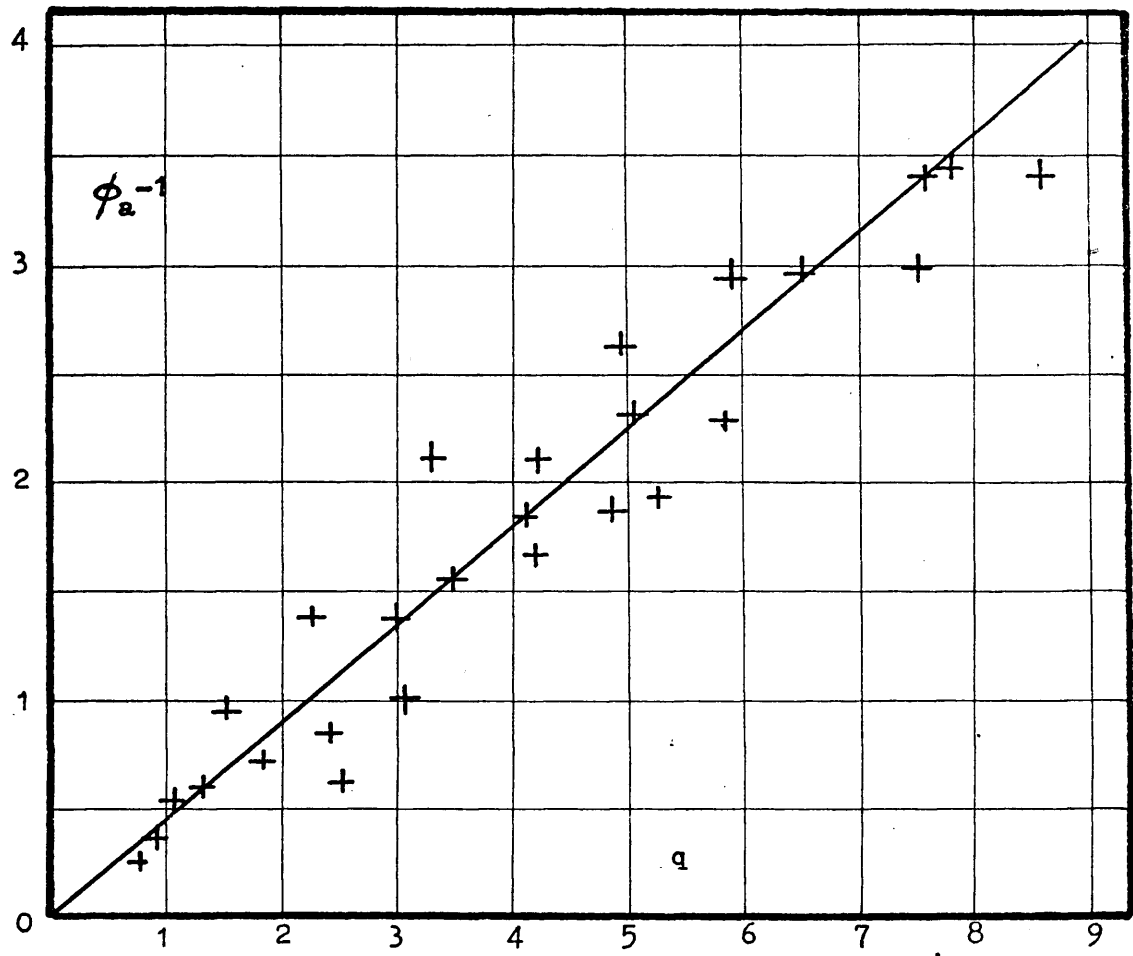


FIGURA 15

Sustituyendo (237) y (238) en las ecuaciones (98) y (107) respectivamente se tiene:

$$\phi_a - 1 = 0.45 q \quad (239)$$

$$\phi_a - 1 = 0.67 q \quad (240)$$

La comparación de estas ecuaciones con la (236) indica que los valores de  $\phi_a$  ó  $k_L$  predichos por la teoría de la película líquida concuerdan perfectamente con los experimentales obtenidos, siendo los predichos por la teoría de la penetración superiores a los encontrados.

Parece pues aceptable, que la absorción de  $SO_2$  por soluciones de  $SO_3 Na_2$  tiene lugar con desarrollo simultáneo de una reacción de segundo orden rápida e irreversible en la fase líquida.

#### D - SISTEMA $SO_2$ - AIRE - $Cr_2 O_7 K_2$ - $H_2O$

##### a) Consideraciones previas

En todos los experimentos se utilizó como líquido absorbente una solución acuosa ácida de dicromato potásico. El medio ácido necesario se conseguirá mediante la adición de  $SO_4 H_2$  concentrado, según se indica en el Apéndice B - f.

También en este sistema se procuró tener siempre un exceso de dicromato para asegurarse que  $pe_1 \approx pe_2 \approx 0$ .

b) Resultados experimentales

Se realizaron seis series de experimentos, variándose el caudal de humectación en cada serie entre amplios límites (100-500 Kg/hr.m.), manteniéndose constantes la velocidad relativa del gas, 1.7 m/sg. y la temperatura media del líquido, 21°C aproximadamente.

La composición del gas a la entrada de la columna, se mantuvo constante e igual a 2.8% en volumen en las series de experimentos 1<sup>o</sup>, 2<sup>o</sup> y 5<sup>o</sup>, mientras que en el resto, esta composición fue del 4.8% aproximadamente.

También se varió la concentración de la solución de dicromato que entraba en la columna, siendo aproximadamente de 57.5 gr/litro en la primera serie, de 38 gr/litro en la segunda y tercera, de 32 gr/litro en la cuarta y de 20 gr/litro en la quinta y sexta.

Los valores experimentales se resumen en las tablas XII a XVII.

En la figura 16, se han representado los valores obtenidos para  $k_L$  reseñados en las seis tablas anteriores, frente al caudal de humectación. También, con fines comparativos, se ha representado la recta correspondiente al proceso de absorción física.

T A B L A - X I I

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>K<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O. INFLUENCIA DE

LA CONCENTRACION DE GAS Y DE LIQUIDO

Experimento	L <sub>h</sub>	K <sub>G</sub>	k <sub>G</sub>	k <sub>L</sub>
<u>Nº</u>	<u>Kg/hr.m.</u>	<u>Kg/hr.m<sup>2</sup>atm.</u>	<u>Kg/hr.m<sup>2</sup> atm</u>	<u>m./hr.</u>
J-1	103	135	265	1,66
J-2	131	146	269	1,86
J-3	147	149	270	1,93
J-4	173	151	271	1,97
J-5	189	154	272	2,0
J-6	220	148	274	1,82
J-7	295	153	277	1,88
J-8	335	154	280	2
J-9	362	162	281	2,02
J-10	432	160	284	1,91

---

T A B L A - X I I I

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>K<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O. INFLUENCIA DE

LA CONCENTRACION DE GAS Y DE LIQUIDO

Experimento	L <sub>h</sub>	K <sub>G</sub>	k <sub>G</sub>	k <sub>L</sub>
Nº	<u>Kg/hr.m.</u>	<u>Kg/hr.m<sup>2</sup>atm.</u>	<u>Kg/hr.m<sup>2</sup>atm.</u>	<u>m./hr.</u>
K-1	115	108	267	1,21
K-2	131	109	269	1,20
K-3	147	116	269	1,31
K-4	173	123	269	1,45
K-5	189	123	272	1,41
K-6	233	123	275	1,40
K-7	295	131	277	1,51
K-8	335	130	279	1,47
K-9	375	132	284	1,49
K-10	429	141	284	1,66

TABLA - XIV

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>K<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O. INFLUENCIA DE

LA CONCENTRACION DE GAS Y DE LIQUIDO

Experimento	L <sub>h</sub>	KG	kg	kg <sub>L</sub>
<u>Nº</u>	<u>Kg/hr.m.</u>	<u>Kg/hr.m<sup>2</sup>atm.</u>	<u>Kg/hr.m<sup>2</sup>atm.</u>	<u>m<sup>3</sup>/hr.</u>
L-1	151	93	271	1,0228
L-2	172	98	272	1,0833
L-3	193	106	274	1,1955
L-4	230	110	276	1,2434
L-5	292	117,5	279	1,3473
L-6	332	121	280	1,3860
L-7	351	114	281	1,2800
L-8	375	113,6	281	1,2585
L-9	437	117	280,6	1,3214

TABLA - XV

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>K<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O. INFLUENCIA DE

LA CONCENTRACION DE GAS Y DE LIQUIDO

Experimento	L <sub>h</sub>	K <sub>G</sub>	k <sub>G</sub>	k <sub>L</sub>
Nº	<u>Kg/hr.m.</u>	<u>Kg/hr.m<sup>2</sup>atm.</u>	<u>Kg/hr.m<sup>2</sup>atm.</u>	<u>m./hr.</u>
M-1	127	79	264	0,90
M-2	137	76	262	0,87
M-3	151	85	266	0,96
M-4	184	86	267	1,04
M-5	190	86	267	1,02
M-6	225	95	269	1,05
M-7	289	96	272	1,11
M-8	339	98	271	1,15
M-9	365	97	276	1,11

---

T A B L A - X V I

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>K<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O. INFLUENCIA DE LA

CONCENTRACION DE GAS Y DE LIQUIDO

Experimento	L <sub>h</sub>	K <sub>G</sub>	k <sub>G</sub>	k <sub>L</sub>
<u>Nº</u>	<u>Kg/hr.m.</u>	<u>Kg/hr.m<sup>2</sup>atm.</u>	<u>Kg/hr.m<sup>2</sup>atm.</u>	<u>m<sub>o</sub>/hr.</u>
N-1	131	84	266	0,752
N-2	151	90	267	0,843
N-3	172	93	268	0,858
N-4	193	94	271	0,873
N-5	221	102	273	0,860
N-6	292	105	278	1,002
N-7	375	114	281	1,111
N-8	442	112	284	1,071

T A B L A - X V I I

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>K<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O. INFLUENCIA

DE LA CONCENTRACION DE GAS Y DE LIQUIDO

<u>Experimento</u>	<u>L<sub>h</sub></u>	<u>K<sub>G</sub></u>	<u>k<sub>G</sub></u>	<u>k<sub>L</sub></u>
<u>Nº</u>	<u>Kg/hr.m.</u>	<u>Kg/hr.m<sup>2</sup>atm.</u>	<u>Kg/hr.m<sup>2</sup>atm.</u>	<u>m./hr.</u>
0-1	115	66	263	0,621
0-2	147	73	265	0,697
0-3	201	84	268	0,812
0-4	225	84	271	0,82
0-5	359	97	277	0,895
0-6	402	100	279	0,92
0-7	268	96	276	0,91
0-8	308	95	275	0,89
0-9	426	101	281	0,94
0-10	327	98	272	0,94
0-11	459	104	281	0,99

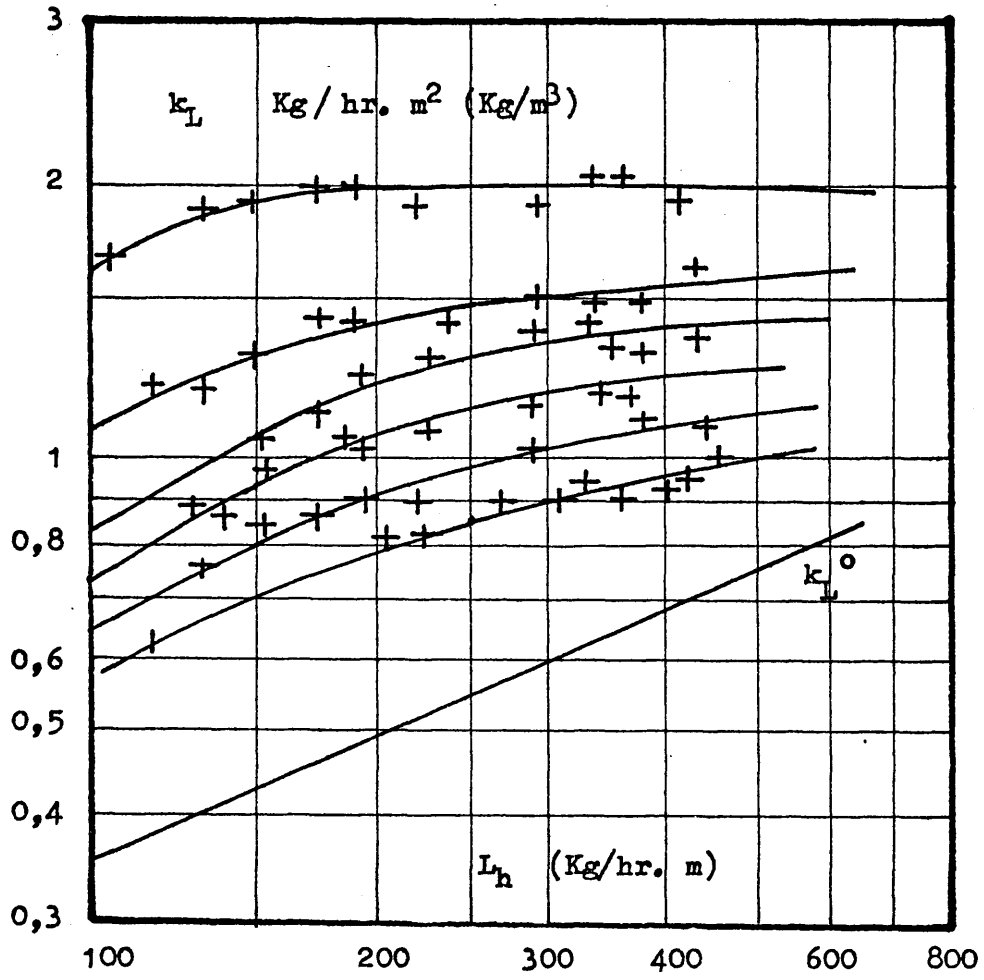


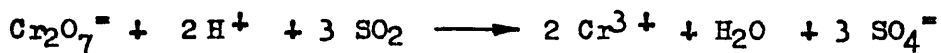
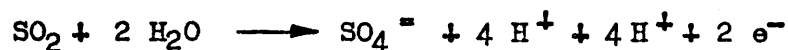
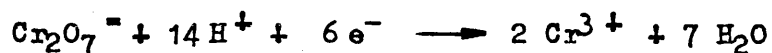
FIGURA 16

c) Discusión de los resultados

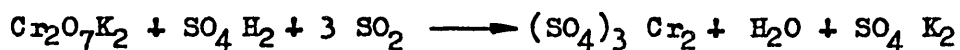
1) Conclusiones inmediatas

Del examen de la figura 16 se deducen los siguientes extremos:

1.1. - Para caudales de humectación semejantes, los valores de  $k_L$  son superiores a los de  $k_L^0$ , lo que indica una disminución de la resistencia a la transferencia de materia en la fase líquida debido a la reacción:



o bien :



El color verde oscuro que tomaban las disoluciones acuosas de dicromato, después de entrar en contacto con el  $\text{SO}_2$ , demostraba que el dicromato se reducía a sal crómica.

Por otra parte, la naturaleza electrónica de esta reacción permite prever que su velocidad no será rápida.

1.2.- El coeficiente  $k_L$  es menos sensible al caudal de humectación que el coeficiente  $k_L^0$ , lo que concuerda con los estudios realizados por Gilliland, Baddour y Brian [24] con el sistema  $\text{Cl}_2$  - aire -  $\text{Cl}_2$  Fe -  $\text{H}_2\text{O}$ , quienes llegaron a la con-

clusión de que la reacción que ocurría en la fase líquida era irreversible, moderadamente rápida y de segundo orden.

1.3. - De la observación de la curva superior de la figura 16, se deduce que a partir de un caudal de humectación de 170 Kg/hr.m el coeficiente individual de transferencia llega a ser independiente del caudal de humectación, lo que parece indicar que para estas condiciones, de acuerdo con la ecuación (66), se verifica en la fase líquida una reacción de pseudo-primer orden.

2) Cálculo de la Constante de velocidad de la reacción

Tomando como base los datos del experimento nº 5 de la primera serie, cuyo valor de  $k_L^{-2}$  coincide con el valor constante independiente del caudal de humectación, se tiene:

$$k_L = 2 \frac{\text{Kg}}{\text{hr.m}^2 (\text{Kg/m}^3)} = 0.0556 \frac{\text{gr}}{\text{seg cm}^2 (\text{gr/cm}^3)}$$

$$D_A = 1,50 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg.}$$

$$B_0 = 0,178 \text{ moles/litro}$$

$$D_A B_0 = 2,67 \times 10^{-6}$$

$$\sqrt{D_A B_0} = 1,63 \times 10^{-3}$$

Pero:  $k_L = \sqrt{k_I D_A B_0}$

$$k_I = \frac{k_L^2}{\sqrt{D_A B_0}} = \frac{5.56 \times 10^{-2}}{1.63 \times 10^{-3}} = 34.1$$

$$k_I = 1160 \frac{\text{litros}}{(\text{mol - gr}) (\text{seg})}$$

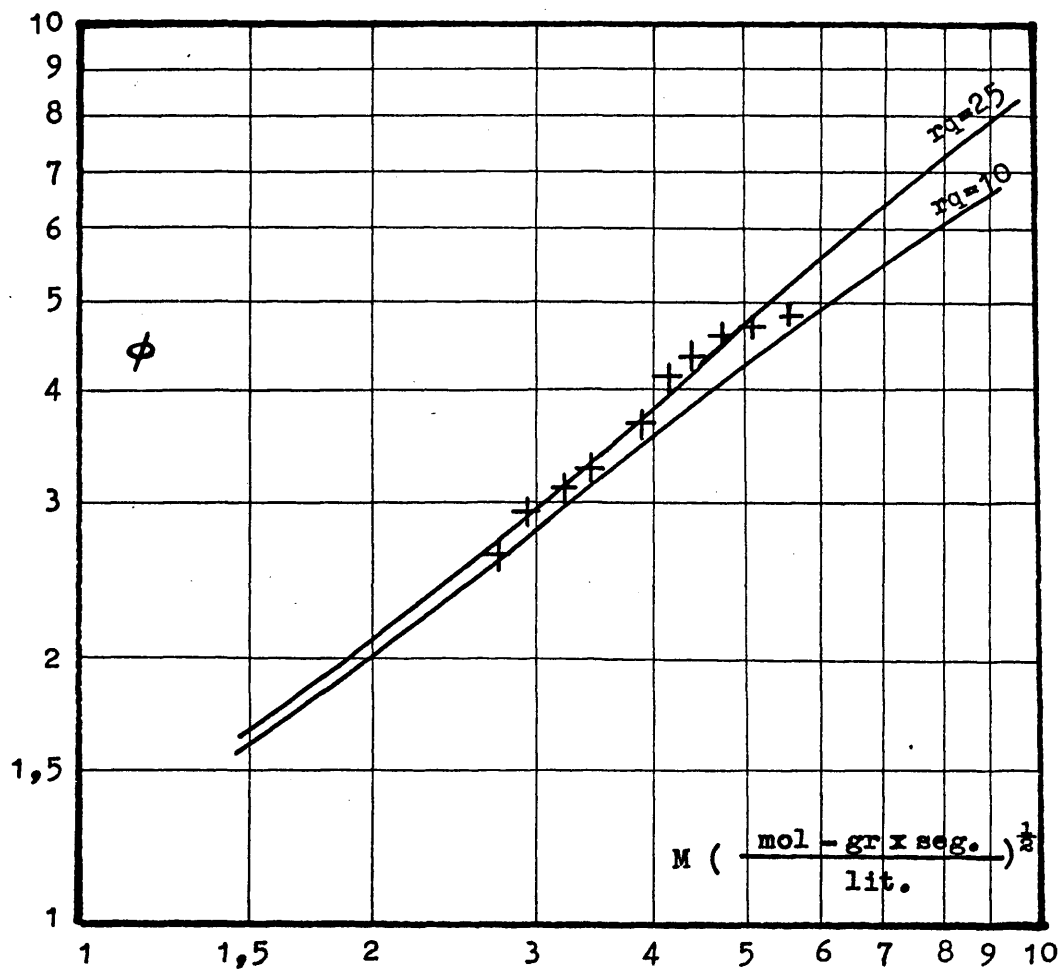


FIGURA 17

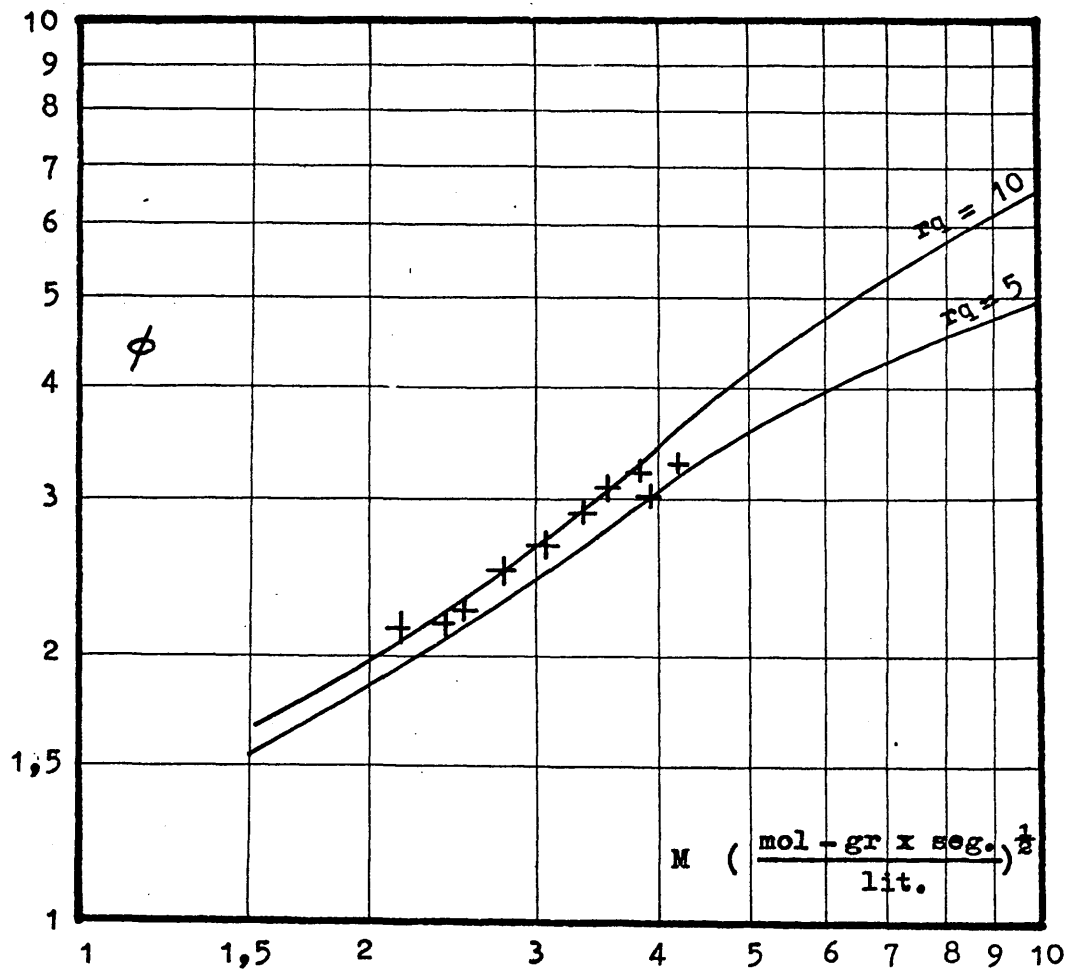


FIGURA 18



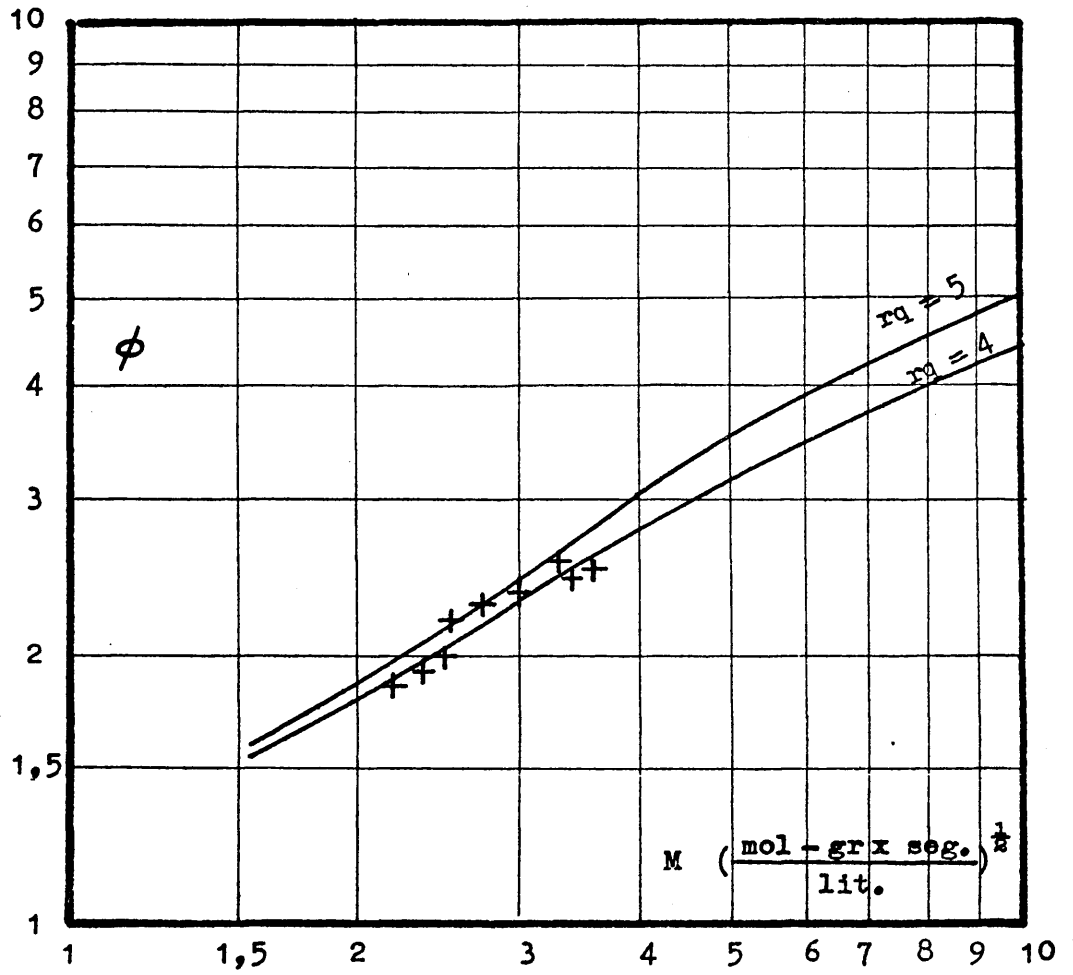


FIGURA 19

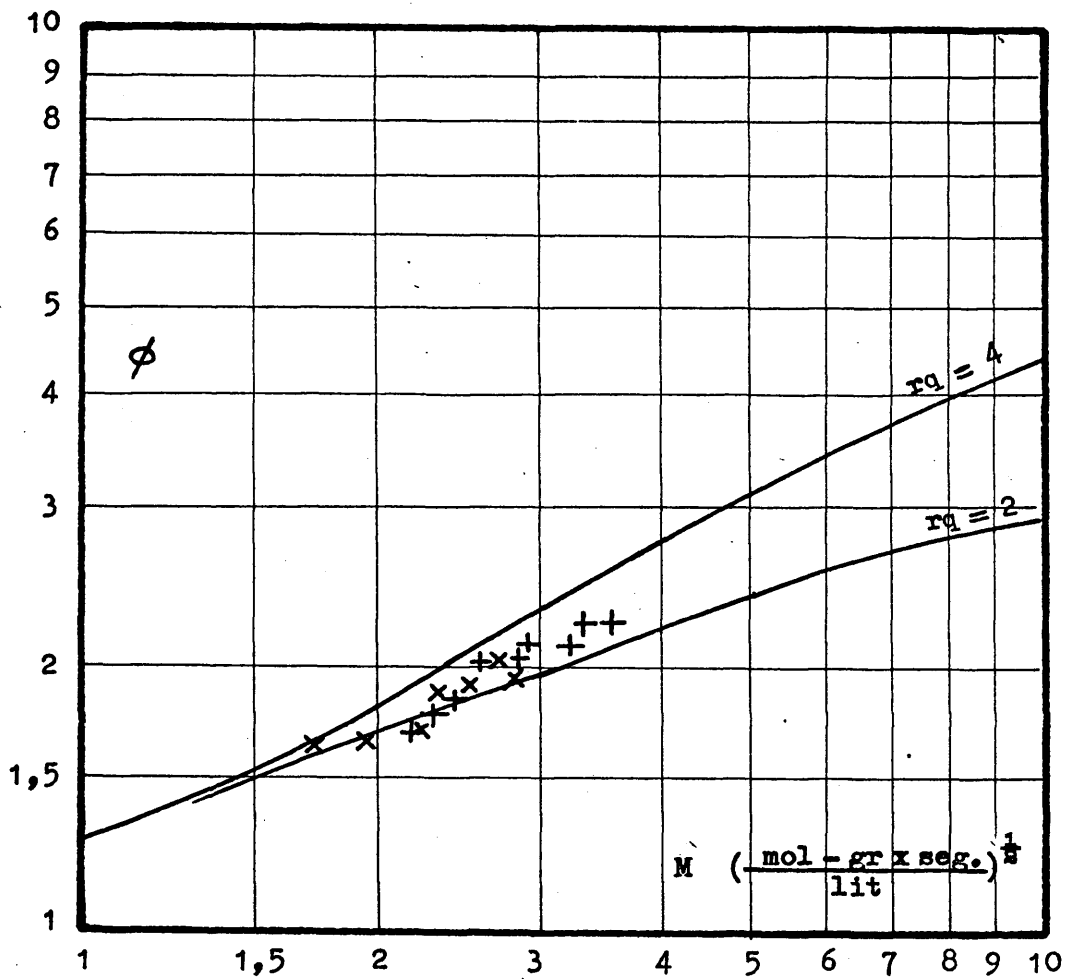


FIGURA 20

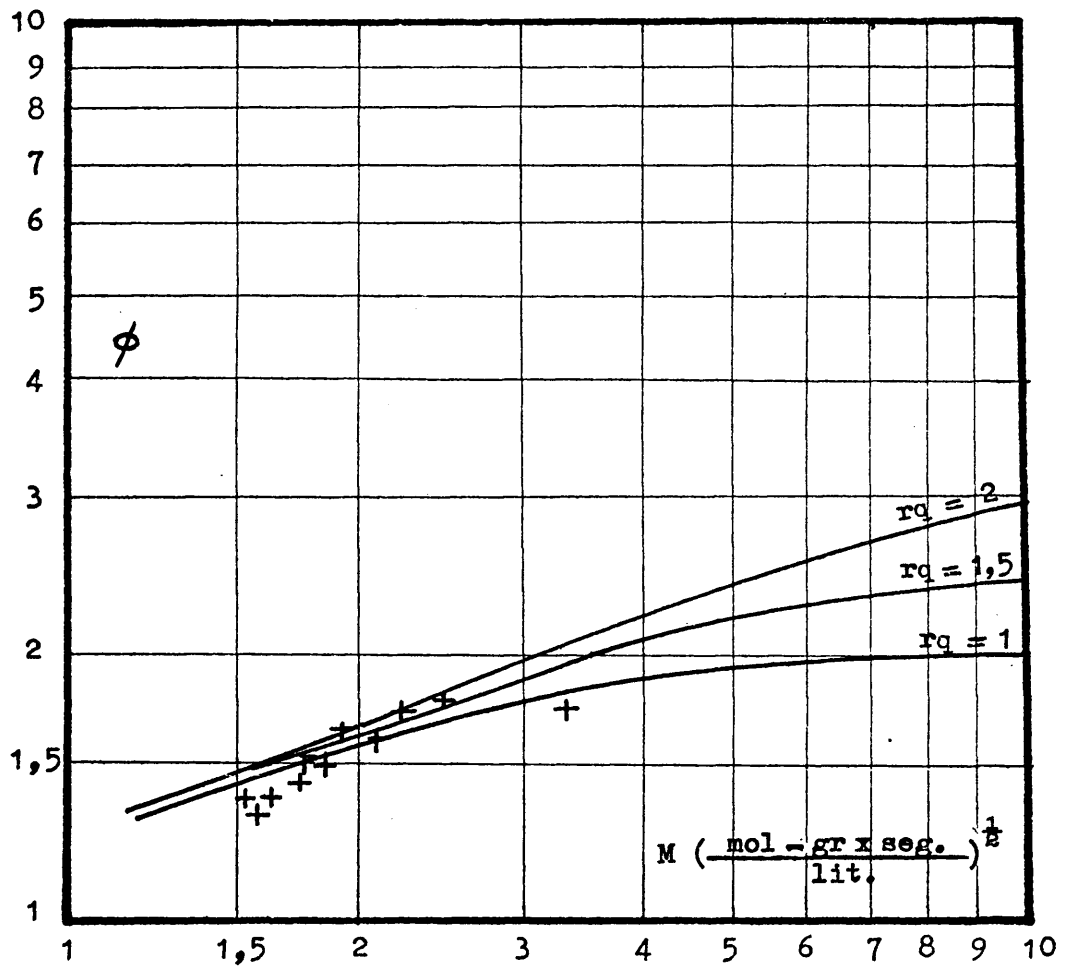


FIGURA 21

### 3) Interpretación de resultados

En las figuras 17 a 21 se han representado los distintos valores experimentales obtenidos sobre las curvas de la figura 5 (solución aproximada de la teoría de la película líquida para la absorción acompañada de una reacción química de segundo orden, moderadamente rápida e irreversible) tomando como valor de  $k_I$  el valor de 1160 obtenido.

La concordancia entre estos valores experimentales y los teóricos indica que la reacción del  $SO_2$  con el dicromato en medio ácido se puede considerar como irreversible, de segundo orden, moderadamente rápida y con una constante de velocidad de reacción de 1160 litros/(mol - gr) (seg) a 21 °C.

#### E - SISTEMA $SO_2$ - AIRE - MEA - $H_2O$

##### a) Consideraciones previas

Como en los sistemas anteriores, se procuró que las disoluciones de monoetanol-amina fuesen de concentración tal que pudiese asegurarse la ausencia de  $SO_2$  disuelto en la masa líquida, con lo que también se tomó para este sistema  $Pe_1 \approx Pe_2 \approx 0$ .

##### b) Resultados experimentales

Se realizaron seis series de experimentos tomando como variables la concentración de la disolución de entrada a la columna de M.E.A. y la composición del gas.

En las tres primeras se mantuvo una concentración de 20 gr/litro de M.E.A, variándose la composición del gas en 3%, 4.7% y 5% de  $SO_2$  en volumen. En las dos siguientes se utilizó una concen-

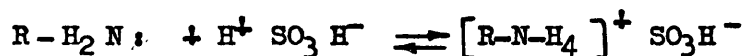
tración de soluto del 4,6% en volumen, siendo las disoluciones de MEA empleadas de 26 gr/litro y 28 gr/litro. En la sexta serie estas concentraciones fueron del 3,7% en volumen de SO<sub>2</sub> y 24 gr/litro de MEA.

La temperatura del gas y líquido fue del orden de 21°C, variándose el caudal de humectación en todas las series entre 150 y 500 Kg/hr.m.

Los valores experimentales obtenidos se encuentran en las tablas XVIII a XXIII.

o) Discusión de los resultados

La reacción que tiene lugar en la fase líquida se puede representar por la ecuación, en principio reversible:



que se corresponde con el tipo estudiado en la Introducción:



Para este tipo de reacción la solución de la teoría de la película líquida análoga a la de la penetración para el caso de igualdad de difusividades viene dada por la ecuación (182):

$$\phi = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{B_0}{A_1 + \frac{D_B}{D_E}} \quad (182)$$

o bien:

$$A_1 = \left( \frac{D_B}{D_A} \right) \frac{B_0}{\phi - 1} - \left( \frac{D_B / D_E}{K} \right) \quad (243)$$

TABLA - XVIII

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - (CH<sub>2</sub>OH-CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) - H<sub>2</sub>O. INFLUENCIA

DE LA CONCENTRACION DE GAS Y DE LIQUIDO

Experimento	L <sub>h</sub>	K <sub>G</sub>	k <sub>G</sub>	k <sub>L</sub>
<u>Nº</u>	<u>Kg/hr.m.</u>	<u>Kg/hr.m<sup>2</sup> atm.</u>	<u>Kg/hr.m<sup>2</sup>atm</u>	<u>m./hr.</u>
P-1	96	145	263	2,08
P-2	128	176	267	3,05
P-3	152	191	266	3,83
P-4	191	220	272	5,65
P-5	186	210	269	4,98
P-6	235	226	268	6,63
P-7	300	235	274	7,35
P-8	356	260	279	13,1
P-9	455	278	288	23,8
P-10	479	282	287	10,9

T A B L A - X I X

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - (CH<sub>2</sub> OH - CH<sub>2</sub> NH<sub>2</sub>) - H<sub>2</sub>O.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE GAS Y DE LIQUIDO

Experimento	L <sub>h</sub>	K <sub>G</sub>	k <sub>G</sub>	k <sub>L</sub>
<u>Nº</u>	<u>Kg/hr.m.</u>	<u>Kg/hr. m<sup>2</sup> at</u>	<u>Kg/hr.m<sup>2</sup> at</u>	<u>m/hr.</u>
Q-1	94	96	265	0,97
Q-2	126	115	269	1,28
Q-3	147	127	273	1,47
Q-4	169	137	271	1,72
Q-5	183	142	272	1,82
Q-6	228	155	273	2,13
Q-7	300	177	278	2,66
Q-8	362	192	280	3,21
Q-9	389	210	285	3,98
Q-10	445	213	284	4,15
Q-11	482	239	288	6,16

---

TABLA - XX

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE (CH<sub>2</sub>OH-CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)-H<sub>2</sub>O. INFLUENCIA

DE LA CONCENTRACION DE GAS Y DE LIQUIDO

Experimento	L <sub>h</sub>	K <sub>G</sub>	k <sub>G</sub>	k <sub>L</sub>
<u>Nº</u>	<u>Kg/hr.m.</u>	<u>Kg/hr.m<sup>2</sup>atm.</u>	<u>Kg/hr.m<sup>2</sup>atm.</u>	<u>m./hr.</u>
R-1	150	128	268	1,64
R-2	173	139	270	1,88
R-3	199	153	273	2,2
R-4	225	161	273	2,46
R-5	300	178	277	3,04
R-6	362	195	280	3,78
R-7	429	212	282	4,86
R-8	450	214	283	4,99
R-9	469	227	286	6,00

---

T A B L A - X X I

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - (CH<sub>2</sub> OH - CH<sub>2</sub> NH<sub>2</sub>) - H<sub>2</sub>O.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE GAS Y DE LIQUIDO

Experimento	L <sub>h</sub>	K <sub>G</sub>	k <sub>G</sub>	k <sub>L</sub>
<u>Nº</u>	<u>Kg/hr.m.</u>	<u>Kg/hr.m<sup>2</sup> at</u>	<u>Kg/hr.m<sup>2</sup> at</u>	<u>m/hr.</u>
S - 1	128	164	261	2,67
S - 2	132	172	264	2,89
S - 3	160	190	263	3,70
S - 4	204	211	265	5,05
S - 5	237	227	269	6,66
S - 6	303	249	273	12,15

T A B L A - X X I I

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - (CH<sub>2</sub> OH - CH<sub>2</sub> NH<sub>2</sub>) - H<sub>2</sub>O.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE GAS Y DE LIQUIDO

Experimento	L <sub>h</sub>	K <sub>G</sub>	k <sub>G</sub>	k <sub>L</sub>
<u>Nº</u>	<u>Kg/hr. m.</u>	<u>Kg/hr.m<sup>2</sup> at</u>	<u>Kg/hr.m<sup>2</sup> at</u>	<u>m/hr.</u>
T - 1	96	144	260	2,09
T - 2	121	177	269	2,96
T - 3	154	190	257	3,90
T - 4	147	196	271	3,82
T - 5	193	240	276	8,97
T - 6	239	267	280	29,40

T A B L A - XXIII

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - (CH<sub>2</sub> OH - CH<sub>2</sub> NH<sub>2</sub>) - H<sub>2</sub>O.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE GAS Y DE LIQUIDO

Experimento	L <sub>h</sub>	K <sub>G</sub>	k <sub>G</sub>	k <sub>L</sub>
<u>Nº</u>	<u>Kg/hr. m.</u>	<u>Kg/hr.m<sup>2</sup> at</u>	<u>Kg/hr.m<sup>2</sup> at</u>	<u>m/hr.</u>
U-1	135	187	272	3,10
U-2	143	174	273	2,60
U-3	209	230	272	6,32
U-4	239	247	276	10,31
U-5	303	267	297	11,15
U-6	335	263	278	21,19

De acuerdo con esta ecuación, si el sistema estudiado fuese de este tipo, al representar los valores de  $A_1$  frente a los de  $(B_0/\phi - 1)$  estarían situados en una recta de pendiente  $(D_B/D_A)$  y ordenada en el origen  $(D_B/D_E)/K$ .

En la figura 22 se han representado estos valores para las seis series de experimentos. Los puntos quedan bastante bien alineados en una recta de ecuación:

$$A_1 = 0.63 \left( \frac{B_0}{\phi - 1} \right) \quad (244)$$

Para un valor de  $B_0 \approx 0.3$  moles/litro y  $25^\circ\text{C}$  la difusividad de la solución de MEA es [24] :

$$D_B = 10.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{seg.}$$

y la del  $\text{SO}_2$ , también a  $25^\circ\text{C}$  :

$$D_A = 16 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{seg.}}$$

con lo que:

$$\frac{D_B}{D_A} \approx 0.63$$

lo que indica que la pendiente de la recta obtenida concuerda perfectamente con la relación de las difusividades.

Asimilando las ecuaciones (243) y (244), el que la recta pase por el origen significaría que el término:

$$\frac{D_B/D_E}{K} \approx 0$$

o lo que es lo mismo que el valor de  $K$  es lo suficientemente grande como para considerar el segundo miembro de la ecuación 243 despreciable.

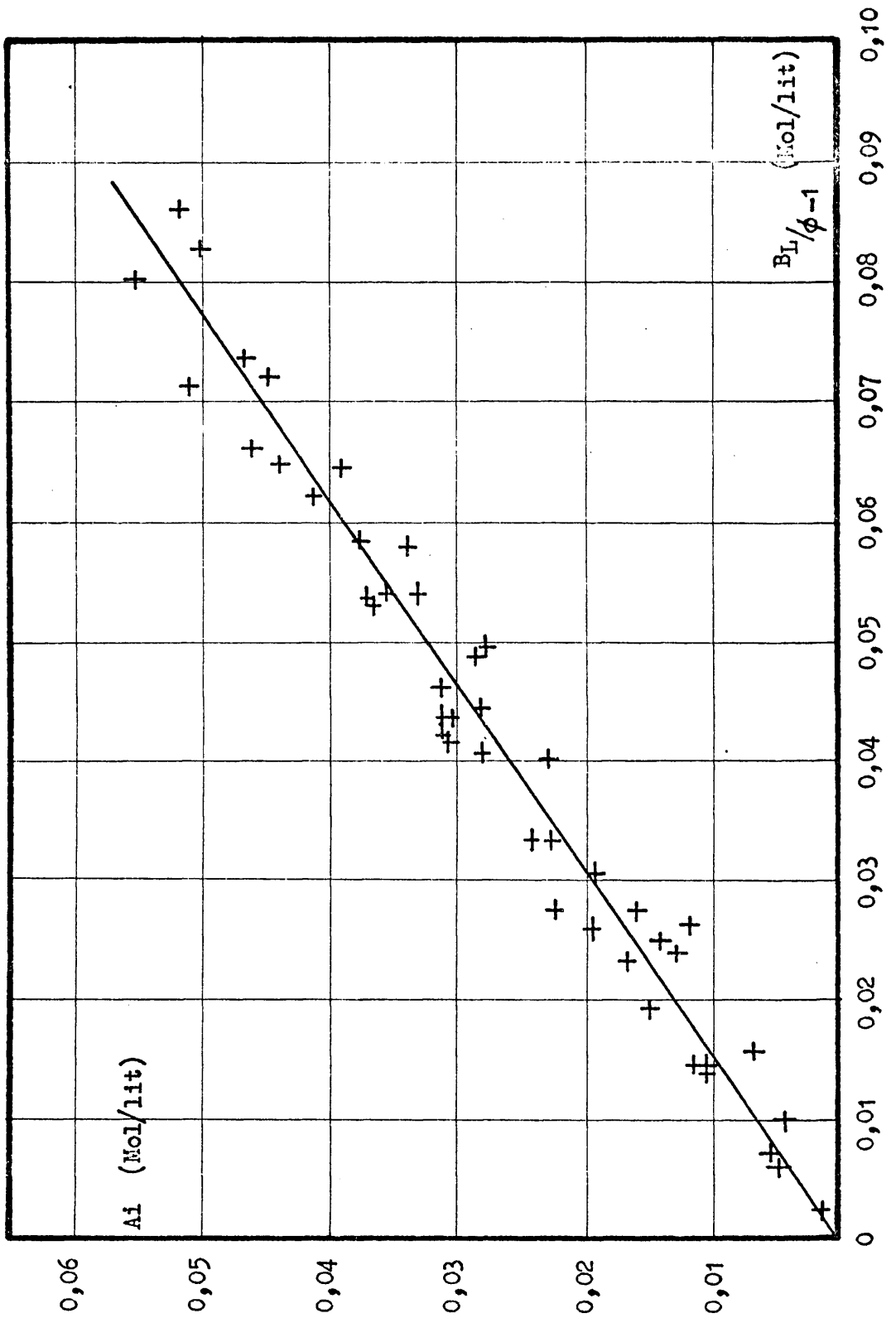


FIGURA 22

En resumen, pues, puede considerarse que la absorción de SO<sub>2</sub> por soluciones de Monoetanol-amina tiene lugar en presencia de una reacción en la fase líquida del tipo:  $A + B \rightleftharpoons E$  con constante de equilibrio elevada, o lo que es equivalente, una reacción de segundo orden rápida e irreversible.

## VI - CONCLUSIONES

Las conclusiones fundamentales de esta investigación son:

1.- Los resultados obtenidos demuestran que la columna de laboratorio empleada no sólo es adecuada para la determinación de los coeficientes individuales de transferencia correspondientes a procesos de absorción física, sino también para aquéllos en que tiene lugar una reacción química en la fase líquida.

2.- Se ha deducido una ecuación para el cálculo de los coeficientes individuales de transferencia a través de la fase líquida con el estudio del sistema  $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , en la que se refleja la influencia de las distintas variables.

3.- Con el estudio del sistema  $\text{SO}_2 - \text{aire} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  se ha deducido una ecuación válida para la determinación del coeficiente individual de transferencia a través de la fase gaseosa. Concorde con lo encontrado por otros autores [18] [20] y [21] la velocidad relativa del gas viene afectada por la potencia 0.67. Sin embargo, en nuestro caso el caudal de humectación no tenía influencia sobre el coeficiente. Esto significa que no se forman rizos u ondulaciones en la masa líquida (causa común de que el caudal de humectación influya sobre Kg por variar el área de la interfase) y que las concentraciones empleadas son lo suficientemente elevadas para asegurar la presencia de reactivo en la interfase, con lo que

los resultados obtenidos representan efectivamente la resistencia de la fase gaseosa.

4.- Parece evidente que el sistema  $\text{SO}_2$ -aire- $\text{SO}_3$   $\text{Na}_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  constituye un caso de absorción con reacción química de segundo orden, rápida e irreversible, concordando los valores experimentales obtenidos con los predichos por la teoría de la película líquida.

5.- El estudio del sistema  $\text{SO}_2$  - aire -  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  ha indicado que la reacción que tiene lugar en la fase líquida puede considerarse de segundo orden, irreversible y de velocidad moderada, siendo su constante de velocidad de reacción igual a 1160 litros/(mol-gr) (seg.).

6.- Los resultados obtenidos en el estudio del sistema  $\text{SO}_2$  - aire-M.E.A.- $\text{H}_2\text{O}$  indican que la reacción que tiene lugar es del tipo



con todas las especies en todos los puntos a lo largo del camino de difusión con concentraciones correspondientes al equilibrio y con un valor de la constante de equilibrio elevado. (Equivalente a suponer la reacción de segundo orden rápida e irreversible).

7.- Toor y Marchello, en la descripción de su teoría de la película - penetración [4] , indican que para pequeños tiempos de exposición (valores bajos de  $t_e$  y  $x_L$  ó altos de  $s$ ) o para valores elevados del número de Schmidt (pequeños valores de  $D_A$ ) la teoría de la penetración se ajustará mejor a los resultados experimentales que la teoría de la película líquida, de acuerdo con Hanratty [28] .

También indican aquellos autores que una variación no muy grande de estos factores, que sirven para definir la magnitud del tiempo de exposición, puede motivar que cambie el mecanismo de absorción ajustándose más a una teoría que a otra.

A la vista del mecanismo propuesto por la teoría de la película - penetración, parece lógico pensar que el concepto que sirva de base general para fijar la magnitud de los tiempos de exposición debe de ser la "resistencia" a la transferencia de materia opuesta por la fase líquida, es decir, la inversa del coeficiente individual de transferencia  $k_L$ .

Esta idea, que está de acuerdo con lo indicado por Toor y Marchello, ya que todos los parámetros antes indicados sirven para definir el coeficiente  $k_L$ , ofrece la ventaja de que dichos parámetros se encuentran agrupados bajo un solo concepto: el de resistencia a la transferencia.

De esta manera, para las mismas condiciones hidrodinámicas de un sistema, el mecanismo de absorción se aproximará más al mecanismo de la teoría de la película líquida cuando la resistencia a la transferencia sea pequeña ( $k_L$  grande).

La presencia de una reacción química en los procesos de absorción implica un aumento del coeficiente individual de transferencia  $k_L$  con respecto a la absorción en ausencia de ella, lo que explicaría el que la disminución de la resistencia por la reacción haga variar el mecanismo de absorción.

La influencia de la potencia 0,5 de la difusividad en el coeficiente de absorción física  $k_L^0$  previsto por la teoría de la penetración obtenido al estudiar el sistema  $SO_2 - H_2O$  y la perfecta concordancia entre los valores experimentales obtenidos en los tres sistemas de absorción con reacción química estudiados y los predichos por la teoría de la película líquida apoyan tanto la validez de la teoría de la película - penetración como nuestras anteriores consideraciones.

## RECOMENDACIONES

Se recomienda continuar la investigación en procesos de absorción acompañados de reacción química en la fase líquida, con el fin de complementar el estudio presente con los siguientes puntos:

a) Influencia en la absorción y por tanto en el coeficiente de transferencia, de la presencia de iones en la interfase.

b) Empleo de distintos solutos ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , etc) y soluciones ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{CO}_3 \text{K}_2$ , D.E.A, etc) para una mayor generalización de resultados.

c) Experimentación con procesos acompañados de reacciones reversibles.

d) Estudio de sistemas en los que por ser distintos los valores predichos por las teorías de la película líquida y penetración, se pueda, por comparación con los datos experimentales, determinar cuál de las dos teorías se ajusta más al tipo estudiado, lo que podría servir de apoyo a las consideraciones de la presente investigación.

## VII - APENDICE

### A. DEDUCCIONES MATEMATICAS DE LAS ECUACIONES DE LA INTRODUCCION

#### a) Función de distribución de edades de superficie de Danokwerts.

Considérese un líquido en el que se mantiene un régimen turbulento por agitación, en estado estacionario. El área total de la superficie expuesta al gas se tomará como unidad. El movimiento del líquido reemplazará continuamente la superficie con líquido fresco, y la velocidad media de producción de superficie fresca se considerará constante e igual a  $s$ . La probabilidad de que un elemento de superficie sea reemplazado en un tiempo dado se supondrá que es independiente de la edad de esa superficie, y por tanto la velocidad fraccionaria de reemplazamiento de los elementos que pertenecen a un grupo de edad, será igual a  $s$ .

El área superficial que comprende los elementos que tienen edades comprendidas entre  $t$  y  $(t+dt)$  será  $\psi(t) dt$ , y en estado estacionario no variará con el tiempo. Por consiguiente, en un corto intervalo de tiempo igual a  $dt$ , el área que pasa al grupo de edad comprendido entre  $t$  y  $(t+dt)$  desde el grupo  $(t-dt)$  y  $(-t)$ , será:  $\psi(t) dt$ . Esta será igual al área correspondiente al grupo de edad

comprendida entre  $(t-dt)$  y  $t$ , menos la porción de ésta que es reemplazada por superficie fresca en un tiempo igual a  $dt$ :

$$\psi(t) dt = \psi(t-dt) dt (1-sdt)$$

$$\psi(t-dt) = \psi(t) - \frac{d\psi(t)}{dt} dt$$

$$\psi(t) = \left( \psi(t) - \frac{d\psi(t)}{dt} dt \right) (1-sdt)$$

$$\psi(t) = \psi(t) - \frac{d\psi(t)}{dt} dt - s\psi(t) dt$$

$$\frac{d\psi(t)}{dt} = -s\psi(t) \quad (A-1)$$

$$d\psi(t) = -s\psi(t) dt$$

$$\int_0^{\infty} d\psi(t) = -s \int_0^{\infty} \psi(t) dt$$

Puesto que:

$$\int_0^{\infty} \psi(t) dt = 1$$

$$\psi(\infty) = 0$$

$$\psi(0) = s \quad (A-2)$$

De (A-1) :

$$\ln \psi(t) = -st + \ln C$$

$$\psi(t) = C e^{-st} \quad (A-3)$$

Para  $t = 0$ ,  $\psi(0) = C$  y por (A-2)  $C = s$

por lo que (A-3) :

$$\psi(t) = s e^{-st} \quad (22)$$

Si en una columna el relleno está colocado al azar, no existirá correlación entre la edad de un elemento de superficie que se mueve y la probabilidad de ser destruido en un tiempo dado. Bajo estas circunstancias, la función de distribución de edades será de la misma forma que en el caso de líquidos agitados y vendrá dada por la ecuación (22).

El factor de renovación de superficie,  $s$ , dependerá, en este caso, de las propiedades físicas y flujo de líquido y de la geometría y tamaño del relleno.

b) Reacción de orden cero: Teoría de la película líquida

$$D_A \frac{d^2 A}{dx^2} = k_0 \quad (51)$$

$$x = 0 \quad A = A_1$$

$$x = x_L \quad A = A_0$$

$$D_A A = \frac{1}{2} k_0 x^2 + C_1 x + C_2$$

$$C_2 = D_A A_1$$

$$C_1 = - \frac{\left[ (A_1 - A_0) + \left( \frac{k_0}{2 D_A} x_L^2 \right) \right] D_A}{x_L}$$

$$A = \frac{k_0}{2 D_A} x^2 - \frac{(A_1 - A_0) + \frac{k_0}{2 D_A} x_L^2}{x_L} x + A_1 \quad (52)$$

$$N_A = - D_A \left( \frac{dA}{dx} \right)_{x=0} = \frac{D_A}{x_L} \left[ (A_1 - A_0) + \left( \frac{k_0}{2 D_A} x_L^2 \right) \right] \quad (53)$$

o) Reacción de orden uno: Teoría de la película líquida

$$\frac{d^2A}{dx^2} - \frac{k_I}{D_A} A = 0 \quad (77)$$

Ecuación característica:

$$r^2 - \frac{k_I}{D_A} = 0$$

$$r = \pm \sqrt{\frac{k_I}{D_A}} \equiv \pm \sqrt{a}$$

Solución general:

$$A = C_1 e^{ax} + C_2 e^{-ax}$$

$$x = 0 \quad A = A_1$$

$$x = x_L \quad A = A_0$$

$$C_2 = \frac{A_1 e^{ax_L} - A_0}{2 \operatorname{senh}(a x_L)}$$

$$C_1 = \frac{2 A_1 \operatorname{senh}(a x_L) + A_0 - A_1 e^{ax_L}}{2 \operatorname{senh}(a x_L)}$$

$$A = \frac{A_0 \operatorname{senh}(a x) + A_1 \operatorname{senh}[a(x_L - x)]}{\operatorname{senh}(a x_L)} \quad (78)$$

d) Absorción física y reacciones de orden cero y uno:

Teoría de la penetración.-

$$\frac{\partial A}{\partial t} = D \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} \quad (\text{absorción física}) \quad (18)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} = D \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - k_0 \quad (\text{orden cero}) \quad (56)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} = D \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - k_I A \quad (\text{orden uno}) \quad (82)$$

Usando la transformada de Laplace, se tiene:

$$\int_0^{\infty} e^{-st} \frac{\partial A}{\partial t} dt = \left[ e^{-st} A \right]_0^{\infty} + s \int_0^{\infty} e^{-st} A dt = s\bar{A} - (A)_{t=0} = s\bar{A} - A_0$$

$$\int_0^{\infty} e^{-st} \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} dt = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int_0^{\infty} e^{-st} A dt = \frac{d^2 \bar{A}}{dx^2}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-st} k_0 dt = k_0 \left[ -\frac{1}{s} e^{-st} \right]_0^{\infty} = \frac{k_0}{s}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-st} k_I A dt = k_I \int_0^{\infty} e^{-st} A dt = k_I \bar{A}$$

Con lo que las ecuaciones (18) (56) y (82) se reducen a:

$$\frac{d^2 \bar{A}}{dx^2} - \left( \frac{s}{D_A} \right) \bar{A} = - \left( \frac{A_0}{D_A} \right)$$

$$\frac{d^2 \bar{A}}{dx^2} - \left( \frac{s}{D_A} \right) \bar{A} = - \left( \frac{A_0 - \frac{k_0}{s}}{D_A} \right)$$

$$\frac{d^2 \bar{A}}{dx^2} - \left( \frac{s + k_I}{D_A} \right) \bar{A} = - \left( \frac{A_0}{D} \right)$$

que pueden representarse bajo la forma general:

$$\frac{d^2 \bar{A}}{dx^2} - a \bar{A} = -b \quad (A-4)$$

Solución de la ecuación homogénea :

$$r^2 - a = 0$$

$$r = \pm \sqrt{a}$$

Función complementaria:

$$Z = C_1 e^{\sqrt{a} x} + C_2 e^{-\sqrt{a} x}$$

Integral particular:

$$I = C_3$$

Sustituyendo en la ecuación (A-4)

$$- a C_3 = - b$$

$$C_3 = b/a$$

Condiciones límites:

$$x = 0 \quad A = A_1$$

$$(\bar{A})_{x=0} = \int_0^{\infty} e^{-st} A_1 dt = A_1 \left[ -\frac{1}{s} e^{-st} \right]_0^{\infty} = \frac{A_1}{s}$$

$$x = \infty \quad A = A_0 \quad (\bar{A})_{x=\infty} = \frac{A_0}{s}$$

Solución general :

$$\bar{A} = C_1 e^{\sqrt{a} x} + C_2 e^{-\sqrt{a} x} + b/a$$

$$C_1 = 0$$

$$C_2 = \frac{A_1}{s} - \frac{b}{a}$$

1) Para absorción física

$$\bar{A} = \frac{A_1 - A_0}{s} e^{-\sqrt{\frac{s}{D_A}} x} + \frac{A_0}{s}$$

Por tablas [26] la inversa de la transformada resulta ser:

$$A = A_0 + (A_1 - A_0) \operatorname{erfc} \frac{x}{2 \sqrt{D_A t}} \quad (19)$$

Desviando con respecto a  $x$  y teniendo en cuenta que:

$$\frac{d}{dx} \operatorname{erf} n = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2} \frac{dn}{dx}$$

$$\operatorname{erfc} n = 1 - \operatorname{erf} n$$

$$\frac{\partial A}{\partial x} = - (A_1 - A_0) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sqrt{t} D_A}\right)^2 \frac{1}{2\sqrt{t} D_A}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_{x=0} = - (A_1 - A_0) \frac{1}{\sqrt{\pi t} D_A}$$

### I.- Penetración de Higbie

$$\begin{aligned} N_A &= \frac{1}{t_e} \int_0^{t_e} -D_A \left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_{x=0} dt \\ &= \frac{1}{t_e} \int_0^{t_e} D_A (A_1 - A_0) \frac{1}{\sqrt{\pi D_A} \sqrt{t}} dt = \\ &= \frac{1}{t_e} \sqrt{\frac{D_A}{\pi}} (A_1 - A_0) \int_0^{t_e} t^{-\frac{1}{2}} dt = \\ &= \frac{1}{t_e} 2 \sqrt{\frac{D_A}{\pi}} \left[t^{\frac{1}{2}}\right]_0^{t_e} (A_1 - A_0) = \frac{1}{t_e} 2 \sqrt{\frac{D t_e}{\pi}} \\ (A_1 - A_0) &= 2 \sqrt{\frac{D_A}{\pi t_e}} (A_1 - A_0) \quad (20) \end{aligned}$$

### II.- Penetración de Danckwerts

$$\begin{aligned} N_A &= \int_0^{\infty} -D_A \left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_{x=0} s e^{-st} dt = \\ &= \sqrt{\frac{D_A}{\pi}} (A_1 - A_0) s \int_0^{\infty} e^{-st} \frac{dt}{\sqrt{t}} \end{aligned}$$

haciendo el cambio de variables:

$$\sqrt{st} = u$$

$$dt = \frac{2\sqrt{t}}{\sqrt{s}} du$$

$$N_A = \sqrt{\frac{D_A}{\pi}} (A_1 - A_0) s \frac{2}{\sqrt{s}} \int_0^{\infty} e^{-u^2} du$$

pero:

$$\int_0^{\infty} e^{-u^2} du = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad (\text{función de error de Gauss})$$

$$N_A = \sqrt{D_A s} (A_1 - A_0) \quad (24)$$

2) Para reacciones de orden cero y uno

$$\bar{A} = \left( \frac{A_1}{s} - \frac{b}{a} \right) e^{-\sqrt{a} x} + b/a$$

$$\frac{\partial \bar{A}}{\partial x} = - \left( \frac{A_1}{s} - \frac{b}{a} \right) \sqrt{a} e^{-\sqrt{a} x}$$

$$\left( \frac{\partial \bar{A}}{\partial x} \right)_{x=0} = - \left( \frac{A_1}{s} - \frac{b}{a} \right) \sqrt{a} \quad (A-5)$$

$$N_A = - D_A s \int_0^{\infty} e^{-st} \left( \frac{\partial \bar{A}}{\partial x} \right)_{x=0} dt = - D_A s \left[ \frac{d}{dx} \int_0^{\infty} e^{-st} A dt \right]_{x=0}$$

$$= - D_A s \left( \frac{d\bar{A}}{dx} \right)_{x=0}$$

I.- Para orden cero

$$\begin{aligned} N_A &= D_A s \left( \frac{A_1}{s} - \frac{A_0}{s} + \frac{k_0}{s^2} \right) \sqrt{\frac{s}{D_A}} = \\ &= \sqrt{D_A s} \left( A_1 - A_0 + \frac{k_0}{s} \right) \end{aligned} \quad (57)$$

II.- Para orden uno

$$N_A = D_A \left( \frac{A_1}{s} - \frac{A_0}{s+k_I} \right) \sqrt{\frac{s+k_I}{D_A}} =$$

$$= \sqrt{D_A (s+k_I)} \left( A_1 - A_0 \frac{s}{s+k_I} \right) \quad (86)$$

e) Reacción de orden uno rápida: Teoría de la penetración de

Higbie

$$\frac{\partial A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - k_I A \quad (67)$$

$$\frac{d^2 \bar{A}}{dx^2} - \frac{k_I + s}{D_A} \bar{A} = 0$$

$$\bar{A} = C_1 e^{ax} + C_2 e^{-ax}$$

siendo:  $a = \sqrt{\frac{k_I + s}{D_A}}$

$t = 0$	$0 < x < \infty$	$A = 0$	
$t > 0$	$x = 0$	$A = A_1$	$(\bar{A})_{x=0} = \frac{A_1}{s}$
$t > 0$	$x = \infty$	$A = 0$	$(\bar{A})_{x=\infty} = 0$

$$C_1 = 0$$

$$C_2 = \frac{A_1}{s} \exp \left[ - \sqrt{\frac{k_I + s}{D_A}} x \right]$$

Por tablas:

$$\frac{A}{A_1} = \frac{1}{2} \exp \left( x \sqrt{\frac{k_I}{D_A}} \right) \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_A t}} + \sqrt{k_I t} \right) +$$

$$+ \frac{1}{2} \exp \left( -x \sqrt{\frac{k_I}{D_A}} \right) \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_A t}} - \sqrt{k_I t} \right) \quad (68)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_{x=0} &= \frac{A_1}{2} \left\{ \left[ \sqrt{\frac{k_I}{D_A}} \operatorname{erfc} \sqrt{k_I t} + (-1) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-k_I t) \frac{1}{2\sqrt{D_A t}} \right] + \right. \\ &\quad \left. + \left[ -\sqrt{\frac{k_I}{D_A}} \operatorname{erfc}(-\sqrt{k_I t}) + (-1) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-k_I t) \frac{1}{2\sqrt{D_A t}} \right] \right\} = \\ &= \frac{A_1}{2} \left\{ -2 \exp(k_I t) \frac{1}{\sqrt{\pi D_A t}} + \sqrt{\frac{k_I}{D_A}} \left[ \operatorname{erfc} \sqrt{k_I t} - \operatorname{erfc}(-\sqrt{k_I t}) \right] \right\} \end{aligned}$$

Pero:

$$\begin{aligned} \operatorname{erfc} \sqrt{k_I t} - \operatorname{erfc}(-\sqrt{k_I t}) &= 1 - \operatorname{erf} \sqrt{k_I t} - 1 + \operatorname{erf}(-\sqrt{k_I t}) = \\ &= \operatorname{erfc}(-\sqrt{k_I t}) - \operatorname{erf} \sqrt{k_I t} = \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \int_0^{-\sqrt{k_I t}} e^{-y^2} dy - \int_0^{\sqrt{k_I t}} e^{-y^2} dy \right) = \\ &= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\sqrt{k_I t}}^{\sqrt{k_I t}} e^{-y^2} dy = -2 \operatorname{erf} \sqrt{k_I t} \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial x}\right)_{x=0} = -A_1 \left( e^{-k_I t} \frac{1}{\sqrt{\pi D_A t}} + \sqrt{\frac{k_I}{D_A}} \operatorname{erf} \sqrt{k_I t} \right)$$

$$\begin{aligned} N_A &= \frac{A_1}{t_e} \left( \int_0^{t_e} \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} e^{-k_I t} dt + \int_0^{t_e} \sqrt{D_A k_I} \operatorname{erf} \sqrt{k_I t} dt \right) = \\ &= \frac{A_1}{t_e} (I_1 + I_2) \end{aligned}$$

$$I_1 = \sqrt{\frac{D_A}{\pi}} \int_0^{t_e} e^{-k_I t} \frac{dt}{\sqrt{t}}$$

pero:

$$\frac{d\sqrt{t}}{dt} = \frac{1}{2\sqrt{t}} \quad ; \quad \frac{dt}{\sqrt{t}} = 2 d\sqrt{t}$$

$$I_1 = 2 \sqrt{\frac{D_A}{\pi}} \int_0^{\sqrt{t_e}} e^{-k_I t} d\sqrt{t} = 2 \sqrt{\frac{D_A}{\pi k_I}} \int_0^{\sqrt{k_I t_e}} e^{-k_I t} d\sqrt{k_I t} =$$

$$= \sqrt{\frac{D_A}{k_I}} \operatorname{erf} \sqrt{k_I t_e}$$

$$I_2 = \sqrt{D_A k_I} \int_0^{t_e} \operatorname{erf} \sqrt{k_I t} dt = 2 \sqrt{D_A k_I} \int_0^{\sqrt{t_e}} \operatorname{erf} \sqrt{k_I t} d\sqrt{t} =$$

$$= 2 \sqrt{\frac{D_A}{k_I}} \int_0^{\sqrt{k_I t_e}} \sqrt{k_I t} \operatorname{erf} \sqrt{k_I t} d\sqrt{k_I t}$$

Pero:

$$\int_0^x y \operatorname{erf} y dy = \frac{1}{2} \left[ y^2 \operatorname{erf} y \right]_0^x - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^x y^2 e^{-y^2} dy =$$

$$= \frac{1}{2} x^2 \operatorname{erf} x - \frac{1}{\pi} \left\{ -\frac{1}{2} \left[ y e^{-y^2} \right]_0^x + \frac{1}{2} \int_0^x e^{-y^2} dy \right\} =$$

$$= \frac{1}{2} x^2 \operatorname{erf} x + \frac{1}{2\sqrt{\pi}} x e^{-x^2} - \frac{1}{4} \operatorname{erf} x =$$

$$= \left( \frac{1}{2} k_I t_e - \frac{1}{4} \right) \operatorname{erf} \sqrt{k_I t_e} + \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \sqrt{k_I t_e} e^{-k_I t_e}$$

$$I_2 = \sqrt{\frac{D_A}{k_I}} (k_I t_e - \frac{1}{2}) \operatorname{erf} \sqrt{k_I t_e} + \sqrt{\frac{D_A t_e}{\pi}} e^{-k_I t_e}$$

$$\frac{N_A}{A_i} = \frac{1}{t_e} \left[ \sqrt{\frac{D_A}{k_I}} \operatorname{erf} (\sqrt{k_I t_e}) \left( \frac{1}{2} + k_I t_e \right) + \sqrt{\frac{D_A t_e}{\pi}} e^{-k_I t_e} \right] =$$

$$= \sqrt{\frac{D_A}{k_I}} \operatorname{erf} (\sqrt{k_I t_e}) \left( \frac{1}{2 t_e} + k_I \right) + \sqrt{\frac{D_A}{\pi t_e}} e^{-k_I t_e} =$$

$$= \sqrt{D_A k_I} \operatorname{erf} \sqrt{k_I t_e} \left( \frac{1}{2 k_I t_e} + 1 \right) + \sqrt{\frac{D_A}{\pi t_e}} e^{-k_I t_e} =$$

$$= \sqrt{D_A k_I} \left[ \operatorname{erf} \sqrt{\theta} \left( 1 + \frac{1}{2\theta} \right) + \frac{e^{-\theta}}{\sqrt{\pi \theta}} \right] \quad (69)$$

f) Reacción A  $\rightleftharpoons$  B : Teoría de la película líquida

$$D_A \frac{d^2 A}{dx^2} + D_E \frac{d^2 E}{dx^2} = 0 \quad (144)$$

$$D_A A + D_E E = a_1 x + a_2$$

$$N_A = - D_A \frac{dA}{dx} - D_E \frac{dE}{dx} = - a_1$$

$$x = 0 \quad A = A_1$$

$$x = x_L \quad A = A_0$$

$$K = \frac{E}{A}$$

$$a_2 = A_1 (D_A + D_E K)$$

$$a_1 = - (A_1 - A_0) \frac{1}{x_L} (D_A + D_E K)$$

$$N_A = \frac{D_A}{x_L} (A_1 - A_0) \left(1 + \frac{D_E}{D_A} K\right) \quad (145)$$

g) Reacción A  $\rightleftharpoons$  B : Teoría de la penetración de Danckwerts

$$D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + D_E \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial t} (A + E) \quad (150)$$

$$K = \frac{E}{A} \quad ; \quad E = AK$$

$$\frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + \frac{D_E K}{D_A} \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} = \frac{1+K}{D_A} \frac{\partial A}{\partial t}$$

$$\frac{d^2 \bar{A}}{dx^2} + \frac{D_E K}{D_A} \frac{d^2 \bar{A}}{dx^2} = \frac{s}{D_A} (1+K) \bar{A} - A_0 \frac{1+K}{D_A}$$

$$\frac{d^2 \bar{A}}{dx^2} = \frac{s(1+K)}{D_A(1+K \frac{D_E}{D_A})} \bar{A} = - \frac{A_0(1+K)}{(1+K \frac{D_E}{D_A}) D_A}$$

teniendo en cuenta (A-4) y (A-5)

$$\left(\frac{d\bar{A}}{dx}\right)_{x=0} = - \left(\frac{A_1}{s} - \frac{A_0}{s}\right) \sqrt{\frac{s(1+K)}{(1+K \frac{D_E}{D_A}) D_A}} =$$

$$= - (A_1 - A_0) \sqrt{\frac{(1+K)}{s D_A (1+K \frac{D_E}{D_A})}}$$

$$N_A = - D_A s \left(\frac{d\bar{A}}{dx}\right)_{x=0} - D_E s K \left(\frac{d\bar{A}}{dx}\right)_{x=0} =$$

$$= - (D_A + D_E K) s \left(\frac{d\bar{A}}{dx}\right)_{x=0}$$

$$N_A = (A_1 - A_0) \sqrt{s} \sqrt{\frac{1+K}{1+K \frac{D_E}{D_A}}} (D_A + D_E K) =$$

$$= \sqrt{D_A} s (A_1 - A_0) \sqrt{(1+K) \left(1+K \frac{D_E}{D_A}\right)} \quad (151)$$

h) Reacción:  $A \rightleftharpoons 2E$ ; Teoría de la película líquida

$$D_A \frac{d^2 A}{dx^2} + \frac{D_E}{2} \frac{d^2 E}{dx^2} = 0 \quad (156)$$

$$D_A A + \frac{1}{2} D_E E = a_1 x + a_2$$

$$N_A = - D_A \frac{dA}{dx} - \frac{1}{2} D_E \frac{dE}{dx} = - a_1$$

$$x = 0$$

$$A = A_1$$

$$x = x_L$$

$$A = A_0$$

$$K = \frac{E^2}{A}$$

$$a_2 = A_1 D_A + \frac{1}{2} D_E \sqrt{A_1 K}$$

$$-a_1 = \frac{D_A}{x_L} \left[ (A_1 - A_0) + r\sqrt{K/4} (\sqrt{A_1} - \sqrt{A_0}) \right]$$

$$N_A = \frac{D_A}{x_L} (A_1 - A_0) \left[ 1 + \frac{r\sqrt{\frac{K}{4}}}{\sqrt{A_1} + \sqrt{A_0}} \right] \quad (157)$$

i) Reacción A+B  $\rightleftharpoons$  E: Teoría de la película líquida

$$D_A \frac{d^2 A}{dx^2} + D_E \frac{d^2 E}{dx^2} = 0 \quad (177)$$

$$D_B \frac{d^2 B}{dx^2} + D_E \frac{d^2 E}{dx^2} = 0 \quad (178)$$

$$D_A A + D_E E = a_1 x + a_2$$

$$D_B B + D_E E = a_3 x + a_4$$

$$x = 0$$

$$A = A_1$$

$$x = x_L$$

$$A = A_0$$

$$B = B_0$$

$$D_B \frac{dB}{dx} + D_E \frac{dE}{dx} = 0 \quad (179)$$

$$a_3 = 0$$

$$a_4 = D_B B_1 + D_E K A_1 B_1 = D_B B_0 + D_E K A_0 B_0 \quad (A-6)$$

$$D_E K A_1 B_1 = D_B (B_0 - B_1) + D_E K A_0 B_0$$

$$a_2 = D_A A_1 + D_E K A_1 B_1 = D_A A_1 + D_B (B_0 - B_1) + D_E K A_0 B_0$$

De (A-6) :

$$\frac{D_B/D_E}{K} B_1 + A_1 B_1 = \frac{D_B/D_E}{K} B_0 + A_0 B_0$$

$$B_0 \left( A_0 + \frac{D_B/D_E}{K} \right) = B_1 \left( A_1 + \frac{D_B/D_E}{K} \right)$$

$$B_1 = B_0 \frac{A_1 + \frac{D_B/D_E}{K}}{A_0 + \frac{D_B/D_E}{K}} \quad (A-7)$$

$$B_0 - B_1 = \left[ 1 - \frac{A_1 + \frac{D_B/D_E}{K}}{A_0 + \frac{D_B/D_E}{K}} \right] B_0 = \frac{B_0 (A_1 - A_0)}{A_1 + \frac{D_B/D_E}{K}}$$

$$a_1 = - \frac{D_A}{x_L} \left[ (A_1 - A_0) + r (B_0 - B_1) \right]$$

$$N_A = - a_1 = \frac{D_A}{x_L} (A_1 - A_0) \left[ 1 + r \frac{B_0}{A_1 + \frac{D_B/D_E}{K}} \right] \quad (180)$$

j) Reacción  $A+B \rightleftharpoons E$  : Teoría de la penetración de Danokwerts

$$D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + D_E \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial t} (A + E) \quad (187)$$

$$D_A = D_B = D_E = D$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} (A + E) = \frac{1}{D} \frac{\partial}{\partial t} (A + E)$$

$$A + E = u$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial u}{\partial t}$$

$$\frac{d^2 \bar{u}}{dx^2} - \frac{s}{D} \bar{u} = - \frac{A_0 + E_0}{D}$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{d\bar{u}}{dx} \right)_{x=0} &= - \left( \frac{A_1 + E_1}{s} - \frac{A_0 + E_0}{s} \right) \sqrt{\frac{s}{D}} = \\ &= \left( \frac{d\bar{A}}{dx} \right)_{x=0} + \left( \frac{d\bar{E}}{dx} \right)_{x=0} \end{aligned}$$

$$N_A = - D s \left[ \left( \frac{d\bar{A}}{dx} \right)_{x=0} + \left( \frac{d\bar{E}}{dx} \right)_{x=0} \right] =$$

$$= \sqrt{D s} (A_1 - A_0 + E_1 - E_0)$$

$$E_1 - E_0 = K A_1 B_1 - K A_0 B_0$$

Considerando  $B_1$  definido por (A-7) :

$$E_1 - E_0 = B_0 - B_1 = B_0 \frac{(A_1 - A_0)}{A_1 + \frac{1}{K}}$$

$$N_A = \sqrt{D s} (A_1 - A_0) \frac{B_0}{A_1 + \frac{1}{K}} \quad (189)$$

k) Reacción:  $A + B \rightleftharpoons 2 E$ . Teoría de la película líquida.

$$D_A \frac{d^2 A}{dx^2} + \frac{1}{2} D_E \frac{d^2 E}{dx^2} = 0 \quad (192)$$

$$D_B \frac{d^2 B}{dx^2} + \frac{1}{2} D_E \frac{d^2 E}{dx^2} = 0 \quad (193)$$

$$D_A A + \frac{1}{2} D_E E = a_1 x + a_2$$

$$D_B B + \frac{1}{2} D_E E = a_3 x + a_4$$

$$N_A = - D_A \frac{dA}{dx} - D_E \frac{dE}{dx} = - a_1$$

$$x = 0$$

$$A = A_1$$

$$x = x_L$$

$$A = A_0$$

$$B = B_0$$

$$D_B \frac{dB}{dx} + \frac{1}{2} D_E \frac{dE}{dx} = 0$$

$$K = \frac{E^2}{AB}$$

$$a_3 = 0$$

$$a_4 = D_B B_0 + \frac{1}{2} D_E \sqrt{K A_0 B_0} = D_B B_1 + \frac{1}{2} D_E \sqrt{K A_1 B_1} \quad (A-8)$$

$$\frac{1}{2} D_E \sqrt{K A_1 B_1} = D_B (B_0 - B_1) + \frac{1}{2} D_E \sqrt{K A_0 B_0}$$

$$a_2 = D_A A_1 + \frac{1}{2} D_E \sqrt{K A_1 B_1} = D_A A_1 + D_B (B_0 - B_1) + \frac{1}{2} D_E \sqrt{K A_0 B_0}$$

$$- a_1 = N_A = \frac{1}{x_L} \left[ D_A (A_1 - A_0) + D_B (B_0 - B_1) \right] =$$

$$= \frac{D_A}{x_L} (A_1 - A_0) \left[ 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{(B_0 - B_1)}{(A_1 - A_0)} \right] \quad (194)$$

Pero de (A-8) :

$$B_0 + \frac{1}{2 r_3} \sqrt{K A_0 B_0} = B_1 + \frac{1}{2 r_3} \sqrt{K A_1 B_1}$$

$$B_1 + \frac{1}{2 r_3} \sqrt{K A_1 B_1} B^{\frac{1}{2}} - (B_0 + \frac{1}{2 r_3} \sqrt{K A_0 B_0}) = 0$$

$$B^{\frac{1}{2}} = - \frac{1}{4 r_3} \sqrt{K A_1} + \sqrt{\frac{1}{4} \left( \frac{1}{2 r_3} \right)^2 K A_1 + B_0 + \frac{1}{2 r_3} \sqrt{K A_0 B_0}}$$

$$B_1 = \left[ \frac{1}{4} \left( \frac{1}{2r_3} \right)^2 K A_1 \right] + \left[ \frac{1}{4} \left( \frac{1}{2r_3} \right)^2 K A_1 + B_0 + \frac{1}{2r_3} \sqrt{K A_0 B_0} \right] +$$

$$\left[ \frac{1}{2r_3} \sqrt{K A_1} \sqrt{\frac{1}{4} \left( \frac{1}{2r_3} \right)^2 K A_1 + B_0 + \frac{1}{2r_3} \sqrt{K A_0 B_0}} \right]$$

$$B_1 = \frac{1}{4} \left( \frac{1}{2r_3} \right)^2 K A_1 + B_0 + \frac{1}{2r_3} \sqrt{K A_0 B_0} -$$

$$- \frac{1}{4r_3} \sqrt{\left( \frac{1}{2r_3} K A_1 \right)^2 + 4 K A_1 B_0 + \frac{2}{r_3} K A_1 \sqrt{K A_0 B_0}}$$

$$B_0 - B_1 = \frac{1}{4r_3} \left\{ \left[ \left( \frac{K A_1}{2r_3} \right)^2 + 4 K A_1 B_0 + \frac{1 K A_1 \sqrt{K A_0 B_0}}{r_3} \right]^{\frac{1}{2}} - \right.$$

$$\left. - \frac{K A_1}{2r_3} - 2 \sqrt{K A_0 B_0} \right\}$$

B. DETALLES DEL APARATO Y PROCEDIMIENTO

a) Características de la columna

Se trabajó con una columna de vidrio Pyrex cuyo diámetro interno era de 25,5 mm. El hilo de Nylon que atravesaba las esferas se mantuvo tenso mediante dos tornillos de presión en los extremos de la columna.

Al finalizar cada serie de experiencias, se lavaban las esferas haciendo descender sobre ellas agua destilada con el fin de protegerlas de la acción corrosiva de las distintas soluciones absorbentes empleadas.

Para regular la entrada de aire en la columna, se utilizó una llave de paso de bronce de tipo Jenkins.

Como mezclador se utilizó un tubo con dos estrechamientos a ambos lados lleno de anillos Rasching. Así se conseguía una mezcla gaseosa homogénea, sin provocar pérdidas de presión apreciables.

Por las razones expuestas al hablar del procedimiento, se consideró como superficie disponible para la transferencia de materia la superficie de la columna seca. Su valor era 129,15 cm<sup>2</sup>.

Mediante la expresión

$$\epsilon = \frac{v (v' + v'')}{v}$$

se calculó el espacio libre disponible para la circulación del gas, en la que  $v$  representa el volumen de la columna,  $v'$  el volumen de las esferas y  $v''$  el correspondiente a los cilindros intercalados entre ellas.

Resultó ser para la columna seca :

$$\epsilon = 83,9\%$$

El perímetro medio para la circulación de líquido viene dado por la relación entre la superficie interfacial ofrecida por las esferas y la altura de las mismas.

$$P_m = \frac{S}{h} = 3,73 \text{ oms.}$$

La sección normal de la columna vale :

$$S = 5,1 \text{ cm}^2$$

y la sección libre para el paso de gas en la columna seca :

$$S = 4,28 \text{ cm}^2$$

b) Dispositivo de medida

I) Caudal de aire.

El caudal de aire se midió con un diafragma de 6 mm. de diámetro instalado en la conducción de aire. Dicho diafragma se calibró experimentalmente con un contador contrastado, cuyo error era inferior al 2%.

A una distancia adecuada del diafragma se soldaron las tomas de presión, que consistían en dos trozos de tubo de hierro.

El caudal se relacionó con la presión post-orificio, representando

$$q_{apo} \sqrt{\frac{P_{po} M}{T_{po}}}$$

frente a la diferencia de presiones,  $\Delta h$  en cms en papel doble logarítmico, siendo

$q_{apo}$  = caudal de aire en l/hr. en condiciones post-orificio.

$M$  = peso molecular del gas

$P_{po}$  = presión post-orificio en mm. de Hg.

$T_{po}$  = temperatura post-orificio en °K

De esta forma se pudo disponer del caudal de aire necesario en cualquier condición de presión y temperatura.

Para comprobar posibles anomalías, el diafragma se recalibró periódicamente.

## II. Caudal de soluto

Se utilizó como diafragma un corto capilar de vidrio, situado entre "tes" de vidrio, cuyas ramas permitían la medida de la depresión producida por el estrechamiento de la corriente y la presión post-orificio.

El diafragma de soluto se calibró previamente con aire y luego con el gas soluto  $SO_2$  que se utilizó en las experiencias. Para ello se hacía pasar el  $SO_2$  durante un tiempo determinado por el diafragma, absorbiéndolo después totalmente por una solución de NaOH 2N y valorándola yodométricamente.

De esta manera se conocían los moles de  $\text{SO}_2$  que circulaban en un tiempo dado, y teniendo en cuenta que en la expresión  $p.v = znRT$  el factor de compresibilidad  $z$  podía considerarse la unidad, se calculó el caudal en l/hr.

### III. Medida del caudal de líquido

Para medir el caudal de líquido en cada experiencia, se intercaló a la entrada de la columna un diafragma calibrado. De esta forma bastaba una lectura manométrica para conocer su valor. Esto permitía también comprobar la constancia del caudal durante la experiencia.

El calibrado se efectuó midiendo el tiempo que tardaba en llenarse un volumen determinado de las soluciones, a las distintas concentraciones que posteriormente se utilizaban en los experimentos.

Para evitar posibles causas de error, se comprobaba el calibrado de tiempo en tiempo. El líquido manométrico era el mismo que se utilizaba en las experiencias.

### IV. Manómetros

Las medidas de presión en los distintos puntos del sistema, se realizaron mediante tubos manométricos de vidrio. En los manómetros diferenciales para aire y soluto, una llave intercalada en una de las ramas permitía estrangular la columna manométrica y evitar las posibles oscilaciones excesivas de la misma.

Como líquido manométrico se utilizó mercurio en los manómetros de rama abierta. Para el manómetro diferencial del diafragma que medía el caudal de aire, se utilizó H<sub>2</sub>O destilada, acidulada y coloreada con rojo de metilo, y para el manómetro diferencial, que medía el caudal de soluto (SO<sub>2</sub>), se utilizó SO<sub>4</sub> H<sub>2</sub> conc. del 50%.

#### V. Termómetros

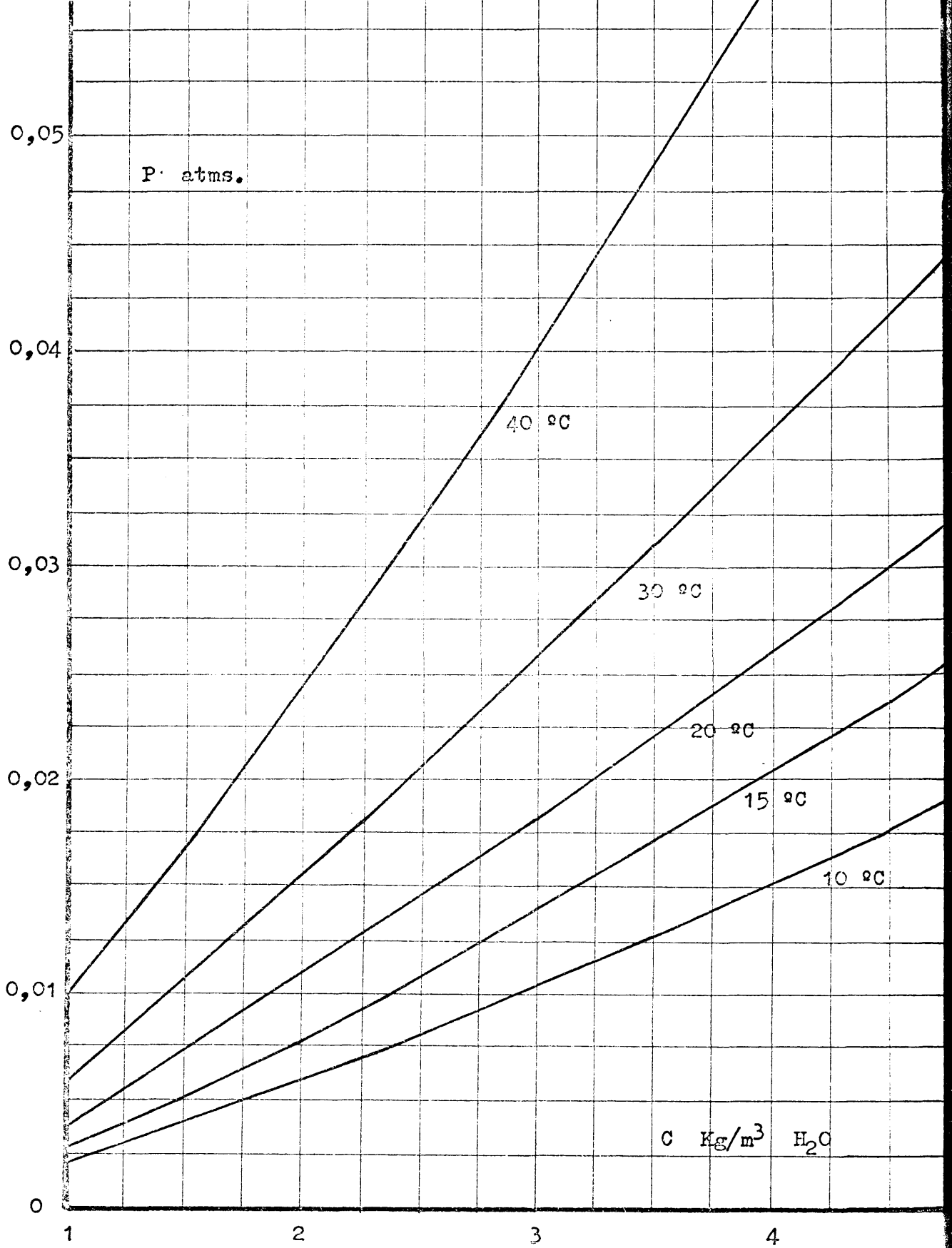
Para medir la temperatura de la mezcla gaseosa a la entrada y salida de la columna, así como las post-orificio y las de entrada y salida de líquido, se utilizaron termómetros graduados en 0,1 °C.

#### c) Datos de equilibrio

Los datos de equilibrio para el sistema SO<sub>2</sub> - aire - H<sub>2</sub>O, encontrados en la bibliografía están representados en la figura A-1. Las concentraciones de líquido se expresan en kg de soluto por m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>O y las presiones en atmósferas. Sin embargo, durante las experiencias las concentraciones de las soluciones de salida se determinaron en kg de soluto por m<sup>3</sup> de disolución, no efectuándose corrección alguna, ya que los valores de las concentraciones de soluto en el líquido eran pequeñas.

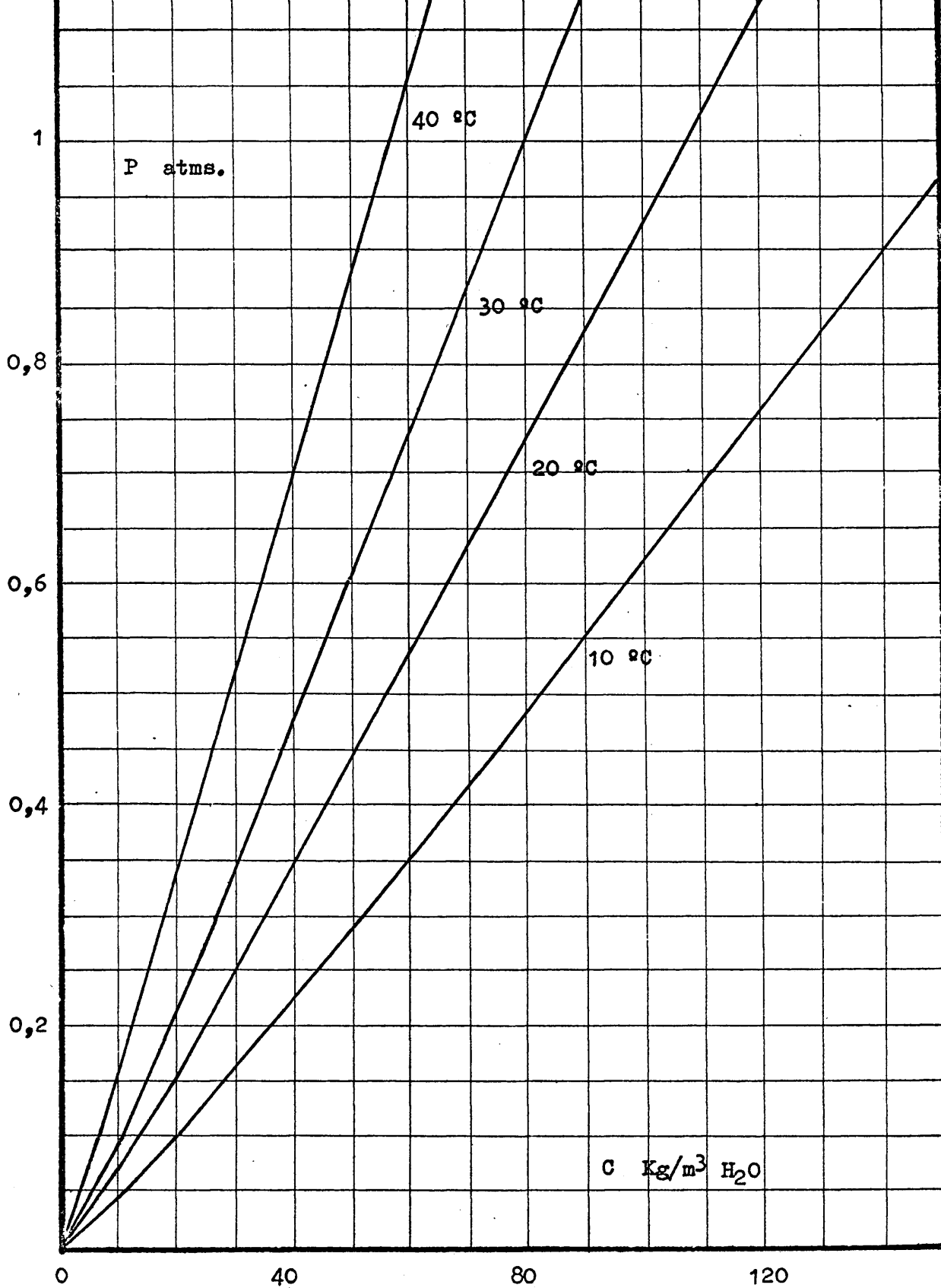
#### d) Toma de muestras

En el estudio del sistema SO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O el líquido se recogió a la salida de la columna en un matraz aforado de 500 cc. en el que previamente se habían colocado 100 cc. de NaOH al 10%. De este modo al formarse sulfito sódico se evitaba toda posible pérdida de SO<sub>2</sub> absorbido.



SOLUBILIDAD DE SO<sub>2</sub> EN AGUA

FIGURA A-1



SOLUBILIDAD DE SO<sub>2</sub> EN AGUA

FIGURA A-1 (Continuación)

En los restantes sistemas estudiados, debido a la formación de compuestos químicos estables, la toma de líquido de salida de la columna no ofrecía riesgo alguno. En todos los casos, se procuró analizar las muestras lo antes posible, para evitar posibles reacciones secundarias (oxidaciones, etc) que podrían tener lugar con el tiempo.

Al estudiar los sistemas de absorción con reacción química, se tomaron muestras tanto del líquido de entrada a la columna como del de salida.

e ) Métodos analíticos

En los tres primeros sistemas estudiados las disoluciones de sulfito sódico o de sulfito-bisulfito, así como las de bisulfito de monoetanolamina del último sistema, se valoran yodométricamente. Se añadió un volumen dado de solución problema a otro de solución de  $I_2$  0.1N, se acidificó débilmente y se valoró el exceso de  $I_2$  con  $S_2O_3 Na_2$  utilizando almidón como indicador.

Las muestras de monoetanolamina se valoraron con ClH de normalidad conocida, usando como indicador Rojo de metilo.

El dicromato se analizó colorimétricamente, habiendo calibrado previamente el aparato. Para ello se realizó un estudio de la absorción de la luz en soluciones de  $Cr_2O_7K_2$  y sal crómica en función de la longitud de onda empleada. Se encontró que para las soluciones de  $Cr_2O_7K_2$  la absorción era máxima para una longitud de onda de 325 m $\mu$  (con filtro azul) y nula de 550 a 600 m $\mu$  ; en el caso de soluciones de sal crómi-

cas, por el contrario, la absorción era máxima entre 500 y 600  $m\mu$  y nula a 325  $m\mu$ . Esto hacía que el método analítico fuera viable.

Con el fin de estudiar las posibles interferencias entre ambos compuestos, se prepararon soluciones de concentraciones conocidas en las que estaban presentes los iones  $Cr_2O_7^{=}$  y  $Cr^{3+}$ , estudiándose la absorción a una longitud de onda de 325  $m\mu$ . Se comprobó de esta forma que la presencia de  $Cr^{3+}$  no influía en los valores obtenidos para la absorción, al compararlos con los que se obtuvieron para una misma concentración, en las soluciones en que existía un solo compuesto.

Se prepararon soluciones de  $Cr_2O_7K_2$  de concentraciones conocidas, estudiándose en ellas la absorción (a 325  $m\mu$ ) en función de las distintas concentraciones de las soluciones, obteniéndose así los valores señalados en la tabla A-1 y representados en la figura A-2.

#### f ) Preparación de las soluciones

Las soluciones de sulfito sódico y dicromato potásico se prepararon pesando cantidades concretas de sulfito y dicromato y disolviéndolas en agua destilada. En todas las soluciones de dicromato se añadían 30 cc. de  $SO_4 H_2$  concentrado (96% en peso) por litro de disolución para asegurar la acidez necesaria.

TABLA A-I

CALIBRADO DEL  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  EN EL

COLORIMETRO BECKMAN

$\lambda = 325 \text{ m}\mu$  (Filtro azul)

Concentración en <u>gr/litro</u>	<u>Absorbancia</u>
0	0
0,02	0,219
0,04	0,435
0,05	0,527
0,06	0,635
0,08	0,850
0,10	1,045
0,16	1,685
0,20	2,120

CALIBRADO DEL COLORIMETRO BECKMAN  $\lambda = 325 \text{ m}\mu$  (Filtro azul)

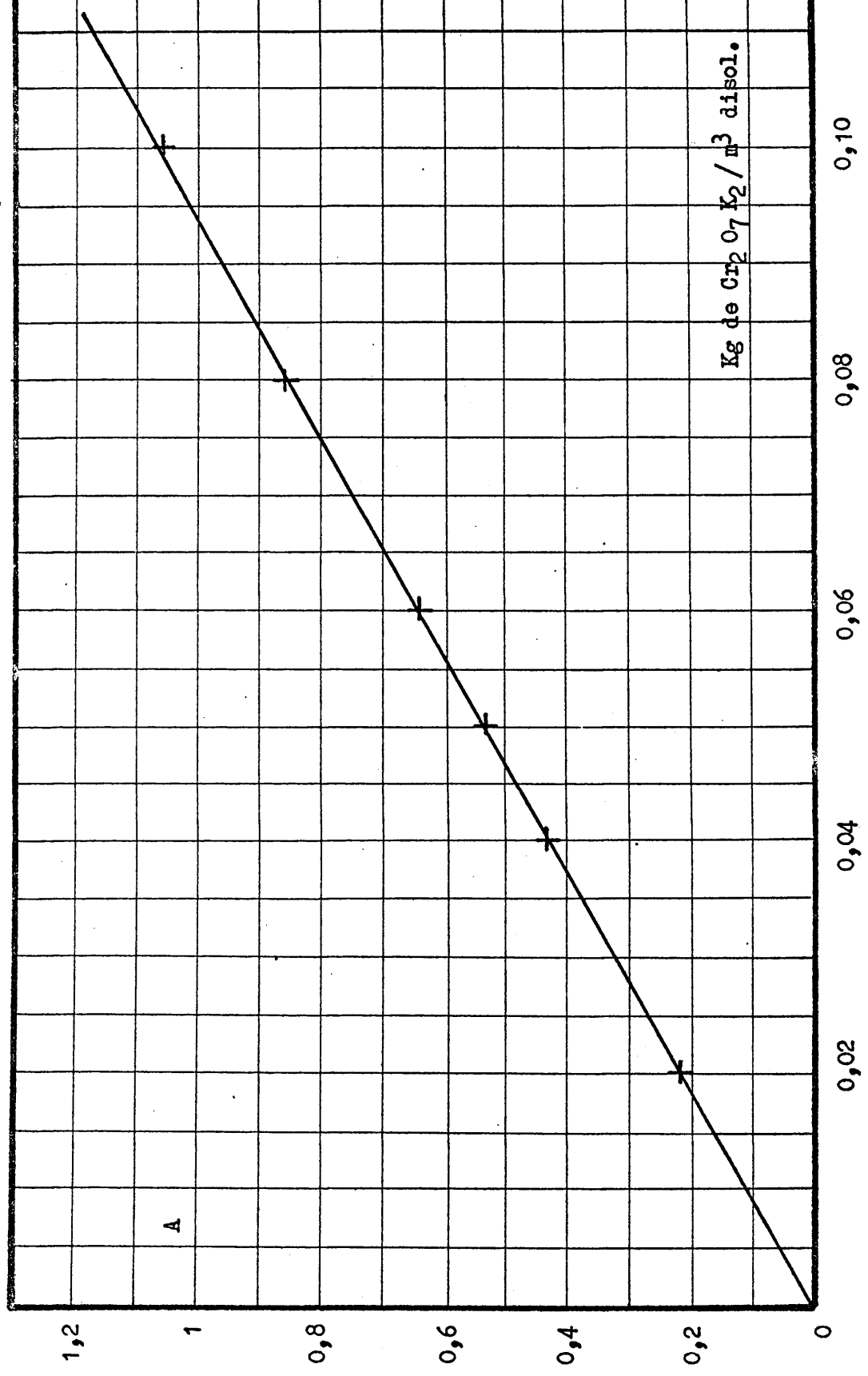


FIGURA A-2

Las soluciones de MEA se prepararon diluyéndola con agua destilada, hasta obtener la solución requerida para cada serie de experimentos.

g) Densidades y viscosidades

Los valores de las densidades y viscosidades de las distintas soluciones se tomaron de la bibliografía [23] [29] .

h) Difusividades

En la bibliografía consultada no se encontraron datos experimentales de garantía sobre la difusividad del  $\text{SO}_2$  en agua a distintas temperaturas. Como se disponía de su valor a  $20^\circ\text{C}$  [30] se consideró que la variación con la temperatura sería análoga a la del  $\text{CO}_2$  cuyos valores vienen dados en la figura A-3 [30] [31]

El valor encontrado en la bibliografía [23] para la difusividad del sulfito sódico a  $15^\circ\text{C}$  fue de  $0,59 \times 10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{seg}$  para una disolución 0.5 eq-gramo/litro.

Para las disoluciones de dicromato potásico, los valores de la difusividad vienen indicados en la tabla A-3 [23].

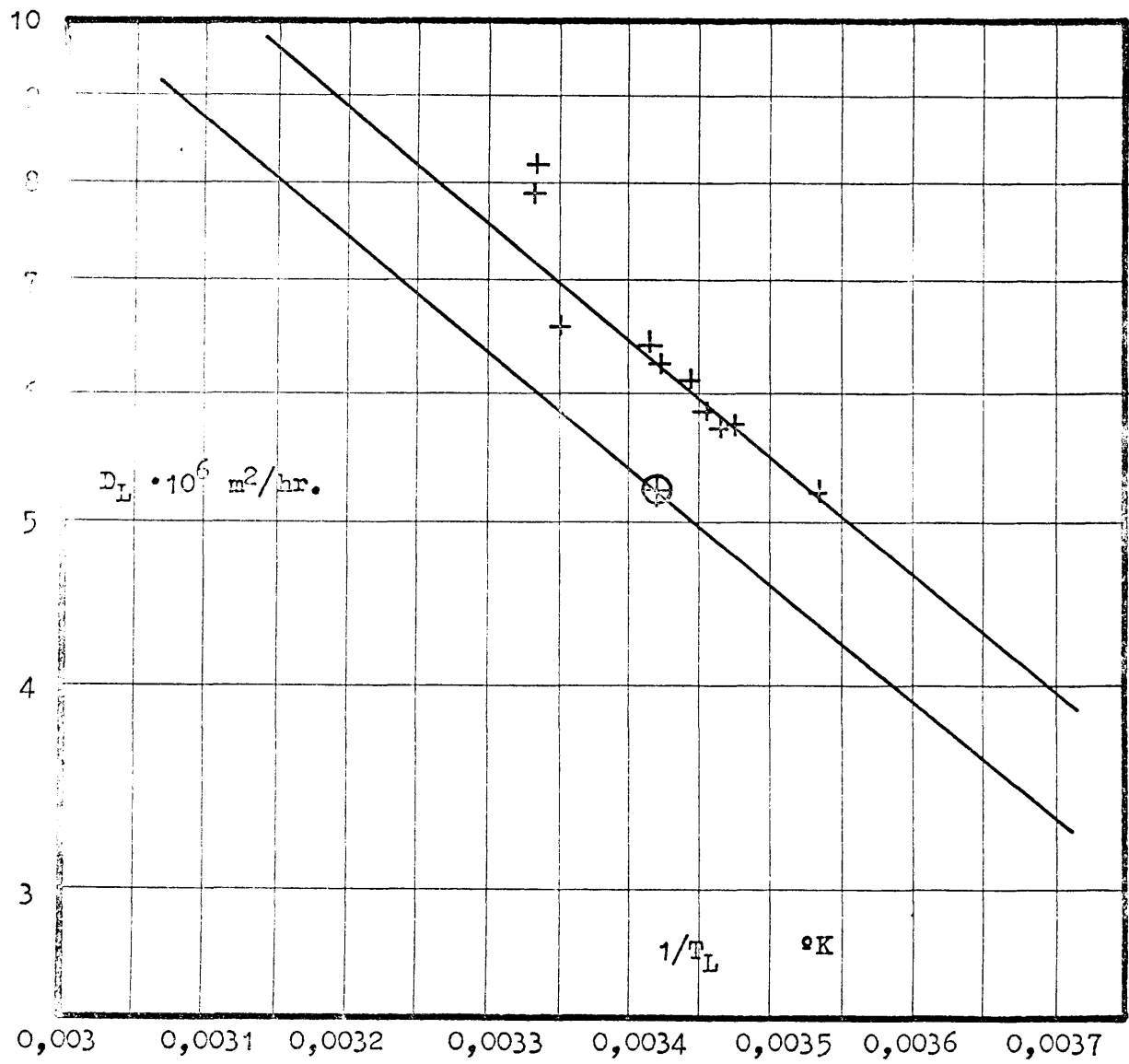
Los valores de la difusividad de la MEA en agua a  $25^\circ\text{C}$  vienen dados en función de la concentración en la tabla A-4 [25] .

TABLA A-2

Valores de la difusividad del CO<sub>2</sub> en agua

<u>Investigador</u>	<u>1/T 1/°K</u>	<u>D<sub>L</sub> x 10<sup>6</sup> m<sup>2</sup>/hr.</u>
Stefan [31]	0,00345	5,87
Hüfner [31]	0,00346	5,72
	0,00353	5,26
	0,00347	5,76
	0,00341	6,41
Carlson [31]	0,003436	6,12
Ringbon [31]	0,003355	6,55
	0,00333	7,94
Vivian y Peaceman [31]	0,00333	8,25
Morris y Jackson [30]	0,003415	6,26

---



+ VALORES PARA CO<sub>2</sub>

⊗ VALORES PARA SO<sub>2</sub>

FIGURA A-3

TABLA A-3

Difusividades del  $\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{K}_2$  en agua

<u>t°</u> <u>°C</u>	<u>B</u> <u>(eq-gramo/litro)</u>	<u><math>D_L \times 10^6</math></u> <u>(<math>\text{cm}^2 / \text{seg}</math>)</u>
12	0,063	9,6
	0,030	9,9
18	0,150	10,9
	0,050	11,7
	0,016	11,7
	0,007	12,4

---

TABLA A-4

Difusividades de la MEA en agua a 25° C

<u>B</u> <u>(Mol/lit)</u>	<u>D<sub>L</sub> x 10<sup>6</sup></u> <u>(cm<sup>2</sup>/seg)</u>
0,12	10,80
0,67	10,20
1,67	8,52
3,34	5,11

---

C. CALCULO COMPLETO DE UN EXPERIMENTO

Como ejemplo de los métodos seguidos en los distintos sistemas del presente trabajo, se desarrollarán con detalle los cálculos correspondientes a un experimento de cada uno de los sistemas de absorción física y a un experimento de los tres sistemas de absorción acompañado de reacción química estudiados.

1) Sistema SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Cálculo del experimento A-4

A partir de la lectura manométrica del diafragma de agua, se calculó el caudal correspondiente,

$$\Delta h = 6,70 \text{ cm.} \quad q_L = 11,75 \text{ Kg/h.}$$

El caudal de humectación resultó por tanto:

$$L_h = \frac{q_L}{\text{Periferia de las esferas}} = \frac{11,75}{0,0373} = 315 \text{ kg/h.m}$$

La t° de entrada de líquido fue de 17°C, y la temperatura que alcanzó el mismo a la salida fue de 22,5°C, con lo que la temperatura media del líquido que se empleó fue:

$$t_{LM} = 19,7 \text{ °C}$$

En la valoración yodométrica de las dos muestras de líquido tomadas se encontró que, en ambos casos, los volúmenes de tiosulfato sódico 0,1 N necesario para la reducción del I<sub>2</sub> en exceso añadido (50 cc. de I<sub>2</sub> 0,1 N por 5 cc. de muestra), coincidían y resultaban ser 21,7 c.c.

Por tanto, el volumen de  $I_2$  (0,1 N de  $f = 1,0156$ ) necesario para oxidar el sulfito sódico formado, venía a ser de 28,3 c.c. Conociendo el volumen de la muestra tomada (5 c.c. en este caso), la concentración de  $SO_2$  en el líquido a la salida de la columna era:

$$C_1 = 46,267 \text{ Kg/m}^3$$

La cantidad de  $SO_2$  transferida por unidad de tiempo y unidad de superficie fue pues:

$$N_A = \frac{C_1 q_L}{S} = \frac{46,267 \times 11,75 \times 10^{-3}}{129,15 \times 10^{-4}} = 42,09 \text{ Kg/h.m}^2$$

La presión parcial media del  $SO_2$  en el interior de la columna durante este experimento fue de 0,913 atmósferas.

A la temperatura del líquido que entraba en la columna ( $17^\circ\text{C}$ ) la concentración de equilibrio era:

$$C_{e2} = 90 \text{ Kg/m}^3$$

A la salida de la columna, su temperatura era de  $22,5^\circ\text{C}$ , a la que correspondía una concentración de equilibrio:

$$C_{e1} = 107,75 \text{ Kg/m}^3$$

Como el agua destilada que entraba en la columna estaba exenta de  $SO_2$ , la fuerza impulsora media logarítmica venía dada por:

$$\Delta C_{ml} = \frac{(90 - 0) - (107,75 - 46,267)}{\ln \frac{90}{(107,7 - 46,267)}} = 71,07 \text{ kg/m}^3$$

Resultando para  $k_L$  el valor:

$$k_L = \frac{N_A}{\Delta C_{ml}} = \frac{42,09}{71,07} = 0,592 \frac{\text{kg}}{\text{h.m}^2 \text{ Kg/m}^3}$$

Si se tenía en cuenta que a 19,7°C el valor de la difusividad del anhídrido sulfuroso en H<sub>2</sub>O (figura A-3) vale:

$$D_L = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h.}$$

se tenía que:

$$\frac{K_L}{D_L} = 11,2 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$$

## 2) Sistema SO<sub>2</sub>-aire-H<sub>2</sub>O-NaOH 2N

### Cálculo del experimento C-10

Los caudales de aire y SO<sub>2</sub> se calcularon a partir de las lecturas manométricas de los diafragmas correspondientes.

Para el caudal de aire resultaba:

$$\Delta h = 3,8 \text{ cm.} \quad P_m = 0,924 \text{ atm.} \quad T_m = 290,7^\circ\text{K}$$

$$q_{\text{aire}} \sqrt{\frac{P_m \cdot M}{T_m}} = 14.500 \quad ; \quad \sqrt{\frac{P_m \cdot M}{T_m}} = 8,42$$

$$q_a = 1.738 \text{ litros/hr.}$$

Para la corriente de SO<sub>2</sub> :

$$\Delta h = 10,0 \text{ cm.} \quad P. = 0,924 \text{ atm.} \quad T_m = 290,7^\circ\text{K}$$

$$q_s \sqrt{\frac{P_m \cdot M}{T_m}} = 945 \quad ; \quad \sqrt{\frac{P_m \cdot M}{T_m}} = 12,53$$

$$q_{\text{soluto}} = 76 \text{ litros/hora}$$

Hecha la lectura manométrica en el diafragma correspondiente al líquido (solución de NaOH 2N) se encontró que el caudal era:

$$q_L = 13,2 \text{ litros/hora}$$

y el caudal de humectación :

$$L_h = \frac{13,2}{0,0373} = 354 \text{ Kg/hr.m.}$$

Por análisis yodométrico (análogo al que se efectuó en el sistema SO<sub>2</sub>-agua) se calculó la concentración de SO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> que contenía la solución a la salida de la columna.

La concentración hallada fue :

$$C = 6,712 \text{ Kg de SO}_2/\text{m}^3 \text{ de solución}$$

La masa de anhídrido sulfuroso transferida por unidad de tiempo y de superficie resultó ser:

$$N_A = \frac{q_L C_1}{A} = \frac{13,2 \times 6,712 \times 10^{-3}}{129 \times 15 \times 10^{-4}} = 6,86 \text{ Kg/hr.m}^2$$

La presión parcial de SO<sub>2</sub> en el gas de entrada era:

$$P_1 = P \cdot y_1 = 0,924 \frac{76}{1.814} = 0,0387 \text{ atm.}$$

y el valor de la presión parcial de anhídrido sulfuroso a la salida de la columna fue :

$$P_2 = 0,924 \frac{40,3}{1778,3} = 0,0209 \text{ atm.}$$

y por tanto, a partir de la ecuación se calculaba la fuerza impulsora media logarítmica que valía:

$$\Delta P_{ml} = \frac{0,0387 - 0,0209}{\ln \frac{0,0387}{0,0209}} = 0,0289 \text{ atm.}$$

y conocido este valor se llegaba al del coeficiente global de transferencia de materia.

$$K_G = \frac{N_A}{\Delta P_{ml}} = \frac{6,86}{0,0289} = 237 \text{ Kg/hr.m}^2 \text{ atm.}$$

La velocidad media del gas se determinó a partir del caudal gaseoso medio a través de la columna y de la sección de paso libre para la circulación de gas:

$$V_G = \frac{1.793,85 \times 10^{-3}}{4,28 \times 3.600 \times 10^{-4}} = 1,164 \text{ m/seg.}$$

A partir del caudal de humectación de este experimento y de la ecuación (222), se calculaba la velocidad del líquido. La velocidad relativa del gas (suma de las absolutas de líquido y la del gas) era:

$$V = 1,164 + 0,225 = 1,389 \text{ m/seg.}$$

### 3) Sistema SO<sub>2</sub> - aire - MEA - H<sub>2</sub>O

#### Cálculo del experimento P-3

La temperatura de entrada de líquido fue de 23,1°C y la de salida de 27,1°C.

Lo que supone un valor medio de :

$$t_{ml} = 25,1 \text{ }^\circ\text{C}$$

La lectura del manómetro correspondiente al diafragma de líquido fue :

$$\Delta h = 2,12 \text{ cm.}$$

y el caudal :

$$q_L = 5,7 \text{ l/hr.}$$

siendo el caudal de humectación:

$$L_h = \frac{q_L}{\text{Periferia de las esferas}} = \frac{5,7}{0,0373} = 152,8 \text{ Kg/h.m}$$

Durante el experimento la presión atmosférica fue de 708,8 mm. de Hg.

El gas entró en la columna a una temperatura de 22°C y salió a 24,4 °C, siendo la temperatura media de

$$T_{mg} = 296,2 \text{ °K}$$

La altura manométrica del aire fue de :

$$\Delta h_a = 6,22$$

y la presión post-orificio del aire :

$$P_{ao} = 738,8 \text{ mm. Hg.}$$

La temperatura post-orificio

$$T_{ao} = 295 \text{ °K}$$

Con estos datos:

$$\sqrt{\frac{P_{ao} \cdot M}{T_{ao}}} = 8,528$$

y

$$q_{ao} \sqrt{\frac{P_{ao} \cdot M}{T_{ao}}} = 18.400$$

dividiendo ambas expresiones

$$q_{ao} = 2157 \text{ litros/hora.}$$

La altura manométrica del soluto fue

$$\Delta h_s = 9,05 \text{ cm.}$$

Siendo la presión y temperatura post-orificio:

$$T_{so} = 295 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$P_{so} = 727,3 \text{ mm. Hg}$$

para los cuales :

$$\sqrt{\frac{P_{so} M}{T_{so}}} = 12,56$$

y

$$q_{so} \sqrt{\frac{P_{so} M}{T_{so}}} = 905$$

por tanto :

$$q_{so} = 72 \text{ litros/hora.}$$

Con estos datos se tienen los caudales medios de aire y soluto, mediante la expresión:

$$q_{am} = \frac{q_{ao} \times P_{ao}}{P_m} = 2.226 \text{ litros/hora}$$

$$q_{sm} = \frac{q_{so} \times P_{so}}{P_m} = 73 \text{ litros/hora}$$

Se valoró la solución de líquido (Monoetanolamina) antes de llegar a la columna con ClH 0,2N de  $f = 0,99$ , tomando 10 cc. de muestra gastándose 16,85 cc. de ClH.

$$B_2 = 0,3336 \text{ moles/litro de solución.}$$

Luego se valoró la muestra del líquido a la salida de la columna, tomando 20 cc. de I<sub>2</sub>, 0,1N y  $f = 1,0143$ , gastando 14,05 cc. de tiosulfato sódico 0, 1N,  $f = 0,9695$ , con lo que resulta:

$$B_1 = 0,1668 \text{ moles/litro de solución.}$$

De esta diferencia de concentración se obtiene la cantidad de  $\text{SO}_2$  transferido por unidad de tiempo y unidad de superficie.

$$N_A = 4,712 \text{ Kg/hora m}^2.$$

La presión parcial del soluto en el gas de entrada a la columna, teniendo en cuenta los caudales de aire y  $\text{SO}_2$ , resultó ser:

$$P_1 = P_m \frac{q_{am}}{q_{sm} + q_{am}} = 0,9418 \times \frac{73}{2299} = 0,0299 \text{ atms.}$$

y la presión de salida

$$P_2 = P_m \times \frac{q_m}{q_{am} + q_m} = 0,2008 \text{ atms.}$$

siendo:

$$\Delta q_m = q_{sm} - Q_{ms} = 48,5$$

$$Q_{ms} = n \times \frac{R \times T_{mg}}{P_m} \times q_L = 24,5$$

con los valores de  $P_1$  y  $P_2$  se tiene para el  $\Delta P_{m1}$  :

$$\Delta P_{m1} = \frac{P_1 - P_2}{2,3 \log \frac{P_1}{P_2}} = 0,02470$$

y el coeficiente global de transferencia de materia:

$$K_G = \frac{N_A}{\Delta P_{m1}} = 191 \text{ Kg/hora m}^2 \cdot \text{atms.}$$

La velocidad del gas  $V_g$  se obtenía mediante la expresión:

$$V_G = \frac{Q_{mg}}{4,28 \times 3600 \times 10^{-4}} = \frac{Q_{mg}}{1540,8}$$

siendo  $Q_{mg}$  el caudal gaseoso medio,

$$Q_{mg} = \frac{q_{sm} + \Delta q_m}{2} + q_{am}$$

resultando:  $V_G = 1,4841$  m/seg.

Para obtener  $V_L$  se utilizó la ecuación:

$$V_L = 4,5 \times 10^{-3} \times L_h^{2/3}$$

resultando ser  $L_h^{2/3} = 28,5$

y por tanto  $V_L = 0,1282$  m/seg.

conocidos  $V_G$  y  $V_L$ , la velocidad relativa es:

$$V = V_L + V_G = 0,1282 + 1,4841 = 1,6123$$

Para calcular el coeficiente individual de la fase gaseosa se utilizó la ecuación obtenida para la columna:

$$k_G = 193 \times V^{0,67} = 266 \text{ Kgs/hora m}^2 \text{ atms.}$$

El valor medio de la presión parcial de  $SO_2$  en la interfase fue:

$$p_i = \Delta p_{ml} - \frac{k_g}{K_G} \Delta p_{ml} = 0,007 \text{ atm.}$$

y teniendo en cuenta esta  $p_i$  y la  $T_{ml}$  obtenida, con la gráfica A-1.

$$A_i = 1,23 \text{ Kg } SO_2/m^3$$

Con estos datos el coeficiente individual de materia de la fase líquida resulta ser:

$$k_L = \frac{N_A}{A_i} = \frac{4,712}{1,23} = 3,83$$

Teniendo en cuenta  $B_1$  y  $B_2$

$$B_L = \frac{B_1 - B_2}{2,3 \log \frac{B_1}{B_2}} = 0,2409 \text{ moles/litro de solución}$$

y

$$q = 64 \frac{B_L}{A_1} = 12,53 \text{ moles de sulfato/mol de SO}_2$$

La viscosidad era :

$$\mu_L = 0,00902 \text{ gr/cm. seg.}$$

El caudal de humectación en unidades C.G.S. es :

$$L_h = 152,8 \text{ Kg/h.m} = \frac{152,8 \times 1,0257 \times 10^3}{3.600 \times 10^2} = 0,42432 \text{ gr/cm. seg.}$$

En nuestro caso se tomó la densidad :

$$\rho_L = 1,00 \text{ gr/cc.} = 1000 \text{ Kg/m}^3$$

y en número de Reynolds,

$$Re_L = \frac{4 L_h}{\mu_L} = 188,16$$

Mediante la gráfica A-3 se determinó la difusividad del  $\text{SO}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$ , resultando :

$$D_L = 1,607 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg.}$$

El número de Schmidt fue :

$$S_o = \frac{\mu_L}{\rho_L D_L} = 561,3$$

El coeficiente individual en la fase líquida resulta ser :

$$k^2_L = 6804 \times Re^{0,54} \times S_o^{0,5} \times D_L$$

es decir :

$$k^2_L = 0,4284 \text{ m/hora.}$$

y finalmente :

$$\phi = \frac{k_L}{k^2_L} = \frac{3,83}{0,4284} = 8,94$$

$$y \frac{B_L}{\phi - 1} = 0,0304$$

D. CÁLCULO DE ERRORES

Los coeficientes de transferencia de materia se calcularon mediante las expresiones,

$$K_G, k_G = \frac{N_A}{\Delta P_{ml}} \quad ; \quad K_L, k_L = \frac{N_A}{\Delta c_{ml}}$$

Se utilizará la primera de ellas como ejemplo de cálculo de errores.

Errores  $\Delta N_A$  e  $\Delta(\Delta p)_{ml}$  en los valores de  $N_A$  y  $\Delta P_{ml}$  introducirían un error  $\Delta K_G$  en el valor de  $K_G$ .

Si los errores  $\Delta N_A$  y  $\Delta(\Delta p)_{ml}$  son pequeños, se deduce que : [26]

$$\Delta K_G = \frac{\partial(N_A / \Delta P_{ml})}{\partial N_A} \Delta N_A + \frac{\partial(N_A / \Delta P_{ml})}{\partial(\Delta P_{ml})} \Delta(\Delta p)_{ml} \quad (A-3)$$

Ahora bien :

$$\frac{\partial(N_A / \Delta P_{ml})}{\partial N_A} = \frac{1}{\Delta P_{ml}} = \frac{N_A}{\Delta P_{ml}} \frac{1}{N_A} = \frac{K_G}{N_A}$$

y

$$\frac{\partial(N_A / \Delta P_{ml})}{\partial(\Delta P_{ml})} = - \frac{N_A}{(\Delta P_{ml})^2} = - \frac{K_G}{\Delta P_{ml}}$$

por consiguiente,

$$\frac{\Delta K_G}{K_G} = \frac{\Delta N_A}{N_A} - \frac{\Delta(\Delta p)_{ml}}{\Delta P_{ml}}$$

y tomando los errores  $\Delta N_A$  y  $\Delta(\Delta p)_{ml}$  con signo tal que determine el máximo error  $K_G$ , se tiene finalmente,

$$\pm \frac{\Delta K_G}{K_G} = \pm \frac{\Delta N_A}{N_A} \pm \frac{\Delta(\Delta p)_{ml}}{\Delta p_{ml}} \quad (A-9)$$

La masa de soluto transferida por unidad de tiempo y por unidad de superficie, se calculó siempre, multiplicando la concentración de soluto en el líquido que abandonaba la columna por el caudal del mismo, y dividiendo el producto por la superficie interfacial entre ambas fases:

$$N_A = \frac{q_L \cdot c}{s}$$

Por consiguiente, de modo paralelo a (A-9),

$$\pm \frac{\Delta N_A}{N_A} = \pm \frac{\Delta c}{c} \pm \frac{\Delta q_L}{q_L} \pm \frac{\Delta s}{s} \quad (A-10)$$

El valor de la fuerza impulsora se calculó mediante la expresión,

$$\Delta p_{ml} = \frac{\Delta p_1 - \Delta p_2}{\ln \frac{\Delta p_1}{\Delta p_2}}$$

Paralelamente a la ecuación (A-8), se tendrá ahora:

$$\begin{aligned} \Delta(\Delta p)_{ml} &= \frac{\partial \left( \frac{\Delta p_1 - \Delta p_2}{\ln(\Delta p_1 / \Delta p_2)} \right)}{\partial \Delta p_1} \Delta(\Delta p)_1 + \frac{\partial \left( \frac{\Delta p_1 - \Delta p_2}{\ln(\Delta p_1 / \Delta p_2)} \right)}{\partial \Delta p_2} \Delta(\Delta p)_2 = \\ &= \frac{\ln \frac{\Delta p_1}{\Delta p_2} - (\Delta p_1 - \Delta p_2) \frac{\Delta p_2}{\Delta p_1} \frac{1}{\Delta p_2}}{\left( \ln \frac{\Delta p_1}{\Delta p_2} \right)^2} \Delta(\Delta p)_1 + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{-\ln \frac{\Delta P_1}{\Delta P_2} + (\Delta P_1 - \Delta P_2) \frac{\Delta P_2}{\Delta P_1} \frac{\Delta P_1}{(\Delta P)_2^2}}{\left(\ln \frac{\Delta P_1}{\Delta P_2}\right)^2} \Delta(\Delta P)_2 - \\
 & - \frac{\ln \frac{\Delta P_1}{\Delta P_2} - \frac{\Delta P_1 - \Delta P_2}{\Delta P_1}}{\left(\ln \frac{\Delta P_1}{\Delta P_2}\right)^2} \Delta(\Delta P)_1 + \\
 & + \frac{-\ln \frac{\Delta P_1}{\Delta P_2} + \frac{\Delta P_1 - \Delta P_2}{\Delta P_2}}{\left(\ln \frac{\Delta P_1}{\Delta P_2}\right)^2} \Delta(\Delta P)_2 \quad (A-11)
 \end{aligned}$$

De (A-9) (A-10) y (A-11), se tiene finalmente,

$$\begin{aligned}
 \pm \frac{\Delta K_G}{K_G} &= \pm \frac{\Delta c}{c} \pm \frac{\Delta q_L}{q_L} \pm \frac{\Delta s}{s} \pm \frac{1}{\Delta P_{m1}} \times \\
 & \left[ \frac{\ln \frac{\Delta P_1}{\Delta P_2} - \frac{\Delta P_1 - \Delta P_2}{\Delta P_1}}{\left(\ln \frac{\Delta P_1}{\Delta P_2}\right)^2} \Delta(\Delta P)_1 + \frac{-\ln \frac{\Delta P_1}{\Delta P_2} + \frac{\Delta P_1 - \Delta P_2}{\Delta P_2}}{\left(\ln \frac{\Delta P_1}{\Delta P_2}\right)^2} \Delta(\Delta P)_2 \right]
 \end{aligned}$$

Los valores de los distintos sumandos se estiman:

Los métodos analíticos empleados permiten suponer un error máximo del 1% para la concentración de soluto en el líquido que salía por la columna.

Mediante dispositivos de regulación empleados, frasco de Mariotte y depósito de nivel constante, el caudal de líquido se mantuvo constante prácticamente en cada experiencia y su determinación pudo hacerse con un error máximo del 2%.

Por lo dicho en el procedimiento, la superficie interfacial que se tomó fue siempre la total ofrecida por las paredes de la columna o por las esferas y cilindros despreciando los puntos de contacto. El error cometido al despreciar la película líquida en función del caudal de humectación calculándolo para el caudal máximo utilizado resultó ser del orden del 3%.

En la determinación de la fuerza impulsora media logarítmica, las concentraciones se determinaron a partir de las presiones parciales de soluto y las gráficas oportunas y las concentraciones de salida como ya se ha indicado anteriormente. La aplicación de la ecuación (A-11) a distintos casos condujo a la conclusión de que el error relativo con que venía afectado el valor de  $\Delta p_{m1}$  era del 4% máximo.

Por tanto, el error máximo que afecta a los coeficientes de transferencia será:

$$\pm \left( \frac{\Delta K_G}{K_G} \right) 100 = \pm 1 \pm 2 \pm 3 \pm 4 = \pm 10\%$$

E. RESUMEN DE DATOS NUMERICOS

En las tablas que siguen a continuación, se han indicado los valores intermedios de los cálculos complementarios que se realizaron en los distintos experimentos de absorción con reacción química.

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - SO<sub>3</sub> Na<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O

Núm.	B <sub>L</sub> (Mol/lit)	q	R <sub>eL</sub>	S <sub>o</sub>	k <sub>L</sub> <sup>o</sup> (m/hr.)	φ <sub>A</sub>
F-1	0,256	46,60	317	710	0,577	19,85
F-2	0,256	13,65	317	710	0,577	5,31
F-3	0,247	8,60	317	710	0,577	4,40
F-4	0,242	5,30	317	710	0,577	2,95
F-5	0,229	4,20	317	710	0,577	3,14
F-6	0,235	3,04	317	710	0,577	2,00
F-7	0,235	2,48	317	710	0,577	1,63

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - SO<sub>3</sub> Na<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O

Núm.	B <sub>L</sub> (Mol/lit)	q	Re <sub>L</sub>	S <sub>a</sub>	k <sub>L</sub> <sup>o</sup> (m/hr.)	φ <sub>A</sub>
G-1	0,212	16,60	237	759	0,491	9,71
G-2	0,215	7,50	243	731	0,504	4,00
G-3	0,212	7,55	243	731	0,504	4,42
G-4	0,210	6,54	243	731	0,504	3,97
G-5	0,212	5,86	243	731	0,504	3,29
G-6	0,210	4,78	243	731	0,504	2,89
G-7	0,207	4,15	243	731	0,504	2,68
G-8	0,198	2,40	243	731	0,504	1,86

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - SO<sub>3</sub> Na<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O

Núm.	B <sub>L</sub> (Mol/lit.)	q	R <sub>eL</sub>	S <sub>c</sub>	k <sub>L</sub> <sup>o</sup> (m/hr.)	φ <sub>A</sub>
H-1	0,161	7,80	304	763	0,571	4,45
H-2	0,157	5,88	304	763	0,571	3,97
H-3	0,156	5,02	304	763	0,571	3,31
H-4	0,152	4,98	304	763	0,571	3,66
H-5	0,154	4,11	304	763	0,571	2,87
H-6	0,151	3,42	304	763	0,571	2,57
H-7	0,149	2,92	304	763	0,571	2,39
H-8	0,141	1,79	304	763	0,571	1,73

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - SO<sub>3</sub> Na<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O

Núm.	$E_L$ (Mol/lit)	q	$R_{eL}$	So	$k_L^\circ$ (m/hr.)	$\phi_A$
I-1	0,110	3,25	216	880	0,476	3,14
I-2	0,110	2,23	216	880	0,476	2,40
I-3	0,103	1,53	216	880	0,476	1,96
I-4	0,103	1,26	216	880	0,476	1,63
I-5	0,096	1,04	216	880	0,476	1,55
I-6	0,095	0,89	216	880	0,476	1,38
I-7	0,089	0,72	216	880	0,476	1,27

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - C<sub>12</sub>O<sub>7</sub>K<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O

Núm.	B <sub>L</sub> (Mol/lit)	q	ReL	S <sub>o</sub>	k <sub>L</sub> <sup>o</sup> (m/hr)	$\frac{k_L}{k_L^o}$	$\sqrt{M}$
J-1	0,165	15,70	123	612	0,346	4,80	5,60
J-2	0,171	17,06	157	612	0,392	4,74	5,03
J-3	0,174	17,91	172	640	0,413	4,67	4,77
J-4	0,176	18,32	203	640	0,448	4,40	4,40
J-5	0,178	18,38	222	631	0,478	4,18	4,17
J-6	0,181	17,53	253	657	0,510	3,57	3,91
J-7	0,185	17,95	337	681	0,584	3,22	3,42
J-8	0,186	19,00	378	672	0,628	3,18	3,20
J-9	0,186	18,59	409	667	0,687	2,94	2,94
J-10	0,187	18,00	483	675	0,739	2,58	2,75

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - CR<sub>2</sub>O<sub>7</sub>K<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O

Núm.	B <sub>L</sub> (Mol/lit)	q	R <sub>oL</sub>	S <sub>o</sub>	k <sub>L</sub> <sup>o</sup> (m/hr.)	$\frac{k_L}{k_L^o}$	$\sqrt{M}$
K-1	0,105	8,75	142	571	0,376	3,22	4,20
K-2	0,108	8,93	161	571	0,402	2,99	3,99
K-3	0,109	9,35	171	606	0,416	3,15	3,80
K-4	0,111	9,86	208	602	0,456	3,18	3,50
K-5	0,113	9,82	228	602	0,487	2,90	3,31
K-6	0,116	9,84	275	618	0,533	2,63	3,05
K-7	0,118	10,35	349	618	0,605	2,50	2,71
K-8	0,119	10,42	408	610	0,663	2,22	2,50
K-9	0,120	10,39	435	643	0,682	2,18	2,40
K-10	0,120	10,99	498	639	0,764	2,17	2,15

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>K<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O

Núm	B <sub>L</sub> (Mol/lit)	q	Re <sub>L</sub>	S <sub>0</sub>	k <sub>L</sub> <sup>0</sup> (m/hr)	$\frac{k_L}{k_L^0}$	$\sqrt{M}$
L-1	0,1053	5,08	183	599	0,426	2,40	3,66
L-2	0,1075	5,16	209	599	0,459	2,36	3,42
L-3	0,1091	5,48	229	624	0,479	2,50	3,28
L-4	0,1124	5,68	273	624	0,530	2,35	3,01
L-5	0,1157	5,97	340	629	0,602	2,24	2,71
L-6	0,1170	6,09	378	663	0,636	2,18	2,53
L-7	0,1186	5,81	408	629	0,667	1,92	2,47
L-8	0,1192	5,75	427	663	0,677	1,86	2,39
L-9	0,1209	5,91	498	663	0,738	1,79	2,23

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - CO<sub>2</sub> O<sub>7</sub> K<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O

Núm.	$B_L$ (Mol/lit)	$q$	$Re_L$	$So$	$k_{L^0}$ (m/hr.)	$\frac{k_L}{k_{L^0}}$	$\sqrt{M}$
M-1	0,0814	3,85	165	520	0,404	2,23	3,52
M-2	0,0740	3,43	177	521	0,420	2,07	3,24
M-3	0,0846	3,97	187	568	0,433	2,22	3,29
M-4	0,0814	4,05	241	514	0,494	2,11	2,88
M-5	0,0823	4,00	246	530	0,497	2,05	2,84
M-6	0,0787	3,51	264	631	0,518	2,03	2,58
M-7	0,0894	4,63	358	567	0,612	1,81	2,39
M-8	0,0971	4,66	417	583	0,660	1,74	2,29
M-9	0,0984	4,68	449	583	0,688	1,61	2,21

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - CT2 07 K<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O

Núm	B <sub>L</sub> (Mol/lit)	q	Re <sub>L</sub>	S <sub>0</sub>	k <sub>L</sub> <sup>0</sup> (m/hr.)	$\frac{k_L}{k_L^0}$	$\sqrt{M}$
N-1	0,0527	3,49	150	637	0,391	1,92	2,81
N-2	0,0548	3,76	170	676	0,417	2,02	2,63
N-3	0,0567	3,90	194	670	0,448	1,92	2,49
N-4	0,0580	4,10	217	670	0,466	1,87	2,43
N-5	0,0588	4,18	248	667	0,512	1,68	2,23
N-6	0,0608	4,42	322	700	0,595	1,68	1,94
N-7	0,0622	4,63	414	699	0,675	1,65	1,73
N-8	0,0635	4,60	488	699	0,711	1,50	1,64

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - C<sub>12</sub>O<sub>7</sub>K<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O

Núm.	B <sub>L</sub> (Mol/lit)	q	ReL	S <sub>0</sub>	k <sub>L</sub> <sup>0</sup> (m/hr.)	$\frac{k_L}{k_L^0}$	$\sqrt{M}$
0-1	0,0406	1,62	131	637	0,368	1,69	3,23
0-2	0,0453	1,85	164	689	0,404	1,74	2,45
0-3	0,0500	2,12	225	679	0,481	1,69	2,18
0-4	0,0520	2,22	252	669	0,518	1,58	2,08
0-5	0,0570	2,36	384	721	0,638	1,40	1,74
0-6	0,0579	2,38	422	761	0,687	1,34	1,60
0-7	0,0524	2,29	292	699	0,564	1,61	1,90
0-8	0,0544	2,28	329	737	0,600	1,48	1,79
0-9	0,0571	2,40	456	721	0,717	1,31	1,55
0-10	0,0540	2,27	356	698	0,624	1,51	1,74
0-11	0,0575	2,46	491	726	0,746	1,33	1,49

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - (CH<sub>2</sub>OH - CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) - H<sub>2</sub>O

Núm.	B <sub>L</sub> (Mol/lit)	A <sub>i</sub> (Mol/lit)	q	R <sub>eL</sub>	S <sub>c</sub>	k <sub>L</sub> <sup>o</sup> (m/hr.)	φ	$\frac{B_L}{\phi - 1}$ (Mol/lit)
P - 1	0,211	0,0281	7,5	118,57	563,3	0,335	6,20	0,0406
P - 2	0,228	0,0227	10,06	158,40	561,3	0,387	7,87	0,0332
P - 3	0,241	0,0192	12,53	188,20	561,3	0,428	8,94	0,0304
P - 4	0,257	0,0141	18,27	235,40	563,3	0,497	11,36	0,0248
P - 5	0,256	0,0158	16,22	228,90	563,3	0,479	10,38	0,0273
P - 6	0,267	0,0128	20,80	289,90	563,3	0,543	12,21	0,0238
P - 7	0,283	0,0117	24,14	366,60	574,5	0,623	11,79	0,0262
P - 8	0,291	0,0070	41,32	434,70	576,6	0,682	19,19	0,0160
P - 9	0,298	0,0040	73,30	555,00	577,2	0,781	30,45	0,0101
P - 10	0,297	0,0010	317,00	583,70	577,8	0,804	130,70	0,0038

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - (CH<sub>2</sub> OH - CH<sub>2</sub> NH<sub>2</sub>)

Núm.	$B_L$ (Mol/Lit.)	$A_i$ (Mol/Lit.)	$q$	$Re_L$	$S_o$	$k_L^o$ (m/hr.)	$\phi$	$\frac{B_L}{\phi - 1}$ (Mol/Lit.)
Q-1	0,251	0,0516	4,86	188	682	0,438	3,92	0,086
Q-2	0,245	0,0500	4,90	202	683	0,459	3,96	0,083
Q-3	0,231	0,0466	4,96	249	690	0,513	4,14	0,074
Q-4	0,215	0,0413	5,21	328	690	0,597	4,45	0,062
Q-5	0,204	0,0366	5,59	395	692	0,663	4,84	0,053
Q-6	0,203	0,0313	6,50	423	709	0,683	5,83	0,042
Q-7	0,195	0,0309	6,30	484	709	0,732	5,66	0,042
Q-8	0,195	0,0225	8,64	523	710	0,763	8,06	0,027

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - (CH<sub>2</sub>OH - CH<sub>2</sub> NH<sub>2</sub>) - H<sub>2</sub>O

Núm	B <sub>L</sub> (Mol/lit)	A <sub>1</sub> (Mol/lit)	q	R <sub>el</sub>	S <sub>o</sub>	k <sub>L</sub> <sup>o</sup> (m/hr.)	φ	$\frac{B_L}{\phi - 1}$ (Mol/lit)
R-1	0,232	0,0550	4,22	170,5	645	0,421	3,89	0,0803
R-2	0,225	0,0507	4,43	195,7	645	0,454	4,15	0,0714
R-3	0,234	0,0461	5,08	225,2	645	0,489	4,51	0,0667
R-4	0,241	0,0442	5,45	255,6	645	0,525	4,70	0,0651
R-5	0,260	0,0388	6,71	340,0	658	0,606	5,01	0,0648
R-6	0,269	0,0336	8,01	410,0	658	0,670	5,64	0,0580
R-7	0,275	0,0281	9,78	458,6	658	0,733	6,62	0,0489
R-8	0,278	0,0278	10,00	505,4	664	0,755	6,61	0,0496
R-9	0,278	0,0234	11,86	526,5	664	0,771	7,85	0,0406

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - (CH<sub>2</sub>OH - CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)

Núm.	$E_L$ (Mol/lit)	$A_i$ (Mol/lit)	$q$	$Re_L$	$S_o$	$k_L^o$ (m/hr)	$\phi$	$\frac{E_L}{\phi-1}$ (Mol/lit)
S-1	0,349	0,0375	9,31	147	636	0,383	6,97	0,058
S-2	0,349	0,0356	9,79	150	640	0,388	7,45	0,054
S-3	0,333	0,0306	10,86	182	640	0,429	8,61	0,044
S-4	0,311	0,0244	12,75	233	640	0,491	10,28	0,033
S-5	0,297	0,0194	15,35	268	654	0,533	12,48	0,026
S-6	0,276	0,0114	24,22	340	660	0,604	20,12	0,015

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - (CH<sub>2</sub> OH - CH<sub>2</sub> NH<sub>2</sub>)

Núm.	$B_L$ (Mol/lit)	$A_i$ (Mol/lit)	$q$	$Re_L$	$S_o$	$k_L^\circ$ (m/hr.)	$\phi$	$\frac{B_L}{\phi - 1}$ (mol/lit.)
T-1	0,393	0,0447	8,78	109	657	0,325	6,43	0,072
T-2	0,376	0,0358	10,50	137	652	0,369	8,00	0,054
T-3	0,356	0,0309	11,49	175	642	0,426	9,15	0,044
T-4	0,362	0,0314	11,53	168	640	0,411	9,30	0,046
T-5	0,338	0,0150	22,50	220	640	0,482	18,60	0,019
T-6	0,320	0,0050	63,90	272	641	0,536	54,80	0,006

SISTEMA SO<sub>2</sub> - AIRE - (CH<sub>2</sub> OH - CH<sub>2</sub> NH<sub>2</sub>)

Núm.	$B_L$ (Mol/lit)	$A_i$ (Mol/lit)	$q$	$Re_L$	$S_o$	$K_L^\circ$ (m/hr.)	$\phi$	$\frac{B_L \cdot \phi - 1}{(Mol/lit.)}$
U-1	0,304	0,0284	10,62	155	634	0,395	7,82	0,045
U-2	0,292	0,0331	8,82	165	634	0,406	6,40	0,054
U-3	0,272	0,0169	16,10	240	634	0,499	12,66	0,023
U-4	0,262	0,0109	23,92	275	634	0,535	19,26	0,014
U-5	0,243	0,0106	22,86	345	634	0,605	18,42	0,014
U-6	0,234	0,0056	41,54	381	643	0,641	33,04	0,007

## NOMENCLATURA

- A Concentración de la especie A, moles-gr/litro.
- $\bar{A}$  Transformada de Laplace de A.
- a Parámetro en ecuación A-4.
- B Concentración de la especie B, moles-gr/litro.
- b Parámetro en ecuación A-4.
- C Concentración, gr/litro o constante de integración.
- D Difusividad en la fase líquida,  $\text{cm}^2/\text{seg}$ .
- E Concentración de la especie E, moles-gr/litro.
- F Concentración de la especie F, moles-gr/litro.
- G Velocidad de generación, moles-gr/litro x seg.
- g Exponente de E en la ecuación de la velocidad de reacción.
- h Altura del relleno, cm.
- $\Delta h$  Diferencia manométrica, cm.
- j Exponente de F en la ecuación de la velocidad de reacción.
- K Constante de equilibrio de la reacción.
- $K_G$  Coeficiente global de transferencia de materia referido a la fase gaseosa,  $\text{Kg/hr.} \times \text{m}^2 \times \text{atm}$ .
- $K_L$  Coeficiente global de transferencia de materia referido a la fase líquida, m/hr.
- k Constante de velocidad de reacción.
- $k_G$  Coeficiente individual de transferencia de materia referido a la fase gaseosa,  $\text{Kg/hr.} \times \text{m}^2 \times \text{atm}$ .
- $k_L$  Coeficiente individual de transferencia de materia referido a la fase líquida, m/hr.

$k_L^o$	Coefficiente individual de transferencia de materia referido a la fase líquida, en ausencia de reacción química, m/hr.
$L_h$	Caudal de humectación o mojado, Kg/hr. x m.
$M$	$(\frac{2}{n+1}) k D_A B_o^m A_i^{n-1} / k_L^o$
$m$	Exponente de B en la ecuación de la velocidad de reacción.
$N_A$	Cantidad de soluto transferida por unidad de tiempo y de superficie, Kg/hr. x m <sup>2</sup> .
$N_A(t)$	Flujo instantáneo de absorción en régimen no estacionario Kg/hr. x m <sup>2</sup> .
$n$	Exponente de A en la ecuación de la velocidad de reacción.
$P_m$	Perímetro medio para la circulación del líquido, cm.
$p$	Presión parcial del soluto, atm.
$q$	$B_o/\gamma A_i$
$Re_L$	Módulo de Reynolds para la circulación de líquido.
$r$	Relación de difusividades.
$S$	Sección normal de paso de gas en la columna, cm <sup>2</sup> .
$S_o$	Módulo de Schmidt para el líquido.
$s$	Velocidad de renovación superficial, seg <sup>-1</sup> .
$\mathcal{A}$	Superficie interfacial, cm <sup>2</sup> .
$t$	Tiempo, seg.
$t_e$	Tiempo de exposición de Higbie, seg.
$u$	Función.
$V$	Velocidad relativa del gas, m/seg.
$v$	Volumen de la columna, cm <sup>3</sup> .
$v'$	Volumen de las esferas, cm <sup>3</sup> .
$v''$	Volumen de los cilindros, cm <sup>3</sup> .

- x Distancia de la interfase, cm.  
 $x_L$  Espesor de película laminar, cm.  
 $x_f$  Espesor de película ficticio, cm.  
Y Fracción molar del soluto en el gas.  
Z  $x \sqrt{k B_0^m A_1^{n-1} / D_A}$

LETRAS GRIEGAS

- $\Sigma$  Parámetro definido por ec. (195)  
 $\epsilon$  Fracción de espacio libre.  
 $\eta$  Parámetro definido por ec. (211)  
 $\theta$   $k B_0^m A_1^{n-1} t$   
 $\phi$   $k_L / k_L^0$   
 $\phi_A$  Valor asintótico de  $\phi$  para reacción de 2º orden irreversible y rápida.  
 $\psi(t)$  Función de distribución de edades superficiales.  
 $\kappa$  Longitud de onda, m.  
 $\mu$  Viscosidad, gr/cm. x seg.  
 $\nu$  Moles de la especie B consumidos por mol de la especie A que ha reaccionado.  
 $\rho$  Densidad, gr/cm<sup>3</sup>.  
 $\sigma$  Parámetro definido por ec. (102)  
 $\tau$  Parámetro definido por ec. (201)

## SUBINDICES

A	Especie A
a	Aire
B	Especie B
E	Especie E
e	Condiciones de equilibrio
F	Especie F
G	Gas
i	Condiciones en la interfase
L	Líquido
m	Valor medio
ml	Valor medio logarítmico
o	Condiciones en el seno del líquido
po	Condiciones post-orificio
s	Soluto
1	Parte inferior de la columna
2	Parte superior de la columna.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Lewis, W.K. y Whitman, W.E; Ind. Eng. Chem., 16, 1215 (1924).
- [2] Higbie R. ; Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 31, 365 (1935).
- [3] Danckwerts, P.V. ; Ind. Eng. Chem., 43, 6, 1460 (1961)
- [4] Toor y Marchello ; Am. Inst. Chem. Eng. Journal., 4, 97 (1958).
- [5] Sherwood, T.K. y R.L. Pigford, "Absorption and Extraction", 2nd. ed, Mc. Graw-Hill, New York (1952).
- [6] Danckwerts, P.V. ; Trans. Faraday Soc., 46, 300 (1950).
- [7] Danckwerts, P.V. ; Ind. Eng. Chem., 43, 6, 1460 (1951).
- [8] Danckwerts, P.V. y Kennedy A.M. ; Trans. Inst. Chem. Eng., 32, s 49 (1954).
- [9] Danckwerts, P.V. ; Trans. Faraday Soc., 46, 701 (1950).
- [10] Brian, P.L.T, Hurley J.F., y Hasseltine E.H. ; A.I. Ch. E. Journal, 7, 226 (1961).
- [11] Van Krevelen, D.W., y Hoftijzen P.J. ; Rec. trav. chim., 67, 563 (1948).
- [12] Perry, R.H. y Pigford R.L. ; Ind. Eng. Chem., 45, 1247 (1953).
- [13] Brian, P.L.T. ; A.I.Ch.E. Journal, 10, 5 (1964).
- [14] Olander, D.R. ; A.I.Ch.E. Journal, 6, 233 (1960).
- [15] Costa, E y Bordería J. ; An. Real Soc. Fis. y Quím., 58B, 173 (1962).
- [16] Costa, J.; Tesis Doctoral. Universidad de Madrid (1966).

- [17] Costa, E, Lázaro, A. y Bordería, J. ; An. Real Soc. Fis. y Quím., 58B, 243 (1962).
- [18] Costa, E. y Bordería, J. ; An. Real Soc. Fis. y Quím., 56B, 1029 (1960).
- [19] Sherwood, T.K. y Holloway, F.A. ; Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 36, 21, 39 (1940).
- [20] Costa, E., y Bordería, J. ; An. Real Soc. Fis. Quím., 57B, 321 (1961).
- [21] Costa, E., Lázaro, A y Bordería, J. ; An. Real. Soc. Fis. y Quím. 58B, 227 (1962).
- [22] Bordería, J. ; Tesis Doctoral, Universidad de Valencia (1960).
- [23] "International Critical Tables"; Vol. III y V, Mc.Graw-Hill, New York (1926).
- [24] Gilliland, E.R., Baddour, R.F., y Brian, P.L.T. ; A. I. Ch. E. Journal, 4, 223 (1958).
- [25] Thomas, W.J. y Furzer, I.A. ; Chem. Eng. Science, 17, 115 (1962).
- [26] Mickley, H.S., Sherwood, T.K. y Reed, C.E. ; "Applied Mathematics in Chemical Engineering", Mc.Graw-Hill. New York (1957).
- [27] Clarke, J.K.A. ; Ind. Ing. Chem., 3, 239 (1964).
- [28] Hauratty, T.J. ; A. I. Ch. E. Journal, 2, 359 (1956).
- [29] Perry, J.H.Ed. ; "Chemical Engineers' Handbook", 4ª Ed. Mc. Graw-Hill, New York. (1963).

- [30] Morris, G.A. y Jackson, J. ; "Absorption Towers",  
Butterworths, Londres (1953).
- [31] Vivian, J.E. y Peaceman, D.W. ; A. I. Ch. E. Journal, 2,  
437 (1956).