



UNIVERSITAT^{DE}
BARCELONA

Simulación de una columna de paredes mojadas como reactor de sulfonación

José María Gutiérrez González



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution 4.0. Spain License.**

UNIVERSIDAD DE BARCELONA
FACULTAD DE QUIMICA
DEPARTAMENTO DE QUIMICA TECNICA

SIMULACION DE UNA COLUMNA
DE PAREDES MOJADAS
COMO REACTOR DE SULFONACION

MEMORIA
que para optar al grado de Doctor en Química
presenta

JOSE GUTIERREZ GONZALEZ

Barcelona, Septiembre 1.984

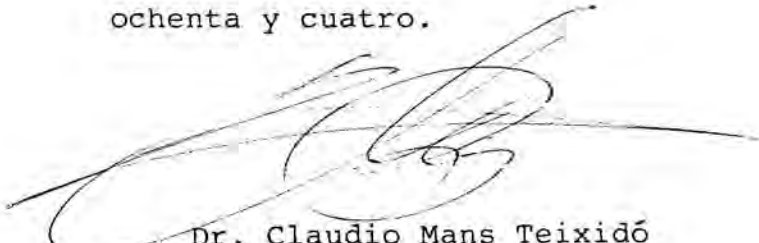
1D
GUT

GUTIÉRREZ
GONZÁLEZ, J.


JOSE COSTA LOPEZ, CATEDRATICO DE QUIMICA TECNICA Y DECANO DE LA FACULTAD DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD DE BARCELONA Y CLAUDIO MANS TEIXIDO, PROFESOR AGREGADO Y DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE LA FACULTAD DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD DE BARCELONA.

CERTIFICAMOS: Que el Licenciado en Química D. José Gutiérrez González ha realizado en el laboratorio del Departamento de Química Técnica de la Facultad de Química de la Universidad de Barcelona, y bajo nuestra dirección el trabajo que, bajo el título "SIMULACION DE UNA COLUMNA DE PAREDES MOJADAS COMO REACTOR DE SULFONACION" presenta en esta memoria que constituye su tesis para optar al grado de Doctor en Química.

Y para que conste a los efectos oportunos, presento ante la Facultad de Química de la Universidad de Barcelona la referida tesis, firmando el presente certificado en Barcelona a veintisiete de Septiembre de mil novecientos ochenta y cuatro.



Dr. Claudio Mans Teixidó
Profesor Agregado y Director del Departamento de Química Técnica



Dr. José Costa López
Catedrático de Química Técnica y Decano de la Facultad de Química



RECONOCIMIENTO

Quiero agradecer al Dr. José Costa López y al Dr. Claudi Mans Teixidó su acertada orientación y ayuda que han hecho posible la realización de este trabajo.

Asimismo, deseo expresar mi más profundo agradecimiento a todo el personal de este Departamento por la ayuda prestada en diversos aspectos a lo largo de esta Tesis Doctoral.

INDICE

INDICE.

	<u>pag.</u>
0.- Presentación. Objetivos del trabajo.....	1
1.- Introducción.....	6
1.1.- Sulfonación/Sulfatación.....	7
1.1.1.- Generalidades.....	7
1.1.2.- Materias primas.....	8
1.1.3.- Reactivos para sulfonación/sulfatación.....	9
1.2.- Reactores de sulfonación/sulfatación con trióxido de azufre vapor.....	12
1.2.1.- Reactores tipo tanque agitado.....	12
1.2.2.- Reactores tipo Votator.....	13
1.2.3.- Reactores de pulverización.....	14
1.2.4.- Reactores de película descendente.....	14
1.3.- Circulación del gas.....	17
1.3.1.- Régimen laminar.....	17
1.3.2.- Régimen turbulento.....	20
1.4.- Circulación del líquido.....	26
1.4.1.- Régimen laminar.....	27
1.4.2.- Régimen de ondas.....	31
1.4.3.- Régimen turbulento.....	34
1.4.4.- Efectos de entrada y salida.....	37
1.5.- Transferencia de materia.....	40
1.5.1.- Ecuaciones fundamentales.....	40
1.5.2.- Transferencia en la fase gas.....	42
1.5.3.- Transferencia de materia en el líquido.....	46
1.6.- Transferencia de calor.....	57
1.6.1.- Ecuaciones fundamentales.....	57
1.6.2.- Transferencia de calor en el gas.....	60

1.6.3.-	Transferencia de calor en el líquido.....	62
2.-	Modelo matemático.....	65
2.1.-	Descripción general.....	66
2.2.-	Fluidodinámica. Perfiles de velocidad.....	70
2.2.1.-	Circulación del gas.....	70
2.2.2.-	Circulación del líquido.....	71
2.3.-	Transferencia de materia.....	73
2.3.1.-	Transferencia de materia en la fase gas..	73
2.3.2.-	Transferencia de materia en el líquido...	74
2.4.-	Transferencia de calor.....	77
2.5.-	Resolución del modelo matemático.....	79
2.6.-	Resultados del modelo.....	86
3.-	Descripción de la instalación experimental.....	93
3.1.-	Esquema general.....	94
3.2.-	Reactores.....	96
3.3.-	Alimentación de reactante gaseoso.....	100
3.3.-	Alimentación de reactante líquido.....	102
3.5.-	Servicios auxiliares.....	102
4.-	Procedimiento experimental.....	104
4.1.-	Reactivos.....	104
4.2.-	Operación de la instalación.....	106
4.3.-	Plan de trabajo experimental.....	108
4.4.-	Análisis de los productos.....	109
5.-	Resultados experimentales.....	112
5.1.-	Influencia de la longitud del reactor.....	113
5.2.-	Influencia de la razón molar SO_3/DDB	120
5.3.-	Influencia de la fracción molar de SO_3 en el gas....	124
6.-	Comparación de los resultados dl modelo con los re- sultados experimentales.....	128

	<u>pag.</u>
6.1.- Aplicación de diferentes modelos de turbulencia a la sulfonación.....	129
6.2.- Aplicación del modelo matemático a la sulfonación de DDB.....	138
6.2.1.- Calibración del modelo.....	138
6.2.2.- Validación del modelo.....	140
6.3.- Visualización de los resultados del modelo. Comparación con los resultados experimentales de la sulfonación de DDB.....	143
6.3.1.- Variación de la conversión con la longitud del reactor.....	143
6.3.2.- Variación de la conversión con la razón molar SO_3/DDB	154
6.3.3.- Variación de la conversión con la fracción molar de SO_3 en el gas.....	160
6.4.- Análisis de sensibilidad del modelo matemático.....	164
6.4.1.- Sensibilidad a las variaciones de las variables de entrada.....	164
6.4.2.- Sensibilidad a las variaciones de los parámetros ajustados.....	164
6.5.- Aplicación del modelo a la absorción física.....	166
7.- Conclusiones y recomendaciones.....	169
Apéndice I. Cálculos de un experimento.....	173
Apéndice II. Propiedades físico-químicas.....	177
Apéndice III. Programas de cálculo.....	182
Nomenclatura.....	187
Bibliografía.....	192

0.- PRESENTACION. OBJETIVOS DEL TRABAJO

0.-PRESENTACION. OBJETIVOS DEL TRABAJO.

Este trabajo se ha concebido como continuación de otros anteriores, realizados en el Departamento de Química Técnica de la Facultad de Química de la Universidad de Barcelona, sobre sulfonación con SO_3 vapor en reactor de película descendente. (Domingo.F.J. 1.974) , (Morales.H. 1.976).

En la figura (0,1) se muestra un esquema detallado de la estructura del presente trabajo. El objetivo del mismo es la simulación de un reactor gas-líquido de película descendente, en estado estacionario. El modelo matemático elaborado se aplicará a distintas situaciones experimentales, y especialmente a la sulfonación de dodecibenceno con trióxido de azufre vapor. En este caso, serán variables de entrada (datos) del modelo, los caudales, razones molares, temperatura del agua de refrigeración y características del reactor.(línea 3) Se desea conocer cuál será la conversión de salida, el porcentaje de materia activa, y otras propiedades del producto final.A partir de las teorías generales fisicoquímicas, y de acuerdo con la información bibliográfica adecuada, se elaborarán las hipótesis simplificadoras del modelo (1). Por ejemplo, que no hay efectos de entrada al reactor, que no se producen reacciones secundarias significativas, y otras.

El modelo deberá desarrollarse a nivel microscópico, esto es, en segmentos de reactor de longitud diferencial. Para cada uno de los segmentos se deberá calcular su perfil de velocidad, de temperatura y de concentraciones de los reactivos y productos. Las condiciones de salida se obtendrán repitiendo el cálculo segmento a segmento hacia abajo en el reactor. También en este nivel del cálculo se aplicarán hipótesis simplificadoras. Las propiedades fisicoquímicas de las sustancias del sistema se deberán introducir al modelo (2) a partir de fuentes bibliográficas, por estimación a partir de correlaciones, o por determinación experimental propia.

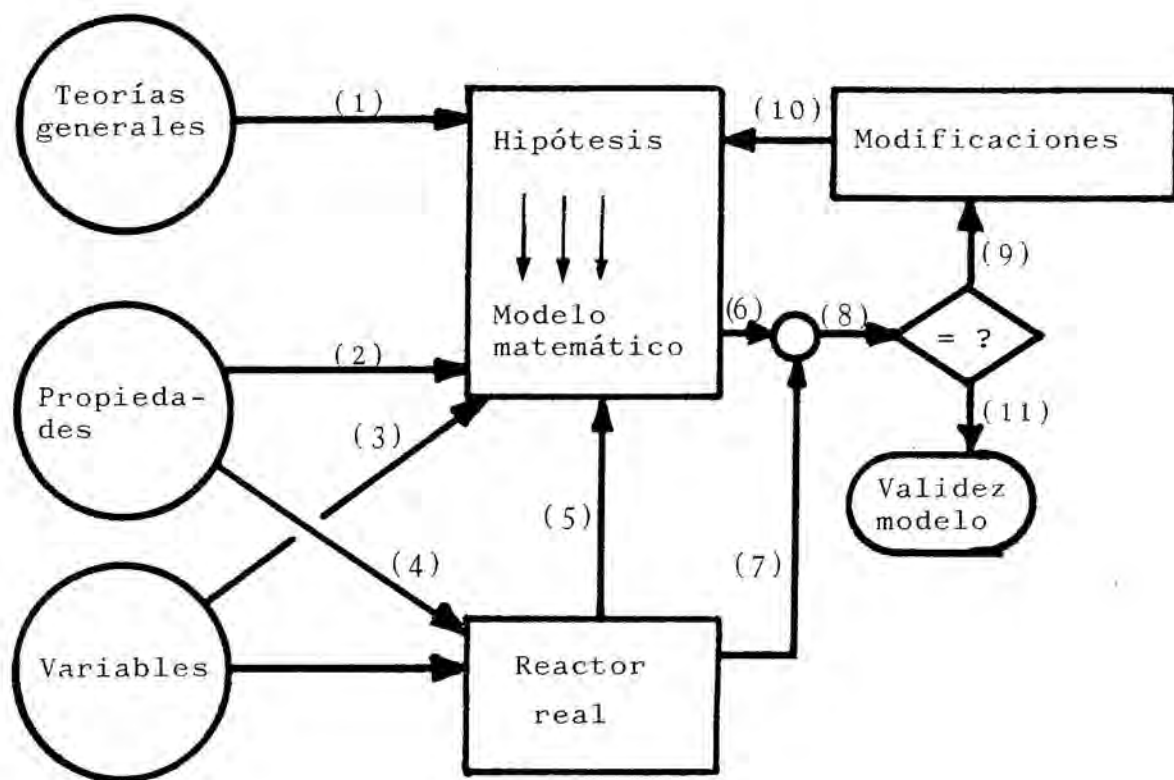


Figura 0.1 - Esquema general del trabajo.

El modelo matemático suministrará un conjunto de resultados en la forma de valores numéricos de las variables de salida para cada conjunto de valores de las variables de entrada.

La validación de estos resultados simulados debe hacerse contrastándolos con resultados experimentales reales. Para ello, debe disponerse de un sistema de reacción real, que se alimentará con las mismas variables de entrada que el modelo (4) y en el que se realizarán experimentos cuyo análisis químico permitirá la comparación con los resultados simulados (6) y (7). Evidentemente las características geométricas de los reactores reales deberán introducirse también como parámetros al modelo (5).

De la comparación de los resultados simulados y los experimentales (8) puede deducirse si el modelo se ajusta suficientemente a la realidad. En caso negativo, deberá modificarse el modelo o incluso la hipótesis de trabajo (9) y (10) hasta conseguir un modelo fiable (11).

La Memoria que se presenta abarca todo el esquema indicado. En el capítulo 1 (Introducción) se presenta un estudio sobre la reacción de sulfonación y los reactores en los que se lleva a cabo, y se sientan las bases y los modelos teóricos para el estudio de la transferencia de materia y la fluidodinámica en el reactor de película descendente. El capítulo 2 es una descripción detallada del modelo matemático empleado en el trabajo, a la luz de los objetivos propuestos y las teorías generales descritas en el capítulo 1. El dispositivo experimental y el sistema de reacción empleados en el trabajo se muestran en los capítulos 3 y 4, respectivamente.

El capítulo 5 contiene los resultados experimentales obtenidos en este trabajo para la sulfonación de dodecibenceno con SO_3 vapor. En el capítulo 6 se comparan los resultados pronosticados por el modelo para la sulfonación con resultados experimentales propios, y los resultados de la aplicación del

modelo a otros sistemas gas-líquido se comparan con resultados experimentales obtenidos de la bibliografía.

En el capítulo 7 se resumen las conclusiones obtenidas de este trabajo.

Finaliza el trabajo con los apéndices I (Cálculos de un experimento), II (Propiedades físico-químicas), y III (Programa de cálculo).

1.- INTRODUCCION

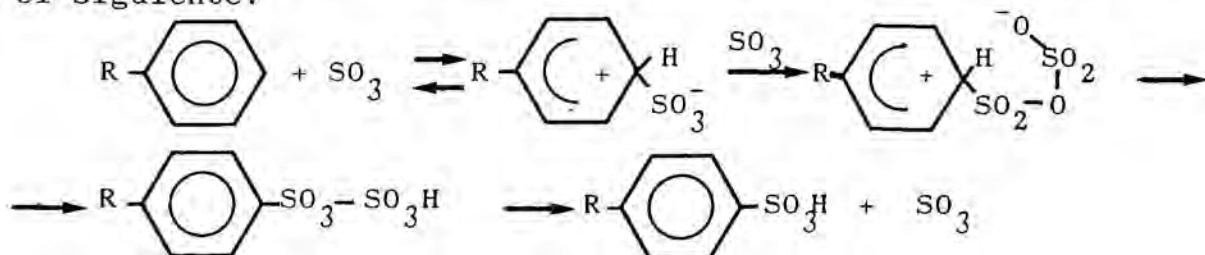
1.-INTRODUCCION

1.1.-SULFONACION/SULFATACION.

1.1.1.-GENERALIDADES.

Se llama sulfonación a la reacción química que permite incorporar el grupo SO_3 a una molécula orgánica mediante la formación de un enlace $\text{C} - \text{S}$; cuando la incorporación de SO_3 se realiza por la formación de enlaces $\text{C}-\text{O}-\text{S}$ la reacción se llama de sulfatación.

Los mecanismos concretos de las reacciones dependen de los reactantes y de las condiciones en que se efectúe la reacción. Así, por ejemplo, en la sulfonación de alquilbenceno con SO_3 líquido, el mecanismo es distinto según el disolvente empleado. Para la sulfonación de alquilbenceno con trióxido de azufre gas, un mecanismo propuesto (Cerfontain.H.,1.968) es el siguiente:



Con alquilbencenos de cadena larga, condicionantes estéricos conducen a un producto para-sustituido.

En una pequeña proporción, se pueden adicionar dos o más grupos SO_3 al benceno. Estas reacciones secundarias dan lugar a ácidos alquilbencenopolisulfónicos, y tienen importancia en el esquema general de reacción por cuanto consumen SO_3 . Otras reacciones secundarias que tienen importancia son las que dan lugar a la aparición de color. Aunque no se conocen

los mecanismos concretos, es notoria la influencia de la temperatura. Con reactivos fuertemente ácidos, como H_2SO_4 y óleum, es posible la desalquilación del benceno produciéndose olefinas, que comunican un desagradable olor al producto.

Se han desarrollado numerosos productos de sulfonación/sulfatación utilizables como agentes tensioactivos, y que han llegado a ser mayoritarios en el mercado de detergentes.

Así, la producción de sulfonados en EE.UU, Europa occidental y Japón ascendió en 1.982 a $2,42 \cdot 10^6$ t representando el 62% de la producción total de tensioactivos sintéticos (Werdemann.B.H. 1.982). Destaca asimismo la producción de alquilbencenosulfonatos lineales con $1,1 \cdot 10^6$ t, también en 1.982.

1.1.2.-MATERIAS PRIMAS

Un agente tensioactivo debe poseer un grupo hidrófilo y un grupo hidrófobo. El grupo hidrófobo típico consta de una cadena de átomos de carbono, normalmente en el rango $C_8 - C_{18}$, preferiblemente con un grupo funcional reactivo que permita unir el grupo hidrófilo. Por razones de biodegradabilidad es conveniente que la cadena de átomos de carbono sea lineal. El consumo de las materias primas más importantes - alquilbenceno lineal y alcoholes grasos - fue en 1.982 de $1 \cdot 10^6$ t y $5 \cdot 10^5$ t respectivamente (Johnson.K.I;Turner.A.H.1984)

El petróleo suministra una parte importante de las materias primas para la producción de tensioactivos. El alquilbenceno lineal se obtiene por alquilación de benceno con cloroparafinas lineales o con alfaolefinas obtenidas por polimerización de etileno o craqueo de parafinas. Las alfaolefinas también se utilizan como materia prima para la obtención de tensioactivos al poder ser sulfonadas directamente. Los alcoholes de cadena lineal larga, alcoholes etoxilados, alquilfenoles, etc., materias primas de la reacción de sulfatación, pueden prepararse también a partir de derivados del petróleo.

Las grasas y aceites de origen vegetal o animal han sido las materias primas más usadas en la industria de tensioactivos, mediante conversión directa a jabón. En la actualidad, todavía juegan un papel muy importante; los ácidos grasos y las grasas parcialmente hidrolizadas pueden ser sulfatadas para obtener tensioactivos. A partir de los ácidos grasos, por reducción, se pueden obtener alcoholes y olefinas para su posterior sulfonación o sulfatación.

Otras materias primas naturales, potencialmente útiles para su conversión en tensioactivos mediante sulfonación o sulfatación son los hidratos de carbono (celulosa, azúcares, etc) y la lignina (Lanteri.A., 1.978)

1.1.3.- REACTIVOS PARA LA SULFONACION/SULFATACION.

Por orden de menor a mayor reactividad, los agentes de sulfonación/sulfatación más utilizados son los siguientes:

- Bisulfito sódico, NaHSO_3 .

Utilizado fundamentalmente para sulfonar, y por lo tanto solubilizar la lignina en el proceso de obtención de pulpa de la madera. El bisulfito sódico es muy poco reactivo como agente sulfonante, necesitándose calentar para llevar a cabo la reacción. La producción de lignosulfonatos como subproducto en la fabricación del papel es importante, no encontrándose aplicación para gran parte de los producidos. Sus propiedades tensioactivas los hacen útiles como aditivos en algunos procesos como la fabricación del cemento.

- Acido sulfúrico, H_2SO_4 .

Los primeros procesos de sulfonación/sulfatación utilizaban ácido sulfúrico como agente sulfonante. En este proceso, se produce la liberación de una molécula de agua por cada molécula de ácido que reacciona, por lo que se necesita un exceso de ácido o la eliminación del agua por destilación azeotrópica, para evitar una excesiva dilución de la masa reaccionante, ya que el proceso es discontinuo. Una vez completada la reacción, la masa se diluye con agua para separar el ácido sulfónico formado, por decantación. La reactividad como agente sulfonante del ácido sulfúrico es baja, requiriéndose calefacción. Los productos obtenidos por sulfonación con ácido sulfúrico contienen cantidades importantes de sales inorgánicas que afectan negativamente a su calidad. Este reactivo es actualmente poco usado.

- Acido clorosulfónico, $HClSO_3$.

Muy usado para la sulfatación de alcoholes grasos, requiere una rápida extracción del ácido clorhídrico formado para evitar la hidrólisis ácida del alcohol ya sulfatado. El ácido clorosulfónico es altamente reactivo, presentando el inconveniente de la corrosividad del clorhídrico.

- Oleum , $H_2SO_4 \cdot SO_3$.

El óleum es el más usado de los agentes sulfonantes. Al poseer SO_3 libre se evita el inconveniente que tiene el ácido sulfúrico de liberar una molécula de agua; sin embargo también es necesario

trabajar con un exceso de trióxido de azufre del orden de 3 moles de SO_3 por cada mol de compuesto a sulfonar. Los productos obtenidos por sulfonación con óleum también presentan una gran cantidad de sales inorgánicas.

- Trióxido de azufre, SO_3 .

El SO_3 , en reacciones de sulfonación de compuestos aromáticos y olefinas, y de sulfatación de alcoholes, reacciona estequiométricamente con alta velocidad de reacción. Esta reacción es muy exotérmica, debiéndose proveer métodos para la eliminación del calor y evitar la carbonización del reactante líquido y de los productos. El SO_3 se utiliza en forma líquida, en procesos de poca importancia industrial, diluido con SO_2 o parafinas de bajo punto de ebullición: estos compuestos, al evaporarse, contribuyen a mantener la temperatura de la masa reaccionante. El SO_3 en forma gaseosa, diluido con nitrógeno o aire seco, es muy utilizado en procesos de sulfonación/sulfatación; se obtiene SO_3 gas por evaporación de SO_3 líquido, por destilación de óleum o por combustión de azufre y posterior conversión catalítica del SO_2 formado a SO_3 .

Al reaccionar estequiométricamente, la reacción de sulfonación con SO_3 requiere muy poco exceso y por consiguiente, el producto obtenido contiene sólo una pequeña cantidad de sulfatos inorgánicos, no obteniéndose subproductos en cantidades significativas.

El problema de la eliminación de calor de la reacción se ha resuelto mediante una amplia variedad de diseños del reactor, que se pasa a describir a continuación.

1.2.- REACTORES DE SULFONACION/SULFATACION CON TRIOXIDO DE AZUFRE VAPOR.

1.2.1.-REACTORES TIPO TANQUE AGITADO.

El SO_3 diluido con aire ($\approx 8\%$ de SO_3 en volumen) es inyectado al reactor a través de un distribuidor que, junto con una enérgica agitación, asegure una buena dispersión en la masa reaccionante. Mediante agitación, serpentines y camisas de refrigeración se procura evitar sobrecalentamientos.

El reactor tipo tanque agitado puede funcionar en discontinuo, o en continuo instalándose una serie de reactores en cascada (procedimiento Ballestra).(Figura 1.1.).

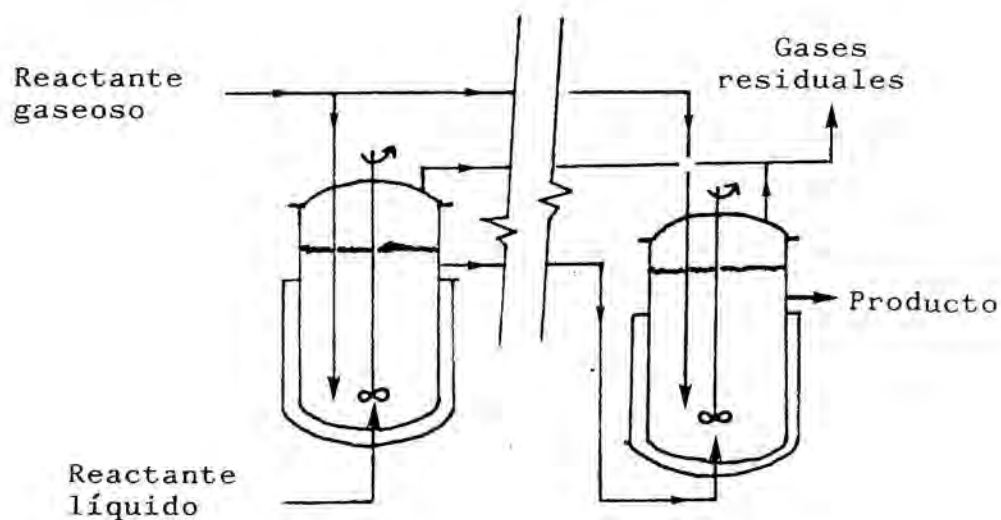


Figura 1.1 - Reactores tipo tanque agitado

1.2.2.- REACTORES TIPO VOTATOR.

La reacción tiene lugar en el espacio anular existente entre dos cilindros: uno móvil, el interior, y otro fijo, el exterior, ambos refrigerados por agua.

El reactante orgánico es alimentado por la parte inferior y una mezcla de SO_3 - aire es inyectada por varias entradas a lo largo del reactor; el gas inerte y el producto de la reacción salen por la parte superior siendo separados en un ciclón.

El movimiento giratorio del cilindro interior facilita una buena eliminación del calor. (Figura 1.2)

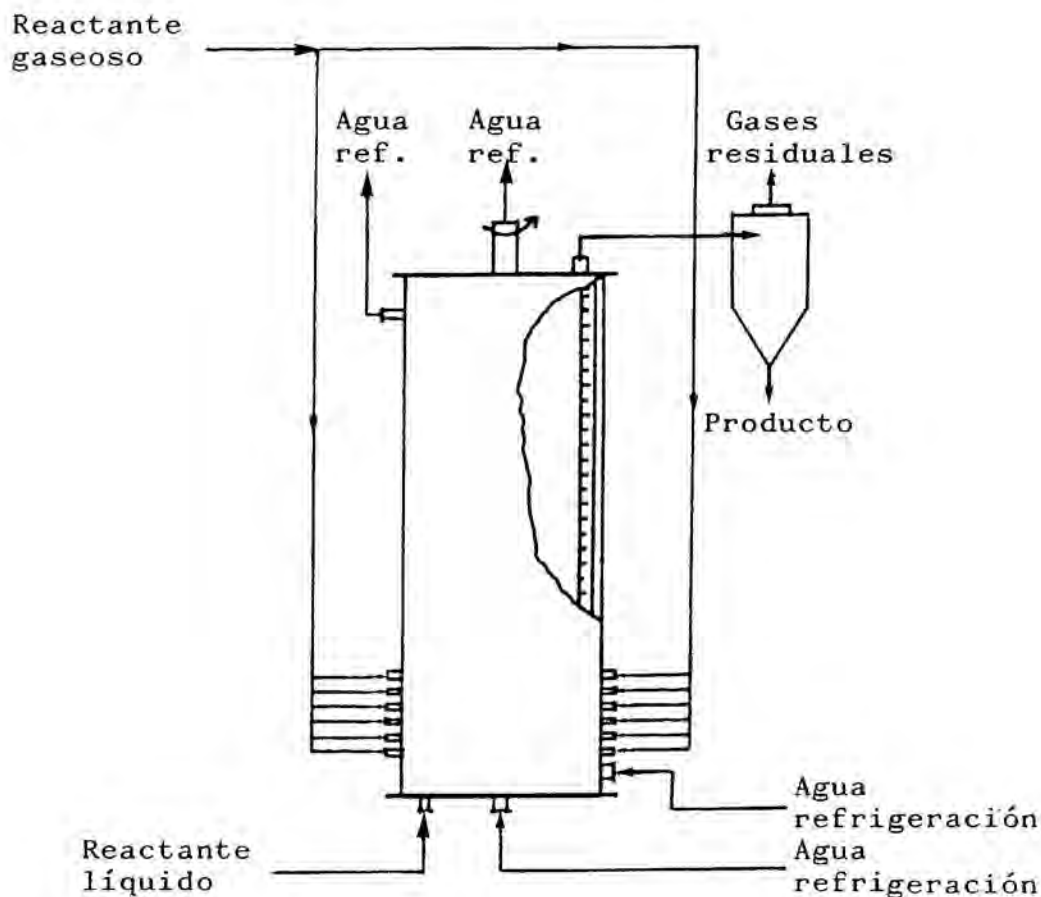


Figura 1.2 - Reactor tipo Votator.

1.2.3.- REACTORES DE PULVERIZACION.

El reactante líquido se dispersa en forma de niebla en el seno de una mezcla SO_3 - aire . El calor liberado por la reacción se elimina o con una corriente adicional de aire o haciendo impactar la mezcla reaccionante sobre una superficie enfriada (Figura 1.3).

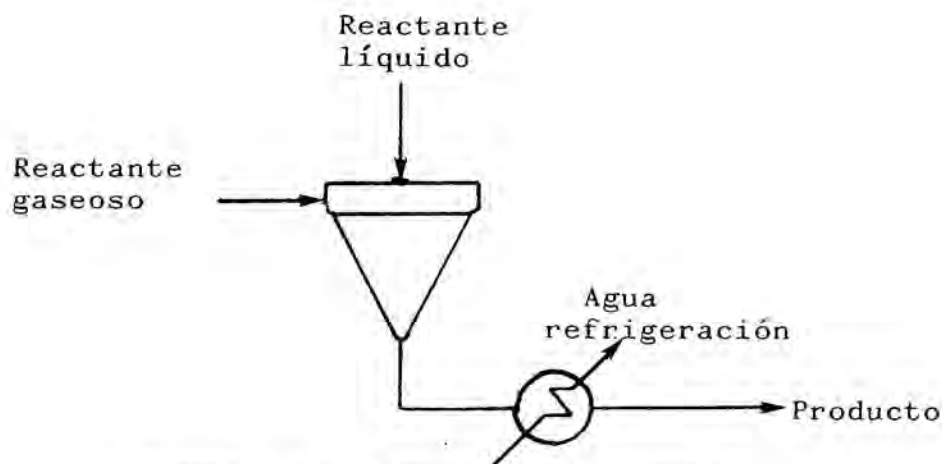


Figura 1.3 - Reactor de pulverización.

1.2.4.- REACTORES DE PELICULA DESCENDENTE.

En ellos circulan las dos fases en equicorriente, sin mezclarse entre sí. El líquido se mueve por gravedad en forma de una película delgada que cubre completamente las paredes del reactor, mientras que el gas (SO_3 y aire), circula en régimen turbulento a alta velocidad por el seno del reactor. Las paredes del reactor están refrigeradas, eliminando el calor de la película de reactante orgánico.

Existen numerosos diseños que intentan aumentar los caudales de producción asegurando simultáneamente una eficaz refrigeración. Así, existen reactores donde la película se forma sobre las paredes de dos cilindros concéntricos, circulando el gas por el espacio anular; (Figura 1.4 a) en otro diseño, el cilindro interior tiene un movimiento de rotación que ayuda a la for-

mación de la película y a la eliminación del calor; otro tipo de reactores tiene forma de intercambiador de calor de carcasa y tubos, formándose la película en la pared interior de cada tubo, y circulando agua de refrigeración por el exterior de los mismos (Figura 1.4 b); en otro diseño, se establece una cortina de aire entre el SO_3 y la película de líquido al principio del reactor, para disminuir la velocidad de reacción; y varios diseños más (Kirk-Othmer, 1.982).

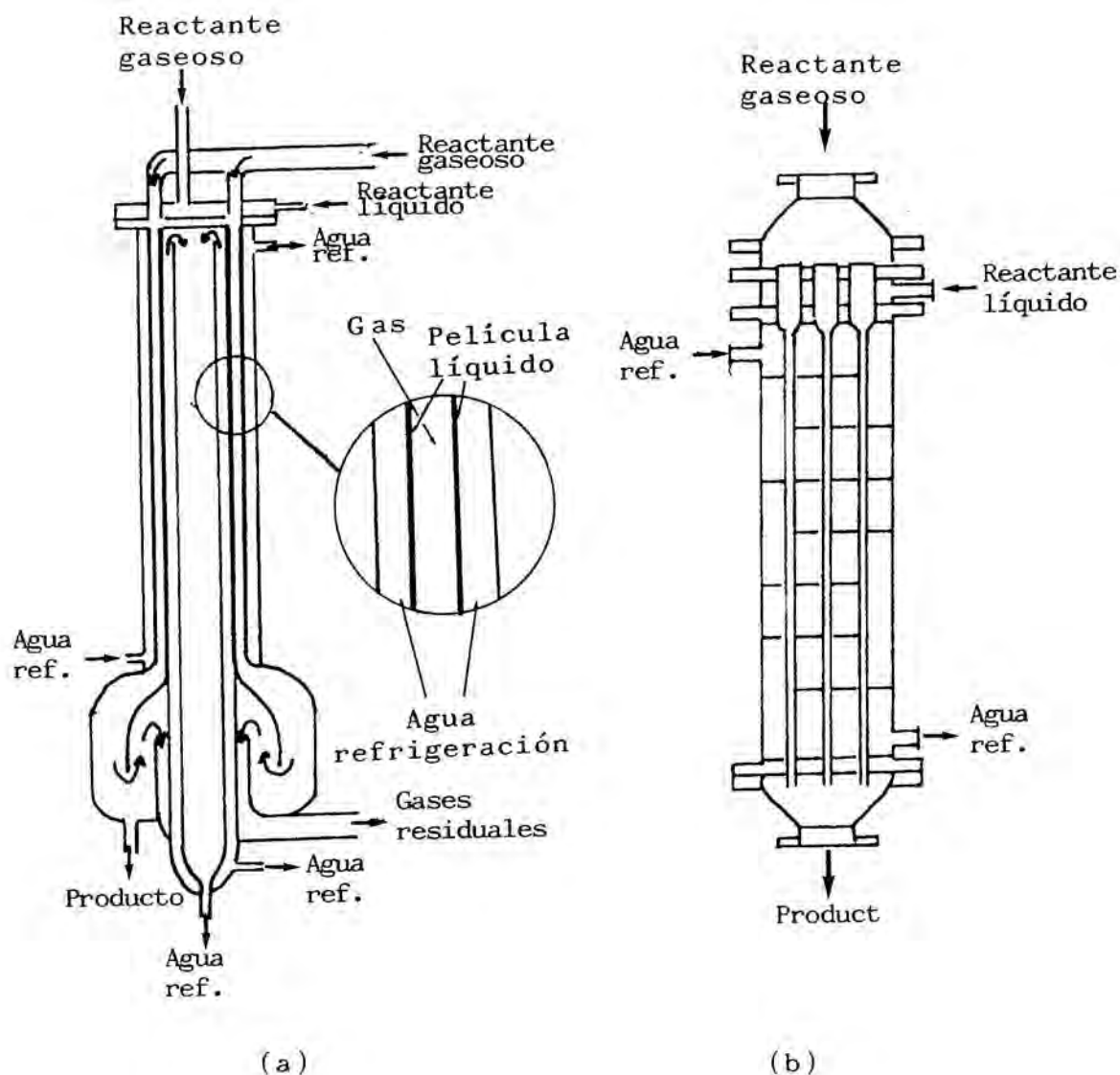


Figura 1.4 - Reactores de película descendente.

Común a estos diseños es la existencia de una película de líquido formada sobre un sólido, y en contacto con una fase gas con la cual se producen intercambios de cantidad de movimiento, materia y energía.

Existen otros procesos en la Ingeniería Química basados en las transferencias entre una película líquida y una fase gas, tales como procesos de condensación y evaporación, absorción, etc. En los próximos apartados de esta introducción, se discutirán las condiciones fluidodinámicas de las fases gas y líquido implicadas en los distintos procesos que se llevan a cabo en columnas de paredes mojadas, y se expondrán las teorías y modelos existentes en la bibliografía, a la luz de la descripción aportada por los fenómenos de transporte.

A los efectos de la discusión que sigue, una columna de paredes mojadas se asimila a una conducción cilíndrica vertical refrigerada por el exterior, con una película de líquido resbalando por gravedad por la pared interna del tubo. La fase gas circula por el espacio vacío interior del tubo.

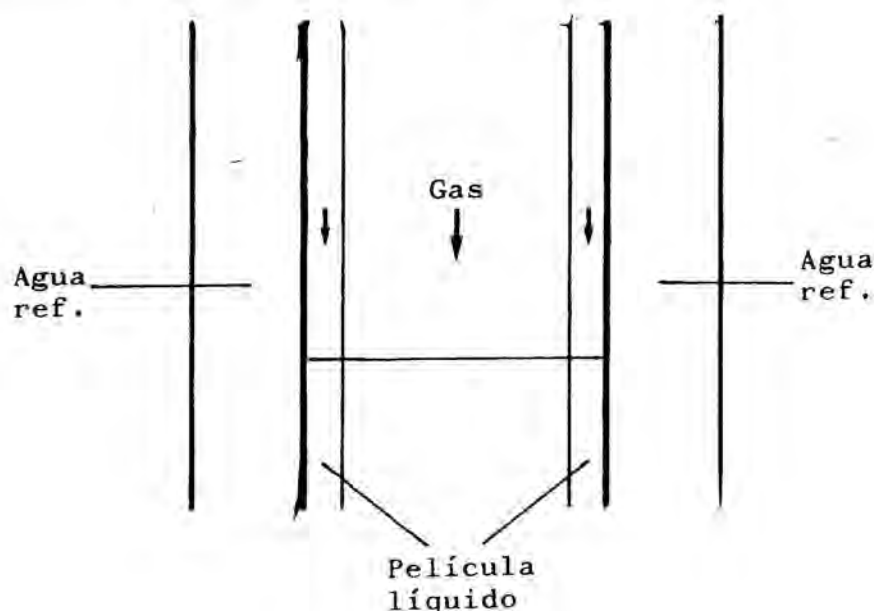


Figura 1.5 - Columna de paredes mojadas típica.

1.3.- CIRCULACION DEL GAS.

La circulación del gas en una columna de paredes mojadas presenta grandes semejanzas con la circulación por un tubo vacío debido a la diferencia entre las viscosidades y densidades del gas y del líquido. La distinción, por lo tanto, entre los regímenes laminar y turbulento es la misma que para un tubo vacío, teniendo el número de Reynolds crítico, para las perturbaciones de entrada normalmente encontradas, un valor de 2,300 . Para altas velocidades de líquido puede ser conveniente utilizar el número de Reynolds relativo a la velocidad interfacial, y para espesores de película no despreciables frente al diámetro del tubo, utilizar el diámetro de la sección de paso del gas, con lo que el número de Reynolds vendrá definido por la ecuación (1.1):

$$Re_{Gr} = \frac{(U - u_i) \rho_G (d - 2\delta)}{\mu_G} \quad (1.1)$$

1.3.1.-REGIMEN LAMINAR.

En los procesos de columna de paredes mojadas, la circulación del gas en régimen laminar se ha utilizado en numerosos trabajos de determinación de coeficientes de transferencia de materia en la fase líquida, mediante la absorción de gases puros; a escala industrial, sin embargo, la circulación de gas suele ser en régimen turbulento.

Para el caso límite de velocidad de líquido cero, la circulación del gas sería perfectamente descrita por la

ecuación de Poiseuille, que permitiría obtener el perfil de velocidades y el coeficiente de fricción.

En el caso general con circulación de líquido, el perfil de velocidades viene dado por la ecuación obtenida por Hikita & Col.(1.976), a partir de la ecuación de movimiento:

$$u(r) = U \left(2 - \frac{u_i}{U} \right) - 2U \left(1 - \frac{u_i}{U} \right) \left(r/r_i \right)^2 \quad (1.2)$$

que corresponde a un perfil parabólico. En el caso en que el espesor de la película de líquido no sea despreciable frente al radio, u_i , U y r_i deberán calcularse por la ecuación:

$$\frac{u_i}{U} = (Ga_G / 16 Re_G) (\mu^* / \rho^*) \alpha^2 \left[(2 \rho^* F (1 - \alpha^2)) + (1 - \rho^*) (1 - \alpha^2 + \alpha^2 \ln \alpha^2) \right] \quad (1.3)$$

$$Re_G = (Ga / 16) \left[F \alpha^2 (\alpha^2 + 2 \mu^* (1 - \alpha^2)) + (\mu^* / \rho^*) (1 - \rho^*) \alpha^2 (1 - \alpha^2 + \alpha^2 \ln \alpha^2) \right] \quad (1.4)$$

$$Re_L = (Ga_L / 128) \left[2 \rho^* F (1 - \alpha^2)^2 + (1 - \rho^*) \left[(1 - \alpha^2) (1 - 3\alpha^2) - \alpha^4 \ln \alpha^4 \right] \right] \quad (1.5)$$

donde
$$\mu^* = \frac{\mu_G}{\mu_L}$$

y
$$\rho^* = \frac{\rho_G}{\rho_L}$$

Ga_G y Ga_L , los números de Galileo del gas y del líquido definidos por:

$$Ga = \frac{\rho^2 d^3 g}{\mu^3} \quad (1.6)$$

α es el cociente entre el diámetro de la sección de paso del gas y el diámetro de la columna, y F viene dado por la fórmula:

$$F = \frac{\Delta P_f}{2 \rho_G g L} \quad (1.7)$$

Si la velocidad interfacial $u_i = 0$, se estaría en el caso de circulación de una única fase, y las ecuaciones se reducirían a la de Poiseuille.

En el caso en que $\frac{u_i}{U} = 2$, la velocidad del gas en el eje es cero, y si $\frac{u_i}{U} > 2$ será menor que cero, existiendo una zona con flujo circular del gas (figura 1.6)

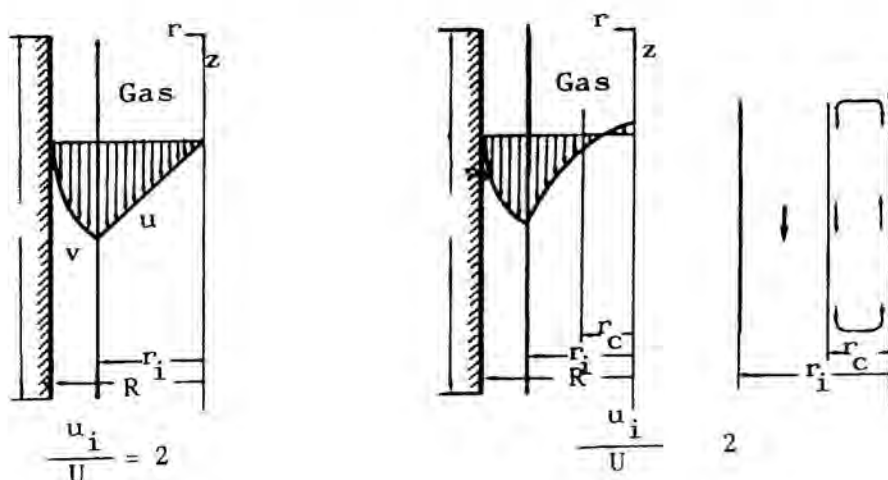


Figura 1.6 - Perfiles de velocidad.

El radio de esta zona con flujo circular del gas se obtiene de la ecuación (Hikita & Col.1.979):

$$r_c = r_i \sqrt{\left(2 - \frac{u_i}{U}\right) / \left(1 - \frac{u_i}{U}\right)} \quad (1.8)$$

Estas ecuaciones son válidas para flujos completamente desarrollados; Boyadzhiev (1.971 a)(1.971 b), resolvió las ecuaciones que describen la interacción del gas y la película de líquido en flujo no uniforme, es decir, con variación del perfil de velocidad a lo largo del eje z , determinando perfiles de velocidad en el gas y líquido así como el espesor de la película en función de la coordenada z .

1.3.2.- REGIMEN TURBULENTO.

Siendo las velocidades para régimen turbulento normalmente mucho mayores que las velocidades del líquido, y teniendo en cuenta las diferencias de viscosidad entre una fase y otra, el tratamiento del flujo del gas se puede reducir al de la circulación de un gas en un tubo liso (si el líquido circula en régimen laminar), o en un tubo rugoso (si el líquido circula en régimen de ondas).

Las ecuaciones de movimiento y de continuidad, que se han aplicado al régimen laminar, también son válidas para el régimen turbulento pero no son integrables, por lo que el problema de la distribución de velocidades y esfuerzos se ha de resolver por otros métodos.

Trabajando con magnitudes de tiempo ajustado (Bird & Col., 1.960), se llega a la definición de densidades de flujo turbulento de cantidad de movimiento, que por analogía con el flujo laminar, se expresan en función del gradiente de velocidad y de una viscosidad turbulenta definida por Boussinesq, (Schlichting.H.1.972):

$$\tau_{zy}^t = -\mu_t \frac{d\bar{u}_z}{dy} = -\rho \overline{u'_z u'_y} \quad (1.9)$$

A partir de la teoría de Prandtl, (Schlichting, H. 1972), la viscosidad cinemática turbulenta ν_t viene dada por la fórmula:

$$\nu_t = u'_y \cdot l \quad (1.10)$$

siendo u'_y la velocidad de fluctuación, y l la longitud de mezcla de Prandtl.

En una región cercana a la pared, la densidad de flujo de cantidad de movimiento es constante e independiente de la coordenada y , y es transmitida a la pared por fuerzas viscosas. Esta densidad de flujo τ_G será ejercida en nuestro caso por el gas sobre el líquido, y permite definir una velocidad característica de la turbulencia en el gas (Davies, J.T. 1972):

$$u_o^- = \tau_G / \rho_G \quad (1.11)$$

Con esta velocidad característica se definen coordenadas y velocidades adimensionales de la forma:

$$y^+ = \frac{u_o^- y}{\nu} \quad (1.12)$$

$$u_z^+ = \frac{\bar{u}_z}{u_o^-} \quad (1.13)$$

En las teorías clásicas de la turbulencia se suelen distinguir tres zonas de perfiles de velocidades diferentes:

Zona $y^+ \leq 5$

En esta zona, según el análisis de Von Karman :

$$\bar{u}^+ = y^+ \quad (1.14)$$

Lin & Col.(1.953) determinan la viscosidad turbulenta según:

$$\frac{v_t}{\nu} = \left(\frac{y^+}{14,5} \right)^3 \quad (1.15)$$

y Davies (1.972) según:

$$\frac{v_t}{\nu} = \left(\frac{y^+}{8,9} \right)^3 \quad (1.16)$$

sustituyendo cualquiera de estas expresiones en la fórmula:

$$\tau_G = \rho (\nu + v_t) \frac{d\bar{u}_z}{dy^+} \quad (1.17)$$

e integrando se obtienen complicadas expresiones para u^+ en función de y^+ . Su resolución numérica^Z se aproxima al resultado de Von Karman.

Zona $5 \leq y^+ \leq 30$

En esta zona Davies (1.972) siguiendo a Sleicher y Levich sugiere para la viscosidad turbulenta la expresión:

$$\frac{v_t}{\nu} = \frac{(y^+)^2}{121} \quad (1.18)$$

que permite obtener el perfil:

$$\bar{u}_z^+ = 11 \operatorname{arc} \operatorname{tg} \cdot \left(\frac{y^+}{11} \right) \quad (1.19)$$

diferente del dado por Von Karman:

$$\bar{u}_z^+ = -3,05 + 5,0 \ln (y^+) \quad (1.20)$$

Este último perfil fue elegido por Von Karman para dar continuidad en $y^+ = 5$ a la expresión (1.14), válida para la zona anterior pero se ajusta peor a los datos experimentales que la ecuación (1.18) de Davies.

Zona $y^+ > 30$.

Para Davies, coincidiendo con Von Karman y con los resultados experimentales:

$$v_t = 0,4 y u_o \quad (1.21)$$

$$y \quad \bar{u}_z^+ = 2,5 \ln (y^+) + 5,5 \quad (1.22)$$

Este perfil de velocidades para las tres zonas se puede ver en la figura (1.7).

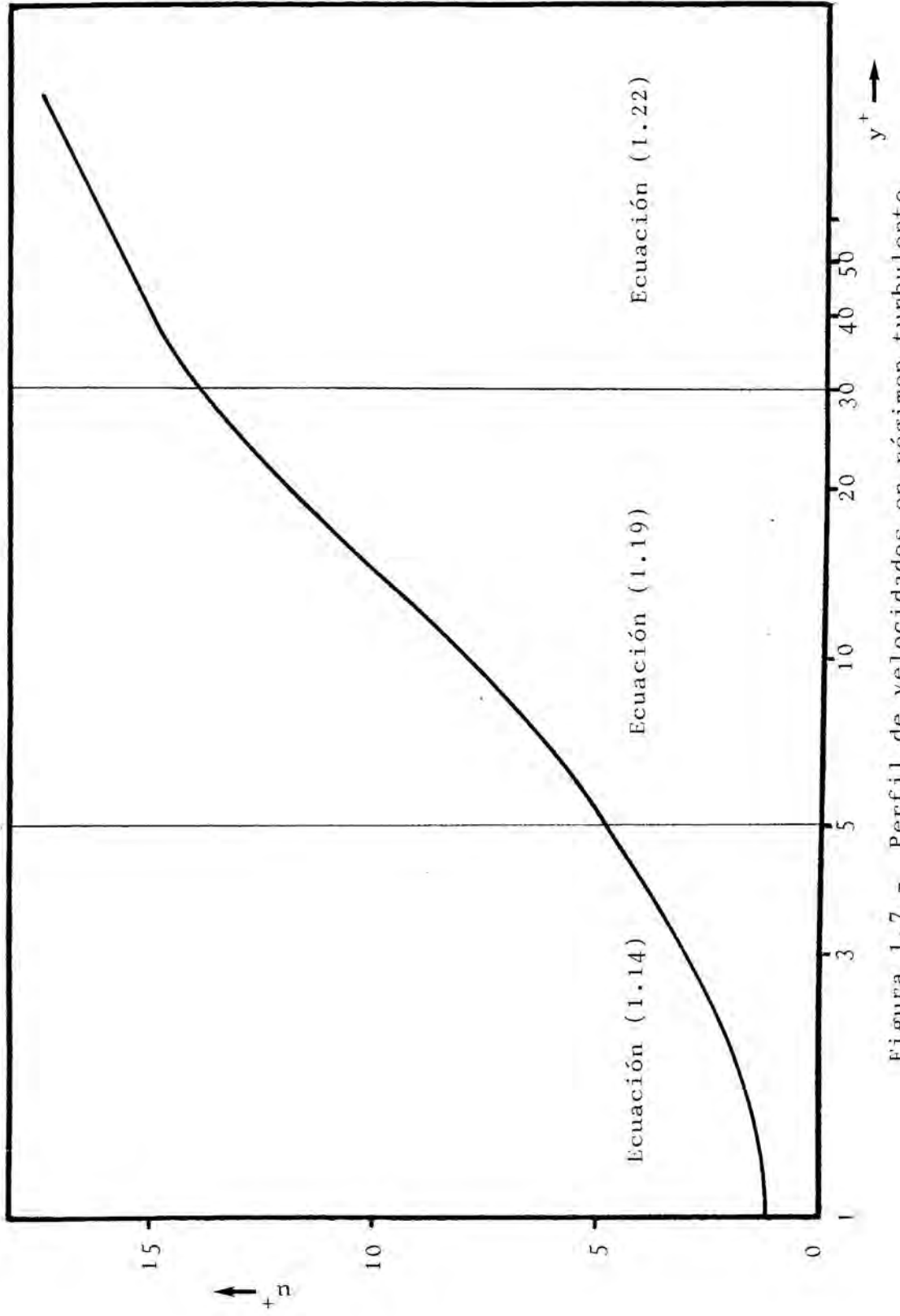


Figura 1.7 - Perfil de velocidades en régimen turbulento

Para flujo en una tubería y ya para zonas más alejadas de la pared, el perfil de velocidad se puede expresar por la fórmula:

$$\frac{\bar{u}_z}{\bar{u}_{z \text{ máx}}} = \left(\frac{y}{r} \right)^{1/7} \quad (1.23)$$

El coeficiente de fricción puede obtenerse mediante la ecuación empírica de Blasius, válida para flujo turbulento en tubos lisos:

$$f = 0,04 (Re)^{-1/4} \quad (1.24)$$

Otra correlación empírica que se ajusta mejor a los datos experimentales, y que puede ser justificada teóricamente (Davies, 1.972) es :

$$\left(\frac{1}{f} \right)^{1/2} = 2.46 \ln \left[(Re) f^{1/2} \right] + 0,30 \quad (1.25)$$

Hikita y colaboradores (1.978) también determinaron los perfiles de velocidad en el gas para régimen turbulento a partir de una expresión para la longitud de mezcla de Prandtl, que permite obtener una ecuación para la viscosidad turbulenta.

1.4.- CIRCULACION DEL LIQUIDO.

En la circulación de líquido en forma de película sobre una pared sólida se pueden distinguir varios tipos de flujo (Fulford, 1.964). Así, el flujo completamente desarrollado de una película laminar sería estacionario y uniforme, el flujo de la misma película en la región de entrada sería estacionario pero no uniforme, y el flujo de una película con ondas sería no estacionario y no uniforme.

En lo que respecta a los regímenes de flujo, se pueden distinguir fundamentalmente tres: laminar, con ondas, y turbulento (con ondas). En el flujo con ondas éstas pueden ser: capilares, gravitacionales o una mezcla de ambas. El paso de un régimen a otro viene descrito fundamentalmente por el número de Reynolds, aunque la aparición de ondas capilares y gravitacionales se puede predecir también a partir de los números de Weber y de Froude respectivamente. Estos números adimensionales para una película líquida vienen dados por las expresiones:

$$Re = \Gamma / \nu \quad (1.26)$$

$$We = V / (\sigma / \rho \delta)^{\frac{1}{2}} \quad (1.27)$$

$$Fr = V / (g / \delta)^{\frac{1}{2}} \quad (1.28)$$

Algunos autores definen el número de Reynolds como cuatro veces el dado por la fórmula (1.26).

En los próximos subapartados 1.4.1. a 1.4.3 se describirán los tres regímenes de flujo indicados, completamente desarrollados, y posteriormente en el subapartado 1.4.4 los efectos de entrada y salida en una columna de paredes mojadas.

1.4.1.- REGIMEN LAMINAR.

El flujo de una película líquida en régimen laminar puede ser descrito por las ecuaciones de Navier-Stokes.

(Por ejemplo, Bird & Col, 1.973)

$$\begin{aligned} \text{componente } x; \rho \left(\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) &= - \frac{\partial p}{\partial x} + \\ &+ \mu \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right) + \rho g_x \quad (1.29) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{componente } y; \rho \left(\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) &= - \frac{\partial p}{\partial y} + \\ &+ \mu \left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} \right) + \rho g_y \quad (1.30) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{componente } z; \rho \left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) &= - \frac{\partial p}{\partial z} + \\ &+ \mu \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right) + \rho g_z \quad (1.31) \end{aligned}$$

que aplicadas a este sistema quedan de la forma:

$$\frac{d^2 v_z}{dy^2} + \frac{g}{\nu} \operatorname{sen} \theta = 0 \quad (1.32)$$

$$\frac{dp}{dy} = \rho g \cos \theta \quad (1.33)$$

$$\frac{dp}{dz} = 0 \quad (1.34)$$

con las condiciones límite:

$$\left. \begin{array}{l} \text{para } y = 0 : \quad v_z = 0 \\ \text{para } y = \delta : \quad \frac{dv_z}{dy} = 0 \end{array} \right\} \quad (1.35)$$

y una vez integradas permiten obtener el perfil de velocidades:

$$v_z = \frac{g}{\nu} \operatorname{sen} \theta \left(\delta y - \frac{y^2}{2} \right) \quad (1.36)$$

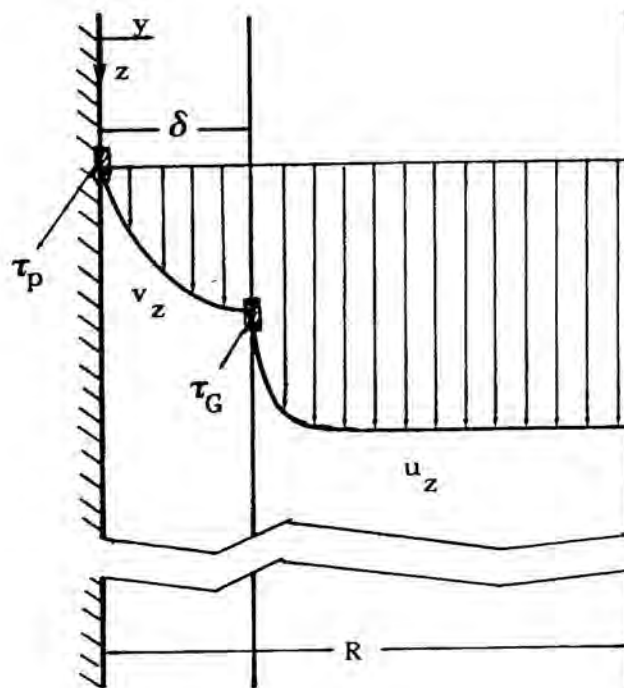


Figura 1.8 - Perfiles de velocidad con un gas circulando paralelamente a la superficie del líquido.

y de aquí:

$$v_{\text{máx}} = \frac{g \delta^2}{2\nu} \text{ sen } \theta \quad (1.37)$$

$$v = \frac{g \delta^2}{3\nu} \text{ sen } \theta \quad (1.38)$$

$$\Gamma = \frac{g \delta^3}{3\nu} \text{ sen } \theta \quad (1.39)$$

$$\delta = \left(\frac{3 \Gamma \nu}{g \text{ sen } \theta} \right)^{1/3} \quad (1.40)$$

Para el sistema descrito el flujo es estacionario y uniforme, no hay aceleración en la película, y la pared sostiene el peso del líquido, por lo que:

$$\tau_L = \rho g \delta \text{ sen } \theta \quad (1.41)$$

y el coeficiente de fricción f_L será igual a:

$$f_L = \frac{2 \tau_L}{\rho v^2} = \frac{6 \nu}{\Gamma} \quad (1.42)$$

En presencia de un gas circulando paralelamente a la superficie libre del líquido se tendría como condición límite:

$$\text{para } y = \delta : \quad \frac{dv_z}{dy} = - \frac{\tau_G}{\mu} \quad (1.43)$$

ya que τ_G es la densidad de flujo de cantidad de movimiento entre el gas y el líquido. El perfil de velocidades sería:

$$v_z = \frac{g}{\nu} \left(\delta y - \frac{y^2}{2} \right) \operatorname{sen} \theta - \frac{\tau_G y}{\mu} \quad (1.44)$$

El espesor δ de la película puede obtenerse de la ecuación (1.45) por iteración:

$$\Gamma = \frac{\rho g \operatorname{sen} \theta \delta^3}{3\mu} - \frac{\tau_G \delta^2}{2\mu} \quad (1.45)$$

y la densidad de flujo de cantidad de movimiento en la pared será:

$$\tau_P = \tau_L + \tau_G = \rho g \delta \operatorname{sen} \theta + \tau_G \quad (1.46)$$

En coordenadas cilíndricas, la integración de las ecuaciones de Navier-Stokes darían:

$$v_z = \frac{g}{4\nu} (R^2 - r^2) + \frac{g}{2\nu} (R + \delta)^2 \ln (r/R) \quad (1.47)$$

y

$$\Gamma = \frac{g}{16\nu} \left[\frac{4(R+\delta)^4}{R} \ln \frac{R+\delta}{R} - \frac{3(R+\delta)^4}{R} + 4R(R+\delta)^2 - R^3 \right] \quad (1.48)$$

expandiendo los términos en potencias de (δ/R) daría (Fulford, 1965):

$$\Gamma = \frac{g\delta^3}{3\nu} \left[1 + \frac{\delta}{R} + \frac{3}{20} \left(\frac{\delta}{R} \right)^2 - \frac{1}{40} \left(\frac{\delta}{R} \right)^3 + \frac{1}{140} \left(\frac{\delta}{R} \right)^4 \dots \right] \quad (1.49)$$

De la expresión (1.49) el término δ/R puede tener importancia en los sistemas reales como corrección en el espesor debida a la curvatura.

1.4.2.- REGIMEN DE ONDAS.

Se han publicado numerosos trabajos sobre la estabilidad del flujo de una película líquida y las propiedades de las posibles ondas formadas (Krantz y Goren, 1.971). Los resultados se obtienen a partir de la teoría de la estabilidad lineal, o determinando experimentalmente alguna de las propiedades de las ondas.

El análisis teórico incluye la resolución de la ecuación de Orr-Sommerfeld, a la que se llega a partir de las ecuaciones de Navier-Stockes y de la de continuidad. Krantz y Goren (1.971) hacen una recopilación de los métodos y suposiciones de los diferentes autores para su resolución. Pierson y Whitaker (1.977) discuten la aplicabilidad de la ecuación de Orr-Sommerfeld, llegando a la conclusión de que la validez de la teoría de la estabilidad lineal está limitada por los efectos de entrada y efectos no lineales, pero que, sin embargo, a números de Reynolds bajos los resultados serían válidos. Los mismos autores confirman las conclusiones a las que habían llegado Krantz y Owens (1.973), de que es más adecuada la formulación espacial (las perturbaciones crecen en el espacio) que la clásica formulación temporal (las perturbaciones crecen en el tiempo), aunque esta última resulta válida para números de Reynolds bajos.

Fulford (1.965) resume los resultados obtenidos por otros autores mediante la aplicación de la teoría de la estabilidad lineal. Así, Katpitzza obtiene para las propiedades de las ondas y del flujo en régimen de ondas, que la velocidad media del líquido, V , viene dada por la misma expresión (ecuación 1.34) que para el régimen laminar, y la velocidad de onda, c , por la expresión:

$$c = 3 V \quad (1.50)$$

Benjamin da una expresión más complicada para c . Su expresión para ondas largas se reduce al resultado obtenido por Katpitzka.

Levich obtuvo las siguientes ecuaciones empíricas:

$$a = 0,46 \delta \quad (1.51)$$

$$c = 2,4 V \quad (1.52)$$

$$\bar{\delta} = 1,34 \left(\frac{\Gamma \nu}{g} \right)^{1/3} \quad (1.53)$$

$$\lambda = \frac{2\pi}{V} \left[\frac{\sigma \delta}{\rho(c/V - 1)(c/V - 0,9)} \right]^{1/2} \quad (1.54)$$

Tailby y Portalski siguiendo el mismo tratamiento obtuvieron el incremento de superficie interfacial debido a las ondas:

$$\Delta S = \left(\frac{0,46 \pi \delta}{\lambda} \right)^2 \left(1 + \frac{0,46 g \rho \lambda^3}{16 \pi^3 \delta \sigma} \right)^2 \quad (1.55)$$

Portalski (1.973) determinó experimentalmente las velocidades de onda, y obtuvo valores de casi $3V$ para números de Reynolds bajos, y $1,5V$ para flujo enteramente turbulento.

Se han dado diferentes valores para el número de Reynolds crítico a partir del cual aparecen las ondas. Algunos de estos valores recopilados por Fulford (1.965) son:

$$\left. \begin{array}{l} - \text{Shibuya} \quad Re_c = 7 \\ - \text{Yih} \quad Re_c = 1,5 \\ - \text{Katpitzka} \quad Re_c = 0,61 (K_f \text{ sen } \theta)^{-1/11} \\ \quad \quad \quad K_f = (\mu^4 g) / (\rho \sigma^3) \end{array} \right\} \quad (1.56)$$

$$\text{- Binnie} \quad \text{Re}_c = \frac{5}{6} \cot \theta \quad (1.57)$$

El resultado de Binnie predice $\text{Re}_c = 0$ para $\theta = 90$ (pared vertical), al igual que el resultado de Benjamin, es decir, que el flujo es siempre inestable aunque no se ponga físicamente de manifiesto.

Yih y Seagrave (1.978) hacen un análisis de la estabilidad de la película líquida en presencia de un gas circulando paralelamente a su superficie. Fulford (1.965) da la fórmula obtenida por Katpitzka para flujo con ondas y un gas adyacente, que permite hallar el espesor de la película líquida:

$$\delta^3 \pm \frac{\rho_G}{\sigma g \sin \theta} (U - c) \sigma^2 \delta - \frac{2,4 \nu \Gamma}{g \sin \theta} = 0 \quad (1.58)$$

donde se toman los signos más o menos para flujo del gas en contracorriente y en equicorriente, respectivamente.

La longitud de onda con un gas circulando en equicorriente se puede determinar de la fórmula (1.54), en la cual en vez del coeficiente 0,9 se pondría un coeficiente que oscila entre $2/3$ y $0,9$, según la velocidad del gas.

Aunque el número de Reynolds corresponda a un régimen inestable, las ondas no aparecen en la zona de entrada sino a una cierta distancia de la misma. En general, esta distancia depende del caudal, aumentando al aumentar éste. Este hecho ha sido aprovechado por numerosos autores para, trabajando en columnas cortas, poder estudiar los fenómenos de transporte a números de Reynolds relativamente altos sin las perturbaciones debidas a las ondas.

1.4.3.- REGIMEN TURBULENTO.

Dukler y Bergelin (1.952), utilizan el perfil de velocidades para régimen turbulento (ecuaciones 1.14;1,20, y 1.22)dadas anteriormente, obteniendo la expresión:

$$\frac{\Gamma}{\mu_2} + 64 = 3,0 \delta^+ + 2,5 \delta^+ + \ln \delta^+ \quad (1.59)$$

donde δ^+ es el espesor adimensional de la película dado por la fórmula (1.60) análoga a la (1.12)

$$\delta^+ = \frac{v_o \delta}{\nu} \quad (1.60)$$

y v_o se obtiene a partir del esfuerzo cortante del líquido sobre la pared (ecuación 1.61; análoga a la 1.17)

$$v_o = \sqrt{\frac{\tau_p}{\rho_L}} \quad (1.61)$$

$$\tau_p = \rho_L g \delta \operatorname{sen} \theta \quad (1.62)$$

Levich (1.962) considera que el perfil logarítmico es alterado cerca de la superficie- donde $\partial v_z / \partial y$ es igual a cero - y supone amortiguadas las fluctuaciones de velocidad en la dirección y , según la ecuación:

$$v'_y = v_o \frac{y}{\lambda} \quad (1.63)$$

donde y se mide desde la superficie libre y λ es la distancia a partir de la cual, el acercarse a la superficie v'_y es amortiguada.

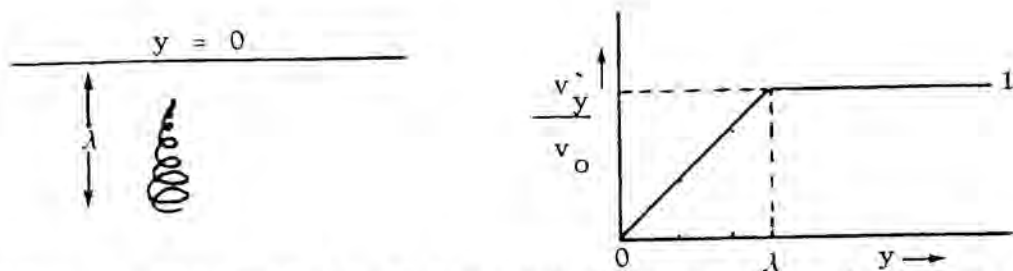


Figura 1.9 - Amortiguación de la turbulencia cerca de la superficie, según Levich

Considerando una longitud de mezcla de Prandtl proporcional a y , obtiene:

$$v_t \approx v'_y \approx v_0 \frac{y^2}{\lambda} \quad (1.64)$$

y por análisis dimensional

$$\lambda \approx \frac{\sigma}{\rho v_0^2} \quad (1.65)$$

$$v_t \approx \frac{\rho v_0^3 y^2}{\sigma} \quad (1.66)$$

Basándose en la teoría de Levich, Davies (1.972) toma $l = 0,4 y$ y por lo tanto:

$$v_T = \frac{0,4 \rho v_0^3 y^2}{\sigma} \quad (1.67)$$

y obtiene el espesor δ_1 de la subcapa donde $v_t < \nu$

$$\delta_1 = \frac{\Gamma \nu}{0,4 \rho v_0^3} \quad (1.68)$$

Este modelo predice viscosidades turbulentas a distancias menores que λ de la superficie libre, pero no fue extendida al resto de la película por lo que no permite predecir su espesor global.

Yih y Liu (1.983), hacen una revisión de los modelos de turbulencia de importancia para la transferencia de calor en una película de líquido. Estos modelos están basados en los clásicos perfiles de velocidad turbulenta, como en el modelo de Dukler (1.959), o en el modelo de Van Driest:

$$\frac{v_t}{\nu} = -0,5 + 0,5 \left[\left(1 + 0,64 (y^+)^2 \left(1 - \exp \left(-\frac{(y^+)^2}{26} \right) \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (1.69)$$

y para la región cercana a la superficie libre se basan en la aplicación de modelos parecidos al de Levich, como el de Lamourelle-Sandall (1.972), o bien mantiene constante la viscosidad turbulenta a partir de una distancia a la superficie.

La ecuación para la viscosidad turbulenta propuesta por Yih y Liu (1.983), es:

$$\frac{v_t}{\nu} = -0,5 + 0,5 \left[1 + 0,64 (y^+)^2 \frac{\tau}{\tau_p} \left(1 - \exp \left(\frac{-(y^+)(\tau/\tau_p)^{\frac{1}{2}}}{A^+} \right) \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.70)$$

donde :

$$\tau / \tau_p = 1 - s^3 \frac{(y^+)}{(\delta^+)} \quad (1.71)$$

$$s = \frac{\tau_L}{\tau_G + \tau_L} \quad (1.72)$$

$$A^+ = 25,1$$

$$\hat{f} = \exp \left[-1,66 \left(1 - \frac{\tau}{\tau_w} \right) \right] \quad (1.73)$$

Sus autores consideran esta ecuación válida hasta $(y^+)/(\delta^+) \leq 0,6$; desde este valor de 0,6 hasta la superficie consideran constante la viscosidad turbulenta e igual a la correspondiente a $(y^+)/(\delta^+) = 0,6$. Obtienen un buen ajuste entre los espesores determinados a partir de esta ecuación y los determinados por las ecuaciones de régimen laminar para Reynolds bajos, o por la correlación empírica de Brauer para $Re > 400$:

$$\delta = \frac{3 \nu^2}{g \sin \theta}^{1/3} Re^{8/15} (400)^{-1/5} \quad (1.74)$$

El coeficiente s indica la influencia de una corriente de gas adyacente a la película; su valor es 1 en ausencia de circulación de gas. El coeficiente \hat{f} se incluye como un factor amortiguador de la turbulencia.

1.4.4.- EFECTOS DE ENTRADA Y SALIDA DE LA COLUMNA.

En la figura (1.10) se muestra un esquema de los posibles efectos de entrada y salida. El tratamiento hidrodinámico de los efectos de entrada de una película líquida precisa de la resolución de las ecuaciones de Navier-Stokes para las coordenadas y y z , y de la ecuación de continuidad:

$$v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} \right) - g \sin \theta \quad (1.75)$$

$$v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial y} = - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right) - g \cos \theta \quad (1.76)$$

$$\frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (1.77)$$

Ello ha sido adoptado por diferentes autores adoptando diversas suposiciones que les permitían obtener ecuaciones más fácilmente resolubles numéricamente: (Scriven & Pigford, 1.958), (Strobel & Whitaker, 1.969), (Cerro & Whitaker, 1.971), (Tekic & Col. 1.983) y a su vez (Cerro & Scriven, 1.980), dan una relación entre el espesor adicional y la coordenada adimensional. Estas teorías se ajustan aceptablemente a resultados experimentales.

Pierson & Whitaker (1.977), dan una ecuación empírica para la longitud de entrada - Le -, distancia de la entrada a la que el flujo se hace uniforme, en función del número de Reynolds:

$$Le \simeq (2 \nu^2 / g)^{1/3} Re^{4/3} \quad (1.78)$$

El efecto de la circulación de un gas adyacente a la película líquida, sobre la longitud de entrada, es discutido por Cerro & Whitaker (1.974), llegando a la conclusión de que no es importante, excepto en sistemas a presiones moderadas, donde:

$$\rho_L \mu_L / \rho_G \mu_G < 10$$

Diversos autores han observado la presencia de una banda en el extremo inferior de columnas de paredes mojadas donde la velocidad superficial es prácticamente cero. En esta

banda el espesor de la película es mayor que en el resto de la columna. (Lynn & Col. 1.955).

Cook & Reginald (1.973), estudiaron este fenómeno y llegaron a la conclusión de que era debido a la presencia de agentes tensioactivos formando una película sobre la superficie del líquido. Estos autores encontraron que la altura de esta banda no dependía de la altura de la columna y que disminuye al aumentar el número de Reynolds, de forma más pronunciada en régimen turbulento que en régimen laminar.

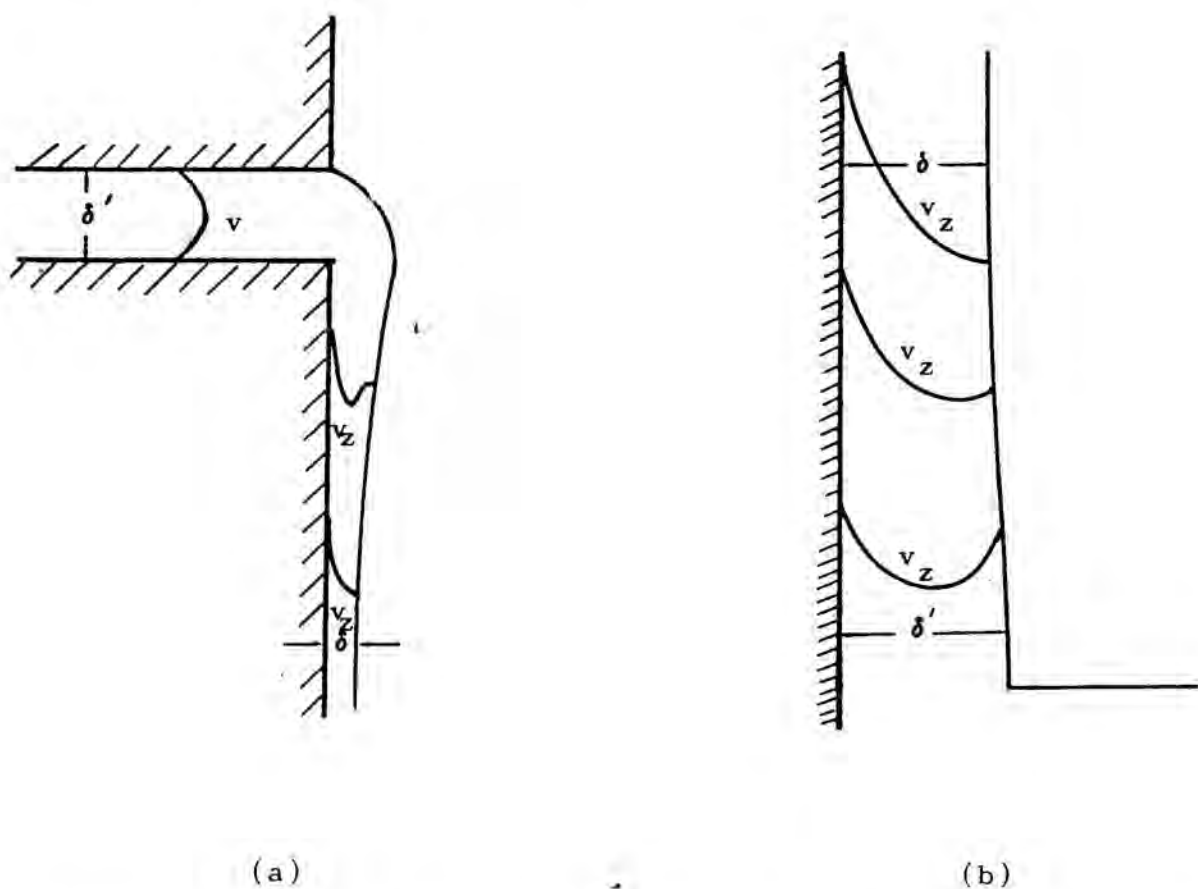


Figura 1.10 - (a) Efectos de entrada. (b) Efectos de salida

1.5.- TRANSFERENCIA DE MATERIA.

En este apartado se expondrán las teorías existentes que intentan explicar los mecanismos de transferencia de materia entre un gas y un líquido.

1.5.1.- ECUACIONES FUNDAMENTALES.

La ecuación de continuidad - balance microscópico de materia - permite, mediante su integración, determinar los perfiles de concentración. Aplicada a un componente A, la ecuación de continuidad es (Ver, por ejemplo, Costa & Col, 1.984):

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{N}_A - \sum_{i=1}^R q_{iA} r_i = 0 \quad (1.79)$$

y para coordenadas cartesianas y , z , en régimen estacionario y con densidad constante, siendo $v_x = 0$, queda:

$$v_y \frac{\partial c_A}{\partial y} + v_z \frac{\partial c_A}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial c_A}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial c_A}{\partial z} \right) + R_A \quad (1.80)$$

La difusión molecular en la dirección z para una columna de paredes mojadas, suele ser despreciable frente al transporte convectivo de materia en la misma dirección. Por otra parte, el transporte convectivo de materia en la dirección y , para flujos completamente desarrollados, sólo tiene lugar por un mecanismo turbulento, y por similitud con la transferencia de cantidad de movimiento (ecuación 1.17), se puede definir

una difusividad turbulenta. La ecuación de continuidad queda:

$$v_z \frac{\partial c_A}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D_T \frac{\partial c_A}{\partial y} \right) + r_A \quad (1.81)$$

con $D_T = D + D_t$ (1.82)

y la densidad de flujo de transferencia de materia en la dirección y , sería:

$$N_A = - (D + D_t) \frac{\partial c_A}{\partial y} \quad (1.83)$$

Estas ecuaciones son válidas para la fase gas y para la fase líquida, y requieren una condición de equilibrio en la interfaz para la resolución completa del sistema.

Ante la dificultad de resolver las anteriores ecuaciones, se suele representar la densidad de flujo másico como el producto de un coeficiente de transferencia por la diferencia de concentraciones entre la interfaz y el seno de la fase:

$$N_A = K_G (c_A^G - c_A^{iG}) = K_L (c_A^{iL} - c_A^L) \quad (1.84)$$

siendo

$$c_A^{iL} = f(c_A^{iG}) \quad (1.85)$$

La expresión (1.85), en el caso de no existir resistencia interfacial a la transferencia de materia, representa la condición de equilibrio en la interfaz. Si se cumple la ley de Henry se puede expresar como:

$$c_A^{iG} = m c_A^{iL} \quad (1.86)$$

lo que permite definir un coeficiente global de transferencia de materia de forma que se cumpla:

$$N_A = K (c_A^G - c_A^L) \quad (1.87)$$

y puede demostrarse inmediatamente que:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_G} + \frac{m}{K_L} \quad (1.88)$$

Es frecuente el uso de un número adimensional llamado número de Sherwood, que expresa la relación entre la transferencia de materia global y la que tendría lugar por difusión molecular, definido como:

$$Sh = \frac{K d}{D} \quad (1.89)$$

Se ha realizado mucho trabajo experimental para obtener correlaciones empíricas entre Sh y otros números adimensionales, como el número de Reynolds, el número de Schmidt (Sc), etc., con el objetivo básico del diseño de columnas de absorción física.

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (1.90)$$

1.5.2.- TRANSFERENCIA EN LA FASE GAS.

Por lo general, en los procesos en columna de paredes mojadas, la reacción tiene lugar en la fase líquida; la ecuación (1.81) se simplifica a:

$$u_z \frac{\partial c_A}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D_T \frac{\partial c_A}{\partial y} \right) \quad (1.91)$$

para la fase gas.

Esta ecuación ha sido resuelta por Hikita y Ishimi (1.976) para régimen laminar. A partir del perfil de velocidad que se da en la ecuación (1.2) obtienen perfiles de concentración y números de Sherwood. Estos números de Sherwood los comparan con resultados experimentales de absorción de amoníaco obteniendo una buena correlación. Hikita & Col. (1.979) resuelven el caso de flujo circular del gas en el centro del tubo, suponiendo que no hay transporte convectivo en la dirección z en la zona dada por la fórmula (1.8). Obtienen perfiles de concentración para las dos zonas de flujo en el gas (fig. 1.1c), y números de Sherwood que son comparados con resultados experimentales para la absorción de metanol con agua.

Boyadzhiev (1.971) obtiene analíticamente una aproximación a los perfiles de concentración y números de Sherwood, para el caso de flujo laminar del gas, teniendo en cuenta efectos de entrada.

En el caso de régimen turbulento, la difusividad de remolino D_t depende de la coordenada y , lo que hace no integrable la ecuación (1.91). Hikita & Col. (1.978) suponen $D_t = 1,18\nu_t$, resuelven numéricamente la ecuación de continuidad en coordenadas cilíndricas, y obtienen el perfil de concentración, y de éste el número de Sherwood, para los casos de equicorriente y contracorriente. Comparan los resultados numéricos con resultados experimentales de absorción de amoníaco.

Lin & Col. (1.953), sin tener en cuenta el transporte convectivo en la dirección z , suponen en la pared, $0 \leq y^+ \leq 5$, que $D_t = \nu_t$ y vienen dadas por la expresión (1.15), y que en la región turbulenta el transporte molecular es despreciable frente al turbulento. Integran la ecuación de continuidad en estas condiciones para obtener expresiones para el coeficiente de transporte y el perfil de concentración.

Vieth & Col. (1.963) suponen:

$$y^{++} = \frac{y u_o}{\nu} \frac{f}{2} \quad (1.92)$$

$$y \quad \nu_t = \nu \beta (y^{++})^3 \quad (1.93)$$

donde β es un coeficiente empírico, y con un tratamiento similar al de Lin, obtienen expresiones para el coeficiente de transferencia y el perfil de concentración.

Según la analogía de Prandtl, (Davies, 1.972), a partir de la existencia de una zona laminar y otra turbulenta se puede llegar a la expresión:

$$Sh = 0,05 (Re)^{0,8} (Sc)^{0,5} \quad (1.94)$$

Davies (1.972) en un análisis más riguroso, y basándose en el de Levich (1.962), llega a la ecuación:

$$K_G = \frac{D / \delta_2}{1,5 + [0,20 / (Sc)^{2/3}] \ln (y_b / \delta_1) - 1,57 / (Sc)^{2/3}} \quad (1.95)$$

donde

$$\delta_1 = \frac{5 \nu}{u_o} \quad (1.96)$$

es el espesor de una subcapa de régimen viscoso,

$$\delta_2 = 1,8 \delta_1 (D / \nu)^{1/3} \quad (1.97)$$

es el espesor de una subcapa de difusión laminar, e y_b es el espesor de capa límite.

Otros tratamientos del problema de determinar coeficientes de transferencia de materia en la fase gas, se basan en correlaciones empíricas del número de Sherwood en función

de otros números adimensionales. La correlación más frecuentemente usada es la de Gilliland-Sherwood (1.934):

$$\text{Sh} = 0,023 (\text{Re})^{0,83} (\text{Sc})^{0,44} \quad (1.98)$$

en la cual el número de Sherwood incluye el cociente entre la presión total y la presión parcial del gas inerte.

Hughmark (1.979) postula tres resistencias en serie a la transferencia de materia según la fórmula:

$$\frac{1}{K_G^+} = \frac{1}{K_B^+} + \frac{1}{K_T^+} + \frac{1}{K_C^+} \quad (1.99)$$

donde el supraíndice "+" se refiere a un coeficiente adimensional,

$$K_G^+ = \frac{K_G}{u_o} \quad (1.100)$$

y los subíndices B, T y C se refieren a las tres zonas, límite, transición y central, respectivamente. El mismo autor (1.980) aplica la ecuación (1.99) a una columna de paredes mojadas, despreciando K_B^+ debido a la interfase gas-líquido, y dando para K_T^+ y K_C^+ las expresiones:

$$K_T^+ = (0,0094/\text{Sc})^{\frac{1}{2}} \left\{ \text{Sc}^{\frac{1}{2}} / \text{arctg} [34,6(0,0094\text{Sc})^{\frac{1}{2}}] - \text{arctg} [5,5(0,0094\text{Sc})^{\frac{1}{2}}] \right\} \quad (1.101)$$

$$K_C^+ = \frac{7,16}{(\text{Sc}) (\text{Re}) (f/2)^{\frac{1}{2}}} + 2(f/2)^{\frac{1}{2}} \quad (1.102)$$

Estas ecuaciones se correlacionan bien con los resultados experimentales de Gilliland y Sherwood (1.934).

McCready y Hanratty (1.984) dan para el coeficiente

de transferencia de materia entre un sólido y un fluido, asimilable a la transferencia entre un gas y una película líquida, la expresión:

$$\frac{K_G}{u_o} = 0,8 (Sc)^{-0,704} \quad (1.103)$$

1.5.3.- TRANSFERENCIA DE MATERIA EN EL LIQUIDO.

En régimen laminar, diversos autores han dado soluciones para el perfil de concentración en una película líquida. Para absorción física, es decir sin reacción química, la ecuación de continuidad con el perfil parabólico de velocidad dado por la ecuación (1.36) queda de la forma:

$$\frac{g}{2 \nu} \left(y \delta - \frac{y^2}{2} \right) \frac{\partial c_A}{\partial z} = D \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} \quad (1.104)$$

Emmert y Pigford (1.954) obtuvieron una solución en forma de serie de exponenciales de un parámetro adimensional función de la difusividad, el tiempo de contacto, y el espesor de la película.

Para el caso de reacción química, una solución fue dada por Best y Horner (1.979) obteniendo incrementos de absorción con respecto a la absorción física.

Gottifredi & Col. (1.972) han resuelto el caso de absorción en una película líquida con un gas circulando paralelamente a su superficie libre, con y sin reacción química, obteniendo incrementos del número de Sherwood respecto a la absorción física, en función de la coordenada z .

Para el caso de transferencia de materia en régimen turbulento, o como simplificación del caso de régimen laminar,

se han adoptado diversas teorías que asumiendo distintas hipótesis intentan representar la absorción de una forma simple. Algunas de estas teorías se exponen a continuación.

- Teoría de la película de Whitman.

La teoría de la película (Whitman, W.G., 1.923) considera que junto a la interfase gas-líquido, existe una película de líquido de espesor δ_2 dependiente de la hidrodinámica, dentro de la cual el transporte es únicamente molecular, y fuera de los límites de la película la concentración se considera uniforme.

Despreciando el término convectivo, sin reacción química y con difusividad constante la ecuación (1.81) queda:

$$\frac{d^2 c_A}{dy^2} = 0 \quad (1.105)$$

con las condiciones límite:

$$\text{para } y = 0 \quad c_A = c_A^i$$

$$\text{para } y = \delta_2 \quad c_A = \bar{c}_A$$

integrando resulta:

$$\frac{dc_A}{dy} = \frac{c_A^i - \bar{c}_A}{\delta_2} \quad (1.106)$$

y

$$K_L = \frac{D}{\delta_2} \quad (1.107)$$

Experimentalmente se ha demostrado que K_L es proporcional a D , lo que indica que δ_2 depende de la difusividad.

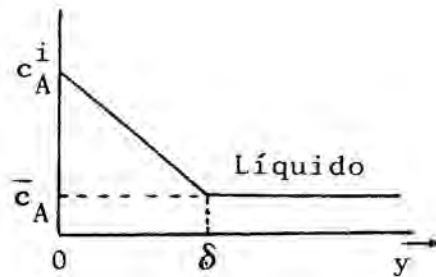


Figura 1.11 - Perfil de concentración según la teoría de la película.

- Teoría de la penetración de Higbie.

En esta teoría (Higbie, R., 1.935) se establece que la superficie del líquido es renovada por elementos de fluido provenientes del seno de la fase, y que estos elementos, después de permanecer todos ellos el mismo tiempo, t_D , en la superficie, son reemplazados a su vez.

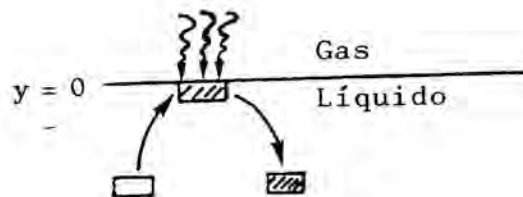


Figura 1.12 - Renovación de elementos de fluido en la superficie, según la teoría de la penetración.

Las ecuaciones aplicables a un sistema descrito de este modo serán las correspondientes a un gas que se difunde en un líquido de espesor semiinfinito, pues se supone que en el tiempo t_D de permanencia del elemento de líquido en la superficie, éste se mantiene muy lejos de la saturación. La ecuación (1.81) queda:

$$D \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} = \frac{\partial c_A}{\partial t} \quad (1.108)$$

con las condiciones límite:

$$\begin{aligned} \text{para } t = 0 & \quad c_A = c_A^o \\ \text{para } y = 0 & \quad c_A = c_A^i \\ \text{para } y = \infty & \quad c_A = c_A^o \end{aligned}$$

Esta ecuación es integrable, resultando:

$$c_A = (c_A^i - c_A^o) \operatorname{erfc} \left(y/2(Dt)^{\frac{1}{2}} \right) + c_A^o \quad (1.109)$$

y

$$\bar{N}_A = -D \left(\frac{dc_A}{dy} \right)_{y=0} = D \frac{c_A^i - c_A^o}{(D\pi t)^{\frac{1}{2}}} \quad (1.110)$$

Suponiendo que cada elemento de fluido permanezca en la superficie un tiempo t_D , la velocidad media de absorción será:

$$\bar{\bar{N}}_A = \frac{1}{t_D} \int_0^{t_D} \bar{N}_A dt = (c_A^i - c_A^o) 2 (D/\pi t_D)^{\frac{1}{2}} \quad (1.111)$$

y

$$K_L = 2 (D/\pi t_D)^{\frac{1}{2}} \quad (1.112)$$

La hidrodinámica del sistema viene descrita por t_D . Cuanto menor sea éste tanta mayor renovación habrá, y mayor será la cantidad de gas absorbido a igualdad de las otras facetas.

Aplicada la teoría de la penetración a la absorción en columna de paredes mojadas con líquido laminar o con ondas, t_D se puede tomar igual al tiempo de contacto de la superficie del líquido con el gas:

$$t_D = \frac{L}{v_{\max}} \quad (1.113)$$

y

$$K_L = 2 \left(\frac{2 L D v}{\pi g \delta^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.114)$$

- Teoría de la penetración de Danckwerts.

Danckwerts (1.951) modificó la teoría de Higbie considerando que no todos los elementos de líquido que llegan a la superficie permanecen en ella el mismo tiempo, sino que existe una distribución de edades. Define s como constante para una hidrodinámica dada e igual a la velocidad media de renovación en la superficie, y $\Psi(t)$ como la fracción unitaria de interfase compuesta por elementos cuyas edades están comprendidas entre t y $t+dt$. Con estas modificaciones de la teoría de Higbie se llega a:

$$\bar{N}_A = (D s)^{\frac{1}{2}} (c_A^i - c_A^o) \quad (1.115)$$

y

$$K_L = (D s)^{\frac{1}{2}} \quad (1.116)$$

La hidrodinámica viene descrita por s . Cuanto mayor sea s mayor será la renovación.

Danckwerts (1.970) ha aplicado las teorías de película y penetración a distintos sistemas, entre ellos la columna de paredes mojadas, para procesos con y sin reacción química, y de estos últimos para reacciones de primer y segundo orden, respecto a la velocidad de reacción: lentas, rápidas e instantáneas.

- Teoría película-penetración de Marcello y Toor.

Marcello y Toor (1.958) sustituyeron la condición límite $y = \infty$; $c_A = \text{finito}$, de la teoría de penetración, por la condición límite $y = \delta_2$; $c_A = \bar{c}_A$, obteniendo para cortos tiempos de contacto:

$$N_A = (c_A^i - \bar{c}_A) \left(\frac{D}{\pi t_D} \right)^{\frac{1}{2}} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left(- \frac{n^2 \delta_2^2}{D t_D} \right) \right] \quad (1.117)$$

y para tiempos de contacto largos:

$$N_A = (c_A^i - \bar{c}_A) \frac{D}{\delta_2} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left(- n^2 \pi^2 \frac{D t_D}{\delta_2^2} \right) \right] \quad (1.118)$$

Las ecuaciones son equivalentes, y para tiempos cortos

la primera se aproxima al resultado de la teoría de la penetración (ecuación 1.111) y para tiempos largos al resultado de la teoría de la película (ecuación 1.106).

En este modelo, a diferencia de los anteriores, la influencia de la hidrodinámica del sistema es descrita por dos parámetros: δ_2 y t_D .

Se han publicado, a parte de las ya indicadas, una serie de teorías que estudian la difusividad turbulenta, D_t , la relacionan con las propiedades del líquido, y determinan su variación con la coordenada y .

Para una fase líquida, normalmente, se encuentran números de Schmidt altos que hacen que la difusividad turbulenta no sea despreciable frente a la difusividad laminar, aunque sí lo sea la viscosidad turbulenta. Es decir que incluso para circulación del líquido en régimen laminar, puede ser importante la difusividad turbulenta.

- Modelo de Levich-Davies.

Levich (1.962) supone la difusividad turbulenta amortiguada por la interfase gas-líquido, al igual que la viscosidad turbulenta, según la ecuación (análoga a la expresión 1.67):

$$D_t = \frac{0,4 \rho v_o^3 y^2}{\sigma} \quad (1.119)$$

y obtiene el espesor δ_2 de la subcapa de difusión laminar donde $D_t < D_L$:

$$\delta_2 = \left(\frac{D_L \sigma}{0,4 \rho v_o^3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.120)$$

y según el modelo de Levich:

$$K_L = \frac{D_L}{\delta_2} \quad (1.121)$$

análoga a la ecuación (1.107).

Haciendo un análisis más riguroso Davies (1.972) supone difusión sólo laminar en la subcapa de espesor δ_2 , sólo turbulenta según la ecuación (1.119) en la zona de $\delta_2 < y \leq \delta_1$, y concentración igual a la del seno de la fase en $y = \delta_1$, para obtener para números de Schmidt altos:

$$K_L = \frac{D}{2 \delta_2} \quad (1.122)$$

o

$$K_L = 0,32 D^{1/2} v_o^{3/2} \rho^{1/2} \sigma^{-1/2} \quad (1.123)$$

La integración de la ecuación (1.83) entre $y = 0$ e $y = \delta_1$, con $c_A = \bar{c}_A$ para $y = \delta_1$, y difusividad turbulenta dada por la fórmula (1.119) permite obtener:

$$K_L = \frac{D}{\delta_2 \operatorname{arctg}(\delta_1/\delta_2)} \quad (1.124)$$

que para números de Schmidt altos sería equivalente a:

$$K_L = \frac{2}{\pi} \frac{D}{\delta_2} \quad (1.125)$$

Otros autores (Henstock & Hanratty, 1.979); Lamont & Scott, 1.970, y Fortescue & Pearson, 1.967) también dan relaciones para D_T que dependen del cuadrado de la distancia a la superficie:

$$D_T = b \cdot y^2 \tag{1.126}$$

y determinan b a partir de las condiciones de flujo. King (1.966), hace depender la difusividad turbulenta de y^4 . Empíricamente se ha determinado b , suponiendo despreciables los términos convectivo y de reacción química, con lo que la ecuación (1.78) queda de la forma:

$$\frac{d}{dy} \left[(1 + b y^2) \frac{dc_A}{dy} \right] = 0 \tag{1.127}$$

la integración de la cual permite llegar, para una película de espesor semiinfinito, a:

$$k_L = \frac{2}{\pi} \sqrt{b D} \tag{1.128}$$

Jarabo (1.977) obtuvo mediante absorción de CO_2 por diferentes alcoholes, en columna de paredes mojadas, una relación entre el coeficiente b y los números adimensionales de Reynolds, de tensión superficial y geométrico, tal como indica la ecuación:

$$b = 1.511 \cdot 10^9 \text{ Re} \cdot \left(\frac{\mu^2}{\rho \sigma r} \right) \left(\frac{r}{L} \right) \tag{1.129}$$

Prasher (1.974) obtiene:

$$D_t = 2,93 \cdot 10^{-3} \frac{\rho}{\sigma} \left(\frac{\delta^2 \Gamma^3}{\nu} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{1.130}$$

Lamourelle y Sandall (1.972) integraron la ecuación (1.123) para espesores finitos, obteniendo:

$$Sh = \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{b \delta^2}{D}} \quad (1.131)$$

Menez y Sandall (1.974), resolvieron la ecuación con reacción química:

$$\frac{d}{dy} \left[(1 + b y^2) \frac{d c_A}{dy} \right] = k c \quad (1.132)$$

para hallar soluciones para el número de Sherwood a regímenes de reacción instantánea, muy rápida, rápida, y muy lenta, comparando los resultados con los de la integración numérica de la ecuación.

El efecto de un gas que circule paralelamente a la superficie libre del líquido, sobre la transferencia de materia en el líquido, fue estudiado por Henstck & Hanratty (1.979). Estos autores obtuvieron una ecuación empírica relacionando el coeficiente de transferencia con el número de Reynolds del gas y del líquido:

$$k_L = \frac{D_L}{\delta} \sqrt{Sc} \ 0,0077 \ \gamma^{3/2} \left[1 + 1,8 \exp(-30F) \right] \quad (1.133)$$

con:

$$\gamma = \left[\left(0,707 Re_{LF}^{0,50} \right)^{2,5} + \left(0,0379 Re_{LF}^{0,90} \right)^{2,5} \right]^{0,40} \quad (1.134)$$

$$Re_{LF} = 4 Re_L \quad (1.135)$$

$$y \quad F = \frac{\gamma}{Re_G^{0,90}} \frac{v_L}{v_G} \sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_G}} \quad (1.136)$$

Para estos autores anteriores, la turbulencia es amortiguada en la superficie por fuerzas viscosas. Dan para la difusividad turbulenta la expresión:

$$D_t = \frac{\delta v^*{}^3}{\nu^2} y^2 \quad (1.137)$$

con:
$$v^* = \sqrt{\frac{2/3 \tau_L + 1/3 \tau_G}{\rho_L}} \quad (1.138)$$

Aiba & Col, (1.981), obtuvieron para el efecto de la circulación del gas, la ecuación:

$$k_L = \frac{U}{\sqrt{Sc}} \cdot 0,35 \cdot 10^{-3} \left[1 - 0,85 \exp(-0,02 Re'_{sc}) \right] \quad (1.139)$$

donde:
$$Re'_{sc} = \frac{u_i^* k_s}{\nu_G} \quad (1.140)$$

u_i^* es la velocidad característica de la turbulencia, debida al rozamiento en la fase gas, y k_s es una rugosidad interfacial.

Estas dos magnitudes las determinaron experimentalmente McCready y Hanratty (1.984) a partir de resultados experimentales, llegando a la destacable conclusión de que la turbulencia generada en la interfase por la circulación de un gas, puede ser más importante para la transferencia de materia que la generada en la pared. El efecto del gas se hace más importante para espesores de película mayores, lo que explicaron por la amortiguación de la turbulencia generada en la interfase por la pared.

Jepsen y Col, (1.966), han efectuado medidas de difusividad turbulenta en una película de líquido. A pesar de la dispersión de los resultados, llegan a la conclusión de que la difusión turbulenta, como era de esperar, disminuye tanto al acercarse a la pared como en el caso de acercarse a la superficie libre.

1.6.- TRANSFERENCIA DE CALOR.

1.6.1.- ECUACIONES FUNDAMENTALES.

El balance microscópico de calor, ecuación de continuidad, permite mediante una integración obtener los perfiles de temperatura. La ecuación general con una temperatura de referencia es (ver por ejemplo Costa y Col, 1.984):

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \hat{c}_p (T - T^*) \right] &= - \vec{\nabla} \cdot \rho \vec{v} \hat{c}_p (T - T^*) - \vec{\nabla} \cdot \vec{q} - \vec{\tau} : \vec{\nabla} \vec{v} + \\
 &\quad (a) \qquad \qquad \qquad (b) \qquad \qquad \qquad (c) \qquad \qquad (d) \\
 + \frac{\partial p}{\partial t} + \vec{v} : \nabla p + \sum_{i=1}^R r_i (-\Delta \hat{H}_i^*) &\qquad \qquad \qquad (1.141) \\
 &\quad (e) \qquad \qquad (f) \qquad \qquad \qquad (g)
 \end{aligned}$$

Esta ecuación se puede simplificar despreciando los términos de " generación " de calor debidos a variaciones de presión y al rozamiento viscoso y el transporte de calor debido a la densidad de flujo laminar de cantidad de movimiento, (d,e, y f), términos generalmente poco importantes. La ecuación queda de la forma:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \hat{c}_p (T - T^*) \right] &= - \vec{\nabla} \cdot \rho \vec{v} \hat{c}_p (T - T^*) - \vec{\nabla} \cdot \vec{q} + \\
 &\quad + \sum_{i=1}^R r_i (-\Delta \hat{H}_i^*) \qquad \qquad \qquad (1.142)
 \end{aligned}$$

Para un sistema estacionario, con circulación del fluido en la dirección z se puede despreciar el transporte por conducción en esa misma dirección q_z , y si el sistema es simétrico respecto a la coordenada x , tomando como temperatura de referencia cero grados, la ecuación queda:

$$v_z \frac{\partial (c_p T)}{\partial z} = - \frac{\partial}{\partial y} q_y + \sum_{i=1}^R r_i (-\Delta \hat{H}_i^*) \quad (1.143)$$

donde q_y viene dado por la ley de Fourier según la ecuación:

$$q_y = k \frac{\partial T}{\partial y} \quad (1.144)$$

De forma análoga a las ecuaciones de transferencia de cantidad de movimiento y de transferencia de materia, se puede definir una difusividad térmica turbulenta α_t que represente el transporte convectivo de calor debido a las fluctuaciones de velocidad, de forma que la ecuación (1.138) quedaría:

$$q_y = \rho \hat{c}_p (\alpha + \alpha_t) \frac{\partial T}{\partial y} \quad (1.145)$$

siendo

$$\alpha = \frac{k}{\rho \hat{c}_p} \quad (1.146)$$

La densidad de flujo de calor se puede representar también como el producto de un coeficiente de transmisión de

calor multiplicado por el incremento de temperaturas:

$$q_y = h (T_2 - T_1) \quad (1.147)$$

donde este coeficiente h engloba la transferencia de calor por conducción, por convección y por radiación, y su inverso, $1/h$, representa la resistencia a la transmisión de calor.

La resistencia a la transmisión de calor en un sistema es igual a la suma de resistencias individuales. Así, por ejemplo, en un sistema gas-líquido el coeficiente global de transmisión de calor se determinaría por la ecuación:

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{h_G} + \frac{1}{h_L} \quad (1.148)$$

Al igual que para la transferencia de materia, es frecuente el uso de un número adimensional, el número de Nusselt (Nu), que expresa el cociente entre la transferencia global de calor y la que tendría lugar por conducción:

$$Nu = \frac{h d}{k} \quad (1.149)$$

El número de Nusselt se correlaciona frecuentemente con otros números adimensionales como el de Reynolds (Re) y el de Prandtl (Pr) siendo:

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha} \quad (1.150)$$

Otro número adimensional de interés es el número de Stanton (St), que es la relación entre la transferencia global de calor y la debida a la velocidad y capacidad calorífica del gas:

$$St = \frac{h}{\rho v c_p} \quad (1.151)$$

1.6.2.-TRANSFERENCIA DE CALOR EN EL GAS.

Teniendo en cuenta que la reacción tiene lugar normalmente en el líquido, si las variaciones de densidad son pequeñas y k_G y C_p se pueden considerar constantes, la ecuación (1.143) queda de la forma, para régimen laminar y coordenadas cilíndricas:

$$u_z \rho c_p \frac{\partial T}{\partial z} = - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \left(-k \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right] \quad (1.152)$$

ecuación que con el perfil de velocidades obtenido en la ecuación (1.2) y las condiciones límite:

$$\begin{aligned} r = r_i & \quad T = T_i \\ r = 0 & \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \end{aligned} \quad (1.153)$$

se puede integrar numéricamente.

En el caso de régimen turbulento es necesaria una expresión para α_t . Es frecuente considerar $\alpha_t = \nu_t$ aunque esto no sea rigurosamente cierto, parece una buena aproximación. Algunos valores dados para el número de Prandtl turbulento, definido como $Pr_t = \nu_t / \alpha_t$ son 1; 0,9; 0,89; etc (Yih y Liu, 1.983).

Basándose en la analogía de Prandtl, Davies (1.972), llega a la ecuación:

$$Nu = 0,05 (Re)^{0,8} (Pr)^{0,4} \quad (1.154)$$

válida para un rango de Pr entre 0,8 y 16, dentro del cual se encuentran fluidos comunes como el agua y el aire.

Esta ecuación es análoga a la ecuación (1.91) para la transferencia de materia. Para más altos números de Prandtl y considerando tres zonas de flujo distintos, este mismo autor llega a la ecuación:

$$Nu = 0,015 (Re)^{0,88} (Pr)^{0,33} \quad (1.155)$$

Johnson y Crynes (1.974), en su modelo de sulfonación en reactor de paredes mojadas utilizaron la ecuación:

$$Nu = (2,0) 0,023 (Re)^{0,8} (Pr)^{0,33} \quad (1.156)$$

donde introducen el factor (2,0) para tener en cuenta el aumento de la transferencia debido a las ondas en el líquido.

La ecuación (1.96) para la transferencia de materia, es válida también para las transferencias de calor (Hughmark, 1979) tomando la forma:

$$\frac{1}{h_G^+} = \frac{1}{h_B^+} + \frac{1}{h_T^+} + \frac{1}{h_C^+} \quad (1.157)$$

En este mismo artículo, Hughmark, da para h_C^+ , h_T^+ y h_B^+ las expresiones:

$$h_c^+ = 2 \sqrt{f/2} \quad (1.158)$$

$$h_T^+ = \left(\frac{0,0094}{Pr} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{(Pr)^{\frac{1}{2}}}{\text{arc tg} \left[34,6 (0,0094 Pr)^{\frac{1}{2}} \right] - \text{arc tg} \left[5,5 (0,0094 Pr)^{\frac{1}{2}} \right]} \quad (1.159)$$

$$h_B^+ = 0,547 (Pr)^{-0,88} \quad (1.160)$$

1.6.3.- TRANSFERENCIA DE CALOR EN EL LIQUIDO.

Considerando el espesor del líquido despreciable frente al radio, la ecuación (1.143) se puede expresar en coordenadas cartesianas de la forma:

$$v_z \rho c_p \frac{\partial T}{\partial z} = - \left\{ \frac{\partial}{\partial y} \left[- (k + k_t) \frac{\partial T}{\partial y} \right] \right\} + \sum_{i=1}^R r_i (-\Delta \tilde{H}_i^*) \quad (1.161)$$

y en régimen laminar:

$$v_z \frac{\partial T}{\partial z} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \sum_{i=1}^R r_i (-\Delta \tilde{H}_i^*) \quad (1.162)$$

Esta última ecuación se puede resolver con el perfil de velocidades dado por la ecuación (1.40), y las condiciones límite de temperatura inicial y temperaturas en la pared y la interfase. Davis (1.979), en la simulación de la sulfonación, supone en columna de paredes mojadas que la reacción tiene lugar en la interfase, con lo que introduce la " generación " de calor como condición límite y resuelve analíticamente la ecuación, obteniendo perfiles de temperatura.

En régimen turbulento son necesarias expresiones para α_t . Dukler (1.959) supone $\alpha_t = \nu_t$ y lo obtiene de la ecuación de Deissler para $y^+ < 20$:

$$\alpha_T = \nu_T = n^2 u y \left(1 - e^{-\frac{n^2 u y}{\mu_L / \rho_L}} \right) \quad (1.163)$$

y de la expresión de Von Karman para $y^+ > 20$:

$$\alpha_T = \nu_T = x \left(\frac{du}{dy} \right)^3 / \left(\frac{d^2u}{dy^2} \right)^2 \quad (1.164)$$

resolviendo numéricamente la ecuación (1.139) que en forma adimensional queda:

$$\frac{q_y}{q_{y_0}} = \frac{1}{Pr_L} + \frac{\alpha_t c_{pL} \rho_L}{(\mu_{L_0} / \rho_{L_0}) c_{pL_0} \rho_{L_0}} \frac{dT^+}{dy^+} \quad (1.165)$$

donde el subíndice "o" indica condiciones en la pared y T^+ viene dado por la fórmula:

$$T^+ = \frac{C_{pL_o} (T_o - T) \rho_{L_o} v^*}{q_o} \quad (1.166)$$

y obteniendo T^+ en función de y^+ .

Yih y Liu (1.983) hacen una revisión de las expresiones dadas por otros autores para α_T , y a su vez proponen la ecuación (1.70), dada anteriormente, con Pr_t dado por la fórmula:

$$Pr_t = \frac{v_t}{\alpha_t} = \frac{1 - \exp \left[-y^+ \left(\frac{\tau}{\tau_p} \right)^{\frac{1}{2}} \right] / A^+}{1 - \exp \left[-y^+ \left(\frac{\tau}{\tau_p} \right)^{\frac{1}{2}} \right] / B^+} \quad (1.167)$$

con $A^+ = 25,1$

$$B^+ = (Pr)^{-\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^5 C_i (\log Pr)^{i-1} \quad (1.168)$$

$$C_1 = 34,96$$

$$C_2 = 28,97$$

$$C_3 = 33,95$$

$$C_4 = 6,33$$

$$C_5 = -1,186$$

y τ / τ_p definido como en la ecuación (1.71)

2.- MODELO MATEMATICO

2.- MODELO MATEMATICO.

2.1.- DESCRIPCION GENERAL.

El reactor de película descendente puede considerarse un caso peculiar de un reactor tubular no catalítico. Si bien se describe el modelo para el caso específico de "sulfonación", el modelo es general y aplicable a cualquier otro proceso que se lleve a cabo en el tipo de reactor indicado.

El nivel de descripción a emplear deberá ser el nivel microscópico, pues a lo largo del reactor cambian continuamente las condiciones y concentraciones del sistema. Además, y debido a las grandes variaciones de concentración en la dirección axial, hay que tener en cuenta las variaciones en propiedades físicas del sistema tales como densidad, viscosidad y difusividad. La reacción tiene lugar en el seno del líquido con gran desprendimiento de calor, que es eliminado a través de las paredes del reactor, e intercambio con el gas, estableciéndose, por lo tanto, además de los perfiles radiales de velocidad y concentración, un perfil de temperatura. El modelo se planteará para régimen estacionario, que es como comúnmente se trabaja a escala industrial.

Las hipótesis de trabajo que se toman para la elaboración del modelo matemático, y que se justificarán más adelante en los subapartados correspondientes a las transferencias a que hagan referencia, son las siguientes:

- El líquido circula en régimen laminar y el gas en régimen turbulento, en equicorriente.
- La película de líquido es simétrica respecto al eje longitudinal del reactor.

- No existen efectos finales ni a la entrada ni a la salida de las corrientes.
- La transferencia de materia en la fase líquida tiene lugar según un modelo de difusividad turbulenta.
- La solubilidad del SO_3 en el líquido reactante y en el producto de la reacción sigue la ley de Henry.
- La única reacción química que tiene lugar es la de sulfonación de dodecilbenceno (DDB) para dar ácido p-dodecilbencenosulfónico (DDBS). Se desprecian las reacciones secundarias.
- La reacción química es de segundo orden.

Todo ello lleva a la siguiente descripción intuitiva del proceso en un corte longitudinal de la película (véase figura 2.1)

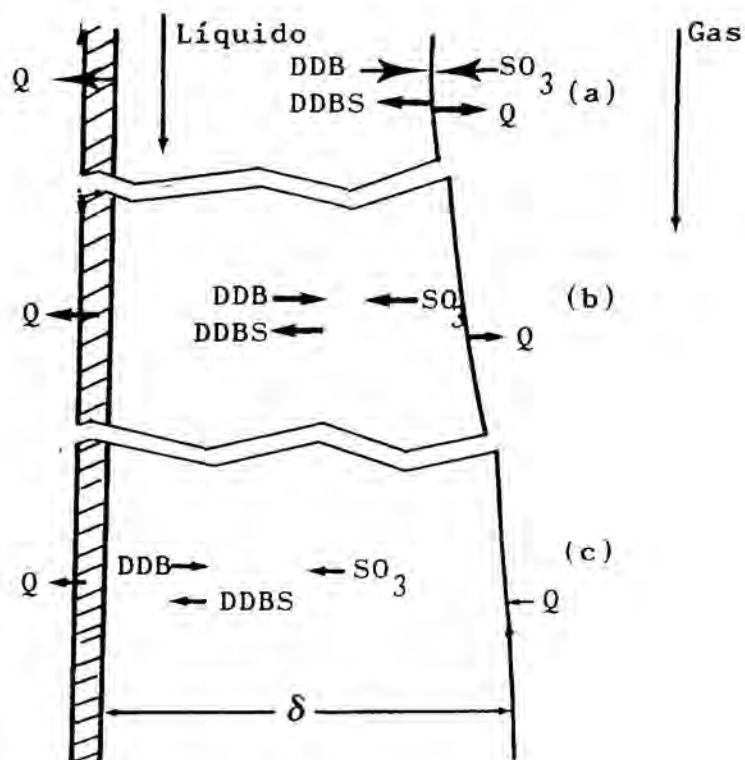


Figura 2.1 - Esquema del proceso.

- a).- Al principio del reactor, el reactante gas se encuentra con una película de DDB puro; la velocidad del proceso prácticamente sólo se encuentra limitada por la velocidad de transferencia de SO_3 desde el seno del gas a la interfaz y por la velocidad de reacción, que es en todo caso alta. La temperatura de la película es baja y por lo tanto la solubilidad del SO_3 es grande. Todo ello hace que, en esta zona del reactor, la velocidad de la reacción sea muy grande, se produzca gran desprendimiento de calor debido a su exotermicidad, y se eleve la temperatura.
- b).- A medida que la reacción se aleja de la entrada la elevación de la temperatura hace que disminuya la solubilidad del SO_3 en el líquido y que aumente la velocidad de reacción. La resistencia a la transferencia de materia en el líquido comienza a hacerse importante debido al aumento de la viscosidad con la conversión, y por tanto, disminución de la difusividad y aumento del grosor de la película. Simultáneamente disminuye la transferencia de SO_3 desde el gas a la película por la caída de concentración de SO_3 en el gas, debido al consumo de este reactivo. La velocidad del proceso se hace más lenta y la temperatura comienza a descender al ser mayor el calor evacuado a través de las paredes del reactor que el desprendido en la reacción.
- c).- Cuando ya la conversión es alta, en las zonas bajas del reactor, la velocidad del proceso se hace mucho más lenta, la temperatura sigue disminuyendo y el aumento de la viscosidad hace que el grosor de la película aumente. La velocidad del proceso está muy limitada por la transferencia de materia en el líquido.

A continuación se plantearán las distintas ecuaciones constitutivas del modelo. Posteriormente se describirá el procedimiento matemático de resolución. En el contexto del modelo, resolverlo consiste en obtener la predicción de los valores de las variables de salida para unos valores dados de las variables de entrada.

2.2.- FLUIDODINAMICA.PERFILES DE VELOCIDAD.

2.2.1.- CIRCULACION DEL GAS.

En los procesos industriales son comunes números de Reynolds del orden de 10.000, y en los experimentos realizados en este trabajo los números de Reynolds fueron del orden de 3.000 ; por lo tanto, al circular el gas en régimen turbulento el perfil de velocidades es descrito por las ecuaciones (1.14),(1.19),(1.22) y (1.23) para las correspondientes tres zonas. Sin embargo, a los efectos del modelo, se puede considerar un frente plano de velocidades, ya que la transferencia en el gas se calculará por ecuaciones empíricas, que no requieren el conocimiento de los perfiles de velocidad. La velocidad en cualquier punto será una velocidad media dada por el cociente entre el caudal volumétrico y la sección de paso, y ésta, se calcula teniendo en cuenta el espesor de la película.

La pérdida de presión en el gas a lo largo del reactor es despreciable, pero sí tiene importancia la influencia de la fricción del gas en el espesor de la película y en las turbulencias creadas en el líquido. El gas a la entrada del reactor está sometido a un ensanchamiento brusco de la sección de paso, por lo que es de esperar que el coeficiente de fricción sea superior al que se determina a partir de las ecuaciones (1.24) ó (1.25). En el modelo se ha determinado el coeficiente de fricción a partir de una ecuación análoga a la de Blasius, (ecuación 1.24):

$$f = A \cdot 0,04 (Re)^{-1/4} \quad (2.1)$$

siendo A una función lineal de la coordenada z; los coeficientes

de la ecuación se dejan como parámetros a determinar a partir de los resultados experimentales. El esfuerzo cortante del gas sobre el líquido se determina por la expresión:

$$\tau_G = f \rho_G U^2 \quad (2.2)$$

2.2.2.- CIRCULACION DEL LIQUIDO.

El número de Reynolds máximo (definido por la ecuación 1.26), para los caudales utilizados en la experimentación, fue de 3. Con este número de Reynolds, aunque sobre una pared vertical el flujo es siempre inestable, se puede considerar laminar (véase subapartado 1.4.2) ya que las pequeñas ondas que pudieran formarse no tendrían influencia sobre el espesor medio de la película ni sobre el perfil parabólico de velocidades.

La ecuación a aplicar, para determinar el espesor de la película, es la correspondiente a coordenadas cilíndricas, (1.49), donde el primer término de la expansión en serie δ / R tiene una influencia de un 1% sobre el espesor de la película al principio del reactor con el mayor caudal utilizado, y una influencia máxima, para los mayores espesores de película alcanzados, de un 5%. Al no ser importante la corrección en el espesor debida a los efectos de curvatura, se han tomado a todos los efectos coordenadas cartesianas en vez de cilíndricas y por lo tanto, el perfil de velocidades se determina a partir de la ecuación (1.44), que aplicada a una pared vertical queda:

$$v_z = \frac{g}{\nu} \left(\delta y - \frac{y^2}{2} \right) - \frac{\tau_G y}{\mu} \quad (2.3)$$

El espesor de la película se determina por iteración de la ecuación (2.4):

$$\Gamma = \frac{\rho g}{3 \mu} \delta^3 - \frac{\tau_G \delta^2}{2 \mu} \quad (2.4)$$

La densidad de flujo de cantidad de movimiento entre la pared y la película líquida será:

$$\tau_p = \rho g \delta + \tau_G \quad (2.5)$$

No se consideran efectos de entrada, ya que a partir de la ecuación (1.78), se calcula una longitud de entrada máxima, es decir para el mayor caudal utilizado, inferior a 1 mm ; esto es, a una distancia de 1 mm de la entrada el perfil de velocidades estaría completamente desarrollado. Tampoco se consideran efectos de salida, ya que en este sistema no se dan las condiciones encontradas por Cook y Reginald (1.973) para que estos efectos tengan lugar (véase subapartado 1.4.4).

2.3.- TRANSFERENCIA DE MATERIA.

2.3.1.- TRANSFERENCIA DE MATERIA EN LA FASE GAS.

Debido a la geometría del sistema, con un ensanchamiento brusco a la entrada del gas al reactor, no es posible utilizar la ecuación (1.81) con una difusividad turbulenta para determinar la transferencia de materia en el gas, ya que el perfil de velocidades no se puede determinar. Por esta razón, se ha preferido utilizar una ecuación empírica. De las existentes en la bibliografía (véase subapartado 1.5.2), la más comúnmente utilizada, la de Gilliland-Sherwood (ecuación 1.98), no explica los resultados experimentales a no ser que se le introduzca algún término corrector. Johnson y Crynes (1.972) y Davis & Col.(1.979), en sus trabajos sobre simulación de la sulfonación, multiplican el coeficiente 0,023 por 2 para tener en cuenta el efecto sobre la transferencia en el gas de las posibles ondas formadas en el líquido - aunque la ecuación (1.98) ya fue determinada para sistemas donde también existiría ese efecto de las ondas .

Tampoco explican los resultados experimentales las ecuaciones (1.95) y (1.99) que pronostican coeficientes de transferencia de materia similares a los de la ecuación (1.98) y menores que los que realmente tienen lugar.

Se ha utilizado en el modelo una ecuación empírica similar a la dada por McCready y Hanratty (1.984), (ecuación 1.103) pero introduciendo un parámetro B ajustable a través de los resultados experimentales. La ecuación queda de la forma:

$$\frac{k_G}{u_o} = B / (Sc)^{0,704} \quad (2.6)$$

donde u_o se calcula de la expresión:

$$u_o = \sqrt{\frac{\tau_G}{\rho_G}} \quad (2.7)$$

Siguiendo a Mann y Moyes (1.977), se ha supuesto que se cumplirían las leyes de Henry y Raoult de forma que en la ecuación (2.7) :

$$C_{SO_3}^{i_G} = m C_{SO_3}^{i_L} \quad (2.8)$$

se puede determinar la pendiente m a partir de la presión de vapor del SO_3 como se puede ver en el Apéndice II .

La transferencia de SO_3 del gas al líquido será, por tanto:

$$N_{SO_3}^G = k_G (C_{SO_3}^G - C_{SO_3}^{i_G}) = k_G (C_{SO_3}^G - m C_{SO_3}^{i_L}) \quad (2.9)$$

2.3.2.- TRANSFERENCIA DE MATERIA EN EL LIQUIDO.

En la fase líquida y a efectos del modelo, se han considerado la existencia de tres componentes: dodecilbenceno (DDB) ácido dodecilbencenosulfónico (DDBS) y SO_3 . Serán necesarios, por lo tanto, los balances de materia de dos de los compuestos, para, teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción, determinar completamente las distribuciones de concentración.

Se han aplicado los balances microscópicos de materia

a los componentes DDB y SO₃ a partir de la ecuación (1.81).
 Teniendo en cuenta que la reacción se puede considerar de primer orden respecto al DDB y al SO₃ (Mann y Col, 1.982), el balance para el DDB queda:

$$v_z(y) \frac{\partial C_{DDB}}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial y} \left[\left(D_{DDB} + D_t(y) \right) \frac{\partial C_{DDB}}{\partial y} \right] + k(T) C_{DDB} \cdot C_{SO_3} \tag{2.10}$$

con las condiciones límites:

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad & \text{para } z = 0 \quad C_{DDB} = C_{DDB}^0 \\ \text{(b)} \quad & \text{para } y = 0 \quad \frac{\partial C_{DDB}}{\partial y} = 0 \\ \text{(c)} \quad & \text{para } y = \delta \quad \frac{\partial C_{DDB}}{\partial y} = 0 \end{aligned} \tag{2.11}$$

para el SO₃ :

$$v_z(y) \frac{\partial C_{SO_3}}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial y} \left[\left(D_{SO_3} + D_t(y) \right) \frac{\partial C_{SO_3}}{\partial y} \right] + k(T) C_{DDB} \cdot C_{SO_3} \tag{2.12}$$

con las condiciones límite :

$$\text{(d)} \quad \text{para } z = 0 \quad C_{SO_3} = 0$$

$$(e) \quad \text{para } y = 0 \quad \frac{\partial^c c_{SO_3}}{\partial y} = 0 \quad (2.13)$$

$$(f) \quad \text{para } y = \delta \quad \frac{\partial^c c_{SO_3}}{\partial y} = \frac{k_G}{D_{SO_3}(\delta)} (c_{SO_3}^G - m c_{SO_3}^i L)$$

Las condiciones límite (a) y (d) son obvias. Las condiciones (b) y (e) indican que el líquido no puede atravesar la pared sólida del reactor; la condición (c) indica que el DDB no se vaporiza, y la condición (f) indica que el ritmo de entrada de SO_3 al líquido viene regido por la transferencia de materia en el gas.

Aunque el régimen de circulación es laminar, debido a los altos números de Schmidt para el DDB y el SO_3 , la difusividad turbulenta puede ser importante y por ello se ha introducido en las ecuaciones. Como se verá en el capítulo (6) se han aplicado a este sistema diferentes modelos de difusividad turbulenta de los descritos en el subapartado (1.5.3), todos los cuales la hacen depender de la coordenada y y la función de dependencia en concreto no afecta al método de resolución que se describirá en el apartado (2.4) de este capítulo). Las ecuaciones (2.10) y (2.12) están acopladas por el término de reacción, y a su vez, la ecuación (2.12) está acoplada a través de la condición límite para $y = \delta$ con la ecuación (2.9). La resolución de estas tres ecuaciones deberá ser, por lo tanto, simultánea.

2.4.- TRANSFERENCIA DE CALOR.

La transferencia de calor se resolverá mediante el balance microscópico correspondiente (ecuación 1.143), en la fase líquida, tomando como condiciones límite las transferencias de calor hacia el agua de refrigeración y hacia el gas. Aplicada a este sistema la ecuación (1.145) queda:

$$v_z(y) \frac{\partial (\rho C_p T)}{\partial z} = - \frac{\partial}{\partial y} \left(k_L \frac{\partial T}{\partial y} \right) +$$

$$+ (\Delta H^*)_R k(T) C_{SO_3} \cdot C_{DDB} \quad (2.14)$$

con las condiciones límite:

$$\text{para } z = 0 \quad T = T^o$$

$$\text{para } y = 0 \quad k_L \frac{\partial T}{\partial y} = U_L (T_{y=0} - T_R) \quad (2.15)$$

$$\text{para } y = \delta \quad k_L \frac{\partial T}{\partial y} = h_G (T_{y=\delta} - T_G)$$

donde U_L es el coeficiente global de transferencia de calor hacia el agua de refrigeración, calculado mediante una ecuación análoga a la (1.150):

$$\frac{1}{U_L} = \frac{1}{\frac{e}{k_p} \frac{A_{mL}}{A_i}} + \frac{1}{h_R \frac{A_e}{A_i}} \quad (2.16)$$

siendo e y k_p el espesor y la conductividad térmica de la pared respectivamente, y h_R , el coeficiente de transferencia de calor hacia el seno del agua de refrigeración.

h_G en la ecuación (2.15) es el coeficiente de transferencia de calor hacia el gas. Por paralelismo con la ecuación (2.6), para la transferencia de materia, se calcula por la ecuación:

$$\frac{h_G}{u_o} = B / (P_r)^{0,704} \quad (2.17)$$

La ecuación (2.14) está acoplada con las ecuaciones (2.10) y (2.12) por el término de reacción.

2.5.- RESOLUCION DEL MODELO MATEMATICO.

El conjunto de ecuaciones que representa en expresión matemática el comportamiento del reactor, no tiene solución analítica. Las ecuaciones diferenciales en derivadas parciales que describen el flujo de materia y calor en el líquido, pueden resolverse de forma numérica mediante distintos procedimientos. Todos ellos resuelven primeramente las ecuaciones para obtener un perfil de velocidades, concentraciones y temperatura en un segmento a una altura dada en el reactor, y aprovechan la información anterior para calcular el segmento siguiente. Para ello se deben calcular las constantes físicas y químicas con la nueva temperatura y composición; el cálculo y valores utilizados de las constantes físico-químicas se exponen en el apéndice I .

El aumento de la viscosidad del líquido a medida que avanza la reacción es especialmente influyente. El espesor de la película aumenta de forma significativa y obliga al cálculo, en cada segmento, del perfil de velocidades.

En este trabajo, se ha dividido el reactor en segmentos anulares de líquido a lo largo de la dirección axial. Los primeros 5 segmentos tomados son de 0,2 cm de longitud. Los 10 segmentos siguientes, de 0,4 cm. Los 35 siguientes, de 1 cm, siendo los restantes de 5 cm , hasta el extremo inferior de los distintos reactores. La resolución de cada uno de estos segmentos requiere a su vez la subdivisión en anillos. Se ha dividido cada segmento de película de espesor δ variable en 5 anillos de igual espesor $\delta / 5$. El quinto anillo - el más cercano al gas - se subdivide en 10 anillos de espesor $\delta / 50$ cada uno.

El décimo anillo - que está en contacto con el gas - se subdivide aún en 10 anillos de espesor $\delta / 500$ cada uno. En conjunto, pues, en dirección radial hay 23 anillos concéntricos. No se requiere la subdivisión de cada anillo en cuñas cilíndricas (subdivisión según la coordenada angular), por la hipótesis de simetría indicada al principio. La razón del menor tamaño tomado para los anillos y segmentos cerca de la interfaz y cerca de la entrada, radica en que, en estas zonas, se producen los cambios más profundos de composición, temperatura, etc, e interesa caracterizarlos con detalle.

De este modo, queda dividida la película en un conjunto de volúmenes - anillos - en cada uno de los cuales se supone que las características físicas permanecen constantes.

Las velocidades se calculan en el centro de los 23 anillos de cada segmento de acuerdo con la ecuación (2.3), después de haber calculado el espesor de la película mediante la ecuación (2.4). Las velocidades varían, pues, de modo discreto, no continuo, tanto a lo largo del eje z como a través del eje y . La difusividad turbulenta - dependiente de y - se calcula en el punto medio entre dos anillos.

A partir de este perfil de velocidades es posible calcular, por un método de diferencias finitas, los perfiles de concentración y temperatura. Se han empleado aquí las ecuaciones implícitas de Laasonen (Lapidus, L.1.962), que sustituyen las derivadas parciales por cocientes de incrementos. Según las ecuaciones de recurrencia, aplicadas al perfil de concentraciones, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{r,s+1} = \frac{C_{r,s+1} - C_{r,s}}{\Delta z} \quad (2.18)$$

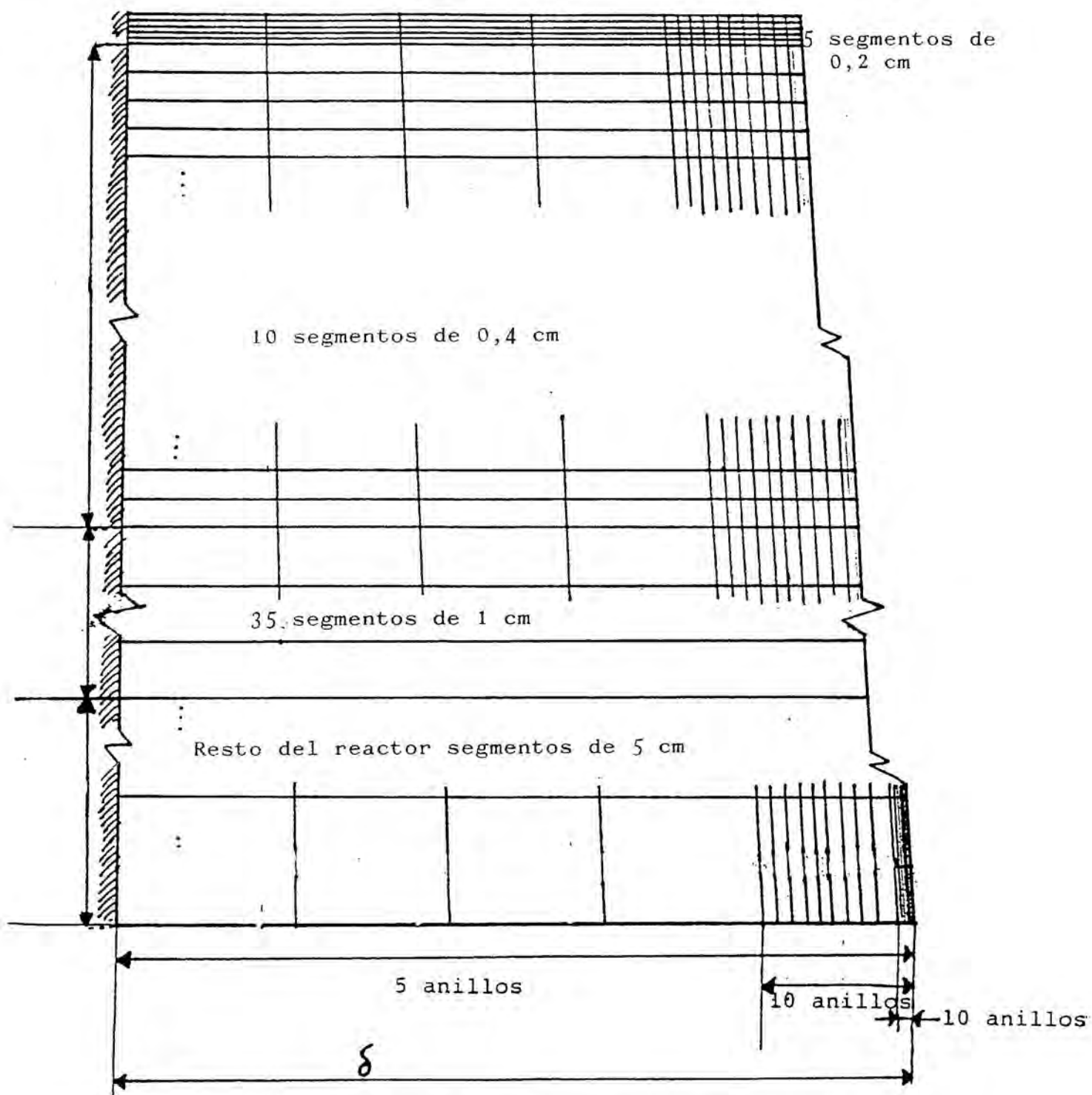
S**L****G**

Figura 2.2 - División del reactor en segmentos y anillos.

$$\left(\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right)_{r,s+1} = \frac{C_{r-1,s+1} - 2C_{r,s+1} + C_{r+1,s+1}}{(\Delta y)^2} \quad (2.19)$$

Estas ecuaciones deberán sustituirse en las ecuaciones de perfil de concentraciones (2.10) para el DDB, y (2.12) para el SO_3 , para cada uno de los anillos en que se ha subdividido el segmento.

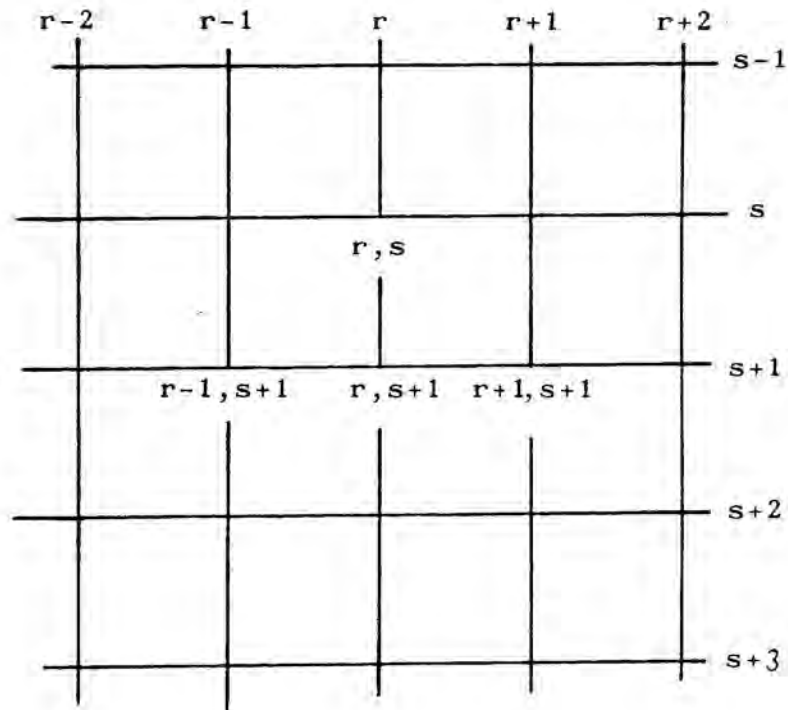


Figura 2.3 - Malla resultante de la división del reactor.

Se tendrán, así, con la sustitución, un conjunto de 23 ecuaciones lineales para el DDB y otras 23 para el SO_3 que relacionan las concentraciones (conocidas) del segmento anterior (s) con las del segmento que se desea conocer. Para el primer segmento se tienen en cuenta las condiciones límite iniciales ($z = 0$), y para los anillos que están en contacto con la pared o la interfase gas-líquido las condiciones límite correspondientes.

Las ecuaciones son implícitas, por lo que el sistema de 23 ecuaciones de cada compuesto deberá resolverse simultáneamente por cálculo matricial. Para determinar la constante de velocidad de reacción en cada anillo se utilizan las temperaturas obtenidas para el segmento anterior.

Debido al acoplamiento entre las ecuaciones (2.10) y (2.12) los sistemas de ecuaciones se resolverán por iteración. En primer lugar se resuelven las ecuaciones del SO_3 , con las concentraciones de DDB y de SO_3 en el gas, calculadas para el segmento anterior. Los nuevos valores determinados para la concentración de SO_3 se sustituyen en las ecuaciones para el DDB, lo que permite calcular unas nuevas concentraciones de DDB; a la vez se halla un nuevo valor para la concentración de SO_3 en el gas. Estos nuevos valores se vuelven a sustituir en las concentraciones del SO_3 . El proceso se continúa hasta que la diferencia entre concentraciones medias ponderadas para dos pasos de iteración consecutivos, sea inferior a un valor prefijado.

Los perfiles de concentración obtenidos a la salida de un segmento, se corrigen para el nuevo perfil de velocidades y espesor de película calculados, antes de aplicarlo como entrada al siguiente segmento, consiguiéndose, de este modo, que se cumpla el balance de materias en la unión de dos segmentos consecutivos: lo que sale en el segmento (s) es igual a lo que entra en el segmento (s + 1).

El perfil de temperaturas se resolverá de forma idéntica debido a la similitud formal y conceptual entre las ecuaciones (2.14), y (2.10) ó (2.12). Serán válidas las ecuaciones (2.18) y (2.19) sustituyendo concentraciones por temperaturas y aplicando las correspondientes condiciones límite.

En este caso, no se considera difusividad térmica turbulenta.

Para los términos de "generación" de calor, en realidad aparición de energía debida al cambio químico, se utilizan las concentraciones determinadas en el mismo segmento. El programa de cálculo se expone en el apéndice III, y un esquema del mismo en la figura (2.4).

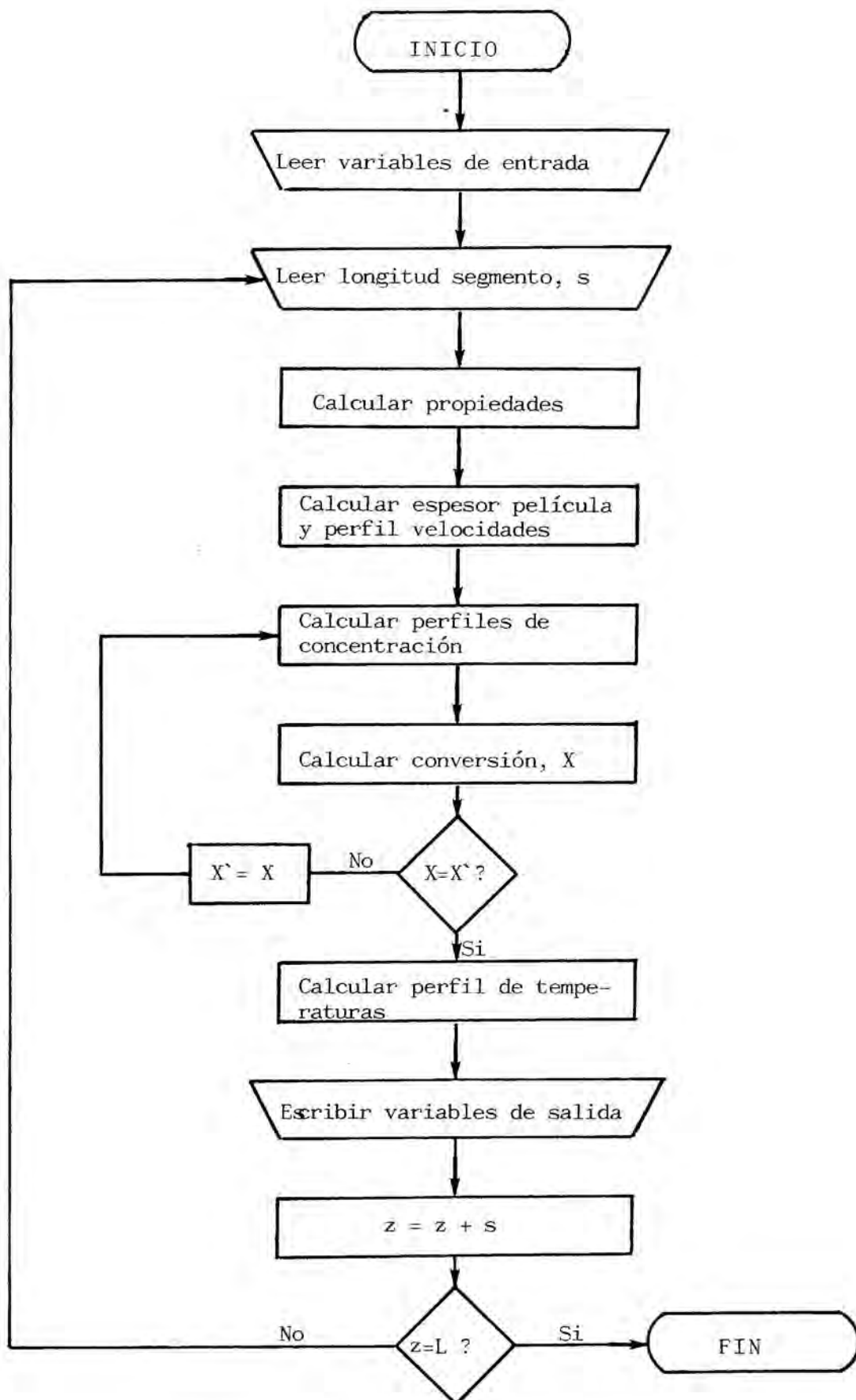


Figura 2.4 - Esquema de cálculo.

2.6.-RESULTADOS DEL MODELO.

El modelo matemático descrito permite, pues, calcular los perfiles radiales de temperatura, concentración y velocidad a cada altura de la columna. De hecho, esta información no es contrastable por no disponerse de valores experimentales a lo largo del reactor, ni su variación con la coordenada radial. Las variables de salida del modelo, que sí son contrastables, son los pronósticos de la temperatura de salida (media ponderada de las del último segmento), y la conversión (o porcentaje de materia activa, o cualquier otra variable similar), que se obtiene también por integración de concentraciones en el último segmento.

En las gráficas 2.5 a 2.10 se muestra perfiles longitudinales de espesor de película, conversión y temperatura interfacial, y perfiles radiales de concentración de DDB, concentración de SO_3 , temperaturas y velocidades, calculados.

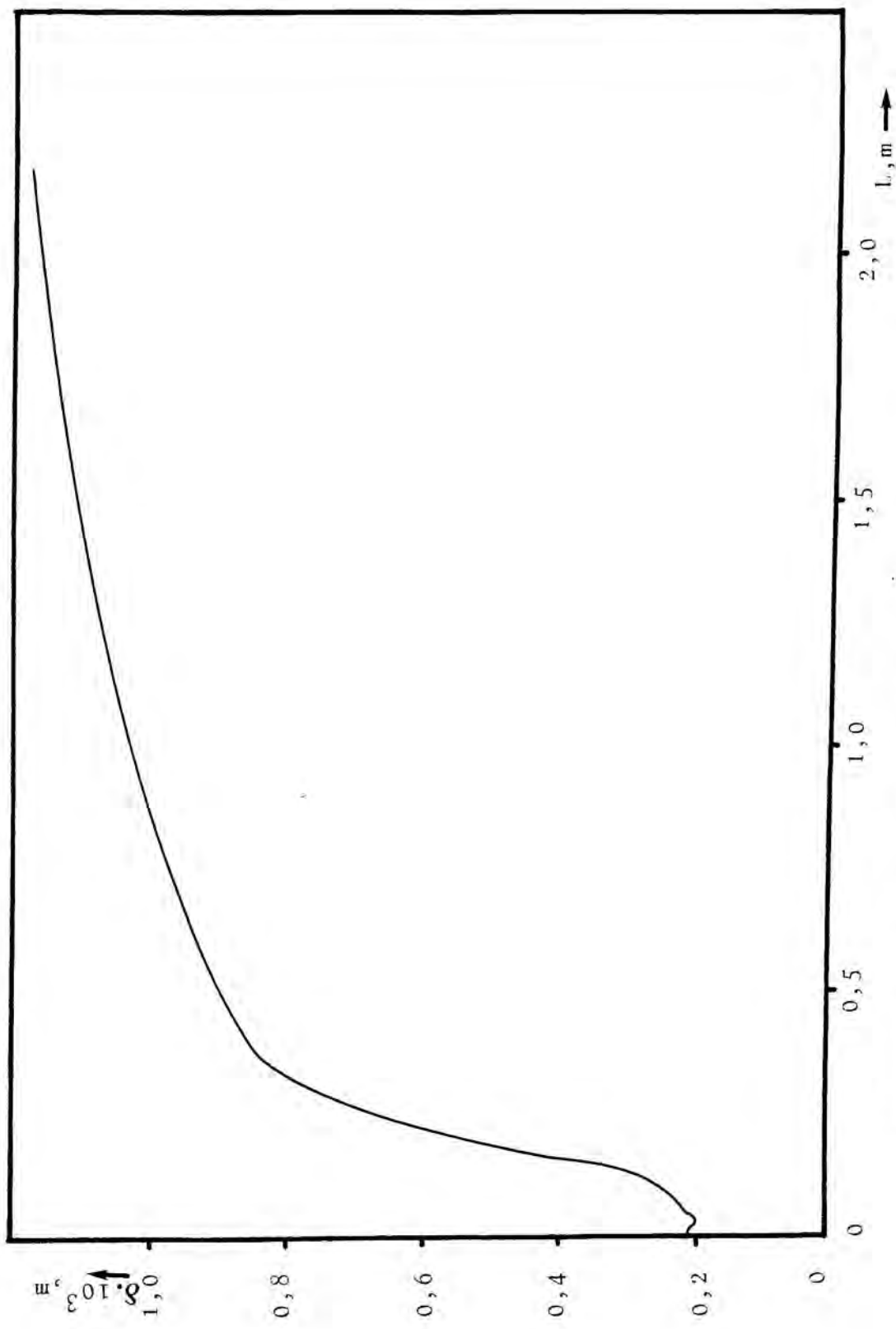


Figura 2.5 - Espesor de película frente a longitud de reactor.

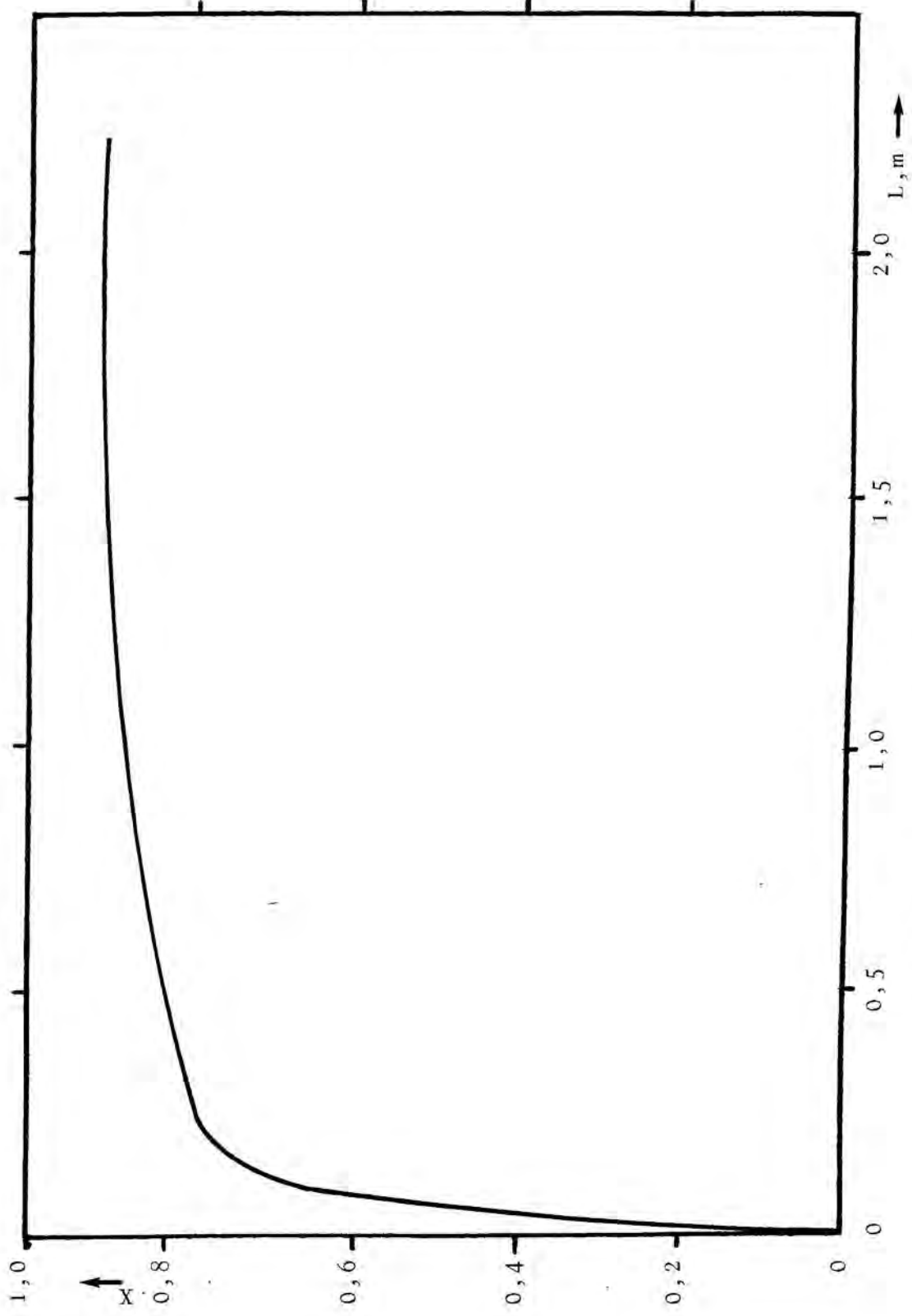


Figura 2.6 - Conversión frente a longitud de reactor.

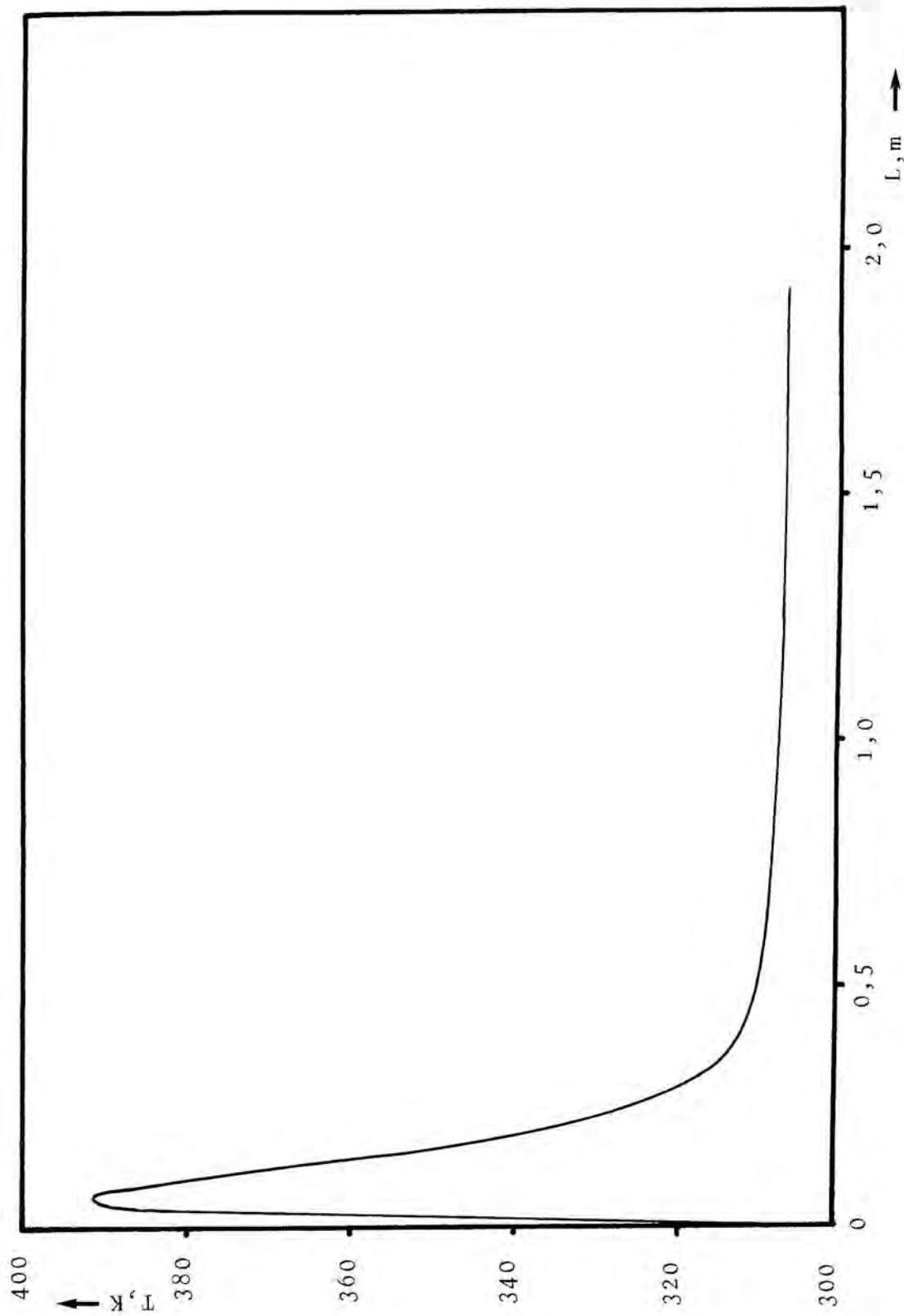


Figura 2.7 - Temperatura interfacial frente a longitud de reactor.

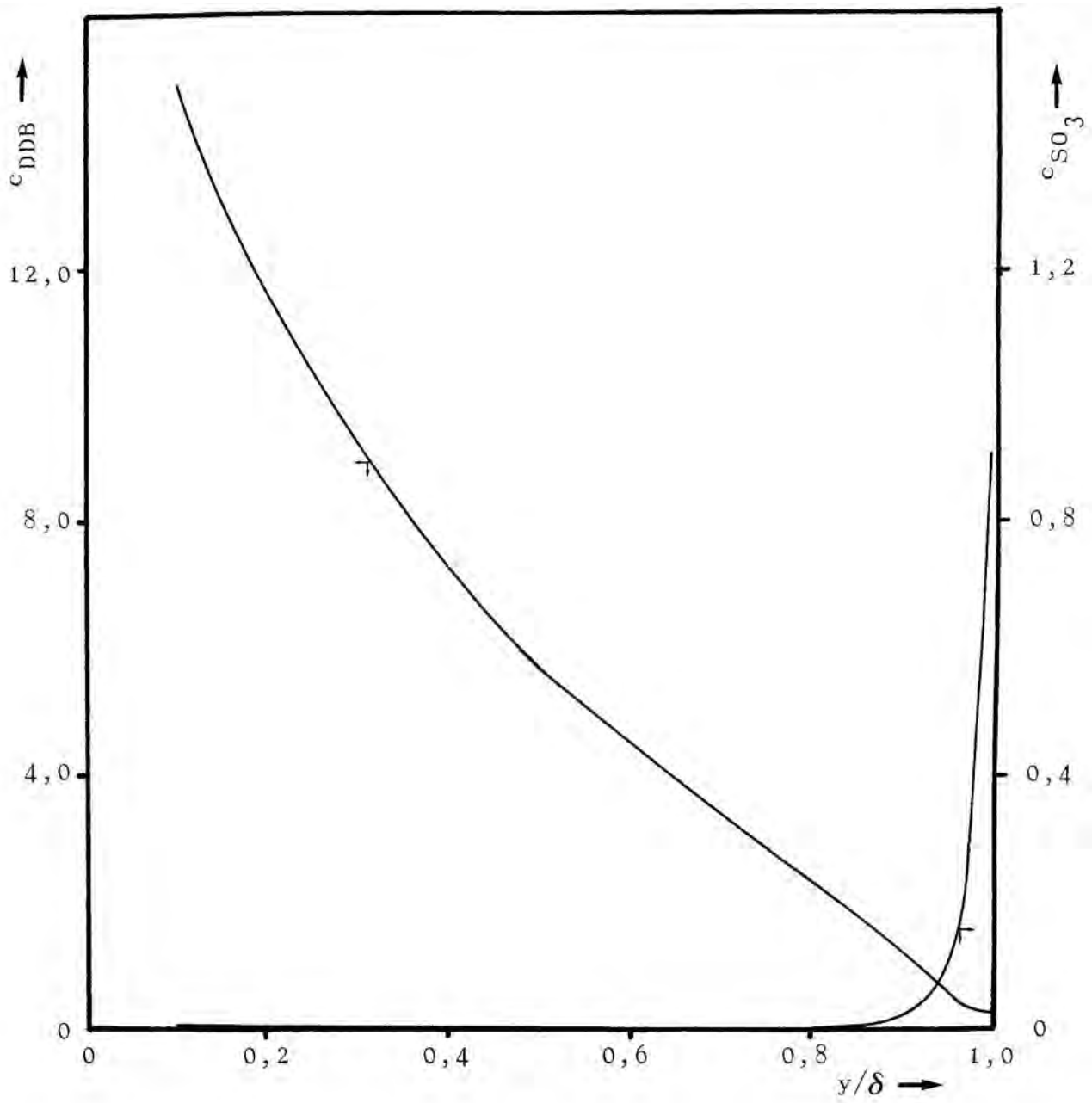


Figura 2.8 - Perfiles radiales de concentración

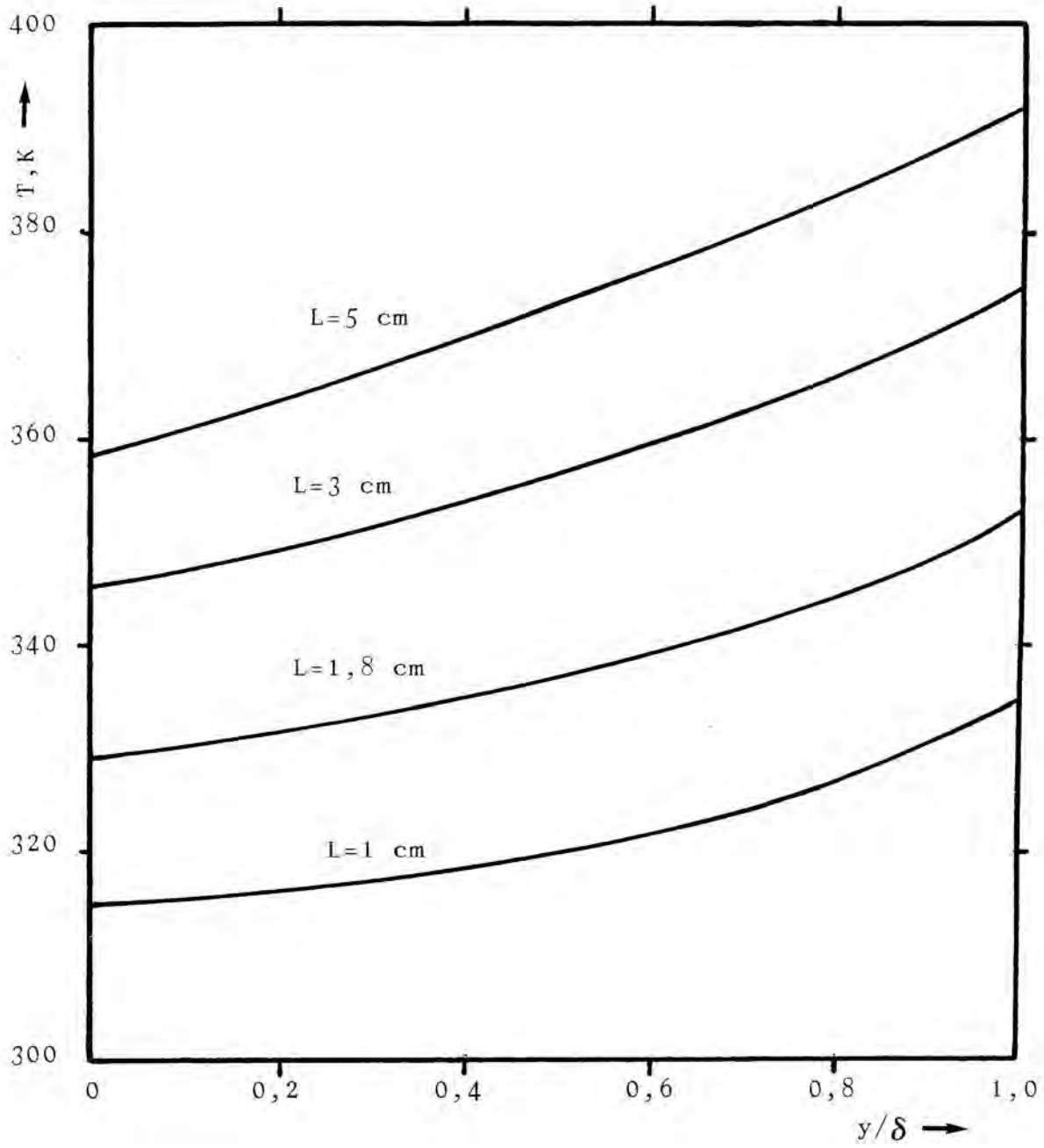


Figura 2.9 - Perfíles radiales de temperatura.

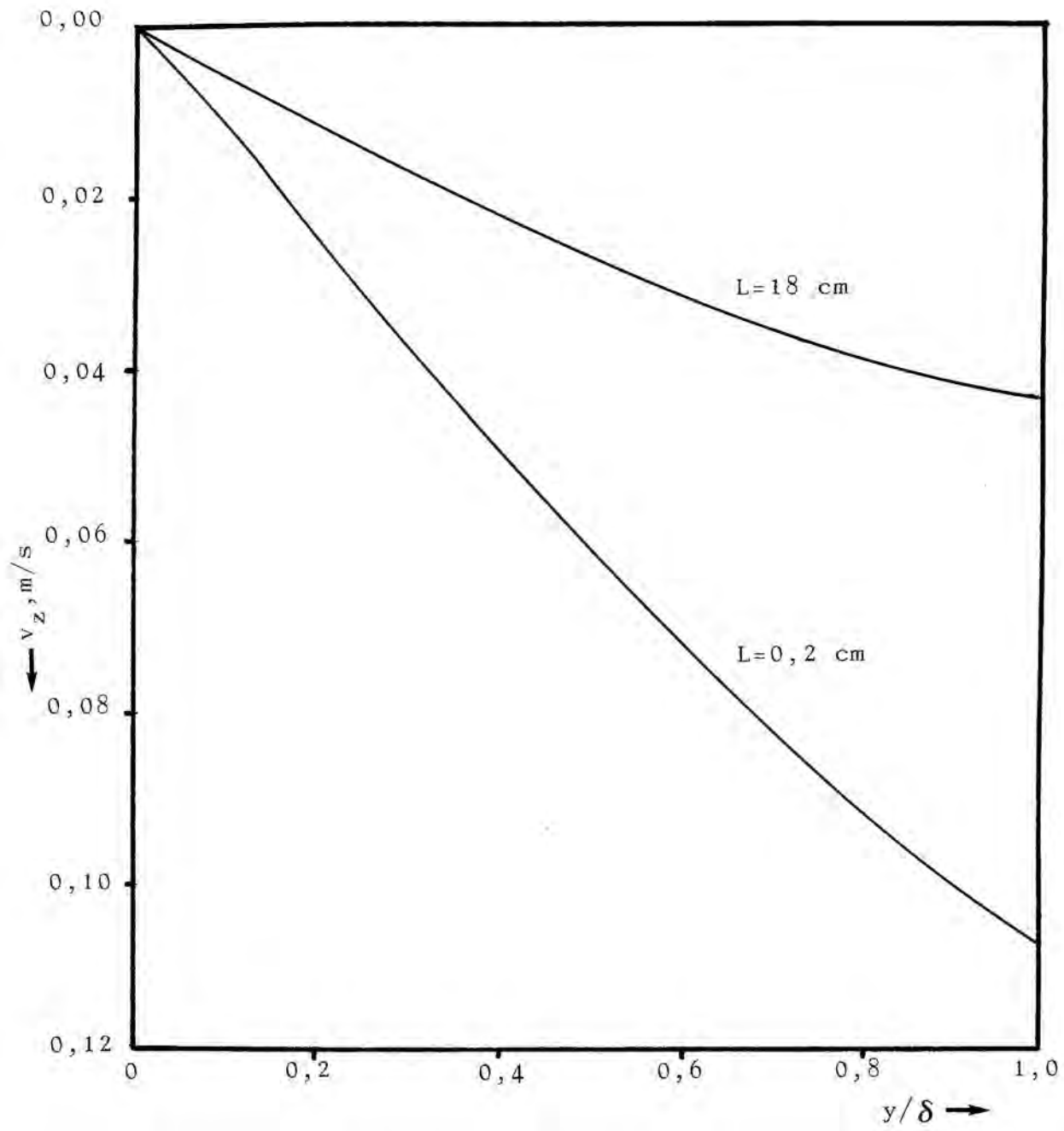


Figura 2.10 - Perfiles radiales de velocidad.

3.- DESCRIPCION DE LA INSTALACION EXPERIMENTAL

3.- DESCRIPCION DE LA INSTALACION.

La instalación experimental utilizada en este trabajo es básicamente la misma que la utilizada en trabajos anteriores realizados en este departamento, (Moreso,G., 1.976),(Morales,H., 1.976).

3.1.- ESQUEMA GENERAL.

La instalación ha sido diseñada con la finalidad de sulfonar o sulfatar reactantes líquidos orgánicos con trióxido de azufre vapor. Tiene como parte fundamental el reactor, y dispone de los medios necesarios para la alimentación al reactor del SO_3 y el reactante líquido, la refrigeración del reactor, la recogida de productos y la eliminación de los gases residuales. Pueden adaptársele reactores de diferentes longitudes y diámetros.

En la figura (3.1) se muestra un esquema de la instalación completa. Los números que aparecen en la figura corresponden a las partes de la instalación que se indican:

1. Recipiente de almacenaje de SO_3 líquido.
2. Bomba de jeringas para la dosificación de SO_3 .
3. Vaporizador del SO_3 .
4. Recipiente de termostatación para el agua de refrigeración.
5. Mezclador de gases.
6. Entrada de la corriente gaseosa al reactor.
7. Reactor.
8. Salida de producto sulfonado y toma de muestra.
10. Recipiente de almacenaje del líquido orgánico.
11. Bomba dosificadora del líquido orgánico.

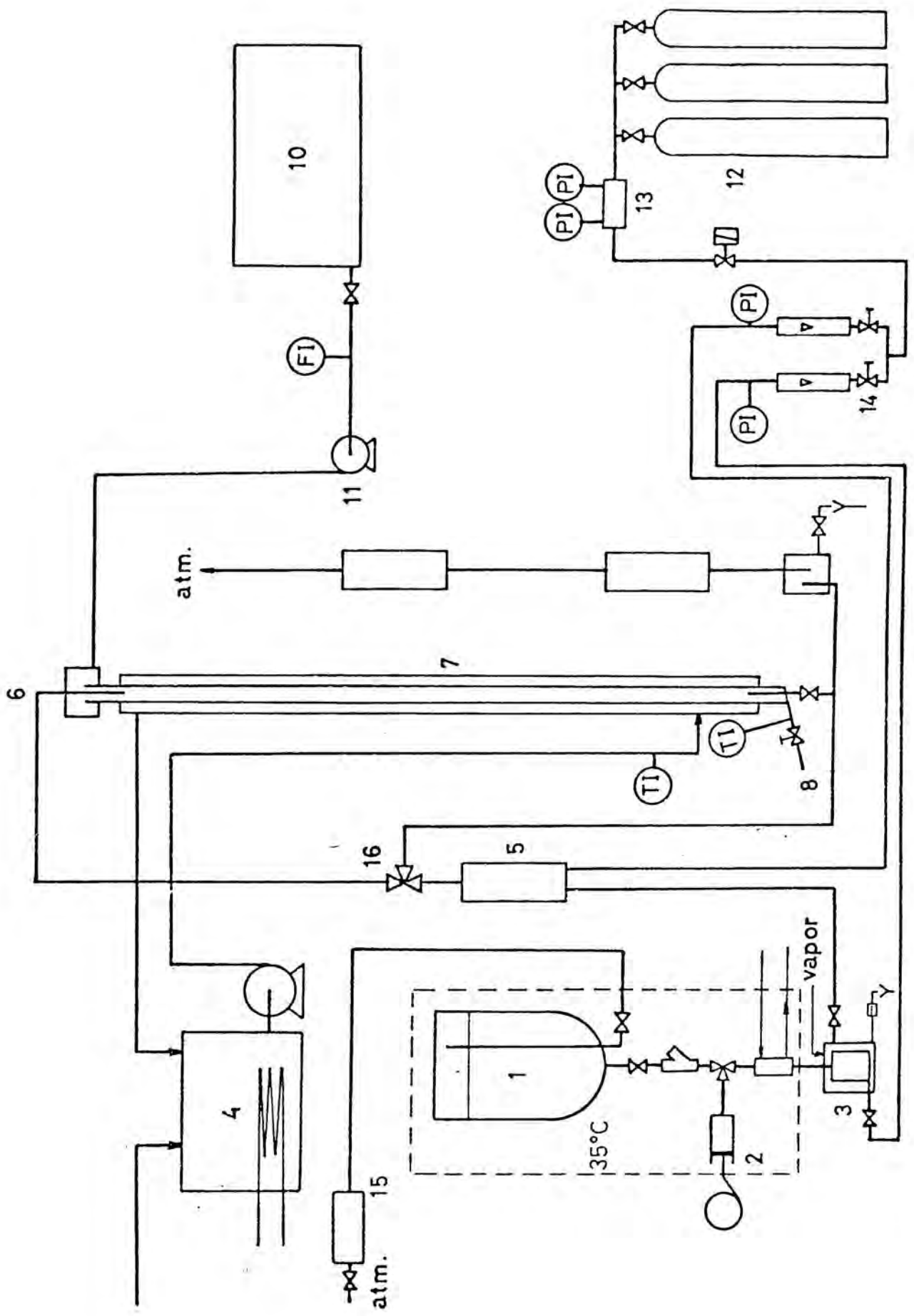


Figura 3.1 - Esquema de la instalación

12. Batería de botellas de gas inerte.
13. Manorreductor de gas inerte.
14. Válvulas de dosificación y rotámetros para gas inerte.
15. Filtro antihumedad.
16. Válvula de tres vías para la conmutación de la corriente gaseosa hacia el circuito de eliminación.

En los apartados siguientes se describen con detalle las partes fundamentales de la instalación.

3.2.- REACTORES.

Se dispone de juegos de reactores de dos diámetros diferentes, 1" y 1/2" de diámetro nominal, construidos en tubo de acero inoxidable AISI 316, sin soldadura según ASTM-A312, y con medidas según ANSI B36.19. Las medidas reales quedan reflejadas en la tabla (3.1).

TABLA 3.1 Características de los reactores.

<u>Diámetro nominal</u>	<u>Diámetro exterior real, cm</u>	<u>Espesor de pared, cm</u>	<u>Diámetro interior real, cm</u>
1" Sch 40	3,340	0,338	2,664
1/2" Sch 80	2,134	0,373	1,388

Los reactores disponen de una camisa exterior metálica para su refrigeración por circulación de agua.

Para cada uno de los diámetros se dispone de tres reactores de longitudes 0,400 m, 0,973 m, y 2,000 m en su zona útil de reacción.

En los reactores se pueden distinguir tres zonas bien diferenciadas: zona de entrada zona de reacción y zona de separación y salida, que se describen a continuación.

3.2.1. ZONA DE ENTRADA.

La figura (3.2) representa el cabezal de entrada de reactantes acoplado al reactor.

El reactante gaseoso se alimenta a través del tubo (1), siendo inyectado al reactor en (9). El reactante líquido se alimenta por (2) a un conducto anular (4) que posee una ranura en la parte inferior por la que pasa el líquido hasta rebosar en (3) formando la película sobre la pared del reactor (6). El punto (5) representa el principio de la zona de reacción, (7) la salida del agua de refrigeración y (8) la camisa de refrigeración.

3.2.2.- ZONA DE REACCION.

La zona de reacción está constituida por el tubo reactor propiamente dicho. El cómputo de la longitud útil se realiza entre la extremidad inferior del tubo de entrada de reactante gaseoso y el nivel medio del producto en el colector inferior. El diámetro interior de la camisa de refrigeración es de 5,0 cm para los reactores de 1", y de 4,0 cm para los reactores de 1/2".

3.2.3.- ZONA DE SEPARACION Y SALIDA.

La figura (3.3) representa la zona de separación y salida.

El tubo de salida (3) se acopla como continuación del reactor permitiendo ver el nivel del líquido. Concéntrico

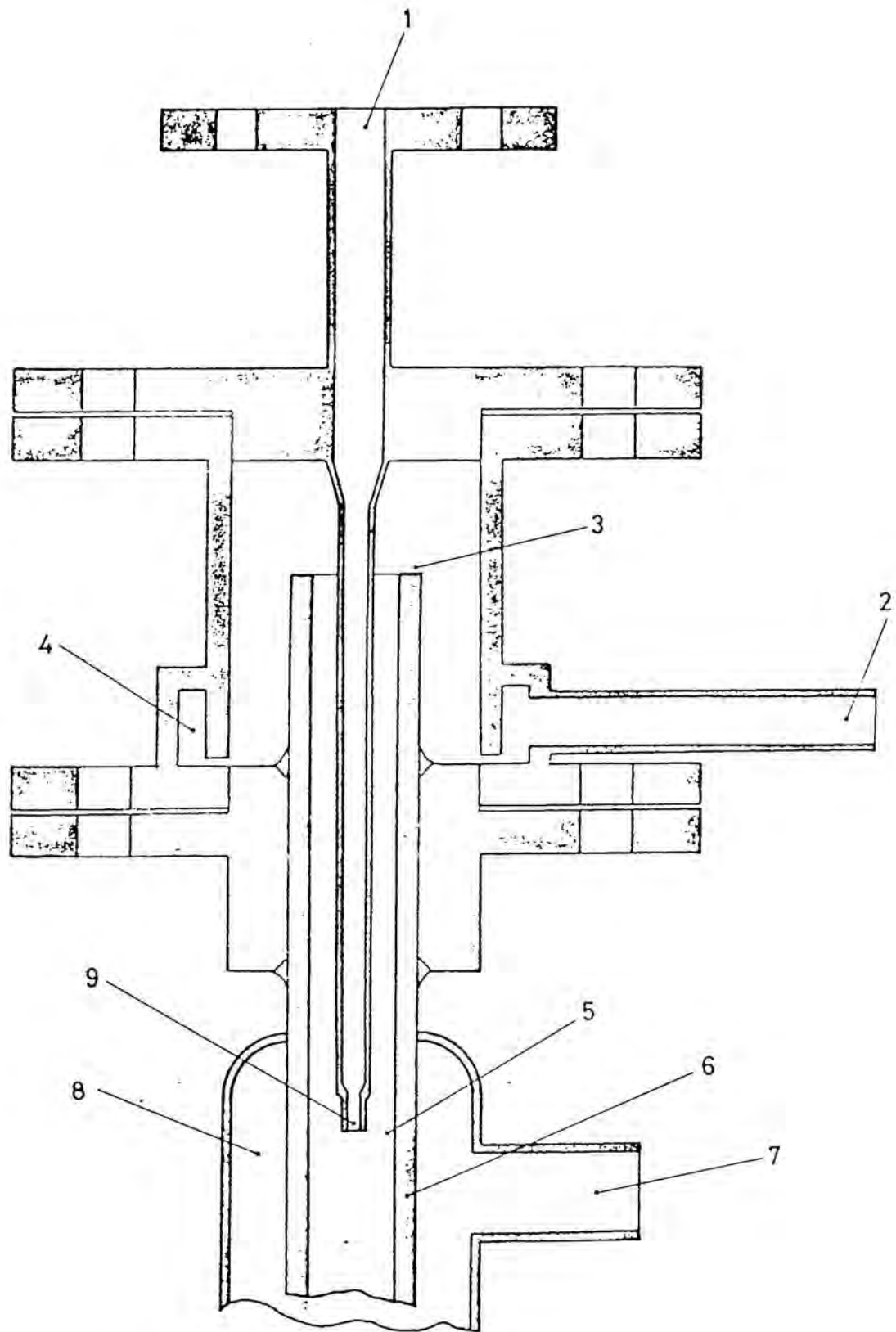


Figura 3.2 - Cabezal de entrada

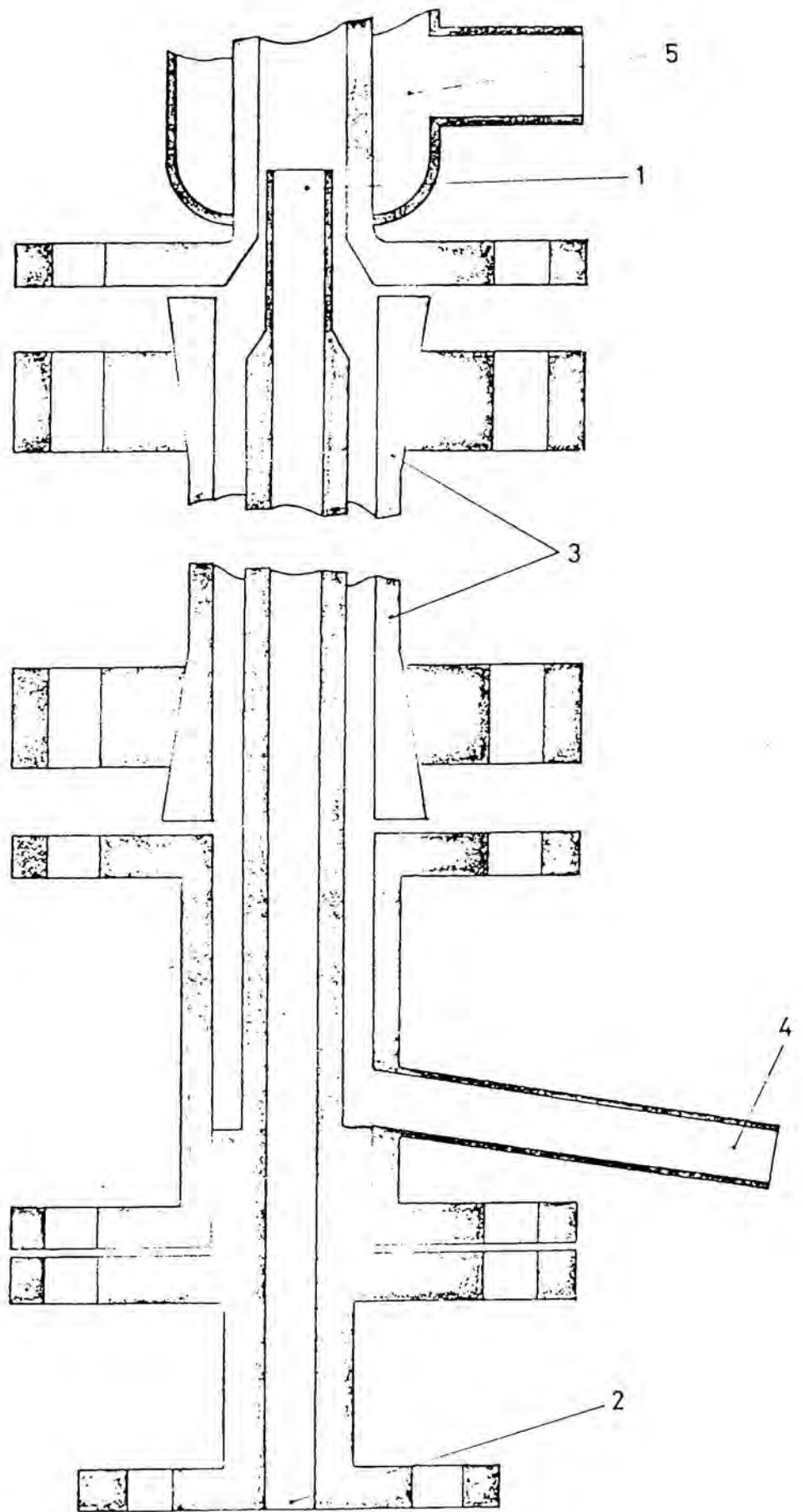


Figura 3.3 - Zona de salida

al tubo de vidrio existe un tubo de acero inoxidable (1) por donde escapa el gas residual, saliendo finalmente por (2) hasta el circuito de eliminación. A la parte inferior del tubo de vidrio se acopla una pieza cilíndrica de acero inoxidable con un tubo lateral (4) para salida del producto sulfonado. En (4) se ajusta un tubo de Vitón C con una pinza Mohr, para la regulación del caudal del producto.

3.3.-ALIMENTACION DEL REACTANTE GASEOSO.

3.3.1.- DOSIFICACION DEL TRIOXIDO DE AZUFRE

La dosificación del SO_3 se realiza mediante una bomba de jeringas. El SO_3 se almacena como líquido en una bombona situada en posición invertida de donde es aspirado directamente con la bomba. La entrada de aire a la bombona está provista de una trampa con pentóxido de fósforo para retener la humedad atmosférica.

Se utilizó una jeringa de vidrio de 100 ml de capacidad con émbolo de Teflón. El émbolo va sujeto a una pieza que se desplaza mediante el giro de un tornillo con fileteado de precisión. El tornillo gira impulsado por un motor de velocidad regulable entre 0 y 110% de su velocidad normal. Entre el motor y el tornillo hay una caja de cambio con 12 posiciones de reducción de velocidad.

La bomba de jeringas inyecta el SO_3 líquido al vaporizador a través de una válvula de tres vías. Según su posición se conecta la bombona de SO_3 con la jeringa, o la jeringa con el vaporizador.

Todas las partes del circuito donde se almacena o por donde circula el trióxido de azufre líquido, se encuentran situadas en una cámara termostatzada a una temperatura de 35°C para evitar la solidificación del SO_3 .

3.3.2.- VAPORIZACION Y DILUCION DEL SO_3 .

3.3.2.1.- Vaporizador.

El vaporizador consiste en una cámara cilíndrica construida en acero inoxidable y rodeada por una camisa por la que circula vapor de agua como elemento calefactor.

La entrada superior para el trióxido de azufre líquido está rodeada de una camisa por la que circula agua termostataada a 35°C , para evitar recalentamientos por conducción térmica desde el vaporizador a los conductos que vienen de la jeringa. El vaporizador tiene otra entrada para gas inerte precalentado que arrastra el SO_3 vaporizado hacia la línea de corriente gaseosa reactiva.

3.3.2.2.- Circuito de gas inerte.

El nitrógeno utilizado como gas inerte se almacena en una batería de tres botellas, a la salida de la cual existe una válvula electromagnética que permite la interrupción instantánea del flujo. Después de esta válvula, la corriente de nitrógeno se divide en dos partes; una se conduce al vaporizador y la otra al mezclador de gases. Los caudales de las dos corrientes de nitrógeno se regulan mediante válvulas de aguja de regulación fina, y se miden mediante dos rotámetros calibrados previamente.

La corriente que se dirige al vaporizador se somete a un precalentamiento por llama directa de gas sobre el tubo conductor, para asegurar que entra al vaporizador a una temperatura mayor que la de ebullición del trióxido de azufre.

La segunda corriente se conduce al mezclador de gases donde se une a la que procede del vaporizador, para ajustar la concentración de SO_3 a la deseada, antes de la entrada del reactor.

3.4.- ALIMENTACION DEL REACTANTE LIQUIDO.

El reactante líquido se almacena en su envase industrial original, un bidón de 200 l, de donde es aspirado por la bomba dosificadora.

La bomba dosificadora es de engranajes impulsada por un motor con velocidad de salida variable. Para controlar el caudal de la bomba se instaló una bureta contrastada, a la cual se le puede conmutar la aspiración de la bomba.

El líquido impulsado por la bomba se conduce por un tubo de acero inoxidable AISI 304 hasta el cabezal de entrada al reactor.

3.5.- SERVICIOS AUXILIARES.

3.5.1.-AGUA DE REFRIGERACION DEL REACTOR.

El sistema de refrigeración del reactor consta de un tanque para termostatar el agua, una bomba centrífuga para su circulación y un rotámetro para controlar el caudal.

El tanque tiene un serpentín para enfriar, una resistencia de funcionamiento automatizado con un termómetro de contacto para calentar, y un agitador, lo que permite mantener la temperatura del agua de refrigeración constante y homogénea.

El sistema posee un juego de válvulas que permite refrigerar el reactor en equicorriente o en contracorriente.

3.5.2.- TERMOSTATACION DEL TRIOXIDO DE AZUFRE LIQUIDO.

Como ya se ha dicho, las partes de la instalación donde se almacena o por donde circula trióxido de azufre líquido, se situaron en un recinto termostatado a 35°C. La temperatura

se mantiene mediante resistencias eléctricas, un ventilador y un termostato.

El recinto se aisló térmicamente con placas de poliestireno expandido, y se mantiene cerrado.

3.5.3.-TERMOSTATACION DE LA ZONA DE INYECCION AL VAPORIZADOR

Para evitar que el trióxido de azufre pueda vaporizarse fuera del vaporizador, se estableció una barrera a 35°C mediante una camisa exterior al tubo de inyección al vaporizador, por la que circula agua impulsada por una pequeña bomba, y mantenida a 35°C en un recipiente auxiliar provisto de resistencia, agitador y termostato.

3.5.4.- FLUIDOS AUXILIARES.

Con vapor de agua circulando por la camisa exterior, se mantiene la pared del vaporizador a 100°C, asegurando una completa evaporización del SO_3 .

En el circuito de eliminación de gases residuales, se utiliza aire a presión para arrastrar y diluir los gases después de cada serie de experimentos.

4.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

4.1.-REACTIVOS.

4.1.1.-TRIOXIDO DE AZUFRE, SO_3 .

A temperaturas ordinarias, el trióxido de azufre puede presentar tres diferentes formas alotrópicas en estado sólido: forma gamma (trímero), forma beta (polímero lineal) y forma alfa (polímero reticulado). En estado líquido las formas alfa y beta pasan a la forma gamma, y en estado gaseoso sólo existe el monómero. Pequeñas cantidades de agua catalizan la polimerización de la forma gamma a las formas alfa y beta. Los puntos de fusión de las formas γ , β y α son respectivamente 16,8 , 32,5 y 62,3°C. La forma alfa, que es la más estable termodinámicamente, presenta algunos inconvenientes en su manejo: por su elevado punto de fusión puede producir taponamientos en las conducciones, y al tener una elevada presión de vapor en su punto de fusión existe el peligro de rotura del recipiente que lo contenga.

Por todo ello, el trióxido de azufre líquido no se utilizó industrialmente hasta que no se logró estabilizarlo mediante un inhibidor de la polimerización a la forma alfa.

El trióxido de azufre utilizado en este trabajo es comercial, está estabilizado con sulfato de dimetilo, y tiene un punto de fusión de 16,8°C y de ebullición de 44,8°C. (Allied Chemical & Dye Corp).

4.1.2.-REACTANTE ORGANICO.

Como reactante orgánico, se ha utilizado dodecibenceno lineal comercial. La composición, determinada por cromatografía gaseosa, se expone en la tabla (4.1).

 TABLA 4.1. Composición del dodecilbenceno utilizado.

<u>Cadena lineal</u>	<u>Porcentaje (%)</u>
C ₁₀	6,0
C ₁₁	42,0
C ₁₂	33,0
C ₁₃	17,0
Otros	1,9

El contenido en no alquilbencenos es del 0,1%. El peso molecular medio resultante es de 240,6 g/mol.

No obstante tratarse de una mezcla, a lo largo del trabajo se hará referencia siempre a "dodecilbenceno" o productos derivados, como si se tratara de productos puros, del peso molecular citado (DDB), u obtenidos a partir de éste (DDBS y DDBDS).

Como gas inerte se utilizó nitrógeno comercial de una pureza del 99,99%, con un contenido de humedad menor de 5 partes por millón.

4.2.- OPERACION DE LA INSTALACION

4.2.1.- PUESTA EN MARCHA DE LA INSTALACION.

La puesta en marcha de la instalación comprende las operaciones que se relacionan a continuación, y en el orden siguiente:

- 1).- Previa comprobación de la termostatación a 35°C de la cámara de trióxido de azufre líquido, se establecen las temperaturas del agua de refrigeración de la entrada al vaporizador y del reactor, y se ponen en marcha los sistemas de termostatación.

- 2). Se pone en marcha la bomba de alimentación de reactante líquido y se hace pasar una pequeña corriente de nitrógeno por cada uno de los circuitos de gas inerte. Se enciende la llama para el calentamiento del gas inerte que va al vaporizador.
- 3). Se comprueba la disponibilidad de vapor para el calentamiento del vaporizador. Se ponen en marcha las bombas de circulación de los dos sistemas de refrigeración y se comprueban las temperaturas. Se abre la válvula de paso de vapor de calefacción al vaporizador.
- 4). Se llena la jeringa de trióxido de azufre líquido. Se hace pasar la corriente de gas inerte por el reactor. Se establece el caudal de nitrógeno deseado en cada uno de los circuitos.
- 5). Una vez comprobada la circulación de reactante líquido por el reactor, se pone en marcha la bomba de jeringas de alimentación de trióxido de azufre, comenzando así la reacción.

4.2.2.- FIJACION DE LAS CONDICIONES OPERATIVAS.

El caudal de trióxido de azufre se mantuvo fijo durante toda la experimentación. La caja de cambio de la bomba de jeringas se estableció en la posición 4 y el regulador de velocidad en la posición 100%. El caudal se calibró mediante inyección de agua en una bureta graduada, y medida del tiempo de inyección de un volumen determinado.

El caudal de reactante líquido se varió en relación al caudal de trióxido de azufre de acuerdo con la razón molar que se quería establecer. En cada serie de experimentos se estableció una determinada razón molar SO_3/DDB , y por lo tanto,

un caudal de dodecibenceno. Su medida se realizó con una bureta conectada a la aspiración de la bomba, por el tiempo de vaciado de un volumen determinado. La medida del caudal se realizó antes de cada serie de experimentos, y se comprobó en algunos de ellos. Con la razón molar correspondiente a cada serie, se realizaron experimentos a diferentes concentraciones de trióxido de azufre. El caudal de gas inerte, necesario para conseguir la concentración de trióxido de azufre deseada en cada experimento, se estableció con la válvula y el rotámetro correspondientes a cada circuito.

4.2.3.-TOMA DE MUESTRAS.

Al poco rato de poner en marcha la bomba de alimentación de trióxido de azufre - unos 30 segundos - se observa, en el tubo de vidrio de la zona de salida del reactor, el cambio al color y viscosidad propios de un producto sulfonado. Se deja llenar y se vacía dos veces el tubo de vidrio, para asegurarse de que el líquido anterior ha sido expulsado, y que se ha alcanzado el régimen estacionario en el reactor. El tiempo requerido para ello oscila entre 4 y 6 minutos según el caudal de líquido empleado. Se procede a continuación a la toma de muestras.

La muestra se recoge en un frasco conteniendo una pequeña cantidad de agua, previamente pesada, y que representará aproximadamente un 5% sobre el producto total, y se pesa una vez lleno para determinar el porcentaje exacto de agua añadida. La adición de agua se realiza para parar la reacción del trióxido de azufre que pudiera estar disuelto, y descomponer los anhídridos que pudieran haberse formado.

4.3.- PLAN DE TRABAJO EXPERIMENTAL.

Se trabajó con los tres reactores de diámetro nominal $\frac{1}{2}$ " y longitudes 0,400 ; 0,973 y 2,000 m.

En la tabla 4.2 se señalan las razones molares a las que se realizaron experimentos para cada reactor.

TABLA 4.2 Razones molares estudiadas.

Diámetro del reactor = 0,0139 m

Caudal de $\text{SO}_3 = 2,187 \cdot 10^{-6} \text{ kmol/s}$

<u>Longitud</u>	<u>Razones molares</u>			
0,400	1,00	--	1,10	--
0,973	1,00	1,05	1,10	1,15
2,000	1,00	--	1,10	--

Para cada razón molar, se realizaron experimentos a cinco fracciones molares de trióxido de azufre en la fase gas: 0,04 ; 0,06 ; 0,08 ; 0,10 y 0,12 . Los experimentos correspondientes a cada fracción molar se replicaron con el objetivo de determinar el error experimental.

El total de experimentos realizados ha sido, contando las réplicas, de 80.

4.4.-ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS.

El producto líquido de salida puede contener:

- Dodecilbenceno sin reaccionar.
- Acido dodecilbencenomonosulfónico.
- Acido dodecilbencenodisulfónico.
- Trióxido de azufre disuelto.

Con el fin de caracterizar completamente el producto se efectuaron los análisis siguientes:

- Porcentaje de materia activa.
- Acidez.
- Acido sulfúrico libre.

Además se determinó el color del producto por ser una propiedad importante, desde el punto de vista comercial.

Con los análisis efectuados, considerando un peso molecular medio para el dodecilbenceno de 240,6 g/mol (apartado 4.1.2.), para el ácido dodecilbencenomonosulfónico de 320,6 g/mol, y para el ácido dodecilbencenodisulfónico de 400,6 g/mol, teniendo en cuenta que el ácido sulfúrico y el disulfónico tienen dos hidrógenos valorables por acidimetría, y el ácido monosulfónico uno, y considerando que el ácido disulfónico equivale mol a mol con el valorante catiónico, se puede expresar la composición del producto de sulfonación, antes de la adición de agua, en forma de porcentajes de dodecilbenceno, ácido monosulfónico, ácido disulfónico y trióxido de azufre. (Véase apéndice I.Cálculos de un experimento).

4.4.1.-PORCENTAJE DE MATERIA ACTIVA,% M.A.

El porcentaje de materia activa se ha determinado por el método de valoración directa en dos fases descrito en la norma UNE 55-520-75.

El método, en síntesis, consiste en la valoración volumétrica de la materia activa aniónica, en un medio bifásico agua-cloroformo, con una disolución de materia activa catiónica (cloruro de bencetonio) en presencia de un indicador mixto que consta de un colorante catiónico (bromuro de dimidio) y de un colorante aniónico (sal disódica del ácido 2,4-diaminodietil-4',4"-trifenilmetanodisulfónico).

El punto final de la valoración se toma como el punto de viraje del color rosa al color azul en la fase clorofórmica.

El porcentaje de materia activa se expresa para un peso molecular medio de 320,6 g/mol.

4.4.2.-ACIDEZ

La acidez se determinó por valoración volumétrica directa de una muestra disuelta en agua, con solución de hidróxido sódico 0,1 molar.

4.4.3.-ACIDO SULFURICO LIBRE

El análisis que se realizó para la determinación del ácido sulfúrico libre, está basado en la norma UNE 55-512-73 (parte 11). La muestra, correspondiente a ácido dodecilbenzenosulfónico técnico, se disuelve en alcohol amílico y se extrae tres veces con ácido clorhídrico 0,1 M. Se reúnen los extractos y se valoran con hidróxido sódico 0,1 M. La acidez correspondiente al ácido sulfúrico es la diferencia entre la valorada y la correspondiente al ácido clorhídrico utilizado para la extracción.

4.4.4.- COLOR

El color se determina midiendo la absorbancia en un espectrofotómetro, a una longitud de onda de 420 nm y en cubetas de 1 cm de camino óptico (Broström, A., 1.974).

Teniendo en cuenta el caudal de reactante líquido se calculan los moles de trióxido de azufre absorbidos por unidad de tiempo, por un simple balance de materia estacionario. En el apéndice I se muestra el cálculo completo de un experimento

Como ya se ha indicado, los experimentos se han hecho por duplicado. Se ha calculado la media de las desviaciones estándar para los valores de porcentaje de materia activa, caudal de trióxido de azufre absorbido y color.

5+ - RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.- RESULTADOS EXPERIMENTALES PARA LA SULFONACION DE DODECIL- BENCENO.

En este capítulo se presentan los resultados experimentales de forma que se puedan observar las variaciones de las propiedades del producto con las variables de entrada: longitud del reactor, razón molar SO_3/DDB y fracción molar de SO_3 en el gas. Su comparación con los resultados predichos por el modelo matemático se efectuarán en el capítulo 6.

5.1.- INFLUENCIA DE LA LONGITUD DEL REACTOR.

En las tablas (5.1) a la (5.10) se presentan los resultados obtenidos para las propiedades más importantes del producto en función de la longitud del reactor, para los distintos valores de las variables de entrada, razón molar SO_3/DDB y fracción molar de SO_3 en el gas.

TABLA.- 5.1

Razón molar $\text{SO}_3/\text{DDB} = 1$

Fracción molar de SO_3 en el gas de entrada = 0,04

<u>longitud</u> <u>reactor, m</u>	<u>%</u> <u>M.A.</u>	<u>%</u> <u>insulfonados</u>	<u>%</u> <u>SO_3</u>	<u>%</u> <u>disulfonados</u>	<u>color</u>
0,400	{ 75,1	23,0	1,0	4,6	0,984
	{ 77,7	20,8	1,0	2,4	0,695
0,973	{ 89,3	8,9	1,5	1,5	1,342
	{ 85,1	13,2	1,3	2,4	0,860
2,000	{ 85,0	12,9	1,6	2,7	1,158
	{ 84,2	14,1	1,5	1,1	0,934

TABLA.- 5.2

Razón molar $\text{SO}_3/\text{DDB} = 1,00$ Fracción molar de SO_3 en el gas de entrada = 0,06

<u>Longitud reactor, m</u>	<u>% M.A.</u>	<u>% insulfonados</u>	<u>% SO_3</u>	<u>% disulfonados</u>	<u>color</u>
0,400	74,2	24,3	1,0	2,9	0,570
	78,3	20,1	1,0	2,9	0,704
0,973	85,8	12,4	1,4	2,1	0,708
	82,0	16,3	1,4	1,7	0,820
2,000	88,8	8,8	1,7	3,7	0,773
	81,5	17,0	1,3	1,0	0,743

TABLA.- 5.3

Razón molar $\text{SO}_3/\text{DDB} = 1,00$ Fracción molar de SO_3 en el gas = 0,08

<u>Longitud reactor, m</u>	<u>% M.A.</u>	<u>% insulfonados</u>	<u>% SO_3</u>	<u>% disulfonados</u>	<u>color</u>
0,400	74,9	23,7	1,0	2,4	0,638
	73,4	25,1	0,9	2,7	0,526
0,973	82,4	15,8	1,4	1,9	0,837
	84,0	14,3	1,3	2,1	0,896
2,000	88,4	9,3	1,6	3,1	0,749
	81,4	16,5	1,4	3,8	0,786

TABLA.- 5.4

Razón molar $\text{SO}_3/\text{DDB} = 1,00$ Fracción molar de SO_3 en el gas = 0,10

<u>Longitud reactor, m</u>	<u>% M.A.</u>	<u>% insulfonados</u>	<u>% SO_3</u>	<u>% disulfonados</u>	<u>color</u>
0,400	69,3	29,1	1,1	2,5	0,514
	71,1	27,5	1,0	2,1	0,494
0,973	81,7	16,6	1,2	2,1	0,971
	77,9	20,5	1,2	1,4	0,800
2,000	78,4	19,8	1,2	2,9	0,622
	80,2	17,8	1,3	3,6	0,940

TABLA.- 5.5

Razón molar $\text{SO}_3/\text{DDB} = 1,00$ Fracción molar de SO_3 en el gas = 0,12

<u>Longitud reactor, m</u>	<u>% M.A.</u>	<u>% insulfonados</u>	<u>% SO_3</u>	<u>% disulfonados</u>	<u>color</u>
0,400	69,1	29,4	1,1	2,2	0,697
	68,1	30,5	1,0	1,7	0,465
0,973	74,9	23,4	1,3	2,0	0,897
	77,0	21,5	1,3	1,3	0,746
2,000	75,3	23,0	1,3	2,3	0,626
	75,1	23,5	1,2	1,3	0,824

TABLA.- 5.6

Razón molar $\text{SO}_3/\text{DDB} = 1,10$ Fracción molar SO_3 en el gas = 0,04

<u>Longitud reactor, m</u>	<u>% M.A.</u>	<u>% insulfonados</u>	<u>% SO_3</u>	<u>% disulfonados</u>	<u>color</u>
0,400	{ 84,2	14,3	1,0	2,5	0,791
	{ 83,2	15,2	1,1	2,5	0,941
0,973	{ 87,9	10,2	1,7	0,9	1,210
	{ 92,6	5,2	1,8	2,1	0,921
2,000	{ 92,4	4,5	2,6	2,5	1,529
	{ 93,7	2,8	3,1	2,1	1,238

TABLA.- 5.7

Razón molar $\text{SO}_3/\text{DDB} = 1,10$ Fracción molar de SO_3 en el gas = 0,06

<u>Longitud reactor, m</u>	<u>% M.A.</u>	<u>% insulfonados</u>	<u>% SO_3</u>	<u>% disulfonados</u>	<u>color</u>
0,400	{ 83,6	14,7	1,0	3,3	1,612
	{ 78,4	20,0	1,0	2,8	0,732
0,973	{ 87,6	10,2	1,7	2,6	0,878
	{ 88,2	9,8	1,7	2,0	1,156
2,000	{ 90,4	7,2	2,3	0,8	1,046
	{ 92,4	4,6	2,5	2,3	1,070

TABLA 5.8

Razón molar $\text{SO}_3 / \text{DDB} = 1,10$ Fracción molar de SO_3 en el gas = 0,08

<u>Longitud reactor, m</u>	<u>% M.A.</u>	<u>% insulfonados</u>	<u>% SO_3</u>	<u>% disulfonados</u>	<u>color</u>
0,400	{ 78,6	19,5	1,3	3,2	0,866
	{ 81,7	16,6	1,1	2,8	0,881
0,973	{ 83,0	15,2	1,5	1,9	0,867
	{ 88,8	9,3	1,6	2,1	0,956
2,000	{ 89,0	8,1	2,5	2,5	1,360
	{ 90,0	7,6	2,1	2,2	1,106

TABLA 5.9

Razón molar $\text{SO}_3 / \text{DDB} = 1,10$ Fracción molar de SO_3 en el gas = 0,10

<u>Longitud reactor, m</u>	<u>% M.A.</u>	<u>% insulfonados</u>	<u>% SO_3</u>	<u>% disulfonados</u>	<u>color</u>
0,400	{ 80,6	17,6	1,1	3,3	1,043
	{ 80,4	18,2	0,9	2,7	0,809
0,973	{ 87,0	11,3	1,5	1,6	0,926
	{ 84,5	13,7	1,5	1,5	1,020
2,000	{ 84,1	13,9	1,6	1,6	1,017
	{ 88,5	9,4	1,7	1,9	0,957

TABLA 5.10

Razón molar $\text{SO}_3 / \text{DDB} = 1,10$
 Fracción molar de SO_3 en el gas = 0,12

Longitud reactor, m	% M.A.	% <u>insulfonados</u>	% <u>SO_3</u>	% <u>disulfonados</u>	color
0,400	{ 75,4	23,4	0,7	3,2	0,687
	{ 76,2	22,0	1,4	2,2	0,829
0,973	{ 84,5	14,0	1,2	1,3	1,004
	{ 83,0	15,2	1,6	1,3	1,156
2,000	{ 80,0	18,1	1,5	1,6	0,832
	{ 89,1	8,7	2,0	1,6	1,080

Se puede observar de las tablas que una gran parte de la conversión, como indican los valores obtenidos para el porcentaje de materia activa, se produce ya en el reactor de 0,400 m. El porcentaje de materia activa aumenta significativamente al variar la longitud del reactor entre 0,400 m y 0,973 m ;entre las longitudes de reactor 0,973 m y 2,000 m la variación es pequeña, incluso en algún caso se observa una disminución aunque entra dentro del error experimental. El aumento del porcentaje de materia activa con la longitud del reactor es algo mayor para razón molar SO_3 / DDB igual a 1,10 que para razón molar igual a 1,00, no habiendo diferencias notables de una fracción molar de SO_3 en el gas a otras.

El porcentaje de insulfonados mantiene una estrecha relación con el porcentaje de materia activa : a más materia activa menos insulfonados, y viceversa, por lo que la cantidad de insulfonados varía con la longitud del reactor en sentido inverso al indicado para la materia activa.

El porcentaje de SO_3 aumenta significativamente con la longitud del reactor. El aumento es mayor para la razón molar 1,10 que para la razón molar 1,00 y también es mayor a medida que disminuye la fracción molar de SO_3 en el gas.

Respecto al porcentaje de disulfonados, éste es significativamente mayor para el reactor de 0,400 m que para los otros dos reactores, y ligeramente mayor para el reactor de 2,000 m que para el reactor de 0,973 m.

En cuanto al color del producto, está ligado a la conversión de forma que, en general, a mayor porcentaje de materia activa corresponde mayor intensidad de color. Se puede observar de las tablas que el color aumenta con la longitud del reactor de una forma similar que el porcentaje de materia activa para razón molar igual a 1,00. Para una razón molar de 1,10 el aumento de color con la longitud del reactor es menor que el correspondiente al porcentaje de materia prima.

5.2.- INFLUENCIA DE LA RAZON MOLAR SO₃/DDB.

En las tablas siguientes se exponen los resultados, correspondientes al reactor de longitud 0,973 m, en función de las cuatro razones molares estudiadas.

TABLA 5.11

Longitud del reactor = 0,973 m

Fracción molar del SO₃ en el gas = 0,04

<u>R.Molar</u> <u>SO₃/DDB</u>	<u>%</u> <u>M.A.</u>	<u>%</u> <u>insulfonados</u>	<u>%</u> <u>SO₃-</u>	<u>%</u> <u>disulfonados</u>	<u>color</u>
1,00	89,4	8,9	1,5	1,5	1,342
	85,1	13,2	1,3	2,4	0,860
1,05	89,4	8,6	1,5	2,2	0,888
	90,0	8,1	1,6	1,6	1,517
1,10	87,9	10,2	1,7	0,9	1,210
	92,6	5,2	1,8	2,1	0,921
1,15	93,5	4,1	2,0	2,1	1,112
	93,6	4,0	2,0	1,8	0,931

TABLA 5.12

Longitud del reactor = 0,973 m
 Fracción molar de SO_3 en el gas = 0,06

R.Molar SO_3/DDB	% M.A.	% insulfonados	% SO_3	% disulfonados	color
1,00	{ 85,8	12,4	1,4	2,1	0,708
	{ 82,0	16,3	1,4	1,7	0,820
1,05	{ 88,2	9,8	1,5	2,4	0,912
	{ 87,1	11,0	1,5	2,0	0,755
1,10	{ 87,6	10,2	1,7	2,6	0,878
	{ 88,2	9,8	1,7	2,0	1,156
1,15	{ 90,2	7,6	1,8	2,0	1,288
	{ 93,8	4,4	1,3	2,3	1,262

TABLA 5.13

Longitud del reactor = 0,973 m
 Fracción molar de SO_3 en el gas = 0,08

R.Molar SO_3/DDB	% M.A.	% insulfonados	% SO_3	% disulfonados	color
1,00	{ 82,4	15,8	1,4	1,9	0,837
	{ 84,0	14,3	1,3	2,1	0,896
1,05	{ 84,1	14,1	1,3	2,2	0,886
	{ 86,0	12,4	1,3	1,9	0,953
1,10	{ 83,0	15,2	1,5	1,9	0,867
	{ 88,8	9,3	1,6	2,1	0,956
1,15	{ 91,6	6,1	1,9	2,1	1,304
	{ 94,5	3,0	2,0	2,7	1,366

TABLA 5.14

Longitud del reactor = 0,973 m
 Fracción molar de SO_3 en el gas = 0,10

<u>R.Molar</u> <u>SO_3/DDB</u>	<u>%</u> <u>M.A.</u>	<u>%</u> <u>insulfonados</u>	<u>%</u> <u>SO_3</u>	<u>%</u> <u>disulfonados</u>	<u>color</u>
1,00	{81,7	16,6	1,2	2,1	0,971
	{77,9	20,5	1,2	1,4	0,800
1,05	{80,6	17,8	1,4	1,3	1,027
	{80,3	18,1	1,4	1,3	0,971
1,10	{87,0	11,3	1,5	1,6	0,926
	{84,5	3,7	1,5	1,5	1,020
1,15	{88,6	9,4	1,7	1,6	1,298
	{81,3	16,8	1,6	1,8	1,087

TABLA 5.15

Longitud del reactor = 0,973 m
 Fracción molar de SO_3 en el gas = 0,12

<u>R.Molar</u> <u>SO_3/DDB</u>	<u>%</u> <u>M.A.</u>	<u>%</u> <u>insulfonados</u>	<u>%</u> <u>SO_3</u>	<u>%</u> <u>disulfonados</u>	<u>color</u>
1,00	{74,9	23,4	1,3	2,0	0,897
	{77,0	21,5	1,3	1,3	0,746
1,05	{83,2	14,8	1,6	2,0	1,109
	{83,7	14,8	1,2	1,6	1,107
1,10	{84,5	14,0	1,2	1,3	1,004
	{83,0	15,2	1,6	1,3	1,156
1,15	{88,1	9,9	1,6	1,8	1,205
	{89,0	8,6	2,1	1,5	1,557

Se puede observar de las Tablas (5.11) a (5.15) que el porcentaje de materia activa aumenta con la razón SO_3/DDB . El aumento es menor entre las razones molares 1,05 y 1,10 que entre las razones molares 1,00 y 1,05 y 1,10 y 1,15, excepto para la fracción molar 0,10 que presenta un comportamiento anómalo, observándose incluso una ligera disminución del porcentaje de materia activa entre las razones molares 1,10 y 1,15.

La cantidad de insulfonados, como se indicó anteriormente, está ligada al porcentaje de materia activa de forma que disminuye cuando ésta aumenta. Como se puede ver en las tablas, el porcentaje de insulfonados disminuye con la razón molar SO_3/DDB .

En lo que respecta al porcentaje de SO_3 , aumenta regularmente y de una forma significativa con la razón molar SO_3/DDB .

La cantidad de disulfonados no presenta una tendencia clara a aumentar o disminuir con la razón molar, y las variaciones entre los valores obtenidos para el mismo punto replicado son en ocasiones mayores que las variaciones con la razón molar.

El color, al estar de alguna forma ligado al porcentaje de materia activa, presenta la misma tendencia a aumentar con la razón molar SO_3/DDB , aún teniendo en cuenta la gran dispersión de los datos obtenidos.

5.3.-INFLUENCIA DE LA FRACCION MOLAR DE SO₃ EN EL GAS.

Todos los resultados experimentales obtenidos se han expuesto en las tablas anteriores; en este apartado se presentan en función de la fracción molar de SO₃ en el gas, algunos de estos resultados para distintas longitudes de reactor y distintas razones molares SO₃/DDB.

TABLA 5.16

Longitud de reactor = 0,400

Razón molar SO₃/DDB = 1,10

<u>F.Molar</u> <u>SO₃</u>	<u>%</u> <u>M.A.</u>	<u>%</u> <u>insulfonados</u>	<u>%</u> <u>SO₃</u>	<u>%</u> <u>disulfonados</u>	<u>color</u>
0,04	{ 84,2	14,3	1,0	2,5	0,791
	{ 83,2	15,2	1,1	2,5	0,941
0,06	{ 83,6	14,7	1,0	3,3	1,612
	{ 78,4	20,0	1,0	2,8	0,732
0,08	{ 78,6	19,5	1,3	3,2	0,866
	{ 81,7	16,6	1,1	2,8	0,881
0,10	{ 80,6	17,6	1,1	3,3	1,043
	{ 80,4	18,2	0,9	2,7	0,809
0,12	{ 75,4	23,4	0,7	3,2	0,687
	{ 76,2	22,0	1,4	2,2	0,829

TABLA 5.17

Longitud de reactor = 0,973 m

Razón molar $\text{SO}_3/\text{DDB} = 1,10$

<u>F.molar</u> <u>SO_3</u>	<u>%</u> <u>M.A.</u>	<u>%</u> <u>insulfonados</u>	<u>%</u> <u>SO_3</u>	<u>%</u> <u>disulfonados</u>	<u>color</u>
0,04	{ 87,9	10,2	1,7	0,9	1,210
	{ 92,6	5,2	1,8	2,1	0,921
0,06	{ 87,6	10,2	1,7	2,6	0,878
	{ 88,2	9,8	1,7	2,0	1,156
0,08	{ 83,0	15,2	1,5	1,9	0,867
	{ 88,8	9,3	1,6	2,1	0,956
0,10	{ 87,0	11,3	1,5	1,6	1,020
	{ 84,5	13,7	1,5	1,5	0,926
0,12	{ 84,5	14,0	1,2	1,3	1,004
	{ 83,0	15,2	1,6	1,3	1,156

TABLA 5.18

Longitud del reactor = 2,000 m

Razón molar $\text{SO}_3/\text{DDB} = 1,10$

<u>F.Molar</u> <u>SO_3</u>	<u>%</u> <u>M.A.</u>	<u>%</u> <u>insulfonados</u>	<u>%</u> <u>SO_3</u>	<u>%</u> <u>disulfonados</u>	<u>color</u>
0,04	{ 92,4	4,5	2,6	2,5	1,529
	{ 93,7	2,8	3,1	2,1	1,238
0,06	{ 90,4	7,2	2,3	0,8	1,046
	{ 92,4	4,6	2,5	2,3	1,070
0,08	{ 89,0	8,1	2,5	2,5	1,360
	{ 90,0	7,6	2,1	2,2	1,106
0,10	{ 84,1	13,9	1,6	1,6	1,017
	{ 88,5	9,4	1,7	1,9	0,957
0,12	{ 80,0	18,1	1,5	1,6	0,832
	{ 89,1	8,7	2,0	1,6	1,080

TABLA 5.19

Longitud del reactor = 2,000 m

Razón molar $\text{SO}_3/\text{DDB} = 1,00$

F.Molar SO_3	% M.A.	% insulfonados	% SO_3	% disulfonados	color
0,04	{ 85,0	12,9	1,6	2,7	1,158
	{ 84,2	14,1	1,5	1,1	0,934
0,06	{ 88,8	8,8	1,7	3,7	0,773
	{ 81,5	17,0	1,3	1,0	0,743
0,08	{ 88,4	9,3	1,6	3,1	0,749
	{ 81,4	16,5	1,4	3,8	0,786
0,10	{ 78,4	19,8	1,2	2,9	0,622
	{ 80,2	17,8	1,3	3,6	0,940
0,12	{ 75,3	23,0	1,3	2,3	0,626
	{ 75,1	23,5	1,2	1,3	0,840

El porcentaje de materia activa disminuye de forma importante al aumentar la fracción molar de SO_3 en el gas, como se puede ver en las tablas 5.16 a 5.19 para distintos valores de las otras variables: longitud de reactor y razón molar.

La cantidad de insulfonados se comporta de forma contraria, aumentando claramente al aumentar la fracción molar de SO_3 en el gas.

El porcentaje de SO_3 , excepto para la longitud de reactor 2,000 m y razón molar 1,00 que presenta una ligera pero significativa disminución, no varía con la fracción molar.

En cuanto al porcentaje de disulfonados, tampoco varía de una forma apreciable con la fracción molar de SO_3 en el gas.

El color disminuye al aumentar la fracción molar al igual que lo hace el porcentaje de materia activa, pero esta disminución no es tan importante.

Teniendo en cuenta el número de variables implicadas, no es posible de forma sencilla obtener correlaciones intuitivas que relacionen las propiedades del producto con los valores de éstas variables.

6.- COMPARACION DE LOS RESULTADOS DEL MODELO CON
LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

6.- COMPARACION DE LOS RESULTADOS DEL MODELO CON LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

6.1.- APLICACION DE DIFERENTES MODELOS DE TURBULENCIA A LA SULFONACION.

Una gran parte de los modelos de difusividad turbulenta aplicados a la absorción hacen depender D_t de y^2 , donde y es el espesor de un punto de la película medido desde la superficie de la misma (veáse subapartado 1.5.3.). Los modelos de este tipo predicen, por lo tanto, $D_t = 0$ en la superficie, y, al no tener en cuenta la amortiguación de la turbulencia debida a la pared, D_t será máxima cerca de ésta.

Aplicado uno de estos modelos, el modelo de Levich-Davies, a la sulfonación de DDB, y después de determinada la constante de proporcionalidad de D_t con y^2 , que mejor ajusta los resultados experimentales, el modelo predice conversiones inferiores a las obtenidas experimentalmente para el reactor de 0,400 m, y conversiones superiores para los reactores de 0,973 m y 2,000 m. Para este último reactor, el modelo predice una conversión prácticamente total (Gutiérrez et al., 1.984) (veáse figura 6.1).

En el modelo de Levich-Davies, la viscosidad afecta a D_t (ecuación 1.119) de un modo indirecto: a mayor viscosidad aumenta el espesor de la película y por lo tanto v_0 , con el resultado de que a mayores conversiones - mayor viscosidad - corresponde mayor D_t , y se pueda llegar a predecir conversiones prácticamente totales que no se corresponden con las obtenidas

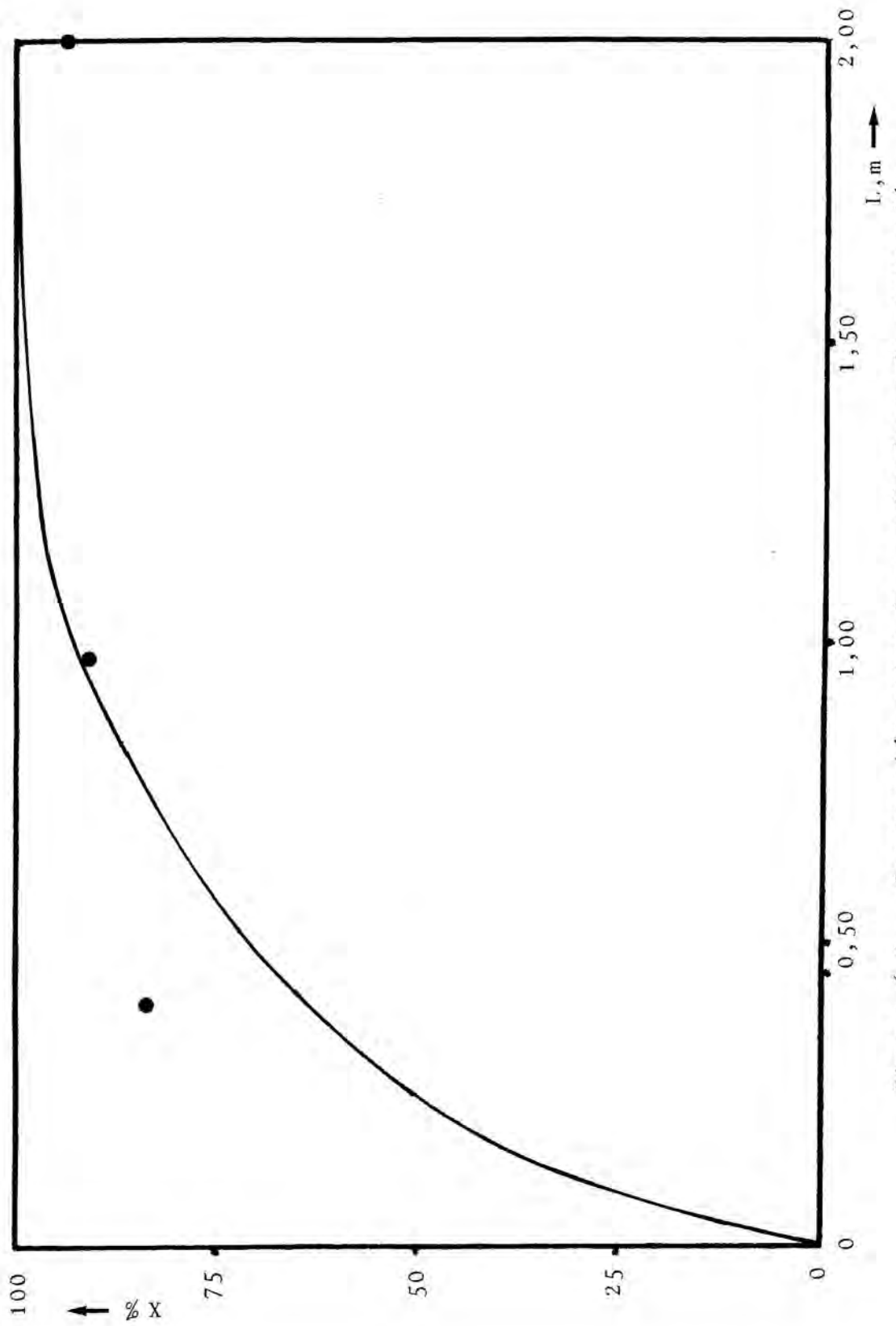


Figura 6.1 - Comparación entre las predicciones de conversión por el modelo de Levich-Davies y resultados experimentales de porcentaje de materia activa

experimentalmente.

El modelo de Henstock y Hanratty (1.979), que también supone que D_t varía con y^2 , considera que la turbulencia es amortiguada cerca de la superficie debido a la viscosidad, y hace depender D_t de ν^{-2} . Este efecto es contrarrestado en parte por la dependencia, también, de δ y de v_0^3 . Como resultado, la disminución de D_t con la viscosidad, y por lo tanto con la conversión, no será suficiente para que la predicción de conversión para reactores largos se ajuste a los resultados experimentales.

De este razonamiento se llega a la conclusión de que el modelo de turbulencia a aplicar a procesos en los que las conversiones sean altas, o, para la absorción física, en los que se llegue cerca de la saturación, deberá extenderse a toda la película, de forma que refleje tanto la amortiguación de la turbulencia debida a la superficie como la debida a la pared.

Por otra parte, de los resultados experimentales se puede observar que la conversión disminuye con la fracción molar de SO_3 en el gas, es decir, aumenta con la velocidad del gas. Ello implica una dependencia de D_t del esfuerzo cortante del gas sobre el líquido, ya que el aumento de la conversión con la velocidad del gas es mayor que el que sería obtenido si fuera debido tan sólo al adelgazamiento de la película, tal como obtuvieron Henstock y Hanratty (1.979).

El aumento de la conversión con el adelgazamiento de la película originado por la velocidad del gas, se puede ver en la figura (6.2). En la misma se representan los resultados de la aplicación del modelo de Levich-Davies para distintas concentraciones de SO_3 en el gas, comparados con resultados experimentales.

En la bibliografía no existen modelos de difusividad turbulenta aplicados a la transferencia de materia que, al

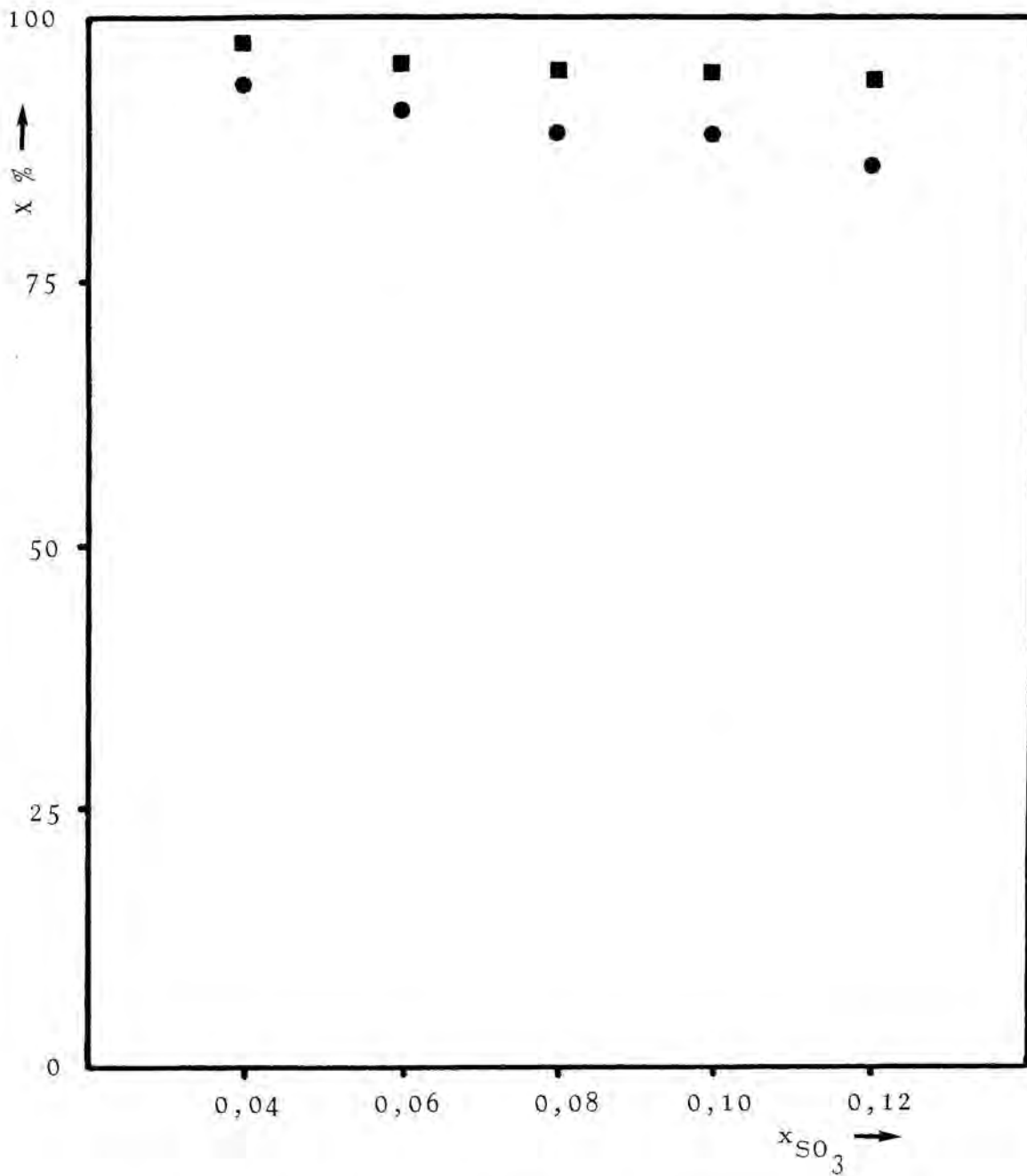


Figura 6.2 - Variación de la conversión según el modelo de Levich-Davies ■, comparada con la variación experimental ● en función de la fracción molar de SO_3 en el gas

tener en cuenta el efecto de amortiguación de la turbulencia debido a la pared y el efecto del esfuerzo cortante del gas sobre el líquido, permitan explicar los resultados experimentales para la sulfonación de DDB. Sin embargo, para la transferencia de calor, sí se han desarrollado modelos de turbulencia que tienen en cuenta estos efectos (Yih & Liu, 1.983). En este trabajo se ha utilizado el modelo de Yih y Liu (ecuación 1.70), y que está basado en el modelo de Van Driest. No se incluye el factor de amortiguación f , que Yih y Liu introducen, porque daría una influencia al esfuerzo cortante del gas sobre el líquido mayor de la que se observa experimentalmente. La ecuación final a aplicar es de la forma:

$$\frac{\nu_t}{\nu} = -0,5 + 0,5 \left[1 + 0,64(y^+)^2 \frac{\tau}{\tau_p} \left[1 - \exp \left[\frac{-y^+ (\tau/\tau_p)^{\frac{1}{2}}}{A^+} \right] \right] \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6.1)$$

con

$$\tau/\tau_p = 1 - s^3 (y^+/\delta^+) \quad (6.2)$$

$$s = \frac{\tau_L}{\tau_G + \tau_L} \quad (6.3)$$

$$A^+ = 25,1$$

e y^+ medido desde la pared.

Y por similitud con la transferencia de calor se calcula el número de Schimdt turbulento por la ecuación (6.4) (análoga a la (1.167)):

$$Sc_t = \frac{\nu_t}{D_t} = \frac{1 - \exp \left(-y^+ (\tau/\tau_p)^{\frac{1}{2}} / A^+ \right)}{1 - \exp \left(-y^+ (\tau/\tau_p)^{\frac{1}{2}} / B^+ \right)} \quad (6.4)$$

con

$$\begin{aligned}
 A^+ &= 25,1 \\
 B^+ &= (Sc)^{-\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^5 C_i (\log Sc)^{i-1} \\
 C_1 &= 34,96 \\
 C_2 &= 28,97 \\
 C_3 &= 33,95 \\
 C_4 &= 6,33 \\
 C_5 &= -1,186
 \end{aligned} \tag{6.5}$$

y τ / τ_p definido como en la ecuación (6.3).

En la gráfica (6.3) se puede ver la variación de la difusividad turbulenta obtenida por las ecuaciones (6.1) y (6.4) con la coordenada y , para el caso de no existir esfuerzo cortante del gas sobre el líquido.

La variación de la difusividad turbulenta con y^2 para regiones cercanas a la superficie, está generalmente admitida. El modelo de difusividad turbulenta propuesto, a pesar de presentar una función de $(\delta - y)$ diferente, para el caso de no existencia de esfuerzo cortante del gas sobre el líquido se ajusta a la ecuación:

$$\text{Para } \Gamma = 2,29 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_t = 1,689 \cdot 10^{-7} (y/\delta)^2 + 2,996 \cdot 10^{-13} \tag{6.6}$$

con un coeficiente de regresión:

$$r = 0,9999$$

válida para $0 \leq (y/\delta) \leq 0,02$

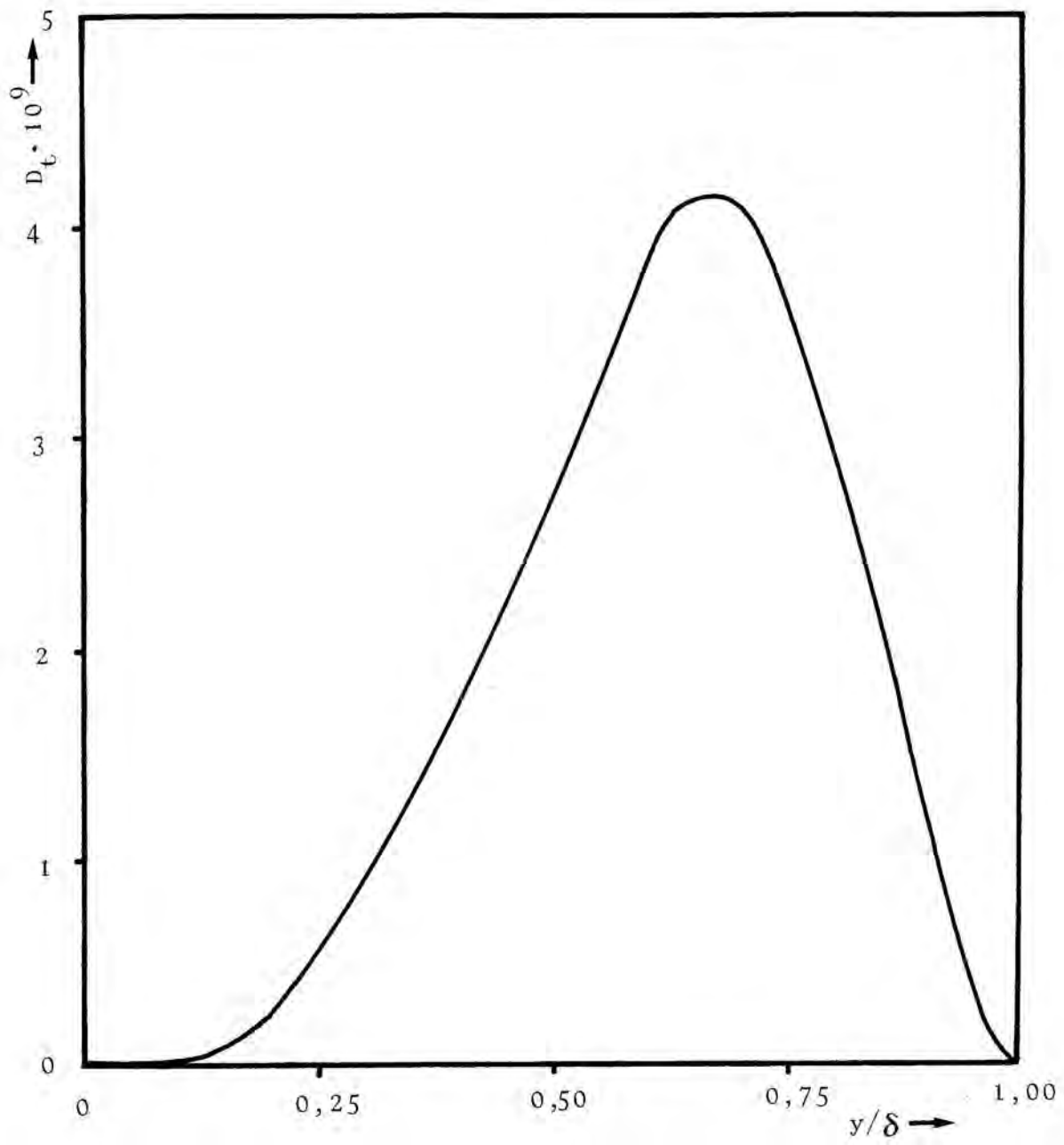


Figura 6.3 - Difusividad turbulenta en función de la coordenada y .

En el caso de existencia de esfuerzo cortante del gas sobre el líquido, el ajuste a una función del tipo de y^2 empeora a medida que el esfuerzo se hace más importante. Así, para $\tau_G = 0,423 \text{ N/m}$, que es el máximo valor encontrado en la experimentación realizada:

$$\text{Para } \Gamma = 2,29 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_t = 2,72 \cdot 10^{-9} + 1,25 \cdot 10^{-6} (y/\delta)^2 \quad (6.7)$$

con un coeficiente de regresión:

$$r = 0,9604$$

Hunt (1.984) propone para este caso un modelo según el cual la difusividad turbulenta depende de y , para la región más cercana a la superficie, y de y^2 para zonas más alejadas, lo que explica el mal ajuste con la función de y^2 para el caso en que el esfuerzo cortante del gas sobre el líquido es importante.

En la gráfica (6.4) se puede observar la variación de D_t en la superficie con τ_G .

Por todo ello, se ha utilizado el modelo de Yih y Liu modificado como se expone en la ecuación (6.1). Los resultados de la aplicación del modelo matemático a la sulfonación del dodecilbenceno se exponen en el apartado (6.2.).

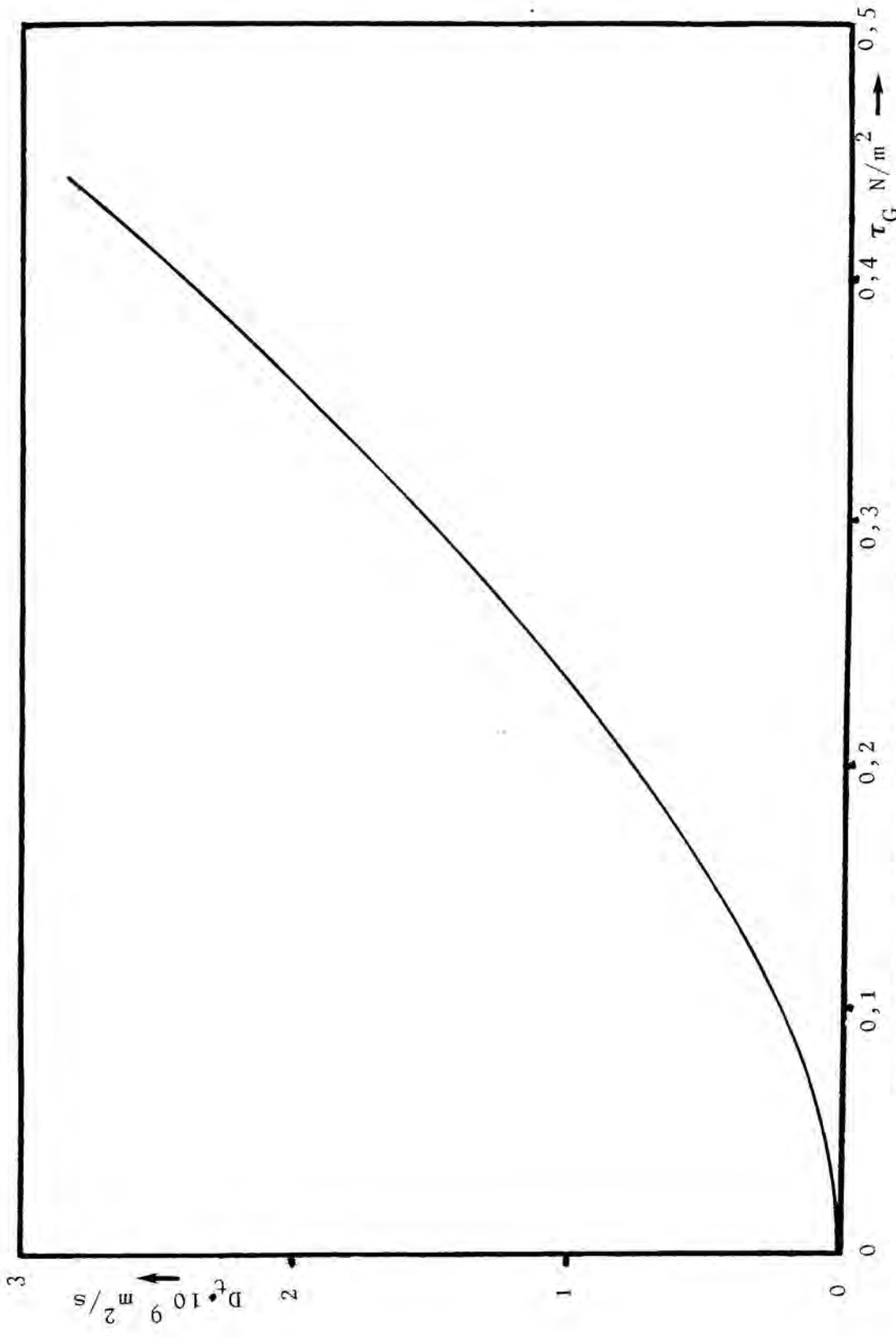


Figura 6.4 - Difusividad turbulenta en la interfase gas-líquido en función del esfuerzo cortante del gas

6.2.- APLICACION DEL MODELO MATEMATICO A LA SULFONACION DE DDB.

En el modelo matemático desarrollado en el capítulo (2.), se han dejado como parámetros ajustables, la función lineal de z , A , que permite determinar el coeficiente de fricción (ecuación 2.1), y el coeficiente B que permite determinar la transferencia de materia en el gas. Se tendrán, pues, tres parámetros a ajustar, A_0 , A_1 y B , siendo A_0 la ordenada en el origen, y A_1 la pendiente de la función lineal propuesta para A (ecuación 6.8):

$$A = A_0 - A_1 z \quad (6.8)$$

La aplicación del modelo a la sulfonación comprende dos pasos: la calibración y la validación del modelo. La calibración consiste en determinar los valores de los parámetros que mejor ajustan los resultados del modelo, a los resultados experimentales obtenidos para unos determinados valores de las variables, lo más representativos posible de la totalidad de los experimentos. La validación consiste en comprobar, mediante un test de significación, la validez del modelo propuesto para la totalidad de los experimentos.

6.2.1.- CALIBRACION DEL MODELO.

Para la calibración se definió la siguiente función a minimizar:

$$\Phi_i = \sum \left[\frac{X_{\text{mod}} - X_{\text{exp}}}{X_{\text{mod}}} \right]^2 \quad (6.9)$$

basada en la predicción de conversión del modelo, X_{mod} , y en el porcentaje de materia activa obtenido experimentalmente, X_{exp} .

Se escogieron los experimentos dados por la tabla (6.1) para, por la aplicación del modelo, buscar los valores de los parámetros que hacen mínima la función Φ .

Tabla 6.1

	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6
Longitud reactor, m	0,40	1,00	0,40	1,00	0,40	1,00
Razón molar SO_3 /DDB	1,10	1,10	1,10	1,10	1,00	1,00
Fracción molar SO_3	0,04	0,04	0,12	0,12	0,08	0,08

En total son seis experimentos que incluyen valores distintos de las tres variables: longitud del reactor, razón molar SO_3 /DDB y fracción molar de SO_3 en el gas.

La función Φ se calcula a través de un modelo matemático complejo no derivable. La búsqueda del mínimo se ha de hacer, por lo tanto, por un método que no incluya la derivación. El método que se ha utilizado ha sido el método Simplex de forma variable (Himmelblau, 1.970). Este método se basa en la aproximación al óptimo (valor de Φ mínimo), a partir de unos determinados valores de los tres parámetros, que representados ocuparían los vértices de un tetraedro, sustituyendo el punto que da una Φ mayor por su simétrico respecto al centroide, si la obtenida es la menor de todas, se sigue expandiendo en la misma dirección, mientras que en caso contrario se procede como antes, eliminando el punto peor.

Por este procedimiento se llega a los valores de los parámetros:

$$\begin{aligned} A_0 &= 14 \\ A_1 &= 0,060 \\ B &= 0,30 \end{aligned}$$

con un valor mínimo para la función :

$$\Phi = 4,63 \cdot 10^{-3}$$

6.2.2.- VALIDACION DEL MODELO.

Para la validación del modelo se ha realizado un test de F.

La varianza del desajuste se calculó mediante la ecuación (Himmelblau, 1.970):

$$s_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^N p_i (\bar{X}_i - \hat{X}_i)^2}{N - 2} \quad (6.10)$$

y la varianza del error mediante la expresión:

$$s_e^2 = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^p (X_{ij} - \bar{X}_i)^2}{\sum p_i - N} \quad (6.11)$$

donde N es el número total de experimentos y p el número de replicas de cada experimento.

A partir de los valores de los parámetros obtenidos en el subapartado anterior, y teniendo en cuenta que se han realizado 40 experimentos todos ellos replicados, se obtiene:

$$s_r^2 = 10,01$$

$$s_e^2 = 6,03$$

$$F_{\text{exp}} = s_r^2 / s_e^2 = 1,652$$

F_{tab} para un 95% de probabilidad resulta ser 1,703. Este valor es mayor que F_{exp} , por lo que el modelo con los valores para los parámetros: $A_0 = 14$; $A_1 = 0,060$ y $B = 0,30$ resulta ser significativo al nivel de probabilidad del 95%. Asimismo se ha realizado un análisis de residuos, resultando éstos aleatorios (ver figura 6.5).

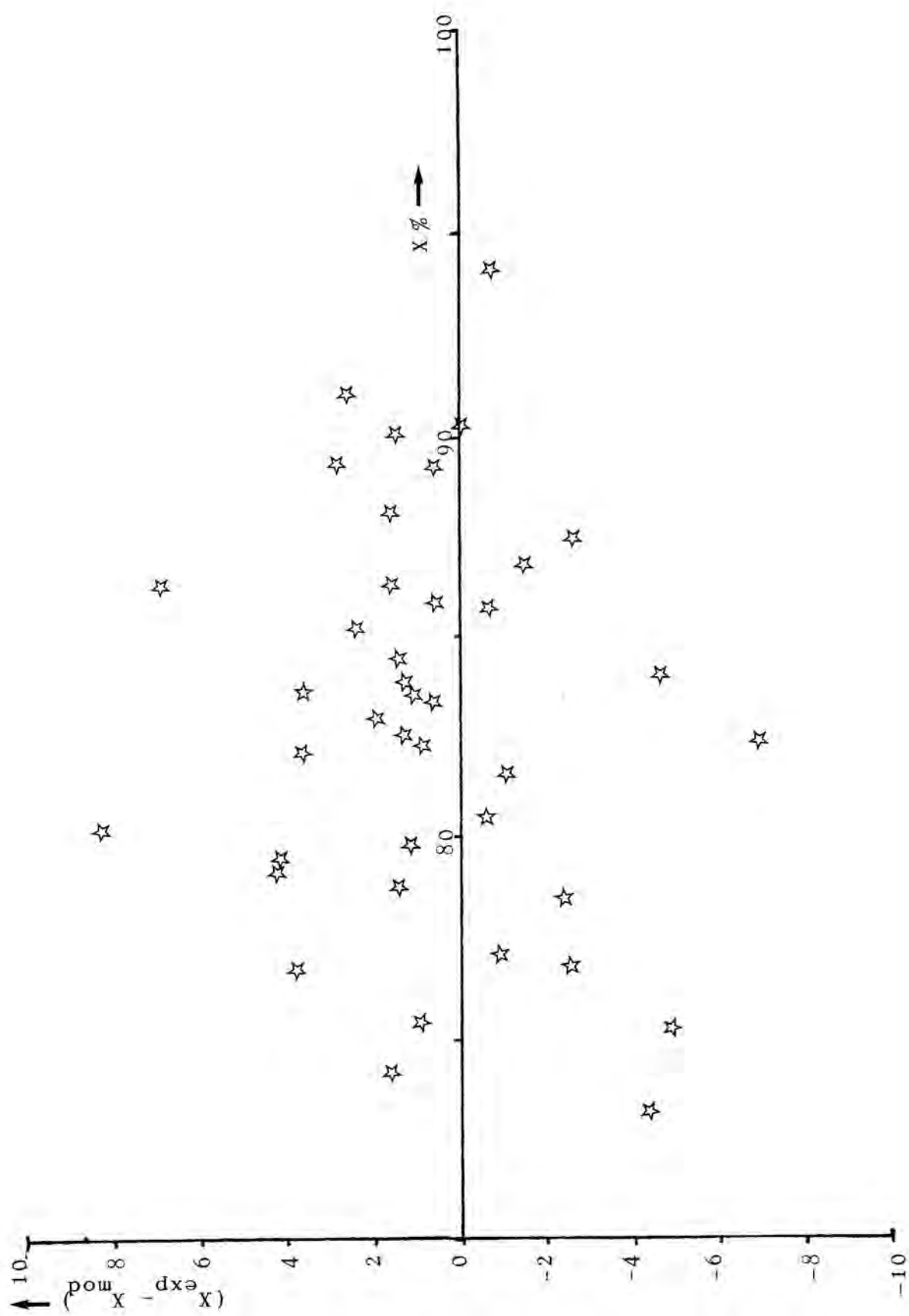


Figura 6.5 - Análisis de residuos

6.3.- VISUALIZACION DE LOS RESULTADOS DEL MODELO. COMPARACION CON LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA SULFONACION DE DDB

En este apartado, se exponen en forma de gráficas los resultados experimentales y los resultados de la aplicación del modelo, en función de las variables de entrada: longitud del reactor, razón molar SO_3/DDB y fracción molar del SO_3 en el gas, para una fácil comparación.

6.3.1.- VARIACION DE LA CONVERSION CON LA LONGITUD DEL REACTOR.

Las tres longitudes del reactor fueron utilizadas con las razones molares SO_3/DDB , 1,00 y 1,10 y para cada razón molar, la fracción molar de SO_3 en el gas: 0,04 ; 0,06 ; 0,08 ; 0,10 y 0,12.

En las gráficas (6.6) a (6.15) se representan los resultados experimentales de porcentaje de materia activa en función de la longitud del reactor. En cada gráfica se representan también las predicciones de conversión obtenidas por la aplicación del modelo matemático, en forma de línea continua.

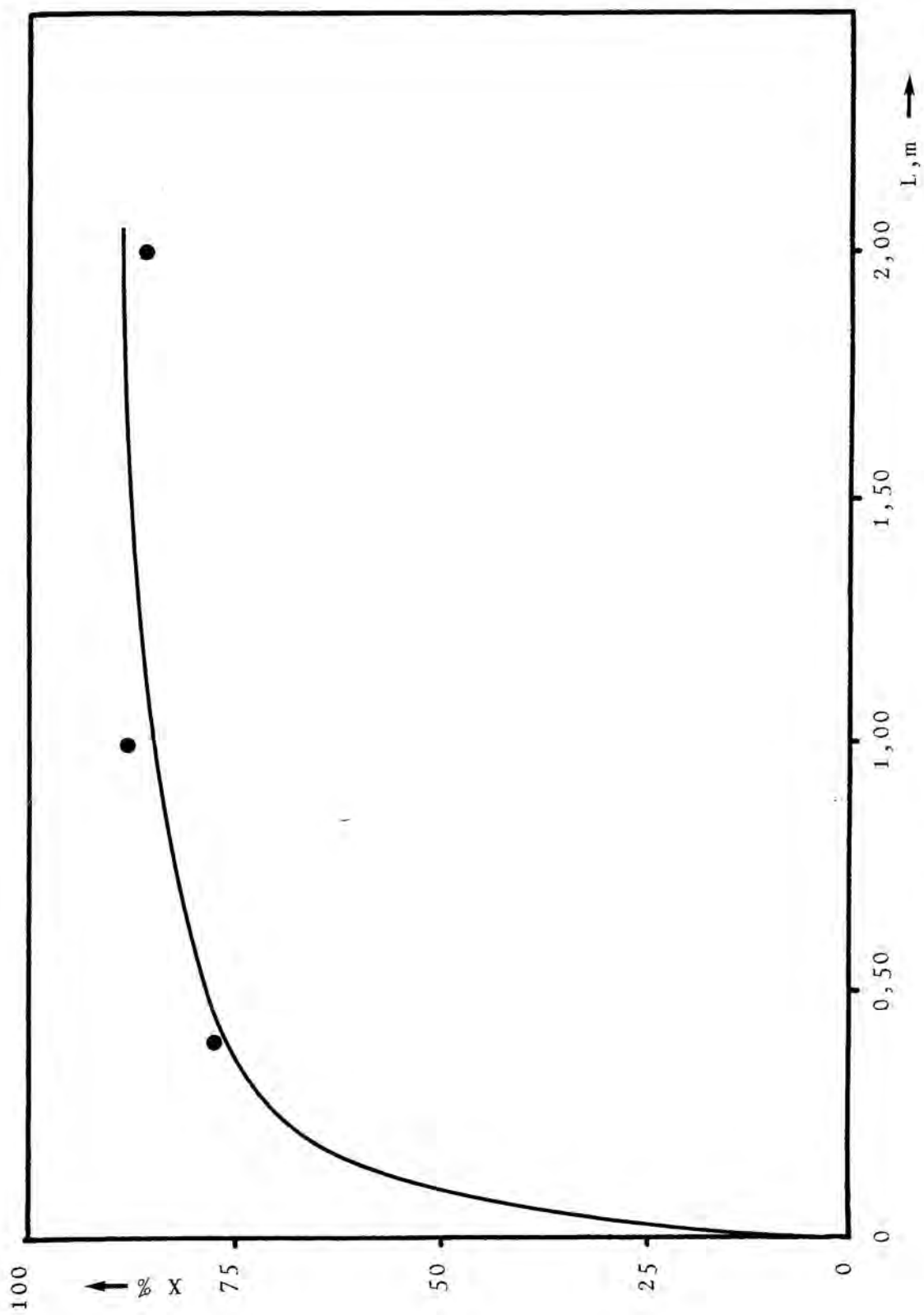


Figura 6.6 - Variación de la conversión con la longitud del reactor. Razón molar 1,00. Fracción molar 0,04

● % M.A.

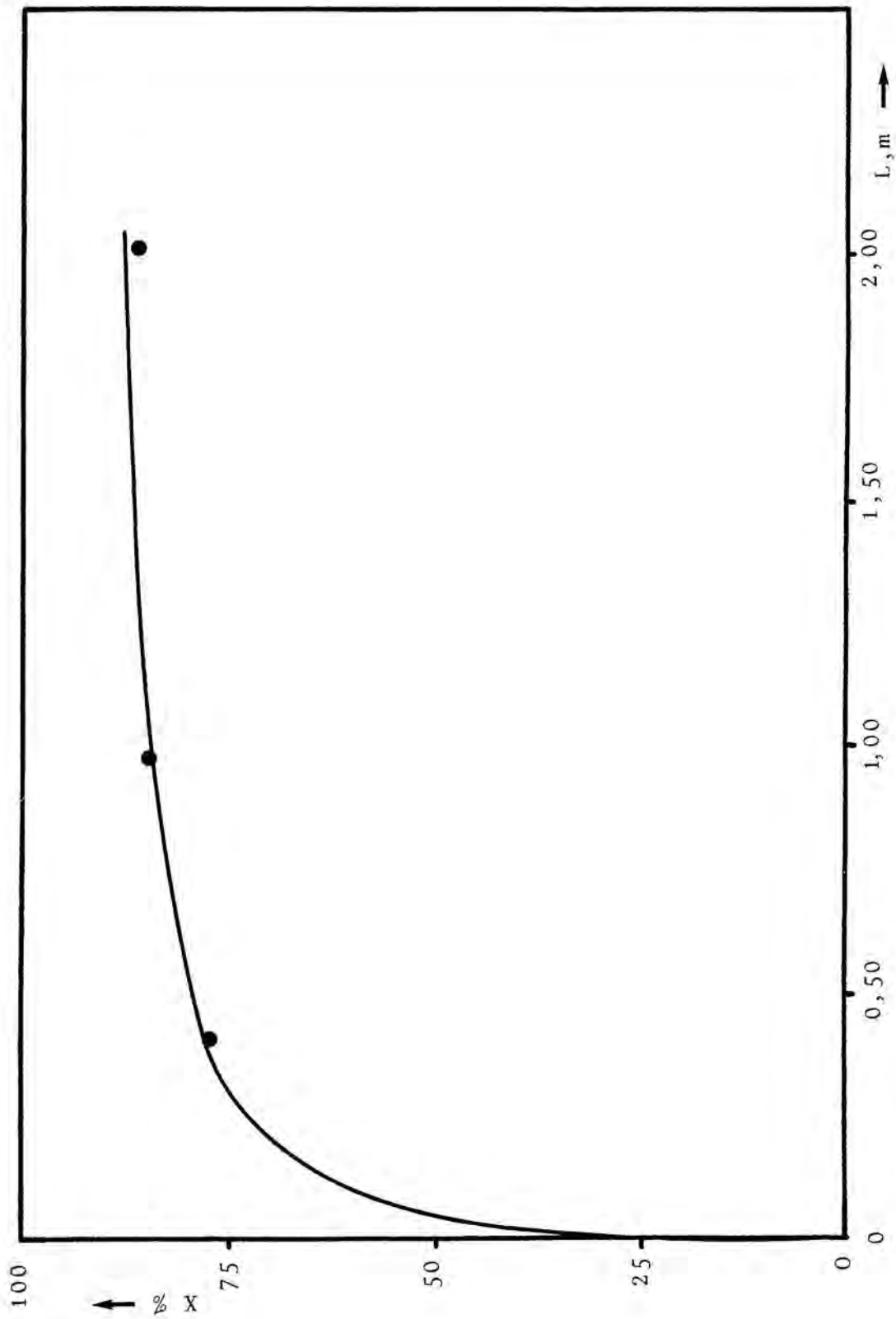


Figura 6.7 - Variación de la conversión con la longitud del reactor. Razón molar 1,00. Fracción molar 0,06 ● % M.A.

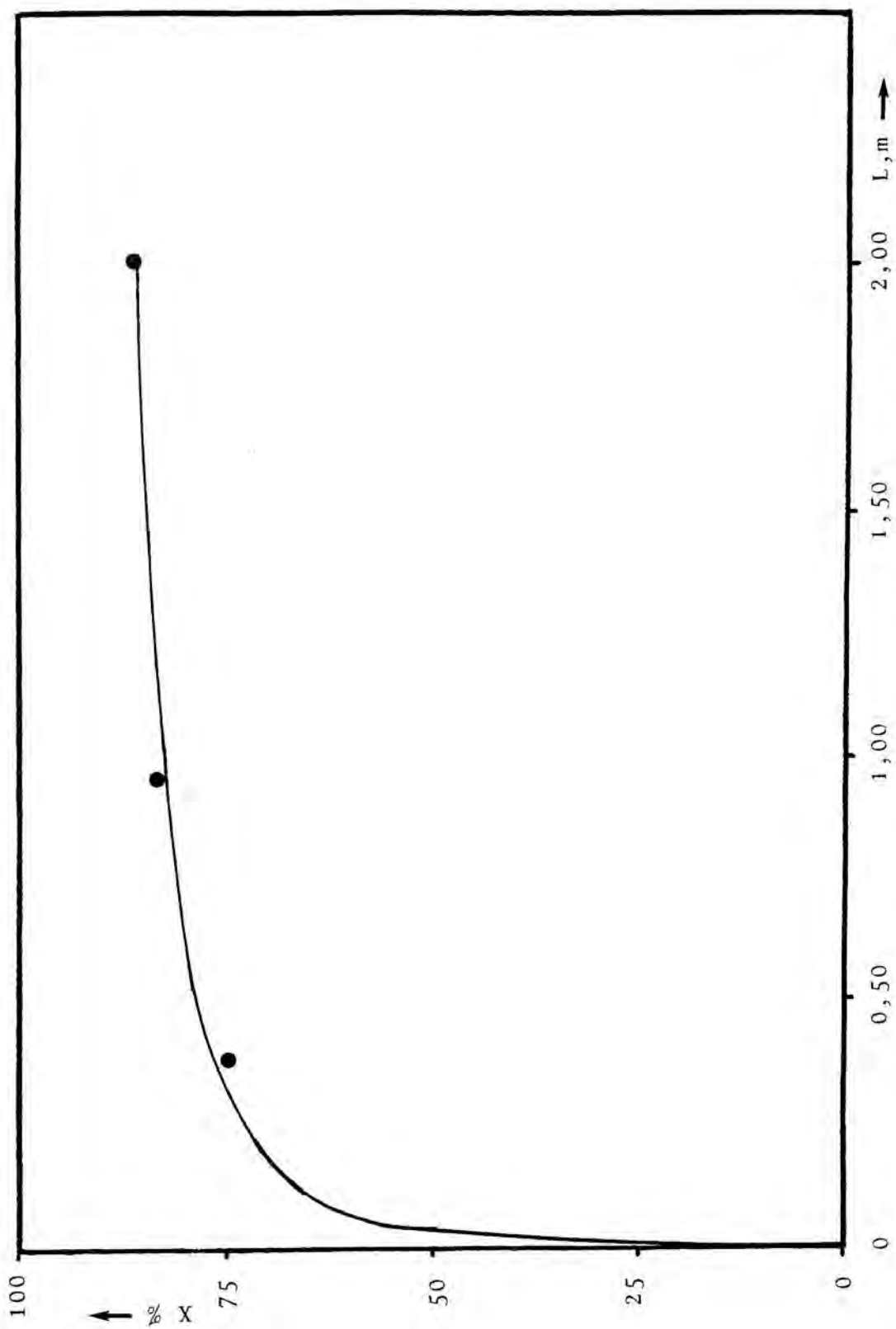


Figura 6.8 - Variación de la conversión con la longitud del reactor. Razón molar 1,00. Fracción molar 0,08
 ● % M.A.

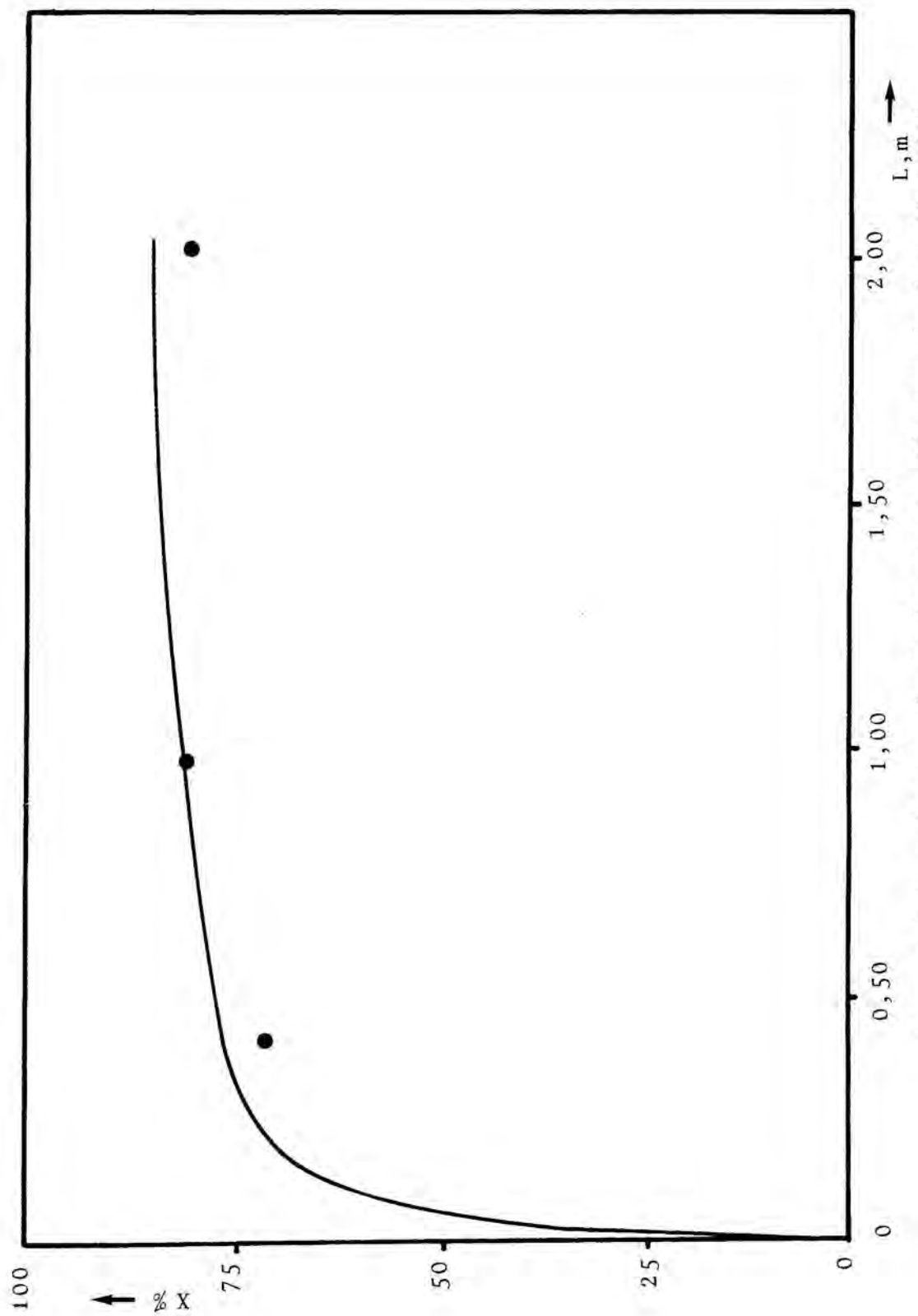


Figura 6.9 - Variación de la conversión con la longitud del reactor. Razón molar 1,00. Fracción molar 0,10 ● %M.A.

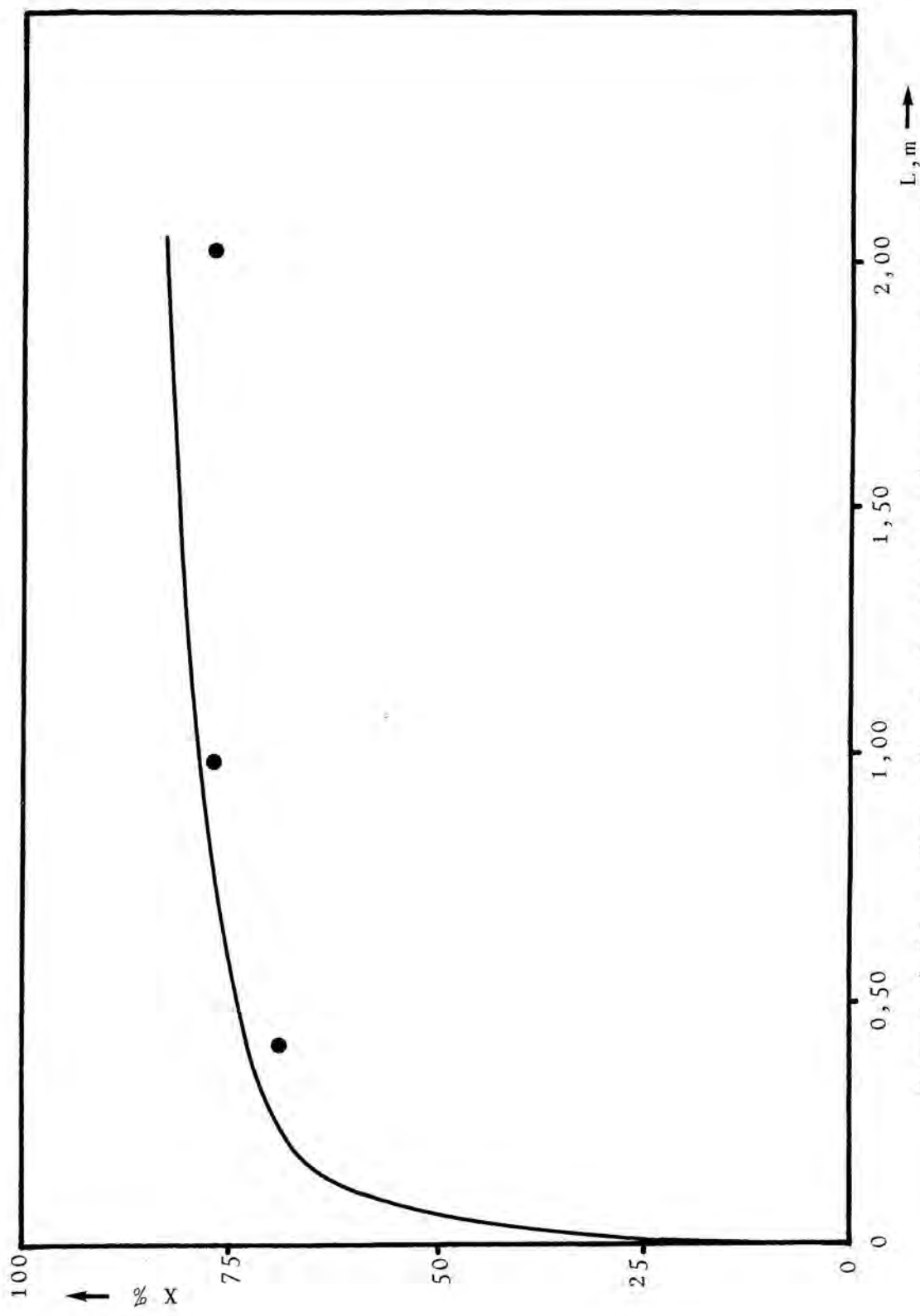


Figura 6.10 - Variación de la conversión con la longitud del reactor. Razón molar 1,00, Fracción molar 0,12 ● %M.A.

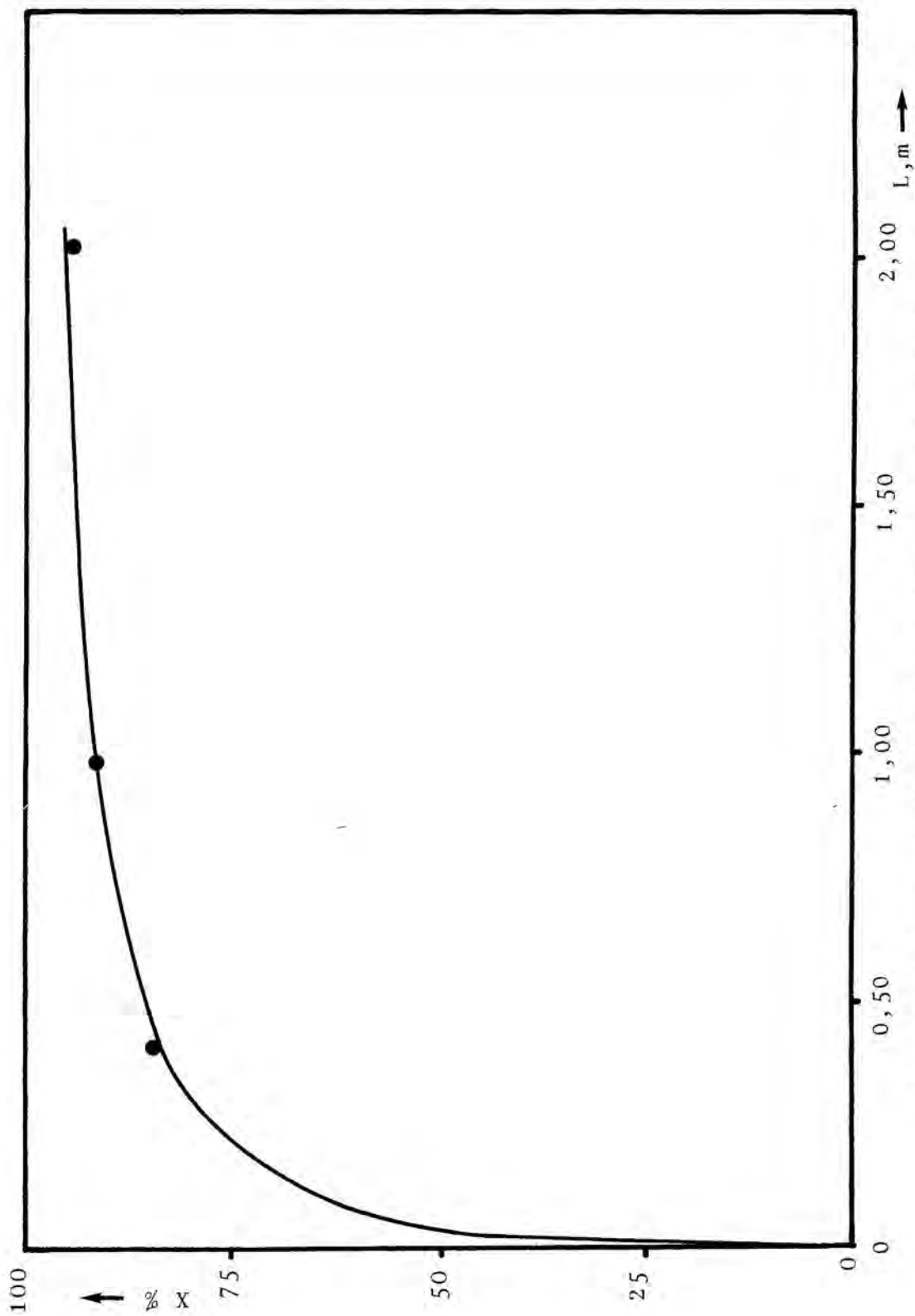


Figura 6.11 - Variación de la conversión con la longitud del reactor. Razón molar 1,10. Fracción molar 0,04 ● %M.A.

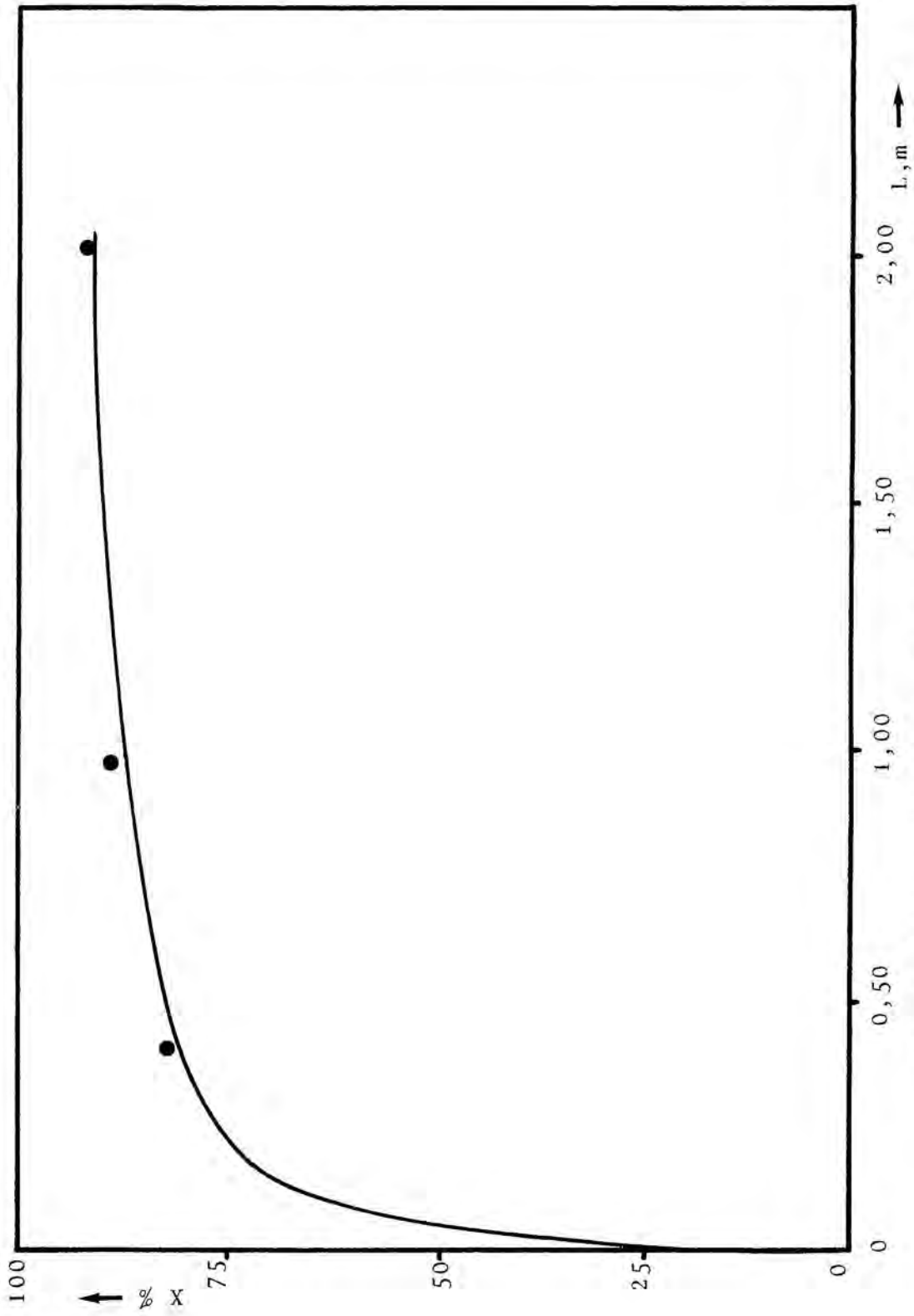


Figura 6.12 - Variación de la conversión con la longitud del reactor. Razón molar 1,10. Fracción molar 0,06 ● %M.A.

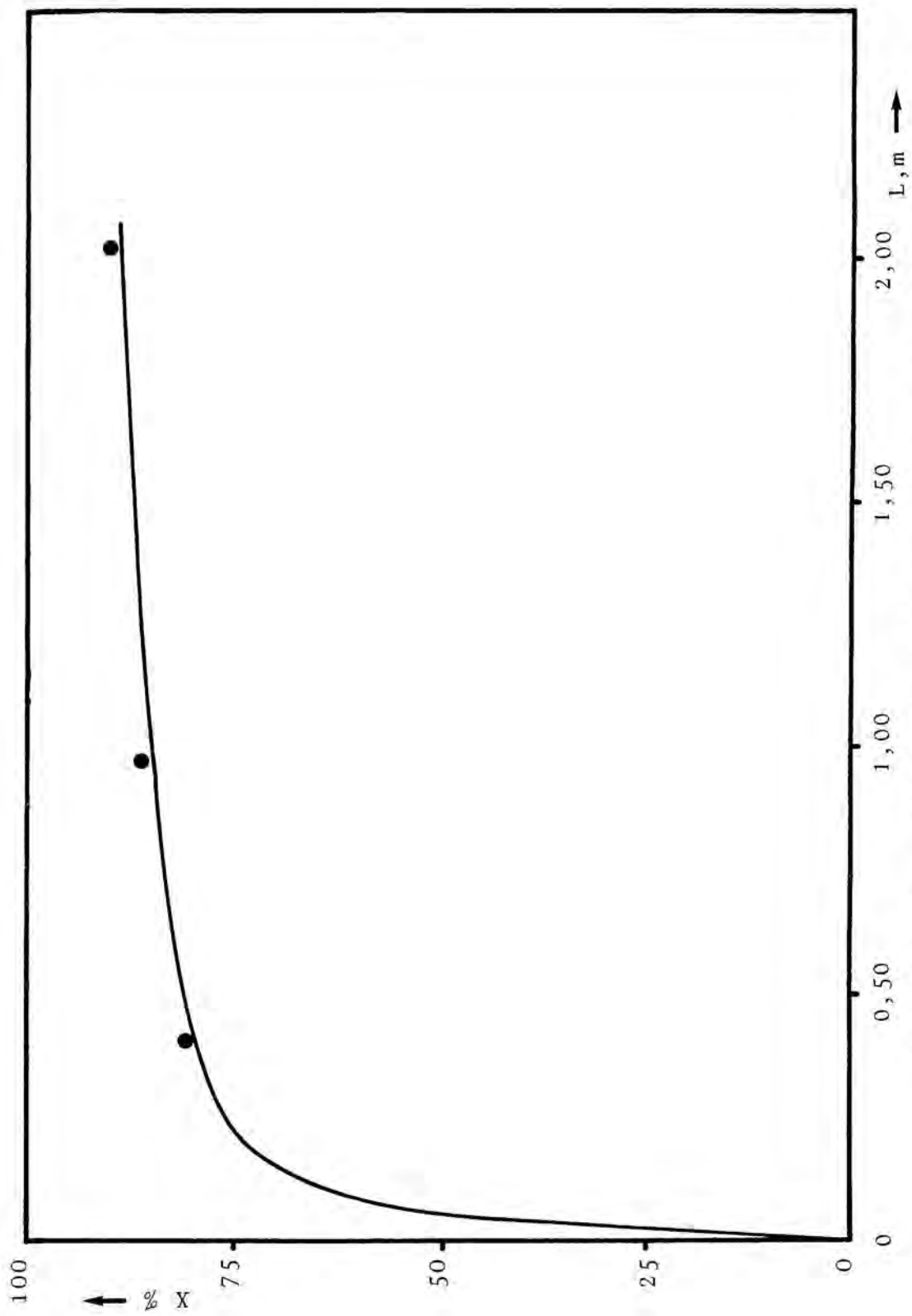


Figura 6.13 - Variación de la conversión con la longitud del reactor. Razón molar 1,00. Fracción molar 0,08 ● % M.A.

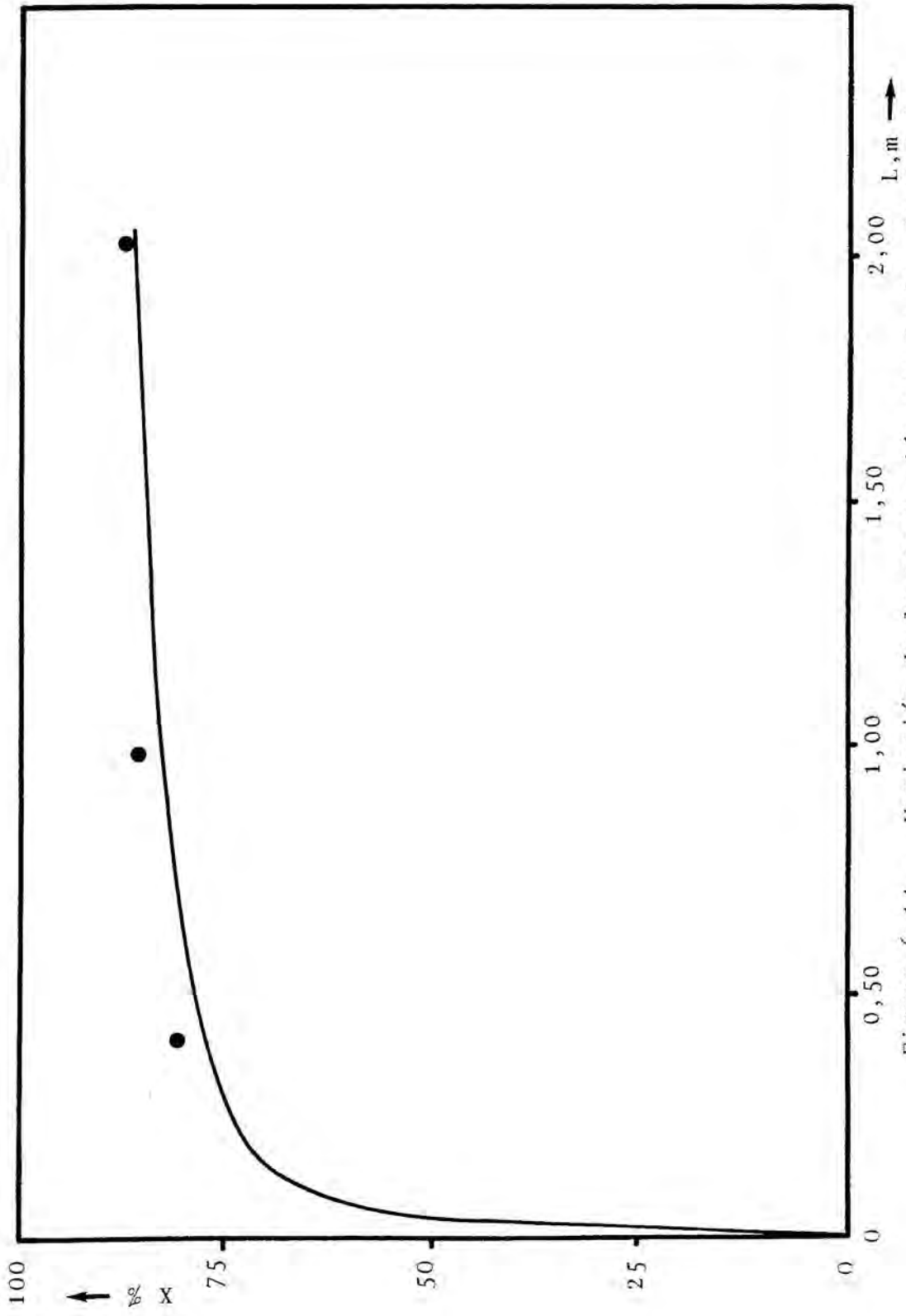


Figura 6.14 - Variación de la conversión con la longitud del reactor. Razón molar 1,00. Fracción molar 0,10 ● %M.A.

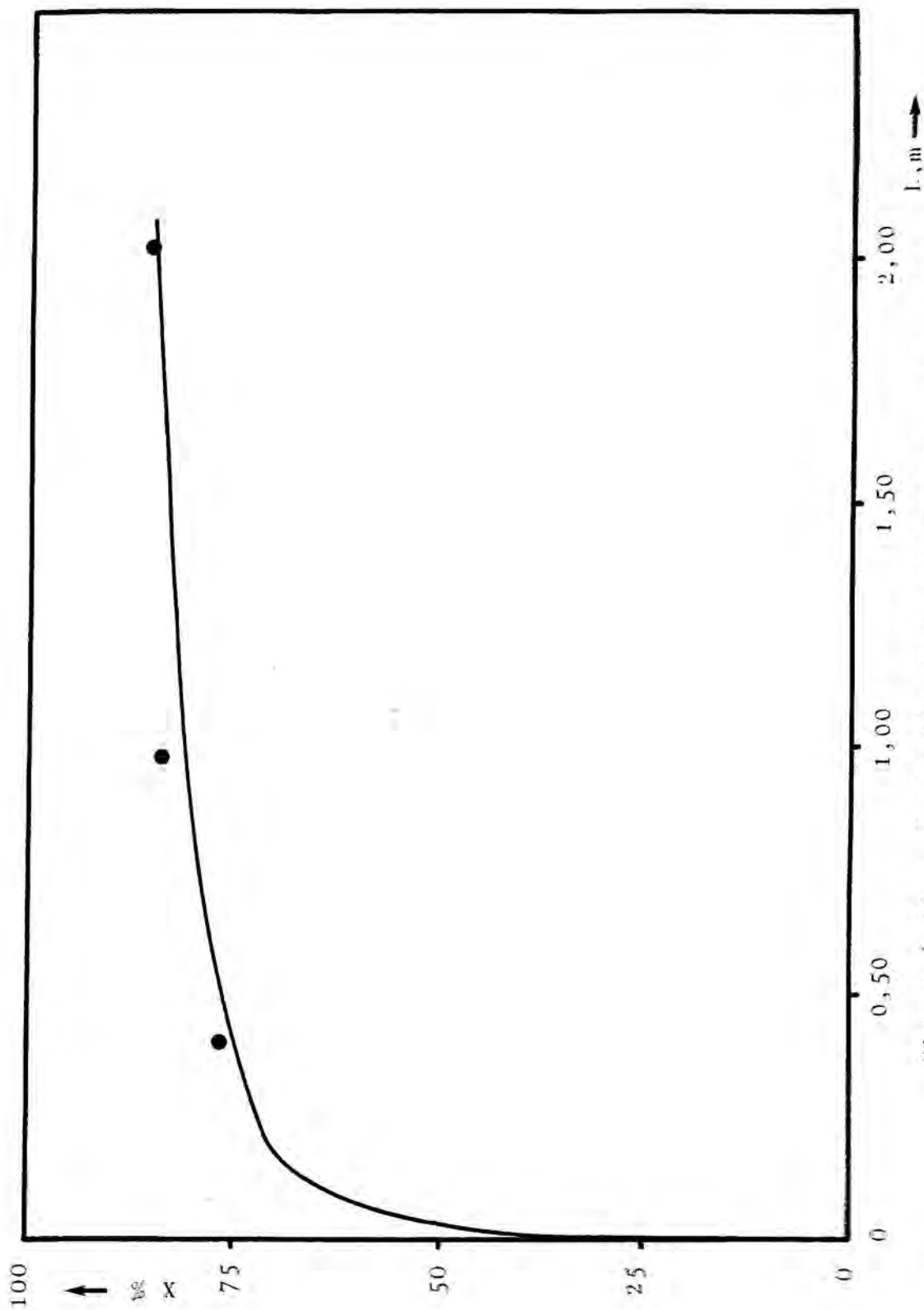


Figura 6.15 - Variación de la conversión con la longitud del reactor. Razón molar 1,00. Fracción molar 0,12 ● % M.A.

6.3.2.- VARIACION DE LA CONVERSION CON LA RAZON MOLAR SO_3/DDB .

Para el reactor de 0,973 m, se experimentó con cuatro valores de la razón molar SO_3/DDB , y para cada una de estas razones molares con cinco fracciones molares de SO_3 en el gas.

Los resultados experimentales y las predicciones del modelo, en función de la razón molar, se exponen en las gráficas (6.16) a (6.20).

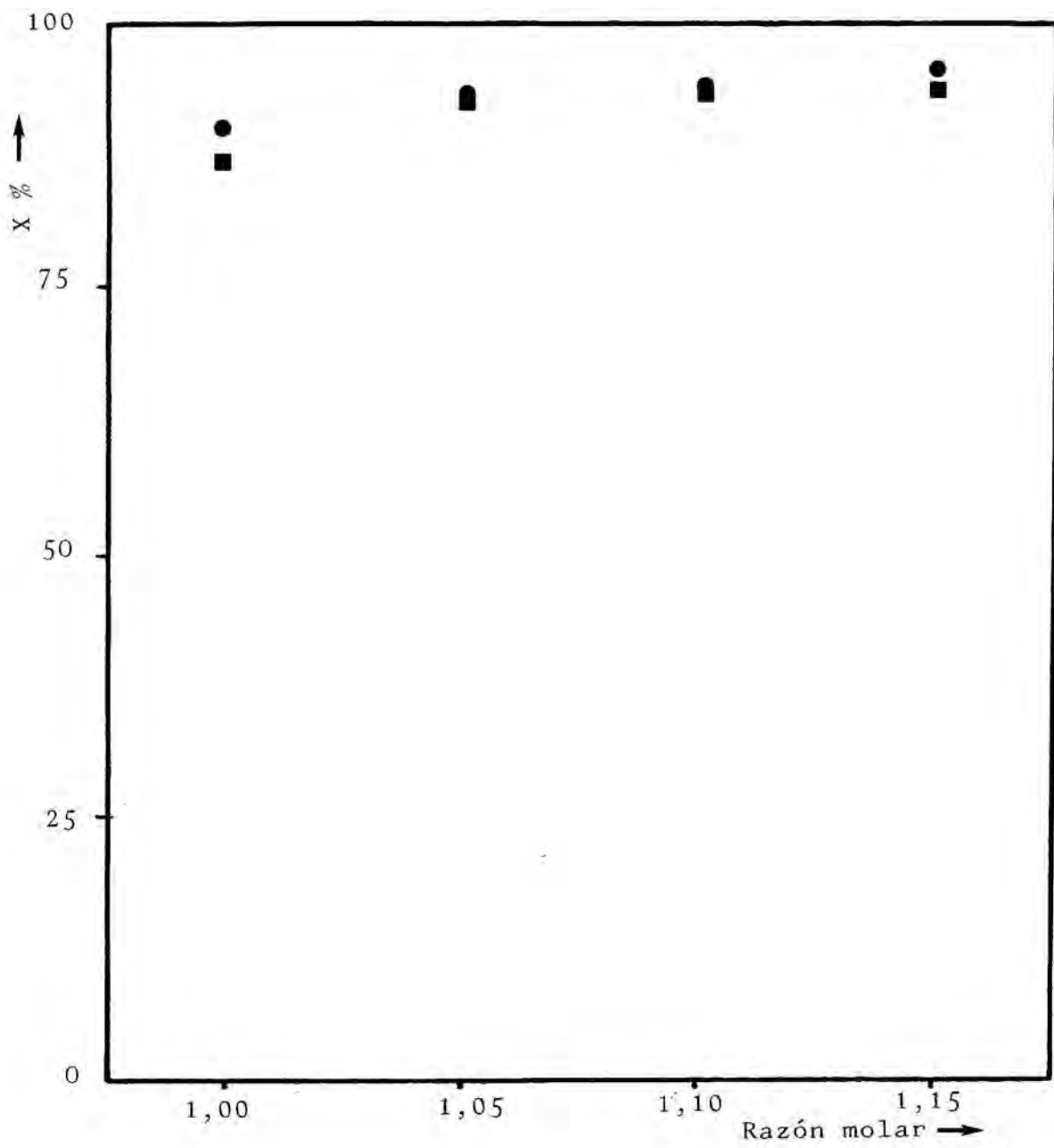


Figura 6.16 - Conversión frente a razón molar. Longitud reactor 1,00 m . Fracción molar 0,04. ■ modelo. ● experimental.

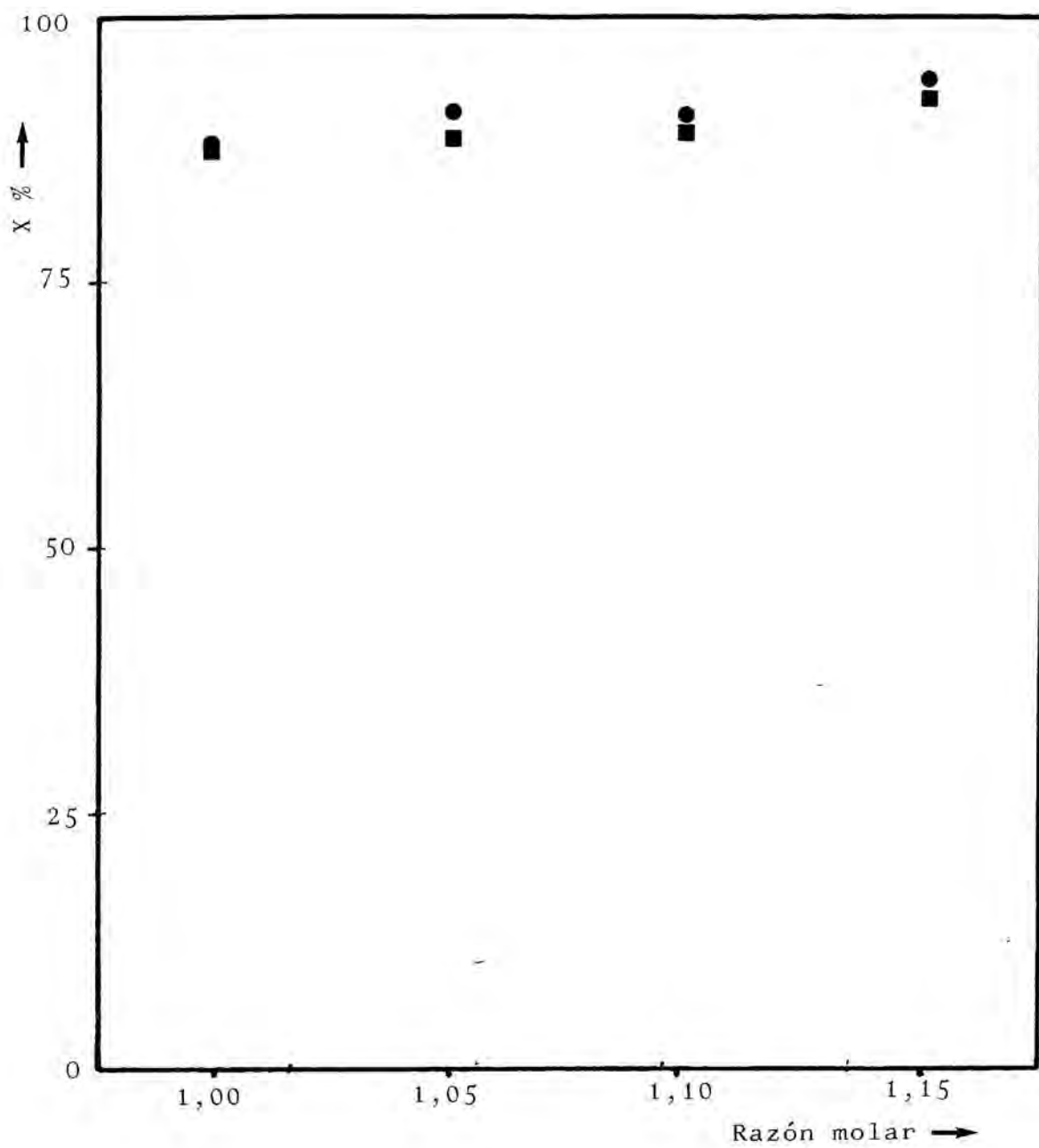


Figura 6.17 - Conversión frente a razón molar. Longitud reactor 1,00 m . Fracción molar 0,06. ■ modelo. ● experimental.

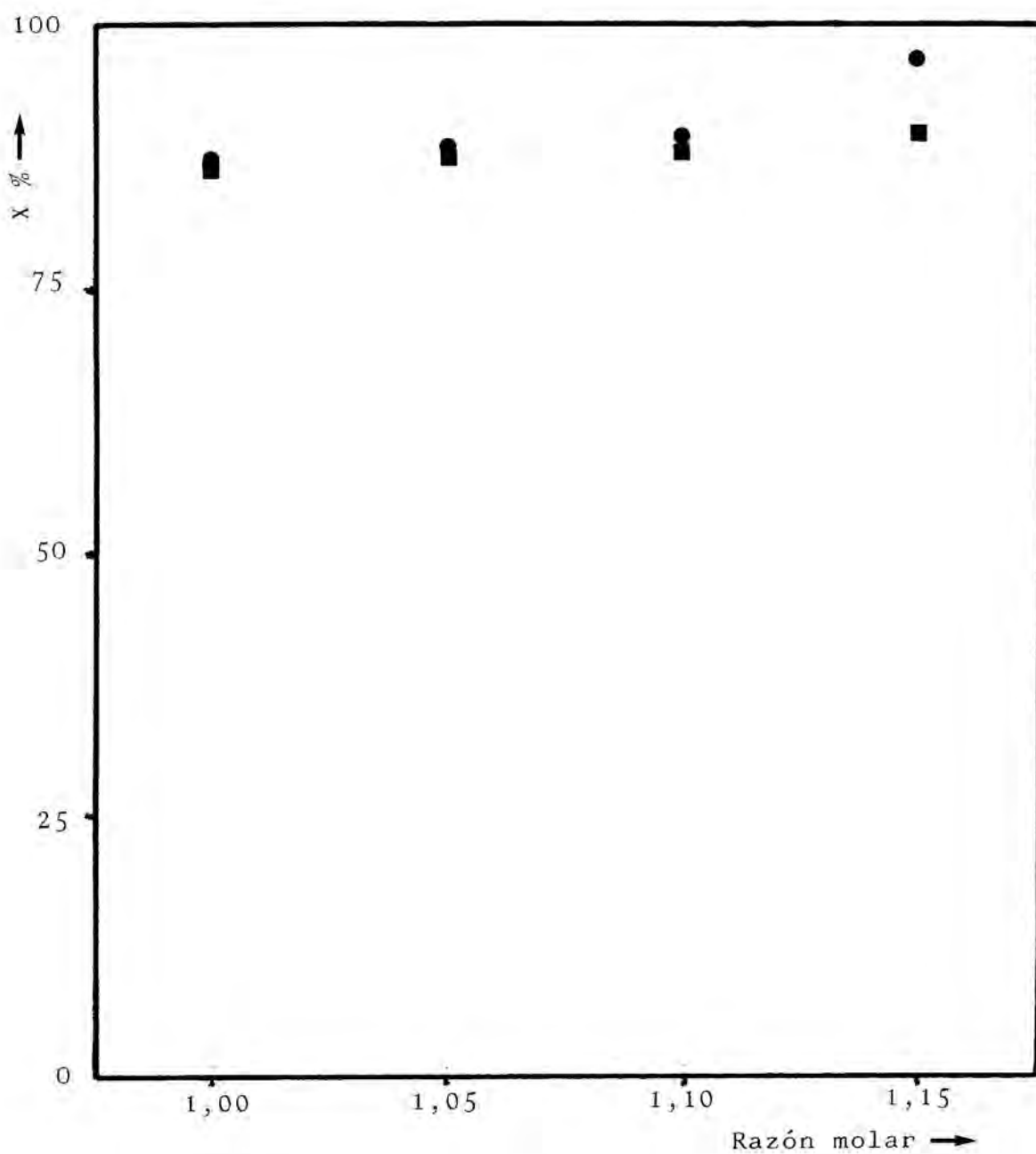


Figura 6.18 - Conversión frente a razón molar. Longitud reactor 1,00 m . Fracción molar 0,08. ■ modelo. ● experimental.

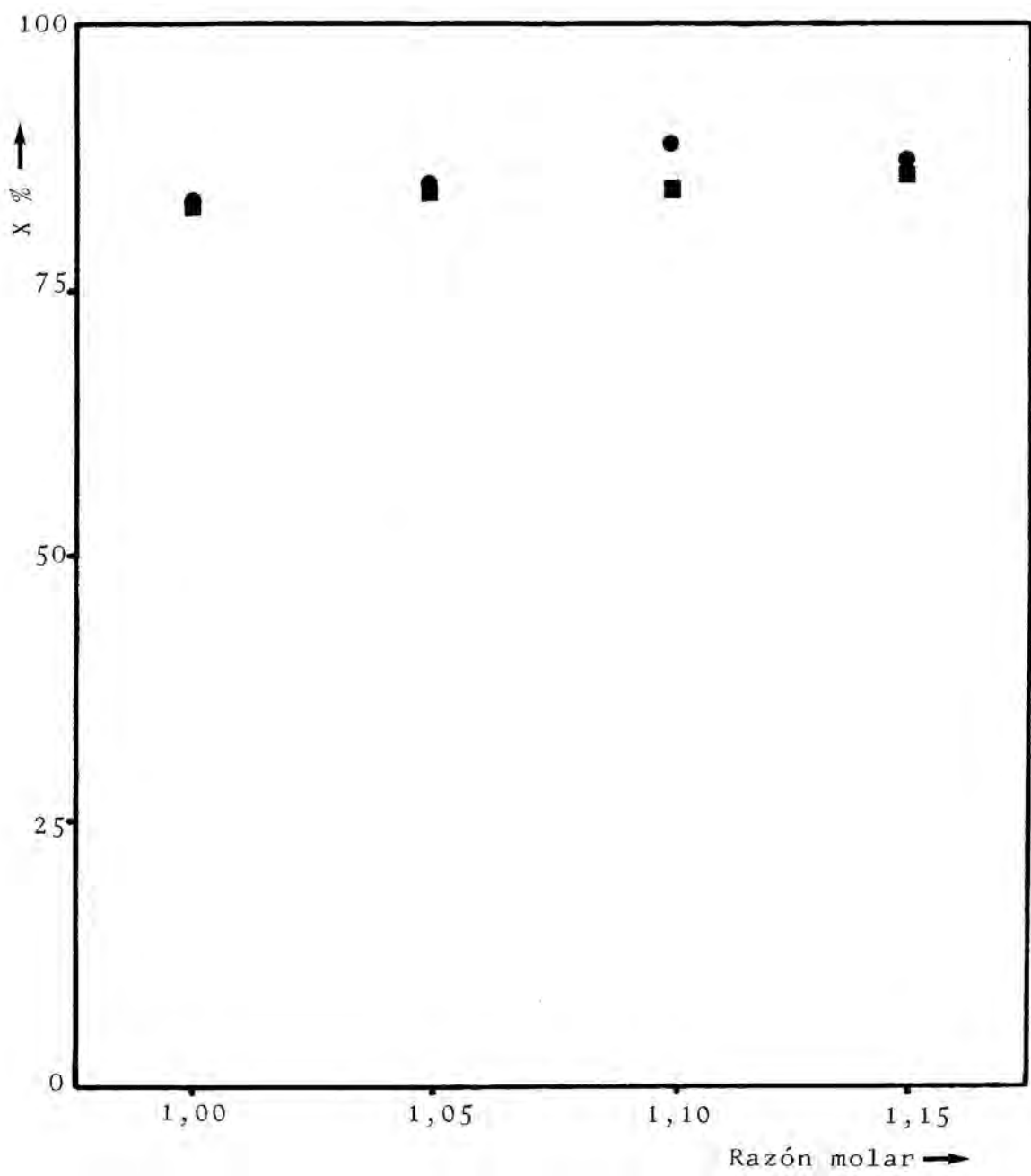


Figura 6.19 - Conversión frente a razón molar. Longitud reactor 1,00 m . Fracción molar 0,10. ■ modelo. ● experimental

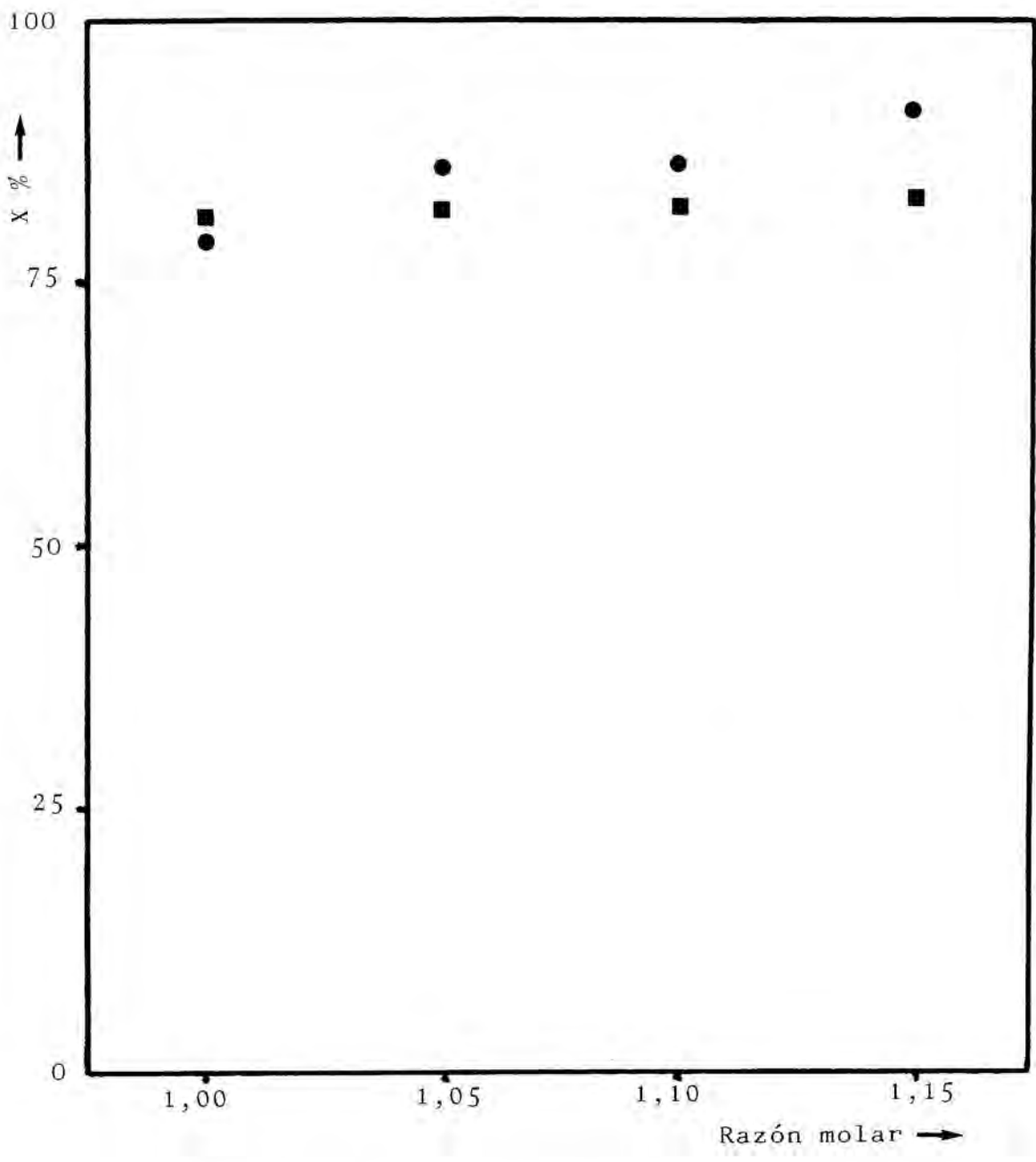


Figura 6.20 - Conversión frente a razón molar. Longitud reactor 1,00 m . Fracción molar 0,12. modelo. experimental.

6.3.3.- VARIACION DE LA CONVERSION CON LA FRACCION MOLAR DE SO_3 EN EL GAS.

La variación de la conversión con la fracción molar de SO_3 en el gas se estudió para cada uno de los valores de las otras variables. Como ejemplo de esta variación, en las gráficas (6.21) (6.22) y (6.23) se exponen los resultados para dos longitudes de reactor y dos razones molares SO_3/DDB distintas.

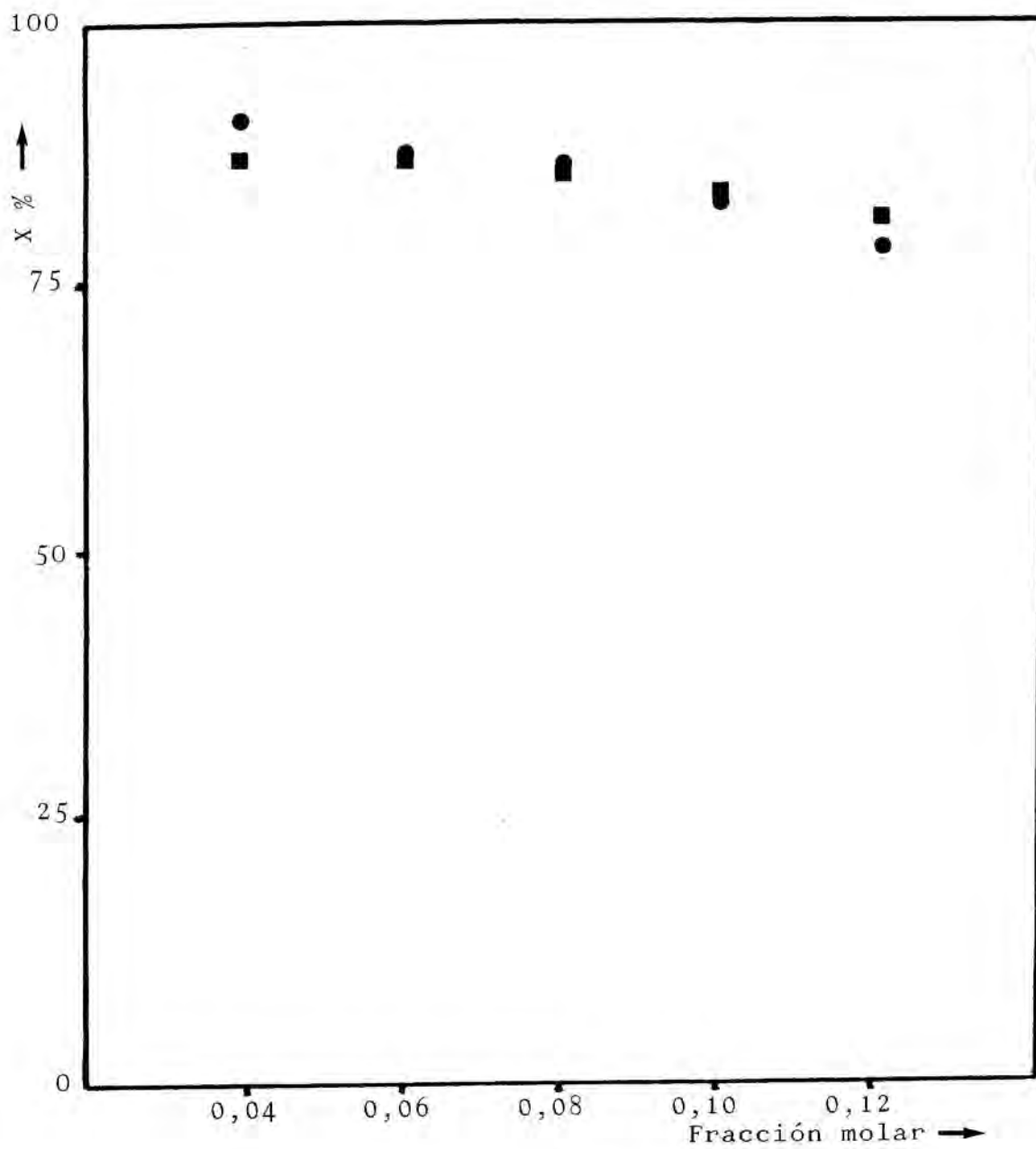


Figura 6.21 - Conversión frente a fracción molar de SO_2 en el gas. Longitud reactor 1,00 m . Razón molar 1,00. ■ modelo. ● experimental

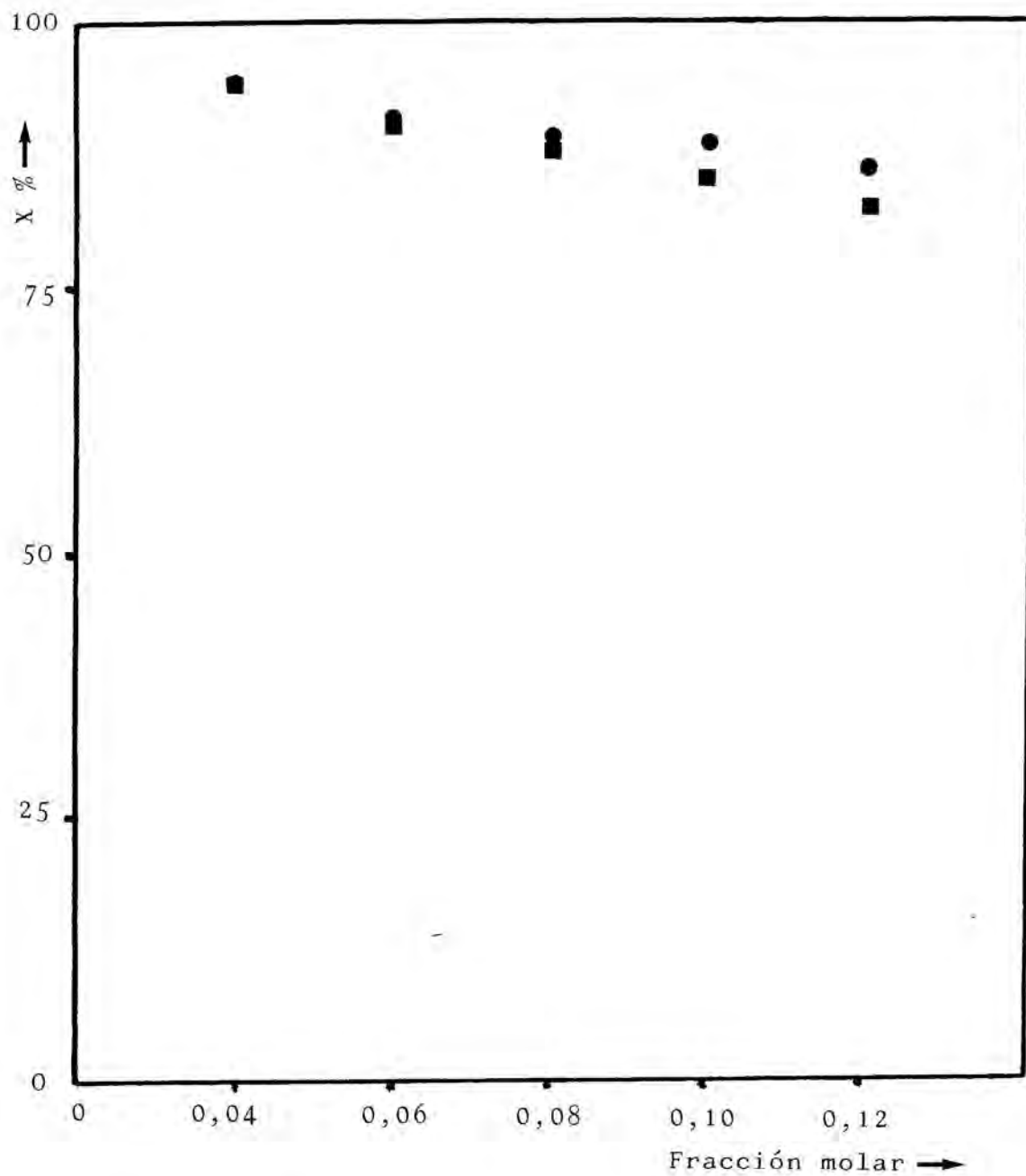


Figura 6.22 - Conversión frente a fracción molar de SO_3 en el gas. Longitud reactor 1,00 m . Razón molar 1,10. ■ modelo ● experimental

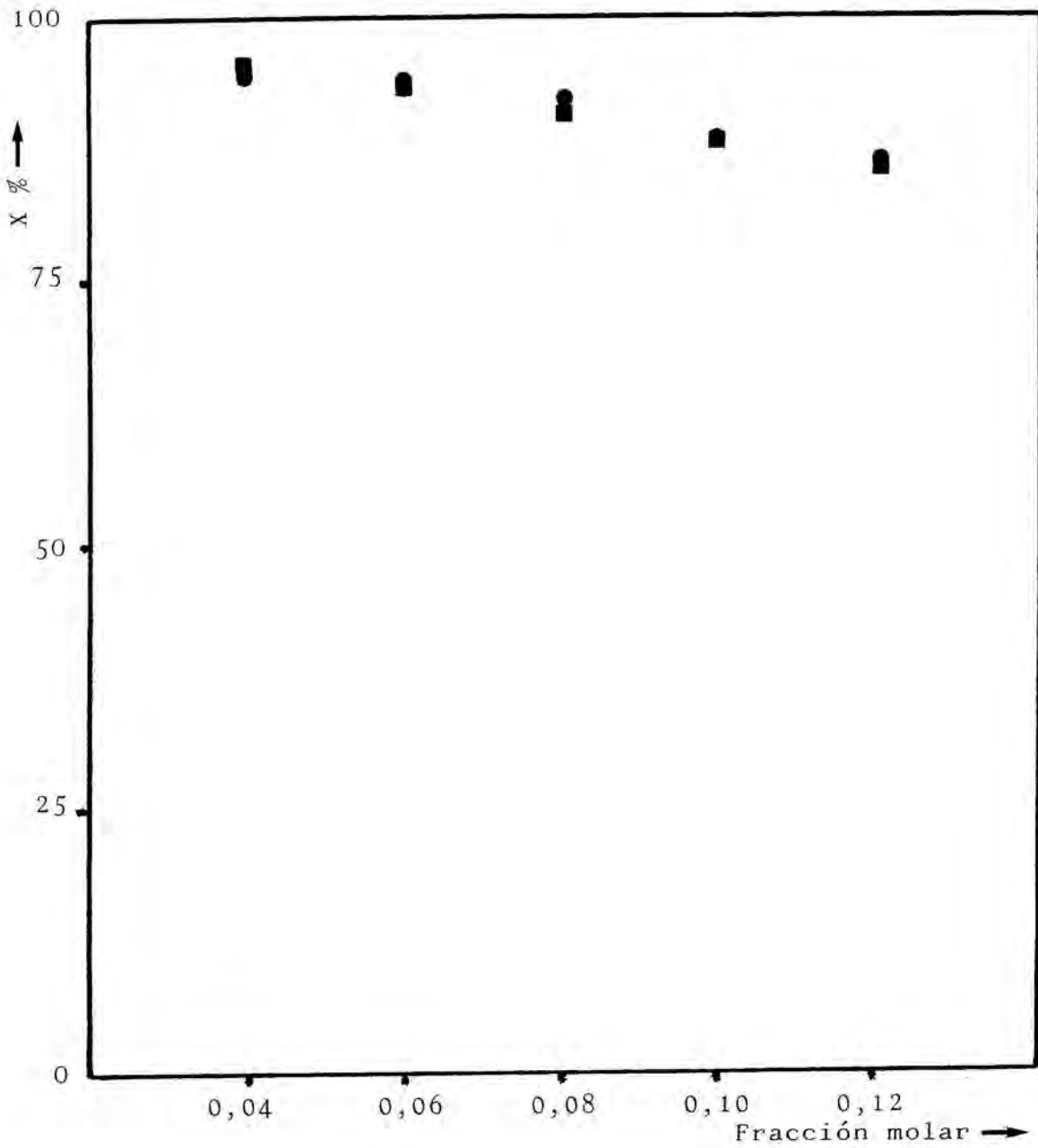


Figura 6.23 - Conversión frente a fracción molar de SO_2 en el gas. Longitud reactor 2,00 m . Razón molar 1,10. ■ modelo ● experimental.

6.4.- ANALISIS DE SENSIBILIDAD DEL MODELO MATEMATICO.

6.4.1.- SENSIBILIDAD A LAS VARIACIONES EN LOS VALORES DE LAS VARIABLES DE ENTRADA.

La variación en las predicciones de conversión del modelo matemático con las variables de entrada estudiadas, se ha visto en el apartado anterior. Se exponen aquí algunos valores a modo de recordatorio.

Respecto a la longitud del reactor, y, por ejemplo, para la razón molar SO_3/DDB 1,15 y la fracción molar de SO_3 en el gas 0,08, en el primer centímetro de reactor se alcanza una conversión del 7%. Mientras que para zonas más alejadas de la entrada, por ejemplo 1 m, se necesitan 15 cm de reactor para pasar de 86,2% a 87,0%, es decir, 0,8%.

Respecto a la razón molar SO_3/DDB , una variación en la razón molar de un 5%, pasar de 1,00 a 1,05, supone para un reactor de 1 m una variación máxima en la predicción de conversión de un 1,3%, pasando de 85,3% para razón 1,00, a 86,4% para razón 1,05.

Respecto a la fracción molar de SO_3 en el gas, una variación de un 20%, pasar de 0,10 a 0,12, supone una variación máxima en la predicción de conversión de -3,4%, de 76,8% para 0,10 pasa a 74,2% para fracción molar 0,12.

6.4.2.- SENSIBILIDAD A LAS VARIACIONES EN LOS PARAMETROS AJUSTADOS

Al no ser lineal el modelo, no se pueden determinar intervalos de confianza, este análisis de sensibilidad da una idea de los valores entre los que pueden oscilar los parámetros.

El análisis de sensibilidad a los parámetros, se

realiza para los valores de las variables de entrada de los experimentos utilizados en el ajuste de los parámetros.

Respecto al parámetro A_0 , un aumento del 16,7% (pasar de 12 a 14) supone un aumento máximo en la predicción de conversión de un 4,2%, la conversión pasa de 71,2% para $A_0 = 12$, a 74,2% para $A_0 = 14$, en el experimento de longitud de reactor 0,400 m, razón molar SO_3/DDB de 1,10 y fracción molar de SO_3 en el gas de 0,12, y para $A_1 = 0,060$ y $B = 0,30$.

Respecto al parámetro A_1 , un aumento del 8,3% (pasar de 0,060 a 0,065) supone una disminución máxima en la conversión de -3,1%, pasa de 74,2% a 71,9% de conversión para el mismo experimento que antes, y valores de los parámetros: $A_0 = 14$ y $B = 0,30$.

Respecto al parámetro B , su variación afecta más a las condiciones: longitud del reactor 0,400 m, razón molar SO_3/DDB 1,10 y fracción molar de SO_3 en el gas 0,04. Así, por ejemplo, para estas condiciones, un aumento del 16,7% del parámetro B (pasar de 0,30 a 0,35) supone un aumento de la conversión del 6,5%, pasar de 81,8% a 87,1%, con $A_0 = 14$ y $A_1 = 0,060$.

6.5.- APLICACION DEL MODELO MATEMATICO A LA ABSORCION FISICA.

El modelo matemático se ha aplicado a sistemas con un alto rango de caudales, por lo que, para caudales altos, es importante la viscosidad turbulenta en la hidrodinámica, y hay que tenerla en cuenta para determinar el perfil de velocidad y el espesor de película. La ecuación (1.32) queda de la forma:

$$(\nu + \nu_t) \frac{d^2 v_z}{d y^2} = - g \quad (6.14)$$

Al ser ν_t una función complicada de y , la ecuación no es integrable, por lo que se ha de resolver por un método numérico. En este trabajo se ha utilizado el método de Runge - Kutta (Jenson & Jeffreys, 1.969).

Como ejemplo, en la gráfica (6.24) se representa el perfil de velocidades de la película en régimen turbulento, obtenido para un número de Reynolds de 1400.

Los espesores de película obtenidos con el modelo de turbulencia de Yih - Liu se correlacionan bien con los espesores obtenidos por la ecuación (1.40) para régimen laminar, y con los espesores obtenidos mediante la ecuación empírica de Brauer (Fulford, 1.964), para régimen turbulento:

$$\delta = \left(\frac{3 \nu^2}{g} \right)^{1/3} \frac{Re^{8/15}}{400^{1/5}} \quad (6.15)$$

La teoría de la penetración se cumple en régimen laminar, si la fuerza impulsora ($c_A^i - \bar{c}_A$) se puede suponer constante a lo largo de la columna (véase subapartado 1.5.3.).

Con los caudales para los cuales la turbulencia no influye en la transferencia de materia, la segunda condición normalmente no se cumple, a no ser que por la adición de tensioactivos se amortigüe la turbulencia, lo que permite trabajar a caudales

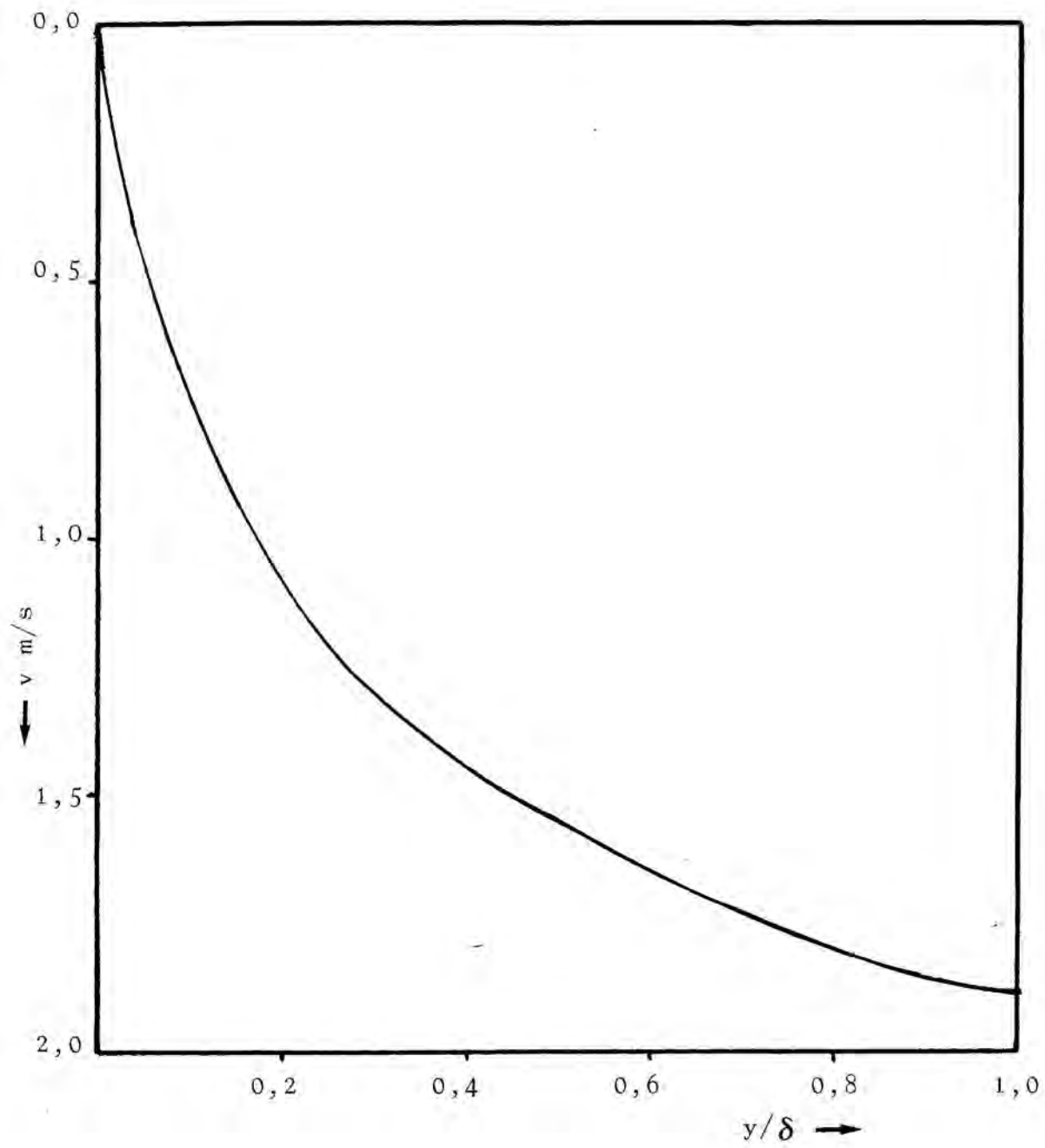


Figura 6.24 - Perfil de velocidad de la película líquida circulando en régimen turbulento. $Re = 1400$

mayores.

El modelo matemático se ha comprobado con la teoría de la penetración (ecuación 1.111) de la cual se puede deducir que N_A depende de $Re^{1/3}$, de $L^{-1/2}$, y de $D^{1/2}$. Aplicado el modelo matemático sin los términos de viscosidad y difusividad turbulentas, se ha obtenido la siguiente dependencia:

$$N_A \propto Re^{0,327} L^{-0,491} D^{0,504} \quad (6.16)$$

La dependencia de K_L obtenida por la aplicación del modelo difiere ligeramente de la postulada por la teoría de la penetración (ecuación 1.114), debido a no ser constante la fuerza impulsora, se ha obtenido la relación:

$$K_L \propto Re^{0,300} L^{-0,474} D^{0,533} \quad (6.16)$$

Aplicado el modelo matemático a las condiciones experimentales de Lynn & Col. (1.955), los resultados se correlacionan bien con los obtenidos experimentalmente por estos autores para la absorción de SO_2 .

Aplicado el modelo matemático, teniendo en cuenta la turbulencia, se obtiene una dependencia entre K_L y Re variable con el número de Reynolds, lo que explicaría la enorme dispersión para los exponentes del número de Reynolds que dan los diferentes autores (ver por ejemplo Theofanus, 1.984).

Así, entre Reynolds 5 y 30 se obtiene un exponente medio de 0,56, entre 100 y 200 el exponente obtenido es 0,85 y para Reynolds entre 500 y 1500 de 1,5. La dependencia de K_L con la difusividad y la altura de la columna se hace menor a medida que aumenta el número de Reynolds.

7.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES.

1. Se ha desarrollado un modelo matemático que reproduce los procesos de absorción en columna de paredes mojadas. Este modelo matemático es más completo y general que los existentes por las siguientes razones :
 - a) Es aplicable a procesos donde controle la transferencia de materia en fase líquida, y/o la transferencia de materia en fase gas, y/o la velocidad de reacción.
 - b) Aplica un modelo de viscosidad y difusividad turbulenta, basado en el modelo de turbulencia de Yih-Liu, que, a diferencia de los comúnmente utilizados se puede extender a todo el espesor de la película.
 - c) Tiene en cuenta las transferencias de cantidad de movimiento, materia y calor entre la fase gas y la fase líquida.
 - d) En la fase líquida, tiene en cuenta las interacciones entre los perfiles de velocidad, de concentración, y de temperatura.
2. Se han realizado ochenta experimentos (cuarenta replicados) de sulfonación de dodecibenceno en columna de paredes mojadas, para la calibración y validación del modelo matemático. Los experimentos se realizaron a diferentes valores de las variables de entrada : longitud de reactor, razón molar SO_3/DDB y fracción molar de SO_3 en el gas.
3. Las variables libres se han ajustado con seis de los experimentos, asimilando los porcentajes de materia activa obtenidos experimentalmente con las predicciones

de conversión dadas por el modelo. Una vez ajustadas las variables libres, se aplicó el modelo a la totalidad de los cuarenta experimentos, resultando ser significativo a un nivel de probabilidad del 95%.

4. El modelo predice que la mayor parte de la conversión tiene lugar en los primeros tramos del reactor. Los porcentajes de materia activa obtenidos para el reactor de 0,400 m confirman esta predicción.
5. El modelo matemático predice aumentos de la conversión con la razón molar SO_3/DDB similares a los obtenidos experimentalmente.
6. Las conversiones que predice el modelo, y los porcentajes de materia activa obtenidos experimentalmente, disminuyen con la fracción molar de SO_3 en el gas.
7. Aplicado el modelo matemático a distintos sistemas de absorción en columna de paredes mojadas, se encuentra que las predicciones del modelo matemático coinciden con los resultados experimentales obtenidos por Lynn & Col. (1955) con la turbulencia amortiguada mediante la adición de tensioactivos. Para sistemas con difusividad turbulenta no amortiguada, el modelo matemático predice que la velocidad de absorción depende del número de Reynolds elevado a un exponente, que depende a su vez también del número de Reynolds. Esto explicaría la enorme dispersión de las correlaciones empíricas que se encuentran en la bibliografía.

RECOMENDACIONES.

A la vista de los resultados obtenidos en este trabajo, se hacen las siguientes recomendaciones :

1. Aplicación del modelo matemático a otros sistemas sulfonación/sulfatación, tales como la sulfonación de α -olefinas, lo que implicaría la determinación o estimación de las propiedades físicas (difusividad, viscosidad, etc.) de los reactantes y productos, así como la velocidad de reacción. Asimismo, se debería comprobar experimentalmente la validez del modelo para este sistema.
2. Sería de utilidad el desarrollar métodos de determinación de perfiles longitudinales de conversión y/o temperatura, que eliminarían el inconveniente de trabajar con longitudes de reactor discretas.
3. Aplicación del modelo matemático a sistemas sencillos (con propiedades físicas perfectamente conocidas) de absorción en columna de paredes mojadas, y comprobación experimental.
4. Determinación de la influencia del esfuerzo cortante del gas sobre el líquido, en la transferencia de materia en la fase líquida, para una columna de paredes mojadas.

APENDICE I : CALCULOS DE UN EXPERIMENTO

CALCULOS DE UN EXPERIMENTO

La muestra a analizar contiene una determinada cantidad de agua previamente añadida, la composición se refiere al producto antes de la adición de agua.

Mediante la valoración de la acidez se determinan los moles de H^+ valorables acidimétricamente, por cada gramo de muestra, M_{H^+} . Con la valoración de materia activa, se determinan los moles de M.A. por gramo de muestra, $M_{M.A.}$. Valorando el H_2SO_4 extraído se determinan los moles por gramo de muestra, $M_{H_2SO_4}$. Las fracciones másicas de DDB, DDBS, DDBDS y SO_3 se pueden hallar con los datos anteriores resolviendo el sistema de ecuaciones:

$$\frac{x_{DDBS}}{320,6} + \frac{2 \cdot x_{DDBDS}}{400,6} + \frac{2 \cdot x_{SO_3}}{80} = M_{H^+}$$

$$\frac{x_{DDBS}}{320,6} + \frac{x_{DDBDS}}{400,6} = M_{M.A.}$$

$$\frac{x_{SO_3}}{80} = M_{H_2SO_4}$$

$$x_{DDB} + x_{DDBS} + x_{DDBDS} + x_{SO_3} = 1$$

El porcentaje de materia activa se ha determinado suponiendo que tiene un peso molecular medio de 320,6 g/mol, por la fórmula:

$$\%M.A. = M_{M.A.} \cdot 320,6 \cdot 100$$

Ejemplo

Se expondrán con detalle los cálculos realizados para caracterizar el producto obtenido en uno de los experimentos, realizado con las siguientes condiciones:

Longitud reactor = 0,973 m

Razón molar $SO_3/DDB = 1,00$

Fracción molar SO_3 en el gas = 0,04

Caudal molar = $2,187 \cdot 10^{-3}$ mol/s

Temperatura agua refrigeración = 30 °C

- Se recogieron 32,8 g de producto sobre 1,3 g de agua, lo que da un porcentaje del producto en la muestra del 96,2%.
- Se pesaron 7,1655 g de muestra y se disolvieron en agua hasta 250 cm³ de solución.
- 25 cm³ de esta solución se valoraron con NaOH 0,11182 M, de la que se gastaron 19,7 cm³. Este dato permite calcular los moles de acidez por gramo de producto, $M_{H^+} \%$

$$M_{H^+} = \frac{19,7 \cdot 0,11182}{1000} \times \frac{1}{25} \times \frac{250}{7,1655} \times \frac{100}{96,2} = 3,20 \cdot 10^{-3} \text{ moles/g}$$

- 2 cm³ de la solución anterior se valoraron con Hyamina 0,0042502 M, gastándose 36,2 cm³. El cálculo de $M_{M.A.}$ es:

$$M_{M.A.} = \frac{36,2 \times 0,0042502}{1000} \times \frac{1}{2} \times \frac{250}{7,1655} \times \frac{100}{96,2} = 2,79 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{g}}$$

- 6,2452 g de muestra se disolvieron en 50 cm³ de alcohol amílico y se extrajeron tres veces con 10 cm³ de HCl diluído cada vez. Los extractos reunidos se valoraron con NaOH 0,12509M, gastándose en la valoración 43,0 cm³. A su vez se valoraron 30 cm³ del mismo HCl también con NaOH 0,12509 M, gastándose 25,5 cm³. Por diferencia resulta que el sulfúrico extraído gastó en la valoración 17,5 cm³, lo que permite calcular $M_{H_2SO_4}$.

$$M_{H_2SO_4} = \frac{17,5 \times 0,15209}{1000} + \frac{1}{2} + \frac{1}{6,2452} \times \frac{100}{96,2} = 1,82 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{g}}$$

Mediante el balance anterior, los valores de M_{H^+} , $M_{M.A.}$ y $M_{H_2SO_4}$ permiten obtener:

$$x_{DDB} = 0,087$$

$$x_{DDBS} = 0,881$$

$$x_{DDBDS} = 0,017$$

$$x_{SO_3} = 0,015$$

El porcentaje de materia activa será:

$$\% M.A. = 320,6 \times M_{M.A.} \times 100 = 89,5\%$$

APENDICE II : PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS

PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS

- Densidad del líquido. Se ha calculado para cada segmento longitudinal por una fórmula empírica que da la densidad en función de la conversión y la temperatura (Brönstrom, 1.975):

$$\rho_L = (1056 + 186X - 0,66T) \text{ kg/m}^3$$

- Viscosidad del líquido. Se calcula para cada segmento por las fórmulas dadas por Brönstrom (1.975):

$$0 \leq X < 0,58$$

$$\mu_L = 2,72 \cdot 10^{-7} \exp(2980/T + 3,86X) \text{ kg/(m.s)}$$

$$0,58 \leq X < 0,90$$

$$\mu_L = 3,70 \cdot 10^{-10} \exp(4850/T + 5,22X) \text{ kg/(m.s)}$$

$$X \geq 0,90$$

$$\mu_L = 1,36 \cdot 10^{-11} \exp(5710/T + 5,88X) \text{ kg/(m.s)}$$

- Capacidad calorífica del líquido. Se calcula para cada segmento por el método de contribuciones de grupo de Missenard (Reid, 1.977) que permite llegar a la fórmula:

$$C_p = (509124 + 151734X) \text{ J/(kmol K)}$$

- Conductividad térmica del líquido. Se supuso constante y se calculó a partir del valor dado por Davis & Col. (1.979)

para el tridecibenceno, suponiendo que sea inversamente proporcional a la raíz cuadrada del peso molecular (Reid,1.977) resultando:

$$k_L = 0,286 \text{ J / (m.s.K)}$$

- Tensión superficial del DDBS. Se supuso constante en todo el reactor y se calculó por el método de McLeod-Sudgen (Reid,1.977) resultando:

$$\sigma = 0,046 \text{ N / m}$$

- Difusividades en el líquido. Se calcularon para cada segmento longitudinal. Partiendo de la correlación de Wilke-Chang, y se corrigió para líquidos muy viscosos utilizando en la viscosidad el exponente (2/3) en lugar de 1, (Reid,1.977):

$$D_{AB}^o = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} (\Phi M_B)^{\frac{1}{2}} T}{(\mu_B)^{2/3} (V_A)^{0,6}}$$

en ésta fórmula la viscosidad se expresa en centipoises, y V_A , que es el volumen molar, en cm^3 / mol . V_A se determinó para cada compuesto por el método de contribuciones de grupo de Le Bas. Para el parámetro de asociación Φ se usó 2,6 en las difusividades en DDBS y 1 para las difusividades en DDB. La difusividad mutua en la mezcla DDB-DDBS se determinó por la fórmula de Vignes (1.966):

$$D_{\text{DDB-DDBS}} = (D_{\text{DB-DDBS}}^o)^X \cdot (D_{\text{DDBS-DDB}}^o)^{(1-X)}$$

- Densidad del gas. Se determinó en cada segmento suponiendo un comportamiento de gas perfecto.

- Viscosidad del gas. Se supuso constante e igual a la del nitrógeno:

$$\mu_G = 1,90 \cdot 10^{-5} \text{ kg / (m.s) }$$

- Capacidad calorífica del gas. Se supuso constante e igual a la del nitrógeno:

$$C_p^G = 29820 \text{ J / (kmol.K) .}$$

- Conductividad térmica del gas. Valor (Johnson & Crynes, 1.974):

$$k_G = 0,0279 \text{ J / (m.s.K) }$$

- Difusividad del SO₃ en el gas. Valor (Davis & Col, 1.979) :

$$D_G = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 / \text{s}$$

- Conductividad térmica de la pared. Valor:

$$k_p = 16,3 \text{ J / (m.s.K)}$$

- Velocidad de reacción. Se utilizaron las estimaciones dadas por Mann y Col, (1.982), para el factor de frecuencia

$$A = 1,24 \cdot 10^{19} \text{ m}^3 / (\text{kmol.s})$$

y para la energía de activación

$$E_R = 24.700 \text{ cal.K}$$

calculándose la velocidad de reacción en cada anillo.

- Calor de reacción. Se tomó el valor dado por Brönstrom (1.975):

$$\hat{\Delta H}_R = 1,68 \cdot 10^8 \text{ J / kmol}$$

APENDICE III . PROGRAMAS DE CALCULO

PROGRAMA DE CALCULO PARA LA SULFONACION DE DODECILBENCENO

```

0: 23→N
1: dim C[N],T[N],V[N],W[N],D[N],F[N],U[N],A[N,N],E[N,N],A[N]
2: dim S[N],K[N],N[N],C[N],E[N,N]
3: ent "CaudalFC3",C
4: ent "Conc.",C
5: ent "Fazon molar",F
6: ent "Temperatura liquido",T
7: ent "Temperatura gas",G
8: for I=1 to N;3.566→C[I];next I
9: for I=1 to N;T→T[I];next I
10: for I=1 to N;0→S[I];next I
11: 0/C→M
12: for J=1 to 82
13: if J>5;4e-3→r20;goto i5
14: 2e-3→r20;goto +3
15: if J>15;1e-2→r20
16: if J>50;.05→r20
17: 320.66X/(240.6+80X)→Y
18: 1056+186Y-.66T→D
19: (509124+151734X)/(240.6+80X)→Z
20: if X<.58;goto 23
21: if X<.9;goto 24
22: 1.36e-11*exp(5710/T+5.88Y)→V;goto 25
23: 2.72e-7*exp(2980/T+3.86Y)→V;goto 25
24: 3.7e-10*exp(4850/T+5.22Y)→V
25: 4*.082MG/r(.01388-2r i)↑2→U
26: (28(1-C)+80C)/.082C→B
27: .04/(DB(.01388-2r i)/1.9e-5)↑.25→r4
28: r4(14-.06r7)→r15
29: if r15<r4;r4→r15
30: r15B*U↑2→S
31: C(240.6+80X)/RD→H
32: (3HV/.428D)↑(1/3)→r0
33: c(H/.0436(S/2V+9.81nr0/3V))→r1
34: if abs(r1-rC)<rC/1000;goto 36
35: r1→r0;goto 33
36: .8/.798*√(S/3)→A
37: .8/P↑.704*C(S/3)→E
38: c(9.81r1+S/D)→O
39: 2.72e-4*exp(2980/T[N])→ri2
40: 1.36e-8*exp(5710/T[N]+5.88)→ri3

```

```

41: 3.12e-12*T[N]/r12↑(2/3)→r2
42: 6.288e-12*T[N]/r13↑(2/3)→r3
43: r2↑(1-X)*r3↑X→r4
44: 2.031e-11*T[N]/(1000V)↑(2/3)→r5
45: for I=1 to 4;r i/5→P[I]
46: i-9.81Dr i/(9.81Dr i+S)*(I/5)→G[I]
47: (I/5-.1)r i→N[I];next I
48: for I=5 to i3;r i/50→P[I]
49: i-9.81Dr i/(9.81Dr i+S)*(.72+I/50)→G[I]
50: (.7I+I/50)r i→N[I];next I
51: for I=14 to 23;r i/500→P[I]
52: i-9.81Dr i/(9.81Dr i+S)*(.954+I/500)→G[I]
53: (.953+I/500)r i→N[I];next I
54: V/Dr5→P;34.96+28.97*log(P)+33.951log(P)↑2→r0
55: (r0+6.331log(P)↑3-1.1861log(P)↑4)/√P→r2
56: V/Dr4→P;34.96+28.97*log(P)+33.951log(P)↑2→r0
57: (r0+6.331log(P)↑3-1.1861log(P)↑4)/√P→r3
58: for I=1 to N
59: (S+9.81D*r i)N[I]/V-9.81D*N[I]↑2/2V→V[I];next I
60: if J=1;goto +3
61: for I=1 to N;N[I]C[I]r i6/V[I]r i→C[I]
62: N[I]S[I]r i6/V[I]r i→S[I];next I
63: for I=1 to N;N[I]+P[I]/2→N[I]
64: .64G[I](N[I]D0/V*(1-exp(-N[I]D0/25.1V*cG[I])))↑2→P[I]
65: (-.5+.5*c(1+D[I]))*V/P→D[I]
66: (1-exp(-N[I]D0/25.1V*cG[I]))/(1-exp(-N[I]D0/Vr2*cG[I]))→K[I]
67: (1-exp(-N[I]D0/25.1V*cG[I]))/(1-exp(-N[I]D0/Vr3*cG[I]))→W[I]
68: r5+D[I]/K[I]→F[I];r4+D[I]/W[I]→W[I]
69: next I
70: (3K[N]+K[N-1])/4→P
71: -2i63.79/T[N]*(1-T[N]↑2/241473+1.483*(1-T[N]/491.4)↑3)→ri0
72: (1242-.66T[N])/400.66*.082G/81.4exp(ri0)→r11
73: for I=1 to 22
74: -2r20*K[I]/(R[I]+R[I+1])→A[I,I+1]→A[I+1,I];next I
75: for I=2 to 22
76: V[I]F[I]+2r20(K[I-1]/(R[I-1]+R[I])+K[I]/(D[I]+R[I+1]))→C[I]
77: next I
78: V[1]R[1]+r20K[1]/R[1]→G[1]
79: V[N]R[N]+r20K[22]/R[22]+r20/(P[N]/2P+r11/E)→G[N]
80: for I=1 to N;V[I]F[I]S[I]→K[I];next I
81: for I=1 to 22
82: -2r20W[I]/(R[I]+R[I+1])→P[I,I+1]→P[I+1,I]
83: next I
84: for I=2 to 22
85: V[I]F[I]+2r20(W[I-1]/(R[I-1]+R[I])+W[I]/(R[I]+R[I+1]))→N[I];next I
86: V[1]R[1]+r20W[1]/P[2]→N[1]
87: V[N]R[N]+r20W[N-1]/R[N]→N[N]
88: for I=1 to N;V[I]*R[I]*C[I]→W[I];next I
89: for I=1 to N;1.24e19*exp(-12350/T[I])→M[I];next I
90: K[N]→K;C→Y;M→U

```



```

91: .01388*r20/(R[N]/2P+r11/E)*(r11C/.082G-S[N])→r6
92: (UY-r6)/(U-r6)→C;U-r6→M
93: K+r20/(R[N]/2P+r11/E)*r11C/.082G→K[N]
94: for I=1 to N;C[I]+r20P[I]C[I]M[I]→A[I,I];next I
95: inv A→F;mat F→K→S
96: for I=1 to N;N[I]+r20P[I]M[I]S[I]→E[I,I];next I
97: inv E→F;mat F→V→C
98: 0→r17
99: for I=1 to N;r17+.01388R[I]V[I]C[I]→r17;next I
100: if abs(r17-L)>abs(r17/10000);r17→I;cto 91
101: for I=1 to N-1
102: -5.72e-ir20/(R[I]+R[I+1])→A[I,I+1]→A[I+1,I];next I
103: for I=1 to N
104: V[I]P[I]DZ→U[I];S[I]*M[I]→U[I];next I
105: for I=2 to N-1
106: 2.86e-ir20(2/(R[I-1]+R[I])+2/(R[I]+R[I+1]))+V[I]R[I]DZ→A[I,I];next I
107: U[1]+303/(L/766+P[1]/.572)*r20→U[1]
108: 2.86e-ir20/R[2]+V[1]R[1]DZ+r20/(F[L]/.572+L/766)→A[1,1]
109: .286r20/R[N]+r20G/(R[N]/5.72+L/A)+V[N]P[N]DZ→A[N,N]
110: U[N]+r20/(L/A+R[N]/.572)*G→U[N]
111: inv A→F;mat F→U→T
112: i-r17P/Q→X;T[3]→T
113: r17→r16;for I=1 to N;V[I]→M[I];next I
114: .01388R[r20/(L/A+R[N]/.572)*(T[N]-G)/29820M+G→G
115: 100r20+r7→r7
116: r7/20-int(r7/20)→r8
117: if r8=0;cto +2
118: cto i29
119: fmt 30x,"Longitud  =",f6.0;wrt 6,r7
120: fmt 5x,"conc FL",ei4.4,ei4.4,ei4.4,ei4.4,ei4.4
121: wrt 6,C[1],C[4],C[8],C[18],C[23]
122: fmt 5x,"conc FG",ei4.4,ei4.4,ei4.4,ei4.4,ei4.4
123: wrt 6,r1,S[4],S[8],S[18],S[23]
124: fmt 5x,"Temper.",ei4.4,ei4.4,ei4.4,ei4.4,ei4.4
125: wrt 6,T[1],T[4],T[8],T[18],T[23]
126: fmt 20x,"Conversion =",ei4.4;wrt 6,x
127: 0→S;for I=1 to N;S+.01388R[I]V[I]S[I]→S;next I
128: fmt 20x,"SC3 absor. =",ei4.4;wrt 6,S;fmt /;wrt 6
129: next J
130: end

```

PROGRAMA DE CALCULO PARA ABSORCION FISICA

```

0: dim V[23],C[23],D[23],R[23],W[23],A[23,23],E[23,23],M[23],P[23],Y[23]
1: ent "Caudal, cm3/s",Q
2: ent "Diametro, cm",D
3: ent "Longitud, cm",L
4: ent "viscosidad, g/cm s",V
5: ent "Densidad, g/cm3",P
6: ent "Difusividad, cm2/s",F
7: ent "Concentracion interfacial, g/cm3",C
8: ent "Esfuerzo interfacial, d/cm",E
9: ent "Longitud segmento, cm",S
10: L/S→N
11: qto 54
12: (3F+D[22])/4→D[23]
13: fmt 5x, "Caudal, cm3/(cm s) =",ei2.4;wrt 6,C
14: fmt 5x, "Numero Reynolds =",fi0.2;wrt 6,CP/VDV
15: fmt 5x, "Viscosidad, g/(cm s) =",ei2.4;wrt 6,V
16: fmt 5x, "Difusividad, cm2/s =",ei2.4;wrt 6,F
17: fmt 5x, "Espesor pelicula, cm =",ei2.4;wrt 6,E
18: fmt /;wrt 6
19: for I=1 to 23;C→C[I];next I
20: for I=1 to 22
21: -2D[I]/(P[I]+P[I+1])*S→A[I,I+1]→A[I+1,I]
22: next I
23: for I=2 to 22
24: (2D[I-1]/(R[I]+R[I-1])+2D[I]/(R[I]+R[I+1]))*S→A[I,I]
25: V[I]P[I]+A[I,I]→A[I,I];next I
26: V[1]P[1]+D[1]/F[1]*S→A[1,1]
27: (D[22]/R[23]+2D[23]/R[23])*S→A[23,23]
28: V[23]P[23]+A[23,23]→A[23,23]
29: inv A→E
30: C→Z→X
31: for J=1 to N
32: X→Z
33: for I=i to 22
34: V[I]P[I]RDC[I]→W[I];next I
35: V[23]P[23]C[23]+2D[23]/R[23]*S*C→W[23]
36: mat B*W→C
37: 2D[23]/R[23]*RDS(C-C[23])→G
38: 0→X
39: for I=1 to 23
40: V[I]P[I]RDC[I]→Y
41: X+Y→X;next I
42: G/((X-Z)RDS/ln((C-Z/C)/(C-X/C)))→K
43: JS/2-int(JE/2)→E
44: if E=0;qto +2
45: qto 52

```

```

46: fmt 20x, "Longitud, cm =", f6.0; wrt 6, SJ
47: fmt 5x, "conc", e12.4, e12.4, e12.4, e12.4, e12.4
48: wrt 6, C[1], C[4], C[8], C[18], C[23]
49: fmt 12x, "Coef. Transf. K1 (cm/s) =", e12.4; wrt 6, K
50: fmt 10x, "Absorción media (mol/cm2s) =", e12.4; wrt 6, X/ATSJ
51: fmt 15x, "concentración salida =", e12.4; wrt 6, X/D; fmt /; wrt 6
52: next J
53: qto 100
54: U→G
55: (3VQ/98LHDP)^(1/3)→H
56: for I=1 to 4
57: H/5→P[I]; I/5→Y[I]; next I
58: for I=5 to 13
59: H/50→P[I]; .72+I/50→Y[I]; next I
60: for I=14 to 23
61: H/500→P[I]; .954+I/500→Y[I]; next I
62: c(98LH+E/D)→C
63: 98LDH/(98LDP+E)→T
64: U→L→Z→Y
65: for I=1 to 23
66: U→A
67: for J=1 to 40
68: P[I]/40→r0
69: Y→X; qsb 76
70: r0K→r1
71: Y+r0/2→X; qsb 76
72: r0K→r2
73: Y+r0→X→Y; qsb 76
74: r0K→r3
75: qto 82
76: if X>=H; C→P[I]; qto 79
77: XCP/V*c(1-TY/H)→P
78: .64*N^2*((1-exp(-H/25.1))*exp(-L.66TX/P))^2→P[I]
79: V/P+(-.5+.5c(1+D[I]))V/E→D[I]
80: (98L(H-X)+E)/D[I]→K
81: ret
82: U+(r1+4r2+r3)/6→U
83: if J=20; U→V[I]
84: A+U/40→A
85: next J
86: Z+AP[I]/P→Z
87: next I
88: C-NDHZ→r11
89: if C=0; r11→r10; H*r4; L.1H→H; L→G; qto 56
90: H-r11(H-r4)/(r11-r10)→H
91: if abs(r11)>1e-40; qto 56
92: V/P→r0
93: 34.96+28.97*log(r0)+33.95*log(r0)^2→r1
94: r1+6.33*log(r0)^3-L.1861cg(r0)^4→r1; r1/√r0→r1
95: for I=1 to 22
96: 1-exp(-Y[I]HOP/V*c(1-TY[I])/25.1)→P[I]
97: P[I]/(1-exp(-Y[I]HOP/V*c(1-TY[I])/r1))→E[I]
98: r16+(D[I]-V/P)/P[I]→P[I]; next I
99: qto 12
100: end

```

NOMENCLATURA

NOMENCLATURA.

A	Parámetro ajustable
a	Amplitud de onda, m
B	Parámetro ajustable
b	Coefficiente de difusividad turbulenta, s^{-1}
C_p	Capacidad calorífica J/kmol
c	Velocidad de onda m/s
c	Concentración, kmol/m ³
D	Difusividad, m ² /s
d	Diámetro, m
f	Coefficiente de fricción
g	Aceleración de la gravedad, 9,81 m/s ²
ΔH_R	Entalpía de reacción, J/kmol
h	Coefficiente de transferencia de calor, J/(m ² .s K)
K	Coefficiente de transferencia de materia m/s
k	Conductividad térmica J/(m.s K)
L	Longitud de la columna, m
M	Peso molecular, kg/kmol
N	Densidad de flujo de transferencia de materia, kmol/(m ² .s)
ΔP_f	Pérdida de presión por rozamiento, N/m ²
p	Presión, N/m ²
q	Densidad de flujo de transferencia de calor, J/(m ² .s)

R	Radio de la columna, m
r	Coordenada radial, m
r	Velocidad intensiva de reacción, $\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$
s	Parámetro de renovación de superficie, s^{-1}
T	Temperatura, K
t	Tiempo, s
t_D	Tiempo de renovación de superficie, s
U	Velocidad media del gas, m/s
u	Velocidad del gas, m/s
u_o	Velocidad característica de la turbulencia, en el gas, m/s
V	Velocidad media del líquido, m/s
v	Velocidad del líquido, m/s
v_o	Velocidad característica de la turbulencia en el líquido, m/s
X	Coversión
x	Coordenada, m
y	Coordenada transversal, m
y_b	Espesor de capa límite, m
z	Coordenada axial, m

LETRAS GRIEGAS.

α	Cociente de los diámetros de la sección de paso y de la columna.
α	Difusividad térmica, m^2/s
Γ	Caudal por unidad de perímetro mojado, m^2/s
Δ	Incremento

δ	Espesor de película líquida, m
δ_1	Espesor de la subcapa de régimen viscoso, m
δ_2	Espesor de la subcapa de difusión laminar, m
θ	Angulo de inclinación de la pared, rad
l	Longitud de mezcla de Prandtl, m
λ	Longitud de onda, m
λ	Espesor de la subcapa de turbulencia amortiguada, m
μ	Viscosidad dinámica, kg/(m.s)
ν	Viscosidad cinemática, m ² /s
ρ	Densidad, kg/m ³
σ	Tensión superficial, N/m
τ	Densidad de flujo de cantidad de movimiento, N/m ²

SUBINDICES-SUPRAINDICES.

A	Referido al componente A
c	Crítico
c	Referido a la zona de recirculación del gas
G	Referido al gas
i	Interfacial
i	Referido a la reacción i
L	Referido al líquido
m	Molecular
p	Referido a la pared
T	Total

t	Turbulento
*	Característico de la turbulencia
†	Fluctuante
+	Referido a longitudes y velocidades adimensionales

NUMEROS ADIMENSIONALES.

Ga	Número de Galileo
Nu	Número de Nusselt
Pr	Número de Prandtl
Re	Número de Reynolds
Sc	Número de Schmidt
Sh	Número de Sherwood
St	Número de Stanton

ABREVIATURAS.

DDB	Dodecilbenceno
DDBDS	Acido dodecilbencenodisulfónico
DDBS	Acido dodecilbencenosulfónico
M.A.	Materia activa

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA.

- Aisa, L.; Caussade, B.; George, J.; Masbernat, L.; Int. J. Heat Mass Transfer, 24, 1005, (1.981)
- Allied Chemical & Dye Corp.; " Sulfan Stabilized Sulfur Trioxide "
- Best, R.; Hörner, B.; Chem. Eng. Sc., 34, 759, (1.979)
- Bird, R.B.; Stewart, W.E.; Lightfoot, E.M.; " Transport Phenomena ", John Wiley, New York, (1.960)
- Boyadzhiev, K.; International Chemical Eng., 11, 459, (1.971)
- Boyadzhiev, K.; International Chemical Eng., 11, 464, (1.971)
- Boyadzhiev, K.; International Chemical Eng., 11, 470, (1.971)
- Boyadzhiev, K.; International Chemical Eng., 11, 479, (1.971)
- Brönstrom, A.; J. Am. Oil Chem. Soc., 51, 507, (1.974)
- Brönstrom, A.; Trans. Instn. Chem. Engrs., 53, 29, (1.975)
- Cerfontain, H.; " Mechanistic Aspects in Aromatic Sulfonation and Desulfonation "; John Wiley & Sons, Inc., (1.968)
- Cerro, R.I.; Whitaker, S.; Chem. Eng. Sc., 26, 785, (1.971)
- Cerro, R.I.; Scriven, L.E.; Ind. Eng. Chem. Fundam., 19, 40, (1.980)
- Cook, R.A.; Reginald, H.C.; Ind. Eng. Chem. Fundam., 12, 106, (1.973)
- Costa, J.; Cervera, S.; Cunill, F.; Esplugas, S.; Mans, C.; Mata, J.; " Curso de Química Técnica "; Ed. Reverté, (1.984)

- Dankwerts, P.V.; Ind. Eng. Chem., 43, 1460, (1.951)
- Dankwerts, P.V.; " Gas- Liquid Reactions ", Mc Graw- Hill, Inc., New York, (1.970)
- Davies, J.T.; " Turbulence Phenomena "; Academic Press, New York, (1.972)
- Davis, E.J.; Ouwerkerk, M.V.; Venkatesh, S.; Chem. Eng. Sc., 34, 539, (1.979)
- Domingo, F.J.; Tesis Doctoral; Universidad de Barcelona, Facultad de Ciencias, Sección de Químicas, (1.974)
- Duckler, A.E.; Bergelin, O.P.; Chem. Eng. Progress, 48, 557, (1.952)
- Duckler, A.E.; Chem Eng. Progress, 55, 62, (1.959)
- Emmert, R.E.; Pigford, R.L.; Chem. Eng Progress, 50, 87, (1.954)
- Fortescue, G.E.; Pearson; Chem. Eng. Sc., 22, 1163, (1.967)
- Fulford, G.D.; " Advances in Chemical Engineering ", Academic Press, New York, 5, 151, (1.964)
- Gilliland, E.R.; Sherwood, T.K.; Ind. Eng. Chem., 26, 516, (1.934)
- Gottifredi, J.C.; Yeramian, A.A.; Ronco, J.J.; Chem. Eng. J., 3, 165, (1.973)
- Gutiérrez, J.; Mans, C.; Costa, J.; Morales, H.; Proceedings of the " World Surfactant Congress ", München; 2, 37, (1.984)
- Henstock, W.H.; Hanratty, T.J.; AIChE J., 25, 122, (1.979)
- Higbie, R.; Trans. Am. Instn. Chem. Engrs., 31, 365, (1.935)
- Hikita, H.; Ishimi, K.; J. Chem. Eng. Japan, 9, 357, (1.976)

- Hikita, H.; Ishimi, K.; J. Chem. Eng. Japan, 9, 362, (1.976)
- Hikita, H.; Ishimi, K.; Omotehara, Y.; Fukase, T.; J. Chem. Eng. Japan, 11, 96, (1.978)
- Hikita H.; Ishimi, K.; Sohda, N.; J. Chem. Eng. Japan, 12, 68, (1.979)
- Himmelblau, D.M.; "Process Analysis by Statistical Methods"; John Wiley & Sons, Inc., New York (1.970)
- Hughmark, G.A.; AIChE J., 25, 555, (1.979)
- Hughmark, G.A.; Ind. Eng. Chem. Fundam., 19, 385, (1.980)
- Hunt, J.C.; "Gas transfer at Water Surfaces"; D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, (1.984)
- Jarabo, F.; Tesis Doctoral, Universidad de La Laguna, (1.979)
- Jenson, V.G.; Jeffreys, G.V.; "Metodos Matemáticos en Ingeniería Química"; Ed. Alhambra, Madrid, (1.969)
- Jepsen, J.C.; Crosser, O.K.; Perry, R.H.; AIChE J., 12, 186, (1.966)
- Johnson, G.R.; Crynes, B.L.; Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 13, 6, (1.974)
- Johnson, K.I.; Turner, A.H.; Proceedings of the "World Surfactant Congress", München, 2, 5, (1.984)
- King, J.; Ind. Eng. Chem. Fundam., 5, 1, (1.966)
- Kirk-Othmer; "Encyclopedia of Chemical Technology"; (1.982)
- Krantz, W.B.; Goren, S.; Ind. Eng. Chem. Fundam. 10, 91, (1.971)
- Krantz, W.B.; Owens, W.B.; AIChE J., 19, 1163, (1.973)
- Lamont, J.C.; Scott, D.S.; AIChE J., 16, 513, (1.970)
- Lamourelle, A.; Sandall, O.; Chem. Eng. Sc., 27, 1035, (1.972)

- Lanteri, A.; J. Am. Oil Chem. Soc., 55, 128, (1.978)
- Lapidus, L.; "Digital Computation for Chemical Engineers; McGraw-Hill, New York (1.962)
- Levich, V.G.; "Physicochemical Hydrodynamics"; Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.G. (1.962)
- Lin, C.S.; Moulton, R.W.; Putnan G.L.; Ind. Eng. Chem., 45, 636, (1.953)
- Lynn, S.; Straatmeir, J.R.; Kramers, H.; Chem. Eng. Sc., 4, 58, (1.955)
- Marcello, J.M.; Toor, H.L.; AIChE J., 4, 97, (1.958)
- McCready, M.J.; Hanratty, T.J.; " gas Transfer at Water Surfaces "; D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 283, (1.984)
- Menez, G.D.; Sandall, O.C.; Ind. Eng. Chem. Fundam., 13, 72, (1.974)
- Morales, H.; Tesis - Doctoral; Universidad de Barcelona, Facultad de Química, (1.976)
- Moreso, G.; Tesina; Universidad de Barcelona, Facultad de Química, (1.976)
- Norma UNE 55-512-73 (parte 11)
- Norma UNE 55-520-75
- Pierson, F.W.; Whitaker, S.; Ind. Eng. Chem. Fundam., 16, 401, (1.977)
- Portalski, S.; AIChE J., 19, 1244, (1.973)
- Prasher, B.D.; Fricke, A.L.; Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 13, 336, (1.974)

- Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Sherwood, T.K.; " The Properties of Gases and Liquids "; McGraw-Hill, New York, (1.977)
- Schlichting, H.; " Teoría de la Capa Límite "; Ed. Urmo, Bilbao, (1.972)
- Scriven, I.E.; Pigford, R.J.; Chem. Eng. Sc., 28, 869,(1.958)
- Strobel, W.J.; Whitaker, S.; AICHE J., 15, 527, (1.969)
- Tekic, M.N.; Posarac, I.D.; Petrovic, D.; Chem. Eng. Sc., 39, 165, (1.984)
- Theofanus, T.G.; " Gas Transfer at Water Surfaces "; D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 271, (1.984)
- Vieth, W.R.; Porter, J.H.; Sherwood, T.K.; Ind. Eng. Chem. Fundam., 2, 1, (1.963)
- Vignes, A.; Ind Eng. Chem. Fundam., 5, 189, (1.966)
- Werdelmann, B.W.; Proceedings of the " World Surfactants Congress ", München, 1, 3, (1.984)
- Whitaker, S.; Cerro, R.L.; Chem. Eng. Sc., 29, 963, (1.974)
- Whitman, W.G.; Chem. Metall Engng., 24, 146, (1.923)
- Yih, S.; Seagrave, R.C.; AICHE J., 24, 803, (1.973)
- Yih, S.; Liu, J.; AICHE J., 29, 903, (1.983)