

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA DE PROCESOS E HIDRAULICA

CBI

MODELADO DE REACTORES EMPACADOS
GAS-LIQUIDO. REACCIONES EN PARALELO

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA

Presenta
Esiquio Ortiz Muñoz



COORDINACION DE SERVICIOS
DOCUMENTALES - BIBLIOTECA

Asesor: Dr. Tomás Viveros García

Distrito Federal, México
Enero de 1997

Este trabajo se realizó en el Area de Ingeniería Química del Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana - Unidad Iztapalapa. Contó con el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por medio de una beca crédito. La orden de asignación fué la 4119, con número de registro 67707.

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
BIBLIOTECA NACIONAL DE CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍA

MODELADO DE REACTORES EMPACADOS GAS-LIQUIDO REACCIONES EN PARALELO

RESUMEN

Las reacciones gas-líquido son frecuentes en la absorción de gases, en especial cuando se tienen componentes altamente solubles o en los procesos de sulfonación o halogenación de hidrocarburos líquidos. Así mismo, el uso de las columnas empacadas se ha extendido considerablemente, debido en gran medida a que el diseño y el arreglo del empaque dentro de las columnas de absorción son cada vez más eficientes. Se le ha dado gran atención a la distribución del líquido dentro del empaque y su influencia sobre los coeficientes de transferencia de masa. Sin embargo, la literatura relativa al tema cuenta con pocos reportes sobre el modelado de la columna completa. Son escasos los estudios que involucren tanto los coeficientes de transferencia de materia como las técnicas numéricas que resuelvan el modelo de toda la columna.

Con base en la aproximación de los fenómenos de transporte, en este trabajo se modelará el comportamiento de una columna empacada en la que se lleva a cabo el proceso simultáneo de absorción y reacción química. Se estudiará el esquema de reacciones en paralelo bajo condiciones isotérmicas. El acoplamiento del modelo local (balances microscópicos de materia) y del modelo global (balances de materia para la columna) implica un problema matemático complejo.

De acuerdo a los resultados obtenidos, en la región superior de la columna empacada se agotan los compuestos en fase gas por lo que se presentan problemas de limitación de reactivo. Así entonces, la reacción química pierde importancia en el transporte de materia en tal zona del reactor. El comportamiento de los factores de mejora y rendimientos locales sugieren que la absorción completa la remoción de los componentes gaseosos. Los elementos de análisis utilizados, factores de mejora y rendimiento, se definieron local y globalmente. Tales definiciones no se contraponen, sino mas bien se complementan. Sin embargo, para el estudio detallado del comportamiento de la columna empacada se prefieren las definiciones locales.

Para la solución del modelo matemático, se propuso una estrategia numérica del tipo secuencial. Tal estrategia resultó adecuada para el intervalo de condiciones de operación que se estudiaron. Una dificultad inherente a la aproximación con base en los fenómenos de transporte es la solución de los balances locales. En este trabajo, tal problema se resuelve utilizando un código de solución de uso general. Un punto importante en la solución de estos balances es la selección de soluciones iniciales. Tal problema se abordó al simplificar las condiciones de frontera del modelo y así obtener una solución aproximada. Dicha propuesta resultó ser robusta y de fácil implantación. El código de solución emplea la técnica numérica conocida como colocación en polinomios continuos por intervalos o, según la voz inglesa, *splines*. Dicha técnica numérica confirmó sus características de robustez.

57 1119/02-2014

INDICE

RESUMEN	225978	iii
INTRODUCCION		1
I. ANTECEDENTES		3
I.1 Reactores gas-líquido		3
I.1.1 Clasificación de los reactores gas-líquido		4
I.1.2 Micromezclado de fases en los reactores gas-líquido		5
I.1.2 Flujo ideal y no-ideal		6
I.2 Transferencia de materia en sistemas con reacción química		9
I.2.1 Teoría de la película		10
I.2.2 Teoría de la penetración: Modelo de Higbie		11
I.2.3 Teoría de la penetración: Modelo de Danckwerts		12
I.2.4 Tiempos de difusión, reacción y residencia		13
II. MODELO MATEMATICO DEL REACTOR EMPACADO		16
II.1 Reactores empacados gas-líquido		17
II.2 Suposiciones del modelo		18
II.3 Modelo del reactor empacado		21
II.4 Modelo adimensional		24
III. METODO NUMERICO		27
III.1 Solución de problemas con valor a la frontera		27
III.1.1 Métodos de residuos ponderados		27
III.1.2 Colocación en <i>splines</i>		28
III.1.3 Códigos de solución de problemas con valor a la frontera		28
III.2 Descripción de <i>COLSYS</i>		29
III.3 Ejemplo del uso de <i>COLSYS</i>		32
III.4 Estrategia de solución del modelo del reactor empacado		36
IV. RESULTADOS Y DISCUSION		39
IV.1 Valores de los parámetros adimensionales		39
IV.2 Definición de los factores de mejora		40
IV.3 Definición del rendimiento		41
IV.4 Efecto de la solubilidad		42
IV.5 Efecto de las velocidades de reacción		49
IV.6 Factores de mejora		53
IV.7 Rendimiento		63
IV.8 Sobre la solución numérica		66
V. CONCLUSIONES		68
NOMENCLATURA		69
REFERENCIAS		70
APENDICE. Variables y grupos adimensionales			

INTRODUCCION

Cuando una reacción química ocurre en un sistema multifásico, la velocidad neta del proceso de reacción depende, en general, de parámetros de la transferencia interfacial de materia. Sólo para reacciones lentas se puede suponer que la velocidad de absorción de los reactivos en la fase gas queda determinada por la cinética intrínseca de la reacción química. En principio, el efecto de la transferencia de masa sobre la velocidad de reacción es negativo. El componente en fase gas que se transfiere hacia la fase líquida debe vencer las resistencias encontradas en la vecindad de la interfase. Tales obstáculos reducirán la velocidad de transferencia y, por lo tanto, la razón de suministro hacia el reactivo presente en fase líquida. El diseño de reactores químicos para reacciones en sistemas multifásicos debe asegurar condiciones hidrodinámicas favorables para cumplir el requerimiento de mínimas resistencias al transporte. Sin embargo, el efecto negativo del transporte interfacial no puede eliminarse completamente. Para cada caso, la magnitud del efecto de la transferencia de masa depende de una manera compleja de: la velocidad de reacción y las concentraciones de los reactivos, el valor de los coeficientes de difusión molecular de los componentes reactivos en fases individuales y de los parámetros hidrodinámicos característicos. Tales parámetros pueden definirse como: (a) el grosor de una película imaginaria adyacente a la interfase (la que representa la resistencia a la transferencia de masa interfacial); (b) el tiempo de residencia de micro-remolinos responsables del transporte de masa hacia la interfase; (c) la distribución de tamaño de elementos superficiales sobre los cuales la transferencia de masa se lleva a cabo, o por algún otro concepto empleado por los diferentes modelos de transporte interfacial de materia.

Estudios fundamentales del efecto de la transferencia de masa en la velocidad de reacción química en sistemas multifásicos fueron publicados por Hatta (1932) y van Krevelen y Hofstijzer (1948), quienes desarrollaron un modelo matemático del proceso simultáneo de reacción química y transporte interfacial de materia. Tal modelo se fundamentó en los conceptos de la teoría de la película para la transferencia de masa. Como después fue probado por Danckwerts (1970), la teoría de la película proporciona en la mayoría de los casos, un estimado razonablemente correcto de la velocidad de transferencia de los componentes que se absorben. Debido a la relativa incertidumbre de los valores de los coeficientes de difusión y las constantes de velocidad de reacción, la aplicación de otros más reales, pero considerablemente menos operativos conceptos de la transferencia interfacial de masa (tales como la teoría de la penetración o la teoría de la renovación superficial), generalmente no proporcionan una mejora en la exactitud del cálculo de reactores. Además de la ventaja de su sencilla descripción matemática, la teoría de la película de la transferencia interfacial de masa permite la introducción de suposiciones en los perfiles de concentración de los compuestos que reaccionan en la película líquida. Posteriormente, tales suposiciones permiten desarrollar expresiones que pueden incluirse fácilmente en modelos más detallados de reactores químicos.

Por otra parte, el sistema más frecuente de absorción de gases es la columna empacada. En ella, las corrientes están esencialmente sin mezclar y predominan las condiciones de flujo tapón. El gas que contiene el componente por absorber se introduce en el fondo de un tubo vertical relleno con material inerte (el empaque). El líquido absorbente se introduce por la parte superior de la columna y desciende por gravedad a través del empaque. Así mismo, las reacciones gas-líquido son frecuentes en la absorción de gases, en especial cuando se tienen componentes altamente solubles o en los procesos de sulfonación o halogenación de hidrocarburos líquidos.

El uso de columnas empacadas se ha extendido considerablemente, debido en gran medida a que el diseño y el arreglo del empaque dentro de las columnas de absorción son cada vez más eficientes. Se le ha dado gran atención a la distribución del líquido dentro del empaque y su influencia sobre los coeficientes de transferencia de masa. Sin embargo, se cuenta con pocos reportes sobre el modelamiento de la columna completa. Son escasos los estudios que involucren tanto los coeficientes de transferencia de materia como las técnicas numéricas que resuelvan el modelo de toda la columna.

El presente trabajo estudia el efecto combinado de la reacción química y la transferencia interfacial de materia en el comportamiento global de un reactor gas-líquido del tipo columna empacada. El sistema bajo estudio obedece un esquema cinético del tipo de reacciones en paralelo. Para describir la transferencia interfacial de materia, se utilizará la teoría de la película. Si bien no se estudiará el comportamiento dinámico del reactor, el tratamiento del problema con valor a la frontera anticipa un problema matemático complejo. El modelamiento del sistema en estudio conduce a encontrar la solución de un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias no-lineales. Para tal efecto, los métodos de residuos ponderados son fácilmente implantables y de una exactitud notable. Por tal motivo, para resolver el modelo desarrollado en este trabajo, se utilizará la técnica de colocación en polinomios continuos por intervalos o, según la voz inglesa, *splines*.

La presentación de este trabajo incluye una sección de antecedentes dedicada a los reactores gas-líquido. En tal capítulo, se bosquejarán las principales características y aplicaciones de dichos reactores, además de una breve revisión del estudio de la transferencia de materia en sistemas con reacción química. Posteriormente, se definirá el sistema bajo estudio y el modelo matemático que se desarrolló para describirlo. Tal acción tiene por objeto el identificar y relacionar los parámetros del modelo desarrollado con sus similares de las condiciones de operación. El método numérico empleado, sus características, ventajas y limitaciones serán detallados en una sección aparte. En la sección siguiente se analizarán y discutirán los resultados obtenidos para, finalmente, presentar las conclusiones.

I. ANTECEDENTES

I.1 REACTORES GAS-LIQUIDO

La reacción entre un gas y un líquido es un proceso frecuente en la ingeniería química. La gran diversidad de equipos en la que se llevan a cabo las reacciones gas-líquido es consecuencia del elevado número de condiciones que se deben satisfacer simultáneamente. El contacto eficiente entre el gas y el líquido (inclusive con un catalizador sólido), limitaciones de caída de presión, remoción eficiente del calor, bajos costos de construcción y operación son sólo algunas de las situaciones que se deben tratar. Los reactores gas-líquido se diseñan para operar con la fase gas dispersa y la fase líquida continua o viceversa, dependiendo de en cual fase se localiza la mayor resistencia a la transferencia de materia. Con la finalidad de seleccionar al mejor reactor, se pueden definir tres grupos de reacciones gas-líquido (Kastánek y colaboradores, 1993).

1. Uno o más compuestos en fase gas se absorben hacia la fase líquida. La velocidad del transporte interfacial se ve afectada por la reacción con uno o más compuestos de la fase líquida. El efecto de la reacción química sobre la absorción se expresa formalmente por medio del factor de reacción o mejora. Dicho factor se define como el cociente entre la velocidad de absorción (flujo interfacial del compuesto en estudio) bajo condiciones de reacción y la velocidad de absorción física. En la gran mayoría de los casos, éstas reacciones son rápidas y ocurren en la vecindad inmediata de la interfase. En consecuencia, los valores del factor de mejora son significativamente mayores a uno.

A escala industrial, los procesos de este tipo se orientan, principalmente, a la absorción eficiente de gases. El diseño del reactor reflejará como requerimiento primario el de conversión máxima. Ejemplos de tales procesos incluyen: la absorción de gases ácidos en soluciones alcalinas, como la absorción simultánea de H_2S y CO_2 en soluciones de alcanolaminas; la absorción de SO_2 en suspensiones alcalinas y aplicaciones similares.

2. Un reactivo en fase gas reacciona con un componente en fase líquida para obtener el producto o productos requeridos. En principio, tales reacciones pueden llevarse a cabo aún bajo condiciones homogéneas (por ejemplo, al mezclar la fase líquida con un solvente que contenga disuelto el reactivo gaseoso).

Sin embargo, por razones técnicas y económicas, es más adecuado suministrar el reactivo directamente en fase gas. Debido a la resistencia al transporte interfacial de materia, la velocidad global de este proceso es menor que la velocidad de reacción homogénea. Es por eso que los sistemas incluidos en esta categoría usualmente tienen una velocidad de reacción mucho menor a la de los sistemas del primer grupo. Por tal motivo, sólo una parte de los reactivos se consume en la interfase (o en su vecindad) y una parte significativa de la reacción se lleva a cabo en el seno del líquido. Caracterizar este tipo de reacciones también se logra empleando el concepto de factor de enriquecimiento o mejora, anteriormente definido. Sin embargo, y en contraste a los sistemas reaccionantes del primer grupo, el valor del factor de mejora es igual o inclusive menor a uno. Frecuentemente, las reacciones de esta categoría

son complejas tal como las reacciones de un componente gaseoso con varios reactivos en fase líquida. En tal situación, una alta selectividad es mucho más importante que conversiones elevadas.

Ejemplos típicos de tales reacciones incluyen a las oxidaciones de líquidos orgánicos con oxígeno o aire (tal como la oxidación de tolueno para obtener ácido benzoico); cloraciones (cloración de fenol hacia clorofenoles); hidrogenación de compuestos aromáticos nitrogenados y aceites vegetales; alquilación de benceno; etoxialquilación de alcoholes y la ozonización de agua para beber, entre otros.

3. Reacciones en sistemas donde el componente en fase gas se transfiere hacia la fase líquida y reacciona con una tercera fase, normalmente un sólido. Como ejemplos de tales procesos podemos mencionar a las reacciones gas-líquido catalizadas por un sólido o las reacciones bioquímicas con crecimiento de biomasa. En el último caso se puede suponer que la velocidad de crecimiento de biomasa es proporcional a la razón de consumo de oxígeno; el cual se utilizará en forma compleja por la biomasa, para sus procesos metabólicos.

En determinadas situaciones, la velocidad de transferencia interfacial del componente gaseoso es el paso que determina la velocidad de todo el proceso bioquímico. Estos procesos no pueden tratarse como si fueran una simple absorción del oxígeno y su posterior transformación bioquímica. El oxígeno no se consume en la película líquida adyacente a la interfase, pero sí en el seno del líquido. Además, la tasa de consumo puede ser muy alta si se tiene una gran cantidad de sustancias biológicamente activas en la fase líquida.

I.1.1 CLASIFICACION DE LOS REACTORES GAS-LIQUIDO

Una característica común de los anteriores grupos de reacciones es que la resistencia al transporte del reactivo puede ocurrir en ambos lados de la interfase. Bajo tal situación, seleccionar el reactor apropiado para un sistema específico es una difícil tarea. Al respecto existe una regla heurística que ha probado su utilidad en la selección de este tipo de reactores. Su enunciado es el siguiente: *la fase en la que la resistencia a la transferencia de materia es mayor, siempre debe mantenerse como la fase continua*. Esta regla refleja el hecho de que la hidrodinámica de la fase continua se afecta más fácilmente por la transferencia de materia hacia su interior (Kastánek y colaboradores, 1993).

Como consecuencia lógica, la clasificación de los reactores gas-líquido se basará en la naturaleza de la fase dispersa. Así entonces, se pueden definir dos grupos principales:

- 1.) Reactores con fase gas dispersa
- 2.) Reactores con fase líquida dispersa

El último grupo se puede dividir, a su vez, en dos subcategorías:

- 2.1) Reactores de película
- 2.2) Reactores de rocío

Tal división se debe al patrón de flujo de la fase líquida. En el primer caso, la fase líquida fluye como una película delgada dentro del reactor. El segundo se refiere a los sistemas de reacción en los que el líquido se pulveriza como pequeñas gotas dentro de una fase gas continua.

Para la mayoría de las reacciones gas-líquido, la resistencia al transporte interfacial de materia se concentra en la fase líquida, lo que conduce al uso más frecuente de reactores con fase líquida continua y fase gas dispersa. Si se trata de un sistema con reacciones lentas, la velocidad de transferencia de masa deja de ser importante y la exigencia práctica de un reactor de gran volumen lleva a la selección de reactores con fase líquida continua.

En los casos de sistemas reactivos que contienen una tercera fase dispersa (sólida o líquida), la selección de reactores con fase líquida continua es evidente. Normalmente, el tiempo de residencia de la tercera fase necesita ser elevado y los requerimientos energéticos para tal dispersión deben ser mínimos. La demanda de energía es mucho menor en los casos en que la tercera fase se dispersa dentro de una fase líquida continua.

Por todas estas razones, los reactores con fase gas dispersa constituyen el grupo de reactores gas-líquido más importante y más frecuentemente utilizado. El caso opuesto, cuando se recomienda el uso de reactores con fase gas continua, es menos común (Kastánek y colaboradores, 1993).

El mezclado de las fases individuales en los reactores gas-líquido se caracteriza de acuerdo al micro o macromezclado de las respectivas fases fluidas. A continuación se describirán brevemente algunas características del flujo de las fases en los reactores gas-líquido.

I.1.2 MICROMEZCLADO DE FASES EN LOS REACTORES GAS-LIQUIDO

El comportamiento del flujo de las fases individuales es una característica distintiva e importante de cada tipo de reactor multifásico. Su influencia sobre el rendimiento y selectividad de las reacciones, ya sean reacciones químicas o bioquímicas, es importante. Los modelos que describen el mezclado de las fases son parte fundamental de las ecuaciones que modelan el comportamiento de tales reactores. Su importancia es similar a la que tiene el calcular apropiadamente las propiedades de transporte, los parámetros cinéticos de la reacción o la definición del arreglo geométrico del reactor seleccionado.

Desde el punto de vista del micromezclado, el flujo de la fase queda caracterizado por el nivel de contacto (o mezcla) de elementos individuales de fluido. El grado del micromezclado no se determina por el tiempo de residencia de la fase en el sistema, depende solamente del tiempo necesario para la asociación entre unidades individuales de fluido. Dos casos extremos de micromezclado pueden distinguirse: separación completa y estado de máximo mezclado. En el primer caso, el mezclado de los elementos de fluido se realiza lentamente; mientras que en el segundo la mezcla ocurre instantáneamente. La influencia del grado de separación o mezclado en la reacción química, y por tanto en el rendimiento del reactor, es importante en aquellos sistemas que por su misma naturaleza física permiten una separación significativa de las fases (Kastánek y colaboradores, 1993). Sharma (1983) presenta ejemplos de reacciones industrialmente importantes que no completan el requerimiento de alta producción debido al micromezclado incompleto. De las reacciones que pertenecen a éste grupo se

pueden mencionar a las oxidaciones (con O₂/aire), cloraciones e hidrogenaciones entre otras.

Debe considerarse que a condiciones reales de operación, y en la mayoría de los casos, el efecto del micromezclado puede despreciarse. Esto implica que el caso extremo de máximo mezclado de las fases individuales, se puede aplicar en el modelamiento de reactores gas-líquido.

En la Tabla I.1, se enlistan algunas reacciones gas-líquido que son importantes a nivel industrial. Se sabe que el comportamiento de tales sistemas esta afectado por la intensidad del mezclado en una o ambas fases (Shah y colaboradores, 1978). Además, se menciona al reactor que, en la mayoría de los casos, se emplea para llevar a cabo el proceso.

Tabla I.1 Algunos sistemas de reacción gas-líquido afectados por el nivel de mezclado en una o ambas fases (Shah y colaboradores, 1978).

Proceso	Mecanismo controlante	Tipo de reactor	Fase en la que el retomezclado es importante
Hidrosulfuración de fracciones pesadas de petróleo	Película de la fase Líquida	PBR y TBR	Fase líquida
Remoción de SO ₂ residual de corrientes gaseosas	Película de la fase gas	PBR	Fase gas
Ozonólisis de compuestos insaturados	Fase líquida	STR	Fase gas y líquida
Hidrogenación de benceno	Película de la fase líquida	PBR y TBR	Fase líquida
Reacciones de metanación	Película de la fase líquida	TPFR	Fase gas y líquida
Tipos de reactores:			
	PBR	:	Columna empacada de burbujeo
	TBR	:	Lecho escurrido
	STR	:	Tanque agitado
	TPFR	:	Lecho fluidizado de tres fases

I.1.3 FLUJO IDEAL Y NO-IDEAL

Desde el punto de vista del macromezclado, la fase fluida puede tratarse como un conjunto de entidades independientes. El nivel de mezclado de la fase fluida se caracteriza por el tiempo de residencia, en el sistema, de dichas entidades. Generalmente, el nivel de mezclado se encuentra limitado por dos casos extremos: el flujo tapón y la mezcla completa ideal. En el primer caso, no existe el mezclado longitudinal de las partículas y el mezclado radial es completo. Por tal motivo, todos los elementos de fluido dentro del sistema tienen la misma velocidad y, por lo tanto, idénticos tiempos de residencia. En la mezcla completa ideal, la distribución de tiempos de residencia obedece a una función exponencial decreciente. Además, la composición a la salida del reactor es idéntica a la del fluido dentro del sistema.

Sin embargo, el nivel de mezclado en la mayoría de los reactores se desvía considerablemente de los límites ideales, por lo que es necesario desarrollar una formulación apropiada del flujo no-ideal. Las características del mezclado de fases en los reactores gas-líquido más comunes fueron examinadas por Doraiswamy y Sharma (1984), y se presentan en la Tabla I.2. Se hizo particular énfasis en los sistemas que se pueden describir por los modelos ideales (flujo tapón, mezcla completa) y en los que se formulan por medio de modelos simplificados.

Tabla I.2 Distribución de tiempos de residencia de las fases gas y líquida en algunos reactores gas-líquido (Doraiswamy y Sharma, 1984).

Tipo de reactor	Valores típicos de la velocidad de la fase gas (m/s)	Retención de la fase líquida (adimensional)	Nivel del Mezclado	
			G	L
Lecho escurrido	0.1 - 1.0	0.05 - 0.1	P	P
Reactores con fase gas dispersa				
Columna de burbujeo de una sola etapa	0.01 - 0.3	0.6 - 0.8	P	M
Columna empacada de burbujeo	0.01 - 0.2	0.5 - 0.7	P	PM
Columna de platos	0.5 - 2.0	0.7 - 0.8	P	M*
Columna de platos sin rebosadero	0.5 - 3.0	0.5 - 0.7	P	M*
Reactores agitados mecánicamente	0.001 - 0.02	0.5 - 0.8	M o PM	M
Reactor tubular horizontal	0.05 - 3.0	0.1 - 0.8	P	P
Reactores con fase líquida dispersa				
Columnas de rocío	0.05 - 3.0	< 0.1	PM	P
Columnas de platos Operadas en régimen de rocío	1.0 - 3.0	< 0.1	P	PM*
Lavadores Venturi	40 - 110 (°)	0.05 - 1.0	P	P
(°) velocidad del gas en la garganta del tubo Venturi				
Niveles de mezclado				
P : Flujo tapón				
M : Mezcla completa				
PM : Mezcla parcial				
M* : Mezcla completa en etapas individuales, sin flujo de retorno entre etapas adyacentes				
PM* : Mezcla parcial en etapas individuales, sin flujo de retorno entre etapas adyacentes				

La suposición de que las fases se encuentran en flujo tapón o mezcla completa no se puede desligar de la geometría del reactor y las condiciones de operación del equipo. Por ejemplo, para reactores del tipo columna empacada de burbujeo, la suposición de que la fase líquida se encuentra perfectamente mezclada es válida sólo para valores bajos y medianos de la razón altura del empaque-diámetro ($H/D_r < 5$). Para el mismo tipo de reactor, el flujo tapón de la fase gas se logra para valores altos de la misma razón ($H/D_r \approx 20$) (Kastánek y colaboradores, 1993).

Para los demás reactores gas-líquido, se esperan desviaciones de los modelos ideales de mayor o menor importancia. En consecuencia, las estimaciones de los parámetros del reactor o de la conversión lograda por el equipo puede tener errores significativos. El diseño o escalamiento de reactores gas-líquido de nivel industrial requiere de una confiable descripción cuantitativa del comportamiento de ambas fases. Dicha descripción debe ser compatible con los modelos empleados en la formulación de la cinética de reacción y los fenómenos de transporte del sistema.

Las desviaciones del patrón de mezclado ideal pueden deberse a perfiles de velocidad no uniformes (radiales o axiales), a la existencia de regiones parcial o completamente aisladas del seno de la respectiva fase fluida y a fluctuaciones de velocidad causadas por difusión molecular o turbulenta. El alcance e importancia de tales no-idealidades varía con el tipo de reactor, su geometría (sección transversal circular o rectangular, valor de la razón altura-diámetro), su arreglo interno (reactores vacíos, con empaque estructurado o aleatorio, etc.), la forma en la que se distribuyen las fases, el arreglo mutuo de su flujo (cocorriente o contracorriente) y la razón de sus flujos (líquido a gas).

En la Tabla I.3 se presentan los arreglos más comunes de reactores gas-líquido. Siguiendo la clasificación de Kastánek y colaboradores (1993), se distinguen tres categorías. Tal división de acuerdo a la naturaleza de la fase dispersa y a su régimen de flujo.

- ◆ **REACTORES DE PELICULA:** La fase líquida (fase dispersa) fluye como una película delgada en las paredes del reactor o escurre a través de un lecho empacado fijo o con movimiento (reactores de pared mojada, reactores de escurrimiento, reactores de disco):
- ◆ **REACTORES DE BURBUJEO:** La fase gas se dispersa en burbujas que ascienden en la fase líquida continua (reactores de burbujeo con una o varias etapas, reactores empacados de burbujeo, reactores agitados mecánicamente, reactores de columna con circulación del líquido natural o forzada)
- ◆ **REACTORES DE ROCIO:** El líquido se pulveriza en gotas dentro de la fase gas continua (columnas de rocío, lavadores Venturi)

Un grupo de reactores gas-líquido que se puede clasificar ambiguamente lo constituyen los reactores de flujo en dos fases en tubos horizontales. Recientemente se ha recomendado su uso en el tratamiento de aguas residuales. En este caso, las líneas de tubería se pueden emplear como reactores (Kastánek y colaboradores, 1993). Dependiendo del flujo de cada fase, estos equipos se pueden operar en un gran intervalo de regímenes. Así entonces, se pueden encontrar en régimen de burbujeo (burbujas de la fase gas hacia la fase líquida continua) o flujo disperso (gotas de la fase líquida hacia la corriente gaseosa), incluyéndose el caso de flujo anular que corresponde al caso de reactores de película.

Tabla I.3 Reactores industriales gas-líquido (Kastánek y colaboradores, 1993).

Reactores de escurrimiento
Columnas empacadas de burbujeo
Columnas de burbujeo de una sola etapa
Columnas de burbujeo multietapas divididas en secciones por platos horizontales
Reactores horizontales de burbujeo
Reactores <i>air-lift</i> (con circulación interna o externa)
Reactores tipo torre con circulación forzada del líquido (gas distribuido por eyectores o espitas)
Reactores agitados mecánicamente, con impulsor sencillo o múltiple
Reactores agitados mecánicamente multietapas, con uno o más agitadores en cada etapa.
Reactor tubular horizontal, con flujo en corrientes paralelas
Columnas de rocío
Reactores de pared mojada
Reactores con flujo anular vertical de las fases

I.2 TRANSFERENCIA DE MATERIA EN SISTEMAS CON REACCION QUIMICA

El fenómeno de la transferencia de materia con reacción química toma lugar cuando dos fases, que no están en equilibrio químico entre sí, se ponen en contacto. Dicho fenómeno está conformado por varios pasos elementales. A continuación se presenta una breve descripción de ellos (Astarita, 1967).

- (1) Transferencia de uno o más reactivos desde el seno de la fase 1 hacia la interfase entre ambas. Se puede suponer el equilibrio físico en la interfase siempre que las concentraciones de los reactivos tengan valores finitos en las dos fases.
- (2) Difusión de los reactivos desde la interfase hacia el seno de la fase 2.
- (3) Reacción química en la fase 2.
- (4) Difusión de los reactivos dentro de la fase 2, así como los productos de la reacción hacia el interior de la misma fase. Tal proceso difusivo es consecuencia de los gradientes de concentración generados por la reacción química.

Con frecuencia, los pasos (2), (3) y (4) se llevan a cabo en forma simultánea y, ocasionalmente, se interfieren. En contraposición, el fenómeno global resultante de los pasos (2), (3) y (4) toma lugar en serie con el paso (1). Si se tuviera la situación de que el paso (1) determinara la velocidad de todo el proceso, el fenómeno bajo estudio sólo sería el de transferencia de masa; sin la influencia de la reacción química. Sin embargo, se debe notar que la reacción química, por sí sola, puede originar altas tasas globales de transferencia de masa en la fase 2. Así entonces, el paso controlante del proceso sería el número (1), aunque el fenómeno incluya la transferencia de masa y la reacción química simultáneas.

Las fases involucradas pueden ser ambas fluidas o una fluida y otra sólida (como cuando se tiene un catalizador poroso como la fase 2 o un sólido disuelto como la fase 1). Si la fase 2 es un fluido, el problema bajo estudio es más complicado, ya que debe considerarse la mecánica de fluidos de dicha fase. La naturaleza de la fase 1 puede o no detallarse. Tal información es importante en la medida en que la presencia de dicha

fase afecte la hidrodinámica de la interfase entre los fluidos (Kastánek y colaboradores, 1993; Astarita, 1967).

Los modelos hidrodinámicos de la interfase gas-líquido son una de las herramientas fundamentales en el estudio de la transferencia de materia. Tales modelos se fundamentan en la hipótesis de que el gradiente de velocidad en el líquido es cero. La condición de gradiente de velocidad nulo en la interfase no es tan severa. En la mayoría de los casos, la razón de velocidades de transferencia de masa con y sin reacción química (esto es, el factor de mejora), no depende de las condiciones hidrodinámicas particulares de la fase líquida (Astarita, 1967). A continuación, se presenta una breve descripción de algunos de los modelos más empleados.

I.2.1 TEORIA DE LA PELICULA

El primer modelo hidrodinámico desarrollado para la investigación de los procesos de transporte fue el de la teoría de la película. Dicha teoría supone que en la vecindad de cualquier interfase entre fluidos existe una película estancada de espesor δ en la cual los procesos de transporte se llevan a cabo por simple difusión molecular. Las condiciones del seno de la fase se suponen constantes, exceptuando a la misma película estancada. Así entonces, el gradiente motriz global se origina por el transporte molecular de materia en la película.

Cuando esta teoría se aplica a los procesos de absorción controlados por la fase líquida; el coeficiente de absorción física, k_L^0 , queda expresado por:

$$k_L^0 = \frac{D_1}{\delta} \quad [\text{I. 2. 1}]$$

La ecuación [I. 2. 1] no aporta nueva información acerca del proceso en estudio. Se desconoce el valor del espesor de la película δ , así como el del coeficiente de transferencia k_L^0 . Sin embargo, tal relación induce a pensar que el valor de δ depende únicamente de las condiciones hidrodinámicas de la fase líquida. Esto es, a condiciones hidrodinámicas semejantes, la ecuación [I. 2. 1] predice que el coeficiente de absorción debe ser proporcional a la difusividad molecular.

Existen correlaciones empíricas para calcular los coeficientes de transferencia en este tipo de sistemas. Las formulaciones obtenidas involucran a los grupos adimensionales de Stanton, Reynolds y Schmidt (Astarita, 1967):

$$\frac{k_L^0}{u_L} = a_1 \left(\frac{L u_L}{\nu_L} \right)^{a_2} \left(\frac{\nu_L}{D_1} \right)^{a_3} \quad [\text{I. 2. 2}]$$

donde:

- u_L : velocidad característica del líquido
- L : longitud característica
- ν_L : viscosidad cinemática del líquido
- a_1, a_2, a_3 : constantes empíricas

Se ha determinado como el mejor valor numérico de a_3 el de -0.5. De tal forma que, a idénticas condiciones hidrodinámicas, el coeficiente de absorción k_L^0 obedece la siguiente razón proporcional:

$$k_L^0 \propto \sqrt{D_1} \quad [\text{I. 2. 3}]$$

Proporcionalidad en conflicto con las predicciones de la teoría de la película. Aún mas, se sabe que si la fase líquida se pone en contacto con un sólido o un líquido más viscoso, k_L^0 es proporcional al coeficiente de difusión D_1 elevado a 2/3; nuevamente en contraste a la ecuación [I. 2. 1].

En resumen, la teoría de la película predice valores del coeficiente de transferencia de materia muy diferentes a los determinados experimentalmente. Sin embargo, un buen número de problemas en el campo de la absorción química implican tales dificultades matemáticas que permiten solución únicamente por el simple modelo de la teoría de la película. Cuando éste sea el caso, la solución obtenida con la teoría de la película puede tomarse como una primera aproximación (Astarita, 1967).

I.2.2 TEORIA DE LA PENETRACION: MODELO DE HIGBIE

Higbie (1935) propone un modelo hidrodinámico para las regiones de la fase líquida cercanas a la interfase con una fase gas. Esta teoría da una descripción más realista del fenómeno de la transferencia de masa interfacial que el que proporciona la teoría de la película.

En este modelo se sustituye la imagen del fluido estancado en la interfase, que supone la teoría de la película, por la de remolinos intermitentemente estáticos y móviles. Tales elementos de fluido llegan a la interfase desde el seno del líquido, donde permanecen un cierto lapso de tiempo en el cual se lleva a cabo el proceso de la difusión.

Posteriormente, abandonan la superficie para mezclarse nuevamente en el seno del líquido. El tiempo de contacto de los remolinos con el gas se considera tan pequeño, que la difusión en los elementos de líquido se supone como si ocurriera en un medio seminfinito.

Bajo tales condiciones, la absorción es un proceso transitorio de difusión molecular. En analogía al problema de transferencia de materia en equipos de burbujeo de gases, Higbie hace la suposición de que todos los elementos de líquido permanecen en la superficie el mismo lapso de tiempo. Tal periodo se denomina tiempo de vida del elemento y queda expresado por:

$$t^* = \frac{d}{u_b} \quad \text{[I. 2. 4]}$$

donde:

- d : longitud vertical de la burbuja o del elemento
- u_b : velocidad de la burbuja o del elemento

Aplicando esas condiciones al proceso transitorio de difusión molecular, y después del respectivo tratamiento matemático; se obtiene la expresión correspondiente al coeficiente de absorción k_L^0 .

$$k_L^0 = 2 \sqrt{\frac{D_1}{\pi t^*}} \quad \text{[I. 2. 5]}$$

Así entonces, la teoría de la penetración predice la proporcionalidad de k_L^0 con $\sqrt{D_1}$, tal como la evidencia experimental lo indica. La ecuación [I. 2. 5] se puede usar para evaluar k_L^0 sólo en aquellos casos en que se conoce t^* , tal como en los procesos de burbujeo. Combinando las ecuaciones [I. 2. 4] y [I. 2. 5] tenemos:

$$\frac{k_L^0}{u_L} = 1.13 \left(\frac{d u_b}{v_L} \right)^{0.5} \left(\frac{v_L}{D_1} \right)^{-0.5} \quad [\text{I. 2. 6}]$$

La ecuación [I. 2. 6] se ha confirmado con datos experimentales de burbujas de tamaño medio. También se utiliza para gotas de líquido cuando la viscosidad de la fase dispersa es lo suficientemente baja.

En los casos en que t^* no se conoce, la ecuación [I. 2. 5] es la definición de la "vida" de los elementos superficiales de líquido (Astarita, 1967).

I.2.3 TEORIA DE LA PENETRACION: MODELO DE DANCKWERTS

En este modelo, ya no se sigue la hipótesis de elementos superficiales con idénticos tiempos de vida. Así entonces, la velocidad de absorción promedio \bar{N}^0 , se determina por medio de la siguiente expresión (Astarita, 1967):

$$\bar{N}^0 = \int_0^{\infty} \sqrt{\frac{D_1}{\pi t}} (c_0' - c_0) \psi(t) dt \quad [\text{I. 2. 7}]$$

donde:

- c_0 = concentración inicial
- c_0' = concentración en la interfase
- $\psi(t)$ = función de distribución de "edades" de los elementos

Para determinar el valor de \bar{N}^0 , se necesita proponer una forma específica de $\psi(t)$. La forma propuesta por Danckwerts se fundamenta en la siguiente hipótesis. La probabilidad de que en algún intervalo de tiempo un elemento de líquido desaparezca de la superficie, es independiente de la "edad" del elemento. Por lo tanto, la velocidad de desaparición de los elementos superficiales, de cualquier edad, es proporcional al número de elementos presentes. Entonces:

$$-\frac{d\psi}{dt} = s\psi \quad [\text{I. 2. 8}]$$

siendo s una constante de proporcionalidad. A partir de [I. 2. 8] se obtiene:

$$\psi = s \exp(-st) \quad [\text{I. 2. 9}]$$

Combinando las ecuaciones [I. 2. 9] y [I. 2. 7] llegamos a:

$$\bar{N}^0 = \sqrt{D_1 s} (c_0' - c_0) \quad [\text{I. 2. 10}]$$

La constante de proporcionalidad s tiene el significado físico de velocidad de renovación superficial. La razón $1/s$ puede considerarse como la "vida promedio" de los elementos superficiales.

Tal como en el modelo Higbie, el coeficiente de absorción k_L^0 es proporcional a la raíz cuadrada de la difusividad. Las ecuaciones [I. 2. 5] y [I. 2. 10] se emplean como la definición de t^* y s . Agrupando los modelos de Higbie y Danckwerts se llega a la siguiente definición del coeficiente de absorción:

$$k_L^0 = \sqrt{\frac{D_1}{t_D}} \quad [\text{I. 2. 11}]$$

donde t_D se define como el "tiempo de difusión" (Astarita, 1967).

I.2.4 TIEMPOS DE DIFUSION, REACCION Y RESIDENCIA

En la ecuación [I. 2. 11] se han unificado los modelos de Higbie y Danckwerts con base al tiempo de difusión. Se puede tomar como significado físico del tiempo de difusión el de "vida promedio" de los elementos superficiales del fluido. En otras palabras, es el intervalo de tiempo entre procesos consecutivos de mezclado que producen una concentración uniforme dentro de los elementos de líquido.

Los valores de t_D en absorbedores industriales se pueden estimar por inspección de las condiciones hidrodinámicas de la fase líquida o combinando la ecuación [I. 2. 11] con alguna correlación empírica de los coeficientes de absorción. A continuación se presenta un análisis de los órdenes de magnitud de t_D y k_L^0 en absorbedores de burbujeo y columnas empacadas (Astarita, 1967).

Cuando el gas se burbujea en una fase líquida continua, t_D puede estimarse por medio de la ecuación [I. 2. 4]. El diámetro promedio de las burbujas se encuentra en el intervalo de 0.2- 0.6 cm y la velocidad de las mismas entre 15 y 35 cm/s.

Por lo tanto, t_D se encuentra en el siguiente intervalo de valores:

$$5 \times 10^{-3} < t_D < 4 \times 10^{-2} s \quad [\text{I. 2. 12}]$$

Proponiendo que el valor de D_1 sea de entre 10 y 5 cm^2/s , valor razonablemente correcto para gases disueltos en un líquido no muy viscoso, la ecuación [I. 2. 11] conduce a:

$$0.015 < k_L^0 < 0.04 \text{ cm} / \text{s} \quad [\text{I. 2. 13}]$$

El intervalo que se indica en [I. 2. 13] se ha comprobado experimentalmente (Astarita, 1967).

Por lo que se refiere a las columnas empacadas, el valor más común de altura de una unidad de transferencia, para procesos de transferencia de materia controlados por la fase líquida, es de entre 20 y 80 cm.

$$20 < \frac{V_L}{k_L^0 a} < 80 \text{ cm} \quad [\text{I. 2. 14}]$$

donde:

V_L es el flujo volumétrico de líquido por unidad de sección transversal
 a es el área interfacial efectiva por unidad de volumen

Los valores numéricos de V_L se encuentran en el orden de 0.15 cm/s. El valor de a tiene más incertidumbre. En este análisis se tomará el de 0.1 cm⁻¹ como un valor razonablemente correcto. Por lo tanto, k_L^0 tiene valores del orden de 0.03 cm/s. Los intervalos definidos en [I. 2. 12] y [I. 2. 13] también se pueden considerar, de manera aproximada, aplicables a las columnas empacadas.

Un concepto bastante útil en el análisis de reacciones químicas es el "tiempo de reacción". Este, se puede definir como:

$$t_r = \frac{(c - c')}{r} \quad [\text{I. 2. 15}]$$

donde:

r : velocidad de reacción
 c : concentración del reactivo
 c' : concentración del reactivo al equilibrio

Para una reacción de primer orden con constante cinética k , el tiempo de reacción queda definido por:

$$t_r = \frac{1}{k} \quad [\text{I. 2. 16}]$$

Astarita (1967) propone al significado físico del tiempo de reacción como el tiempo requerido para que la reacción avance en un grado apreciable. Con la sola excepción de las reacciones de primer orden, el tiempo de reacción depende de la concentración de los reactivos. El tiempo de difusión sólo depende de las condiciones hidrodinámicas del sistema. Así entonces, este es el tiempo real del que dispone el proceso transitorio de difusión. En contraste, el tiempo de reacción sólo es función de la cinética del sistema. Sin embargo, tal lapso de tiempo es el mínimo que requiere el proceso de reacción; pero no necesariamente del que puede disponer. En la práctica, el valor del tiempo de difusión no cubre un gran intervalo, mientras que el tiempo de reacción puede variar en órdenes de magnitud.

Finalmente, se debe considerar un tercer tiempo característico, el tiempo de residencia. Este es el período de tiempo del que realmente se dispone para que la reacción se lleve a cabo. Así entonces el tiempo de residencia t_p debe ser, al menos, del orden de t_r . Si ese no es el caso, la reacción no alcanza a llevarse a cabo y el proceso bajo estudio se reduciría al de absorción física (Astarita, 1967).

Con el análisis de tiempos de difusión, reacción y residencia, concluye el capítulo de antecedentes de este trabajo. Además de presentar la clasificación de los reactores gas-líquido, se exponen algunas características de los modelos hidrodinámicos de transferencia de materia. A continuación se presenta la formulación del modelo de la columna empacada. Tal como se expuso en la introducción, se utilizará la teoría de la película para describir la transferencia interfacial de materia. Si bien, esta teoría no es la más adecuada permite la simplificación del modelo matemático de la columna empacada sin perder la generalidad en su estudio.

II. MODELO MATEMATICO DEL REACTOR EMPACADO

Los Fenómenos de Transporte tratan la transferencia del momentum, energía y materia de un punto a otro de un sistema. Cada una de estas cantidades cumple con su respectiva Ley de Conservación.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cantidad que entra} \\ \text{al sistema} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Cantidad que sale} \\ \text{del sistema} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Cantidad generada} \\ \text{en el sistema} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Cantidad acumulada} \\ \text{en el sistema} \end{array} \right\} \quad [\text{II. 0}]$$

De la aplicación de la ley de conservación obtenemos los balances de momentum, energía o materia del sistema. Tales balances se pueden hacer a niveles macroscópicos, microscópicos e inclusive moleculares. Si se desean determinar los cambios que ocurren a la entrada y salida del sistema, la ley de conservación se aplica macroscópicamente. La ecuación resultante describe los cambios globales del sistema sin considerar las variaciones internas del mismo. Este tipo de análisis es el que se emplea en las operaciones unitarias. El análisis microscópico se utiliza cuando se requiere de información detallada del comportamiento interno del sistema. En ese caso, la ley de conservación se aplica a un elemento diferencial dentro del sistema. Este elemento es muy grande comparado con una sola molécula, pero bastante pequeño comparado con todo el sistema. El resultado de dicho análisis se extiende, por medio de una integración, para describir el comportamiento del sistema completo. Este estudio se define como basado en los fenómenos de transporte. La aproximación molecular implica aplicar la ley de conservación a moléculas individuales. Esto lleva a estudiar mecanismos de transporte estadísticos y cuánticos. Aún así, la descripción de partículas individuales a nivel molecular es de poca importancia para el conocimiento práctico del sistema. Sin embargo, el promedio estadístico de cantidades moleculares en elementos diferenciales o elementos finitos dentro del sistema nos da una descripción más significativa del comportamiento del mismo (Theodore, 1971). En el presente trabajo, se adopta la aproximación basada en los fenómenos de transporte. Esto es, se combinan las relaciones que describen la transferencia microscópica de momentum, calor y masa con las correspondientes relaciones globales de comportamiento del sistema.

Un modelo es la relación matemática capaz de describir cuantitativamente los aspectos esenciales de un sistema. Tales formulaciones permiten reproducir, en la medida de lo posible, el comportamiento de ese sistema. El modelado es valioso, ya que siendo una abstracción ayuda a evitar tanto experimentaciones como observaciones repetitivas. Un modelo matemático puede ser completamente teórico (utilizando leyes de conservación y relaciones constitutivas), completamente empírico (con base en datos experimentales) o una combinación de ambos. Un modelo teórico demuestra su utilidad cuando los experimentos son excesivamente costosos o cuando no se puede construir un prototipo del sistema en estudio (Seader, 1984).

El caso particular que se aborda en este trabajo permite orientar el modelo hacia el diseño o la simulación de una columna de absorción. El problema de diseño se establece al conocer los flujos y las composiciones de las corrientes de gas y líquido que entran al equipo; además de la cinética de las reacciones y las características del empaque empleado. Queda por determinar la altura y el diámetro requeridos para satisfacer ciertas especificaciones a la salida de las corrientes de gas y líquido. Para el problema de simulación, se conocen el diámetro y la altura de la columna. Al igual que en el caso de los problemas de diseño, se dan las características del empaque y los flujos y composiciones de las corrientes de gas y líquido. Quedan por determinar las

concentraciones de las corrientes que abandonan la columna y los perfiles de composición y temperatura a lo largo del equipo.

En este trabajo se simula el comportamiento de una columna empacada en la que se lleva a cabo el proceso simultáneo de absorción y reacción química. Se estudia el esquema de reacciones en paralelo bajo condiciones isotérmicas. En este capítulo se definen el sistema reactivo y las suposiciones bajo las cuales se desarrollaron las ecuaciones que describen su comportamiento. Se presentan las ecuaciones dimensionales, el balance adimensionado y los parámetros y variables adimensionales de los balances. El acoplamiento del modelo local (balances microscópicos de materia y energía) y del modelo global (balances de materia y energía para la columna) implica, necesariamente, un problema matemático complejo.

II.1 REACTORES EMPACADOS GAS-LIQUIDO

Hatta (1932) fue el primero en emplear la teoría de la película en el análisis de la absorción acompañada por reacción química. Desde entonces, se han estudiado un buen número de sistemas reaccionantes, ya sea empleando la teoría de la película o la de penetración. Dichos estudios han contribuido en gran medida a la comprensión del efecto de la reacción química sobre la velocidad de transferencia de materia. Muchos de estos trabajos estudiaron sistemas simples, tal como reacciones irreversibles de primer orden, reacciones instantáneas, sistemas isotérmicos, etc. Sin embargo, las reacciones químicas industrialmente importantes muy a menudo obedecen esquemas complejos de reacción, tal como las reacciones reversibles, consecutivas y paralelas. En esos casos, las velocidades de reacción se expresan como funciones complejas de las concentraciones de los gases disueltos y los reactivos en la fase líquida. Van Krevelen y Hoftijzer (1948) presentaron la solución aproximada para reacciones irreversibles de segundo orden con velocidad de reacción moderada. Hikita y Asai (1963) estudian reacciones elementales con expresiones cinéticas generalizadas.

Sin embargo, en la literatura se encuentran muy pocos ejemplos de cálculos, de diseño o simulación, que muestren los cambios de concentración y temperatura a lo largo de un equipo de contacto gas-líquido. Los textos especializados en el tema tratan exclusivamente con expresiones de los fluxes interfaciales en sólo un punto del sistema. El problema reside en la cantidad tan extensa de cálculos que deben llevarse a cabo para simular el equipo en su totalidad.

La absorción es una operación en la que se transfiere materia desde una corriente gaseosa a otra líquida. La absorción constituye el fenómeno básico de numerosos equipos y procesos industriales, entre ellos se pueden mencionar a los siguientes:

- a) Absorbedores de pared mojada.
- b) Absorbedores empacados.
- c) Absorbedores de platos.
- d) Columnas de goteo.

El sistema más frecuente de absorción de gases es la columna empacada. En ella, las corrientes están esencialmente sin mezclar y predominan las condiciones de flujo tapón. El gas que contiene el componente a absorber se introduce por el fondo de un tubo vertical relleno con material inerte (el empaque). El líquido absorbente se introduce por la parte superior de la columna y desciende por gravedad a través del empaque.

La construcción de este tipo de columnas es simple y pueden ser fácilmente readaptadas al cambiar el empaque. Esto permite emplear un amplio intervalo de flujos a la columna, manteniendo la caída de presión relativamente baja. A menudo, el empaque se distribuye en etapas para evitar una mala distribución del fluido que sirve de solvente. Algunas veces, esta distribución es necesaria para proporcionar un medio de intercambio de calor entre etapas; ya sea por la inyección directa de un líquido o por medio de intercambiadores de calor externos (ver Figura II.1).

Las columnas empacadas para purificación de gases, también llamadas absorbedores, siempre operan con flujo a contra-corriente. Como ejemplo de tal proceso podemos mencionar a la remoción de bióxido de carbono y ácido sulfhídrico de corrientes de gas natural, o vapor de reformación, vía el contacto con etanolaminas, carbonato de potasio o hidróxido de potasio (Froment y Bischoff, 1979).

Las reacciones gas-líquido no isotérmicas son frecuentes en la absorción de gases, en especial cuando se tienen componentes altamente solubles o en los procesos de sulfonación o halogenación de hidrocarburos líquidos. El incremento de la temperatura debido a la absorción y a la reacción tiene dos consecuencias, ambas importantes aunque en oposición una con otra: al elevarse la temperatura del líquido, las velocidades de reacción y difusión se incrementan. Sin embargo, tal incremento de temperatura reduce la solubilidad y, por lo tanto, la capacidad de absorción del gas en el líquido. En consecuencia, la tasa de absorción se mejora o inhibe en función de la influencia relativa de la temperatura en: la velocidad de la reacción, la difusividad y la solubilidad del gas que se absorbe (Froment y Bischoff, 1979).

El uso de columnas empacadas se ha extendido considerablemente. El diseño y el arreglo del empaque dentro de las columnas de absorción son cada vez más eficientes. Se ha dado gran atención a la distribución del líquido dentro del empaque y su influencia sobre los coeficientes de transferencia de masa. Sin embargo, se cuenta con pocos reportes sobre el modelamiento de la columna completa. Son escasos los estudios que involucren tanto los coeficientes de transferencia de materia como las técnicas numéricas que resuelvan el modelo de toda la columna.

En los trabajos que se encuentran en la literatura la descripción del comportamiento de la columna se ha propuesto de dos formas. La primera consiste en dividir la región empacada en secciones discretas de transferencia de masa y cada una de ellas se considera como equivalente a una etapa teórica de una columna de platos. Después, se aplican los correspondientes algoritmos de solución para sistemas conformados por etapas (De Leye y Froment, 1986).

La segunda propuesta emplea el concepto de transferencia de calor y masa en películas respectivas y se resuelven, simultáneamente, las ecuaciones diferenciales de los balances de materia y energía. En esta categoría, se pueden mencionar los trabajos de Yeung y Chapman (1986) y Pérez y colaboradores (1994).

II.2 SUPOSICIONES DEL MODELO

Se estudiará el comportamiento del reactor empacado para un esquema cinético de reacciones en paralelo. En la Tabla II.1 se presenta un diagrama de algunos esquemas complejos de reacción. El esquema de reacción que se estudiará en este trabajo corresponde al tipo I de las reacciones en paralelo. Se incluye el coeficiente estequiométrico ν del esquema de reacción del proceso de endulzamiento del gas natural, que reportan De Leye y Froment (1985).

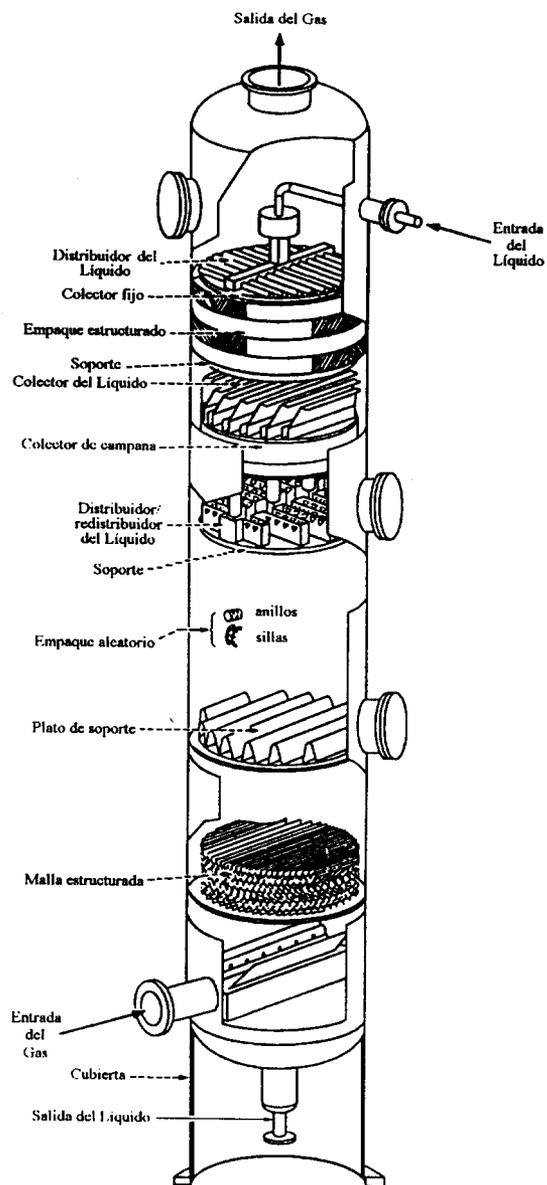


Figura II.1 Diagrama del interior de una columna empacada (adaptado de Chen, 1984)

Además, se supone que las reacciones son elementales con las siguientes expresiones cinéticas (De Leye y Froment, 1985):

$$r_1 = -k_1 C_{A_1} C_B \quad [\text{II. 2. 1}]$$

$$r_2 = -k_2 C_{A_2} C_B^V \quad [\text{II. 2. 2}]$$

Tabla II.1 Esquemas de reacción complejos (De Leye y Froment, 1985)

REACCIONES COMPLEJAS	
Consecutivas	Paralelas
<p><i>Tipo I</i></p> $A_1 + B \longrightarrow C$ $A_2 + C \longrightarrow D$ <p><i>Tipo II</i></p> $A + B \longrightarrow C$ $A + C \longrightarrow D$	<p><i>Tipo I</i></p> $A_1 + B \longrightarrow C$ $A_2 + \nu B \longrightarrow D$ <p><i>Tipo II</i></p> $A_1 + B \rightleftharpoons C$ $A_2 + \nu B \longrightarrow D$ <p><i>Tipo III</i></p> $A_1 + B_1 \longrightarrow C$ $A_1 + B_2 \longrightarrow C$
<p>A, A₁, A₂ son compuestos inicialmente en fase gas. B, B₁, B₂, C, D son compuestos en fase líquida, presumiblemente no volátiles.</p>	

El modelo matemático se sustenta en las siguientes hipótesis. Con la finalidad de ser objetivos, las hipótesis se dividen en dos categorías. Primero se presentan las suposiciones que corresponden al modelo global (modelo de la columna empacada) y posteriormente las hipótesis del balance a la película líquida (modelo local).

I. SUPOSICIONES DEL MODELO DEL REACTOR

- La caída de presión en la columna es despreciable.
- Las fases gas y líquida están en flujo tapón.
- Las propiedades físicas del líquido, tales como difusividad, densidad, capacidad calorífica y conductividad térmica son independientes de la conversión.
- El proceso de transferencia de materia ocurre bajo condiciones isotérmicas y en estado estable.
- Las concentraciones del soluto son bajas, por lo que la cantidad de reactivo absorbido o consumido por la reacción no causa un cambio significativo en la velocidad de flujo.

II. SUPOSICIONES DEL MODELO LOCAL

- Los procesos interfaciales de transferencia de masa pueden modelarse por medio de la teoría de la película.
- El reactivo B no es volátil, esto significa que no hay transferencia de masa debida a la evaporación. También, los productos C y D se suponen no volátiles.

II.3 MODELO DEL REACTOR EMPACADO

Tal como se menciona al inicio de este capítulo, el balance de materia se aplica a dos niveles: global (balance de toda la columna empacada) y local (balance de la película). Un diagrama que ilustra tal situación se encuentra en la Figura II.2.

En la Tabla II.2 se presenta el modelo global del reactor empacado. Se incluyen, además, las condiciones de frontera correspondientes.

Tabla II.2 Modelo dimensional del reactor empacado
Reacciones en paralelo bajo condiciones isotérmicas

MODELO GLOBAL REACCIONES EN PARALELO	
Balance de materia de la fase gas	
$G \frac{d C_{A_1}^{(G)}}{d z} = -a_v S N_{A_1}^0$ $G \frac{d C_{A_2}^{(G)}}{d z} = -a_v S N_{A_2}^0$	
Balance de materia de la fase líquida	
$L \frac{d C_{A_1}^{(L)}}{d z} = -a_v S N_{A_1}^{\delta_m} - (\epsilon - a_v \delta_m) S r_1$ $L \frac{d C_{A_2}^{(L)}}{d z} = -a_v S N_{A_2}^{\delta_m} - (\epsilon - a_v \delta_m) S r_2$ $L \frac{d C_B^{(L)}}{d z} = -a_v S N_B^{\delta_m} + (\epsilon - a_v \delta_m) S (r_1 + \nu r_2)$	
Condiciones de Frontera	
en $z = 0$	en $z = H$
$C_{A_1}^{(G)} = C_{A_1}^{(e)}$ $C_{A_2}^{(G)} = C_{A_2}^{(e)}$	$C_B^{(L)} = C_B^{(e)}$ $C_{A_1}^{(L)} = 0.0$ $C_{A_2}^{(L)} = 0.0$

SECRETARÍA DE ECONOMÍA
SUBSECRETARÍA DE ECONOMÍA
DIRECCIÓN GENERAL DE SERVICIOS
DIRECCIÓN GENERAL DE ADMINISTRACIÓN Y FINANZAS

El balance de la fase gas tiene la siguiente forma general:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{TRANSPORTE} \\ \text{CONVECTIVO} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{INTERCAMBIO} \\ \text{CON LA} \\ \text{FASE LIQUIDA} \end{array} \right\}$$

Por otra parte, el balance de la fase líquida contiene al término de intercambio con la película y el consumo debido a la reacción química:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{TRANSPORTE} \\ \text{CONVECTIVO} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{INTERCAMBIO} \\ \text{CON LA PELICULA} \\ \text{DE LA FASE LIQUIDA} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{CONSUMO} \\ \text{DEBIDO A LA} \\ \text{REACCION QUIMICA} \end{array} \right\}$$

Las condiciones de frontera se obtienen de las características de las corrientes que entran y salen de la columna empacada (ver Figura A1.1, Apéndice 1).

Los fluxes molares que aparecen en el modelo global (N^0 y N^{δ_m}) se obtienen al resolver los balances a la película líquida. Como consecuencia del proceso de transferencia de materia, estos fluxes *no son constantes* a lo largo de la columna empacada.

En la Tabla II.3 se muestran los balances de materia para cada componente en la película líquida. Las condiciones de frontera del modelo local se formulan con base en las concentraciones de los compuestos en el seno de la fase fluida ($C^{(G)}$ y $C^{(L)}$). De esta forma, la solución del modelo global sólo puede obtenerse al resolver el balance local. Este a su vez, requiere el conocer una solución, aún aproximada, del balance del reactor. Así entonces, debe plantearse una estrategia de solución lo suficientemente robusta y que, en la medida de lo posible, reduzca el trabajo numérico. Este tema se aborda en el capítulo III.

Los balances de la película líquida tienen la forma general:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{TRANSPORTE} \\ \text{DEL REACTIVO} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{CONSUMO} \\ \text{DEBIDO A LA} \\ \text{REACCION QUIMICA} \end{array} \right\}$$

Por otra parte, las condiciones de frontera para A_1 y A_2 en $x = 0$ contienen al término de intercambio con la fase gas. En la descripción de dicho intercambio se utiliza el coeficiente de transferencia de materia k_G . Así mismo, la diferencia de concentraciones incluye a la concentración en el seno del gas ($C^{(G)}$) y la concentración del gas en equilibrio con la fase líquida ($C_{A_i}^{(G)}$ y $C_{A_2}^{(G)}$). Tal equilibrio se modelará utilizando la Ley de Henry.

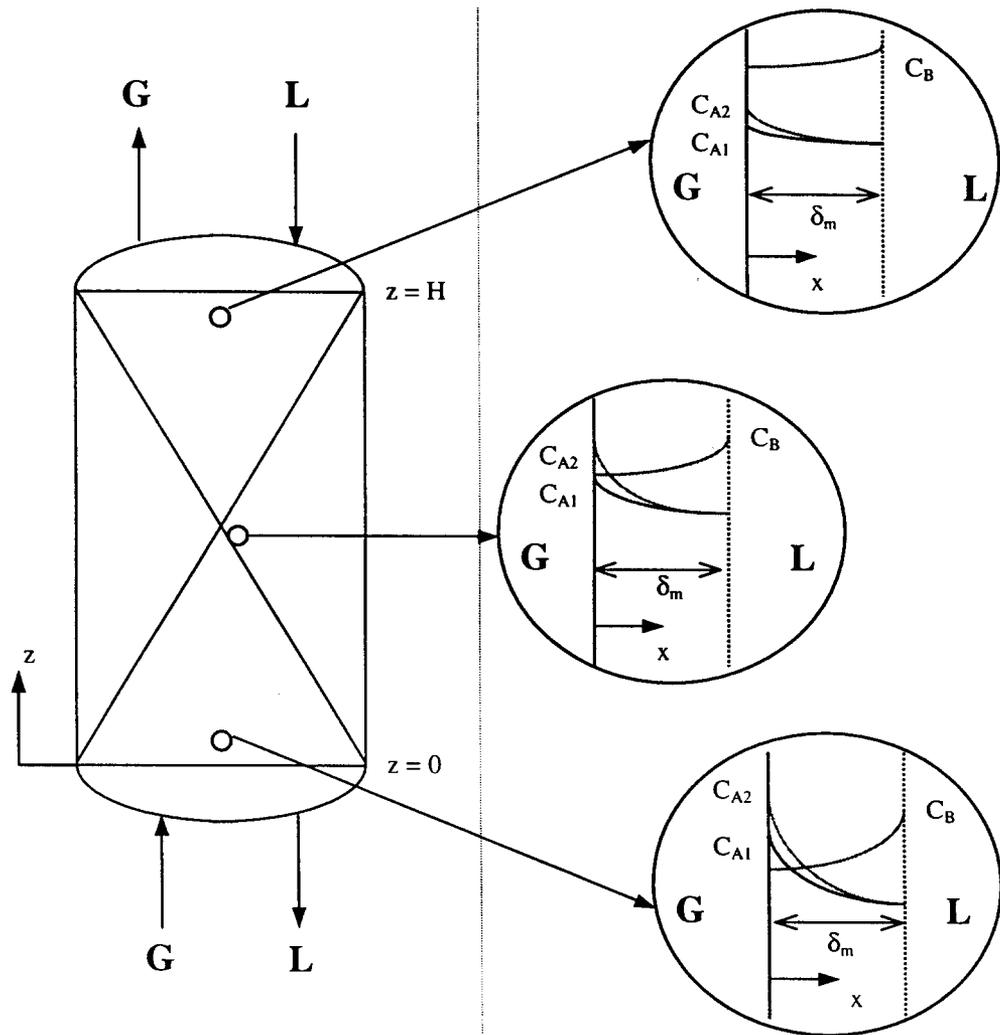


Figura II.2 Detalles globales y locales del reactor empacado

Tabla II.3 Modelo local del reactor empacado
Reacciones en paralelo bajo condiciones isotérmicas

MODELO LOCAL REACCIONES EN PARALELO	
Balances de materia de la película líquida	
$D_{A_1} \frac{d^2 C_{A_1}^{(p)}}{dx^2} = r_1$ $D_{A_2} \frac{d^2 C_{A_2}^{(p)}}{dx^2} = r_2$ $D_B \frac{d^2 C_B^{(p)}}{dx^2} = r_1 + \nu r_2$	
Condiciones de Frontera	
en $x = 0$	en $x = \delta_m$
$-D_{A_1} \left. \frac{dC_{A_1}}{dx} \right _{x=0} = k_G (C_{A_1}^{(G)} - C_{A_1}^{(G)})$	$C_{A_1}^{(p)} = C_{A_1}^{(L)}$
$-D_{A_2} \left. \frac{dC_{A_2}}{dx} \right _{x=0} = k_G (C_{A_2}^{(G)} - C_{A_2}^{(G)})$	$C_{A_2}^{(p)} = C_{A_2}^{(L)}$
$\left. \frac{dC_B^{(p)}}{dx} \right _{x=0} = 0$	$C_B^{(p)} = C_B^{(L)}$

II.3 MODELO ADIMENSIONAL

Con el objetivo de facilitar la interpretación de los resultados las ecuaciones que se presentaron en la sección anterior se adimensionan con base en magnitudes características del sistema. El resultado de dicho proceso expresa al modelo en función de parámetros adimensionales, además de acotar el dominio de solución de los problemas con valores a la frontera. En esta sección, se presentan los modelos en forma adimensional. Las definiciones de las variables adimensionales, parámetros y grupos adimensionales se pueden consultar en el Apéndice 1.

Tabla II.3 Modelo adimensional del reactor empacado
Reacciones en paralelo bajo condiciones isotérmicas

MODELO GLOBAL REACCIONES EN PARALELO	
Balance de materia de la fase gas	
$\frac{d\chi_{A_1}^{(G)}}{d\zeta} = \left(\frac{a_v H}{N_{Pe}} \right) \Delta_{F_1} S_1 (1-\chi_B) \frac{dA_1}{d\xi} \Big _{\pi=0}$ $\frac{d\chi_{A_2}^{(G)}}{d\zeta} = \left(\frac{a_v H}{N_{Pe}} \right) \Delta_A \Delta_{F_2} S_2 (1-\chi_B) \frac{dA_2}{d\xi} \Big _{\pi=0}$	
Balance de materia de la fase líquida	
$\frac{d\chi_{A_1}^{(L)}}{d\zeta} = \left(\frac{a_v H}{N_{Pe}} \right) \left[S_1 (1-\chi_B) \frac{dA_1}{d\xi} \Big _{\pi=1} + \sigma M (1-\chi_B) \chi_{C_1} \right]$ $\frac{d\chi_{A_2}^{(L)}}{d\zeta} = \left(\frac{a_v H}{N_{Pe}} \right) \left[\Delta_A S_2 (1-\chi_B) \frac{dA_2}{d\xi} \Big _{\pi=1} + \phi \sigma M (1-\chi_B)^y \chi_{C_2} \right]$ $\frac{d\chi_B}{d\zeta} = \left(\frac{a_v H}{N_{Pe}} \right) \left\{ \Delta_B (1-\chi_B) \frac{dB}{d\xi} \Big _{\pi=1} - \sigma M [(1-\chi_B) \chi_{C_1} + v \phi (1-\chi_B)^y \chi_{C_2}] \right\}$	
Condiciones de Frontera	
en $\zeta = 0$	en $\zeta = 1$
$\chi_{A_1} = 1.0$ $\chi_{A_2} = 1.0$	$\chi_B = 0.0$ $\chi_{C_1} = 0.0$ $\chi_{C_2} = 0.0$

Tabla II.4 Modelo adimensional del reactor empacado
Reacciones en paralelo bajo condiciones isotérmicas

MODELO LOCAL REACCIONES EN PARALELO
Balances de materia de la película líquida
$\frac{d^2 A_1}{d\xi^2} = M (1-\chi_B) A_1 B$ $\frac{d^2 A_2}{d\xi^2} = M \frac{\phi}{\Delta_A} (1-\chi_B)^\nu A_2 B^\nu$ $\frac{d^2 B}{d\xi^2} = \frac{M}{\Delta_B} (1-\chi_B) [S_1 A_1 B + \nu \phi S_2 A_2 B^\nu (1-\chi_B)^{\nu-1}]$
Condiciones de Frontera
en $\xi = 0$
$A_1 = \eta \left. \frac{dA_1}{d\xi} \right _{\pi=0} + \left(\frac{F_1^*}{\Delta_{F_1}} \right) \frac{\chi_{A_1}}{S_1 (1-\chi_B)}$ $A_2 = \eta \left(\frac{\Delta_A}{\Delta_M} \right) \left. \frac{dA_2}{d\xi} \right _{\pi=0} + \left(\frac{F_1^*}{\Delta_{F_2}} \right) \frac{\chi_{A_2}}{\Delta_M S_2 (1-\chi_B)}$ $\frac{dB}{d\pi} = 0$
en $\xi = 1$
$A_1 = \frac{\chi_{C_1}}{S_1 (1-\chi_B)}$ $A_2 = \frac{\chi_{C_2}}{S_2 (1-\chi_B)}$ $B = 1.0$

III. METODO NUMERICO

III.1 SOLUCION DE PROBLEMAS CON VALOR A LA FRONTERA

La mejor forma de resolver cualquier problema físico gobernado por ecuaciones diferenciales es obtener una solución analítica. Sin embargo, existen muchas situaciones físicas a las que es muy difícil encontrar soluciones analíticas. Frecuentemente, las regiones bajo estudio son irregulares, por lo que es matemáticamente imposible describir sus fronteras. Cuando una solución analítica no puede obtenerse, se puede utilizar un método numérico para obtener una solución aproximada. Todas las soluciones numéricas generan valores en puntos discretos para un conjunto de parámetros independientes. El procedimiento de solución debe repetirse por completo cada vez que estos parámetros cambien. Los valores que se estiman por medio de esta técnica dan información importante sobre el proceso físico, aun cuando sólo describan el comportamiento del sistema en puntos discretos (Seegerlind, 1984).

Los sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias no lineales que surgen del modelamiento de los reactores gas-líquido implican, para su solución, un considerable trabajo numérico. Por su facilidad de implementación, los métodos de colocación ortogonal se utilizan ampliamente. Sin embargo, por las características propias de los sistemas, con frecuencia se presentan problemas de inestabilidad numérica. Por tal motivo, se recomienda el uso de ciertas mejoras al método clásico de colocación ortogonal global, tal como la colocación ortogonal en elementos finitos o la colocación en polinomios continuos por intervalos (*splines*).

A continuación, y de manera muy somera, se presentan algunas características de dos de los métodos más utilizados en la solución numérica de ecuaciones diferenciales: los métodos de residuos ponderados y la colocación en *splines*.

III.1.1 METODOS DE RESIDUOS PONDERADOS

De estos métodos, podemos mencionar a:

- Métodos de Subdominios
- Método de Galerkin
- Métodos de Colocación
- Métodos de Colocación Ortogonal

El principal defecto de los métodos de residuos ponderados (*MWR* por las iniciales en inglés de *Methods of Weighted Residuals*) es el *mal condicionamiento* de los sistemas de ecuaciones algebraicas resultantes. Por *mal condicionamiento* se debe entender que la solución de estas ecuaciones es extremadamente sensible a cualquier perturbación de la matriz de coeficientes involucrada o del vector de términos independientes (Hennart, 1985). En otras palabras, si el sistema por resolver es de la forma:

$$A \underline{x} = \underline{b} \quad \text{[III. 1. 1]}$$

y por alguna razón se introducen pequeñas perturbaciones en A o \underline{b} (posibilidad siempre presente en cálculos numéricos con una computadora, donde un número siempre se representa con una precisión finita); estas pequeñas perturbaciones en A o \underline{b} se traducen en perturbaciones muy grandes de \underline{x} .

Otro problema en los *MWR* es que los sistemas algebraicos resultantes son *llenos* y su solución implica un mayor número de cálculos (Hennart, 1985).

III.1.2 COLOCACION EN SPLINES

Anteriormente, el área de estudio denominada *solución numérica de ecuaciones diferenciales* se consideraba totalmente desligada de la *Teoría de la Aproximación*. Sin embargo, un novedoso trabajo matemático y de cómputo sobre el método de Galerkin modificó tal concepción. La parte medular de ese trabajo consiste en reemplazar funciones analíticas o polinomios como funciones prueba, usando en su lugar polinomios continuos por intervalos (*piece-wise polynomials*). Dicha mejora incrementa la eficiencia del método de Galerkin. Además, el problema de la solución numérica de una ecuación diferencial se resuelve empleando las herramientas propias de la Teoría de la Aproximación (de Boor, 1978).

Existen varias razones por las que esta técnica numérica es superior a los *MWR*. La colocación en *splines* tiene mejores propiedades de convergencia y estabilidad que los métodos clásicos de residuos ponderados. Además, los sistemas algebraicos que genera tienen mejor estructura. La colocación en *splines* produce matrices en bloques, por lo que se reducen los cálculos en la solución de los sistemas lineales (Villadsen y Michelsen, 1978).

III.1.3 CODIGOS DE SOLUCION DE PROBLEMAS CON VALOR A LA FRONTERA

Desde el punto de vista numérico, los modelos matemáticos que describen el comportamiento de los reactores gas-líquido dan origen a un problema complejo. Con la excepción de las reacciones de primer orden, los sistemas de ecuaciones son no-lineales y se requiere de métodos numéricos para resolverlos. Los interesados en el estudio de los reactores gas-líquido se ven en la necesidad de programar códigos orientados exclusivamente a la solución de tales problemas. De estos trabajos podemos mencionar a De Leye y Froment (1986), Yeung y Chapman (1986), y Pérez y colaboradores (1994). Sin embargo, por la naturaleza misma de las ecuaciones de conservación y transporte, el proceso de creación de los códigos es un problema en sí mismo.

Desde hace algunos años, la solución numérica de problemas con valor a la frontera en ecuaciones diferenciales ordinarias es una de las áreas con mayor actividad. Sin embargo, la disponibilidad de códigos robustos para resolver tales problemas es limitada. En muchos casos, tales códigos sólo se han probado parcialmente (Ascher y colaboradores, 1981).

En la literatura se reporta un número reducido de códigos, basados en técnicas de disparo o *shooting* (Gladwell, 1979), disparo múltiple (Diekoff y colaboradores, 1977) y otras técnicas de valor inicial (Scott y Watts, 1977 y 1979). Además, se proponen correcciones a códigos de solución por medio de diferencias finitas (Lentini y Pereyra, 1977).

A pesar de tales avances, los códigos de solución de problemas con valor a la frontera se encuentran considerablemente retrasados en comparación con los códigos para resolver problemas de valor inicial. Tal situación resulta evidente por el hecho de

que las librerías numéricas, como *NAG (Numerical Algorithm Group)* o *IMSL (International Mathematical and Statistical Libraries)*, contienen sólo un código para resolver problemas con valor a la frontera (generalmente, un código con base en técnicas de disparo) y varios códigos avanzados para resolver problemas de valor inicial. Esto se debe, parcialmente, a que los códigos para resolver problemas de valor inicial requieren de modificaciones menores para poder aplicarlos a muchos y distintos tipos de problemas (Ascher y colaboradores, 1981).

En el presente trabajo, se utilizará el código de uso general *COLSYS* para resolver el problema con valor a la frontera. A continuación se describe el método de colocación en *splines* que utiliza ese código y algunas de sus características.

III.2 DESCRIPCION DE *COLSYS*

Considere al sistema de orden mixto con d ecuaciones diferenciales no lineales

$$u_n^{(m_n)} = F_n(x; z(u)) \quad [\text{III. 2. 1}]$$

donde:

$$z(u) = \left(u_1, u_1', \dots, u_1^{(m_1-1)}, u_2, \dots, u_d, \dots, u_d^{(m_d-1)} \right) \quad [\text{III. 2. 2}]$$

es el vector de incógnitas, y:

$$u(x) = (u_1(x), \dots, u_d(x)) \quad [\text{III. 2. 3}]$$

es un vector solución de [III. 2. 1]. m_n es el orden del sistema, $n = 1, \dots, d$, sujeto a la siguiente restricción:

$$1 \leq m_1 \leq m_2 \leq \dots \leq m_d \leq 4 \quad [\text{III. 2. 4}]$$

Al sistema [III. 2. 1] se le imponen las siguientes m^* condiciones de frontera no-lineales:

$$g_j(\zeta_j; z(u)) = 0, \quad j = 1, \dots, m^* \quad [\text{III. 2. 5}]$$

donde:

$$m^* = \sum_{n=1}^d m_n \quad [\text{III. 2. 6}]$$

ζ_j es el punto donde se localiza la j -ésima condición de frontera, el cual cumple la restricción:

$$a \leq \zeta_1 \leq \zeta_2 \leq \dots \leq \zeta_{m^*} \leq b \quad [\text{III. 2. 7}]$$

COLSYS emplea el método de colocación en *splines* sobre puntos de Gauss, (Ascher y colaboradores, 1979) para resolver [III. 2. 1] y [III. 2. 5]. A continuación se describe, brevemente, el procedimiento de cálculo.

El dominio de solución se divide en secciones discretas para formar una malla π :

$$\pi : a = x_1 < x_2 < \dots < x_{N+1} = b \quad [\text{III. 2. 8}]$$

Por medio de $h_i = x_{i+1} - x_i$, $h = \max_{1 \leq i \leq N} h_i$ y un entero arbitrario $k > m_d$ se determina la solución:

$$v(x) = (v_1(x), \dots, v_d(x)) \quad [\text{III. 2. 9}]$$

donde $v_n(x)$ es un polinomio de grado menor a $k + m_n$, definido para cada subintervalo (x_i, x_{i+1}) , $i = 1, \dots, N$ (Figura III.1). Específicamente, $v(x)$ debe satisfacer al sistema de ecuaciones diferenciales [III. 2. 1] en las imágenes de los k puntos de Gauss-Legendre sobre cada subintervalo y en las condiciones de frontera [III. 2. 5]. A condición de que el problema definido por [III. 2. 1] y [III. 2. 5] se comporte "lo suficientemente suave", el error local para $x \in [x_i, x_{i+1})$ se describe por:

$$\|u_n^{(l)}(x) - v_n^{(l)}(x)\|_{(i)} = c_{n,l} |u_n^{(k+m_n)}(x_i)| h_i^{k+m_n-l} + O(h_i^{k+m_n-l+1})$$

$$l = 0, \dots, m_n - 1, \quad n = 1, \dots, d. \quad [\text{III. 2. 10}]$$

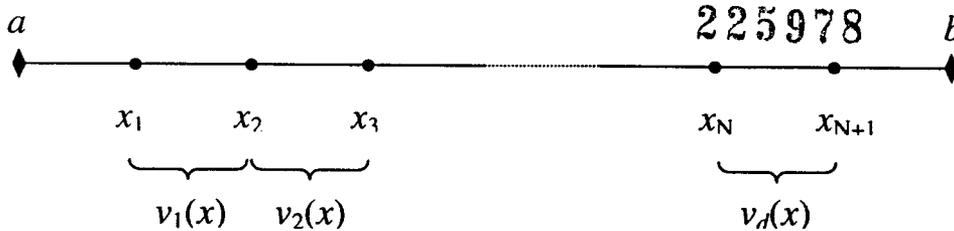
donde las $c_{n,l}$ son constantes conocidas.

La expresión [III. 2. 10] se utiliza para estimar el error de la aproximación y para ajustar la malla π . Al aproximar $u_n^{(k+m_n)}(x_i)$ con $v_n(x)$, se obtiene el error para cada subintervalo. Si se considera conveniente, se redefinen los puntos de la malla para distribuir equitativamente el error (esto es, nivelar el error de cada subintervalo) y se recalcula $v_n(x)$. Si no es necesario redistribuir la malla (el error está aproximadamente equidistribuido en la malla), cada subintervalo se divide en dos partes, se calcula una nueva solución $v_n^*(x)$ y el error de esa aproximación se estima con $v_n(x)$, $v_n^*(x)$ y la ecuación [III. 2. 10] (Ascher y colaboradores, 1979). Este procedimiento continúa hasta que se satisfacen las tolerancias definidas por el usuario.

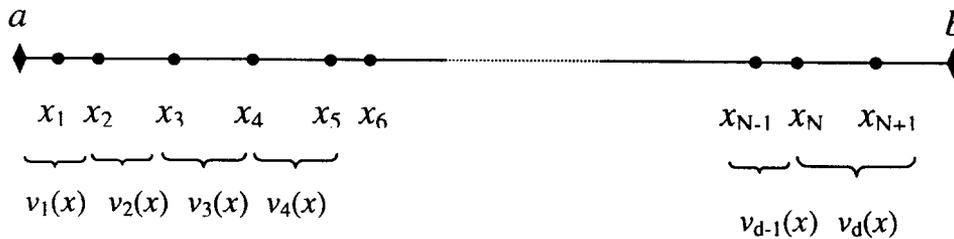
Los componentes de la solución $v_n(x)$ se expresan con base en *B-splines*. En la evaluación de los *B-splines* y sus derivadas se utiliza el algoritmo propuesto por de Boor (1972). Además de utilizarse en la evaluación de $v(x)$, los *B-splines* son la base para construir las ecuaciones de colocación. Esto lleva a la solución de un sistema de ecuaciones lineal o linealizado, donde las incógnitas son los coeficientes de los *B-splines*. El sistema tiene "aproximadamente" la estructura de bloques en diagonal (Ascher y colaboradores, 1979). Para resolver ese sistema de ecuaciones, se utiliza el código que desarrollaron de Boor y Weiss (1980).

Los problemas no-lineales, se resuelven por medio del método de Newton con amortiguamiento (Ascher y colaboradores, 1979). Cuando el sistema definido por [III. 2. 1] y [III. 2. 5], no se especifica como "sensible", y si se obtuvo la convergencia en la última malla, en los siguientes cálculos se utiliza el método de Newton modificado, manteniendo fijo el valor del Jacobiano, hasta que el residuo disminuye monótonicamente (Ascher y colaboradores, 1979).

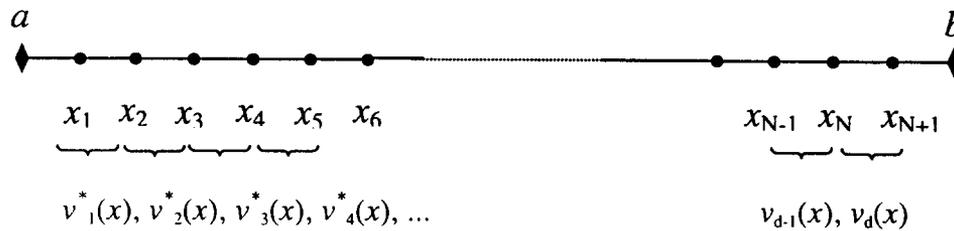
I) Se obtiene el conjunto de polinomios $v(x)$ que satisface al sistema de ecuaciones diferenciales en las condiciones de frontera [III. 2. 5.] y en las k raíces de los polinomios de Gauss-Legendre sobre cada subintervalo. Además, se estima el error local (error en cada subintervalo) de la aproximación con la ecuación [III. 2. 10.].



IIa) Si el error no está distribuido "equitativamente", se redefinen los puntos de la malla y se determina $v(x)$.



IIb) Si el error local está distribuido "equitativamente" en la malla, cada subintervalo se divide en dos partes y se calcula una nueva solución $v^*(x)$.



III) Se estima el error (con la ecuación [III. 2. 10.]) utilizando las aproximaciones $v(x)$ y $v^*(x)$. Si no se satisface la tolerancia definida por el usuario se repite todo el procedimiento desde el paso IIa).

Figura III.1 Procedimiento de distribución de malla utilizado por COLSYS. (Ascher y colaboradores, 1981)

En resumen, COLSYS es un código de uso general capaz de resolver problemas con valor a la frontera, de orden mixto, en ecuaciones diferenciales ordinarias. Este código resulta particularmente efectivo para problemas de difícil solución (Ascher y colaboradores, 1981). A continuación se muestra el uso de COLSYS por medio de un ejemplo.

III.3 EJEMPLO DEL USO DE COLSYS

En esta sección, se muestra la solución del modelo local de la columna empacada utilizando COLSYS. Como una característica importante, las condiciones de frontera tienen una estructura distinta a las que se presentaron en la sección II.3. Ya que sólo es el modelo local, no se tienen los términos de intercambio con el seno de las fases fluidas. En la Tabla III.1 se presenta el modelo en su versión adimensional. En el Apéndice 2 se describen las variables y parámetros adimensionales de este modelo.

Tabla III.1 Modelo adimensional de la película del líquido.
Reacciones en paralelo bajo condiciones isotérmicas

MODELO LOCAL REACCIONES EN PARALELO	
Balances de materia de la película líquida	
$\frac{d^2 A_1}{d\pi^2} = M A_1 B$ $\frac{d^2 A_2}{d\pi^2} = M \left(\frac{\phi}{\Delta A} \right) A_2 B^v$ $\frac{d^2 B}{d\pi^2} = \left(\frac{M}{\Delta_B} \right) [S_1 A_1 B + v \phi S_2 A_2 B^v]$	
Condiciones de frontera	
en $\xi = 0$	en $\xi = 1.0$
$A_1 = 1.0$	$A_1 = \left(\frac{1}{\sigma M B} \right) \frac{dA_1}{d\xi}$
$A_2 = 1.0$	$A_2 = \left(\frac{\Delta_A}{\sigma \phi M B} \right) \frac{dA_2}{d\xi}$
$\frac{dB}{d\pi} = 0$	$B = 1.0$

Como primer paso para resolver el modelo se debe proponer una solución aproximada que, en la medida de lo posible, sea lo mas cercana a la solución correcta. Para tal efecto, se propone la *simplificación* de las condiciones de frontera a expresiones del tipo von Neuman o Dirichlet.

Posteriormente, se resuelve el modelo "completo" tomando como solución aproximada los resultados del modelo "simplificado". Para asegurar que la solución es la correcta, nuevamente se resuelve el modelo, aunque se toma como valor aproximado la primera solución del modelo original. Este procedimiento se repite hasta que los valores que se obtengan no cambien apreciablemente. En la Figura III.2 se describe por medio de un diagrama el esquema de solución de este modelo.

La comunicación con *COLSYS* se lleva a cabo por medio de un programa *FORTRAN*. Dicho código, además de contener las ecuaciones del problema con valor a la frontera, transfiere los parámetros que definen las características de la colocación en *splines*. Para este ejemplo, se emplearon los siguientes valores:

- a) Malla inicial con 5 subintervalos.
- b) La malla inicial tiene subintervalos uniformes.
- c) Se utilizan 3 puntos de colocación en cada subintervalo.
- d) No se requiere de solución inicial.

Como parte de los resultados, en la Figura III.3 se presenta la evolución de los perfiles de composición y temperatura. Se muestran los resultados desde la aproximación con las condiciones de frontera simplificadas y las primeras tres iteraciones del esquema de solución de la Figura III.2. Por otra parte, en la Tabla III.2 se presentan los valores de los parámetros adimensionales que se utilizaron en el modelamiento.

Tabla III.2 Valores de los parámetros adimensionales del modelo local isotérmico

M	=	10.0
ϕ	=	1.0
Δ_A	=	1.0
Δ_B	=	0.5
S_1	=	0.1
S_2	=	0.12
ν	=	2.0
σ	=	100.0
Δ_M	=	1.2

Debido a que no existen muchas diferencias entre las condiciones de frontera simplificadas y las condiciones de frontera del modelo original, se obtienen resultados satisfactorios desde la primera iteración. Sin embargo, no se espera este comportamiento cuando se incorpore este modelo local al balance de la columna empacada (modelo global).

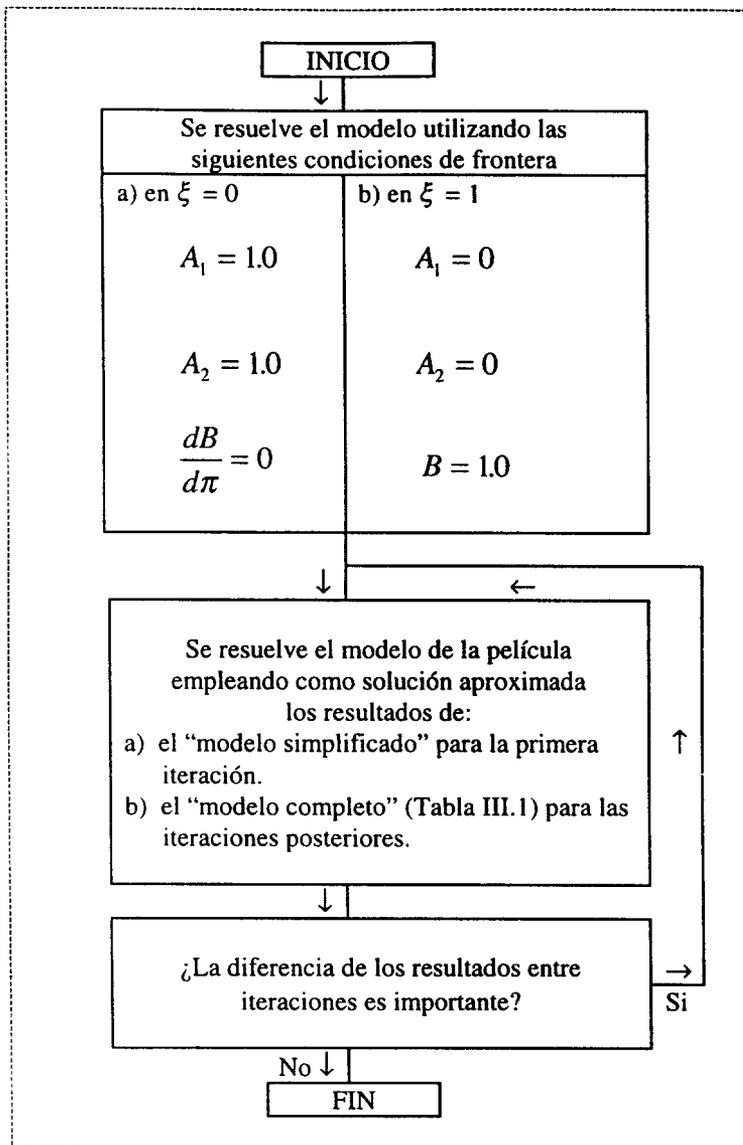


Figura III.2 Esquema de solución del modelo local.

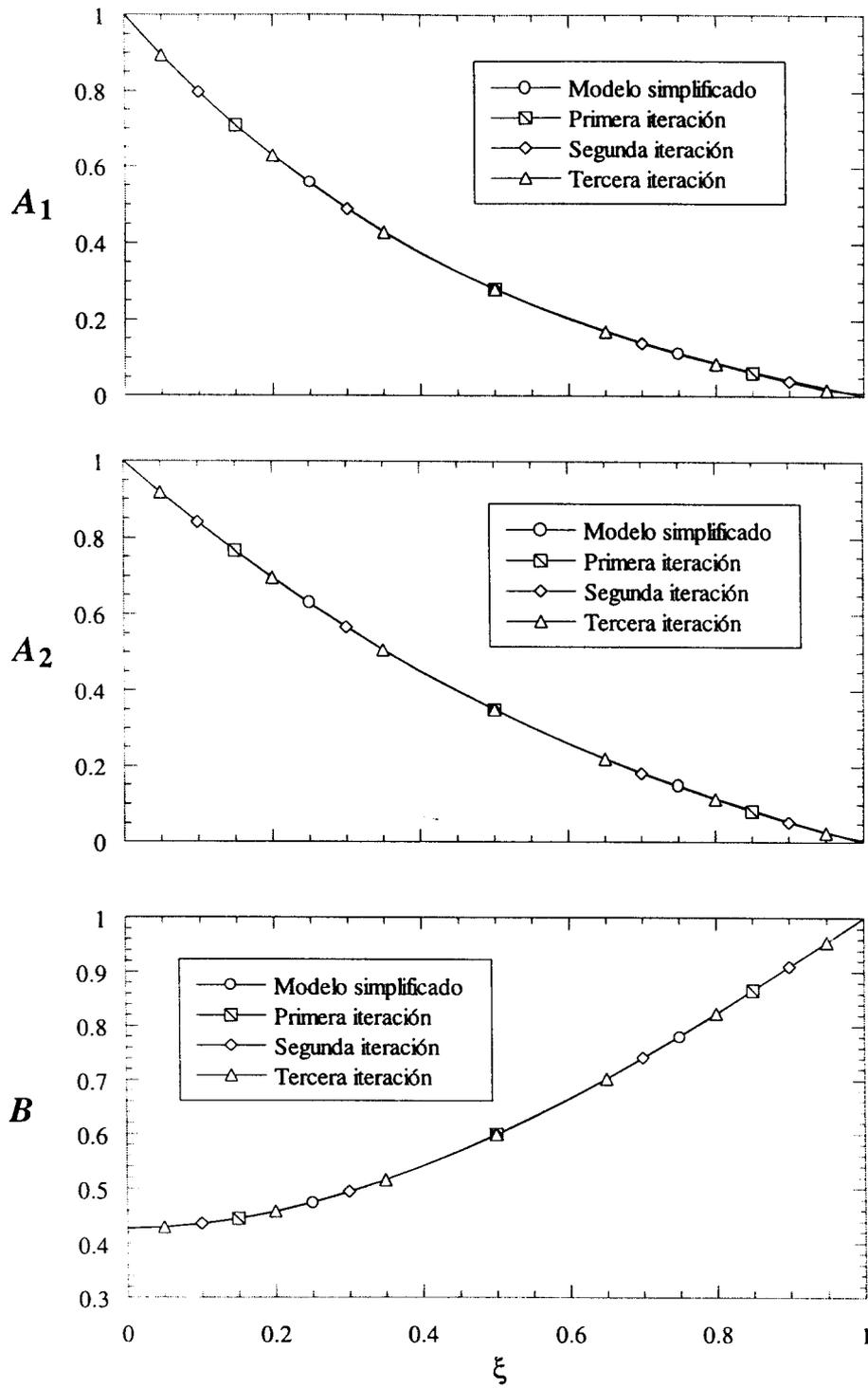
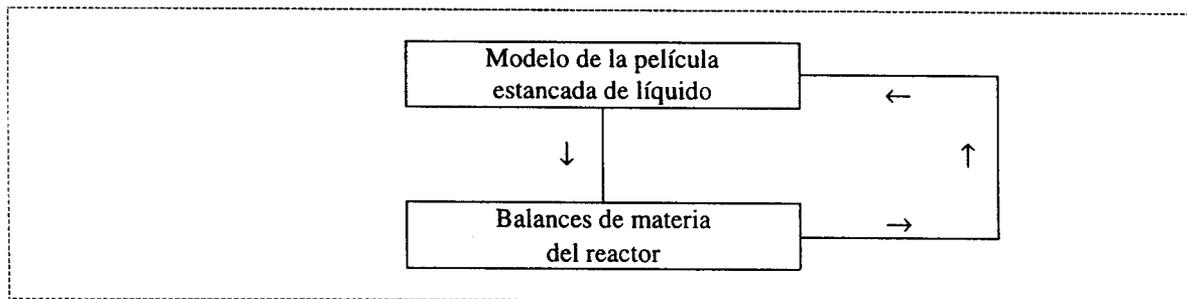


Figura III.3 Evolución de los perfiles de composición del modelo local isotérmico

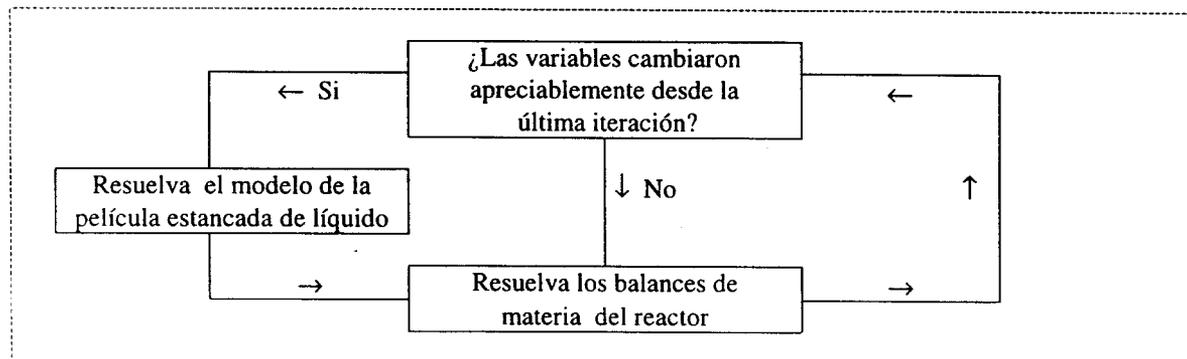
III.4 ESTRATEGIA DE SOLUCION DEL MODELO DEL REACTOR EMPACADO

Como se detalla en el capítulo II, el modelo de un reactor gas-líquido consiste de dos partes: los balances al seno del reactor y el modelo del contacto entre las fases. Desde el punto de vista numérico, el punto crucial es la solución del balance local. En trabajos anteriores, se utilizaban soluciones analíticas o aproximadas de los balances a la película. Dichos estudios quedan limitados a esquemas de reacción sencillos y con cinéticas simples. Para casos mas generales, se debe incluir la solución numérica de la película en la estrategia de solución del reactor (Romanainen y Salmi, 1991).

Una de las estrategias de solución que se recomiendan para estos problemas es del tipo *secuencial*. En dicha aproximación, las ecuaciones de balance de la película se resuelven como un problema separado del balance global del reactor (Figura III.4). De tal forma, el modelo del contacto gas-líquido debe resolverse cada vez que el balance del reactor se invoque. Este esquema se utilizó exitosamente en el estudio del comportamiento de reactores del tipo tanque agitado (Romanainen y Salmi, 1991).



a) Estrategia tradicional para resolver el modelo del reactor de tanque agitado.



b) Estrategia modificada para resolver el modelo del reactor de tanque agitado.

Figura III.4 Estrategias secuenciales de solución utilizadas en el modelamiento de reactores gas-líquido del tipo tanque agitado en estado estacionario (Romanainen y Salmi, 1991).

La estrategia alternativa para solucionar estos modelos es resolver las ecuaciones de ambos balances *simultáneamente*. Sin embargo, se sabe que dicha estrategia sufre de problemas de estabilidad (Romanainen y Salmi, 1991).

Para el caso de reactores de columna, la situación es más demandante. El balance del reactor da como resultado sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias tanto para la columna como para la película líquida. El problema es bidimensional debido a los cambios del sistema reactivo a lo largo del reactor y en la película del líquido. Romanainen y colaboradores (1995) reportan el modelamiento de un reactor del tipo columna de burbujeo. En dicho trabajo, recomiendan la discretización a lo largo del reactor con diferencias finitas y colocación ortogonal para resolver el modelo local. Posteriormente, el sistema de ecuaciones no-lineales se resuelve, *simultáneamente*, por el método de Newton-Raphson o alguna de sus modificaciones.

En este trabajo, se adoptará una estrategia del tipo *secuencial* para resolver el modelo del reactor empacado. Como lo reportó Romanainen y Salmi (1991), *COLSYS* posee las características necesarias para considerarse una buena alternativa en la solución de los balances locales. Para evitar los problemas que *COLSYS* presenta a una solución inicial inadecuada, se utilizará el procedimiento detallado en la sección III.3 para proponer perfiles iniciales en la película.

El balance del reactor también se resolverá con *COLSYS*, proponiendo una solución inicial en forma de un conjunto de polinomios. En la Figura III.5 se presenta la estrategia de solución del modelo del reactor empacado.

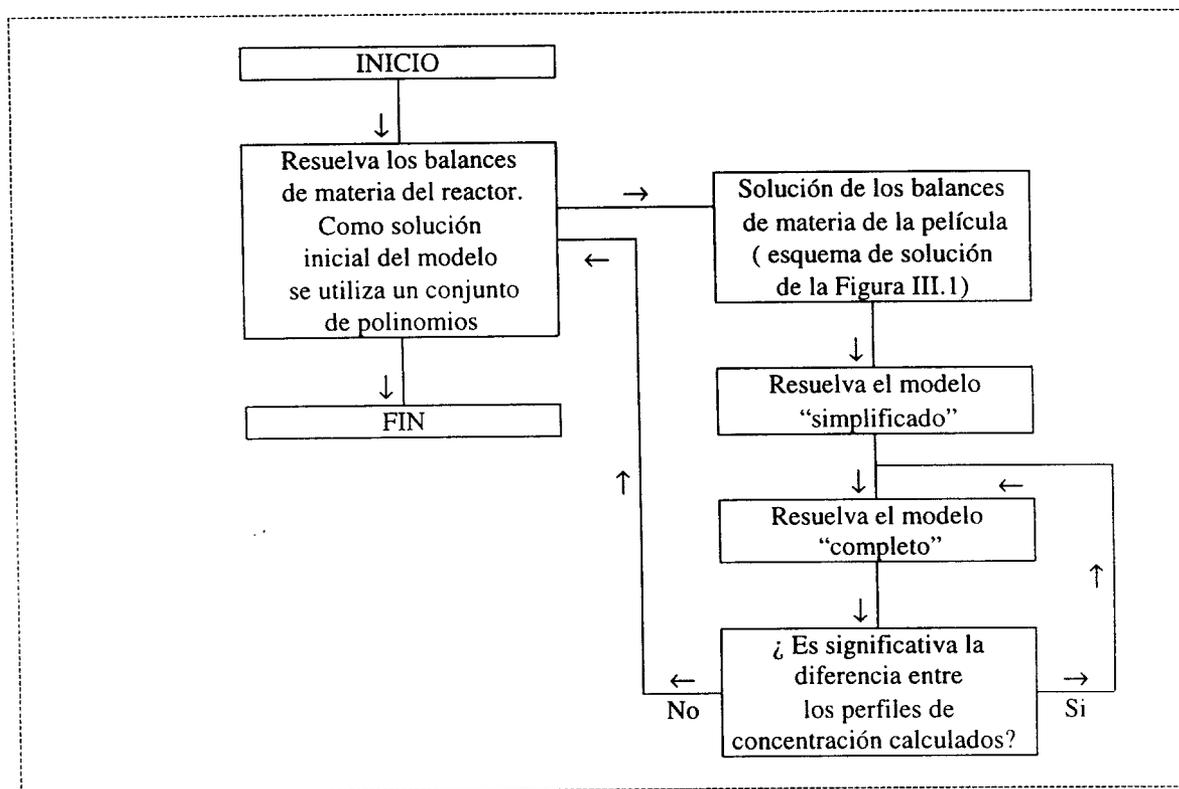


Figura III.5 Estrategia de solución del modelo del reactor empacado.

El bloque de solución de los balances del reactor lo controla el código *COLSYS*. En el diagrama se aprecia como un solo bloque aunque en realidad implica un procedimiento *iterativo*. Como se detalla en la sección III.2, *COLSYS* divide el dominio de solución en intervalos equidistantes. Después, para cada uno de esos puntos se resuelve el modelo local (esquema de solución detallado en la Figura III.1). Una vez que se cuenta con tales valores, se resuelve el balance global del reactor. Como se indica en la Figura III.5, se utiliza un conjunto de polinomios como solución inicial.

Siguiendo con el método de colocación en *splines*, se estiman los errores de la aproximación en cada subintervalo. Si los errores satisfacen las tolerancias definidas para el cálculo, ya se cuenta con la solución del modelo. En caso contrario, se redefine la discretización de tal forma que se distribuya el error equitativamente en cada punto de la malla (Ascher y colaboradores, 1981). Así entonces, *esto implica la solución del modelo de la película para un nuevo conjunto de coordenadas axiales en la columna empacada*. Este procedimiento se repite hasta que se satisface la tolerancia de error. Con todo lo anterior, además de los perfiles de concentración a lo largo del reactor, se obtienen perfiles locales de la película líquida.

En el siguiente capítulo, se presentan los resultados de la aplicación de esta estrategia de solución al modelo del reactor empacado. Como primera parte, se definen las corridas que se llevaron a cabo. El objetivo de tal análisis paramétrico es estudiar el efecto de distintas solubilidades y velocidades de reacción en el comportamiento del reactor. Posteriormente se discutirán las implicaciones físicas de los resultados obtenidos. Finalmente, se presenta una sección que describe el comportamiento de la técnica numérica y de la estrategia de solución implantada.

IV. RESULTADOS Y DISCUSION

El número de unidades de transferencia, el factor de absorción y el cociente de las velocidades de reacción química y absorción son algunos de los parámetros más útiles en el diseño de reactores gas-líquido. El incremento en cualquiera de ellos produce mayores tasas de absorción y conversiones más altas (Yeung y Chapman, 1986). Sin embargo, se sabe poco sobre el efecto de distintas velocidades de reacción y diferentes razones de solubilidad en la separación que se logra en un equipo de contacto gas-líquido. Por tal motivo, el análisis paramétrico que se efectúa en este trabajo se orienta al estudio del efecto de la solubilidad y velocidad de reacción sobre la mejora de la transferencia de materia por la reacción química.

Como se detalla en el capítulo III, el reactor que se modela presenta un esquema complejo de reacción. Así, se estudiará el efecto de tales parámetros sobre la transferencia de los reactivos en fase gas. Como un elemento de análisis, se utilizará el factor de mejora aunque aplicado a dos escalas. Se reportarán factores de mejora para varios puntos en el reactor y un factor de mejora global con base en la definición de Yeung y Chapman (1986).

IV.1 VALORES DE LOS PARAMETROS ADIMENSIONALES

Como ya se mencionó, se modificarán los parámetros que definen la solubilidad de los reactivos y el cociente de velocidades de reacción. Las características de la columna de absorción, los flujos de alimentación a la misma y las difusividades de los componentes químicos se mantienen constantes. Estos valores se proponen con base en el proceso de endulzamiento del gas natural (Cornelissen, 1980; Kohl y Riesenfeld, 1981; Vaz y colaboradores, 1981).

En la Tabla IV.1 se presentan los parámetros que se mantienen fijos en el análisis del reactor empacado. El valor de la razón de resistencias a la transferencia de materia η y del factor de absorción F_1^* se toman del trabajo de Yeung y Chapman (1986). Tal como lo propone Cornelissen (1980), el coeficiente estequiométrico ν es igual a dos. Las definiciones de todos los parámetros pueden consultarse en el Apéndice 1.

Tabla IV.1 Valores de los parámetros adimensionales fijos

$(a_v H) = 7200.0$	$\Delta_{F1} = 9.0$
$N_{Pe} = 7143.0$	$\Delta_{F2} = 18.0$
$\sigma = 100.0$	$\Delta_A = 1.0$
$\nu = 2.0$	$\Delta_B = 0.5$
$S_1 = 0.1$	$\eta = 0.01$
$S_2 = 0.12$	$F_1^* = 0.7$

Los parámetros independientes son la razón de constantes de solubilidad Δ_M , la razón de velocidades de reacción ϕ y el parámetro M (equivalente a la raíz cuadrada del número de Hatta). Así, se generan dos grupos de resultados con base en el parámetro Δ_M . En la Tabla IV.2 se presentan los valores de dichos parámetros.

Tabla IV.2 Valores de los parámetros variables

$\Delta_M = 1.2$	$\phi = 1.0$ $\phi = 0.1$ $\phi = 0.01$	$M = 0, 1, 10, 40, 60, 80, 100$ $M = 0, 1, 10, 40, 60, 80, 100$ $M = 0, 1, 10, 40, 60, 80, 100$
$\Delta_M = 2.0$	$\phi = 1.0$ $\phi = 0.1$ $\phi = 0.01$	$M = 0, 1, 10, 40, 60, 80, 100$ $M = 0, 1, 10, 40, 60, 80, 100$ $M = 0, 1, 10, 40, 60, 80, 100$

IV.2 DEFINICION DE LOS FACTORES DE MEJORA

Para describir la mejoría de la transferencia de materia *a lo largo del reactor*, se define un *factor de mejora local* para los compuestos A_1 y A_2 . A continuación se presentan las definiciones de dichos factores:

$$E_{A_1} = \frac{-D_{A_1} \left. \frac{d C_{A_1}^{(p)}}{d x} \right|_{x=0}}{k_L^0 \left(C_{A_1}^{(p)} \Big|_{x=0} - C_{A_1}^{(p)} \Big|_{x=\delta_m} \right)} \quad [\text{IV. 2. 1a}]$$

$$E_{A_2} = \frac{-D_{A_2} \left. \frac{d C_{A_2}^{(p)}}{d x} \right|_{x=0}}{k_L^0 \left(C_{A_2}^{(p)} \Big|_{x=0} - C_{A_2}^{(p)} \Big|_{x=\delta_m} \right)} \quad [\text{IV. 2. 1b}]$$

Las concentraciones $C_{A_1}^{(p)}$, $C_{A_2}^{(p)}$ y sus derivadas, se determinan en la interfase gas líquido ($x = 0$) y al final de la película líquida ($x = \delta_m$) *para cada coordenada axial* del reactor empacado. Adimensionando las expresiones [IV. 2. 1a] y [IV. 2. 1b] obtenemos:

$$E_{A_1} = \left(\frac{-1}{A_1 \Big|_{\pi=0} - A_1 \Big|_{\pi=1}} \right) \left. \frac{dA_1}{d\xi} \right|_{\pi=0} \quad [\text{IV. 2. 2a}]$$

$$E_{A_2} = \left(\frac{-\Delta_A}{A_2 \Big|_{\pi=0} - A_2 \Big|_{\pi=1}} \right) \left. \frac{dA_2}{d\xi} \right|_{\pi=0} \quad [\text{IV. 2. 2b}]$$

Yeung y Chapman (1986) proponen el uso de un factor de mejora *global* para determinar el efecto de la reacción química sobre el proceso de transferencia de

materia. Dicho factor se define como la razón de gas removido cuando existe reacción química contra el caso de sólo absorción física. Las concentraciones involucradas en esta definición corresponden a las de las *corrientes de salida* del reactor empacado:

$$E_0 = \frac{1 - \chi_{A, \text{out}}}{\left(1 - \chi_{A, \text{out}}\right)_{K_2=0}} \quad 225978 \quad [\text{IV. 2. 3}]$$

donde:

$\chi_{A, \text{out}}$: es la concentración adimensional de A en la fase gas a la salida del reactor

K_2 : es el número de Hatta

Con base en lo anterior, se definen factores de mejora globales para A_1 y A_2 :

$$E_{0,1} = \frac{1 - \chi_{A_1}^{(G)} \Big|_{\zeta=1}}{\left(1 - \chi_{A_1}^{(G)} \Big|_{\zeta=1}\right)_{M=0}} \quad [\text{IV. 2. 4a}]$$

$$E_{0,2} = \frac{1 - \chi_{A_2}^{(G)} \Big|_{\zeta=1}}{\left(1 - \chi_{A_2}^{(G)} \Big|_{\zeta=1}\right)_{M=0}} \quad [\text{IV. 2. 4b}]$$

donde el subíndice $\zeta = 1$ indica la parte superior de la columna empacada (punto de salida de la fase gas).

IV.3 DEFINICION DEL RENDIMIENTO

Como un último elemento de análisis, se utiliza el rendimiento de la *remoción de componente clave* A_1 . Primero, se establece la definición del rendimiento en la película. La definición que se emplea en este trabajo se desprende de la utilizada por Pérez y colaboradores (1992):

$$Y_{A_1} = \frac{\int r_1 dV_{\text{película}}}{\int r_1 dV_{\text{película}} + \int r_2 dV_{\text{película}}} \quad [\text{IV. 2. 5}]$$

volumen de la película volumen de la película

Que en forma adimensional se convierte en la siguiente ecuación:

$$Y_{A_1} = \frac{\int_0^1 A_1 B d\xi}{\int_0^1 A_1 B d\xi + \phi(1 - \chi_B) \left(\frac{S_2}{S_1}\right) \int_0^1 A_2 B^2 d\xi} \quad [\text{IV. 2. 6}]$$

Tomando como base la ecuación anterior, el rendimiento global se determina a partir de la siguiente expresión:

$$Y_1 = \frac{\left(1 - \chi_{A_1}^{(G)}\right)_{\zeta=1} - \left(1 - \chi_{A_1}^{(G)}\right)_{\zeta=1, M=0}}{\left(1 - \chi_{A_1}^{(G)}\right)_{\zeta=1} - \left(1 - \chi_{A_1}^{(G)}\right)_{\zeta=1, M=0}} + \frac{\left(1 - \chi_{A_2}^{(G)}\right)_{\zeta=1} - \left(1 - \chi_{A_2}^{(G)}\right)_{\zeta=1, M=0}}{\left(1 - \chi_{A_1}^{(G)}\right)_{\zeta=1} - \left(1 - \chi_{A_1}^{(G)}\right)_{\zeta=1, M=0}}$$

o bien:

$$Y_1 = \frac{\left(\chi_{A_1}^{(G)}\right)_{\zeta=1, M=0} - \left(\chi_{A_1}^{(G)}\right)_{\zeta=1}}{\left(\chi_{A_1}^{(G)}\right)_{\zeta=1, M=0} - \left(\chi_{A_1}^{(G)}\right)_{\zeta=1}} + \frac{\left(\chi_{A_2}^{(G)}\right)_{\zeta=1, M=0} - \left(\chi_{A_2}^{(G)}\right)_{\zeta=1}}{\left(\chi_{A_1}^{(G)}\right)_{\zeta=1, M=0} - \left(\chi_{A_1}^{(G)}\right)_{\zeta=1}} \quad [\text{IV. 2. 7}]$$

Tal como en la definición del factor de mejora global, en la ecuación [IV. 2. 7] el rendimiento se calcula con base en la información de las corrientes de entrada y salida de la columna empacada.

IV.4 EFECTO DE LA SOLUBILIDAD

Como se establece en el capítulo II, en este trabajo se modela el proceso simultáneo de la absorción con reacción química orientado a la purificación de una corriente gaseosa. Así también, se estudia el comportamiento del reactor bajo un esquema de reacciones en paralelo. Para tales situaciones, se prefiere la remoción selectiva de un compuesto gaseoso (Cornelissen, 1980). En particular, el análisis paramétrico de este trabajo da énfasis en la remoción de A_1 . Por tal motivo, la razón de los coeficientes de solubilidad presenta al reactivo A_2 como el menos soluble.

Tal como se esperaba, se obtiene una mayor remoción de los compuestos en fase gas para números de Hatta grandes (Figura IV.1). Es evidente el impacto de la reacción química en el proceso de transferencia de materia. Así, para el caso de absorción física se remueve el 60 % de A_1 . Aun para condiciones de reacción moderadas ($M = 10$), la concentración de A_1 disminuye al 15% de la alimentación, mientras que para A_2 la reducción es del 25 %.

Al aumentar el número de Hatta, la remoción de A_1 es prácticamente completa. Es notable que para el caso $M = 100$, la concentración de este compuesto disminuye 90 % en solo una sección del reactor. Tal remoción se obtiene para una altura adimensional de 0.6.

Sin embargo, una mayor remoción de los compuestos gaseosos no implica, necesariamente, una mayor conversión del reactivo en fase líquida. Esta situación resulta evidente al analizar el comportamiento de la conversión de B . La máxima conversión de este reactivo se logra en la región baja de la columna empacada. En esta zona, los reactivos en fase gas tienen su mayor concentración dentro del reactor (Figura IV.1). Por otra parte, en la zona de alta concentración de B el comportamiento es muy distinto. La conversión se mantiene constante, y en algunos casos es menor, a pesar de que las condiciones de reacción del proceso se incrementen. En la Figura IV.2 se presenta un acercamiento de dicha zona. A partir de $M > 10$, la conversión de B disminuye al aumentar el número de Hatta.

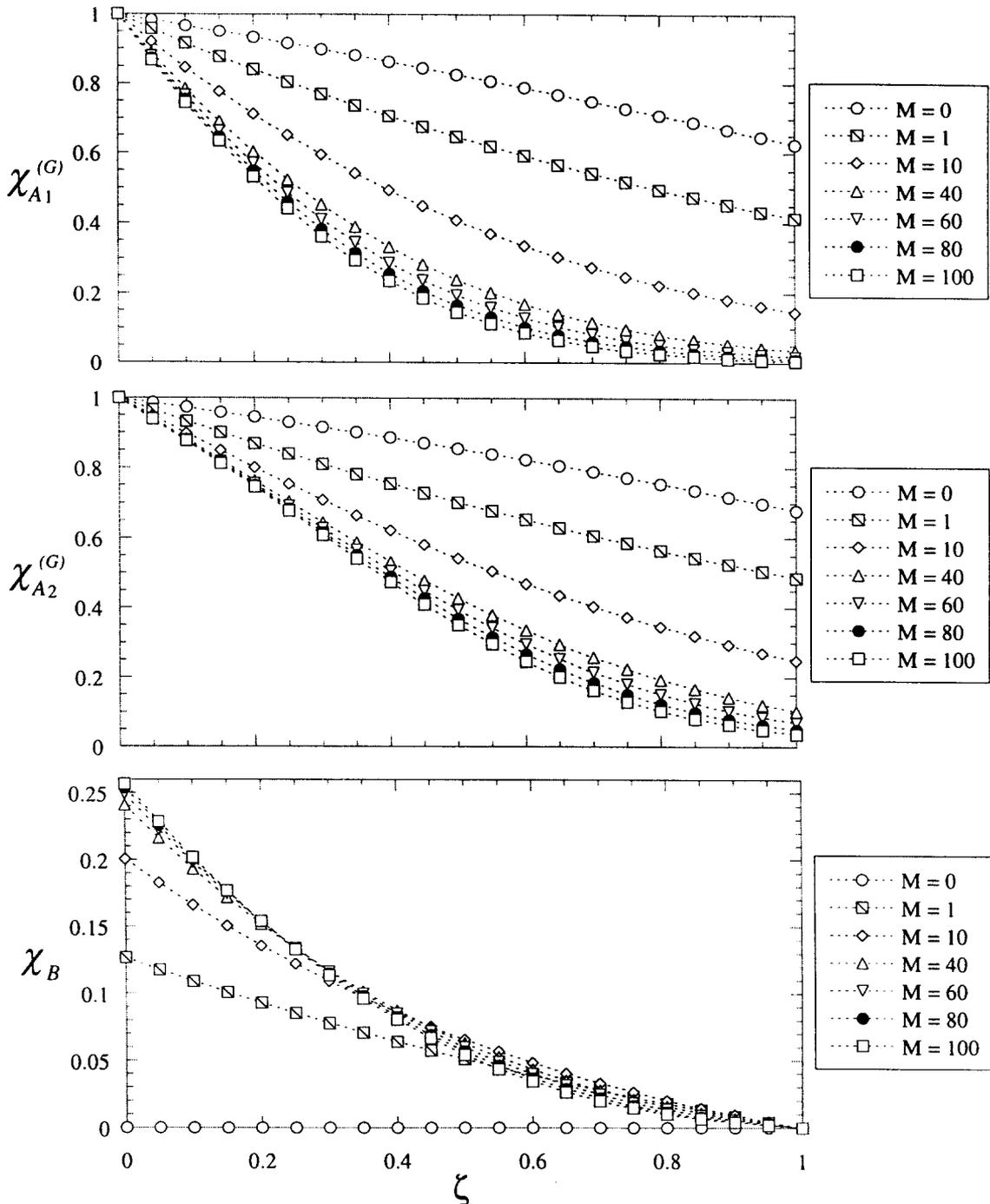


Figura IV.1 Concentraciones de los compuestos en fase gas y conversión del reactivo en la fase líquida.
 $\Delta_M = 1.2, \phi = 1.0$

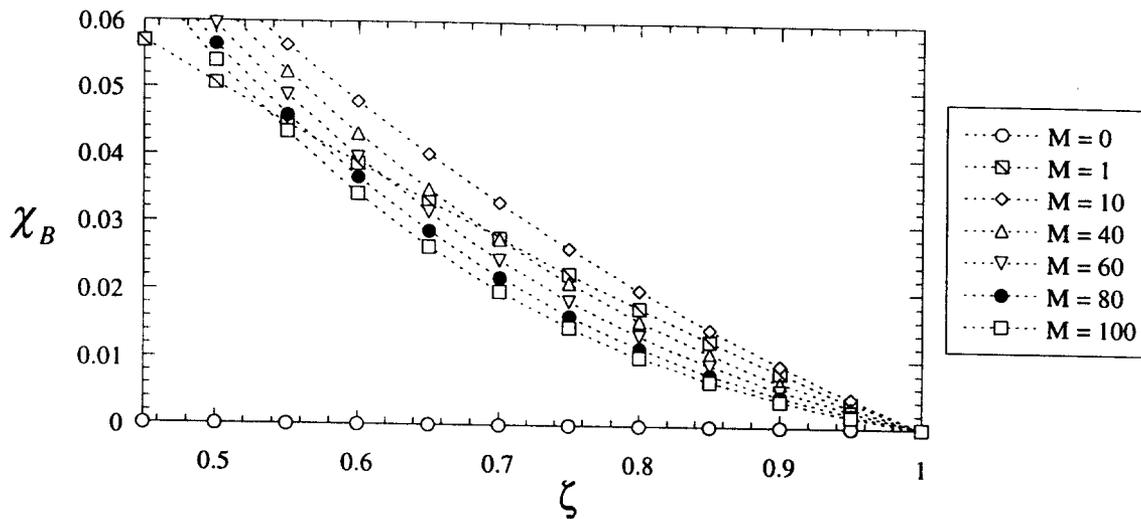


Figura IV.2 Detalle del perfil de conversiones en el reactor. $\Delta_M = 1.2$, $\phi = 1.0$

Este comportamiento se refleja en los perfiles de concentración en la película líquida. Tal como se expone en la Figura IV.3-c, en la parte baja del reactor ($\zeta = 0.02$) el consumo de B se incrementa significativamente al modificarse las condiciones de reacción del proceso.

Sin embargo, en la parte media del reactor ($\zeta = 0.51$) la concentración de B es aproximadamente constante a partir de $M = 60$. Este hecho indica un menor consumo de B y, en consecuencia, un menor impacto de la reacción química en la remoción de los componentes en fase gas.

Tal situación resulta más evidente en la parte superior de la columna empacada ($\zeta = 0.99$). En dicho lugar, la concentración mas baja de B (en otras palabras, el mayor consumo de ese reactivo) se obtiene para $M = 10$. Para los valores restantes de M se presentan concentraciones de B superiores (Figura IV.3-a).

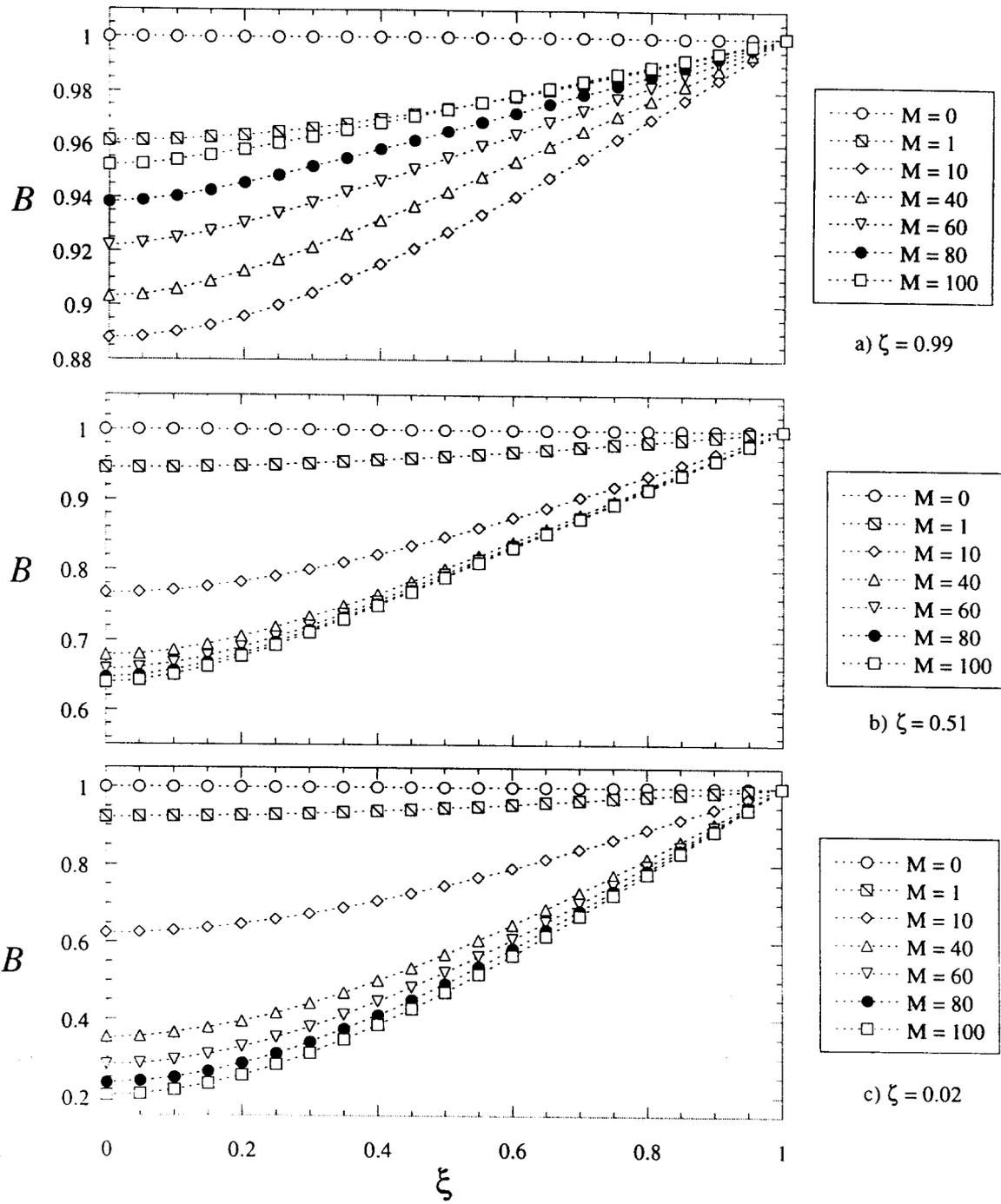


Figura IV.3 Concentraciones de B en la película. $\Delta_M = 1.2$, $\phi = 1.0$.

Por otra parte, el incremento del valor de Δ_M implica una mayor solubilidad de A_1 o un gas A_2 menos soluble. En consecuencia, el proceso global de transferencia de materia se orienta a la remoción, casi exclusiva, de A_1 . En la Figura IV.4 se presentan los perfiles de concentración y conversiones en el reactor para $\Delta_M = 2.0$.

Es evidente la menor remoción de A_2 . Así, para $\Delta_M = 1.2$ la concentración de tal compuesto disminuye hasta un 5 % (con $M = 100$). En el caso $\Delta_M = 2.0$, y para las mismas condiciones de reacción, la máxima remoción de A_2 es del 15 % de la alimentación.

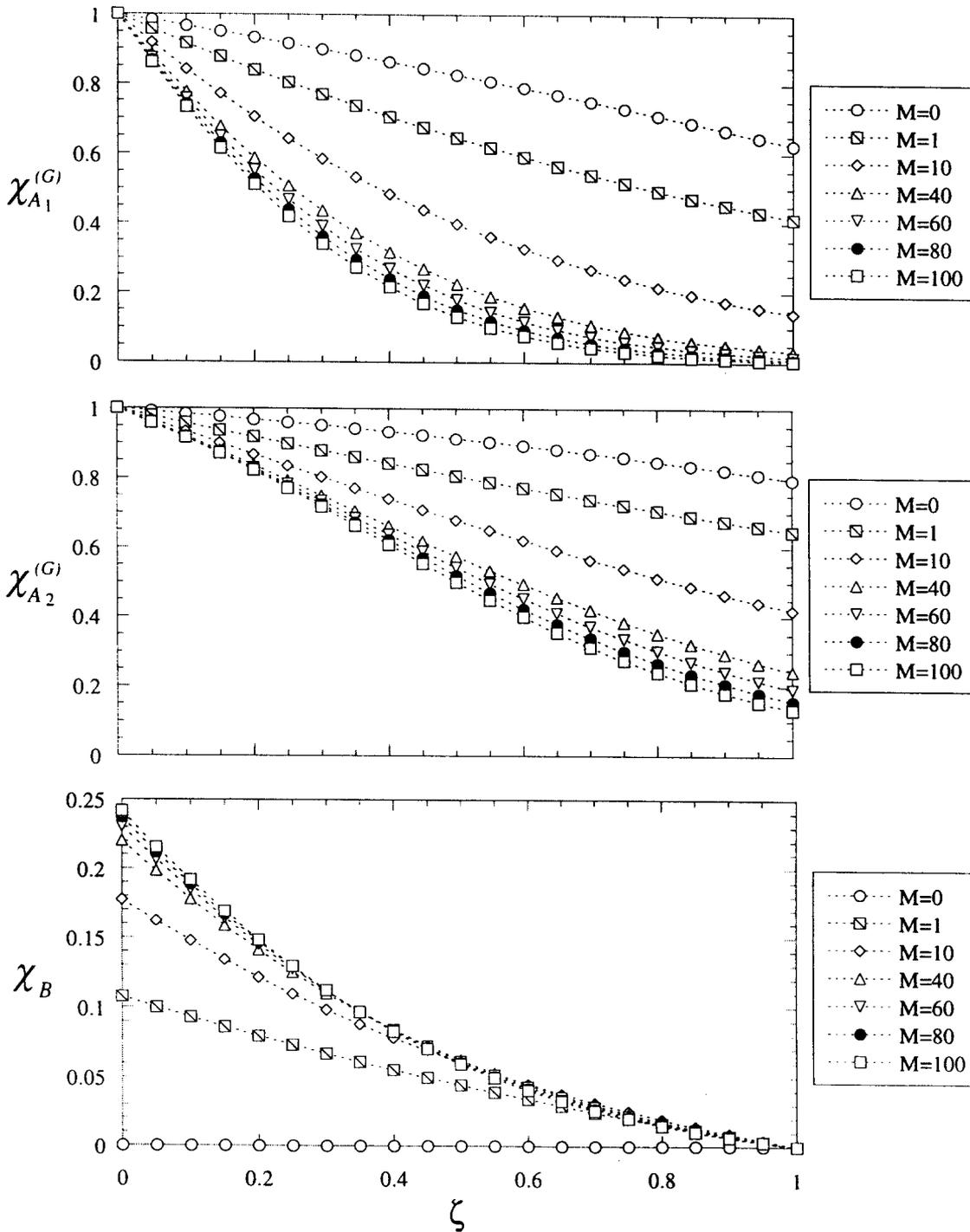


Figura IV.4 Concentraciones de los compuestos en fase gas y conversión del reactivo en la fase líquida.
 $\Delta_M = 2.0$, $\phi = 1.0$

Debido a que la reacción de A_2 se ve disminuida por el cambio en la razón de constantes de solubilidad, la conversión de B es menor. Tal hecho puede corroborarse al examinar los perfiles de conversión para los dos valores de Δ_M . Así, la conversión para $\Delta_M = 2.0$ es menor en un 2 %, aproximadamente. Este comportamiento también se refleja en los perfiles locales de concentración (Figura IV.5).

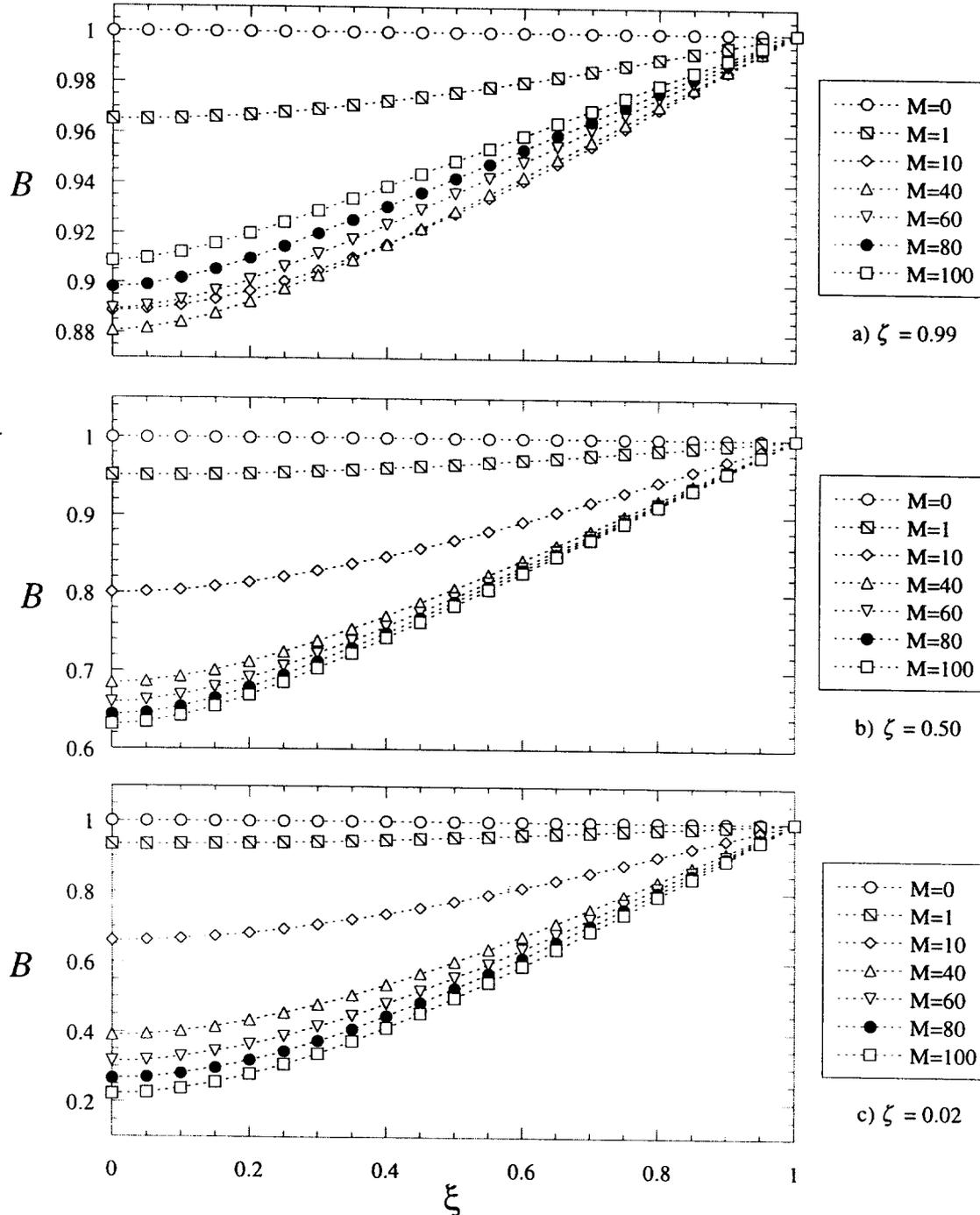


Figura IV.5 Concentraciones de B en la película. $\Delta_M = 2.0$, $\phi = 1.0$.

Tal como en el caso $\Delta_M = 1.2$, se observa un mayor consumo de B en las partes media e inferior del reactor empacado (Figuras IV.5-a y IV.5-b). Así también, en la región superior de la columna ($\zeta = 0.99$) se localiza la zona en la que la reacción tiene menor intensidad. Sin embargo, para el caso $\Delta_M = 2.0$ las concentraciones de B en la película líquida muestran una reacción más significativa (Figura IV.6). Este hecho es consecuencia de la mayor solubilidad y coeficiente de difusión del reactivo A_1 .

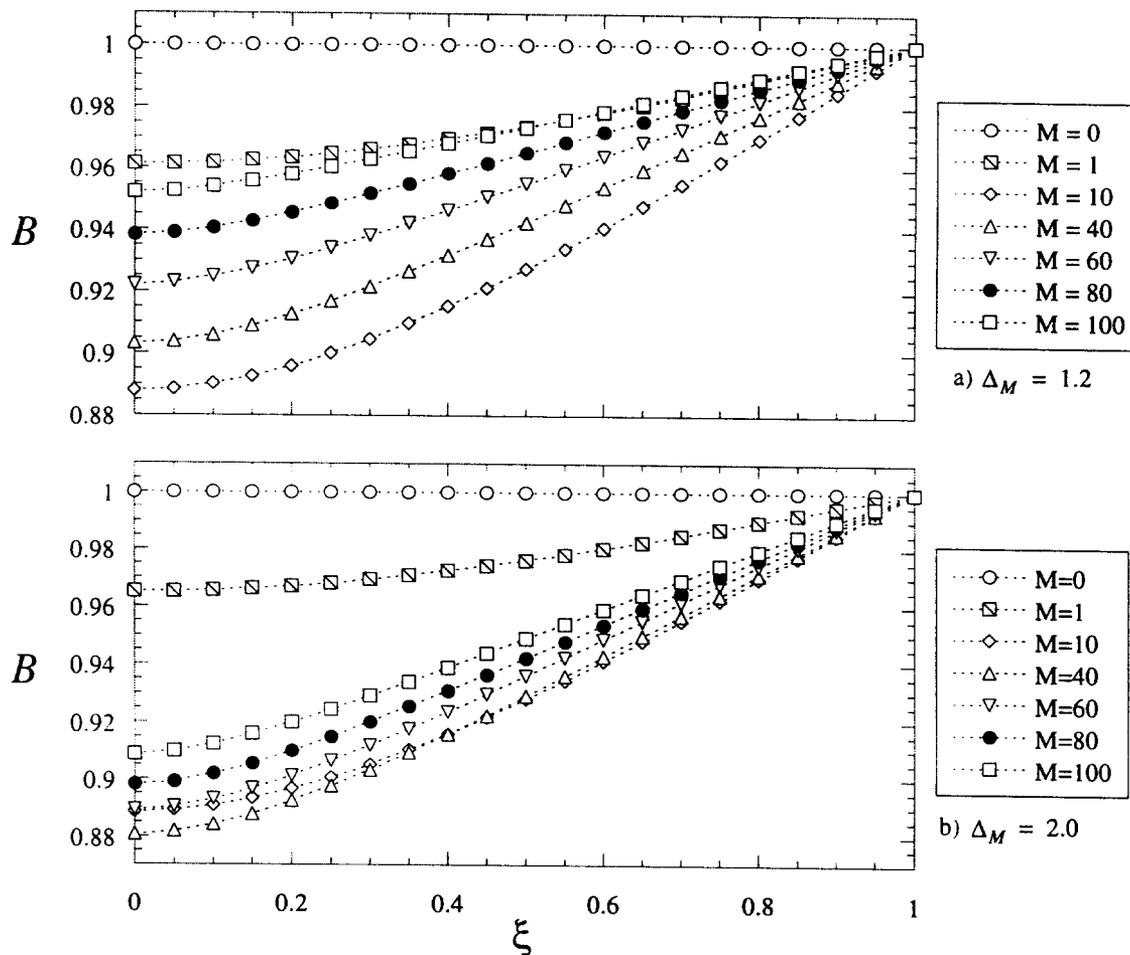


Figura IV.6 Detalle de los perfiles de concentración de B en la película.
 $\Delta_M = 1.2, 2.0$. $\zeta = 0.99$

Por todo lo anterior, se establece que la reacción química es importante en las regiones media y baja del reactor. En la parte superior de la columna empacada, la absorción viene a ser el proceso con mayor impacto en la transferencia de materia.

Así mismo, se confirma a la razón de constantes de solubilidad como un parámetro importante en la remoción de los compuestos en fase gas. Ya que la remoción es selectiva a un compuesto, el cambio de dicha razón se refleja directamente en la conversión que se logra en el reactor. Aun así, una alta remoción de los compuestos en fase gas no implica, necesariamente, una conversión elevada del reactivo en fase líquida.

IV.4 EFECTO DE LAS VELOCIDADES DE REACCION

Tal como se expuso en la sección IV.3, en este trabajo se estudia la remoción selectiva de un compuesto (A_1). Por tal motivo, al cociente de velocidades de reacción ϕ se le dan los valores de 0.1 y 0.01. De esta forma se mantiene una diferencia de uno y dos órdenes de magnitud entre las velocidades de reacción de A_1 y A_2 . En la Figura IV.10 se presentan los resultados del modelo global para $\Delta_M = 1.2$ y $\phi = 0.1$.

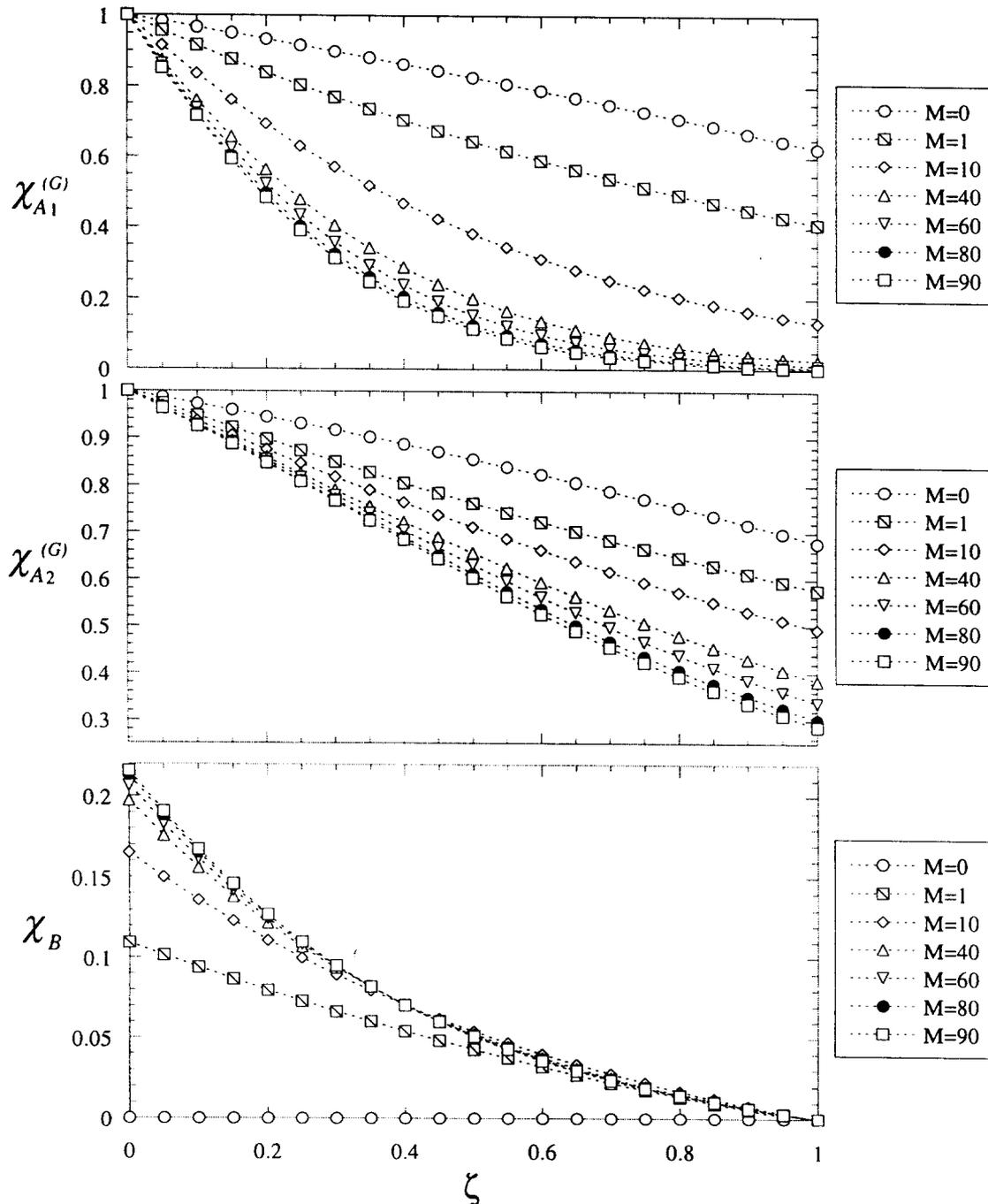


Figura IV.7 Concentraciones de los compuestos en fase gas y conversión de B. $\Delta_M = 1.2$, $\phi = 0.1$

Resulta evidente la menor remoción de A_2 . Tal como se establece en la sección IV.3, este comportamiento se reflejará en la conversión de B. Así, la conversión de B es inferior a la del caso $\phi = 1.0$. También, y como era de esperarse, la remoción completa de A_1 se logra para condiciones de reacción inferiores (en este caso, dicha remoción se logra con $M = 80$). A continuación, se presentan los resultados que se obtienen al aumentar otro orden de magnitud la diferencia entre las velocidades de reacción (Figura IV.11).

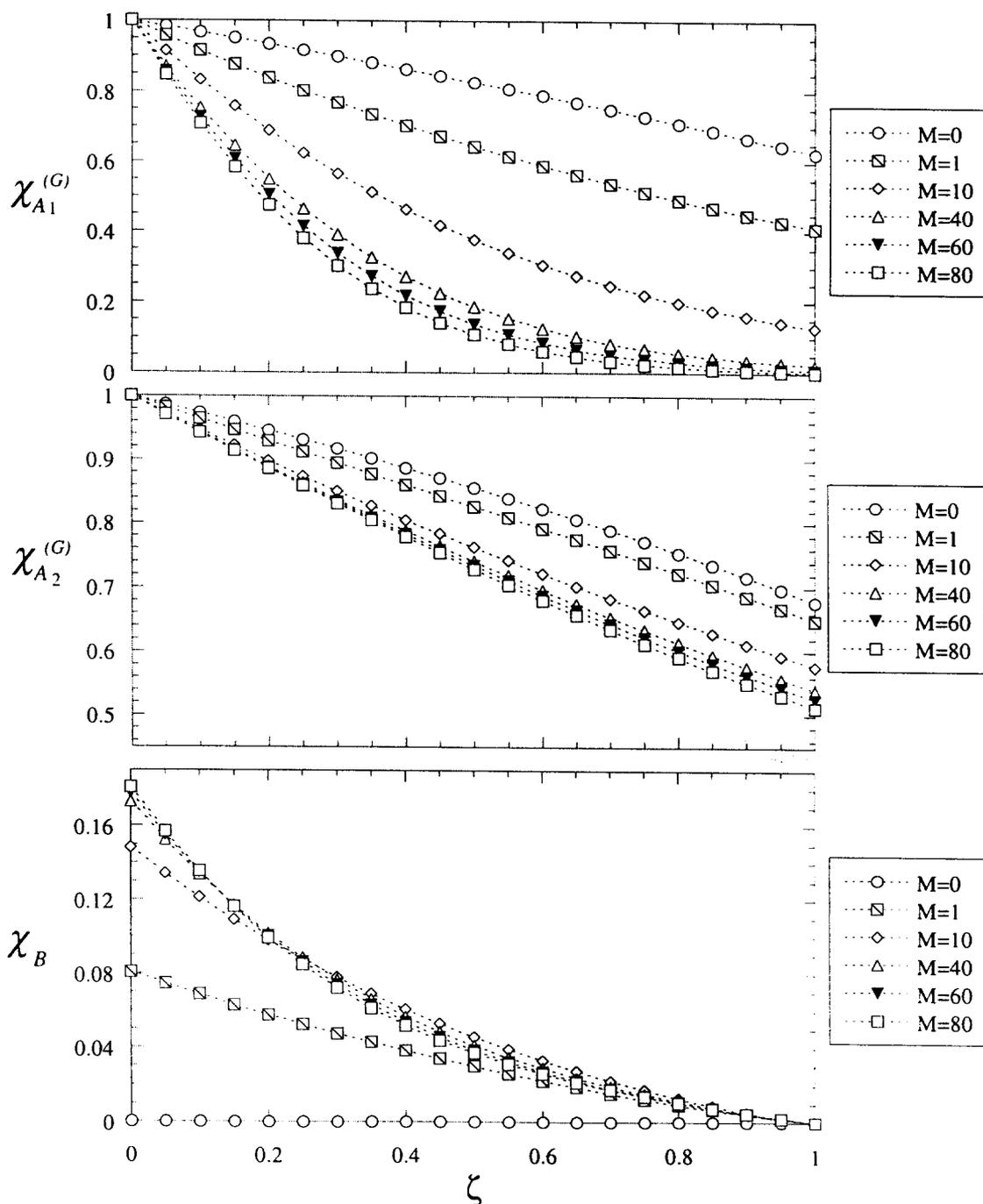


Figura IV.8 Concentraciones de los compuestos en fase gas y conversión de B. $\Delta_M = 1.2$, $\phi = 0.01$

La remoción de A_2 disminuye considerablemente. Los perfiles de concentración son prácticamente lineales y, a pesar del incremento en M , la remoción de este compuesto no aumenta significativamente. Como consecuencia, se presentan bajas conversiones de B , aunque altas tasas de remoción de A_1 . También, la remoción completa de este compuesto se obtiene para, aproximadamente, $M = 70$. Por otra parte, al aumentar la solubilidad de A_1 se espera que el comportamiento anterior se acentúe. A continuación se presentan los perfiles en el reactor empacado para los casos $\phi = 0.1$, 0.01 con $\Delta_M = 2.0$.

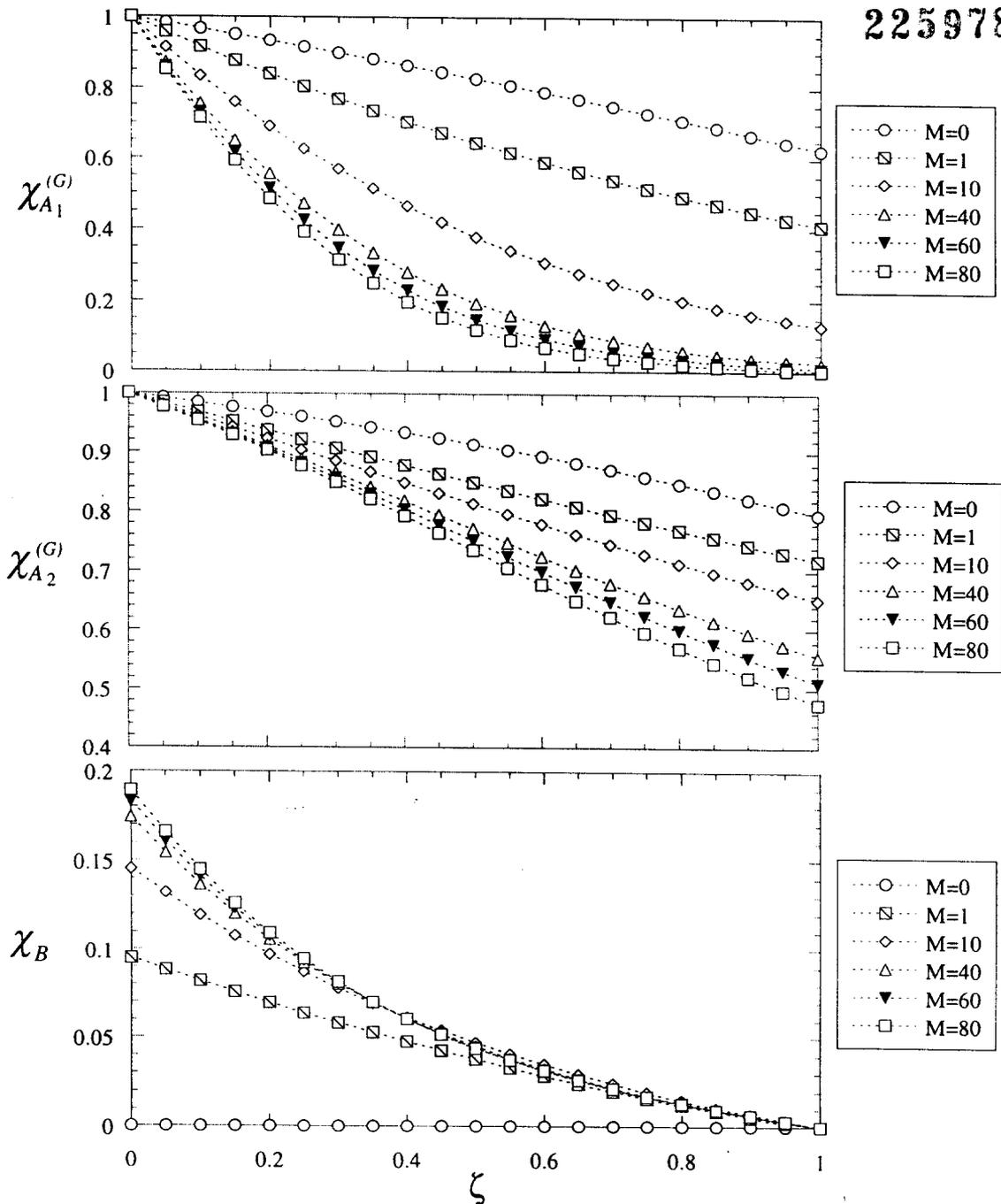


Figura IV.9 Concentraciones de los compuestos en fase gas y conversión de B . $\Delta_M = 2.0$, $\phi = 0.1$

INSTITUTO VENEZOLANO DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
 DIVISIÓN DE QUÍMICA FÍSICA Y QUÍMICA ANALÍTICA
 LABORATORIO DE REACTORES QUÍMICOS

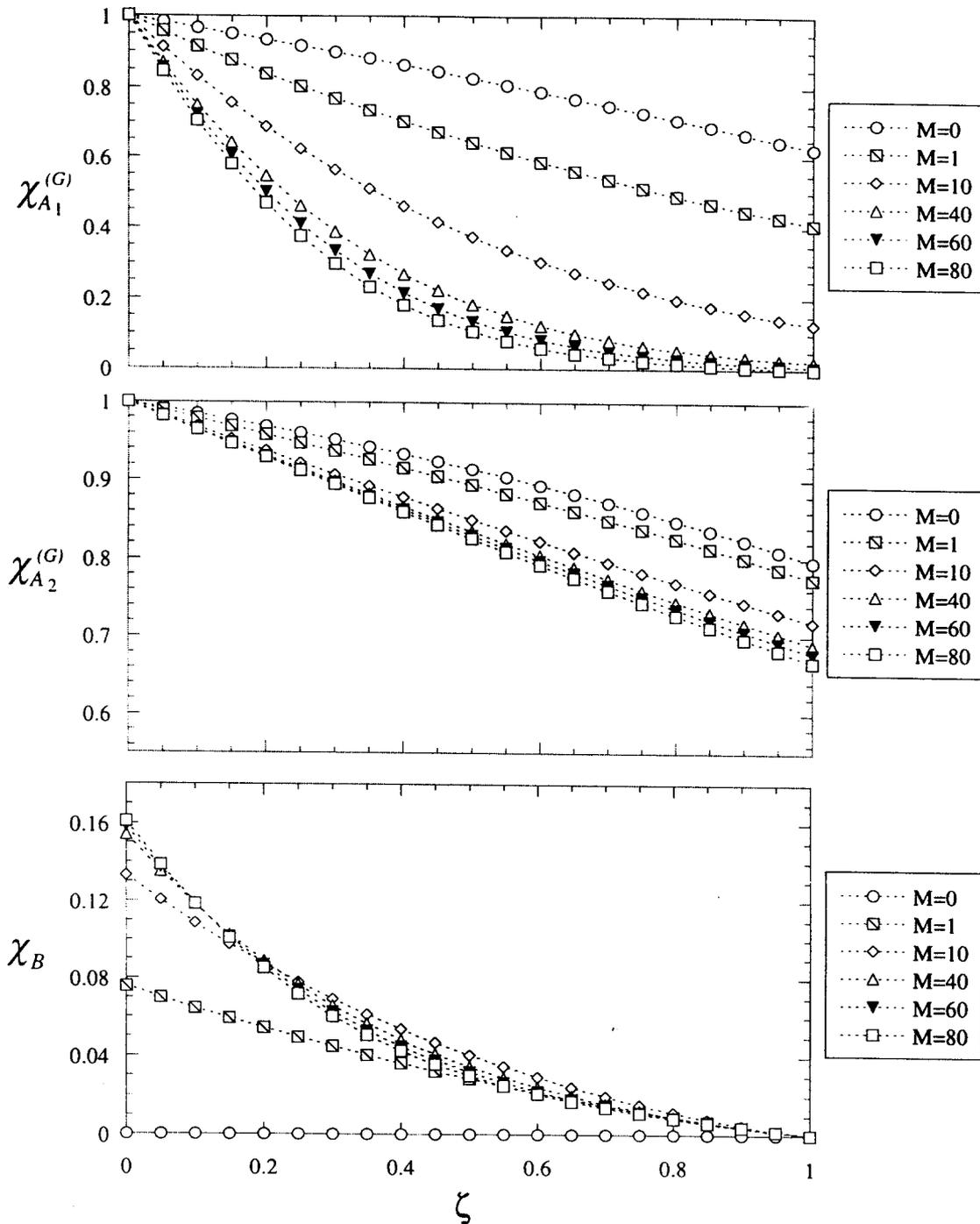


Figura IV.10 Concentraciones de los compuestos en fase gas y conversión de B. $\Delta_M = 2.0$, $\phi = 0.01$

En efecto, la remoción de A_2 cae drásticamente. La remoción máxima es de 50 % para $\phi = 0.1$ y 65 % para $\phi = 0.01$. En contraste, la remoción de A_1 aumenta considerablemente. Así, la remoción es prácticamente completa para $M = 60$. Sin embargo, la conversión de B es baja (menor al 20 %). Para el grupo de resultados que corresponden a $\Delta_M = 2.0$, se obtiene la remoción más alta de A_1 aunque la menor conversión de B.

IV.6 FACTORES DE MEJORA

Como primera parte se analizará la información que proporciona el factor de mejora local (expresiones [IV. 2. 1a] y [IV. 2. 1b]). En la Figura IV.11 se presentan los factores de mejora para el caso $\Delta_M = 1.2$ y $\phi = 0.1$.

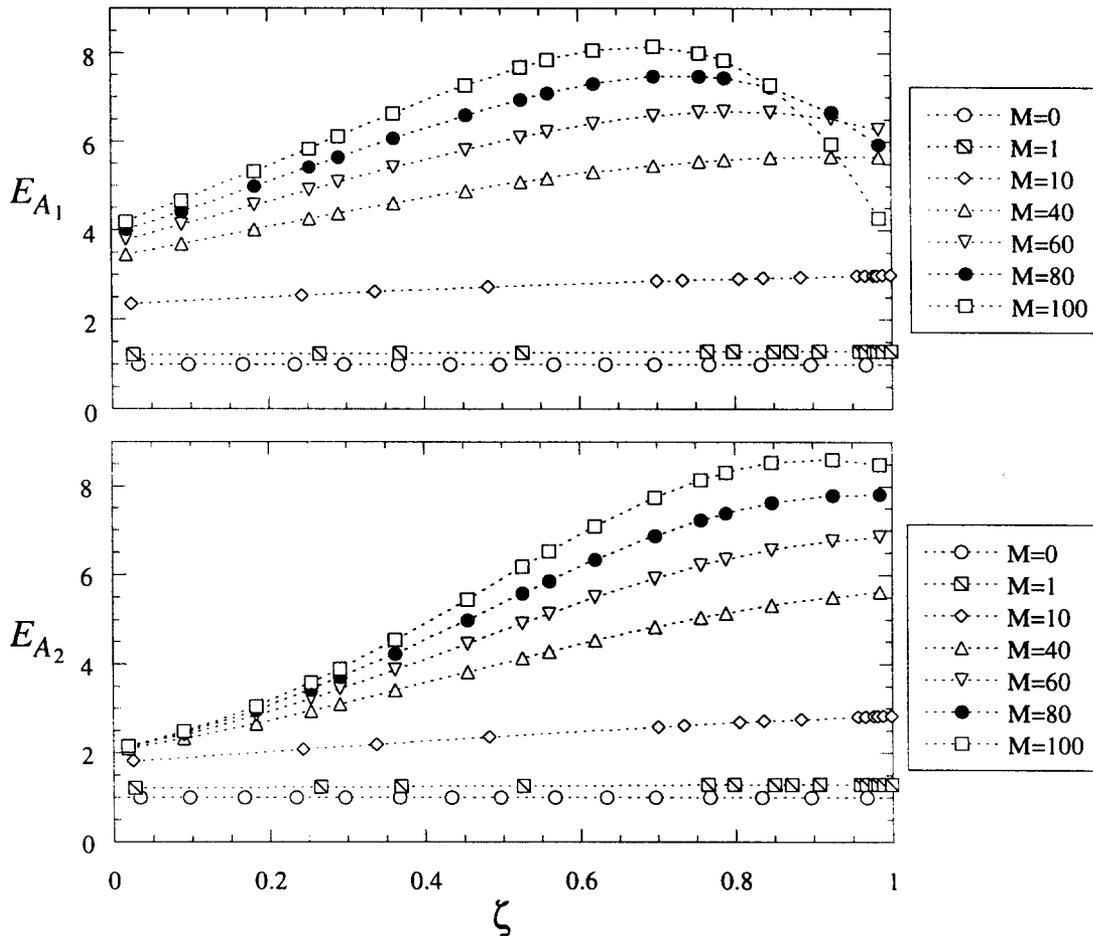


Figura IV.11 Factores de mejora locales. $\Delta_M = 1.2$, $\phi = 1.0$.

En esta figura se expone la importancia de la reacción química de A_1 en la parte media e inferior de la columna empacada. Tal como se explicó en la sección IV.3, el consumo de este reactivo es menor en la parte alta del reactor. Como consecuencia de esta situación, se presenta un máximo del factor de mejora de A_1 sobre la región media del reactor. Al aumentar la velocidad de reacción de este compuesto ($\phi = 0.1$, 0.01), tal máximo se localiza en regiones inferiores de la columna. Esta situación se presenta en las Figuras IV.12 y IV.13. Es notable el que al aumentar la velocidad de reacción de A_1 la disminución del factor de mejora es más pronunciada. Estos hechos se reflejan en los perfiles de concentración de B en la película líquida (Figuras IV.3 y IV.5) y en la remoción del segundo reactivo A_2 .

Ya que el proceso de transferencia de materia se orienta a la remoción de A_1 , el factor de mejora de A_2 tiene, en general, valores inferiores. Al incrementarse la diferencia entre las velocidades de reacción se espera que el factor de mejora de este compuesto disminuya considerablemente. Así entonces, para el caso $\phi = 0.01$, los valores del factor de mejora de A_2 corresponden, prácticamente, a los de la absorción física (Figura IV.13).

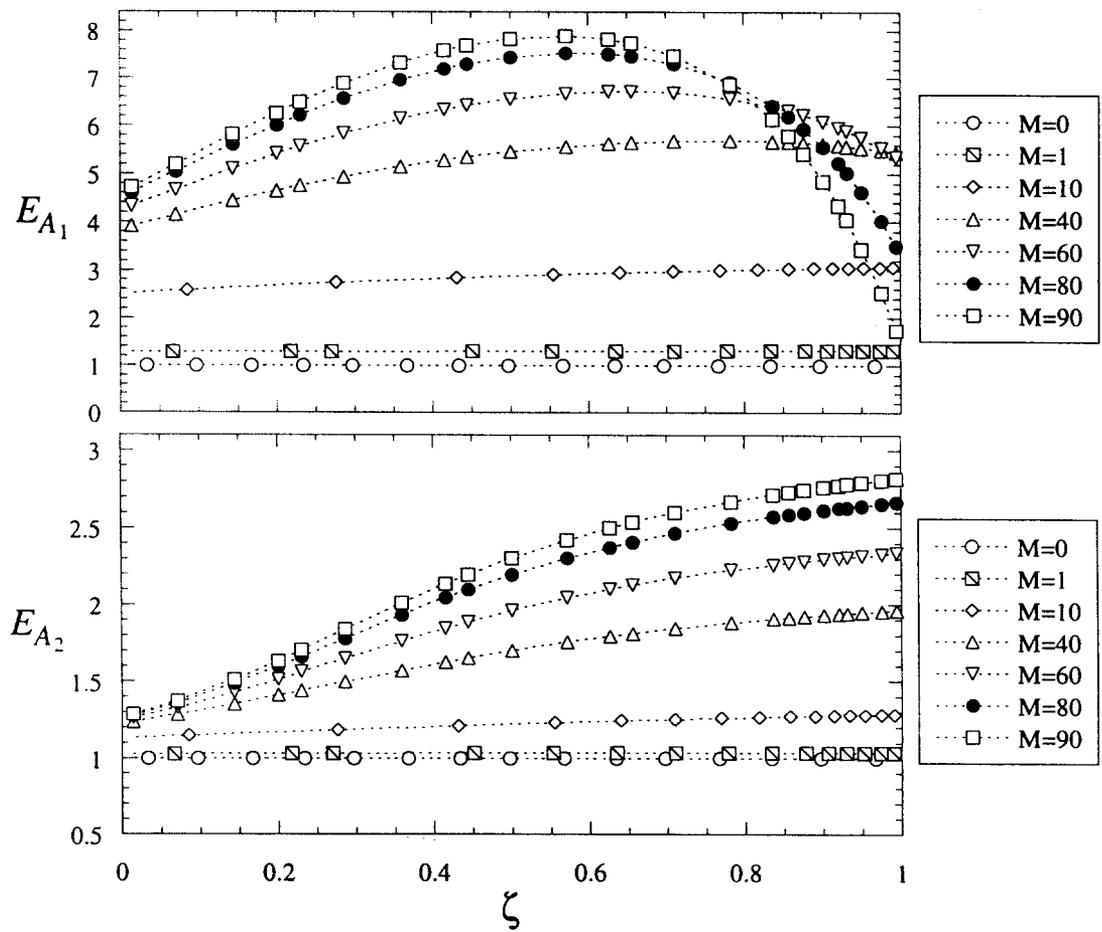


Figura IV.12 Factores de mejora locales. $\Delta_M = 1.2$, $\phi = 0.1$

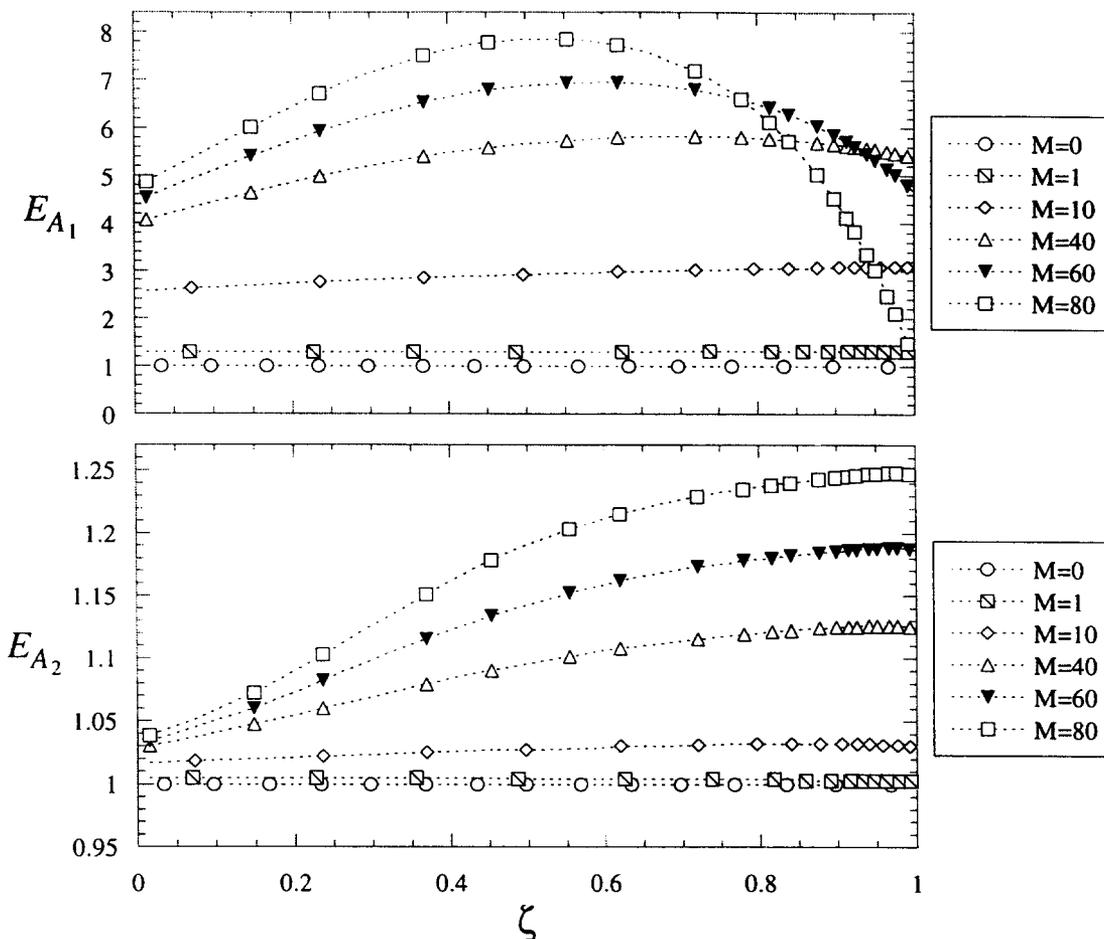


Figura IV.13 Factores de mejora locales. $\Delta_M = 1.2$, $\phi = 0.01$

Sin embargo, en algunos casos el factor de mejora de A_2 es mayor en la parte superior de la columna empacada (Figura IV.11). Este hecho es consecuencia de las idénticas tasas de reacción del esquema cinético bajo estudio (esto es, $\phi = 1.0$). Una vez que se remueve completamente al gas A_1 , la reacción de A_2 toma importancia ya que aún se cuenta con este gas en cantidades apreciables. Por tal motivo, mientras el factor de mejora de A_1 disminuye, se encuentra una mejoría importante de la remoción de A_2 por el efecto de la reacción química. Este comportamiento se presenta en la región de baja concentración de A_1 , o sea en la zona superior de la columna empacada.

Una forma de corroborar esta situación, la proporcionan los perfiles de concentración local en dicha región. La diferencia entre las concentraciones interfaciales de ambos reactivos es significativa para M superior a 40 (Figura IV.14).

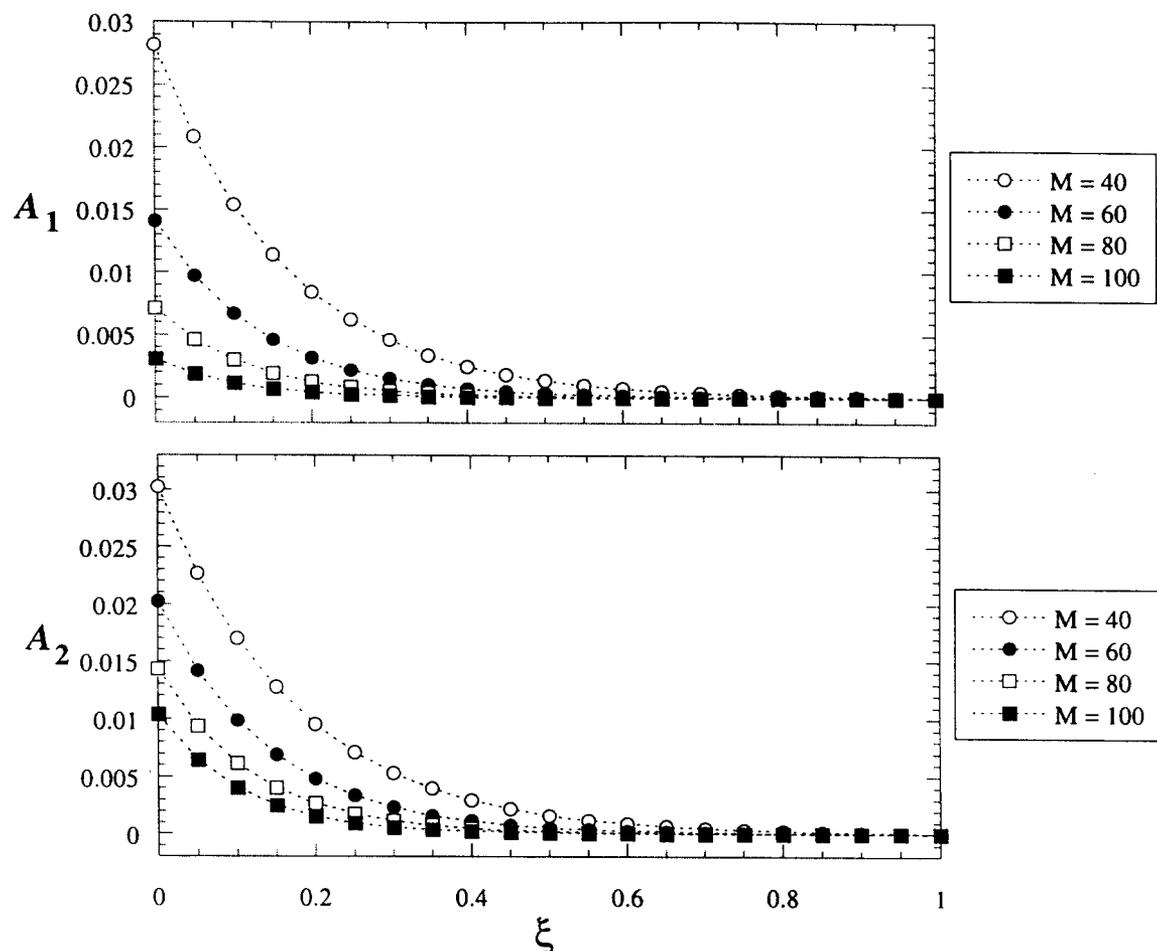


Figura IV.14 Detalle de los perfiles de concentración de A_1 y A_2 en la película.
 $\Delta_M = 1.2$, $\phi = 1.0$, $\zeta = 0.99$

Se llega a dar el caso de una diferencia de un orden de magnitud entre las concentraciones interfaciales ($M = 80$ y 100). Así entonces, la disminución de la reacción química, y por ende la del factor de mejora, se atribuye a la limitación del reactivo en la fase gas.

Por otra parte, el factor de mejora de A_2 presenta un máximo para $M = 100$ y $\zeta = 0.92$, aproximadamente (Figura IV.11). Este comportamiento se explica, también, como consecuencia de las bajas concentraciones de los reactivos. Tal hecho puede ratificarse al examinar los perfiles de concentración a lo largo del reactor (Figura IV.1).

A continuación se presentan los factores de mejora locales para $\Delta_M = 2.0$. Tal como se esperaba, el factor de mejora de A_2 refleja la menor remoción de este compuesto. Una excepción notable se presenta, nuevamente, para el caso $\phi = 1.0$ (Figura IV.15).

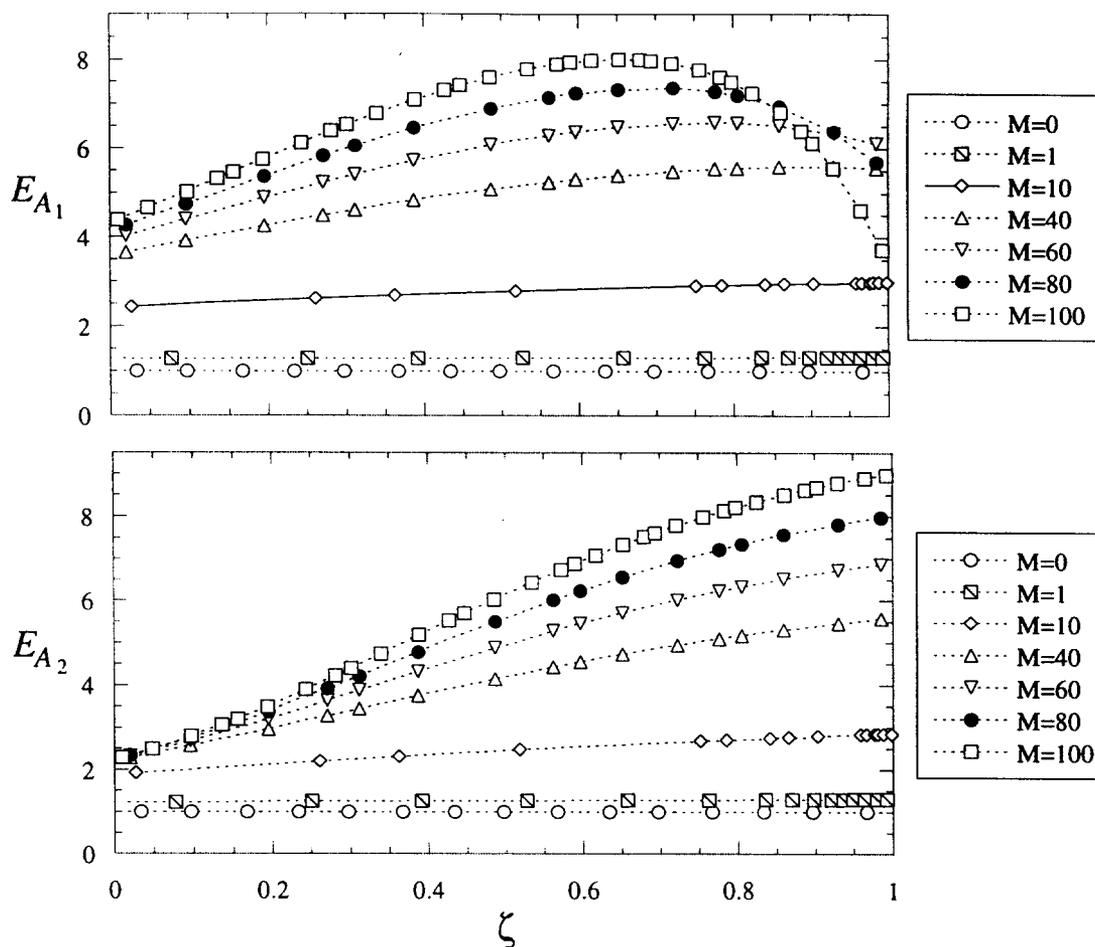


Figura IV.15 Factores de mejora en el reactor. $\Delta_M = 2.0$, $\phi = 1.0$

Así, el factor de mejora de A_2 es mayor que el de A_1 en la región superior de la columna empacada. También debe notarse que en este caso no se presenta un máximo en el factor de mejora de A_2 .

Este comportamiento de los factores de mejora se explica, también, como consecuencia de las bajas concentraciones interfaciales de A_1 . En la Figura IV.16 se presenta un acercamiento de las concentraciones en la película líquida de los reactivos A_1 y A_2 para la región superior de la columna empacada ($\zeta = 0.99$). Tal como en el caso $\Delta_M = 1.2$, la diferencia entre las concentraciones interfaciales de estos reactivos es significativa a partir de $M = 40$. Es de notarse las menores concentraciones interfaciales de A_1 . Tal hecho es consecuencia de las bajas concentraciones de este compuesto en la fase gas. Esto puede verificarse en la Figura IV.4. Por lo tanto, la disminución del factor de mejora de A_1 se debe a la limitación de este reactivo.

Por otra parte, el que el factor de mejora de A_2 no presente un máximo en el reactor se atribuye a que este reactivo aun no se remueve por completo. Esto se puede corroborar, también, al examinar los perfiles de concentración en la fase gas (Figura IV.4).

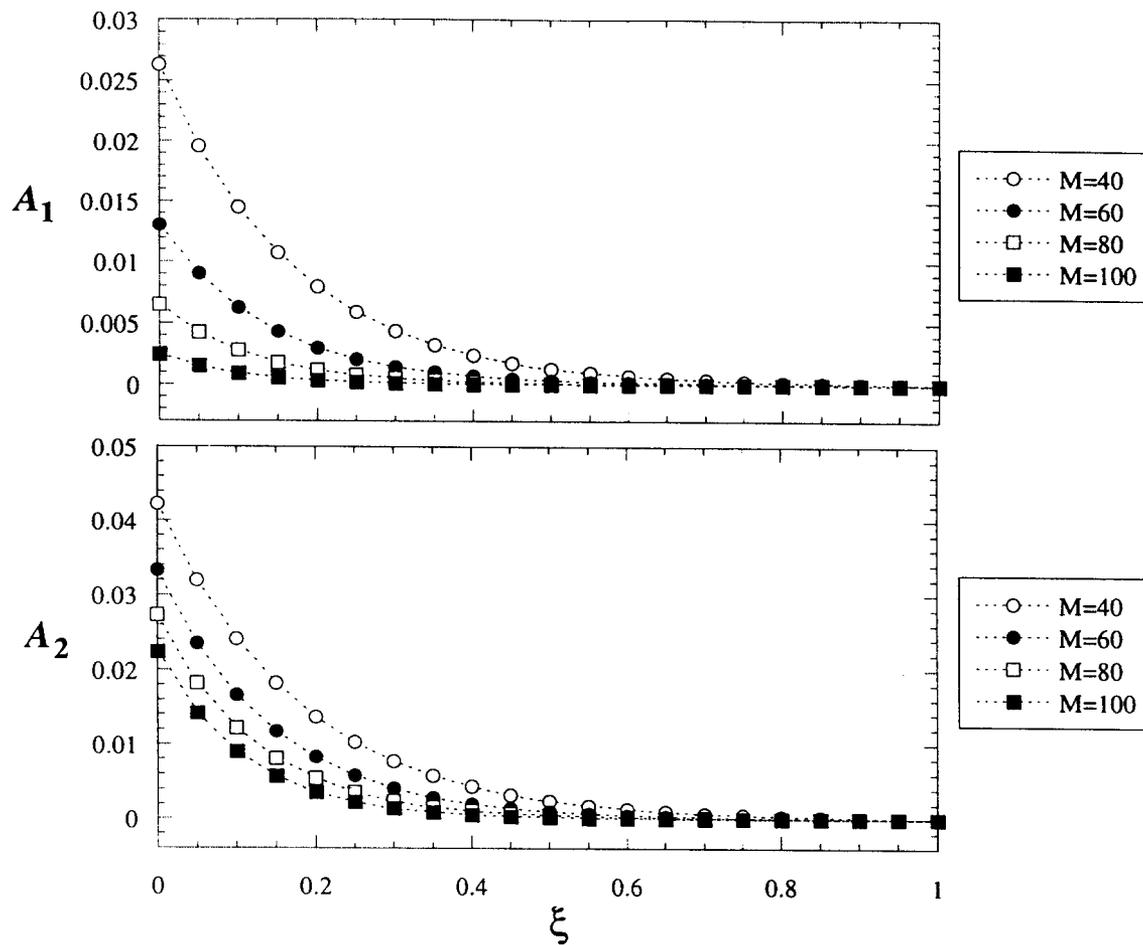


Figura IV.16 Detalle de los perfiles de concentración de A_1 y A_2 en la película.
 $\Delta_M = 2.0$, $\phi = 1.0$, $\zeta = 0.99$

A continuación se presentan los factores de mejora locales para $\phi = 0.1$ (Figura IV.17). Tal como se encontró en el caso $\Delta_M = 1.2$, el máximo en el factor de mejora de A_1 se dirige a la parte media del reactor. Así, para este valor de ϕ y con $M = 80$, el máximo se localiza en $\zeta = 0.55$, aproximadamente. Por el contrario, el factor de mejora de A_2 es menor para todos los valores de M .

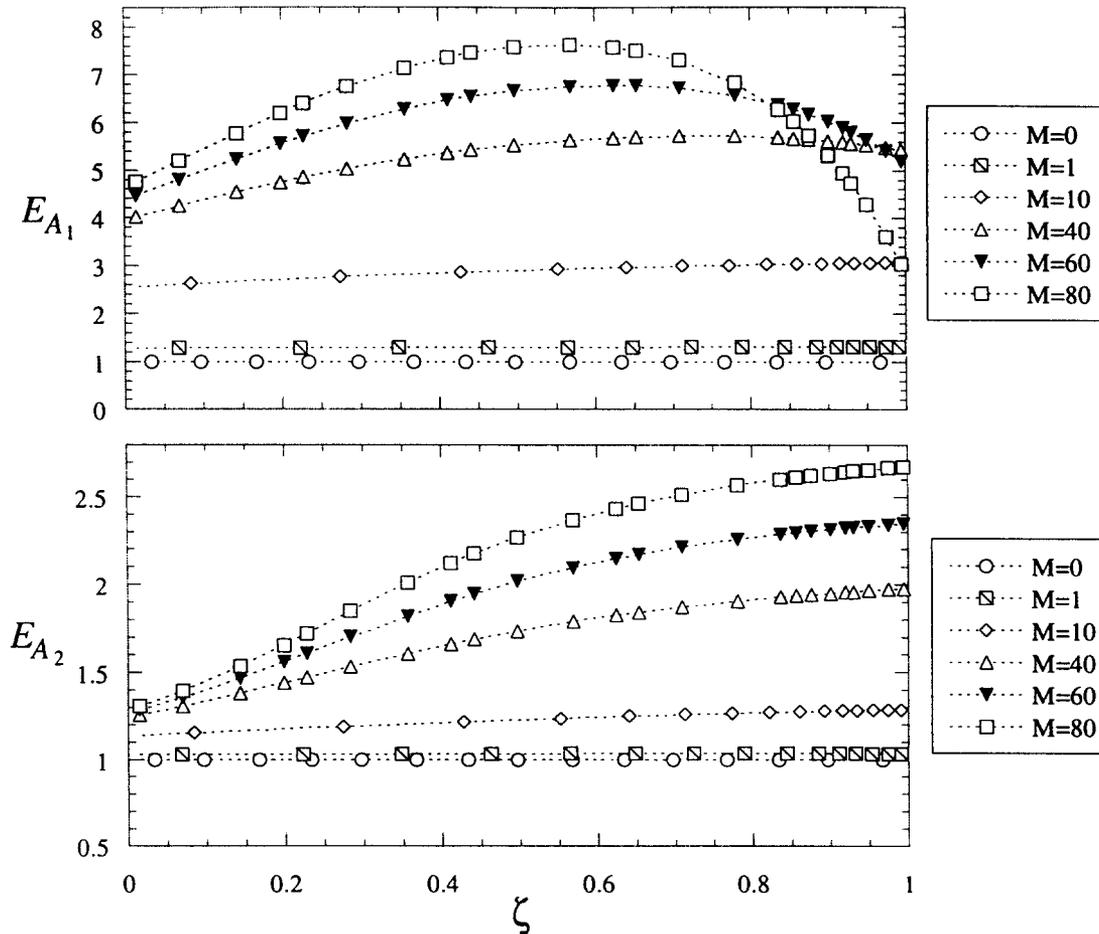


Figura IV.17 Factores de mejora en el reactor. $\Delta_M = 2.0$, $\phi = 0.1$

Para concluir el análisis de la información que proporcionan los factores de mejora locales, a continuación se presentan dichos factores para $\phi = 0.01$ (Figura IV.18).

En este último caso, el máximo del factor de mejora de A_1 (para $M = 80$) se localiza a la mitad del reactor empacado. Es de observar la pronunciada disminución del factor de mejora. Para este valor de M , dicho factor llega a tener valores idénticos y aún inferiores a los de la absorción física.

Por otra parte, el factor de mejora de A_2 tiene valores, en general, inferiores a los de A_1 . Para todos los valores de M , se obtienen factores que corresponden, prácticamente, al caso de absorción física. Nuevamente, la excepción se presenta en la parte alta de la columna y con las condiciones de reacción más elevadas ($M = 80$). Este hecho es consecuencia de que en esa región del reactor empacado, ya se logró la remoción completa de A_1 . Este hecho resulta evidente al observar los perfiles de concentración de este reactivo (Figura IV.10). Así, el factor de mejora de A_1 es menor debido al agotamiento de este reactivo en la fase gas.

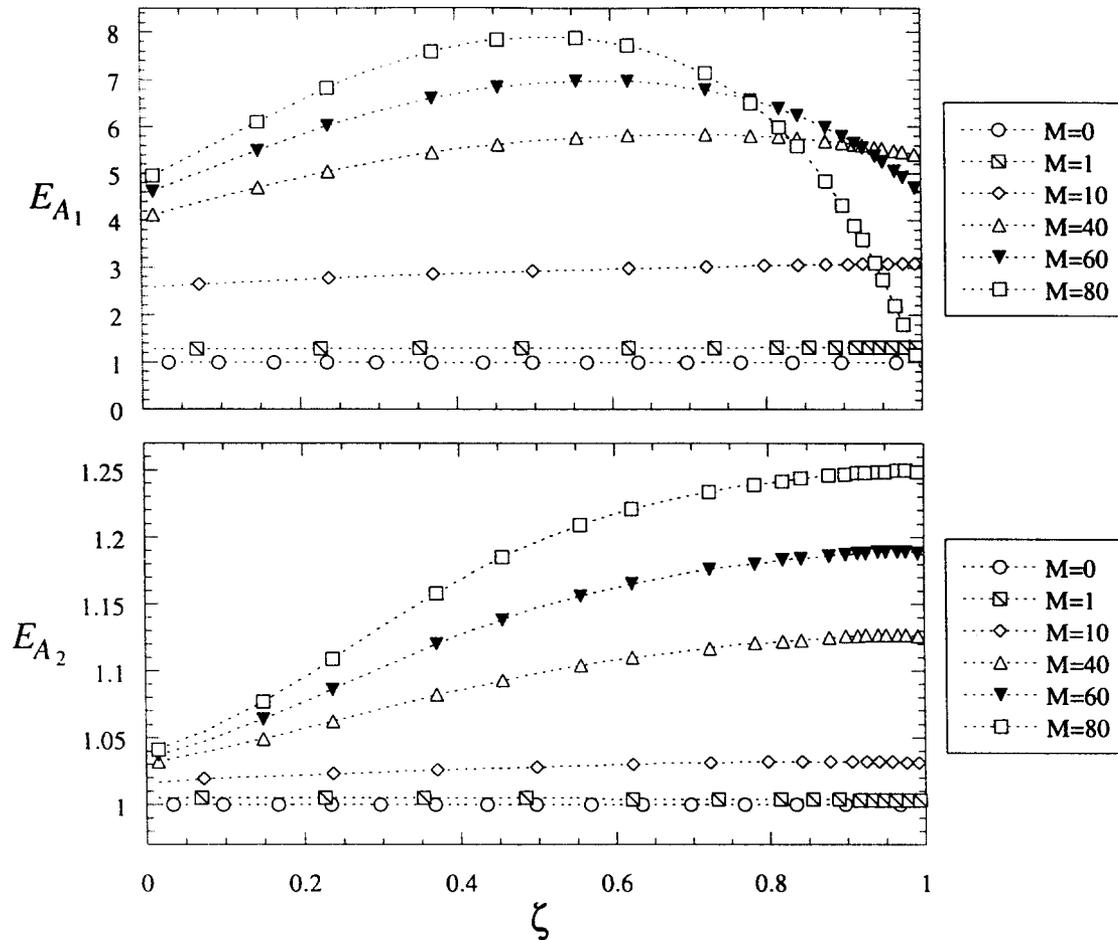


Figura IV.18 Factores de mejora en el reactor. $\Delta_M = 2.0$, $\phi = 0.01$

A continuación se presentan los valores del factor de mejora *global* que se obtuvieron en este análisis paramétrico. Debe tomarse en cuenta que, por su misma definición (ecuaciones [IV. 2. a] y [IV. 2. 4b]), este factor no describe el comportamiento *interno* del reactor. Así, las figuras que se presentan solo dan una idea del impacto de la reacción química en la remoción de los compuestos gaseosos con base a las características de las corrientes que entran y salen de la columna empacada.

En la Figura IV.19 se muestran los factores de mejora globales para $\Delta_M = 1.2$ y tres valores del cociente de velocidades de reacción ($\phi = 0.01, 0.1, 1.0$). Ya que el principal objetivo del proceso global de transferencia de materia es la remoción de A_1 , el factor de mejora de este compuesto es mayor al de A_2 . Sin embargo, debe notarse que para idénticas velocidades de reacción ($\phi = 1.0$) el factor de mejora de A_2 es mayor, aunque marginalmente, para las condiciones de reacción bajo estudio (Figura IV.19-c).

Por otra parte, en la Figura IV.20 se presentan los factores de mejora globales para $\Delta_M = 2.0$. En general, el comportamiento del factor de mejora global de A_1 es muy semejante al que se presentó en la figura IV.19. Sin embargo, nuevamente para $\phi = 1.0$ se obtienen factores de mejora de A_2 superiores a los de A_1 (Figura IV.20-c).

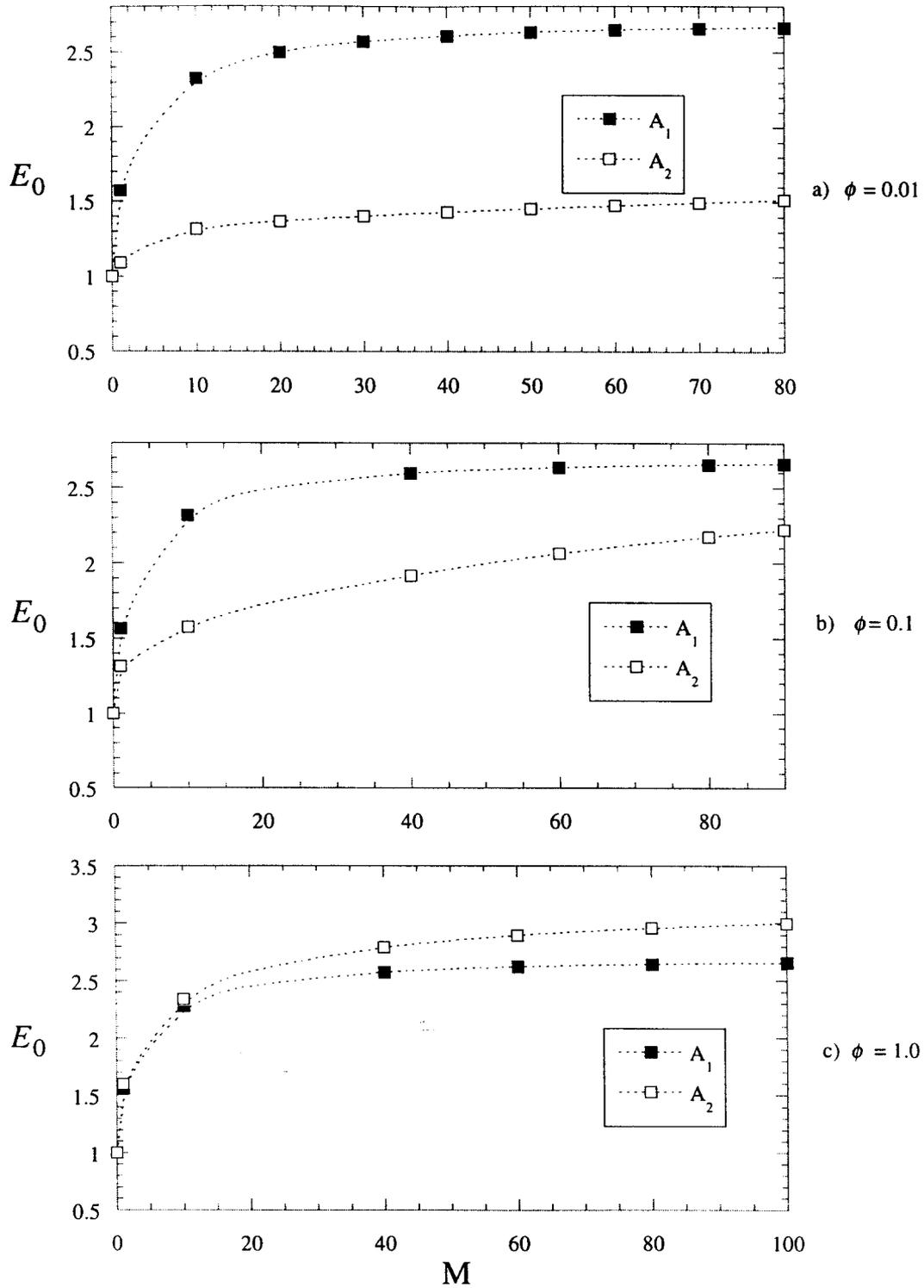


Figura IV.19 Factor de mejora global. $\Delta_M = 1.2$, $\phi = 0.01, 0.1, 1.0$

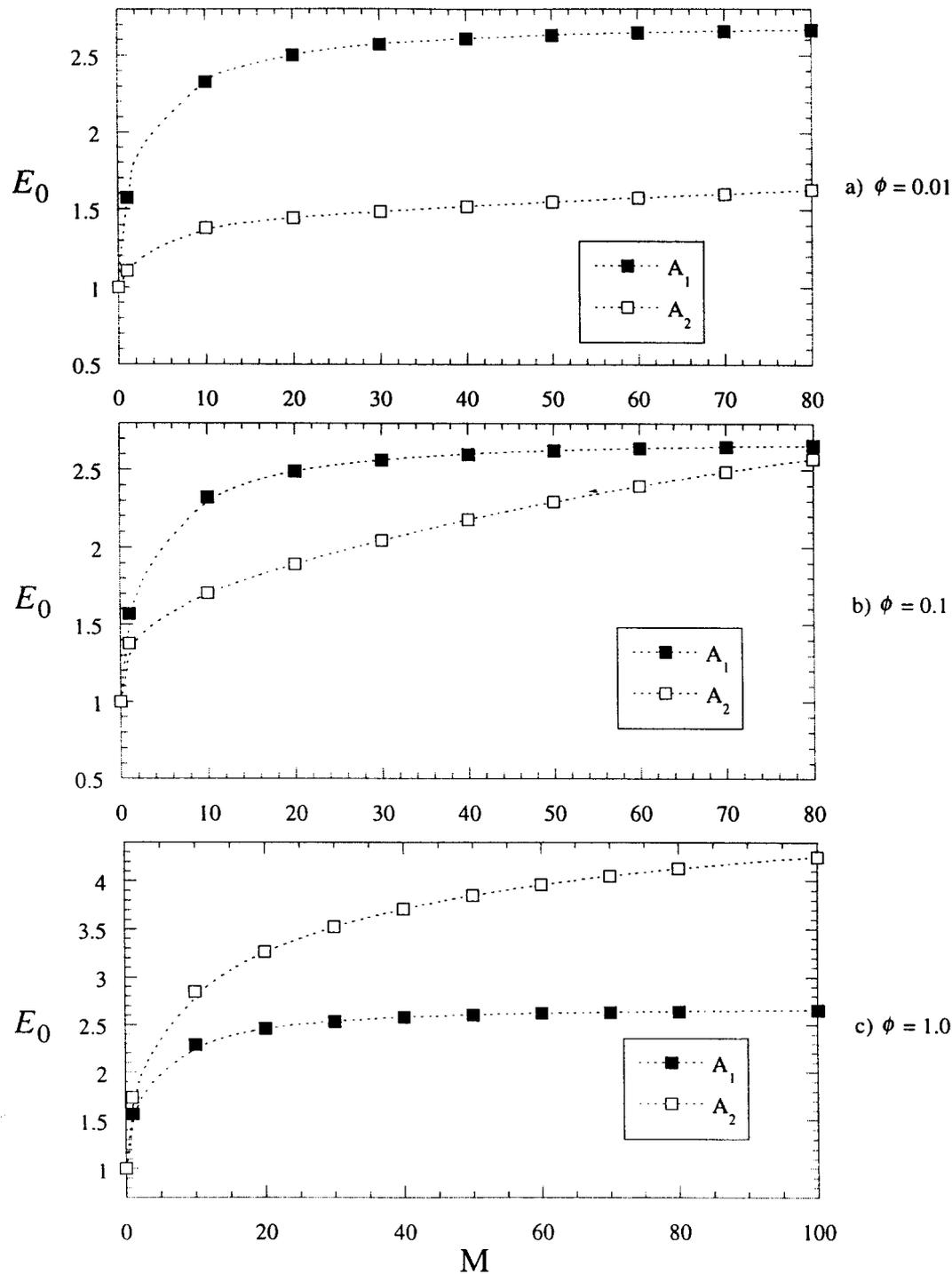


Figura IV.20 Factor de mejora global. $\Delta_M = 2.0$, $\phi = 0.01, 0.1, 1.0$

El factor de mejora global de A_2 es mayor al de A_1 para $\phi = 1.0$ y $\Delta_M = 1.0, 2.0$. Esta situación es una consecuencia del objetivo del proceso global de transferencia de materia. Ya que el proceso se orienta a la remoción de un solo reactivo, se espera que la concentración de A_2 sea mayor a la de A_1 . En estas circunstancias, la reacción de A_2 será superior a la de A_1 y, en consecuencia, la remoción de A_2 debida a la reacción

química será mayor. Este hecho se refleja en los valores del factor de mejora local y se presenta en las figuras IV.11 y IV.15. Esta situación se invierte cuando la tasa de reacción de A_1 es superior a la de A_2 ($\phi < 1$).

IV.7 RENDIMIENTO

Como un último elemento de análisis del proceso de transferencia de materia se presentan el rendimiento local y global. A continuación se muestran los valores del rendimiento local de A_1 para los casos $\Delta_M = 1.2$ y $\phi = 1.0, 0.1, 0.01$ (figura IV.21).

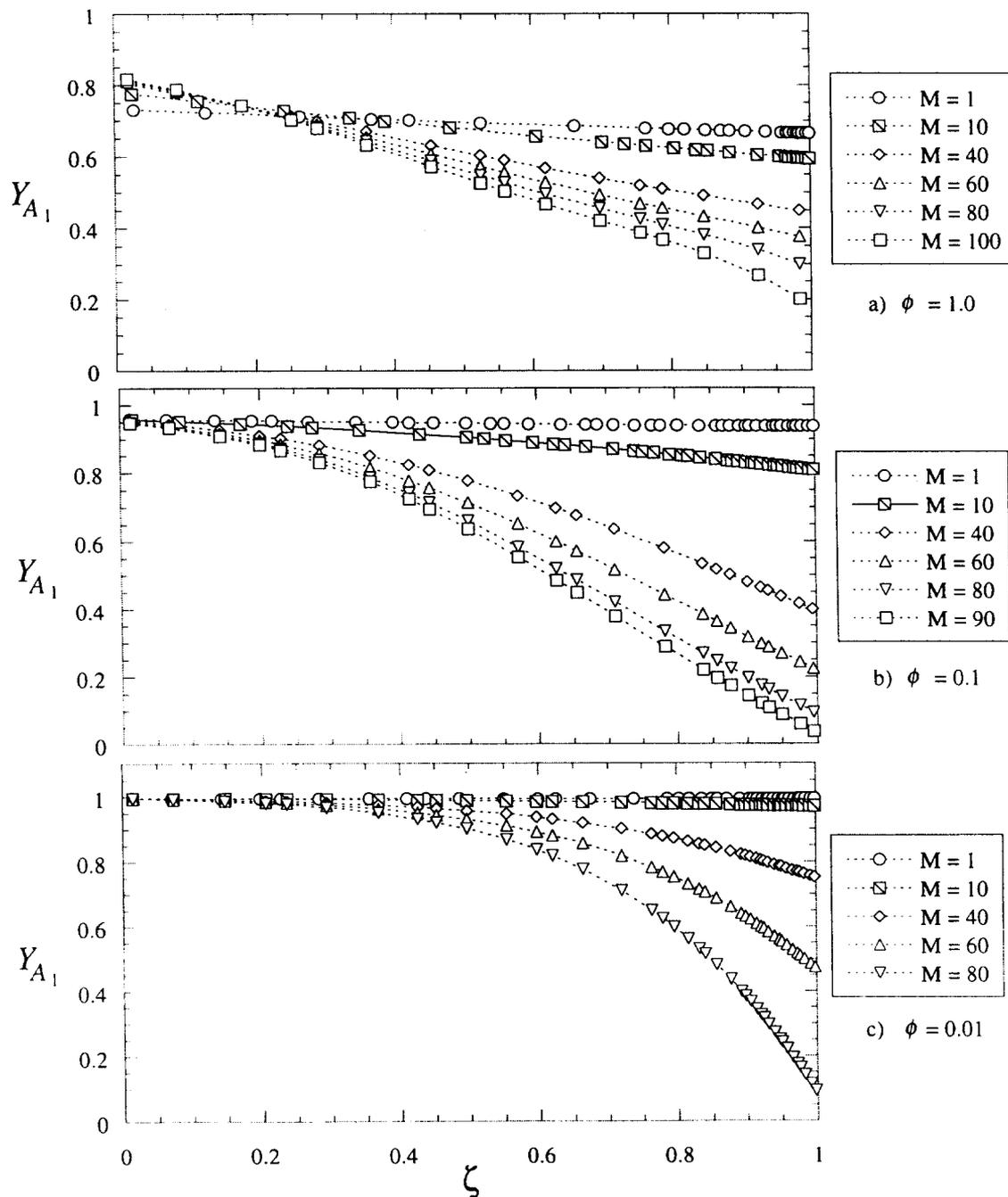


Figura IV.21 Rendimiento local. $\Delta_M = 1.2$, $\phi = 1.0, 0.1, 0.01$

En esta figura se corrobora la información proporcionada por el factor de mejora local. Tal como se comentó en su oportunidad, la reacción química es importante en la región baja de la columna empacada. Conforme el gas recorre la longitud de la columna empacada se agotan los reactivos y el rendimiento disminuye. Al disminuir el cociente de las velocidades de reacción este comportamiento se acentúa. Así, en la figura IV.21-c se presenta el rendimiento máximo en la zona baja de la columna ($Y_{A1} \approx 1$) y la caída más pronunciada del mismo. Con fines de comparación, en la figura IV.22 se presenta el rendimiento para $\Delta_M = 2.0$ y $\phi = 1.0, 0.1, 0.01$.

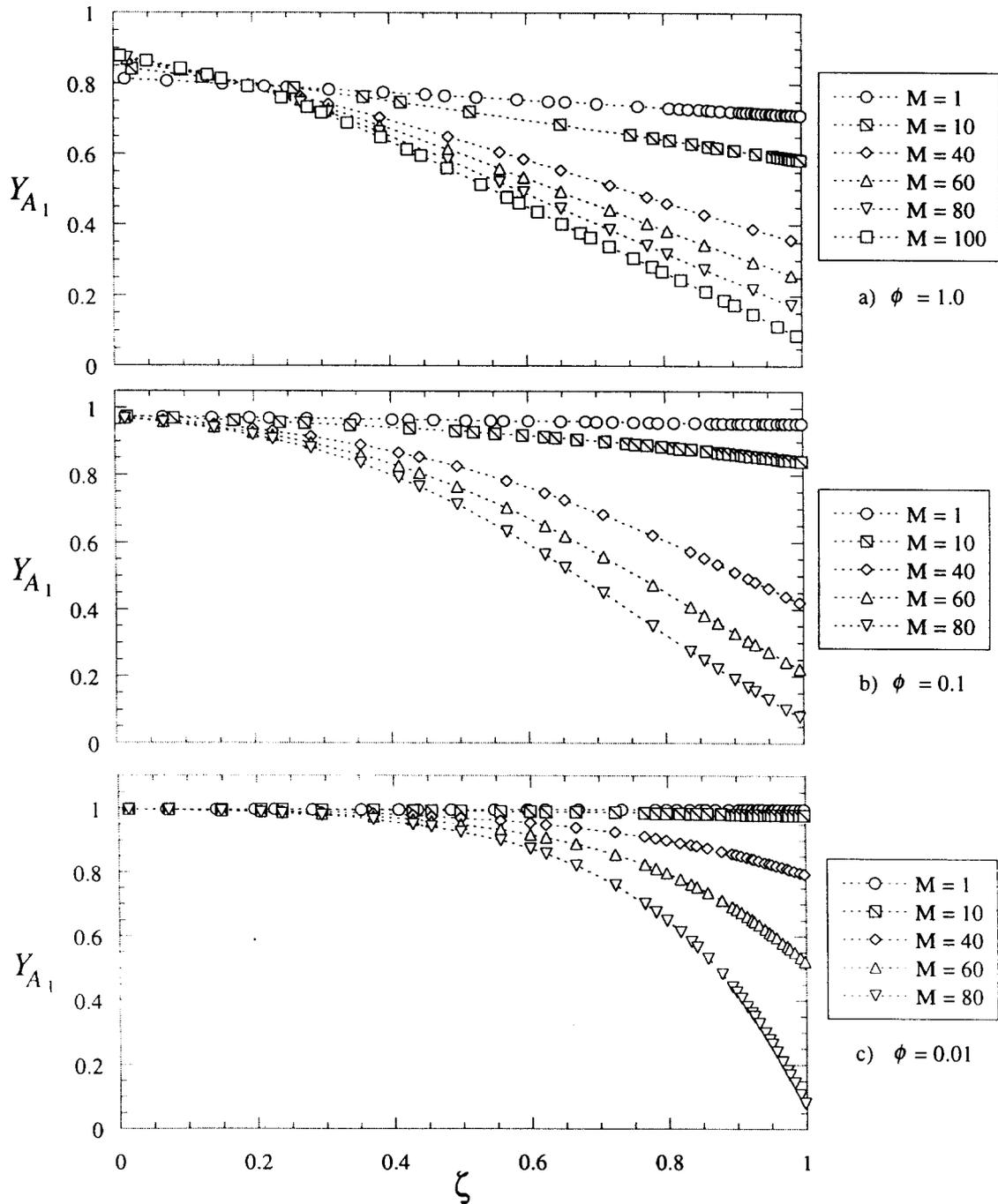


Figura IV.22 Rendimiento local. $\Delta_M = 2.0$, $\phi = 1.0, 0.1, 0.01$

El comportamiento del rendimiento local para este último caso es muy semejante al de la figura IV.21. La diferencia principal entre ambos casos son las condiciones de reacción del proceso. Tal como se esperaba, el rendimiento para $\Delta_M = 2.0$ es superior al de $\Delta_M = 1.2$ (aunque para valores inferiores del parámetro M). Nuevamente, el rendimiento máximo ($Y_{A1} \approx 1$) se obtiene para $\phi = 0.01$.

A continuación se presenta el rendimiento global evaluado a partir de la ecuación [IV. 2. 7].

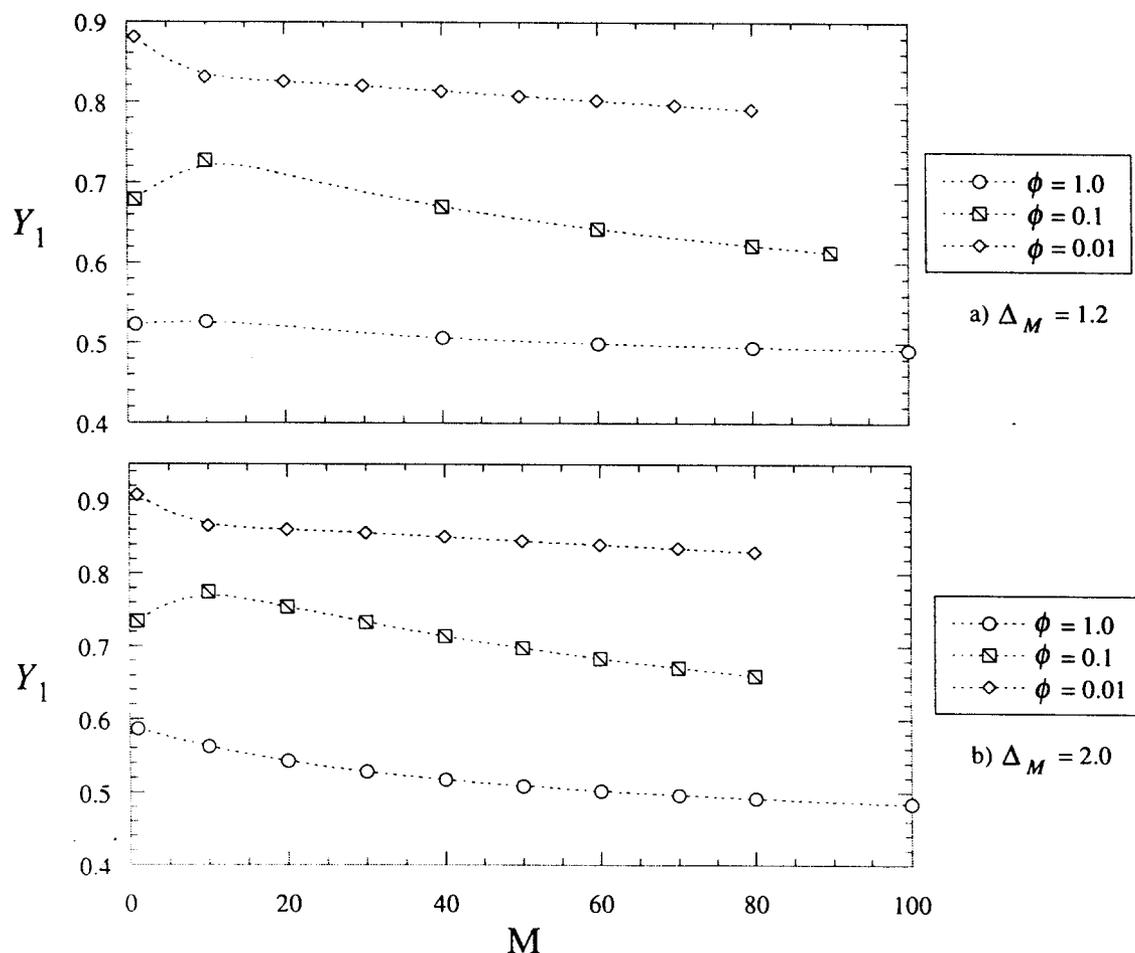


Figura IV.23 Rendimiento global. $\Delta_M = 1.2, 2.0$

Tal como en el caso anterior, al aumentar el valor de la razón de las constantes de solubilidad se obtiene un rendimiento mayor. La figura IV.23-b presenta rendimientos superiores a los del caso $\Delta_M = 1.2$. Debe notarse que para ambos casos y con $\phi = 1.0$ el rendimiento de la remoción es bajo ($Y_{A1} \approx 0.5$), lo que sugiere que la absorción física es importante en el proceso global de transferencia de materia y, por ende, en la remoción de A_1 .

IV.8 SOBRE LA SOLUCION NUMERICA

En esta sección se comentan algunos aspectos de la solución numérica del modelo del reactor empacado. Tal como se explica en la sección III.4, en este trabajo se propone una estrategia secuencial para resolver dicho modelo. Además, los problemas con valor a la frontera de los balances local y global se solucionan empleando colocación en *splines*. Tanto la estrategia de solución propuesta, como la técnica de solución del problema con valor a la frontera proporcionaron resultados satisfactorios.

Tal como lo menciona Romanainen y Salmi (1991), el código de solución *COLSYS* requiere de una buena solución inicial. Tal hecho resulta evidente al observar la malla de solución del modelo global para el caso $\Delta_M = 1.2$ y $\phi = 1.0$ (Figura IV.24). Resalta el que se requieran mas cálculos para $M = 0$. Tal hecho es consecuencia de las funciones que se ofrecen como primera aproximación. Según se detalla en la sección III.4, para el primer cálculo ($M = 0$) se utiliza como solución inicial un conjunto de polinomios. A pesar de proponerla con el mayor cuidado, tal solución no puede considerarse como cercana a la solución correcta. En consecuencia, el dominio de solución se divide en subintervalos muy pequeños. Así, para $\Delta_M = 1.2$ y $\phi = 1.0$, se requieren de 80 subintervalos para resolver el modelo.

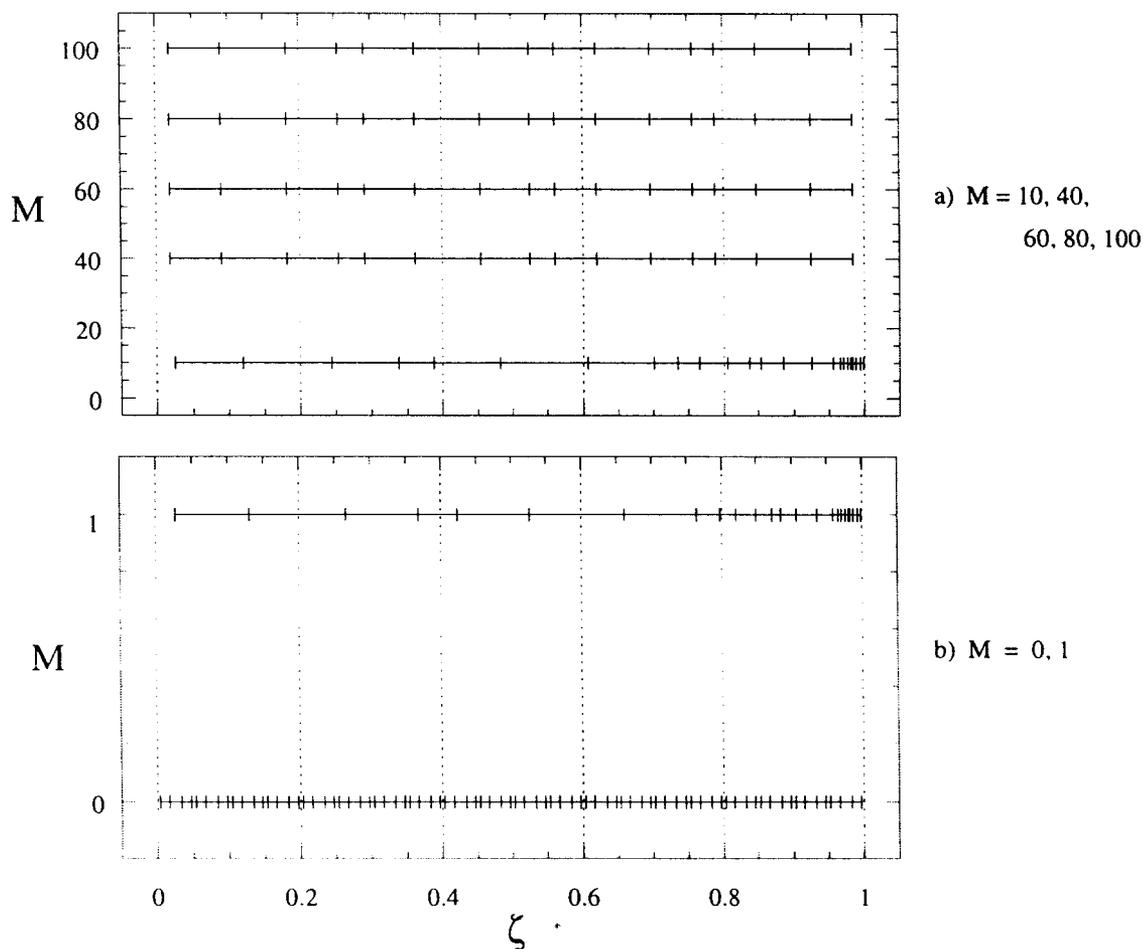


Figura IV.24 Distribuciones de malla generadas por *COLSYS*. $\Delta_M = 1.2$, $\phi = 1.0$

En los siguientes cálculos, las soluciones que se proponen son las que corresponden al cálculo inmediato anterior. Así, para resolver el caso $M = 1.0$, se utiliza como solución inicial los resultados de $M = 0$. De esta forma, la malla de solución se refina y se requieren menos puntos discretos. Las características de la colocación en *splines* con la que se resuelve el modelo global son las siguientes:

- a) Malla inicial de 10 subintervalos.
- b) Subintervalos uniformemente distribuidos.
- c) Se utilizan 4 puntos de colocación por cada subintervalo.
- d) Se proporciona solución inicial en forma de un conjunto de polinomios.

Por lo que respecta a la solución del modelo local, se utilizan los parámetros que se presentaron en la sección III.3.

V. CONCLUSIONES

En el presente trabajo de Tesis, se desarrolló un modelo matemático de un reactor gas-líquido del tipo columna empacada con base en la aproximación de los fenómenos de transporte. De esta forma se obtuvo una descripción matemática más detallada del comportamiento del reactor. Así mismo, se obtuvo información de rendimientos y factores de mejora tanto para un conjunto de puntos interiores del reactor como para toda la columna empacada.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se confirma a la razón de solubilidades como uno de los parámetros que más influyen en el comportamiento del reactor. Por otra parte, en la región superior de la columna empacada se obtuvieron evidencias numéricas del agotamiento de los compuestos en fase gas por lo que se infiere la presencia de problemas de limitación de reactivo. Así entonces, la reacción química pierde importancia en el transporte de materia en tal zona. El comportamiento de los factores de mejora y rendimientos locales sugieren que la absorción física completa la remoción de los componentes gaseosos en esta región. Los elementos de análisis utilizados, factores de mejora y rendimiento, se definieron local y globalmente. Tales definiciones no se contraponen, sino que son complementarias. Sin embargo, para el estudio detallado del comportamiento de la columna empacada se prefieren las definiciones locales.

La solución de los balances locales es una dificultad inherente a la aproximación con base en los fenómenos de transporte. En este trabajo, tal problema se resuelve utilizando un código de solución de uso general. Tal código emplea la técnica numérica conocida como colocación en *splines*. Dicha técnica confirmó sus características de robustez para el intervalo de condiciones de operación que se estudiaron. Un punto importante en la solución de estos balances es la selección de soluciones iniciales. Tal problema se abordó al simplificar las condiciones de frontera del modelo y así obtener una solución aproximada. Esa propuesta resultó ser robusta y de fácil implantación.

Por otra parte, se desarrolló una estrategia de solución numérica aplicable al modelado de reactores gas-líquido del tipo columna empacada. La estrategia utilizada es del tipo secuencial, confirmándose como apropiada para las características del modelo matemático desarrollado. Se espera abordar este mismo problema con estrategias del tipo simultáneo, únicamente con fines de comparación. Finalmente, el balance global de la columna empacada también se resuelve con el mismo código de solución del balance local. En trabajos futuros, se plantea la utilización de códigos con base en otras técnicas numéricas. Como propuestas, se pueden mencionar a las diferencias finitas y a la colocación en elementos finitos.

NOMENCLATURA

225978

- a_v = Área de contacto por unidad de volumen de empaque, m^2/m^3
 A_1 = Concentración adimensional del reactivo A_1 en la película del líquido
 A_2 = Concentración adimensional del reactivo A_2 en la película del líquido
 B = Concentración adimensional del reactivo B en la película del líquido
 C = Concentración molar, $kmol/m^3$
 D = Coeficiente de difusión, m^2/s
 E_0 = Factor de mejora global, adimensional
 E_A = Factor de mejora local, adimensional
 G = Flujo volumétrico del gas, m^3/h
 H = Altura de la columna empacada, m
 k_1 = Constante de velocidad de la reacción 1, $m^3/kmol-h$
 k_2 = Constante de velocidad de la reacción 2, $m^6/kmol^2-h$
 k_G = Coeficiente de transferencia de masa de la fase gas, m/h
 k_L = Coeficiente de transferencia de masa para absorción física, m/h
 L = Flujo volumétrico del líquido, m^3/h
 M = Parámetro reacción-difusión, adimensional
 N^0 = Flux molar evaluado en la interfase gas-líquido, $kmol/m^2-h$
 $N^{\delta m}$ = Flux molar evaluado al final de la película del líquido, $kmol/m^2-h$
 S = Sección transversal de la columna empacada, m^2
 x = Coordenada longitudinal de la película del líquido, m
 z = Coordenada axial de la columna empacada, m

Letras Griegas

- δ_m = Longitud de la película del líquido
 ε = Fracción vacía de la columna empacada
 ϕ = Razón de las constantes de velocidad de reacción
 ν = Coeficiente estequiométrico de la reacción de A_2
 π = Longitud adimensional de la película del líquido
 σ = Razón de volúmenes del seno del líquido a la película
 χ = Concentración adimensional en la columna empacada
 ζ = Coordenada adimensional de la columna empacada

Subíndices

- A_1, A_2, B = Especies A_1, A_2 y B respectivamente
 i = Interfase
 ref = Valor de referencia
1 = Reacción uno
2 = Reacción dos

Superíndices

- (e) = A la entrada de la columna empacada
(G) = Gas
(L) = Líquido
(p) = En la película de líquido

REFERENCIAS

- Ascher U., Christiansen J. y Russell R.D., 1979, A collocation solver for mixed order systems of boundary value problems, Math. Comput., 33, 659-679.
- Ascher U., Christiansen J. y Russell R.D., 1981, ODEs, ACM Transactions on Mathematical Software, 7, 2, 209-222.
- Astarita G., 1967. En Mass Transfer with Chemical Reaction, Elsevier Publishing Company, Holanda.
- Chen G.K., 1984, Packed column internals, Chemical Engineering, march 5, 40-51.
- Cornelissen A.E., 1980, Simulation of absorption of H₂S and CO₂ into aqueous alkanolamines in tray and packed columns, Trans. IChemE., 58, 242-250.
- Danckwerts P.V., 1970. En Gas-Liquid Reactions, Mc. Graw-Hill, New York.
- De Boor C., 1972, On calculating with B-splines, J. Approx. Theory, 6, 50-62.
- De Boor C., 1978. En A practical guide to splines, Springer-Verlag, New York.
- De Boor C. y Weiss R., 1980, SOLVEBLOCK: A package for solving almost block diagonal linear systems, ACM Transactions on Mathematical Software, 6, 1, 80-87.
- De Leye L. y Froment G.F., 1986, Rigorous simulation and design of columns for gas absorption and chemical reaction - I, Computers & Chemical Engineering, 10, 5, 493-504.
- Diekoff H.J., Lory P., Oberle H.J., Pesch H.J., Rentrop P. y Seydel R., 1977, Comparing routines for the numerical solution of initial value problems of ordinary differential equations in multiple shooting, Numer. Math., 27, 449-469.
- Doraiswamy L.K. y Sharma M.M., 1984. En Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples and Reactor Design, Vol. 2, J. Wiley, New York.
- De Leye L. y Froment G.F., 1986, Rigorous simulation and design of columns for gas absorption and chemical reaction - I, Computers & Chemical Engineering, 10, 5, 493-504.
- Froment G.F. y Bischoff, K.B., 1979, Chemical Reactor Analysis and Design, John Wiley & Sons, New York.
- Gladwell I., 1979, Shooting codes in the NAG library. En Lecture notes in Computer Science 76, Springer-Verlag, New York.
- Hatta S., 1932, Technol. Repts. Tohoku Imp. University, 10, 119-126.
- Hennart J.P., 1985, Métodos recientes para la solución numérica de ecuaciones diferenciales. En Comunicaciones Técnicas, Serie Amarilla: Desarrollo, No. 46, IIMAS-UNAM, México.

- Higbie R., 1935, The rate of absorption of a pure gas into a still liquid short periods of exposure, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., **31**, 365-389.
- Hikita D. y Asai S., 1963, Kagaku Kogoku, **27**, 823-835.
- Kastánek F., Zahradník J., Kratochvíl J. y Cermák J., 1993. En Chemical Reactors for Gas-Liquid Systems, Ellis Horwood, República Checa.
- Kohl A.L. y Riesenfeld F.C., 1979. En Gas purification, Gulf Publishing Company, Book Division, Houston.
- Lentini M. y Pereyra V., 1977, An adaptive finite difference solver for nonlinear two-point boundary problems with mild boundary layers, SIAM J. Numer. Analysis., **14**, 91-111.
- Pérez E.S., Sales M. y Viveros T., 1992, An analysis of selectivity in complex gas-liquid reacting systems, Chemical Engineering Science, **47**, 13/14, 3665-3672.
- Pérez E.S., Sales M., Lobo R. y Viveros T., 1994, Numerical simulation of non-isothermal packed gas-liquid reactors, Memorias del 7th International Symposium on Transport Phenomena in Manufacturing Processes, organizado por The pacific center of thermal-fluids engineering y la Universidad Nacional Autónoma de México, 29-34.
- Romanainen J.J. y Salmi T., 1991, Numerical strategies in solving gas-liquid reactors models – 1. Stagnant films and a steady state CSTR, Computers & Chemical Engineering, **15**, 11, 769-781.
- Romanainen J.J., Salmi T. y Wärnä J., 1995, Development of numerical simulation strategies for gas-liquid tank and column reactors, Acta Chimica Slovenica, **42**, 1, 125-136.
- Scott M.L. y Watts H.A., 1977, Computational solutions of linear two-point boundary problems via orthonormalization, SIAM J. Numer. Analysis, **14**, 91-111.
- Seader, J. D., 1985, Computer modeling of chemical processes. AIChE Monograph Series, **15**, 81.
- Segerlind L.J., 1984. En Applied finite element analysis, John Wiley & Sons, New York.
- Shah Y.T. y Stiegel G..J., Sharma M. M., 1978, Backmixing in gas-liquid reactors, AIChE Journal, **24**, 369-400.
- Sharma M.M., 1983, Perspectives in gas-liquid reactions, Chemical Engineering Science, **38**, 1, 21-28.
- Theodore L., 1971. En Transport Phenomena for Engineers, International Textbook Company, Pennsylvania.
- van Krevelen D.W. y Hoftijzer P.J., 1948, Kinetics of gas-liquid reactions - general theory, Rev. Tran. Chim. Pay., **Bas 67**, 563-585.

Vaz R.N., Mains G.J. y Maddox R.N., april 1981, Ethanolamine process simulated by rigorous calculation, *Hydrocarbon Processing*, 139-142.

Yeung P.O.-Y. y Chapman T.W., 1986, Design calculations for countercurrent gas-liquid reactors, *Computers & Chemical Engineering*, **10**, 3, 259-267.

APENDICE

En esta sección se presentan las definiciones de las variables y parámetros del modelo adimensional de la columna empacada. La Figura A1.1 muestra un diagrama de la columna con los valores que se utilizan como referencia en las variables adimensionales.

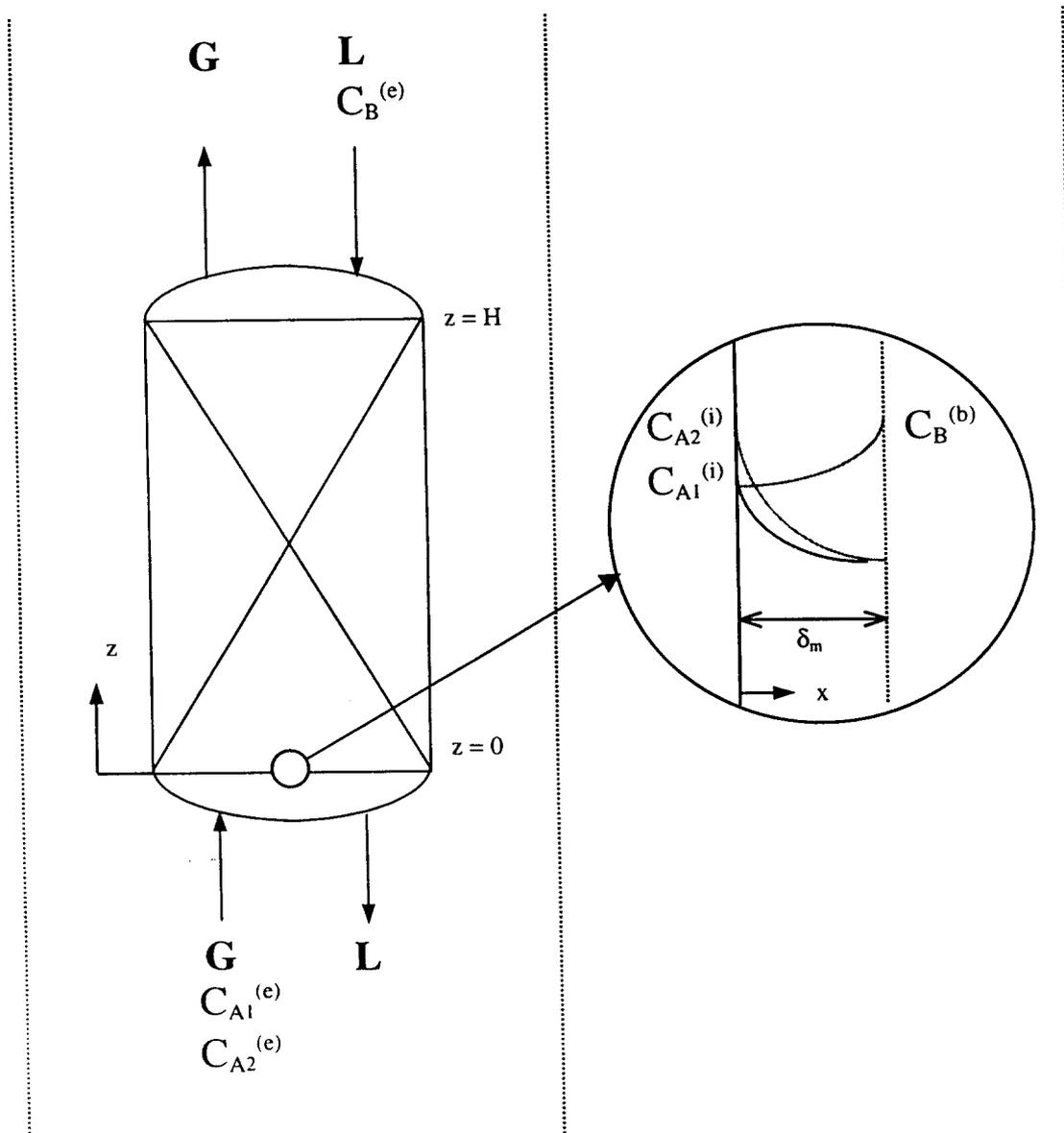


Figura A1.1 Valores de referencia de los modelos global y local de la columna empacada.

Tabla A1.1 Variables adimensionales del modelo global

<p>Concentración adimensional de A_1 (fase gas)</p> $\chi_{A_1}^{(G)} = \frac{C_{A_1}^{(G)}}{C_{A_1}^{(e)}}$	<p>Concentración adimensional de A_2 (fase líquida)</p> $\chi_{A_2}^{(G)} = \frac{C_{A_2}^{(L)}}{C_B^{(e)}}$
<p>Concentración adimensional de A_2 (fase gas)</p> $\chi_{A_2}^{(G)} = \frac{C_{A_2}^{(G)}}{C_{A_2}^{(e)}}$	<p>Conversión del reactivo B</p> $\chi_B = 1 - \frac{C_B^{(L)}}{C_B^{(e)}}$
<p>Concentración adimensional de A_1 (fase líquida)</p> $\chi_{A_1}^{(G)} = \frac{C_{A_1}^{(L)}}{C_B^{(e)}}$	<p>Altura adimensional de la columna empacada</p> $\zeta = \frac{z}{H}$

Tabla A1.2 Variables adimensionales del modelo local

<p>Concentración adimensional de A_1 en la película</p> $A_1 = \frac{C_{A_1}^{(p)}}{C_{A_1}^{(i)}}$	<p>Concentración adimensional de B en la película</p> $B = \frac{C_B^{(p)}}{C_B^{(b)}}$
<p>Concentración adimensional de A_2 en la película</p> $A_2 = \frac{C_{A_2}^{(p)}}{C_{A_2}^{(i)}}$	<p>Longitud adimensional de la película</p> $\xi = \frac{x}{\delta_m}$

Tabla A1.3 Parámetros adimensionales del modelo

<p>Razón de velocidades, reacción contra absorción</p> $M = \frac{k_{1ref} C_B^{(e)} D_{A_1}}{k_L^0}$	<p>Parámetro de solubilidad de A_1</p> $S_1 = \frac{C_{A_1}^{(i)}}{C_B^{(b)}}$
<p>Cociente de las velocidades de reacción</p> $\phi = \frac{k_{2ref} C_B^{(e)}}{k_{1ref}}$	<p>Parámetro de solubilidad de A_2</p> $S_2 = \frac{C_{A_2}^{(i)}}{C_B^{(b)}}$
<p>Cociente de los coeficientes de difusión A_2 contra A_1</p> $\Delta_A = \frac{D_{A_2}}{D_{A_1}}$	<p>Razón de alimentación de A_1</p> $\Delta_{F_1} = \frac{LC_B^{(e)}}{GC_{A_1}^{(e)}}$
<p>Cociente de los coeficientes de difusión B contra A_1</p> $\Delta_B = \frac{D_B}{D_{A_1}}$	<p>Razón de alimentación de A_2</p> $\Delta_{F_2} = \frac{LC_B^{(e)}}{GC_{A_2}^{(e)}}$
<p>Número de aspecto $(a_v H)$</p>	<p>Número de Péclet</p> $N_{Pe} = \frac{L}{k_L^0 S}$
<p>Razón de volúmenes (seno contra película líquida)</p> $\sigma = \frac{\varepsilon - a_v \delta_m}{a_v \delta_m}$	<p>Razón de resistencias a la transferencia de materia</p> $\eta = \frac{k_L^0}{m_{1ref} k_G}$
<p>Factor de absorción</p> $F_1^* = \frac{L}{m_{1ref} G}$	<p>Razón de las constantes de solubilidad</p> $\Delta_M = \frac{m_{2ref}}{m_{1ref}}$

El subíndice *ref* indica que se trata de una propiedad de referencia. Por simplicidad, los valores de referencia se definen con base en las características de las corrientes de entrada al reactor empacado. En la Tabla A1.4 se presenta una descripción de tales valores de referencia.

Tabla A1.4 Propiedades de referencia utilizadas en el modelo del reactor empacado

$k_{1\ ref}$	<p>Constante de la velocidad de reacción de A_1. Se toma como referencia la temperatura del líquido y la concentración de A_1 en la corriente de entrada del líquido.</p>
$k_{2\ ref}$	<p>Constante de la velocidad de reacción de A_2. Se toma como referencia la temperatura del líquido y la concentración de A_2 en la corriente de entrada del líquido.</p>
$m_{1\ ref}$	<p>Constante de solubilidad de A_1. Se toma como referencia la temperatura del líquido y la concentración de A_1 en la corriente de entrada del gas.</p>
$m_{2\ ref}$	<p>Constante de solubilidad de A_2. Se toma como referencia la temperatura del líquido y la concentración de A_2 en la corriente de entrada del gas.</p>
M	<p>Se define con base en la reacción de A_1 y la concentración de B a la entrada de la corriente de líquido.</p>