



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

**Modelado de un reactor industrial de película
descendente usando el formalismo de Maxwell-Stefan**

*Modeling of an industrial falling film reactor using the
Maxwell-Stefan formalism*

Juan Federico Herrera Ruiz

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería y Arquitectura
Departamento de Ingeniería Química
Manizales, Colombia

2023

Modelado de un reactor de sulfonación de película descendente usando el formalismo de Maxwell-Stefan.

Modelado de un reactor industrial de película descendente usando el formalismo de Maxwell-Stefan

Modeling of an industrial falling film reactor using the Maxwell-Stefan formalism

Juan Federico Herrera Ruiz

Director:

Miguel Ángel Gómez García, Profesor Titular, Ingeniero Químico, M. Sc., Ph. D., D. Sc.

Codirectora:

Izabela Dobrosz-Gómez, Profesora Asociada, Química, M. Sc., Ph. D.

Laboratorio de Materiales y Procesos Reactivos (LM&PR)

Grupos de Investigación en Procesos Reactivos Intensificados y Materiales Avanzados

(GI-PRISMA)

Línea de Investigación: Análisis y Diseño de Reactores Químicos



Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería y Arquitectura

Departamento de Ingeniería Química

Manizales, Colombia

2023

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. “Reglamento sobre propiedad intelectual” y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto)

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'JFH', is written over a light gray, textured rectangular background.

Juan Federico Herrera Ruiz

FECHA: 25/10/2023

A papá, mamá y mi hermano. Motores y pilares de mi vida.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a papá Jorge Enrique Herrera Ruiz y a mamá Patricia Ruiz Jiménez por darme la vida, cuidarme e impulsarme desde chiquito. Siempre han estado a mi lado apoyándome y brindándome su amor sin importar la situación. Muchas gracias por siempre creer en mí, por animarme y motivarme todos los días. Todo lo que soy es gracias a su esfuerzo y dedicación. Nunca me alcanzará la vida para agradecerles todo lo que han hecho por mí. Los amo con todas mis fuerzas.

A mi hermano Jaime Herrera y a mi primo Santiago Díaz. Muchas gracias por su apoyo, cariño y ánimos. Han sido un pilar fundamental de mi vida, siempre allí para brindarme fuerzas cuando desfallecía.

A mi psicóloga, la doctora Valeria Marulanda. Gratitud infinita por apoyarme. Sin su ayuda este proceso se habría descarrilado por completo. Muchas gracias por ayudarme a navegar la marea cuando se ponía difícil la vida.

A mis tutores, los profes Miguel Ángel Gómez García e Izabela Dobrosz-Gómez, infinitas gracias por acompañarme y, sobre todo, guiarme en este proceso formativo. Muchísimas gracias por brindar su tiempo, sabiduría y paciencia, todo fue fundamental para lograr este documento. Con su ejemplo no solo me formaron como ingeniero sino como persona, sin ustedes hubiera sido imposible llegar hasta acá.

Para los profes Guillermo Gaviria y Santiago Zuluaga, gratitud infinita por acogerme primero como estudiante desde el pregrado, y posteriormente brindarme su amistad y compañerismo en el posgrado. Me han formado desde hace cerca de 5 años, sin ustedes hoy no sería Ingeniero Químico, ni mucho menos habría completado la maestría. Muchas gracias por tanto acompañamiento, tantas discusiones académicas y tanto conocimiento que han compartido conmigo. Siempre les estaré en deuda.

A Juan Camilo Castaño, gracias por acompañarme en este proceso. 8 años a mi lado apoyándome y creciendo juntos. Gracias por la retroalimentación, por inspirarme a ser mejor todos los días y por apoyarme cuando la vida se ponía a mordiscos. A mis compañeros de laboratorio: Jesús, Daniel Ovidio, Stiven, gracias por brindarme su amistad y ayuda cuando la necesité.

A Daniela Rubio, gracias por estar ahí durante 8 años para animarme, apoyarme y darme tu cariño en mis peores momentos, siempre serás mi hermana. Julián Pachón y Gabriel Moyano, les agradezco un montón ser mis amigos a distancia, las risas nunca han faltado. A Valentina Quintero y a Camila

Vásquez, muchas gracias por su amistad, compañía y entrega sincera, sin ustedes habría desistido. A Alejandro Wheeler y a Santiago López, muchas gracias por regalarme más de 10 años de amistad. Siempre me han ayudado a volver a la tierra y a evitar perderme en los recovecos de mi mente.

A la Universidad Nacional de Colombia por el apoyo financiero a través de los proyectos de investigación HERMES-48936 (Convocatoria Conjunta de Desarrollo Tecnológico e Innovación 2019); HERMES-51167, HERMES-51225 y HERMES-55259 (Convocatoria para el Fortalecimiento de la Investigación, Creación, e Innovación Articulado con la Formación en la Universidad Nacional de Colombia 2020-2021).

A mis jurados les agradezco por aceptar la invitación a revisar este documento. Muchas gracias por dedicar su tiempo, esfuerzo y conocimiento en este proceso.

Resumen

Cerca del 70% de los procesos reactivos industriales involucran sistemas gas-líquido o líquido-líquido. Una de las principales aplicaciones de los sistemas reactivos gas-líquido corresponde a reacciones de sulfonación para la producción de surfactantes aniónicos en reactores de película descendente (o FFR por su acrónimo en inglés). De hecho, la demanda mundial de surfactantes se vio impulsada por la pandemia alcanzando valores cercanos a los 20 millones de toneladas y se espera que sus ventas aumenten de 42 mil millones de USD en 2019 a 53 mil millones en 2025. Por lo anterior, resulta importante contar con herramientas de modelado y simulación para el diseño y/o operación de estos sistemas reactivos.

Las reacciones de sulfonación involucran el contacto de una fase orgánica líquida con una corriente de SO_3 diluido en gas inerte. El SO_3 debe migrar hacia la fase líquida donde se lleva a cabo la reacción. Entre las características del proceso se encuentran: alta velocidad de reacción, alta exotermicidad y grandes cambios en las condiciones hidrodinámicas. El diseño y operación de los reactores en los que se llevan a cabo estos procesos requieren de un correcto modelamiento de los fenómenos de transferencia de masa. Tradicionalmente, los sistemas reactivos gas-líquido se han modelado usando correlaciones empíricas para la transferencia de masa. Sin embargo, en general, estas expresiones carecen de robustez a la hora de predecir la transferencia de masa multicomponente y/o al introducir cambios en el sistema.

En este trabajo de tesis de Maestría en Ingeniería Química se estudia el modelamiento y la simulación de un reactor industrial de película descendente usando el formalismo de Maxwell-Stefan para transferencia de masa multicomponente (tanto en la fase gaseosa como a la fase líquida). En particular, se estudió la producción del ácido tridecil-bencensulfónico (TDBS) a escala industrial. Así, en el primer capítulo se presentan las características principales de los sistemas reactivos bifásicos, su importancia económica y las herramientas disponibles para su descripción (v.g., correlaciones de transferencia de masa para sistemas gas-líquido); prestando especial atención a las reacciones de sulfonación. En el segundo capítulo se presentan generalidades del equilibrio termodinámico entre fases que se da en el reactor. En el tercer capítulo se presentan distintas herramientas para el análisis de la transferencia de masa de este tipo de reactores a partir de los resultados de un modelo unidimensional típico, analizando el comportamiento de la matriz del factor termodinámico, los coeficientes de transferencia en una aproximación pseudo-binaria y considerados como matrices multicomponentes, así como el número de Hatta. En el cuarto capítulo se presenta el modelo bidimensional del reactor, el cual presenta alta precisión y exactitud respecto a los datos de planta (alrededor del 0.3% para la temperatura de salida de la fase líquida y cerca del 2% para la concentración de TDBS), pero tiene un costo computacional elevado. En este capítulo se analizan las mismas variables de transporte que en el modelo unidimensional, pero a partir de los resultados del modelo bidimensional. Finalmente, en el último capítulo se presentan las conclusiones y perspectivas de la tesis.

Palabras clave: Modelo de Maxwell-Stefan, Transferencia de masa multicomponente, Reactor de película descendente, Reacciones de sulfonación

Abstract

About 70% of industrial reactive processes involve gas-liquid or liquid-liquid systems. One of the main applications of gas-liquid reactive systems corresponds to sulfonation reactions for the production of anionic surfactants in falling film reactors (FFR). In fact, the demand for surfactants was boosted by the pandemic reaching values close to 20 million tons and its sales are expected to increase from USD 42 billion in 2019 to USD 53 billion in 2025. Therefore, it is important to have modeling and simulation tools for the design and/or operation of these reactive systems.

Sulfonation reactions involve contacting a liquid organic phase with a stream of SO_3 diluted in inert gas. SO_3 must migrate to the liquid phase where the reaction takes place. Among the characteristics of the process are high reaction rate, high exothermicity and large changes in hydrodynamic conditions. The design and operation of the reactors in which these processes are carried out require a correct modeling of the mass transfer phenomena. Traditionally, reactive gas-liquid systems have been modeled using empirical correlations for mass transfer. However, in general, these expressions lack robustness when it comes to predict multicomponent mass transfer and/or when introducing changes in the system.

In this Master's thesis in Chemical Engineering, the modeling and simulation of an industrial falling film reactor is studied using the Maxwell-Stefan formalism for multicomponent mass transfer (both in the gas phase and in the liquid phase). In particular, the production of tridecyl-benzenesulfonic acid (TDBS) on an industrial scale was studied. Thus, the first chapter presents the main characteristics of two-phase reactive systems, their economic importance and the tools available for their description (e.g., mass transfer correlations for gas-liquid systems); paying special attention to sulfonation reactions. In the second chapter, generalities of the thermodynamic equilibrium between phases that occur in the reactor are presented. In the third chapter, different tools are presented for the analysis of the mass transfer of this type of reactors based on the results of a typical one-dimensional model, analyzing the behavior of the thermodynamic factor matrix, the transfer coefficients in a pseudo approximation. -binary and considered as multicomponent matrices, as well as the Hatta number. In the fourth chapter, the two-dimensional model of the reactor is presented, which presents high precision and accuracy with respect to the plant data (around 0.3% for the outlet temperature of the liquid phase and near 2% for the TDBS concentration), but it has a high computational cost. In this chapter, the same transport variables are analyzed as in the one-dimensional model but based on the results of the two-dimensional model. Finally, in the last chapter the conclusions and perspectives of the thesis are presented.

Keywords: falling film reactor, Multicomponent mass transfer, Maxwell-Stefan model, Sulfonation reactions.

Contenido

Declaración de obra original	V
Agradecimientos	IX
Resumen.....	XI
Abstract	XIII
Contenido.....	XV
Lista de figuras.....	XIX
Lista de tablas.....	XXIII
1. Introducción	1
1.1 Introducción	1
1.2 Producción de surfactantes por sulfonación de compuestos orgánicos.....	2
1.3 Reactores de sulfonación.....	5
1.4 Objetivos, metodología y alcances de esta tesis.....	13
1.5 Lista de símbolos y abreviaturas	14
1.5.1 Abreviaturas	14
1.6 Referencias.....	14
2. Modelos Termodinámicos para la Simulación de un Reactor Industrial de Película Descendente	19
2.1 Introducción	19
2.1.1 Ley de Henry.....	20
2.1.2 Formulaciones equilibrio líquido vapor	20
2.2 Modelo de UNIFAC-Dortmund.....	22
2.3 Ecuación de estado de Peng-Robinson.....	24
2.4 Conclusiones	27
2.5 Lista de símbolos y abreviaturas	27

2.5.1	Abreviaturas	27
2.5.2	Símbolo con letras.....	28
2.5.3	Subíndices	29
2.5.4	Superíndices	29
2.5.5	Letras griegas	30
2.6	Referencias.....	31
3.	3. Modelos de Transporte de Masa para la Simulación de un Reactor Industrial de Película Descendente	33
3.1	Teoría de doble película.....	33
3.2	Formalismo de Maxwell-Stefan.....	34
3.3	Factor Termodinámico.....	36
3.3.1	Factor Termodinámico con el modelo UNIFAC-Dortmund.....	37
3.3.2	Factor Termodinámico con la Ecuación de estado de Peng-Robinson	39
3.4	Predicción coeficientes transferencia de masa.....	41
3.4.1	Caso Pseudo-binario	43
3.4.2	Caso Multicomponente	50
3.5	Coeficientes de transporte de masa pseudobinarios en función de la longitud	58
3.6	Número de Hatta	59
3.7	Coeficiente de transferencia de energía	63
3.8	Conclusiones	64
3.9	Lista de símbolos y abreviaturas	65
3.9.1	Símbolo con letras.....	65
3.9.2	Subíndices	68
3.9.3	Superíndices	69
3.9.4	Letras griegas	69
3.10	Referencias.....	70

4. Modelado y Simulación de un Reactor de Industrial de Película Descendente para la Producción del Ácido Tridecil-Bencensulfónico	73
4.1 Modelamiento de reactores de sulfonación de película descendente	73
4.2 Consideraciones del modelo	79
4.3 Método de solución	82
4.4 Características del reactor industrial y condiciones de operación.....	84
4.4.1 Capacidad calorífica en la mezcla gaseosa	85
4.4.2 Viscosidad en la mezcla gaseosa.....	86
4.4.3 Conductividad en la mezcla gaseosa	86
4.4.4 Difusividad en la mezcla gaseosa.....	87
4.4.5 Difusividad en la mezcla líquida.....	88
4.5 Algoritmo de solución.....	88
4.6 Resultados aproximación pseudo-binaria.....	91
4.7 Régimen de flujo película descendente.....	104
4.8 Resultados Modelado Multicomponente.....	106
4.9 Conclusiones	123
4.10 Lista de símbolos y abreviaturas	125
4.10.1 Abreviaturas	125
4.10.2 Símbolo con letras.....	125
4.10.3 Subíndices	127
4.10.4 Superíndices	127
4.10.5 Letras griegas	127
4.11 Referencias.....	128
Conclusiones & Perspectivas	131
Anexo A: Deducción del Modelo Matemático para el Factor Termodinámico usando el Modelo UNIFAC-Dortmund.....	135
A.1 Desarrollo matemático	135

A.2	Lista de símbolos	141
A.2.1	Símbolo con letras.....	141
A.2.2	Subíndices	142
A.2.3	Superíndices.....	142
A.2.4	Letras griegas	143
Anexo B: Deducción del Modelo Matemático del Factor Termodinámico usando la Ecuación de Estado de Peng-Robinson		145
B.1	Lista de símbolos	147
B.1.1	Símbolo con letras.....	147
B.1.2	Subíndices	148
B.1.3	Letras griegas	148
Anexo C: Curvatura de la película líquida descendente: Número de Goucher y la justificación del uso de las coordenadas rectangulares.....		151
C.1	Referencias.....	152

Lista de figuras

Figura 1-1 Porcentaje de mercado según el tipo de surfactante	3
Figura 1-2 Esquema de sulfonación de un alquilbenceno lineal. Nótese que se indica el mecanismo de reacción con los intermediarios producidos	4
Figura 1-3 Estructura molecular del TDB.	4
Figura 1-4 Estructura molecular del TDBS.	4
Figura 1-5 Esquema conceptual del proceso de sulfonación dentro de los tubos del FFR. LAS: Sulfonato de alquilbenceno lineal; G.I: Gas Inerte; LAB: Alquilbenceno lineal; SO ₃ : Trióxido de azufre; H ₂ O: Agua; Q: Calor liberado	5
Figura 1-6 Conversión de SO ₃ en función de la longitud del reactor para el sistema de sulfonación de TDB usando un modelo unidimensional.	11
Figura 1-7 Temperaturas en el reactor de sulfonación de TDB en función de la longitud para un modelo unidimensional.	12
Figura 1-8 Viscosidad de la fase líquida en el reactor de sulfonación de TDB en función de la longitud para un modelo unidimensional	12
Figura 2-1 Coeficientes de fugacidad de la fase gaseosa del sistema de sulfonación de TDB para el modelo unidimensional en función de la longitud del reactor.	25
Figura 2-2 Coeficientes de actividad del sistema de sulfonación de TDB en la fase líquida en función de la longitud del reactor.	26
Figura 3-1 Representación esquemática de la teoría de doble película en estado estable.	33
Figura 3-2 Perfil de velocidad promedio de las sustancias en presencia de una pared.	42
Figura 3-3. Representación esquemática del cambio del flux de la sustancia A en la película líquida en presencia de una reacción química.	46
Figura 3-4. Algoritmo de solución del transporte en la aproximación pseudobinaria.	49
Figura 3-5. Algoritmo para calcular los coeficientes de transferencia en el modelado multicomponente.	53
Figura 3-6. Coeficientes de transporte pseudobinarios en fase gaseosa para el sistema de sulfonación de TDB para el modelo unidimensional.	58
Figura 3-7. Coeficientes de transporte pseudobinarios en fase líquida para el sistema de sulfonación de TDB en el modelo unidimensional.	58
Figura 3-8. Número de Hatta del sistema de sulfonación de TDB en función de la longitud del reactor para las dos analogías de transporte.	61
Figura 3-9. Velocidad de reacción de la sulfonación de TDB en función de la longitud adimensional del reactor	62
Figura 3-10. Constante cinética de la reacción de sulfonación de TDB en función de la longitud del reactor.	62
Figura 4-1 Esquema de la película descendente.	80

Figura 4-2. a: Esquema clásico del método de las líneas. b: esquema de espesor variante para el método de las líneas.	83
Figura 4-3. Algoritmo de solución para el reactor.	90
Figura 4-4. Coeficientes de actividad de la fase líquida en el reactor de sulfonación de TDB en función de la longitud al usar la analogía de von Karman en un modelo bidimensional con aproximación pseudobinaria a la transferencia de masa.	92
Figura 4-5. Coeficientes de actividad de la fase líquida en el reactor de sulfonación de TDB en función de la longitud al usar la analogía de Chilton-Colburn en un modelo bidimensional con aproximación pseudobinaria a la transferencia de masa.	92
Figura 4-6. Perfiles de conversión para el modelo bidimensional en el reactor de sulfonación de película descendente al usar una aproximación pseudobinaria a la transferencia de masa.	94
Figura 4-7. Perfil de temperaturas en el reactor de sulfonación de TDB para modelo bidimensional usando una aproximación pseudobinaria a la transferencia de masa.	95
Figura 4-8. Viscosidad media de la fase líquida del sistema de sulfonación de TDB en función de la longitud del reactor en el modelo bidimensional usando una aproximación pseudobinaria a la transferencia de masa.	96
Figura 4-9. Concentración de SO_3 en la fase gaseosa del sistema de sulfonación de TDB en función de la longitud adimensional del reactor considerando la transferencia de masa como una mezcla pseudobinaria.	96
Figura 4-10. Concentraciones molares en la interface y en el seno del fluido de TDB para el sistema de sulfonación de TDB en función de la longitud adimensional en el modelo bidimensional al usar una aproximación pseudobinaria a la transferencia de masa.	97
Figura 4-11. Concentraciones molares en la interface y en el seno del fluido de TDBS para el sistema de sulfonación de TDB en función de la longitud adimensional en el modelo bidimensional al usar una aproximación pseudobinaria a la transferencia de masa.	98
Figura 4-12. Concentraciones molares en la interface líquida de SO_3 en el reactor de sulfonación de TDB al usar un modelado bidimensional y una aproximación pseudobinaria a la transferencia de masa.	98
Figura 4-13. Perfil de temperaturas bidimensional para la fase líquida en el sistema de sulfonación de TDB usando la analogía de Chilton-Colburn en el modelo bidimensional usando la aproximación pseudobinaria a la transferencia de masa.	99
Figura 4-14. Perfil de temperaturas bidimensional para la fase líquida en el sistema de sulfonación de TDB usando la analogía de von Karman en el modelo bidimensional usando la aproximación pseudobinaria a la transferencia de masa.	99
Figura 4-15. Fracciones molares en la interface y en el seno del fluido de TDB y TDBS obtenidas como solución al sistema de ecuaciones usando una aproximación pseudo-binaria.	100

Figura 4-16. Flux de SO ₃ transferido desde la fase gaseosa a la fase líquida en el sistema de sulfonación de TDB en función de la longitud adimensional del reactor al usar un modelo bidimensional y la aproximación pseudobinaria a la transferencia de masa.	101
Figura 4-17. Coeficientes de transporte binarios en la fase gaseosa para el reactor de sulfonación de TDB en función de la longitud para el modelo bidimensional.	101
Figura 4-18 Coeficientes de transporte binarios en la fase líquida para el reactor de sulfonación de TDB en función de la longitud para el modelo bidimensional	102
Figura 4-19. Número de Hatta del sistema de sulfonación de TDB en el modelo bidimensional en función de la longitud.	103
Figura 4-20 Número de Reynolds promedio de la película descendente en el sistema de sulfonación de TDB en función de la longitud	105
Figura 4-21 Número de Reynolds de la fase gaseosa en el sistema de sulfonación de TDB en función de la longitud adimensional.	105
Figura 4-22. Logaritmo en base 10 del número de Reynolds de la película líquida en el reactor de sulfonación de TDB en función del espesor y de la longitud adimensional del reactor.	106
Figura 4-23. Perfil de temperaturas del reactor de sulfonación de TDB en el modelo bidimensional usando el modelado multicomponente.	110
Figura 4-24. Perfiles de conversión en el reactor de sulfonación de TDB en el modelo bidimensional al usar un modelado multicomponente para la transferencia de masa.	110
Figura 4-25. Perfil de viscosidad en el modelo bidimensional usando el modelado multicomponente para la transferencia de masa.	111
Figura 4-26. Concentración de SO ₃ en la fase gaseosa en el sistema de sulfonación de TDB en función de la longitud adimensional del reactor considerando la transferencia de masa como una mezcla multicomponente.	112
Figura 4-27. Concentración de TDB en la fase líquida en función de la longitud adimensional del reactor considerando la transferencia de masa como una mezcla multicomponente y aplicando la analogía de transporte de Chilton-Colburn para el sistema de sulfonación de TDB.	113
Figura 4-28. Concentración de TDB en la fase líquida en función de la longitud adimensional del reactor considerando la transferencia de masa como una mezcla multicomponente y aplicando la analogía de transporte de von Karman para el sistema de sulfonación de TDB.	114
Figura 4-29. Perfil de concentración en la fase líquida de TDBS al usar el modelado multicomponente a la transferencia de masa aplicando la analogía de Chilton-Colburn para el sistema de sulfonación de TDB.	115
Figura 4-30. Perfil de concentración en la fase líquida de TDBS al usar el modelado multicomponente a la transferencia de masa aplicando la analogía de von Karman para el sistema de sulfonación de TDB.	116
Figura 4-31. Perfil de concentración en la interface líquida de SO ₃ al usar el modelado multicomponente a la transferencia de masa aplicando la analogía de Chilton-Colburn.	117

Figura 4-32. Perfil de concentración en la interface líquida de SO ₃ al usar el modelado multicomponente a la transferencia de masa aplicando la analogía de von Karman.	117
Figura 4-33. Flux transferido de SO ₃ al usar el modelado multicomponente a la transferencia de masa aplicando la analogía de Chilton-Colburn.	118
Figura 4-34. Flux transferido de SO ₃ al usar el modelado multicomponente a la transferencia de masa aplicando la analogía de von Karman.	118
Figura 4-35 Perfil bidimensional de temperaturas [K] para la fase líquida usando el modelado multicomponente y la analogía de von Karman	119
Figura 4-36. Perfil bidimensional de temperaturas [K] para la fase líquida usando el modelado multicomponente y la analogía de Chilton-Colburn	120
Figura 4-37 Fracciones de TDBS en la interface y en el seno del fluido al usar la analogía de Chilton-Colburn. Los puntos representan las fracciones en la interface	120
Figura 4-38. Fracciones de TDBS en la interface y en el seno del fluido al usar la analogía de Chilton-Colburn. Los puntos representan las fracciones en la interface	121
Figura 4-39. Fracciones de TDBS en la interface y en el seno del fluido al usar la analogía de von Karman. Los puntos representan las fracciones en la interface	121
Figura 4-40. Fracciones de TDB en la interface y en el seno del fluido al usar la analogía de von Karman. Los puntos representan las fracciones en la interface	122
Figura C-1. Números de Goucher mínimo y máximo esperado en la película descendente	152

Lista de tablas

Tabla 1-1 Algunos sistemas reactivos industriales con sus condiciones de operación y las correlaciones empíricas usadas para modelarlos	7
Tabla 3-1 Factores termodinámicos de la fase gaseosa y la fase líquida en distintas longitudes del reactor en el modelo unidimensional.	41
Tabla 3-2. Resultados de la matriz de coeficientes de transporte usando la analogía de Chilton-Colburn. Coeficientes de transporte en m/s y densidades de flujo en mol/m ² -s.	56
Tabla 3-3. Resultados de la aproximación pseudobinaria para el modelo unidimensional usando la analogía de Chilton-Colburn. Coeficientes de transporte en m/s y densidades de flujo en mol/m ² -s.	56
Tabla 3-4. Resultados de la matriz de coeficientes de transporte usando la analogía de von Karman. Coeficientes de transporte en m/s y densidades de flujo en mol/m ² -s.	57
Tabla 3-5. Resultados de la aproximación pseudobinaria para el modelo unidimensional usando la analogía de von Karman. Coeficientes de transporte en m/s y densidades de flujo en mol/m ² -s.	57
Tabla 4-1 Características principales de algunas referencias sobre el modelado y simulación de reactores de sulfonación.	75
Tabla 4-2 Parámetros utilizados en la simulación del reactor de película descendente.	84
Tabla 4-3. Propiedades físicas para la resolución del modelo.	85
Tabla 4-4. Coeficientes para la capacidad calorífica de las sustancias.	85
Tabla 4-5. Factores termodinámicos de ambas fases para las dos analogías de transporte usadas.	91
Tabla 4-6. Resultados de la aproximación binaria para el modelo bidimensional usando la analogía de Chilton-Colburn. Coeficientes de transporte en m/s y densidades de flujo en mol/m ² -s	93
Tabla 4-7. Resultados de la aproximación binaria para el modelo bidimensional usando la analogía de von Karman. Coeficientes de transporte en m/s y densidades de flujo en mol/m ² -s	93
Tabla 4-8. Valores de salida del modelo bidimensional en la aproximación pseudo binaria.	94

Tabla 4-9. Datos de transporte del modelo bidimensional multicomponente al usar la analogía de Chilton-Colburn. Coeficientes de transporte en m/s y densidades de flujo en mol/m ² -s	108
Tabla 4-10. Datos de transporte del modelo bidimensional multicomponente al usar la analogía de von Karman. Coeficientes de transporte en m/s y densidades de flujo en mol/m ² -s	109
Tabla 4-11. Valores de salida del modelo bidimensional en el modelado multicomponente.	111

1. Introducción

Este capítulo introductorio explica las principales características de la producción de surfactantes aniónicos mediante el proceso reactivo de sulfonación de alquilbencenos lineales. Además de presentar algunos datos económicos generales sobre la industria de los surfactantes, se presentan algunas particularidades tanto del sistema reactivo como del reactor estudiado en esta tesis de maestría. Se trata de un proceso reactivo exotérmico, heterogéneo (involucra las fases gas-líquida) y con cambios drásticos de propiedades físicas de la fase líquida durante el proceso reactivo (como la viscosidad). Todo esto constituye un caso desafiante de modelado y simulación en ingeniería química. Poder contar con una herramienta informática de simulación de este sistema permitirá entender mejor el desempeño del reactor y su optimización. Al final del capítulo se presentaron los objetivos, la metodología, los alcances y la estructura de esta tesis.

1.1 Introducción

Se estima que en 1970 el mercado global de productos derivados de la industria química rondaba los 400 mil millones de USD al año (**United Nations Environment Programme, 2019**); mientras que en el 2020 alcanzó un total de ventas cercano a los 5.9 billones de USD. La industria química es la segunda mayor generadora de empleo directo en la Unión Europea (UE) con cerca del 12% y del 7% en los Estados Unidos de América (E.E. U.U.). Respecto al producto interno bruto (PIB), la industria química representa el 6.4% y 25% para la UE y los E.E.UU., respectivamente (**American Chemistry Council, 2022**); (**The European Chemical Industry Council, AISBL, 2022**). Además, se estima que la industria química incide de forma directa en el 96% de los productos consumidos por el público general (**American Chemistry Council, 2022**). Se prevé que para el 2030, la industria química duplique el valor de sus ventas del año 2017, dicho aumento propiciado por el crecimiento poblacional. Así mismo, se estima para el 2050 una nueva duplicación de tal valor (**United Nations Environment Programme, 2019**).

Debido a la importancia en la economía de los procesos químicos y los desafíos en materia de mitigación del calentamiento global, el diseño de nuevos procesos y/o la optimización de los ya existentes toma gran relevancia. Para lo anterior resulta bastante útil contar con modelos y herramientas que permitan predecir de forma adecuada el comportamiento de los reactores químicos a escala industrial.

Del conjunto de aplicaciones industriales, al menos el 70% de las reacciones ocurren en sistemas que involucran la fase líquida (**Doraiswamy y Üner, 2014**) ya sea en contacto con una fase gaseosa o en contacto con otra fase líquida. En este tipo de sistemas multifásicos, la transferencia de masa de una fase a otra es una etapa importante para la transformación de las materias primas hacia productos. Para considerar el efecto de la transferencia de masa en el desempeño/diseño de unidades de proceso, la industria química ha recurrido preferencialmente al uso de las

correlaciones empíricas y/o a modelos simplificados (v.g., modelos pseudobinarios, difusividad efectiva, etc...). Lo anterior debido a la dificultad de aplicar teorías rigurosas de transferencia de masa multicomponente generalmente debido al alto costo computacional asociado a ellas (**Sherwood *et al.*, 1975**).

Para obtener las correlaciones que permitan determinar la transferencia de masa entre fases, usualmente se escalan experimentos desde unidades de laboratorio hasta planta piloto con el fin de obtener expresiones que puedan describir las condiciones industriales. Este proceso es laborioso e involucra altos costos, puesto que, si el sistema cambia por la adición de otro compuesto o un cambio en la configuración del equipo, se deben de repetir los experimentos y realizar un análisis para obtener otra correlación (**Doraiswamy y Üner, 2014**).

Teniendo en cuenta la evolución positiva y disponibilidad que han tenido las herramientas computacionales (de software y hardware) surge ahora como alternativa la implementación de modelos rigurosos para la predicción de la transferencia de masa multicomponente como instrumento de análisis y diseño de reactores químicos multifásicos. Específicamente, en este trabajo se modelará un reactor industrial de película descendente para la producción de surfactantes con base en el formalismo de Maxwell-Stefan para la transferencia de masa multicomponente.

1.2 Producción de surfactantes por sulfonación de compuestos orgánicos

Un surfactante es un compuesto químico capaz de alterar propiedades interfaciales de los fluidos en los cuales esté presente (v.g., permiten humedecer, solubilizar, dispersar o formar emulsiones). Suelen ser de naturaleza orgánica y poseen extremos hidrofílicos e hidrofóbicos. Los surfactantes se clasifican en cuatro categorías de acuerdo con la carga presente en su extremo hidrofílico, así, pueden ser: catiónicos, aniónicos, anfóteros o no-iónicos (**Nakama, 2017**).

La naturaleza anfipática de los surfactantes les permite interactuar simultáneamente tanto con moléculas de agua como con moléculas orgánicas polares, creando emulsiones o estructuras micelares (**Cheng y Sabatini, 2001**). Por lo anterior son ampliamente usados como productos de limpieza (detergentes y jabones) tanto en el campo industrial como doméstico. (**Kume *et al.*, 2007; Taechangam *et al.*, 2009**).

En el año 2021, la industria de los surfactantes obtuvo ventas cercanas a los 43 mil millones de USD en todo el mundo. La demanda mundial se ubicó en 19 millones de toneladas (**Allied Market Research, 2022**), de los cuales el 33% (alrededor de 6.3 millones) correspondieron a surfactantes aniónicos.

Entre los distintos tipos de surfactantes, los surfactantes aniónicos dominan el mercado, tal y como se presenta en la Figura 1-1 (**Precedence Research, 2022**)

Capítulo 1

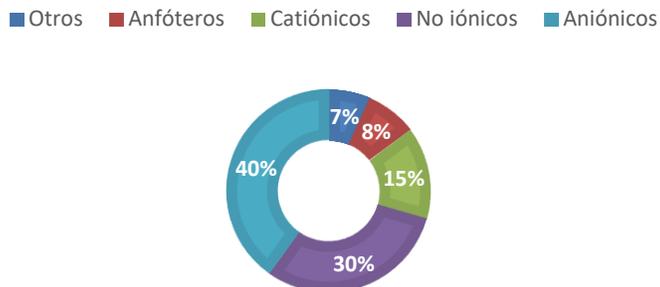
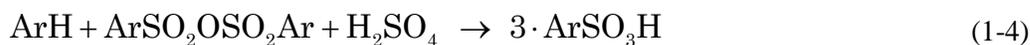


Figura 1-1. Porcentaje de mercado según el tipo de surfactante (**Precedence Research, 2022**)

En Colombia existen cuatro plantas de sulfonación, de las cuales solo dos se dedican a la fabricación del sulfonato para su comercialización mientras que las otras dos lo utilizan para consumo propio (**Gómez Mendoza et al., 2014**). Colombia, en el 2019, importó y exportó surfactantes por valores cercanos a los 3 billones de pesos colombianos (COP) (**Alcaldía de Medellín, 2019**), mientras que en el año 2020 las ventas totales fueron del orden de los 10 billones de COP (**Departamento Administrativo Nacional de Estadística [DANE], 2021**), crecimiento impulsado por la emergencia sanitaria. Colombia exporta principalmente a países del Caribe y Latinoamérica mientras que importa de países como Estados Unidos, China, Francia y Alemania (**Alcaldía de Medellín, 2019**).

La sulfonación es el proceso mediante el cual una molécula de trióxido de azufre se une a una cadena orgánica para formar un sulfonato. Los surfactantes aniónicos son aquellos en el cual la molécula de SO_3 se une al anillo aromático de un alquilbenceno (**Battisti et al., 2020**). Estas reacciones tienen dos características principales: alta exotermicidad (los calores de reacción rondan las 40 kcal/mol SO_3 que reacciona); y que transcurren de forma casi instantánea. Lo anterior dificulta el ajuste de leyes de velocidad para describirlas (**Gutierrez-Gonzalez et al., 1988; Talens-Alesson, 1999**).

La sulfonación de un compuesto aromático (ArH) puede ser descrita por las reacciones mostradas en las Ecuaciones 1-1 a 1-4 (**Roberts, 1998**):



La reacción principal involucra la formación de ácido sulfónico (ArHSO_3) a partir del alquilbenceno (ArH) y el trióxido de azufre (Ecuación (1-1)). En las reacciones (1-2) y (1-3) se producen subproductos no deseados algunos de los cuales pueden derivar a una mayor formación del ácido sulfónico (reacción (1-4)). Dentro de los estándares industriales se recomienda que el porcentaje de ácido sulfúrico en la mezcla tras reacción sea inferior al 0.5% en peso, lo que implica garantizar una baja incidencia de las reacciones (1-2) y (1-3) (**Rubio, 2007**)

En la Figura 1-2 se muestra un esquema simplificado del mecanismo de reacción para la Ecuación (1-1) (**Torres Ortega, 2012**). La reacción es reversible, pero en las condiciones en las que se llevan a cabo industrialmente (temperaturas cercanas a los $40\text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica) la conversión puede alcanzar valores muy elevados (como si fuera irreversible).

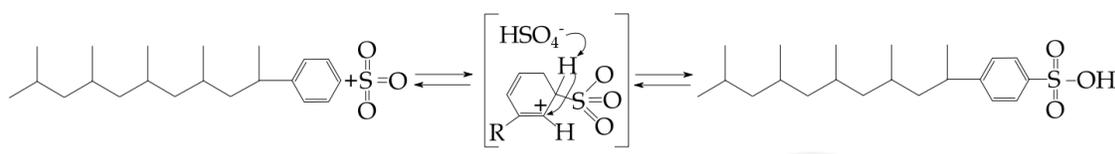


Figura 1-2. Esquema de sulfonación de un alquilbenceno lineal. Nótese que se indica el mecanismo de reacción con los intermediarios producidos. (**Torres Ortega, 2012**).

Los sulfonatos de compuestos orgánicos son de naturaleza ácida. Por lo anterior, en las industrias es común neutralizar el hidrógeno ácido (del grupo carboxilo) y formar una sal para obtener un producto con mayor estabilidad y de manejo más seguro y simple para la comercialización (**Gómez Mendoza et al., 2014**).

El sistema a estudiar será la sulfonación de tridecilbenceno en presencia de trióxido de azufre, para la producción de sulfonato de tridecilbenceno. Las estructuras de los dos compuestos orgánicos se presentan en la Figura 1-3 y la Figura 1-4.

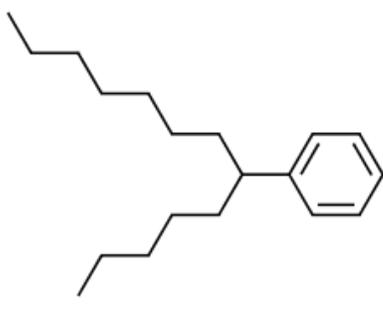


Figura 1-3. Estructura molecular del TDB

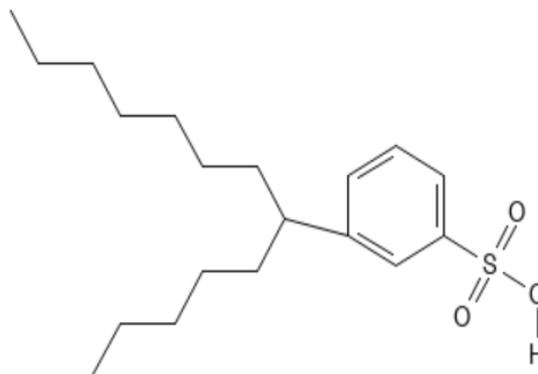


Figura 1-4. Estructura molecular del TDBS.

1.3 Reactores de sulfonación

Las principales características de los reactores de sulfonación son (Russo *et al.*, 2018):

- SO_3 muy diluido en la fase gaseosa con el fin de moderar la velocidad de reacción, controlando la liberación de energía y aumentando la selectividad.
- Alta relación de área superficial de enfriamiento por volumen de gas disuelto en la fase líquida.
- Flujo paralelo de ambas fases.
- Buen mezclado de la interface orgánica líquida con el seno del fluido de la fase orgánica líquida.

Los reactores de película descendente (FFR por su acrónimo del inglés) son los preferidos para las reacciones de sulfonación debido a que presentan una alta tasa de intercambio de calor, su escalado es relativamente sencillo y poseen alta flexibilidad a la hora de modular la relación flujo de fase gaseosa/flujo de fase líquida (Russo *et al.*, 2018). En la Figura 1-5 se muestra un esquema conceptual del reactor. Estos reactores se asemejan a intercambiadores de tubo y coraza: por los tubos se lleva a cabo la reacción y en la coraza viaja el líquido de enfriamiento para refrigerar la mezcla reactiva. Al interior de cada tubo, una película delgada de alquilbenceno cae por las paredes mientras fluye en paralelo una mezcla de SO_3 con aire, el SO_3 migra hacia la fase líquida, ocurren las reacciones y el producto sale al otro extremo del reactor (Batisti *et al.*, 2020).

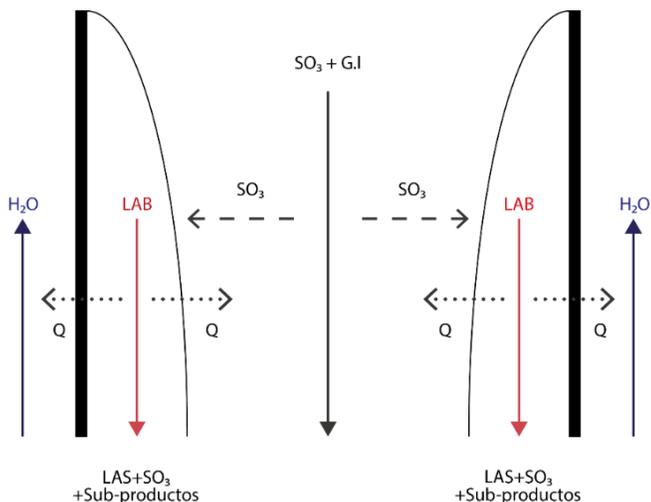


Figura 1-5. Resumen esquemático del proceso de sulfonación al interior del FFR. LAS: Sulfonato de alquilbenceno lineal; G.I: Gas Inerte; LAB: Alquilbenceno lineal; SO_3 : Trióxido de azufre; H_2O : Agua; Q : Calor liberado. Adaptado de (Gómez Mendoza *et al.*, 2014)

A pesar de que la conversión en el proceso de producción de ácidos sulfónicos a partir de alquilbencenos puede estar cercana al 100%, a nivel industrial es poco deseable llevar el sistema a conversión completa debido a que se afectan parámetros de calidad del producto como la viscosidad (la viscosidad de la fase líquida puede aumentar en el orden de 100 veces entre la entrada y la salida incurriendo en un aumento de los costos por bombeo) y el color (generando trazas de colores café y/o negro) (**Gómez Mendoza et al., 2014**). Incluso es posible que en los tanques se siga produciendo producto (mediante las reacciones (1-2) a (1-3)) pero a una tasa muchísimo menor que en el reactor.

El proceso de sulfonación depende de las condiciones dinámicas del fluido. La fase gaseosa se podría considerar que se encuentra en un flujo turbulento plenamente desarrollado, mientras que la fase líquida se desarrolla en una mezcla de regímenes (**Gómez Mendoza et al., 2014, Russo et al., 2018**). Estas características deben ser tenidas en cuenta en el modelamiento del reactor para una correcta predicción del desempeño del equipo.

Debido a que el sistema en estudio es un reactor que involucra dos fases, la transferencia de masa se torna en una etapa crucial a la hora de describir el proceso. El cálculo del coeficiente de transferencia de masa toma especial importancia para la determinación del régimen controlante y, a su vez, para la especificación de las condiciones que prevalecen en el sistema a la hora de diseñar un equipo. Tradicionalmente, en los textos especializados sobre este tema, se ha sugerido el cálculo de los coeficientes de transferencia usando correlaciones empíricas (**Taylor y Krishna, 1993**). La Tabla 1-1 presenta algunas reacciones, sus condiciones de operación industrial, incluyendo flujos típicos para una planta (en el caso de los valores señalado con asterisco *, se reporta la producción total mundial), parámetros de desempeño y algunas correlaciones de transferencia de masa usadas para su modelamiento. Posterior a la tabla, se presentan algunas ecuaciones para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa para sistemas selectos. Si bien algunos sistemas comparten correlaciones, es importante resaltar que esto se debe a la existencia de condiciones físicas comparables (es decir, condiciones hidrodinámicas y de accesorios de los equipos) pero no necesariamente involucran la naturaleza química de las sustancias, sus propiedades de transporte o los cambios inducidos por reacción (**Yu y Xuan, 2017**). Lo anterior tiene como consecuencia que, es común, retroajustar las correlaciones para que sean útiles para el sistema específico bajo estudio (**Taylor y Krishna, 1993**).

Tabla 1-1. Algunos sistemas reactivos industriales con sus condiciones de operación y las correlaciones empíricas usadas para modelarlos

Reacción	Fases	Temperatura	Presión	Flujos típicos	Autor de la correlación	Parámetros de desempeño	Referencia
Oxidación de acetaldehído	Gas-Líquido	60-80 °C	0-3-1 MPa	50-125 l/h	Hughmark, Ecuación (1-5)	Conversión: 99% Rendimiento/ Selectividad: 99%	Shuqing <i>et al.</i> (1992) ; Eckert <i>et al.</i> (2006) ; Hughmark (1967)
Oxidación de ciclohexano	Gas-Líquido	150-160°C	8-9 atm	500000 ton/Año	Akita y Yosihda, Alagy <i>et al.</i> ; Sridhar and Potter	Conversión: 4% Rendimiento/ Selectividad: 80-85%	Bhattacharya, (2005); Pohorecki <i>et al.</i> (1992); Steeman <i>et al.</i> (1961); Akita y Yoshida, (1974); Sridhar y Potter, (1980); Alagy <i>et al.</i> (1974)
Oxidación de cumeno	Gas-Líquido	90-120°C	1 atm	200 m ³ /h	Andrigo <i>et al.</i>	Conversión: 100% Selectividad: 90%	Baynazarov <i>et al.</i> (2018); Andrigo <i>et al.</i> (1992)
Oxidación de etilbenceno	Gas-Líquido	130°C	5 atm	240 kmol/h	Akita y Yoshida Ecuación (1-6)	Conversión: 100% Selectividad: 90%	Welch y Fallon, (2000); Akita y Yoshida, (1974)
Oxidación Tolueno	Gas-Líquido	70-190°C	900 kPa	100 ton/h	Motarjemi	Conversión: 10% Selectividad: 80%	Bingzhen <i>et al.</i> (2010); Motarjemi y Jameson, (1978)

Tabla 1-1 (continuación). Algunos sistemas reactivos industriales con sus condiciones de operación y las correlaciones empíricas usadas para modelarlos

Reacción	Fases	Temperatura	Presión	Flujos típicos	Autor de la correlación	Parámetros de desempeño	Referencia
Cloración de bencenos	Gas-Líquido	20-80°C	1 atm	200000 ton/a*	Chandrasekharan y Calderbank,	Conversión: 100% Selectividad: 60-90%	Beck y Löser, (2000); Chandrasekharan y Calderbank,(1981)
Cloración de p-xileno	Gas-Líquido	120-160°C	1 atm	200000 ton/a*	Chandrasekharan y Calderbank,	Conversión: 100% Selectividad: 60-90%	Markos <i>et al.</i> (1998); Chandrasekharan y Calderbank, (1981)
Cloración de etileno	Gas-Líquido	20-70°C	2.6 bar	86.04 mol/h	Akita y Yoshida Ecuación (1-6); Yeramian; Hughmark (Ecuación (1-5) Fukushima	Conversión: 99% Selectividad: 98%	Akita y Yoshida, (1974); Hughmark (1967); Yeramian <i>et al</i> (1970); Fukushima y Kusaka, (1977); Orejas (1999)
Absorción de NO₂ para producir ácido nítrico	Gas-Líquido	25-40°C	100 kPa	330 ton/día	Bravo y Fair, Ecuación (1-7); Wang; Henriques, Ecuación (1-8),	Conversión: 95% Rendimiento/ Selectividad: 56%	Bravo y Fair (1985); Wang <i>et al.</i> (2005); Henriques <i>et al.</i> (1992) ; Loutet <i>et al.</i> (2011) ; De Paiva y Kachan, (2003).
Absorción de SO₃ para producir ácido sulfúrico	Gas-Líquido	180-260 °C	100-120 kPa	1.9 m ³ /h	Bravo y Fair, Ecuación (1-7); Nawrocki	Conversión: 99% Rendimiento: 99%	Leiva <i>et al.</i> (2020) ; Kiss <i>et al.</i> (2010); Tejeda-Iglesias <i>et al.</i> (2018); Bravo y Fair, (1985); Nawrocki <i>et al.</i> (1991)

Capítulo 1

Tabla 1-1 (continuación). Algunos sistemas reactivos industriales con sus condiciones de operación y las correlaciones empíricas usadas para modelarlos

Reacción	Fases	Temperatura	Presión	Flujos típicos	Autor de la correlación	Parámetros de desempeño	Referencia
Sulfonación de Alquilbencenos Lineales	Gas-Líquido	30-90°C	1-1.5 atm	3 m ³ /h	Gilliland Ecuación (1-9)	Conversión: 97% Rendimiento: 99%	Gilliland y Sherwood (1934); Russo <i>et al.</i> , (2018)

$$k_L = \frac{D}{d_p} \cdot \left(2 + 0.0187 \cdot \left(\text{Re}^{0.484} \cdot \text{Sc}^{0.339} \cdot \left(\frac{d_p \cdot g^{1/3}}{D^{2/3}} \right)^{0.072} \right) \right)^{1.61} \quad (1-5)$$

$$k_L = 0.5 \cdot g^{5/8} \cdot D_L^{1/2} \cdot \rho_L^{3/8} \cdot \gamma^{-3/8} \cdot d_{vs}^{1/2} \quad (1-6)$$

$$k_G = 0.0038 \cdot \left(\frac{D_G}{d_{eq}} \right) \cdot \left(\frac{\rho_G \cdot d_{eq} \cdot (u_{Ge} + u_{Le})}{\mu_G} \right)^{0.8} \cdot \text{Sc}_G^{1/3}$$

$$u_{Ge} = \frac{u_G}{\epsilon \cdot \sin(\alpha)}, \quad u_{Le} = \left(\frac{9 \cdot \Gamma^2 \cdot g}{8 \cdot \rho_L \cdot \mu_L} \right)^{1/3} \quad (1-7)$$

$$k_L = 2 \cdot \sqrt{\frac{D_L}{\pi \cdot 8} \cdot \left(\frac{9 \cdot \Gamma^2 \cdot g}{8 \cdot \rho_L \cdot \mu_L} \right)^{1/3}}$$

$$k_L = 2 \cdot \sqrt{\frac{D_L}{C_1 \cdot \pi \cdot 1 \cdot \cos(\alpha)}} \cdot u_L^{(1-C_2)/2} \quad (1-8)$$

$$k_G = F_1 \cdot 0.023 \cdot \frac{GM}{P} \cdot \text{Re}_G^{-0.17} \cdot \text{Sc}_G^{-0.56} \quad (1-9)$$

Modelado de un reactor de sulfonación de película descendente usando el formalismo de Maxwell-Stefan.

De las anteriores correlaciones, la correlación de **Gilliland y Sherwood (1934)**; ha sido ampliamente usada para la predicción del coeficiente de transferencia de masa. Sin embargo, el uso de correlaciones empíricas puede conllevar a altos costos de experimentación en las etapas de diseño y escalado de los procesos industriales. Estas correlaciones se expresan en función de grupos adimensionales como el número de Reynolds, por lo que tienen en cuenta algunas características hidrodinámicas de las sustancias, pero por norma general, omiten las interacciones termodinámicas y los efectos que vienen dados por la reacción. Como se observa en la Tabla 1-1, las correlaciones empíricas son específicas para unas reacciones con características particulares y solo son extensibles a condiciones que difieran poco de las originales. Rigurosamente, estas expresiones solo son válidas para sistemas binarios. Sin embargo, diferentes autores las sugieren/usan para modelar sistemas multicomponentes algunas veces con modificaciones (retroajustes) a las mismas (**Yu y Xuan, 2017**).

Si bien la información de la Tabla 1-1 presenta una amplia variedad de Ecuaciones para distintos sistemas reactivos (y distan mucho de ser una revisión exhaustiva), las correlaciones empíricas sufren de algunas limitaciones, entre ellas:

- Altos costos de experimentación en el escalado de nuevos procesos desde la escala laboratorio a la escala industrial.
- Dificultades en la aplicabilidad de las correlaciones ante el cambio de la naturaleza química de la mezcla u otras configuraciones del sistema.
- Poca aplicabilidad en sistemas multicomponentes que transfieran más de un componente (**Taylor y Krishna, 1993**), puesto que por norma general las correlaciones son para el transporte de un par de sustancias en una mezcla binaria (**Sherwood et al., 1975**).
- Es común el retroajuste de correlaciones publicadas para otros sistemas con el fin de adaptarlas a sistemas específicos con alguna variante respecto a las condiciones originales (**Yu y Xuan, 2017**).

Por lo anterior, es deseable contar con una metodología que permita predecir los coeficientes de transporte de masa para sistemas multicomponentes a partir de las propiedades fisicoquímicas de las sustancias y su interacción termodinámica, sin hacer uso de retroajustes o técnicas de regresión estadísticas.

Con el fin de ejemplificar los resultados que se pueden alcanzar al modelar un reactor de sulfonación sin el uso de correlaciones empíricas, para un modelo unidimensional simple presentado por **Gómez Mendoza *et al.* (2014)** se obtienen los perfiles de conversión, temperaturas y viscosidad mostrados en la Figura 1-6, la Figura 1-7 y la Figura 1-8 respectivamente

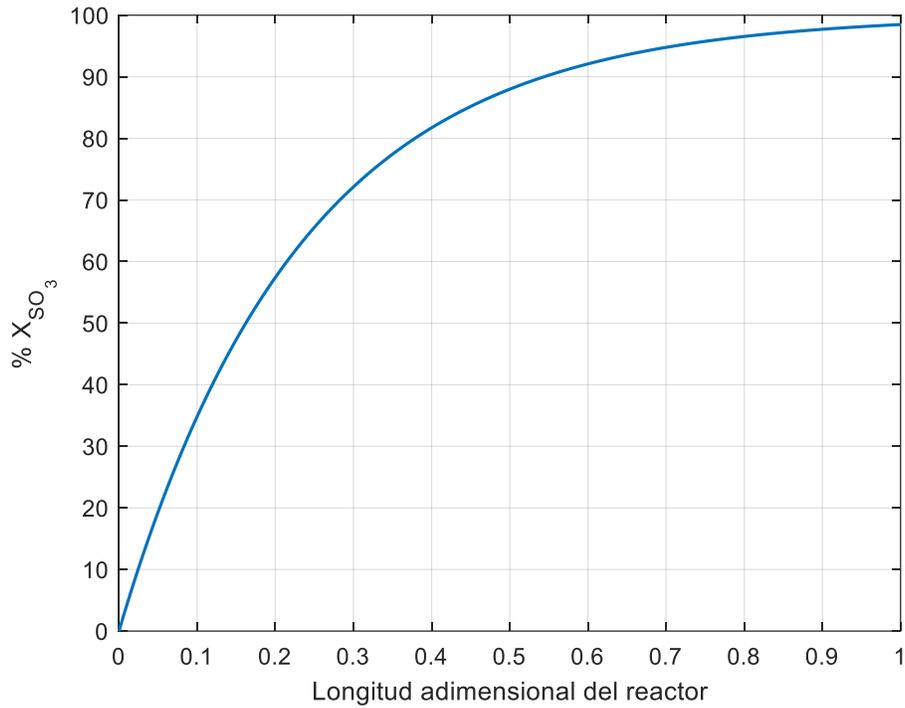


Figura 1-6. Conversión de SO_3 en función de la longitud del reactor para el sistema de sulfonación de TDB usando un modelo unidimensional.

El modelo unidimensional presenta una buena capacidad predictiva de la conversión de trióxido de azufre en el reactor, puesto que la conversión obtenida a la salida del reactor presenta un error porcentual inferior al 0.5%. Sin embargo, en la Figura 1-5 se observa que este modelo no logra predecir de forma correcta la temperatura de la fase líquida, presentando una diferencia de más de 10 K respecto al valor de planta. También se evidencia en la Figura 1-6 que el modelo presenta una predicción de la viscosidad en la fase líquida distante del valor de planta, con desviaciones cercanas al 70% respecto a dicho valor.

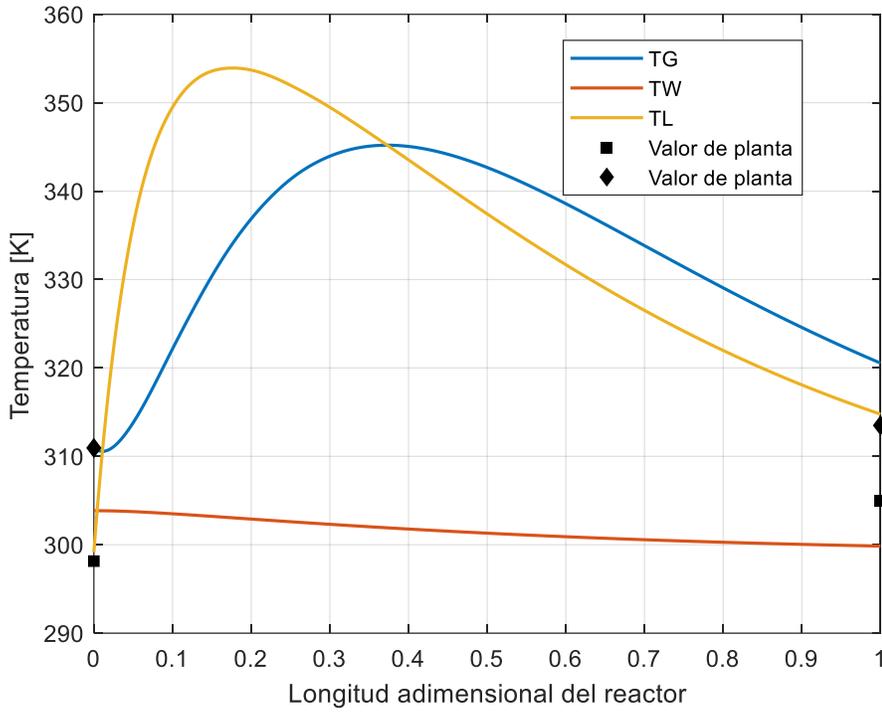


Figura 1-7. Temperaturas en el reactor de sulfonación de TDB en función de la longitud para un modelo unidimensional.

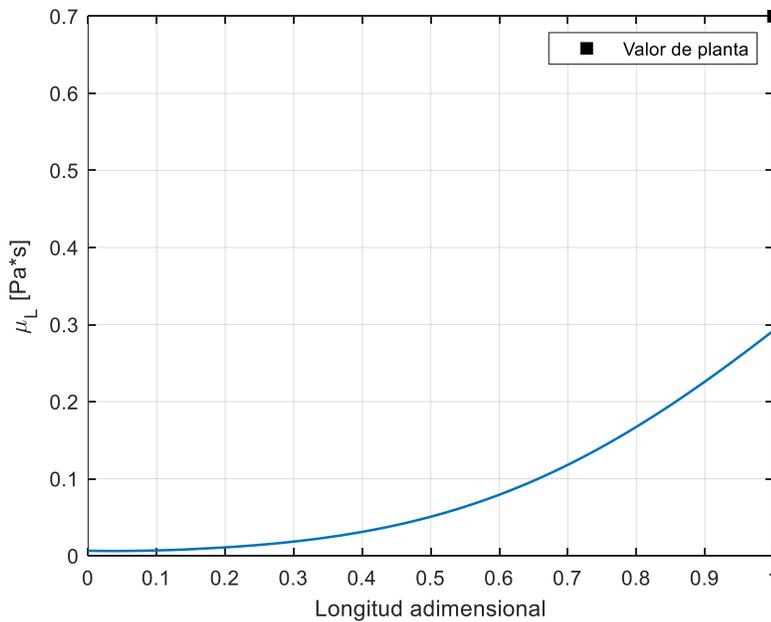


Figura 1-8. Viscosidad de la fase líquida en el reactor de sulfonación de TDB en función de la longitud para un modelo unidimensional.

Por lo anterior, se hace necesario incorporar herramientas distintas al análisis de los sistemas reactivos de sulfonación de película descendente, con el fin de mejorar la calidad de las predicciones y lograr obtener resultados más precisos a la hora de predecir las variables de proceso.

1.4 Objetivos, metodología y alcances de esta tesis

El objetivo principal de esta tesis de maestría en ingeniería química fue el desarrollo de una herramienta computacional de cálculo que permita simular el desempeño de un reactor de sulfonación de película descendente, involucrando el formalismo de Maxwell-Stefan para la transferencia de masa multicomponente. En particular, se estudió la producción del ácido tridecibencensulfónico de (TDBS) a escala industrial. Entre los aspectos destacables de este trabajo se incluye el desarrollo de un modelo representativo del fenómeno reactivo estudiado, así como la comparación con datos de planta que son útiles a la hora de comprobar los alcances del modelado. La herramienta desarrollada en el software MatLab® debe permitir evaluar el reactor industrial y posibilitar el análisis de otras condiciones de proceso (es decir, evaluar distintas condiciones de operación).

En el capítulo 2 se presenta un análisis del equilibrio termodinámico entre fases presentes en el sistema reactivo (gas-líquido), así como el cálculo de los coeficientes de actividad tanto para la fase líquida y los coeficientes de fugacidad de la fase gaseosa a partir de los resultados obtenidos para el modelo unidimensional.

Posteriormente, en el capítulo 3 se presenta el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa usando: (i) una aproximación pseudo-binaria y (ii) un modelado multicomponente. Adicionalmente se consideran dos analogías de transporte distintas, incluyendo los efectos termodinámicos de interacción ejemplificados por la matriz del factor termodinámico. En este capítulo se explora el cálculo del número de Hatta como herramienta para analizar el desempeño del sistema reactivo gas-líquido.

En el capítulo 4 se muestra una revisión de los distintos modelos propuestos en la literatura para describir los reactores de sulfonación de película descendente y se propone el modelo bidimensional desarrollado en esta tesis. En este capítulo se muestran como resultados distintos perfiles de conversión, temperatura y viscosidades para el reactor al usar las analogías de transporte de Chilton-Colburn y de von Karman. También se presentan las matrices de coeficientes de transporte multicomponentes, así como el número de Hatta para el modelo bidimensional a partir de la aproximación pseudo-binaria.

Modelado de un reactor de sulfonación de película descendente usando el formalismo de Maxwell-Stefan.

Finalmente, en el capítulo 5 se recopilan las conclusiones de la tesis y se plantean las perspectivas para trabajos futuros sobre el tema.

1.5 Lista de símbolos y abreviaturas

1.5.1 Abreviaturas

<i>ABREVIATURAS</i>	<i>DESCRIPCIÓN</i>
SO ₃	Trióxido de azufre
FFR	Reactor de película descendente
TDB	Tridecibenceno.
TDBS	Sulfonato de tridecibenceno.

1.6 Referencias

Ackermann, G. (1937). Wärmeübertragung und molekulare Stoffübertragung im gleichen Feld bei großen Temperatur- und Partialdruckdifferenzen. VDI-Forschungsheft, 382.

Alcaldía de Medellín. (Abril 2019). Recuperado de Medellín Digital: https://empresarismo.medellindigital.gov.co/images/inteligencia_mercados/PDF/Fabricacion-de-jabones-y-detergentes-preparados-para-limpiar-y-pulir.pdf

Allied Market Research. (Junio 2022). Allied Market Research. *Surfactants Market*. Recuperado de: <https://www.alliedmarketresearch.com/surfactant-market>

American Chemistry Council. (26 de Mayo de 2022). *The Business of Chemistry by the Numbers*. Obtenido de <https://www.americanchemistry.com/chemistry-in-america/data-industry-statistics/the-business-of-chemistry-by-the-numbers>

Andrigo, P., Caimi, A., d'Oro, P. C., Fait, A., Roberti, L., Tampieri, M., y Tartari, V. (1992). Phenol-acetone process: cumene oxidation kinetics and industrial plant simulation. *Chemical Engineering Science*, 47(9-11), 2511-2516. DOI [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(92\)87085-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)87085-5)

Capítulo 1

- Battisti, R., Machado, R. A., y Marangoni, C. (2020). A background review on falling film distillation in wetted-wall columns: from fundamentals towards intensified technologies. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 150, 107873. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.107873>
- Baynazarov, I. Z., Lavrenteva, Y. S., Akhmetov, I. V., y Gubaydullin, I. M. (2018, December). Mathematical model of process of production of phenol and acetone from cumene hydroperoxide. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1096, No. 1, p. 012197). IOP Publishing. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1096/1/012197>
- Beck, U., y Löser, E. (2000). Chlorinated benzenes and other nucleus-chlorinated aromatic hydrocarbons. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. DOI: https://doi.org/10.1002/14356007.o06_o03
- Bingzhen, C., Xiaorong, H., Jinsong, Z., y Tong, Q. (2010). Modeling, simulation and analysis of the liquid-phase catalytic oxidation of toluene. *Chemical Engineering Journal*, 158(2), 220-224. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal10060623>
- Bravo, J. L., Rocha, J. A., y Fair, J. R. (1985). Mass transfer in gauze packings. *Hydrocarbon processing* (International ed.), 64(1), 91-95.
- Chandrasekharan, K., y Calderbank, P. H. (1981). Further observations on the scale-up of aerated mixing vessels. *Chemical Engineering Science*, 36(5), 818-823. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(81\)85033-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(81)85033-6)
- Cheng, H., y Sabatini, D. A. (2001). Reverse-micellar extraction for micellar-solubilized contaminant and surfactant removal. *Separation and Purification Technology*, 24(3), 437-449. DOI: <https://doi.org/10.1021/es002057r>
- De Paiva, J. L., y Kachan, G. C. (2004). Absorption of nitrogen oxides in aqueous solutions in a structured packing pilot column. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43(7), 941-948. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2003.08.005>
- Departamento Nacional de Estadística DANE, 2021. Recuperado de <https://www.dane.gov.co/index.php/estadisticas-por-tema/industria/encuesta-anual-manufacturera-enam>
- Doraiswamy, L., y Üner, D. (2014). *Chemical Reactor Engineering: Beyond the Fundamentals*. Boca Ratón: Taylor y Francis Group. DOI: <https://doi.org/10.1201/b14951>
- Gilliland, E. R., y Sherwood, T. K. (1934). Diffusion of vapors into air streams. *Industrial and Engineering Chemistry*, 26(5), 516-52. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie50293a010>
- Gómez Mendoza, N. A., Dobrosz-Gómez, I., y Gómez-García, M. Á. (2014). Modeling and simulation of an industrial falling film reactor. *Computers and Chemical Engineering*, 68, 233-241. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2014.05.023>
- Gutierrez-Gonzalez, J., Mans-Teixido, C., y Costa-Lopez, J. (1988). Improved mathematical model for a falling film sulfonation reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 27(9), 1701-1707. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie00081a023>

Modelado de un reactor de sulfonación de película descendente usando el formalismo de Maxwell-Stefan.

- Henriques de Brito, M., Von Stockar, U., y Bomio, P. (1992). Predicting the liquid phase mass transfer coefficient k_L for the Sulzer structured packing Mellapak. In Institution of Chemical Engineers Symposium Series (Vol. 128, No. BOOK_CHAP, pp. B137-B144).
- Kiss, A. A., Bildea, C. S., y Grievink, J. (2010). Dynamic modeling and process optimization of an industrial sulfuric acid plant. *Chemical Engineering Journal*, 158(2), 241-249. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.023>
- Kume, G., Gallotti, M., y Nunes, G. (2008). Review on anionic/cationic surfactant mixtures. *Journal of Surfactants and Detergents*, 11(1), 1-11. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11743-007-1047-1>
- Leiva, C., Flores, V., y Aguilar, C. (2020). A Computer Simulator Model for Generating Sulphuric Acid and Improve the Operational Results, Using Operational Data from a Chemical Plant. *Journal of Sensors*, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1155/2020/8873039>
- Loutet, K. G., Mahecha-Botero, A., Boyd, T., Buchi, S., Reid, D., y Brereton, C. M. (2011). Experimental measurements and mass transfer/reaction modeling for an industrial NO_x absorption process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(4), 2192-2203. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie100436p>
- Markoš, J., Pisu, M., y Morbidelli, M. (1998). Modeling of gas-liquid reactors. Isothermal semibatch and continuous stirred tank reactors. *Computers & Chemical Engineering*, 22(4-5), 627-640. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0098-1354\(97\)00222-6](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(97)00222-6)
- McCready, M. J., y Hanratty, T. J. (1984). A comparison of turbulent mass transfer at gas-liquid and solid-liquid interfaces. In Gas transfer at water surfaces (283-292). Springer, Dordrecht. DOI: https://doi.org/10.1007/978-94-017-1660-4_26
- Motarjemi, M., y Jameson, G. J. (1978). Mass transfer from very small bubbles—the optimum bubble size for aeration. *Chemical Engineering Science*, 33(11), 1415-1423. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(78\)85190-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(78)85190-2)
- Nakama, Y. (2017). Surfactants. *Cosmetic science and technology*, 231-244. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-802005-0.00015-X>
- Nawrocki, P. A., Xu, Z. P., y Chuang, K. T. (1991). Mass transfer in structured corrugated packing. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69(6), 1336-1343. DOI: <https://doi.org/10.1002/cjce.5450690614>
- Pohorecki, R., Bałdyga, J., Moniuk, W., Krzysztoforski, A., y Wójcik, Z. (1992). Liquid-phase oxidation of cyclohexane—modeling and industrial scale process simulation. *Chemical engineering Science*, 47(9-11), 2559-2564. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(92\)87093-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)87093-6)
- Precedence Research. (2023) Precedence Research, Surfactants Market. Retrieved from <https://www.precedenceresearch.com/surfactants-market>
- Roberts, D. W. (1998). Sulfonation technology for anionic surfactant manufacture. *Organic Process Research y Development*, 2(3), 194-202. DOI: <https://doi.org/10.1021/op9700439>

Capítulo 1

- Rubio, M. (2007). Análisis y propuesto de mejoras para el proceso de generación de residuos en la producción de ácidos sulfónicos. Trabajo de Grado. Universidad Nacional de Colombia – Sede Manizales, Manizales, Colombia.
- Russo, V., Milicia, A., Di Serio, M., y Tesser, R. (2019). Falling film reactor modelling for sulfonation reactions. *Chemical Engineering Journal*, 377, 120464. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.162>
- Sherwood, T. K., Pigford, R. L., y Wilke, C. R. (1975). *Mass Transfer*. Michigan: McGraw-Hill.
- Sridhar, T., y Potter, O. E. (1980). Gas holdup and bubble diameters in pressurized gas-liquid stirred vessels. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 19(1), 21-26. DOI: <https://doi.org/10.1021/i160073a004>
- Steeman, J. W. M., Kaarsemaker, S., y Hofsteyn, P. J. (1961). E1. A pilot plant study of the oxidation of cyclohexane with air under pressure. *Chemical Engineering Science*, 14(1), 139-149. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(61\)85066-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(61)85066-5)
- Taechangam, P., Scamehorn, J. F., Osuwan, S., y Rirksomboon, T. (2009). Effect of nonionic surfactant molecular structure on cloud point extraction of phenol from wastewater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 347(1-3), 200-209. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.04.005>
- Talens-Alessio, F. I. (1999). The modelling of falling film chemical reactors. *Chemical Engineering Science*, 54(12), 1871-1881. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(98\)00497-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00497-7)
- Tejeda-Iglesias, M., Szuba, J., Koniuch, R., y Ricardez-Sandoval, L. (2018). Optimization and Modeling of an Industrial-Scale Sulfuric Acid Plant under Uncertainty. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(24), 8253-8266. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00785>
- Wang, G. Q., Yuan, X. G., y Yu, K. T. (2005). Review of mass-transfer correlations for packed columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(23), 8715-8729. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie050017w>
- Welch, V. A., y Fallon, K. J. (2000). Ethylbenzene. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. DOI: https://doi.org/10.1002/14356007.a10_035.pub2

2. Modelos Termodinámicos para la Simulación de un Reactor Industrial de Película Descendente

En este capítulo se discute sobre las aproximaciones disponibles para el cálculo del equilibrio termodinámico entre las fases gas-líquido involucradas en un reactor de película descendente: (i) usando la Ley de Henry y (ii) usando modelos más rigurosos como las formulaciones de equilibrio líquido-vapor con coeficientes de fugacidad y coeficientes de actividad (para las fases gaseosas y líquida, respectivamente). Se enfatizará sobre el uso del modelo de energía libre de Gibbs en exceso UNIFAC-Dortmund para el cálculo del coeficiente de actividad en la fase líquida y la ecuación de estado de Peng-Robinson para el cálculo del coeficiente de fugacidad en la fase gaseosa. Tomando como caso base los resultados de la simulación unidimensional de un reactor de película descendente, se analizará la variación y significancia de los coeficientes de actividad de la fase líquida y de fugacidad de la fase gaseosa en función de la longitud del reactor, evidenciando que la fase gaseosa se acerca a la idealidad, mientras que la fase líquida se desvía de ella.

2.1 Introducción

En el modelado de los sistemas reactivos gas-líquido ha sido ampliamente utilizada la suposición de que existe un equilibrio entre fases. Sin embargo, esta suposición no es del todo válida, y, por lo tanto, debería de considerarse el proceso como un sistema en no equilibrio y resolverlo a partir de la termodinámica del no-equilibrio (**Demirel y Gerbaud, 2019**). Pese a lo anterior, las aproximaciones al modelado de estos sistemas desde el enfoque del “equilibrio” han permitido obtener resultados que reproducen apropiadamente datos reportados de planta.

El equilibrio termodinámico permite relacionar las composiciones de las sustancias en las distintas fases, lo cual resulta altamente útil a la hora de resolver problemas de transferencia de masa entre fases diferentes, situación de especial interés debido a que la reacción en estudio ocurre en la fase líquida pero con un componente que debe migrar desde la fase gaseosa.

El equilibrio termodinámico para una sustancia **i** que se encuentra presente en las fases S y R se puede formular a partir de la igualdad de fugacidades, como se observa en la Ecuación (2-1)

$$\bar{f}_i^S = \bar{f}_i^R \quad (2-1)$$

Modelado de un reactor de sulfonación de película descendente usando el formalismo de Maxwell-Stefan.

Para equilibrios entre fases gaseosas y fases líquidas, se han propuesto distintas aproximaciones a la hora de modelarlo:

2.1.1 Ley de Henry

La formulación de la Ley de Henry es la aproximación más usada para modelar el equilibrio en la interface de los sistemas reactivos bifásicos que incluyen la fase líquida y la fase gaseosa. Sin embargo, en rigor, la ley de Henry sólo es válida para presiones moderadas y composiciones tendientes a cero (Ecuación (2-2)) (Sandler, 2016).

$$H_i = \lim_{x_i \rightarrow 0} \left(\frac{P_i}{x_i} \right) \quad (2-2)$$

En la formulación de Henry, se asume que la especie gaseosa se encuentra altamente diluida en un solvente en la fase líquida y que su comportamiento en la fase gaseosa se acerca a la idealidad, por lo que su fugacidad puede ser expresada como se muestra en la Ecuación (2-3) (Sandler, 2016)

$$\bar{f}_i^L = H_i \cdot x_i = \bar{f}_i^G = P \cdot y_i \quad (2-3)$$

La ley de Henry es válida cuando se puede definir un solvente en el cual el gas se encuentra disuelto en pequeñas cantidades. Sin embargo, en un reactor de sulfonación en la fase líquida se encuentran dos sustancias con propiedades fisicoquímicas distintas, por lo cual el uso de la ley de Henry no es del todo correcto y puede inducir a errores, puesto que se dificulta la definición de una sustancia como solvente (Øyen *et al.*, 2022).

2.1.2 Formulaciones equilibrio líquido vapor

Si se parte de la Ecuación (2-1) y se expresan las fugacidades como un equilibrio líquido vapor, se pueden usar dos aproximaciones distintas (Sandler, 2016):

Formulación $\gamma - \hat{\phi}$

En esta formulación, se definen las fugacidades de la fase líquida y la fase vapor a partir de los coeficientes de actividad y de fugacidad respectivamente, tal y como se muestra en la Ecuación (2-4)

$$\bar{f}_i^L = \gamma_i \cdot x_i \cdot P_i^{\text{sat}} = \bar{f}_i^V = P \cdot y_i \cdot \hat{\phi}_i^V \quad (2-4)$$

Capítulo 2

Los cálculos en equilibrio requieren de un modelo de energía libre de Gibbs en exceso para la fase líquida y una Ecuación de estado para el cálculo de los coeficientes de fugacidad de la fase gaseosa.

Para el cálculo de los coeficientes de actividad en fase líquida, los modelos de energía libre de Gibbs en exceso pueden dividirse en dos grupos: a.) los llamados modelos de composición local, los cuales dependen de la medición de parámetros de interacción experimentales, entre ellos están los modelos de Wilson, Van Laar, NRTL entre otros. b) los modelos de contribución de grupos como UNIFAC, UNIQUAC y UNIFAC-Dortmund. Estos modelos permiten construir las moléculas a partir de grupos funcionales y predecir sus interacciones (**Sandler, 2016**).

Formulación $\hat{\phi} - \hat{\phi}$

En la formulación $\hat{\phi} - \hat{\phi}$, se utiliza una Ecuación de estado cúbica para describir las fugacidades de ambas fases, tal y como se muestra en la Ecuación (2-5)

$$\bar{f}_i^L = \hat{\phi}_i^L \cdot x_i \cdot P = \bar{f}_i^V = P_i \cdot \hat{\phi}_i^V \quad (2-5)$$

La formulación $\phi - \phi$ presenta ventajas respecto a la $\gamma - \phi$ a la hora de predecir el equilibrio en condiciones cercanas al punto crítico de la mezcla (**Sandler, 2016**).

Øyen et al. (2021) mostraron que el usar una Ecuación cúbica de estado en una formulación $\hat{\phi} - \hat{\phi}$ (v.g., SRK) reducía el error porcentual de las predicciones de variables de un sistema reactivo gas-líquido entre el 6 y el 10% al compararlo con las predicciones realizadas al usar la ley de Henry. También mostró que al comparar las mediciones experimentales con las predicciones del equilibrio usando la Ecuación de estado SRK, estas se desviaban entre el 6% y el 20% del valor experimental, mientras que la ley de Henry poseía desviaciones entre el 14% y 40% en algunos casos.

Con el fin de modelar de forma más rigurosa el equilibrio de fases y el sistema reactivo, se optará por una formulación $\gamma - \hat{\phi}$, se calcularon los coeficientes de fugacidad y actividad con la Ecuación de estado de Peng-Robinson y el modelo de UNIFAC-Dortmund respectivamente. El modelo de energía libre de Gibbs en exceso de UNIFAC-Dortmund se escogió debido a que no se encontraron parámetros de interacción para los modelos de composición local como el modelo de Van Laar o NRTL. Por lo anterior, se hace necesario un modelo de contribución de grupos para predecir los coeficientes de actividad en la fase líquida. La Ecuación de estado de Peng-Robinson se escogió

Modelado de un reactor de sulfonación de película descendente usando el formalismo de Maxwell-Stefan.

debido a que el sistema presenta presiones bajas (cercasas a 1.5 bares) y las sustancias presentes en la fase gaseosa no son polares, por lo que dicha Ecuación representará de forma adecuada las características de la fase gaseosa (**Sandler,2016**).

2.2 Modelo de UNIFAC-Dortmund

El modelo de energía libre de Gibbs en exceso de UNIFAC-Dortmund es un método de contribución de grupos, ampliamente usado para el cálculo de coeficientes de actividad en la fase líquida (**Gmehling, et al., 1998; Gómez et al., 2011**).

En este modelo el logaritmo del coeficiente de actividad de la sustancia **i** se muestra en la Ecuación (2-6), como una contribución de una parte combinatoria y una parte residual:

$$\log(\gamma_i) = \log(\gamma_i^c) + \log(\gamma_i^r) \quad (2-6)$$

La contribución combinatoria al logaritmo del coeficiente de actividad se muestra en la Ecuación (2-7)

$$\log(\gamma_i^c) = 1 - B_i + \log(B_i) - 5 \cdot q_i \cdot \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \log\left(\frac{V_i}{F_i}\right) \right) \quad (2-7)$$

Con los parámetros definidos en las Ecuaciones (2-8) a (2-12)

$$B_i = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_{j=1}^n x_j \cdot r_j^{3/4}} \quad (2-8)$$

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_{j=1}^n x_j \cdot r_j} \quad (2-9)$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_{j=1}^n q_j \cdot r_j} \quad (2-10)$$

$$r_i = \sum_{k=1}^n \nu_k^{(i)} \cdot R_k \quad (2-11)$$

$$q_i = \sum_{k=1}^m \nu_k^{(i)} \cdot Q_k \quad (2-12)$$

Capítulo 2

con Q_k, R_k son el área superficial relativa del grupo k y el volumen superficial relativo del grupo k respectivamente. $v_k^{(i)}$ se refiere al número total de grupos k -ésimos en la molécula i ; m y n hacen referencia al total de grupos y de sustancias respectivamente.

La parte residual del logaritmo del coeficiente de actividad (Ecuación (2-6)) se define en la Ecuación (2-13)

$$\log(\gamma_i^r) = \sum_{k=1}^m v_k^{(i)} \cdot (\log(\Gamma_k) - \log(\Gamma_k^{(i)})) \quad (2-13)$$

cuyos parámetros están definidos en las Ecuaciones (2-14) a (2-17)

$$\log(\Gamma_k) = Q_k \cdot \left(1 - \log \left(\sum_{z=1}^m \theta_z \cdot \Psi_{zk} \right) - \sum_{z=1}^m \frac{\theta_z \cdot \Psi_{kz}}{\sum_{p=1}^m \theta_p \cdot \Psi_{pz}} \right) \quad (2-14)$$

$$X_m = \frac{\sum_{j=1}^n v_m^{(j)} \cdot x_j}{\sum_{z=1}^n \sum_{p=1}^m v_p^{(z)} \cdot x_z} \quad (2-15)$$

$$\theta_m = \frac{Q_m \cdot X_m}{\sum_{k=1}^m Q_k \cdot X_k} \quad (2-16)$$

$$\Psi_{nm} = \exp \left(- \frac{a_{nm} + b_{nm} \cdot T + c_{nm} \cdot T^2}{T} \right) \quad (2-17)$$

Para calcular el término $\log(\Gamma_k^{(i)})$ se siguen las mismas Ecuaciones ((2-14) a (2-17)), pero suponiendo una solución que solo contiene moléculas del grupo k .

Los parámetros de interacción binarios entre grupos a_{nm} , b_{nm} , c_{nm} y los volúmenes y áreas superficiales de Van de Waals (R_k y Q_k respectivamente) se tomaron de la página web y del último artículo publicados por el consorcio Dortmund Data Bank (**Dortmund Data Bank, 2023; Constantinescu y Gmehling, 2016**).

2.3 Ecuación de estado de Peng-Robinson

La Ecuación de estado de Peng-Robinson ha sido ampliamente utilizada durante los años debido a su estructura relativamente simple y su amplio rango de aplicabilidad (**Sandler, 2016**). Esta ecuación es válida para el sistema a estudiar debido a que se presentan presiones bajas, elevadas temperaturas y las sustancias en fase gaseosa no se asocian entre sí. La Ecuación de estado es explícita en la presión tal y como se muestra en la Ecuación (2-18):

$$P = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a \cdot \alpha}{V_m^2 + 2 \cdot b \cdot V_m - b^2} \quad (2-18)$$

Sin embargo, para calcular el coeficiente de fugacidad, es más conveniente expresar la Ecuación de estado de Peng-Robinson en función del coeficiente de compresibilidad, como se muestra en la Ecuación (2-19)

$$Z^3 - (1 - B) \cdot Z^2 + (A - 2 \cdot B - 3 \cdot B^2) \cdot Z - (A \cdot B - B^2 - B^3) = 0 \quad (2-19)$$

Para una mezcla, es común usar la regla de mezclado de Van der Waals para combinar los parámetros de las sustancias, así para poder evaluar la Ecuación (2-19), se deben de calcular primero los parámetros $a_c, b_i, \alpha, \kappa, a_i, a_{ij}, b, a, A, B$ los cuales se muestran en las Ecuaciones (2-20) a (2-29) (**Belfiore y Gómez-García, 2018**).

$$a_c = 0.45723553 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c^2} \quad (2-20)$$

$$b_i = 0.07779607 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad (2-21)$$

$$\alpha = \left(1 + \kappa \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2 \quad (2-22)$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226 \cdot \omega - 0.26992 \cdot \omega^2 \quad (2-23)$$

$$a_i = a_c \cdot \alpha \quad (2-24)$$

$$a_{ij} = (a_i \cdot a_j)^{(1/2)} \cdot (1 - k_{ij}) \quad (2-25)$$

$$b = \sum x_i \cdot b_i \quad (2-26)$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot a_{ij} \quad (2-27)$$

Capítulo 2

$$A = \frac{a \cdot P}{(R \cdot T)^2} \quad (2-28)$$

$$B = \frac{b \cdot P}{R \cdot T} \quad (2-29)$$

Y el coeficiente de fugacidad se define en la Ecuación (2-30)

$$\log(\hat{\phi}_i) = -\log(Z - B) + \frac{B_i}{B} \cdot (Z - 1) - \frac{A}{B \cdot \sqrt{8}} \cdot \left(\frac{2 \sum_j x_j \cdot A_{ji}}{A} - \frac{B_i}{B} \right) \cdot \log \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2}) \cdot B}{Z + (1 - \sqrt{2}) \cdot B} \right) \quad (2-30)$$

A partir de los resultados del modelo unidimensional, en la Figura 2-1 se presenta la variación de los coeficientes de fugacidad de la fase gaseosa (calculados con la Ecuación (2-30)) en función de la longitud adimensional del reactor

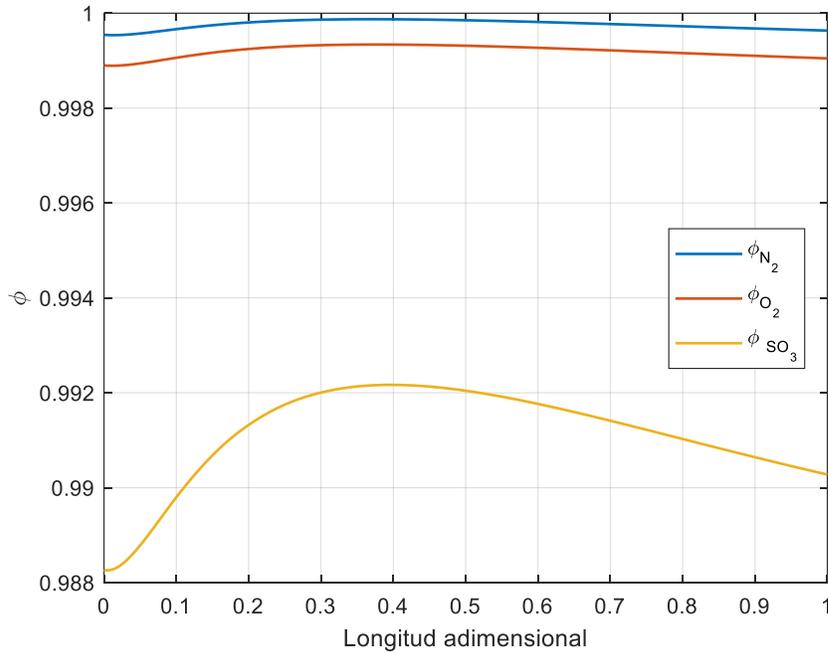


Figura 2-1. Coeficientes de fugacidad de la fase gaseosa del sistema de sulfonación de TDB para el modelo unidimensional en función de la longitud del reactor

De la Figura 2-1 se observó que la fase gaseosa se comporta casi de forma ideal, puesto que los coeficientes de fugacidad son cercanos a la unidad. El comportamiento del coeficiente de fugacidad del trióxido de azufre es análogo al comportamiento de la temperatura en el reactor, creciente hacia

Modelado de un reactor de sulfonación de película descendente usando el formalismo de Maxwell-Stefan.

una longitud adimensional de 1/3 y luego decreciente tras pasar el pico de temperatura (ver Figura 1-7).

En la Figura 2-2 se presenta la variación de los coeficientes de actividad (calculados usando la Ecuación (2-6)) en la fase líquida.

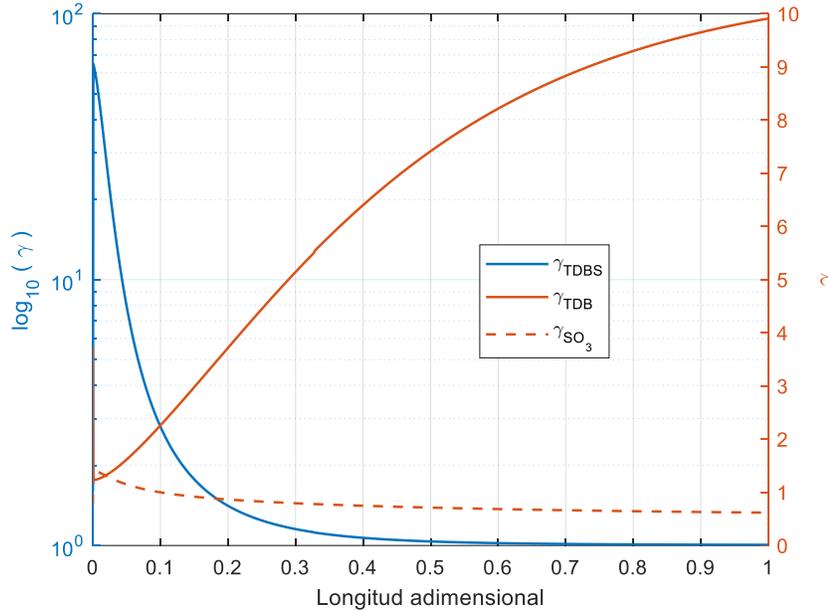


Figura 2-2. Coeficientes de actividad del sistema de sulfonación de TDB en la fase líquida en función de la longitud del reactor

A partir de la Figura 2-2, se observó que la mezcla es altamente no ideal, puesto que los coeficientes de actividad de las tres sustancias se alejan de manera marcada de la unidad. A medida que aumenta la longitud adimensional del reactor, los comportamientos del TDB y del TDBS son opuestos: el coeficiente de actividad del TDB empieza a ascender a medida que su fracción molar disminuye, mientras que el TDBS presenta el comportamiento inverso, a medida que aumenta la longitud del reactor aumenta su fracción molar y disminuye el coeficiente de actividad. Se observó que los coeficientes de actividad se alejan de la unidad para todas las longitudes del reactor, por lo que la mezcla será altamente no ideal. Incluso para el SO_3 cuyas fracciones molares son tendientes a 0 se encuentran coeficientes de actividad que distan de la unidad. También se observa que los coeficientes de actividad de TDB y TDBS a fracciones molares cercanas a 0 son elevados, por lo que se presentará una alta interacción entre las moléculas al inicio y al final del reactor.

2.4 Conclusiones

Se presentaron los conceptos del equilibrio entre fases presente en el reactor de película descendente. A su vez se mostraron las Ecuaciones para el cálculo de los coeficientes de actividad para la fase líquida y de fugacidad para la fase gaseosa, utilizando el modelo de UNIFAC-Dortmund y la Ecuación de estado de Peng-Robinson respectivamente. A partir de los resultados de un modelo unidimensional se obtuvieron perfiles que describen los coeficientes de actividad para la fase líquida y los coeficientes de fugacidad para la fase gaseosa, caracterizando termodinámicamente el sistema reactivo bifásico.

Se mostró como la fase gaseosa del reactor se aproxima a la idealidad puesto que los coeficientes de fugacidad se acercan a la unidad, mientras que los coeficientes de actividad de la fase líquida se alejan considerablemente de la unidad. El coeficiente de actividad de TDBS tiende a disminuir a medida que aumenta la longitud del reactor, mientras que el coeficiente de actividad de TDB presenta el comportamiento opuesto.

Las herramientas para predecir el equilibrio termodinámico expuestas en este capítulo serán útiles para el cálculo de las fracciones en la interface y las matrices de coeficientes de transferencia de masa, como se observará en el siguiente capítulo donde se analizará el cálculo de los coeficientes de transferencia de materia y la densidad de flujo transferido de SO_3 .

2.5 Lista de símbolos y abreviaturas

2.5.1 Abreviaturas

<i>Abreviaturas</i>	<i>Descripción</i>
SO_3	Trióxido de azufre
FFR	Reactor de película descendente
TDB	Tridecibenceno.
TDBS	Sulfonato de tridecibenceno.

2.5.2 Símbolo con letras

<i>Símbolo</i>	<i>Descripción</i>
a_{nm}	Parámetro de interacción binario modelo UNIFAC-Dortmund
A	Parámetro necesario para calcular el coeficiente de fugacidad en la Ecuación de estado de Peng-Robinson.
b_{nm}	Parámetro de interacción binario modelo UNIFAC-Dortmund
b	Parámetro de la Ecuación de estado de Peng-Robinson
B_i	Parámetro necesario para calcular el coeficiente de actividad en el modelo de UNIFAC-Dortmund y para el coeficiente de fugacidad en la Ecuación de estado de Peng-Robinson
c_{nm}	Parámetro de interacción binario modelo UNIFAC-Dortmund
F_i	Parámetro necesario para calcular el coeficiente de actividad en el modelo de UNIFAC-Dortmund
\bar{f}_i^S	Fugacidad molar parcial de la sustancia i en la fase S
k_{ij}	Parámetro de interacción binario entre las sustancia i,j en la Ecuación de estado de Peng-Robinson
P	Presión del sistema [kPa]
q_i	Área superficial relativa del compuesto i
Q_k	Área superficial relativa del grupo k
r_i	Volumen de van der Waals relativa del componente i
R	Constante universal de los gases

<i>Símbolo</i>	<i>Descripción</i>
R_K	Volumen superficial relativo del grupo k
T	Temperatura [K]
V_m	Volumen molar en la Ecuación de estado de Peng-Robinson. [mol/m ³]
V_i	Parámetro necesario para calcular el coeficiente de actividad en el modelo de UNIFAC-Dortmund
X_m	Parámetro necesario para calcular la parte residual del coeficiente de actividad en el modelo UNIFAC-Dortmund
x_i	Fracción molar de la sustancia i en la fase líquida
y_i	Fracción molar de la sustancia i en la fase gaseosa

2.5.3 Subíndices

<i>Subíndice</i>	<i>Descripción</i>
c	Propiedad crítica
i	Indicador sustancia i.
ij	Par binario de interacción

2.5.4 Superíndices

<i>Superíndice</i>	<i>Descripción</i>
V	Fase vapor
L	Fase líquida
C	Contribución combinatoria al coeficiente de actividad

Superíndice	Descripción
r	Contribución residual al coeficiente de actividad

2.5.5 Letras griegas

<i>Letra griega</i>	<i>Descripción</i>
α	Parámetro Ecuación de estado de Peng-Robinson
Φ	Factor de corrección a la transferencia de masa
θ_m	Parámetro necesario para calcular la parte residual del coeficiente de actividad en el modelo UNIFAC-Dortmund
Ψ_{nm}	Parámetro necesario para calcular la parte residual del coeficiente de actividad en el modelo UNIFAC-Dortmund
$\Gamma_k^{(i)}$	Parámetro necesario para calcular la parte residual del coeficiente de actividad en el modelo UNIFAC-Dortmund
Γ_k	Parámetro necesario para calcular la parte residual del coeficiente de actividad en el modelo UNIFAC-Dortmund
$\nu_k^{(i)}$	Número total de grupos k-ésimos en la molécula i en el modelo UNIFAC-Dortmund
γ_i	Coefficiente de actividad de la sustancia i
ω	Factor acéntrico de Pitzer
κ	Parámetro necesario para calcular el coeficiente de actividad con la Ecuación de estado de Peng-Robinson
$\hat{\phi}_i$	Coefficiente de fugacidad en la fase gaseosa de la sustancia i

2.6 Referencias

- Belfiore, L. A., y Gómez-García, M. Á. (2018). Transport Phenomena for Chemical Reactor Design. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 1-65. DOI: <https://doi.org/10.1002/0471238961.tranbelf.a01.pub2>
- Constantinescu, D., & Gmehling, J. (2016). Further development of modified UNIFAC (Dortmund): revision and extension 6. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 61(8), 2738-2748. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00136>
- DDB Consortium (2023). Parameters of the Modified UNIFAC (Dortmund) Model. Consultado el 16 de septiembre de 2023. Recuperado de [Published Parameters UNIFAC\(Do\) - DDBST GmbH](#)
- Gmehling, J., Lohmann, J., Jakob, A., Li, J., y Joh, R. (1998). A modified UNIFAC (Dortmund) model. 3. Revision and extension. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 37(12), 4876-4882. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie980347z>
- Gómez-García, M. Á., Fontalvo Alzate, J., y García Cárdenas, J. A. (2011). *Difusión y reacción en medios porosos*. Manizales: Universidad Nacional de Colombia.
- Øyen, S. B., Jakobsen, H. A., Haug-Warberg, T., y Solsvik, J. (2022). Mass transfer modeling and sensitivity study of low-temperature Fischer-Tropsch synthesis. *Chemical Engineering Science*, 259, 117774. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117774>
- Øyen, S. B., Jakobsen, H. A., Haug-Warberg, T., y Solsvik, J. (2021). Interface Mass Transfer in Reactive Bubbly Flow: A Rigorous Phase Equilibrium-Based Approach. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(48), 17705-17732. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c03131>
- Sandler, S. (2016). *Chemical, biochemical and engineering thermodynamics*. Hoboken, NJ: John Wiley y Sons, Inc. DOI: <https://doi.org/10.1021/ed055pa388.1>

3.3. Modelos de Transporte de Masa para la Simulación de un Reactor Industrial de Película Descendente

En este capítulo se analizan varios conceptos de transporte de masa multicomponente útiles para modelar un reactor industrial de sulfonación de película descendente. Primero se introdujeron los conceptos de la teoría de doble película para formular la transferencia de masa entre ambas fases. Luego, se presentó el formalismo riguroso de Maxwell-Stefan para la transferencia de masa multicomponente, el cual involucra el llamado factor termodinámico, calculado a partir de la Ecuación de estado de Peng-Robinson para la fase gaseosa y del modelo de energía libre de Gibbs en exceso de UNIFAC-Dortmund para la fase líquida. Posteriormente, se discutió la teoría a partir de la cual se predijeron los coeficientes de transporte tomando en cuenta tanto las analogías de von Karman como de Chilton-Colburn. Se compararon los resultados del modelamiento y simulación del reactor obtenidos para la aproximación de mezcla pseudobinaria vs. el modelado multicomponente. Finalmente se introdujo el número de Hatta, concepto útil para el análisis y caracterización del sistema en estudio.

3.1 Teoría de doble película

En la teoría de película se propone que toda la resistencia a la transferencia de masa entre dos fases se concentra en una pequeña película o capa límite la cual está adyacente a la interface (**Lewis y Whitman, 1924**). La transferencia de masa ocurre en esta película mediante difusión molecular. Fuera de la película en el seno del fluido el nivel de mezclado o la turbulencia es lo suficientemente alta para que los gradientes de composición sean nulos. La transferencia de masa se da en la dirección normal de la interface, donde se asume que se alcanza un equilibrio termodinámico que determina las composiciones en ambas fases (**Taylor y Krishna, 1993**). La Figura 3-1 representa esquemáticamente la formulación de la teoría de doble película para un sistema gas-líquido en estado estable.

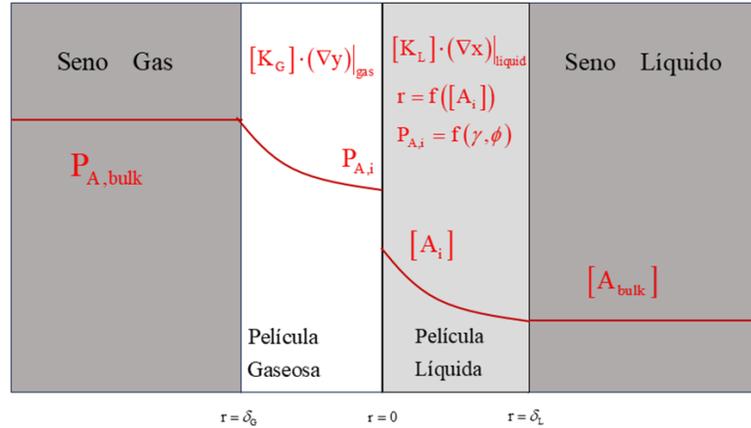


Figura 3-1. Representación esquemática de la teoría de doble película en estado estable

Con base en lo anterior, una molécula de A que migra desde el seno del gas experimenta una resistencia a la transferencia de masa en una película en su propia fase. Posteriormente llegará a la interface del lado de la fase gaseosa (alcanzando un valor de $p_{A,i}$) donde una relación de equilibrio termodinámico determina su composición en la interface líquida, $[A]^*$, y se presentará otra resistencia a la transferencia de masa desde la interface líquida hasta el seno del fluido.

En estado estable la densidad de flujo transferido de A desde el seno de la fase gaseosa hasta la interface gaseosa es igual al densidad de flujo transferido desde la interface líquida hasta el seno de la fase líquida, como se ejemplifica en la Ecuación (3-1)

$$N_A = k_G \cdot (P_{A,bulk} - P_{A,interfase}) = k_L \cdot (C_{A,interfase}^L - C_{A,bulk}^L) \quad (3-1)$$

Donde la concentración en la interface de la fase líquida está definida por el equilibrio termodinámico con la presión parcial en la interface gaseosa.

3.2 Formalismo de Maxwell-Stefan

La difusión es el mezclado que se presenta entre moléculas de dos o más especies debido al movimiento aleatorio que se produce cuando los átomos y las moléculas se distribuyen en el espacio (Bird *et al*, 2002). En ingeniería química se han postulado varias teorías para describir los procesos difusivos, entre ellas destacan dos: La ley de Fick y el formalismo de Maxwell-Stefan (Taylor y Krishna, 1993). El formalismo de Maxwell-Stefan para la transferencia de masa, presenta dos ventajas principales respecto a la ley de Fick: a) el formalismo de Maxwell-Stefan está formulado de forma explícita para sistemas multicomponentes, a diferencia de la ley de Fick, la cual tiene formulaciones multicomponentes pero en estas se pueden presentar fenómenos como difusividades negativas las cuales no tienen sentido físico y b) el formalismo de Maxwell-Stefan permite separar los efectos de arrastre y fricción de las moléculas de los efectos termodinámicos de interacción entre sustancias. Para la derivación del

formalismo se recomienda al lector dirigirse a los textos *Multicomponent Mass Transfer* (**Taylor y Krishna, 1993**) y *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems* (**Cussler, 2009**).

En las ecuaciones a continuación se usará r como coordenada de un balance diferencial a partir de lo mostrado en la Figura 3-1. Es importante notar que esta letra indica una coordenada espacial que no necesariamente implica el uso de coordenadas radiales.

El formalismo de Maxwell-Stefan permite correlacionar los cambios en el logaritmo de la actividad de la sustancia i con las difusividades binarias de la sustancia i con las demás y las densidades de flujo transferidas de las demás sustancias en la mezcla. Así, una forma de expresar el formalismo para una sustancia dada se presenta en la Ecuación (3-2) (**Taylor y Krishna, 1993**)

$$\left. \frac{d(\log(a_i))}{dr} \right|_{T,P} = \left. \frac{x_i}{R \cdot T} \frac{d\mu_i}{dr} \right|_{T,P} = \sum_{j=1}^n \frac{x_i N_j - x_j N_i}{c_t \mathcal{D}_{ij}} \quad (3-2)$$

En la Ecuación (3-2) a_i representa la actividad de la sustancia i , x_i representa la fracción molar de la sustancia i , R representa la constante universal de los gases, T la temperatura, μ_i es el potencial químico de la sustancia i , P es la presión, N_j es el densidad de flujo molar de la sustancia j , C_t representa la concentración total y el término \mathcal{D}_{ij} representa la difusividad de Maxwell-Stefan binaria de la sustancia i en presencia de la sustancia j .

Para un sistema de n componentes, se pueden plantear $n-1$ ecuaciones como la (3-2), debido a que la restricción molar de la sumatoria de las fracciones molares hace que la enésima Ecuación sea linealmente dependiente.

Si bien puede expresarse el formalismo de Maxwell-Stefan en función del cambio del potencial químico, su aplicación es limitada, puesto que por norma general no se conocen las densidades de flujo transferidas de las sustancias y los valores de las densidades de flujo son las cantidades de interés práctico en problemas de diseño. Por lo anterior es común expresar el modelo de Maxwell-Stefan en función del gradiente de composiciones y reescribir la Ecuación (3-2) en forma matricial tal y como se muestra en la Ecuación (3-3) (**Taylor y Krishna, 1993**):

$$\mathbf{J} = -c_t [\mathbf{B}]^{-1} [\mathbf{\Gamma}] (\nabla \mathbf{x}) \quad (3-3)$$

Donde \mathbf{J} es un vector que representa las densidades de flujo difusivas de $n-1$ sustancias presentes en la mezcla, C_t representa la concentración total y las matrices \mathbf{B} y $\mathbf{\Gamma}$ son matrices que representan los efectos de fricción entre moléculas y las interacciones termodinámicas, respectivamente. La matriz $\mathbf{\Gamma}$ es comúnmente llamada factor termodinámico.

Los elementos de la matriz B representan los efectos de fricción entre las moléculas y se definen en la Ecuación (3-4). Estos efectos son dependientes de la composición:

$$B_{ii} = \frac{x_i}{D_{in}} + \sum_{k=1, k \neq i}^n \frac{x_k}{D_{ik}} \quad (3-4)$$

$$B_{ij} = -x_i \left(\frac{1}{D_{ij}} - \frac{1}{D_{in}} \right), i \neq j$$

Sin bien la formulación del modelo de Maxwell-Stefan mostrado en la Ecuación (3-3) es la más común, existe una forma equivalente en función de los coeficientes de transporte tal y como se muestra en la Ecuación (3-5) (**Taylor y Krishna, 1993**).

$$J = [\bar{K}_G](\nabla x) \quad (3-5)$$

Esta formulación permite trazar paralelismos y comparaciones directas entre las distintas correlaciones empíricas presentadas en la literatura y el formalismo de Maxwell-Stefan. Formular el modelo de Maxwell-Stefan en función de los coeficientes de transporte permite obtener soluciones analíticas a ciertos casos simples. La anterior forma de presentar el formalismo tiene consigo la suposición del uso de la teoría de película.

3.3 Factor Termodinámico

La matriz del factor termodinámico relaciona las interacciones termodinámicas entre las sustancias, las cuales afectan el transporte de estas. El factor termodinámico es una matriz que brinda información sobre la idealidad del sistema. Entre más cercana sea la matriz a la matriz identidad, más ideal es la mezcla que se está analizando. Si la matriz del factor termodinámico se aleja de la matriz identidad, la mezcla analizada será altamente no ideal.

La matriz del factor termodinámico se define en la Ecuación (3-6) para sustancias gaseosas, mientras que para sustancias en fase líquida se define en la Ecuación (3-7), donde $\delta_{i,j}$ representa el delta de Kroenecker. Para un sistema de **n** componentes, la matriz del factor termodinámico será una matriz cuadrada de tamaño **n-1**.

$$\Gamma_{i,j} = \delta_{i,j} + y_i \left(\frac{\partial(\log(\hat{\phi}_i))}{\partial y_j} \right)_{T,P,x_{k \neq j}} \quad (3-6)$$

$$\Gamma_{i,j} = \delta_{i,j} + x_i \left(\frac{\partial(\log(\gamma_i))}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_{k \neq j}} \quad (3-7)$$

3.3.1 Factor Termodinámico con el modelo UNIFAC-Dortmund

Esta sección se basa en el desarrollo publicado por **Gómez-García *et al.* (2011)**. El procedimiento para obtener las expresiones presentadas en esta sección se detalla en el Anexo A.

En el modelo de UNIFAC-Dortmund el logaritmo del coeficiente de actividad se relaciona como una contribución de una parte residual y una parte combinatoria, tal y como se presenta en la Ecuación (3-8):

$$\log(\gamma_i) = \log(\gamma_i^c) + \log(\gamma_i^r) \quad (3-8)$$

Las derivadas en la Ecuación (3-7) son derivadas restringidas para n-1 componentes. Éstas pueden calcularse a partir de las derivadas sin restringir tal y como se muestra en la Ecuación (3-9), donde el superíndice * indica que son derivadas sin restringir, y x_n representa el enésimo compuesto.

$$\left(\frac{\partial(\log(\gamma_i))}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_{k \neq j}} = \left(\frac{\partial(\log(\gamma_i))}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_{k \neq j}}^* - \left(\frac{\partial(\log(\gamma_i))}{\partial x_n} \right)_{T,P,x_{k \neq j}}^* \quad (3-9)$$

A partir de la definición del modelo de UNIFAC-Dortmund (ver Ecuación (3-8)), la derivada sin restringir para el a-ésimo compuesto se muestra en la Ecuación (3-10)

$$\left(\frac{\partial(\log \gamma_i)}{\partial x_a} \right)_{T,P,x_{k \neq j}}^* = \frac{\partial(\log(\gamma_i^c))}{\partial x_a} + \frac{\partial(\log(\gamma_i^r))}{\partial x_a} \quad (3-10)$$

La contribución combinatoria al coeficiente de actividad se muestra en la Ecuación (2-7) y se presenta de nuevo en la Ecuación (3-11)

$$\log(\gamma_i^c) = 1 - B_i + \log(B_i) - 5 \cdot q_i \cdot \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \log\left(\frac{V_i}{F_i}\right) \right) \quad (3-11)$$

Derivando la Ecuación (2-7) respecto a la a-ésima fracción molar, se obtiene la Ecuación (3-12), que muestra la derivada del logaritmo combinatorio de la sustancia **i** respecto a la fracción molar del compuesto **a**.

$$\frac{\partial(\log(\gamma_i^c))}{\partial x_a} = B_a \cdot (1 - B_i) + 5 \cdot q_i \cdot (V_a - F_a) \cdot \left(1 - \frac{V_i}{F_i} \right) \quad (3-12)$$

La parte residual del logaritmo del coeficiente de actividad se define en la Ecuación (2-13)

$$\log(\gamma_i^r) = \sum_{k=1}^m V_k^{(i)} \cdot (\log(\Gamma_k) - \log(\Gamma_k^{(i)})) \quad (3-13)$$

Derivando la Ecuación (2-13) respecto a la composición de la sustancia **a** se obtiene la Ecuación (3-14).

$$\frac{\partial(\log(\gamma_i^r))}{\partial \mathbf{x}_a} = \sum_{k=1}^m \nu_k^{(i)} \cdot \left(\frac{\partial(\log(\Gamma_k))}{\partial \mathbf{x}_a} \right) \quad (3-14)$$

El término $\log(\Gamma_k)$ se puede escribir de la forma mostrada en la Ecuación (3-15)

$$\log(\Gamma_k) = Q_k \cdot \left(1 - \log(P_k) - \sum_{z=1}^m \frac{\theta_z \cdot \Psi_{kz}}{P_z} \right) \quad (3-15)$$

Derivando la Ecuación (3-15) se obtiene la Ecuación (3-16)

$$\frac{\partial(\log(\Gamma_k))}{\partial \mathbf{x}_a} = Q_k \cdot \left(-\frac{1}{P_k} \cdot \frac{\partial(P_k)}{\partial \mathbf{x}_a} - \sum_{z=1}^m \frac{\partial \left(\frac{\theta_z \cdot \Psi_{kz}}{P_z} \right)}{\partial \mathbf{x}_a} \right) \quad (3-16)$$

Expandiendo la regla del cociente para el último término da como resultado la Ecuación (3-17)

$$\frac{\partial(\log(\Gamma_k))}{\partial \mathbf{x}_a} = Q_k \cdot \left(-\frac{1}{P_k} \cdot \frac{\partial(P_k)}{\partial \mathbf{x}_a} - \sum_{z=1}^m \frac{\frac{\partial(\theta_z \cdot \Psi_{kz})}{\partial \mathbf{x}_a} \cdot P_z - \theta_z \cdot \Psi_{kz} \cdot \frac{\partial(P_z)}{\partial \mathbf{x}_a}}{(P_z)^2} \right) \quad (3-17)$$

Teniendo en cuenta que P_j es función de θ_m , el cual a su vez es función de X_m , se mostrarán sus respectivas derivadas a continuación en lugar de ampliar la expresión en la Ecuación (3-17).

En la Ecuación (3-18) se muestra la derivada de X_m respecto a la fracción molar:

$$X_{ma} = \frac{\partial X_m}{\partial \mathbf{x}_a} = X_m \cdot \left(\frac{\nu_m^{(a)}}{\left(\sum_{j=1}^n \nu_m^{(a)} \cdot X_j \right)} - \frac{\left(\sum_{p=1}^m \nu_p^{(a)} \right)}{\left(\sum_{z=1}^n \sum_{p=1}^m \nu_p^{(z)} \cdot X_z \right)} \right) \quad (3-18)$$

En la Ecuación (3-19) se presenta la derivada de θ_m respecto a la fracción molar

$$\theta_{ma} = \frac{\partial \theta_m}{\partial \mathbf{x}_a} = \theta_m \cdot \left(\frac{X_{ma}}{X_m} - \frac{\left(\sum_{k=1}^m Q_k \cdot X_{ka} \right)}{\left(\sum_{k=1}^m Q_k \cdot X_k \right)} \right) \quad (3-19)$$

La Ecuación (3-20) presenta la derivada del término P_j :

$$P_{ja} = \frac{\partial(P_j)}{\partial x_a} = \sum_{z=1}^m \frac{\partial(\theta_z)}{\partial x_a} \cdot \Psi_{zj} = \sum_{z=1}^m \theta_{za} \cdot \Psi_{zj} \quad (3-20)$$

Reemplazando los términos en la Ecuación (3-17) se obtiene la Ecuación (3-21):

$$\frac{\partial(\log(\Gamma_k))}{\partial x_a} = Q_k \cdot \left(-\frac{1}{P_k} \cdot P_{ka} - \sum_{z=1}^m \frac{\Psi_{kz} \cdot \theta_{za} \cdot P_z - \theta_z \cdot \Psi_{kz} \cdot P_{za}}{(P_z)^2} \right) \quad (3-21)$$

Agrupando términos y reemplazando en la Ecuación (3-14) se obtiene la expresión final para la derivada del logaritmo residual de actividad de la sustancia i respecto a la sustancia a, mostrada en la Ecuación (3-22)

$$\frac{\partial(\log(\gamma_i^r))}{\partial x_a} = -\sum_{k=1}^m v_k^{(i)} \cdot Q_k \cdot \left(\frac{P_{ka}}{P_k} + \sum_{z=1}^m \Psi_{kz} \cdot \left(\frac{\theta_z}{P_z} \right) \cdot \left(\frac{\theta_{za}}{\theta_z} - \frac{P_{za}}{P_z} \right) \right) \quad (3-22)$$

se puede evaluar la Ecuación (3-10) a partir de la Ecuación (3-12) y la Ecuación (3-22).

3.3.2 Factor Termodinámico con la Ecuación de estado de Peng-Robinson

En esta sección se presentan las Ecuaciones necesarias para el cálculo del factor termodinámico usando la Ecuación de estado de Peng-Robinson (**Gómez-García et al., 2011; Belfiore y Gómez-García, 2018**). Al igual que para el caso del modelo de UNIFAC-Dortmund, se calculan inicialmente unas derivadas sin restringir y a partir de estas se calculan las derivadas restringidas necesarias para la obtención del factor termodinámico.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \log(\hat{\phi}_i)}{\partial x_j} \right)^* &= -\frac{1}{Z-B} \cdot \left(\left(\frac{\partial Z}{\partial x_j} \right) - \left(\frac{\partial B}{\partial x_j} \right) \right) - \frac{B_i}{B^2} \cdot (Z-1) \cdot \left(\frac{\partial B}{\partial x_j} \right) + \frac{B_i}{B} \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial x_j} \right) \dots \\ &- \frac{A}{B \cdot \sqrt{8}} \cdot \log \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2}) \cdot B}{Z + (1 - \sqrt{2}) \cdot B} \right) \cdot \left(\frac{-2 \cdot \sum_j x_j \cdot A_{ji}}{A^2} \cdot \left(\frac{\partial A}{\partial x_j} \right) + \frac{2 \cdot A_{ji}}{A} + \frac{B_i}{B^2} \cdot \left(\frac{\partial B}{\partial x_j} \right) \right) \dots \\ &- \left(\frac{2 \cdot \sum_j x_j \cdot A_{ji}}{A} - \frac{B_i}{B} \right) \cdot \left(\left(-\frac{A}{B^2 \cdot \sqrt{8}} \cdot \log \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2}) \cdot B}{Z + (1 - \sqrt{2}) \cdot B} \right) \cdot \left(\frac{\partial B}{\partial x_j} \right) \right) \dots \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{B \cdot \sqrt{8}} \cdot \left(\left(\frac{\partial A}{\partial x_j} \right) \log \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2}) \cdot B}{Z + (1 - \sqrt{2}) \cdot B} \right) + A \cdot \left(\frac{Z + (1 - \sqrt{2}) \cdot B}{Z + (1 + \sqrt{2}) \cdot B} \right) \cdot \left(\frac{\partial \Omega}{\partial x_j} \right) \right) \right) \end{aligned} \quad (3-23)$$

Con los parámetros definidos en las Ecuaciones (3-24) a (3-29)

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial x_j}\right)_{T,P,x_{k \neq j}} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2}) \cdot B}{Z + (1 - \sqrt{2}) \cdot B} \right) = \frac{\left(\frac{\partial Z}{\partial x_j}\right) + (1 + \sqrt{2}) \cdot \left(\frac{\partial B}{\partial x_j}\right)}{Z + (1 - \sqrt{2}) \cdot B} \dots$$

$$- \frac{Z + (1 + \sqrt{2}) \cdot B}{(Z + (1 - \sqrt{2}) \cdot B)^2} \cdot \left(\left(\frac{\partial Z}{\partial x_j}\right) + (1 - \sqrt{2}) \cdot \left(\frac{\partial B}{\partial x_j}\right) \right) \quad (3-24)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial x_j}\right) = \frac{(B - Z) \cdot \left(\frac{\partial A}{\partial x_j}\right) + (6 \cdot B \cdot Z + 2 \cdot Z - 3 \cdot B^2 - 2 \cdot B + A - Z^2) \cdot \left(\frac{\partial B}{\partial x_j}\right)}{3 \cdot Z^2 + 2 \cdot (B - 1) \cdot Z + (A - 2 \cdot B - 3 \cdot B^2)} \quad (3-25)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial x_j}\right)_{T,P,x_{k \neq j}} = \frac{P}{(R \cdot T)^2} \cdot \left(\frac{\partial a}{\partial x_j}\right)_{T,P,x_{k \neq j}} \quad (3-26)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial x_j}\right)_{T,P,x_{k \neq j}} = \frac{P}{(R \cdot T)} \cdot \left(\frac{\partial b}{\partial x_j}\right)_{T,P,x_{k \neq j}} \quad (3-27)$$

$$\left(\frac{\partial b}{\partial x_j}\right)_{T,P,x_{k \neq j}} = b_j \quad (3-28)$$

$$\left(\frac{\partial a}{\partial x_j}\right)_{T,P,x_{k \neq j}} = 2 \sum_i x_i \cdot a_{ij} \quad (3-29)$$

Se recomienda a los lectores la revisión de la sección 2.4 para mayores detalles en el cálculo de algunos de los términos presentados en las Ecuaciones (3-24) a (3-29).

A partir de los resultados del modelo unidimensional presentados en el capítulo 1, se calculan los factores termodinámicos a distintas longitudes adimensionales del reactor. Debido a que el factor termodinámico da información de n-1 componentes, para la fase gaseosa se eligió el par nitrógeno-oxígeno mientras que para la fase líquida se eligió el par TDB-TDBs. Esta elección se realizó debido a que son las sustancias que se encuentran en mayor proporción en sus respectivas fases. Estos resultados se muestran en la Tabla 3-1.

Tabla 3-1. Factores termodinámicos de la fase gaseosa y la fase líquida en distintas longitudes del reactor en el modelo unidimensional

z/L	Γ^G	Γ^L
0	$\begin{pmatrix} 0.9990 & -0.0001 \\ -0.0001 & 0.9999 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9943 & 0.0012 \\ 0.0008 & 0.9985 \end{pmatrix}$
1/3	$\begin{pmatrix} 0.9997 & -0.0003 \\ -0.0001 & 1.0001 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.8866 & -0.0162 \\ -2.2695 & 0.6761 \end{pmatrix}$
2/3	$\begin{pmatrix} 0.9998 & -0.0002 \\ 0.0001 & 1.0001 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.8691 & -0.0184 \\ -2.2448 & 0.6847 \end{pmatrix}$
1	$\begin{pmatrix} 0.9998 & -0.0002 \\ 0.0002 & 1.0001 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.8745 & -0.0184 \\ -2.2865 & 0.6652 \end{pmatrix}$

De los resultados de la Tabla 3-1 se observa que la fase gaseosa se comporta como una mezcla ideal, puesto que la matriz del factor termodinámico es muy parecida a la identidad en todos los casos, desviándose solo en la cuarta cifra significativa. Sin embargo, en la fase líquida se presenta una mezcla altamente no ideal para todas las longitudes mayores a $z=0$. Esto, sumado a los resultados del segundo capítulo (ver Figura 2-1 y Figura 2-2), donde se presentaron los coeficientes de actividad, resalta la importancia de tener en cuenta los efectos termodinámicos a la hora de modelar la transferencia de masa en sistemas en fase líquida.

3.4 Predicción coeficientes transferencia de masa

Con el fin de predecir los coeficientes de transferencia en ambas fases se usó la teoría de transporte turbulento para la transferencia de masa (**Taylor y Krishna, 1993**). El posterior desarrollo es aplicado a ambas fases.

En presencia de turbulencias, se formarán remolinos que sirven como mecanismo de transporte para las distintas sustancias.

En la Figura 3-2 se muestra el esquema básico del perfil de velocidad, en este caso, la **“pared”** se refiere a una frontera que divide dos fases, para la fase gaseosa será la interface entre la fase líquida y la fase gaseosa, mientras que para la fase líquida esta pared representa la superficie del tubo. Entre la zona de fluido plenamente desarrollado y la subcapa laminar se presenta una zona buffer, en la cual el fluido se encontrará en una mezcla de regímenes entre laminar y turbulento.

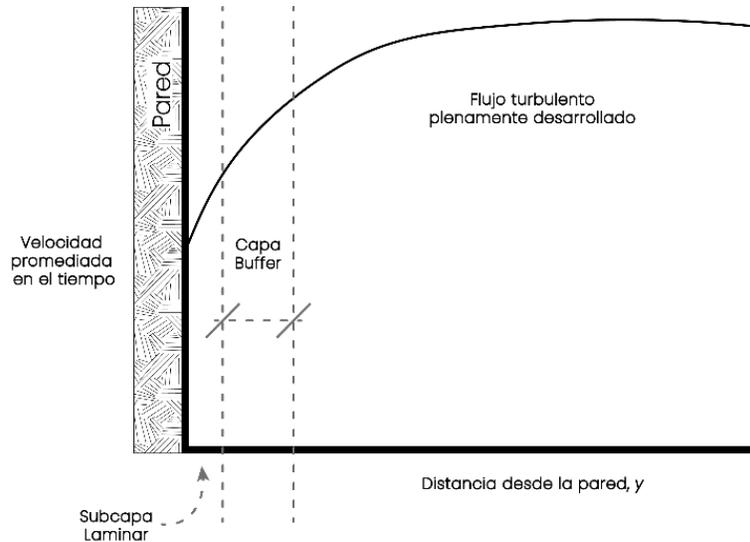


Figura 3-2. Perfil de velocidad promedio de las sustancias en presencia de una frontera

A partir de lo anterior, se puede definir la densidad de flujo másico de una sustancia i como la contribución de los mecanismos de turbulencia y difusivos tal y como se muestra en la Ecuación (3-30):

$$NM_{i,\text{total}} = (NM_{i,\text{difusivo}} + NM_{i,\text{turbulento}}) \nabla w_i \quad (3-30)$$

donde NM_i representa la densidad de flujo másico de la sustancia i .

Si el régimen de flujo se encuentra plenamente desarrollado los efectos de la turbulencia serán mucho mayores que los efectos difusivos, por lo que la Ecuación (3-30) se verá reducida a la Ecuación (3-31):

$$NM_{i,\text{total}} = (NM_{i,\text{turbulento}}) \nabla w_i \quad (3-31)$$

El flujo másico turbulento se puede definir a partir de la hipótesis de Boussinesq (**Taylor y Krishna, 1993**), quien propuso un mecanismo análogo a la ley de Fick para describir este tipo de transporte, presentada en la Ecuación (3-32a):

$$j_i = NM_{i,\text{turbulento}} = -\rho_T D_{\text{turbulenta}} \nabla w_i \quad (3-32a)$$

La hipótesis de Boussinesq puede formularse en función de un coeficiente de transporte de masa, como se muestra en la (3-32b)

$$j_i = NM_{i,\text{turbulento}} = -\rho_T K_{\text{transporte}} \nabla w_i \quad (3-32b)$$

A pesar de que la relación constituyente es simple, el problema viene dado por la obtención de la difusividad turbulenta. El procedimiento más usual es calcular dicha difusividad partiendo del conocimiento de una viscosidad turbulenta. Así, se puede definir los números de Schmidt y Prandtl turbulentos:

Capítulo 3

$$Sc_{Turb} = \frac{v_{Turb}}{D_{Turb}} \quad , \quad Pr_{Turb} = \frac{\mu_{Turb} \cdot C_p}{k_{Turb}}$$

De acuerdo con las medidas experimentales, el número de Prandtl turbulento oscila en la mayoría de los casos entre 0.2 y 2.5 (**Blom, 1970**). La literatura proporciona algunos modelos para el cálculo de dichos números adimensionales, pero, para la mayoría de las aplicaciones prácticas se debe de asumir ya sea el número de Prandtl turbulento o el número de Schmidt turbulento o ambos como la unidad (**Taylor y Krishna, 1993**). Así, la estructura de la mayoría de los problemas de transporte de masa se reduce a:

- Fijar el valor del número adimensional.
- Estimar la viscosidad turbulenta.
- Calcular los coeficientes de transferencia.

En el caso de los problemas de diseño de equipos, la estimación de la viscosidad turbulenta no se realiza, puesto que los modelos no dependen directamente de ella (**Taylor y Krishna, 1993**).

3.4.1 Caso Pseudo-binario

A partir del formalismo de transferencia de Maxwell-Stefan para un sistema binario ideal se obtiene la Ecuación (3-33)

$$\frac{d(y_1)}{dr} = \frac{y_1 N_2 - y_2 N_1}{C_t D_{ij}} = \frac{y_1 (N_2 + N_1)}{C_t D_{ij}} - \frac{N_1}{C_t D_{ij}} \quad (3-33)$$

Definiendo los siguientes parámetros adimensionales:

1. Una distancia adimensional $\eta = \frac{r - r_0}{\delta}$
2. Una tasa de transferencia de masa adimensional $\Phi = \frac{(N_2 + N_1)}{C_t \cdot D_{ij} / \delta}, \phi = \frac{N_1}{C_t \cdot D_{ij} / \delta}$

Con las condiciones de frontera $\eta = 0, y_1 = y_{1,0} \quad \eta = 1, y_1 = y_{1,\delta}$

Así, la Ecuación (3-33) se puede reescribir de la forma como se muestra en la Ecuación (3-34)

$$\frac{d(y_1)}{d\eta} = \Phi y_1 + \phi \quad (3-34)$$

Integrando la Ecuación (3-34) se obtiene la solución mostrada en la Ecuación (3-35)

$$\frac{y_1 - y_{1,0}}{y_{1,\delta} - y_{1,0}} = \frac{\exp(\Phi \eta) - 1}{\exp(\Phi) - 1} \quad (3-35)$$

El densidad de flujo en la posición $\eta = 0$ se define en la Ecuación (3-36)

$$\mathbf{J}_{1,0} = -C_t \cdot \frac{D_{ij}}{\delta} \cdot \frac{d(y_1)}{d\eta} = C_t \frac{D_{ij}}{\delta} \frac{\Phi}{\exp(\Phi) - 1} (y_{1,0} - y_{1,\delta}) \quad (3-36)$$

De la definición del coeficiente de transporte $\mathbf{k} = \frac{\mathbf{J}}{c_t \cdot \Delta y}$ por comparación con la Ecuación (3-36) se obtiene que el coeficiente de transporte será la contribución de un coeficiente de bajas velocidades de transferencia (k^*) corregido por el factor de corrección a la transferencia de masa (Ξ), como se muestra en la Ecuación (3-37):

$$\mathbf{K}_{\text{transporte}} = k^* \cdot \Xi \quad (3-37)$$

El factor de corrección a la transferencia de masa se define en la Ecuación (3-38), el cual es función de las fracciones molares de la sustancia i entre el seno del fluido y la interface:

$$\Xi = \frac{\Phi}{\exp(\Phi) - 1}, \Phi = \log\left(\frac{1 - y_{i,\text{bulk}}}{1 - y_{i,\text{interfase}}}\right) \quad (3-38)$$

Así, para poder evaluar la Ecuación (3-37) se debe estimar el coeficiente de transferencia a bajas velocidades y el factor de corrección.

Para evaluar k^* usa el número de Stanton, definido en la Ecuación (3-39)

$$\text{St}_M = \frac{k^*}{u} \quad (3-39)$$

A partir del perfil de velocidad universal de Von Karman se puede definir el inverso del número de Stanton en función del número de Schmidt, tal y como se muestra en la Ecuación (3-40), llamada la analogía de Von Karman

$$\text{St}_M^{-1} = \frac{u}{k^*} = \frac{2}{f} + 5\sqrt{\frac{2}{f}} \left(\text{Sc} - 1 + \log\left(1 + \frac{5}{6}(\text{Sc} - 1)\right) \right) \quad (3-40)$$

La analogía de Von Karman no es la única analogía de transporte. Si se hace uso de la analogía de Chilton Colburn, la Ecuación (3-40) se ve modificada tal y como se observa en la Ecuación (3-41)

$$\text{St}_M^{-1} = \frac{u}{k^*} = \frac{2}{f} \text{Sc}^{2/3} \quad (3-41)$$

Capítulo 3

La analogía de von Karman es una extensión teórica de la analogía de Reynolds, en la cual se tienen en cuenta los efectos de la capa buffer de transición que se presenta entre las capas laminar y turbulenta. Tiene como ventaja un mayor desarrollo teórico y aplicabilidad a cualquier sistema conocido el factor de fricción, y como principal desventaja presenta la mayor complejidad numérica y su aplicabilidad a solo sistemas en régimen turbulento o de transición. La analogía de Chilton-Colburn es una corrección empírica de la analogía de Reynolds, por lo cual su aplicación se ve limitada a rangos específicos de número de Reynolds (menor a 10^7), de número de Prandtl (entre 0.5 y 50) y de número de Schmidt (entre 0.1 y 10). Tiene como ventaja su amplia aplicabilidad a sistemas en tuberías y la robustez de los resultados al usarla (**Brodkey y Hershey, 2003**).

Así, a partir del factor de fricción (f) y del número de Schmidt se puede predecir el número de Stanton y el coeficiente de transferencia a bajas velocidades para cada una de las fases.

El número de Schmidt se define como la relación entre la viscosidad cinemática de la solución y la difusividad en el marco de referencia másico de la sustancia i , como se muestra en la Ecuación (3-42), representando una relación entre las resistencias a la cantidad de movimiento y a la transferencia de masa:

$$Sc_i = \frac{\nu}{D_i} \quad (3-42)$$

Debido a que en el número de Schmidt aparece la difusividad de Fick, esta se debe calcular a partir de las matrices B y Γ del formalismo de Maxwell-Stefan. Así, a la hora de evaluar el número de Schmidt se utiliza la difusividad efectiva de la sustancia i en la mezcla.

$$\frac{1}{D_{i,m}} = \frac{1}{1 - y_i} \sum_{j=1}^n \frac{y_j}{D_{i,j}} \quad (3-43)$$

Las anteriores difusividades están calculadas en el marco de referencia molar de transporte, sin embargo, la fuerza guía en la Ecuación (3-31) es la diferencia de fracciones másicas. Por lo tanto, debe de establecerse la equivalencia entre los distintos marcos de referencia. Para conseguirlo se hace uso de la Ecuación (3-44)

$$\begin{aligned} [D_{MASA}] &= -[B^{ou}][w][x]^{-1}[D][x][w]^{-1}[B^{uo}] \\ [D] &= [B]^{-1}[\Gamma] \\ [B^{uo}] &= [B^{ou}]^{-1} \\ B_{ik}^{ou} &= \delta_{ik} - w_i \left(\cdot 1 - \frac{w_n \cdot x_k}{x_n \cdot w_k} \right) \end{aligned} \quad (3-44)$$

Donde:

δ_{ik} es el delta de Kroenecker.

B es la matriz de difusividades de Maxwell-Stefan.

D es la matriz de difusividades en el marco de referencia molar.

w_i es la fracción másica de la sustancia **i**.

x_i es la fracción molar de la sustancia **i**.

En la Figura 3-3 se presenta un esquema del transporte de la densidad de flujo de la sustancia A desde la fase gaseosa hasta la fase líquida. En esta figura se observa que la densidad de flujo de la sustancia A es constante en la fase gaseosa pues no se presenta la reacción en dicha fase. Sin embargo, esta densidad de flujo en la fase líquida será función de la posición pues la sustancia A tomará parte de una reacción química. Así, planteando un balance de continuidad en estado estable para la densidad de flujo de la sustancia A en la fase líquida se obtiene lo mostrado en la ecuación (3-45).

Entra + Genera = Sale

$$N_A \Big|_r + r_A \cdot \Delta r = N_A \Big|_{r+\Delta r} \quad (3-45)$$

$$\Delta N_A = r_A \cdot \Delta r$$

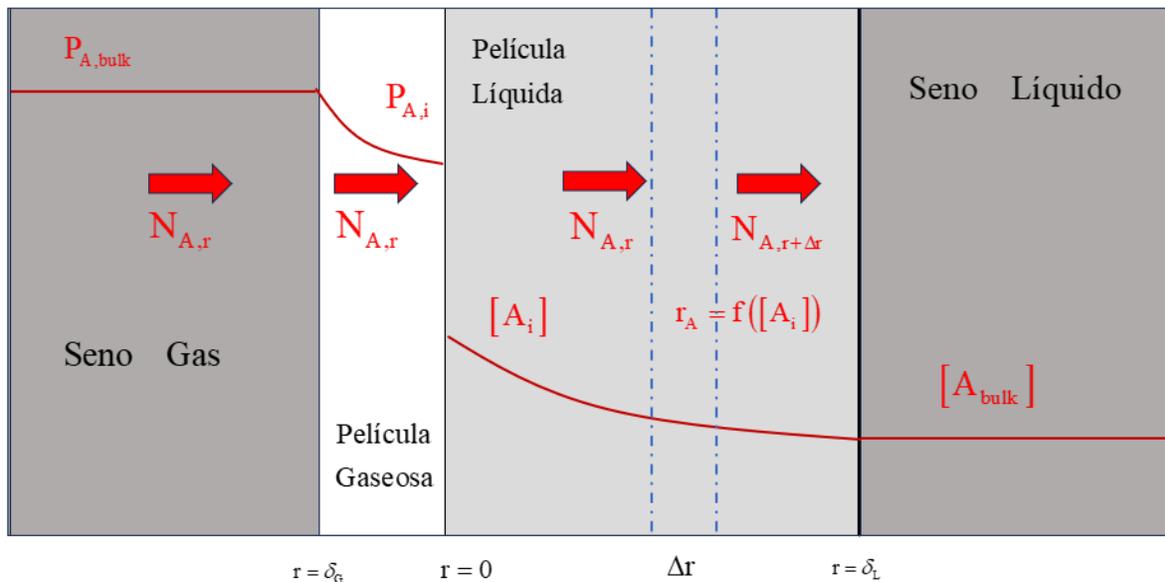


Figura 3-3. Representación esquemática del cambio del flux de la sustancia A en la película líquida en presencia de una reacción química.

Dado que en el reactor se presenta un caso de transferencia de masa con reacción, en el estado estable se debe satisfacer que la magnitud de las densidades de flujo transferidas en la fase líquida de tridecibenceno y producto

Capítulo 3

sulfonado sean iguales a la densidad de flujo transferido de trióxido de azufre desde la fase gaseosa. Por lo tanto, se cumple la condición mostrada en la ecuación (3-46).

$$\frac{\Delta N_{\text{SO}_3}}{\delta_L} = r_{\text{SO}_3}, \frac{\Delta N_{\text{TDB}}}{\delta_L} = r_{\text{TDB}}, \frac{\Delta N_{\text{TDBS}}}{\delta_L} = r_{\text{TDBS}} \quad (3-46)$$

Así, el flux transferido por una molécula de gas que migra desde la fase gaseosa hasta la fase líquida (Figura 3-1) es igual a la velocidad de reacción de dicha sustancia en la fase líquida (Figura 3-3). Esta formulación resulta conveniente pues permite describir el sistema netamente en función de las densidades de flujo.

Para poder evaluar estas densidades de flujo se necesitan las fracciones molares en la interface. Si se realiza una aproximación pseudo-binaria para el transporte en la fase líquida, tomándola como si fuera una mezcla únicamente de tridecilbenceno y producto sulfonado, el algoritmo de solución se presenta a continuación:

1. Calcular las fracciones molares de las sustancias en los senos de ambas fases.
2. Suponer las fracciones en la interface líquida de tridecilbenceno y producto sulfonado.
3. Calcular a partir del equilibrio de fases la fracción de trióxido de azufre en la interface gaseosa.

$$\gamma_i x_{i,\text{Interface}} P_i^{\text{vap}} = P y_i \hat{\phi}_i \quad (3-47)$$

4. Calcular las difusividades a dilución infinita en ambas fases.
5. Calcular la matriz del factor termodinámico a composiciones molares medias (promedio entre el seno del fluido y la interface) para ambas fases.
6. Calcular la matriz de difusividades de Fick a composiciones molares medias
7. Calcular la matriz de difusividades en el marco de referencia molar.
8. Calcular las difusividades en el marco de referencia másico.
9. Calcular la difusividad efectiva de las sustancias.
10. Calcular la viscosidad de ambas fases.
11. Calcular el número de Schmidt de ambas fases.
12. Calcular la velocidad de ambas fases en la interface.
13. Calcular el número de Stanton para ambas fases.
14. Calcular el coeficiente de transferencia a bajas velocidades para ambas fases mediante la Ecuación (3-39)
15. Calcular el factor de corrección mediante la Ecuación (3-38).
16. Evaluar el coeficiente de transporte mediante la Ecuación (3-37).
17. Conociendo los coeficientes de transporte en ambas fases, calcular las densidades de flujo para las tres sustancias como se muestra a continuación

Modelado de un reactor de sulfonación de película descendente usando el formalismo de Maxwell-Stefan.

$$NM_{TDB,turbulento} = -\rho_L K_{L,transporte} (w_{TDB,bulk} - w_{TDB,interfase}) \quad (3-48)$$

$$NM_{TDBS,turbulento} = -\rho_L K_{L,transporte} (w_{TDBS,bulk} - w_{TDBS,interfase}) \quad (3-49)$$

$$NM_{SO_3,turbulento} = -\rho_G K_{G,transporte} (w_{SO_3,bulk} - w_{SO_3,interfase}) \quad (3-50)$$

18. Si las densidades de flujo de tridecibenceno y producto sulfonado son iguales al densidad de flujo de trióxido de azufre, se halló la solución al sistema. De lo contrario, volver al paso 2

En la Figura 3-4 se presenta de forma gráfica el algoritmo de solución.

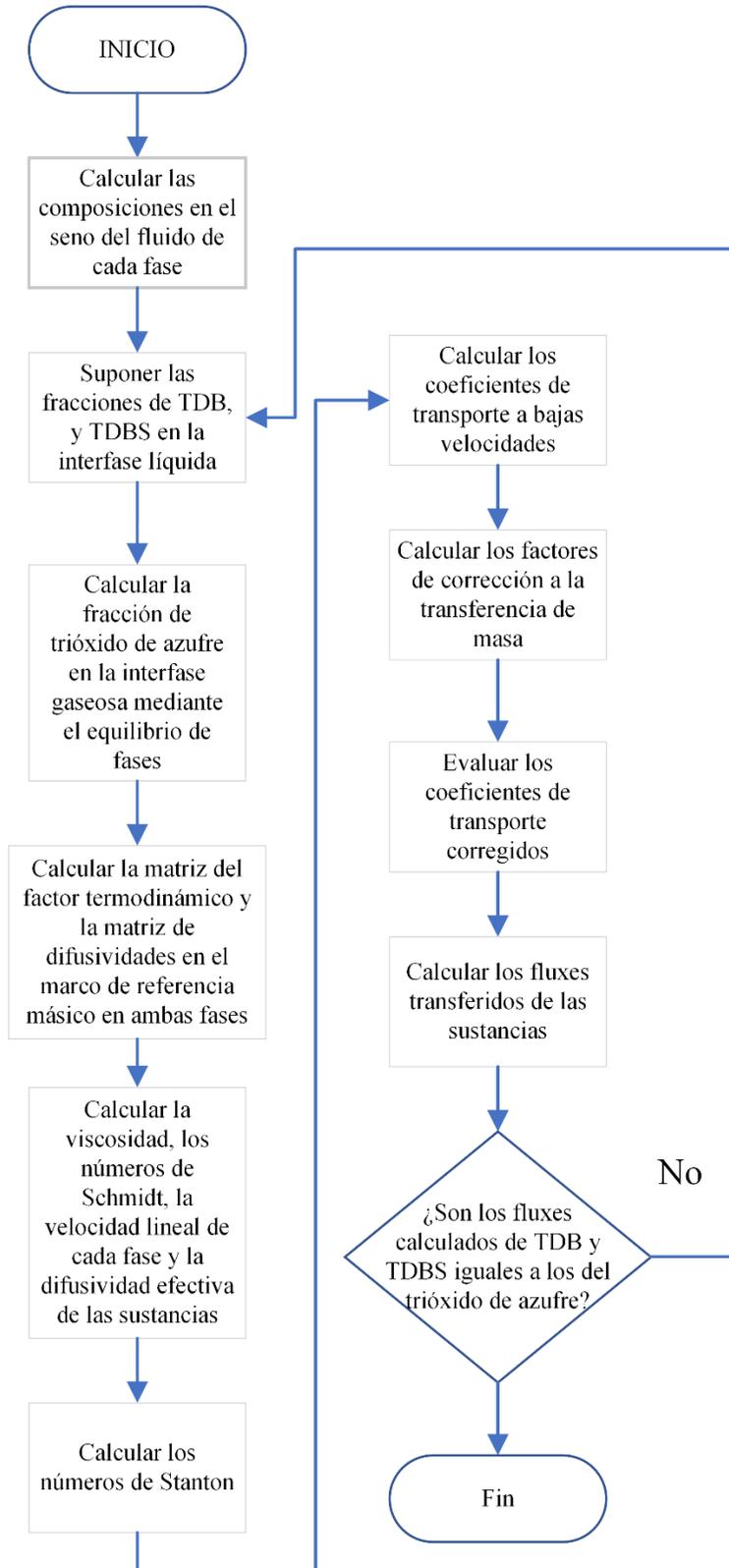


Figura 3-4. Algoritmo de solución para el cálculo de la transferencia de masa en la aproximación pseudobinaria

3.4.2 Caso Multicomponente

Las Ecuaciones (3-32a) a (3-42) pueden tomar forma matricial en sistemas multicomponentes con un desarrollo análogo, así la densidad de flujo se expresa tal y como se muestra en la Ecuación (3-51)

$$(\mathbf{j}) = (\mathbf{NM}_{\text{turbulento}}) = -\rho_T [\mathbf{K}_{\text{transporte}}] \Delta \mathbf{w}_i \quad (3-51)$$

Se parte del formalismo de Maxwell-Stefan para una mezcla multicomponente, mostrado en la Ecuación (3-52)

$$\frac{dy_i}{dr} = \sum_{j=1}^n \frac{y_i N_j - y_j N_i}{C_t D_{ij}} \quad (3-52)$$

Con un procedimiento similar al realizado en el caso pseudobinario, se puede reescribir la Ecuación (3-52) como se muestra en la Ecuación (3-53)

$$\frac{dy_i}{dr} = \Phi_{ii} \cdot y_i + \sum_{j=1}^{n-1} \Phi_{ij} \cdot y_j - \phi_i \quad (3-53)$$

Con los términos de la matriz Φ definidos en la Ecuación (3-54)

$$\begin{aligned} \Phi_{ii} &= \frac{N_i}{C_t K_{in}} + \sum_{\substack{k=1, \\ k \neq i}}^n \frac{N_k}{C_t K_{ik}} \\ \Phi_{ij} &= -N_i \left(\frac{1}{C_t K_{ij}} - \frac{1}{C_t K_{in}} \right) \end{aligned} \quad (3-54)$$

Integrando la Ecuación (3-53) tal y como se hizo en el caso pseudobinario y derivándola se obtiene la densidad de flujo presentado en la Ecuación (3-55)

$$(\mathbf{J}_0) = \frac{c_t [\mathbf{D}_0] d(\mathbf{y})}{\delta} \Big|_{\eta=0} = \frac{c_t [\mathbf{D}_0]}{\delta} [\Phi] [\exp[\Phi] - [\mathbf{I}]]^{-1} (\mathbf{y}_0 - \mathbf{y}_\delta) \quad (3-55)$$

Al comparar la Ecuación (3-55) con la definición de la matriz de coeficientes de transporte $[\mathbf{K}] = \frac{(\mathbf{J})}{c_t \cdot \Delta \mathbf{y}}$ se hace

evidente que la matriz de coeficientes de transporte aparece como la multiplicación de una matriz de coeficientes de bajas velocidades y una matriz de corrección, tal y como se muestra en la Ecuación (3-56):

$$[\mathbf{K}_{\text{transporte}}] = [\mathbf{k}^*] [\Xi] \quad (3-56)$$

Con la matriz de corrección para un sistema definida como se muestra a continuación:

Capítulo 3

$$[\Xi] = [\Phi] \left[\exp([\Phi]) - [I] \right]^{-1} \quad (3-57)$$

Y la matriz de coeficientes de baja velocidad se define a partir de la analogía de von Karman (Ecuación (3-58)) o de la analogía de Chilton-Colburn, Ecuación (3-59)

$$[St_M]^{-1} = \frac{u}{[k^*]} = \frac{2}{f} + 5 \cdot \sqrt{\frac{2}{f}} \cdot \left([Sc] - [I] + \log \left([I] + \frac{5}{6} \cdot ([Sc] - [I]) \right) \right) \quad (3-58)$$

$$[St_M]^{-1} = \frac{u}{[k^*]} = \frac{2}{f} \cdot [Sc]^{2/3} \quad (3-59)$$

Finalmente, la matriz de números de Schmidt se define a partir de la matriz de difusividades de Fick, la cual viene del producto de las matrices B de difusividades de Maxwell-Stefan y Γ , tal y como se muestra en la Ecuación (3-60)

$$Sc = \nu [D]^{-1} \quad (3-60)$$

La anterior matriz de difusividades de Fick también debe ser calculada en el marco de referencia másico.

Expresando la Ecuación (3-51) en forma matricial para los componentes de la fase líquida se obtiene la Ecuación (3-61)

$$\begin{pmatrix} j_{TDB} \\ j_{TDBS} \end{pmatrix} = \rho_L [\bar{K}_L] \begin{pmatrix} w_{TDB,int\,erface} - w_{TDB,bulk} \\ w_{TDBS,int\,erface} - w_{TDBS,bulk} \end{pmatrix} \quad (3-61)$$

Y para la fase gaseosa las densidades de flujo multicomponentes se expresan de la forma mostrada en la Ecuación (3-62), donde la fracción en la interface gaseosa del SO_3 viene atada a la fase líquida por el equilibrio termodinámico.

$$\begin{pmatrix} j_{SO_3} \\ j_{N_2} \end{pmatrix} = \rho_G [\bar{K}_G] \begin{pmatrix} w_{SO_3,int\,erface\,Gaseosa} - w_{SO_3,bulk} \\ w_{N_2,int\,erface} - w_{N_2,bulk} \end{pmatrix} \quad (3-62)$$

Sin embargo, las anteriores definiciones (Ecuaciones 3-61 y 3-62) son inconvenientes debido a que en los problemas de diseño es poco probable que se conozcan las fracciones en la interface. Por lo anterior, se recomienda resolver el sistema de Ecuaciones para hallar las fracciones másicas que satisfacen la igualdad ejemplificada en la Ecuación (3-63) (**Taylor y Krishna,1993**)

$$[\bar{K}_G]^{-1} \begin{pmatrix} j_{SO_3} \\ j_{N_2} \end{pmatrix} \frac{1}{\rho_G} = \begin{pmatrix} w_{SO_3,int\,erfase\,Gaseosa} - w_{SO_3,bulk} \\ w_{N_2,int\,erfase} - w_{N_2,bulk} \end{pmatrix} \quad (3-63)$$

Así, en sistemas multicomponentes la solución de las Ecuaciones de transporte se vuelve un problema iterativo: se deben conocer las densidades de flujo para calcular los factores de corrección y los coeficientes de transporte, los cuales a su vez son necesarios para calcular las densidades de flujo.

Para el caso multicomponente también se cumple lo expuesto en las Ecuaciones (3-45) a (3-46). Por lo tanto, el sistema se puede expresar en función de las densidades de flujo de las distintas sustancias sin recurrir al cálculo directo de la velocidad de reacción. A continuación, se presenta el algoritmo de solución para resolver el sistema de ecuaciones que describe la transferencia de masa multicomponente en ambas fases:

1. Calcular las fracciones molares de las sustancias en los senos de ambas fases.
2. Suponer las fracciones en la interface líquida de tridecibenceno, producto sulfonado, la fracción de nitrógeno en la interface gaseosa y la densidad de flujo transferido de SO_3 .
3. Calcular a partir del equilibrio de fases la fracción de trióxido de azufre en la interface gaseosa.

$$\gamma_i x_{i,\text{Interface}} P_i^{\text{vap}} = P y_i \hat{\phi}_i \quad (3-47)$$

4. Calcular las difusividades a dilución infinita en ambas fases.
5. Calcular la matriz del factor termodinámico a composiciones molares medias (promedio entre el seno del fluido y la interface) para ambas fases.
6. Calcular la matriz de difusividades de Fick a composiciones molares medias
7. Calcular las difusividades en el marco de referencia másico.
8. Calcular la viscosidad de ambas fases.
9. Calcular la matriz de números de Schmidt de ambas fases.
10. Calcular la velocidad lineal de ambas fases en la interface.
11. Calcular la matriz de números de Stanton para ambas fases.
12. Calcular la matriz de coeficientes de transferencia a bajas velocidades para ambas fases mediante la Ecuación (3-58) o (3-59)
13. Calcular la matriz de factores de corrección mediante la Ecuación (3-54).
14. Evaluar el coeficiente de transporte mediante la Ecuación (3-56).
15. Conociendo los coeficientes de transporte en ambas fases, evaluar las Ecuaciones (3-62) y (3-63)
16. Si las fracciones en la interface son iguales a las supuestas y las densidades de flujo de TDB y TDBS son iguales al de SO_3 , se halló la solución al sistema, de lo contrario, volver al paso 2.

La Figura 3-5 muestra el algoritmo para el cálculo del transporte de masa multicomponente descrito anteriormente.

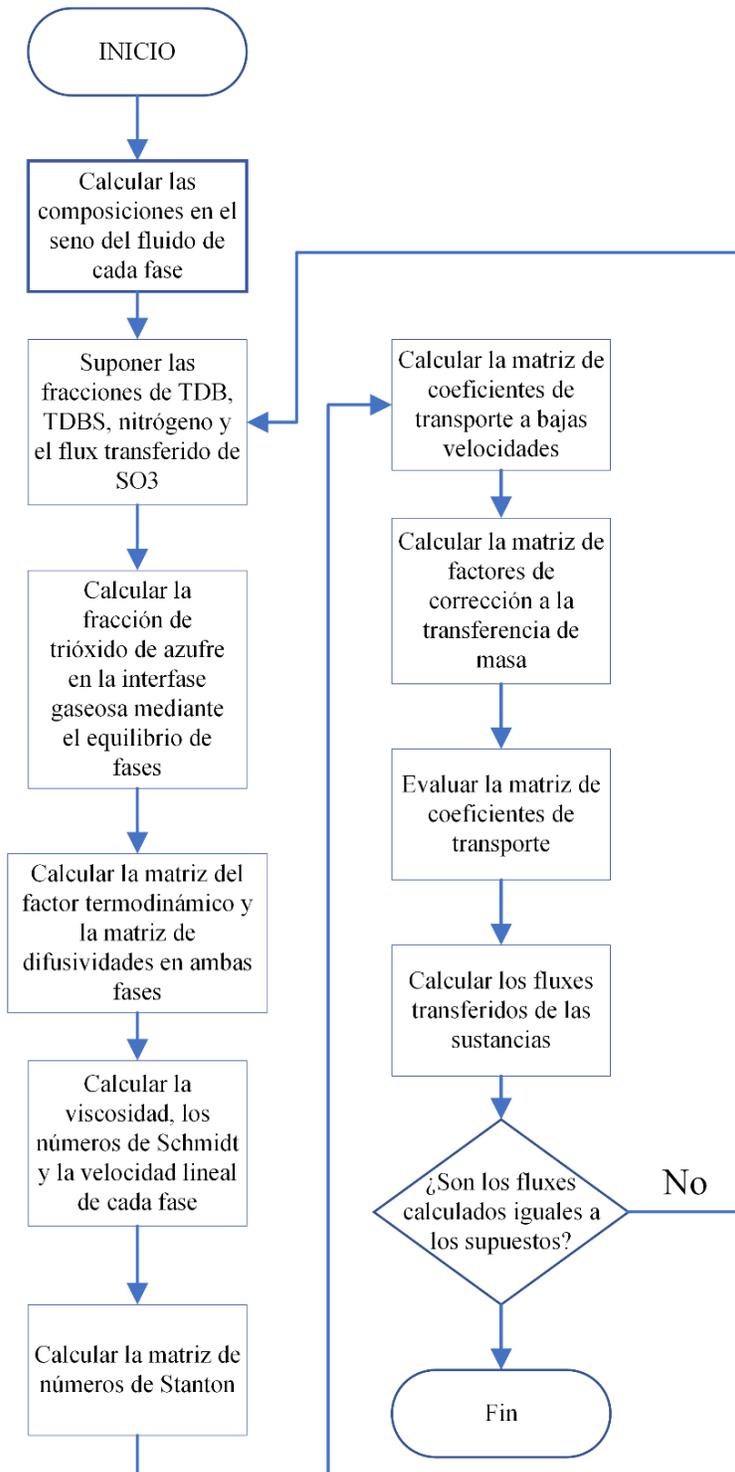


Figura 3-4. Algoritmo para calcular los coeficientes de transferencia en el modelado multicomponente.

Las analogías de Chilton-Colburn y von Karman dependen de forma directa del factor de fricción (f). Debido a que en la literatura se sugieren distintos modelos en función del número de Reynolds (el cual relaciona la densidad, la velocidad de flujo y la viscosidad de la mezcla reactiva) o valores, se decidió usar la media armónica de los siguientes coeficientes de fricción tal como lo sugirió **Mandel (2012)**.

$$\begin{aligned} f &= 0.03 && \text{Reportado por } \mathbf{Russo \textit{et al. (2018)}} \\ f &= 2(0.023)\left(\text{Re}_G^{-1/5}\right) && \text{Reportado por } \mathbf{Taylor \textit{ y Krishna (1993)}} \\ f &= 0.04\left(\text{Re}_G^{-0.25}\right)(14 - 0.06 \cdot z) && \text{Reportado por } \mathbf{Gutierrez-Gonzalez \textit{ et al. (1988)}} \end{aligned}$$

A partir de lo anterior se consideraron dos aproximaciones a la transferencia de masa: (i) un modelado considerando la mezcla en la fase líquida como una mezcla pseudo-binaria de TDB y TDBS y la fase gaseosa como una mezcla de SO_3 y aire; (ii) un modelado considerando la fase líquida como una mezcla multicomponente de SO_3 , TDB y TDBS, con la fase gaseosa considerada como una mezcla de SO_3 , N_2 y O_2 . Debido a que las matrices son de $n-1$ componentes, es importante aclarar que en la fase líquida se presentan los coeficientes de transporte del TDB y TDBS mientras que en la fase gaseosa la matriz presenta los coeficientes de transporte de SO_3 y N_2 .

Para el modelo unidimensional, usando el modelado multicomponente y aplicando la analogía de Chilton-Colburn, la Tabla 3-2 presenta las matrices de coeficientes de transporte para ambas fases, sus matrices de corrección y la densidad de flujo de SO_3 transferido en distintos puntos del reactor, mientras que la Tabla 3-3 presenta la aproximación pseudobinaria, mostrando el coeficiente de transporte en ambas fases junto a su factor de corrección. La Tabla 3-4 y la Tabla 3-5 presentan información equivalente a la Tabla 3-2 y la Tabla 3-3 respectivamente, pero al usar la analogía de transporte de Von Karman.

Los resultados de las densidades de flujo de la Tabla 3-2 y la Tabla 3-3 concuerdan entre sí, prediciendo cantidades similares de SO_3 transferido. Además, ambas aproximaciones predicen bajas velocidades de transferencia de masa, con los factores de corrección acercándose a la unidad y a la matriz identidad para la aproximación pseudobinaria y el modelado multicomponente, respectivamente. En ambos tipos de modelado se cumple que los coeficientes de transporte en la fase gaseosa son al menos dos órdenes de magnitud mayores que los de la fase líquida, lo cual evidencia que se presentan mayores resistencias a la transferencia de masa en la fase líquida que en la fase gaseosa.

En la matriz de coeficientes de transporte de la fase gaseosa, se observa que los elementos de la diagonal secundaria son de un orden de magnitud menor y de signo opuesto a los elementos de la diagonal principal. Esto significa que, por ejemplo, el trióxido de azufre ayuda al movimiento del nitrógeno en la fase gaseosa, debido a que su fuerza impulsora (la diferencia de fracciones másicas) es de signo opuesto. En la matriz de coeficientes de transporte de la fase líquida, se observa que los elementos de la diagonal secundaria, aunque son menores que los de la diagonal

Capítulo 3

principal, son del mismo orden de magnitud y del mismo signo. Esto significa que el transporte del TDB ejerce una resistencia importante al transporte de TDBS en la fase líquida, y del mismo modo, el TDBS ejerce una resistencia similar al transporte del TDB, lo que contribuye a la resistencia global de la transferencia de masa en la fase líquida.

El análisis para los resultados de la Tabla 3-4 es muy similar al realizado para aquellos de la Tabla 3-5. La matriz de corrección de los coeficientes de transporte se acerca a la identidad en ambas fases, se presentan coeficientes de transporte mucho mayores en la fase gaseosa que en la fase líquida, la matriz de coeficientes de transporte en la fase gaseosa presenta las mismas características de sus elementos en la diagonal secundaria y la matriz de coeficientes en la fase líquida también muestra que se ejerce una resistencia considerable al transporte entre las sustancias presentes en la fase líquida. Asimismo, se presentan similitudes en las densidades de flujo transferidos entre la Tabla 3-4 y la Tabla 3-5.

Al comparar la Tabla 3-2 y la Tabla 3-4, se observa que las densidades de flujo transferidos, las matrices de coeficientes de transporte y las matrices de corrección son muy similares entre sí, lo cual indica que ambas analogías de transporte predicen de forma similar las variables de transporte en el caso multicomponente. Sin embargo, al comparar la Tabla 3-3 y la Tabla 3-5 se observan diferencias importantes (cercanas al 16% en su punto máximo) en los coeficientes de transporte de la fase líquida pero no en las densidades de flujo de SO_3 transferidos. Esto se debe a la naturaleza de las formas distintas de cálculo del número de Stanton y repercute en que la diferencia entre las fracciones del seno del fluido y la interface serán distintas al usar ambas analogías de transporte, puesto que en la Ecuación (3-48) se observa que si la densidad de flujo es igual para ambas analogías de transporte y los coeficientes de transporte son distintos entre sí, la fuerza impulsora también será distinta con el fin de obtener el mismo densidad de flujo transferido.

Capítulo 3

Tabla 3-2. Resultados de la matriz de coeficientes de transporte usando la analogía de Chilton-Colburn. Coeficientes de transporte en m/s y densidades de flujo en mol/m²-s.

z/L	<i>MATRIZ</i> \bar{K}_G	<i>MATRIZ</i> Φ_G	<i>MATRIZ</i> $\bar{K}_L \cdot 10^3$	<i>MATRIZ</i> Φ_L	N_{SO_3}
0	$\begin{pmatrix} 0.0103 & -0.0048 \\ -0.0014 & 0.0137 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.5788 & -0.0876 \\ -0.1632 & 1.5476 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.0628 & 0.0495 \\ 0.0086 & 0.0102 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.8230 & -0.2070 \\ 0.1358 & 1.2371 \end{pmatrix}$	0.2661
1/3	$\begin{pmatrix} 0.0125 & -0.0060 \\ -0.0017 & 0.0166 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.1250 & -0.0163 \\ -0.0317 & 1.1174 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.1286 & 0.0816 \\ 0.0267 & 0.1020 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9958 & -0.0084 \\ 0.0104 & 1.0126 \end{pmatrix}$	0.0703
2/3	$\begin{pmatrix} 0.0120 & -0.0058 \\ -0.0017 & 0.0160 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.0311 & -0.0048 \\ -0.0078 & 1.0301 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.0366 & 0.0195 \\ 0.0080 & 0.0446 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9989 & -0.0055 \\ 0.0084 & 1.0099 \end{pmatrix}$	0.0178
1	$\begin{pmatrix} 0.0110 & -0.0054 \\ -0.0016 & 0.0148 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.0088 & -0.0011 \\ -0.0022 & 1.0083 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.0138 & 0.0069 \\ 0.0030 & 0.0188 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9998 & -0.0027 \\ 0.0045 & 1.0052 \end{pmatrix}$	0.0048

Tabla 3-3. Resultados de la aproximación pseudobinaria para el modelo unidimensional usando la analogía de Chilton-Colburn. Coeficientes de transporte en m/s y densidades de flujo en mol/m²-s.

z/L	$\bar{K}_{L,\text{binario}} \cdot 10^2$	$\Phi_{L,\text{binario}}$	$\bar{K}_{G,\text{binario}}$	Φ_{binario}	$N_{SO_3,\text{binario}}$
0	0.2326	1.0267	0.1495	1.0180	0.2893
1/3	0.6280	1.0624	0.1586	1.0047	0.0733
2/3	0.2813	1.0346	0.1514	1.0012	0.0183
1	0.0885	1.0153	0.1427	1.0003	0.0050

Capítulo 3

Tabla 3-4. Resultados de la matriz de coeficientes de transporte usando la analogía de Von Karman. Coeficientes de transporte en m/s y densidades de flujo en mol/m²-s.

z/L	<i>MATRIZ</i> \bar{K}_G	<i>MATRIZ</i> Φ_G	<i>MATRIZ</i> $\bar{K}_L \cdot 10^3$	<i>MATRIZ</i> Φ_L	N_{SO_3}
0	$\begin{pmatrix} 0.0103 & -0.0048 \\ -0.0014 & 0.0137 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.5788 & -0.0876 \\ -0.1632 & 1.5476 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.0628 & 0.0495 \\ 0.0086 & 0.0102 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.8373 & -0.1899 \\ 0.1246 & 1.2171 \end{pmatrix}$	0.2558
1/3	$\begin{pmatrix} 0.0124 & -0.0059 \\ -0.0017 & 0.0166 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.1250 & -0.0163 \\ -0.0317 & 1.1174 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.1265 & 0.0811 \\ 0.0262 & 0.0974 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9952 & -0.0092 \\ 0.0112 & 1.0137 \end{pmatrix}$	0.0709
2/3	$\begin{pmatrix} 0.0120 & -0.0058 \\ -0.0017 & 0.0160 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.0311 & -0.0048 \\ -0.0078 & 1.0301 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.0374 & 0.0202 \\ 0.0081 & 0.0449 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9983 & -0.0077 \\ 0.0118 & 1.0138 \end{pmatrix}$	0.0190
1	$\begin{pmatrix} 0.0111 & -0.0053 \\ -0.0016 & 0.0147 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.0088 & -0.0011 \\ -0.0022 & 1.0083 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.0141 & 0.0071 \\ 0.0031 & 0.0192 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9998 & -0.0028 \\ 0.0045 & 1.0053 \end{pmatrix}$	0.0051

Tabla 3-5. Resultados de la aproximación pseudobinaria para el modelo unidimensional usando la analogía de Von Karman. Coeficientes de transporte en m/s y densidades de flujo en mol/m²-s.

z/L	$\bar{K}_{L,\text{binario}} \cdot 10^3$	$\Phi_{L,\text{binario}}$	$\bar{K}_{G,\text{binario}}$	$\Phi_{G,\text{binario}}$	$N_{SO_3,\text{binario}}$
0	0.6749	1.0959	0.1479	1.0181	0.2862
1/3	2.3336	1.0152	0.1560	1.0049	0.0760
2/3	0.8634	1.0244	0.1491	1.0013	0.0201
1	0.1642	1.0571	0.1406	1.0004	0.0054

3.5 Coeficientes de transporte de masa pseudobinarios en función de la longitud

La Figura 3-6 presenta los coeficientes de transferencia de masa de la fase gaseosa en función de la longitud usando ambas analogías de transporte, mientras que la Figura 3-7 presenta los coeficientes de transporte en la fase líquida.

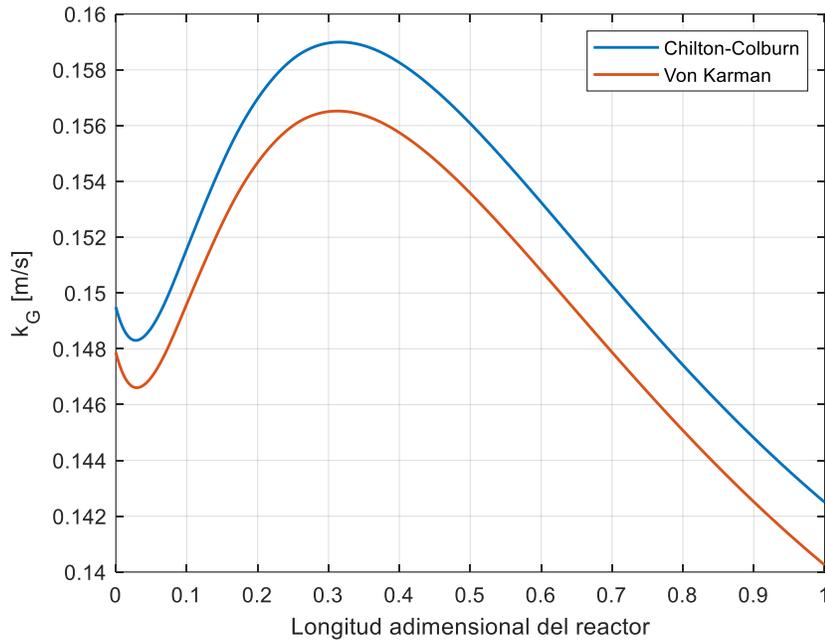


Figura 3-6. Coeficientes de transporte pseudobinarios en fase gaseosa para el sistema de sulfonación de TDB para el modelo unidimensional

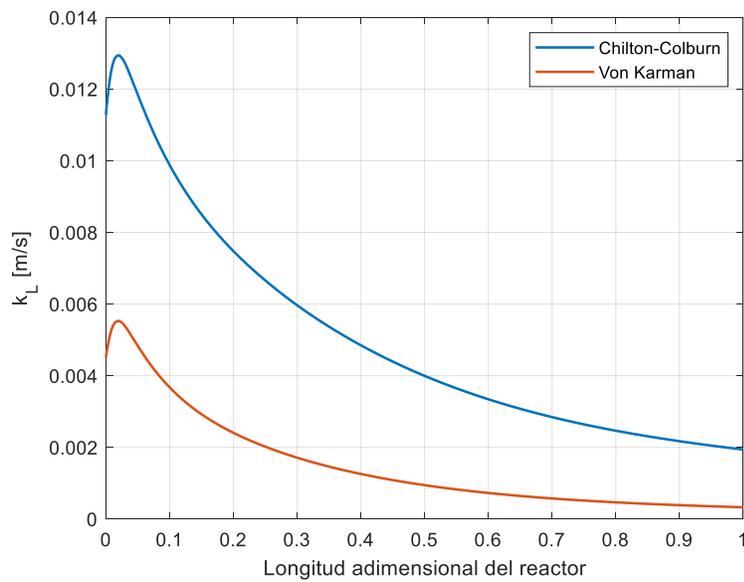


Figura 3-7. Coeficientes de transporte pseudobinarios en fase líquida para el sistema de sulfonación de TDB en el modelo unidimensional.

En la Figura 3-6 se observó que el coeficiente de transporte de la fase gaseosa obtiene valores similares para ambas analogías de transporte, con una desviación promedio del 1.5%. Se observó una disminución del coeficiente de transferencia de masa en la fase gaseosa al inicio del reactor y luego una tendencia parabólica. Este comportamiento se ve explicado por el comportamiento de la temperatura de la fase gaseosa, la cual al inicio del reactor disminuye un poco para después aumentar y alcanzar valores máximos cercanos a una longitud adimensional de 0.2 (ver Figura 1-7). Después la temperatura en la fase gaseosa empieza a descender y el coeficiente de transporte empieza a disminuir su valor

En la Figura 3-7 ambas analogías de transporte presentaron comportamientos similares, aunque sus valores distan en promedio un 70.5% entre sí, siendo la máxima desviación de un 83.4% en el pico observado y la mínima de un 57.6% al final del reactor. En dicha figura, los coeficientes de transferencia de masa mostraron un ligero aumento al inicio del reactor y después una tendencia a decaer con la longitud adimensional. Esto es debido a que, al inicio, el aumento brusco de la temperatura de la fase líquida tiende a aumentar las difusividades de las sustancias y por lo tanto aumentan los coeficientes de transporte, sin embargo, este efecto se ve contrarrestado por el aumento de la viscosidad en la fase líquida (ver Figura 1-8), contribuyendo a una mayor resistencia a la transferencia de masa.

En estas figuras se observó que el coeficiente de transporte de la fase líquida es dos órdenes de magnitud menor que el coeficiente de la fase gaseosa para ambas analogías de transporte, lo cual indica que se presentan mayores resistencias a la transferencia de masa en la fase líquida que en la gaseosa.

3.6 Número de Hatta

El número de **Hatta**, (H_A) (**1932**) se define como la relación entre la máxima velocidad de reacción posible y la máxima tasa de densidad de flujo por unidad de espesor transferida como si no hubiese reacción (Ecuación (3-64)). Este parámetro es útil a la hora de determinar cuál es la etapa controlante del proceso (**Kierzkowska-Pawlak, 2012**).

$$H_A = \sqrt{\frac{\max(r_{i,\text{película}})}{\max(N_{i,\text{transportado}}) / \delta}} \quad (3-64)$$

La sulfonación de TDB en presencia de trióxido de azufre sigue una cinética de segundo orden (**Mann et al., 1982**). La ley de velocidad se presenta en la ecuación (3-65):

$$\begin{aligned} r_{\text{TDB}} &= k \cdot C_{\text{TDB}} \cdot C_{\text{SO}_3,\text{L}} \\ k &= 1.24 \cdot 10^{19} \cdot \exp\left(\frac{-103.41 \text{ [kJ/mol]}}{R \cdot T}\right); \end{aligned} \quad (3-65)$$

Así, la máxima tasa de velocidad de reacción para el sistema de sulfonación de TDB ocurrirá cuando ambas concentraciones tomen su máximo valor, es decir, es como si la reacción se llevase a cabo con la concentración de TDB en el seno del fluido y la concentración de SO₃ en la interface líquida. Esta relación se expresa en la Ecuación (3-66)

$$\max(r_{\text{TDB}}) = k \cdot C_{\text{TDB,bulk}} \cdot C_{\text{SO}_3,\text{interface}} \quad (3-66)$$

La máxima tasa de transferencia de SO₃ sin reacción química se dará cuando la concentración de SO₃ en el seno del fluido sea igual a 0, como se muestra en la Ecuación (3-67):

$$\max(N_{\text{SO}_3}) = k_L \cdot (C_{\text{SO}_3,\text{interface}} - C_{\text{SO}_3,\text{bulk}}), \quad C_{\text{SO}_3,\text{bulk}} = 0 \quad (3-67)$$

Reemplazando las Ecuaciones (3-66) y (3-67) en la Ecuación (3-64) se obtiene la Ecuación (3-68)

$$H_A = \sqrt{\frac{k \cdot C_{\text{TDB,bulk}} \cdot C_{\text{SO}_3,\text{interface}}}{k_L \cdot C_{\text{SO}_3,\text{interface}} / \delta}}, \quad k_L = D_{\text{SO}_3,\text{L}} / \delta \quad (3-68)$$

$$H_A = \frac{\sqrt{k \cdot C_{\text{TDB,bulk}} \cdot D_{\text{SO}_3,\text{L}}}}{k_L}$$

A partir de los valores que tome el número de Hatta, se pueden postular cuatro tipos distintos de regímenes controlantes según el valor de H_A (**Froment, 2010; Doraiswamy, 2001**):

- *Régimen muy lento*: cuando $H_A < 0.3$ la reacción es la etapa controlante del proceso, pues su magnitud es menor o equiparable a la del coeficiente de transporte.
- *Régimen lento*: cuando $0.3 \leq H_A < 3$ los efectos de transporte son del mismo orden de magnitud que la reacción.
- *Régimen rápido*: cuando $3 \leq H_A < 10$ la reacción es muy veloz y el proceso es controlado por las tasas de transporte.
- *Régimen instantáneo*: $H_A \geq 10$ en estos casos la reacción se da en la interface justo cuando el compuesto es transferido, por lo que la tasa de transferencia controla en su totalidad el proceso.

Según el régimen controlante se pueden hacer distintas simplificaciones y aproximaciones en los problemas de diseño; sin embargo, es importante notar que la distinción de regímenes no es tan categórica como la anterior lista sugiere, por lo que se deben tener en cuenta los efectos de dos regímenes si los valores de H_A tienden a indicar solape. Por ejemplo, un número de Hatta de 3 puede interpretarse como régimen lento o régimen rápido. Esta situación puede superarse formulando condiciones apropiadas para estos casos (**Doraiswamy y Üner, 2014**).

Capítulo 3

Si bien el número de Hatta es útil a la hora de clasificar los sistemas, su aplicación directa en la solución de problemas de diseño es limitada a unos pocos casos sencillos en los que se pueden formular relaciones entre las variables y dicho parámetro. Por norma general en los problemas de diseño este número se calcula después de resolver los balances de forma numérica.

En la Figura 3-8 se presenta el perfil de números de Hatta en función de la longitud para la analogía de Chilton-Colburn y la analogía de von Karman.

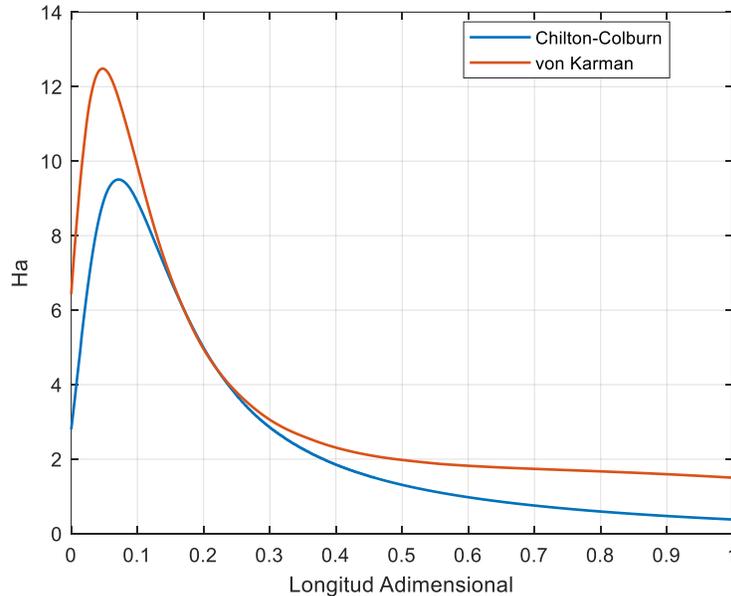


Figura 3-8. Número de Hatta del sistema de sulfonación de TDB en función de la longitud del reactor para las dos analogías de transporte.

En la Figura 3-8 se observó que el número de Hatta presenta un máximo, esto se debe a que al inicio en el reactor el aumento de temperatura de la fase líquida acelera la reacción por el aumento de la constante cinética, sin embargo, rápidamente se empieza a consumir el TDB y la velocidad de reacción empieza a ralentizarse, mientras que los coeficientes de transferencia siguen aumentando su valor como se observó en la Figura 3-6. Esto lleva a que el pico de máximos de números de Hatta esté un poco más a la izquierda que el pico observado para la velocidad de reacción. Con el fin de evidenciar los comportamientos descritos, en la Figura 3-9 se presenta la velocidad de reacción calculada en función de la longitud adimensional del reactor, mientras que en la Figura 3-10 se observa el comportamiento de la constante cinética de reacción en función de la longitud.

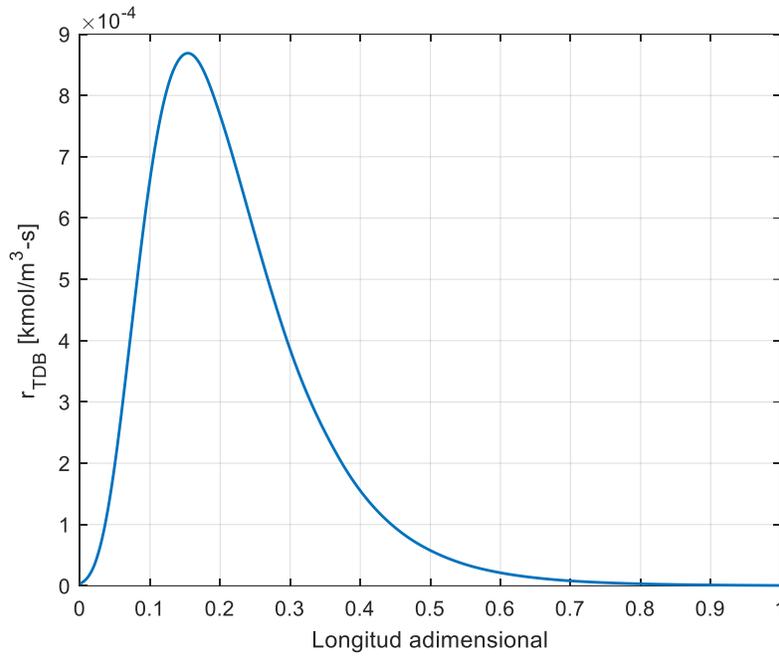


Figura 3-9. Velocidad de reacción de la sulfonación de TDB en función de la longitud adimensional del reactor.

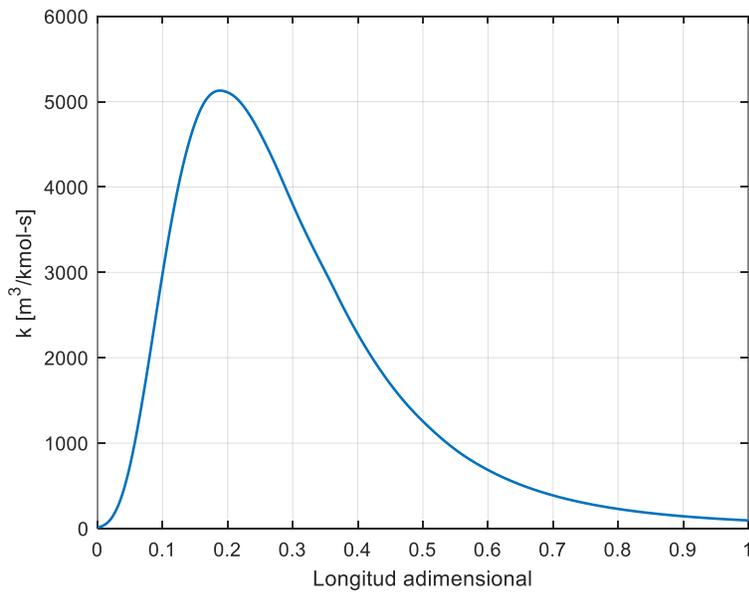


Figura 3-10. Constante cinética de la reacción de sulfonación de TDB en función de la longitud del reactor.

De los resultados de la Figura 3-8 se puede inferir que la analogía de von Karman predice que el sistema reactivo opera en tres regímenes: inicialmente se encuentra en el régimen rápido, sin embargo, el aumento de la temperatura y las mayores tasas de reacción lo llevan a estar en el régimen instantáneo en longitudes adimensionales cercanas a 0.2. Posteriormente, a medida que la reacción se ralentiza debido al consumo de los reactivos, el régimen vuelve a ser veloz, pero con tendencia decreciente, hasta una longitud cercana al 50% del reactor, donde la conversión es

cercana a 0.9. De allí en adelante las tasas de reacción son tan bajas que la transferencia de masa empieza a tener el mismo orden de magnitud y se entra a un régimen lento. De los resultados obtenidos usando la analogía de Chilton-Colburn el análisis es similar: hasta una longitud de 0.2 el número de Hatta aumenta, llevando el sistema a un régimen veloz. Tras el pico presentado, el número de Hatta empieza a descender de forma sostenida y a una longitud adimensional cercana a 0.4 se entra en el régimen lento. Sin embargo, es importante destacar que a dicha longitud adimensional la conversión es cercana al 80%.

La posición de los máximos de la Figura 3-9 y la Figura 3-10 coinciden con el pico de temperatura que se alcanza en el reactor en el modelo unidimensional (Figura 1-7). Así, estas variables aumentarán de forma constante hasta la posición donde ocurre el máximo de temperatura y después tenderán a descender

En el caso de la Figura 3-8 la disminución viene dada no solo por la disminución de la constante cinética, sino que debe de añadirse el efecto del consumo de los reactivos. Es importante destacar que al 30% de longitud del reactor ya se han alcanzado conversiones del 70% (ver Figura 1-6), por lo que habrá poca cantidad de reactivo disponible para que se lleve a cabo la reacción

El anterior análisis sobre el número de Hatta demuestra que el sistema opera como reactor aproximadamente el 30% de la longitud (se alcanzan valores de conversión del 70%) y el resto de la longitud se da para control de temperatura. El número de Hatta nos indica que el reactor tiende a comportarse como un sistema casi instantáneo al inicio de este, pero a medida que la reacción avanza y se consumen los reactivos, la reacción se ralentiza y su velocidad empieza a ser del mismo orden de magnitud que la transferencia de masa, lo cual repercute en que se ralentice el proceso reactivo y el reactor se comporte más como un intercambiador de calor que controla temperatura.

3.7 Coeficiente de transferencia de energía

De forma análoga a la transferencia de masa, se puede calcular un número de Stanton para la transferencia de energía. Con la analogía de von Karman este número de Stanton se presenta en la Ecuación (3-69) y para la analogía de Chilton-Colburn en la Ecuación (3-70)

$$St_H^{-1} = \frac{\bar{u}_G \cdot \rho_G \cdot C_{p,G}}{h_G^*} = \frac{2}{f} + 5 \cdot \sqrt{\frac{2}{f}} \cdot \left(Pr_G - 1 + \ln \left(1 + \frac{5}{6} \cdot (Pr_G - 1) \right) \right) \quad (3-69)$$

$$St_H^{-1} = \frac{\bar{u}_G \cdot \rho_G \cdot C_{p,G}}{h_G^*} = \frac{2}{f} \cdot Pr^{2/3} \quad (3-70)$$

Este coeficiente de transporte se debe corregir con el llamado factor de corrección de **Ackermann (1937)** mostrado en la Ecuación (3-71)

Modelado de un reactor de sulfonación de película descendente usando el formalismo de Maxwell-Stefan.

$$\Xi_H = \frac{\Phi_H}{e^{\Phi_H} - 1}, \quad \Phi_H = \frac{N_{SO_3} \cdot C_{p,SO_3}}{h_G^*} \quad (3-71)$$

Conocido el factor de corrección de Ackermann, el coeficiente de transferencia de energía se muestra en la Ecuación (3-72)

$$h_G = h_G^* \cdot \Xi_H \quad (3-72)$$

Así, la transferencia de energía y masa es un problema que se resuelve de forma acoplada, puesto que para conocer el factor de corrección de Ackermann se necesita la densidad de flujo que se transfiere de trióxido de azufre.

Las herramientas presentadas en este capítulo servirán de base para el modelado y simulación del reactor de película descendente, descrito y analizado en el Capítulo 4.

3.8 Conclusiones

En el presente capítulo se introdujeron conceptos necesarios para el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa en ambas fases. Inicialmente se describió la teoría de doble película y se discutió el formalismo de transferencia de Maxwell-Stefan. Posteriormente se mostró el factor termodinámico, la forma de calcularlo y se ejemplificaron resultados para ambas fases en el caso del modelo unidimensional simple. Tras lo anterior, se mostraron dos formas de calcular los coeficientes de transferencia a partir de las analogías de von Karman y de Chilton-Colburn. Se discutió el cálculo de los coeficientes de transferencia en una aproximación pseudo-binaria y en un modelado multicomponente. Se presentaron los coeficientes de transferencia y las densidades de flujo transferidos tanto en la aproximación pseudo-binaria como en el modelado multicomponente para el modelo unidimensional. Se evidenció que ambas analogías de transporte predecían valores similares de densidad de flujo transferido de trióxido de azufre tanto en la aproximación pseudo-binaria como en el modelado multicomponente. También se mostró que el sistema es un sistema de bajas velocidades de transferencia, puesto que los factores de corrección se acercan a la unidad y a la matriz identidad para los modelados pseudo-binario y multicomponente respectivamente.

Se presentaron de forma visual los comportamientos de los coeficientes de transferencia pseudo-binarios en función de la longitud del reactor. Se explicó su comportamiento a partir de los valores de temperatura del modelo unidimensional. Se evidenció que los coeficientes de transferencia en la fase gaseosa arrojan valores muy similares al aplicar ambas analogías de transporte, sin embargo, se encontraron diferencias significativas al comparar los coeficientes predichos para la fase líquida, a pesar de obtener valores de densidades de flujo transferidos muy similares.

Se caracterizó el sistema reactivo a partir de los valores de número de Hatta. Según la clasificación propuesta por Doraiswamy (2001) se evidenció que el sistema tiende al inicio a comportarse como un sistema en régimen de reacción veloz al usar la analogía de transporte Chilton-Colburn y en régimen de reacción inmediato al usar la analogía de transporte de von Karman. La analogía de transporte de von Karman caracteriza la transferencia de masa como la etapa limitante del proceso reactivo para cerca del 50% de la longitud del reactor, mientras que la analogía de Chilton-Colburn lo hace para el 40% de la longitud. Para ambas analogías el cambio de régimen de reacción de veloz a lento se da después de lograr conversiones mayores al 80%. Se explicó la caracterización de los sistemas y el comportamiento de los números de Hatta a partir del comportamiento de la tasa de reacción y de la constante cinética, las cuales presentan máximos debido al aumento de la temperatura en la fase líquida. Una vez alcanzado el pico de temperatura, la tasa de reacción y la constante cinética disminuyen su valor, lo cual repercute en la disminución de los valores del número de Hatta.

Las herramientas desarrolladas para el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa en ambas fases permitirán calcular la densidad de flujo transferido de SO₃ desde la fase gaseosa a la fase líquida, lo cual resulta fundamental para el modelado y simulación del reactor de película descendente, como se observará en el capítulo 4.

3.9 Lista de símbolos y abreviaturas

3.9.1 Símbolo con letras

<i>Símbolo</i>	<i>Descripción</i>
a_{nm}	Parámetro de interacción binario modelo UNIFAC-Dortmund
a_i	Actividad de la sustancia i
A	Parámetro necesario para calcular el coeficiente de fugacidad en la Ecuación de estado de Peng-Robinson.
b_{nm}	Parámetro de interacción binario modelo UNIFAC-Dortmund
b	Parámetro de la Ecuación de estado de Peng-Robinson

<i>Símbolo</i>	<i>Descripción</i>
B_i	Parámetro necesario para calcular el coeficiente de actividad en el modelo de UNIFAC-Dortmund y para el coeficiente de fugacidad en la Ecuación de estado de Peng-Robinson
c_{nm}	Parámetro de interacción binario modelo UNIFAC-Dortmund
c_t	Concentración total [mol/m ³]
$C_{p,i}$	Capacidad calorífica de la sustancia i [kJ/kmol-K]
\mathcal{D}_{ij}°	Difusividad a dilución infinita de la sustancia i en la sustancia j [m ² /s]
\mathcal{D}_{ij}	Difusividad de Maxwell-Stefan del par de sustancias ij [m ² /s]
D	Difusividad de Fick [m ² /s]
F_i	Parámetro necesario para calcular el coeficiente de actividad en el modelo de UNIFAC-Dortmund
\bar{f}_i^S	Fugacidad molar parcial de la sustancia i en la fase S
j_i	Flux molar de la sustancia i
J	Vector de densidades de flujo molares
k	Conductividad térmica
k_{ij}	Parámetro de interacción binario entre las sustancia i,j en la Ecuación de estado de Peng-Robinson

Capítulo 3

<i>Símbolo</i>	<i>Descripción</i>
\bar{K}_G	Coeficiente de transporte de materia para la fase gaseosa [m/s]
\bar{K}_L	Coeficiente de transporte de materia para la fase líquida [m/s]
K_G	Coeficiente de transporte de materia para la fase gaseosa [kmol/(m ² -s-kPa)]
k^*	Coeficiente de transferencia a bajas velocidades [m/s]
N_i	Flux molar de la sustancia i [kmol/(m ² -s)]
NM_i	Flux másico de la sustancia i [kg/(m ² -s)]
P	Presión del sistema [kPa]
P_j	Parámetro introducido para el cálculo del factor termodinámico con el modelo de UNIFAC-Dortmund
Pr	Número de Prandtl
q_i	Área superficial relativa del compuesto i
Q_k	Área superficial relativa del grupo k
R	Posición radial para la distancia en la teoría de película
r_i	Volumen de van der Waals relativa del componente i
R	Constante universal de los gases
R_k	Volumen superficial relativo del grupo k
St	Número de Staton
Sc	Número de Schmidt

<i>Símbolo</i>	<i>Descripción</i>
T	Temperatura [K]
V_m	Volumen molar en la Ecuación de estado de Peng-Robinson [mol/m ³]
V_i	Parámetro necesario para calcular el coeficiente de actividad en el modelo de UNIFAC-Dortmund
w_i	Fracción másica de la sustancia i
X_m	Parámetro necesario para calcular la parte residual del coeficiente de actividad en el modelo UNIFAC-Dortmund
x_i	Fracción molar de la sustancia i en la fase líquida
y_i	Fracción molar de la sustancia i en la fase gaseosa

3.9.2 Subíndices

<i>Subíndice</i>	<i>Descripción</i>
c	Propiedad crítica
i	Indicador sustancia i.
ij	Par binario de interacción
G	Fase Gaseosa
H	De transferencia de energía
L	Fase líquida
W	Fluido de servicio
Turb	Turbulento

3.9.3 Superíndices

<i>Superíndice</i>	<i>Descripción</i>
G	Fase gaseosa
L	Fase líquida
C	Contribución combinatoria al coeficiente de actividad
r	Contribución residual al coeficiente de actividad

3.9.4 Letras griegas

<i>Letra griega</i>	<i>Descripción</i>
α	Parámetro Ecuación de estado de Peng-Robinson
Φ	Factor de corrección a la transferencia de masa
θ_m	Parámetro necesario para calcular la parte residual del coeficiente de actividad en el modelo UNIFAC-Dortmund
Ψ_{nm}	Parámetro de interacción necesario para calcular la parte residual del coeficiente de actividad en el modelo UNIFAC-Dortmund
$\Gamma_k^{(i)}$	Parámetro necesario para calcular la parte residual del coeficiente de actividad en el modelo UNIFAC-Dortmund
Γ_k	Parámetro necesario para calcular la parte residual del coeficiente de actividad en el modelo UNIFAC-Dortmund
$V_k^{(i)}$	Número total de grupos k-ésimos en la molécula i en el modelo UNIFAC-Dortmund
γ_i	Coficiente de actividad de la sustancia i
ω	Factor acéntrico de Pitzer

<i>Letra griega</i>	<i>Descripción</i>
κ	Parámetro necesario para calcular el coeficiente de actividad con la Ecuación de estado de Peng-Robinson
Ω	Parámetro introducido para calcular el factor termodinámico usando la Ecuación de estado de Peng-Robinson
ϕ_i	Coficiente de fugacidad en la fase gaseosa de la sustancia i
μ_i	Potencial químico de la sustancia i
η	Distancia adimensional

3.10 Referencias

- Ackermann, G. (1937). Wärmeübertragung und molekulare Stoffübertragung im gleichen Feld bei großen Temperatur- und Partialdruckdifferenzen. VDI-Forschungsheft, 382.
- Belfiore, L. A., y Gómez-García, M. Á. (2018). Transport Phenomena for Chemical Reactor Design. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 1-65. DOI: <https://doi.org/10.1002/0471238961.tranbelf.a01.pub2>
- Bird, R., Stewart, W. and Lightfoot, E. (2002) Transport Phenomena. 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York. DOI: <https://doi.org/10.1115/1.1424298>
- Blom, J. (1970). Experimental determination of the turbulent Prandtl number in a developing temperature boundary layer. In International Heat Transfer Conference 4 (Vol. 7). Begel House Inc. DOI: [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(83\)90046-7](https://doi.org/10.1016/0017-9310(83)90046-7)
- Brodkey, R. S., y Hershey, H. C. (2003). *Transport Phenomena: a unified approach*. Brodkey Publishing
- Cussler, E. L. (2009). *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. Cambridge University Press.
- Doraiswamy, L. K. (2001). *Organic synthesis engineering*. Oxford: Oxford University Press.
- Doraiswamy, L., y Üner, D. (2014). *Chemical Reactor Engineering: Beyond the Fundamentals*. Boca Ratón: Taylor y Francis Group. DOI: <https://doi.org/10.1201/b14951>
- Froment, G. F. (2010). *Chemical reactor analysis and design. 3rd edition*. Nueva York: Wiley. DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527823376>
- Gutierrez-Gonzalez, J., Mans-Teixido, C., y Costa-Lopez, J. (1988). Improved mathematical model for a falling film sulfonation reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 27(9), 1701-1707. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie00081a023>

Capítulo 3

- Hatta, S. (1932). On the Absorption Velocity of Gases by Liquids-II: Theoretical Considerations of Gas Absorption Due to Chemical Reaction. *Technol. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, 10,613-622.
- Kierzkowska-Pawlak, H. (2012). Determination of kinetics in gas-liquid reaction systems. An overview. *Ecological Chemistry and Engineering*, 19(2), 175-196. DOI: <https://doi.org/10.2478/v10216-011-0014-y>
- Mandel, J. (2012). *The statistical analysis of experimental data*. Courier Corporation.
- Mann, R., Knysh, P., y Allan, J. C. (1982). Exothermic gas absorption with complex reaction: sulfonation and discoloration in the absorption of sulfur trioxide in dodecylbenzene. *Chemical Reaction Engineering-Boston*, Chapter 35 (441-456).
- Russo, V., Milicia, A., Di Serio, M., y Tesser, R. (2019). Falling film reactor modelling for sulfonation reactions. *Chemical Engineering Journal*, 377, 120464. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.162>
- Taylor, R., y Krishna, R. (1993). *Multicomponent mass transfer*. Nueva York: Wilwy Series in Chemical Engineering. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.690410124>

4. Modelado y Simulación de un Reactor de Industrial de Película Descendente para la Producción del Ácido Tridecil-Bencensulfónico

En este capítulo se presenta un breve repaso de la literatura sobre el modelado de sistemas reactivos de sulfonación de película descendente. Posteriormente se introduce el modelo de reactor bidimensional estudiado en la presente tesis y se muestra el método de solución usado para simular el reactor. Después se exponen los datos sobre el sistema reactivo y los distintos métodos para estimar las propiedades fisicoquímicas de ambas fases. A continuación, se presentan los resultados obtenidos para el modelo bidimensional, los cuales incluyen matrices de factor termodinámico, perfiles de números de Hatta, perfiles de coeficientes de transferencia pseudobinarios, matrices de coeficientes de transporte multicomponentes, matrices de factores de corrección a la transferencia de masa, y perfiles de temperaturas y conversión.

4.1 Modelamiento de reactores de sulfonación de película descendente

El modelado y simulación de reactores de película descendente involucra los balances de materia, energía y cantidad de movimiento para las dos fases. Es importante considerar los fenómenos de transporte tanto en la fase gaseosa como en la película descendente, así como las particularidades cinéticas de cada sistema reactivo. La Tabla 4-1 presenta un resumen de las características principales de algunas referencias sobre modelado y simulación de reactores de sulfonación de película descendente.

Los principales resultados de los trabajos de la Tabla 4-1 son:

1. Quizás, el trabajo más antiguo publicado sobre la sulfonación de alquilbencenos lineales (LAB en inglés) es el de **Johnson y Crynes (1974)** quienes estudiaron la sulfonación del dodecilbenceno (DDB). Ellos presentaron los resultados de varias corridas de su modelo, variando parámetros como: temperatura del fluido de alimentación, relación de alimento (fluido orgánico/SO₃); comparando los resultados de la simulación con datos experimentales a la salida del reactor, los cuales fueron reportados en una patente adscrita a Knaggs (**E.E.U.U Patente n° 3169142, 1965**); y otra de Jacobsen (**E.E.U.U Patente n° 3531518, 1970**). El modelo predice de forma precisa las conversiones a la salida del reactor, sin embargo, presenta desviaciones en la temperatura de salida de la película líquida que superan el 10%.
2. **Davis et al. (1979)** continuaron el trabajo realizado por **Johnson y Crynes (1974)**, realizando algunas modificaciones. Los autores reportan que sus valores de salida concuerdan con unos proporcionados por la empresa Allied Chemical Company. Al comparar su solución contra la obtenida **Johnson y Crynes (1974)**

en uno de los casos, se muestra que la predicción del pico de temperatura máxima en la fase orgánica desciende casi en 30 K, como resultado de incluir el balance bidimensional de energía. Las demás temperaturas obtienen reducciones similares, y los perfiles de conversión son parejos entre ambos trabajos.

3. **Gutierrez-Gonzalez *et al.*, (1988)** propusieron que la velocidad de reacción es instantánea solo al inicio del reactor, pero que a medida que la reacción progresa, la viscosidad aumenta de manera pronunciada, limitando la transferencia de masa y la tasa de reacción, pero facilitando la transferencia de energía, por lo que la temperatura disminuirá gracias al sistema de transferencia de calor. Su modelo fue verificado con datos experimentales propios: El modelo logra reducir de forma considerable los porcentajes de error, inclusive al aplicarlos a los datos de otros autores. Sin embargo, recurren a la introducción de parámetros adicionales para calcular los coeficientes de transferencia de masa (los cuales ajustan mediante una minimización), lo cual dificulta la aplicabilidad de sus resultados en otros FFR.
4. **Dabir *et al.*, (1996)** introdujo el análisis de la viscosidad y el parámetro de difusividad de remolino, usando para la hidrodinámica de la interface líquida lo propuesto por **Lamourelle y Sandall (1972)** y para el interior de la película (la cara que da al tubo) lo propuesto por **Van Driest (1956)**. Lo anterior, con el fin de tener en cuenta en el modelo las ondulaciones que se producen en la película por la fricción entre ambas fases, puesto que la velocidad lineal de la fase gaseosa es cerca de 50 veces mayor que la de la fase líquida. El modelo es válido tanto para régimen laminar y turbulento de la película líquida y no introduce parámetros adicionales para ajustar. Los autores utilizaron un esquema de diferencias finitas para resolver las Ecuaciones Diferenciales Parciales, y reportan una desviación promedio del 7% respecto a los datos experimentales de **Gutierrez-Gonzalez *et al.* (1988)**.
5. **Talens-Alesson (1999)** propuso (mas no implementó) acoplar las teorías de difusión de Maxwell- Stefan para la fase líquida y correlaciones de transferencia de masa para la fase gaseosa. El autor, en líneas generales, asumió las mismas condiciones que **Dabir *et al.* (1996)** y comparó con las simulaciones anteriores obteniendo perfiles que son mucho menos pronunciados, concluyendo que los efectos de la transferencia de masa deben de ser más importantes de lo que se creía hasta el momento.

Tabla 4-1. Características principales de algunas referencias sobre el modelado y simulación de reactores de sulfonación.

Autores	Teoría de transporte	Formulación del equilibrio	Transferencia de masa	Características del modelado
Johnson y Crynes, (1974)	Película solo en la fase gaseosa	No Aplica	Correlaciones de Gilliland y Sherwood (1934);	<ul style="list-style-type: none"> • Modelo unidimensional. • Propiedades fisicoquímicas constantes. • La película desciende en régimen turbulento completamente desarrollado. • Reacción superficial e instantánea. • Modelo de retroajuste de datos. • No ocurre ni condensación ni evaporación. • Espesor de película constante. • Reactor de sulfonación de dodecilbenceno.
Davis et al., (1979)	Película solo en la fase gaseosa	No Aplica	Correlaciones de Gilliland y Sherwood (1934);	<ul style="list-style-type: none"> • Espesor de película variable con factor de fricción fijo y constante. • Modelo bidimensional para el balance de energía en la película líquida. • Tuvieron en cuenta la variación de la temperatura de fluido de servicio con la longitud del reactor. • Propiedades fisicoquímicas varían de manera discretizada con la longitud del reactor. • La película líquida desciende en régimen laminar. • Reactor de sulfonación de dodecilbenceno.
Dabir et al., (1996)	Teoría de doble película	Ley de Henry	Correlaciones de Gilliland y Sherwood (1934);	<ul style="list-style-type: none"> • Introdujeron la viscosidad de remolino a partir de lo propuesto por Lamourelle y Sandall (1972) y Van Driest (1956) • Reactor de sulfonación de dodecilbenceno.
Talens-Alesson, (1999)	Teoría de doble película	Ley de Henry	Correlación de McCready y Harnatty., (1984)	<ul style="list-style-type: none"> • Propuso linealizar las Ecuaciones del modelo de Maxwell-Stefan e ignorar los términos de interacción termodinámicos para modelar el transporte en la película líquida. • Espesor de película constante. • Modelo de retroajuste de datos. • Reactor de sulfonación de dodecilbenceno.

Modelado de un reactor de sulfonación de película descendente usando el formalismo de Maxwell-Stefan.

Tabla 4-1. continuación. Características de principales de algunas referencias sobre el modelado y simulación de reactores de sulfonación

Autores	Teoría de transporte	Formulación del equilibrio	Transferencia de masa	Características del modelado
Pant <i>et al.</i>, (2007)	Película solo en la fase gaseosa	No Aplica	Correlaciones de Gilliland y Sherwood (1934) ;	<ul style="list-style-type: none"> • Modelo bidimensional para el balance de energía de la fase líquida. • Reacción superficial e instantánea. • Reactor de sulfonación de tridecibenceno.
Torres Ortega (2012)	Teoría de doble película	Ley de Henry	Correlación de McCready y Harnatty., (1984)	<ul style="list-style-type: none"> • Sulfonación de éster de metilo • Espesor de película variable
Gómez-Mendoza <i>et al.</i>,(2014)	Teoría de doble película	Ley de Henry	Correlaciones de Gilliland y Sherwood (1934) corregidas por el factor de corrección al coeficiente de transferencia de masa (Taylor y Krishna, 1993).	<ul style="list-style-type: none"> • Sulfonación de tridecibenceno. • Analizaron dos tipos de modelos bidimensionales, • Se realizó un estudio en estado transitorio sobre el arranque y el apagado del reactor. • Espesor de película variable. • Factor de fricción variable a lo largo del reactor. • Se consideraron los efectos de la entalpía como producto del movimiento de masa en el balance de energía • Aplicaron el factor de corrección de Ackerman para la corrección del coeficiente de transferencia de calor. • Utilizaron el factor de corrección al coeficiente de transferencia de masa para corregir el coeficiente de transporte del SO₃
Russo <i>et al.</i>, (2018)	Teoría de doble película	Ley de Henry	Correlación de McCready y Harnatty., (1984)	<ul style="list-style-type: none"> • Modelo bidimensional para la fase líquida. • Incluyeron los efectos de la difusividad de Eddy y la viscosidad turbulenta en el balance de cantidad de movimiento
Ivanchina <i>et al.</i>, (2020)	No reportado	No reportado	No reportado	<ul style="list-style-type: none"> • Modelo unidimensional para ambas fases en estado dinámico. • Recurrieron a un retroajuste de datos

6. **Pant et al. (2007)** propuso un modelo para la sulfonación de tridecibenceno (TDB). Los autores evaluaron los coeficientes de transferencia de masa tal como lo propusieron **Johnson y Crynes (1974)**. Para el balance de energía en la fase líquida usaron un modelo bidimensional con reacción instantánea. Los autores proponen una correlación para el factor de fricción. La solución de las Ecuaciones Diferenciales Parciales se realiza por medio de un esquema de diferencias finitas implícito, resolviendo el sistema de Ecuaciones algebraicas resultantes. Los autores reportaron resultados similares en comportamiento a los de **Davis et al. (1979)**.

7. **Torres Ortega (2012)**, analizó la sulfonación del éster de metilo. El autor analiza varias condiciones del modelo y compara contra resultados experimentales realizados por el mismo. Su modelo predijo con desviaciones menores al 3% los valores de densidad y viscosidad de la película líquida, sin embargo, tiende a sobreestimar la conversión, en valores cercanos al 1%. Además, la temperatura a lo largo del reactor se analizó para dos casos, con un 7% de SO₃ en la mezcla de alimento el modelo sobreestima el máximo de temperatura observado, sin embargo, cuando se reduce la proporción de SO₃ es al 3%, el modelo predice de forma adecuada los datos experimentales.

8. **Gómez-Mendoza et al. (2014)** realizaron un estudio exhaustivo de un FFR para la sulfonación de tridecibenceno (TDB). Los autores analizan 3 tipos de modelo distintos, uno unidimensional, y dos modelos bidimensionales. Las principales características de los modelos bidimensionales son:

M2Ds (Modelo bidimensional simplificado)

- Se consideran despreciables los gradientes radiales de concentración en ambas fases.
- No se tienen en cuenta los efectos de la entalpía del gas que migra desde la fase gas hacia el líquido en los balances de energía tanto del gas como del líquido reaccionante.
- La reacción es instantánea y se lleva a cabo en la superficie, por lo que no hay difusión de SO₃ en la fase líquida. Tampoco hay difusión de aire en la fase líquida ni del alquilbenceno lineal ni el sulfonato en la fase gaseosa.
- Se asume densidad del líquido constante.
- Factor de corrección de los coeficientes de transferencia de masa es constante tal y como lo propusieron **Johnson y Crynes, (1974)**
- Temperatura de pared constante.

M2D (Modelo bidimensional)

Modelado de un reactor de sulfonación de película descendente usando el formalismo de Maxwell-Stefan.

- Se incluyen condiciones de frontera adecuadas a la eliminación de la suposición de reacción instantánea en la superficie.
- Se tienen en cuenta los efectos de la entalpía del gas que migra desde la fase gas hacia el líquido en los balances de energía tanto del gas como del líquido reaccionante.
- NO se asumen los factores de corrección de los coeficientes de transporte como constantes, sino que para el coeficiente de transferencia de calor se aplica la corrección del factor de **Ackermann (1937)** mientras que para el coeficiente de transferencia de masa se aplica la corrección tal y como lo mostraron **Taylor y Krishna (1993)**.
- No hay difusión de aire hacia la fase líquida ni del alquilbenceno lineal ni el sulfonato hacia la fase gaseosa.

Los modelos son resueltos usando el método de las líneas y sus predicciones son validadas con datos proporcionados por una empresa local, los principales resultados del modelo son:

- El modelo M2Ds obtiene una desviación del 0.33% en la temperatura media de la película a la salida respecto a los datos de planta y un 1.9% respecto a la conversión
- El modelo M2D obtiene una desviación del 0.03% en la temperatura media de la película respecto a los datos de planta y 1% respecto a la conversión.
- En el pico de temperatura, el modelo M2Ds predice una diferencia de temperaturas entre la interface de la película y la media de toda la película de 25 K (350 K y 325 K aproximadamente, respectivamente).
- En el pico de temperatura, el modelo M2D predice una diferencia de temperaturas entre la interface de la película y la media de toda la película de 18 K (335 K y 317 K aproximadamente, respectivamente).
- Ambos modelos bidimensionales predicen un pico de temperatura aproximadamente 20 K menor que el que predice un modelo unidimensional.

El autor reporta una mayor precisión, pero a la vez un costo computacional mucho mayor del modelo M2D frente al M2Ds.

- 9 **Russo et al. (2018)** modelan un reactor de sulfonación de un alquilbenceno lineal y comparan los resultados de su modelo con el de una planta piloto de la empresa Desmet Ballestra Laboratories®. El modelo propuesto es bidimensional y muy similar al desarrollado **Gómez Mendoza et al. (2014)**. Sus predicciones concuerdan con bajos porcentajes de error (menores al 5% para las temperaturas y cercanos al 1% para la conversión) con los datos de la planta.
- 10 **Ivanchina et al. (2020)** modelan un reactor de sulfonación de un alquilbenceno lineal y comparan los resultados de su modelo con datos de la empresa ABSA, obteniendo una elevada concordancia. El modelo propuesto es

unidimensional y es resuelto en estado dinámico. Sin embargo, los autores mencionan que los parámetros cinéticos del sistema y algunos fluidodinámicos fueron obtenidos por retroajuste de datos.

A continuación, se presentan las principales consideraciones del modelo estudiado en la presente tesis.

4.2 Consideraciones del modelo

Las consideraciones generales incluidas en el modelo propuesto en este trabajo son:

- Se asumió estado estable y coordenadas rectangulares. Al utilizar coordenadas rectangulares se desprecia el efecto de la curvatura radial en la hidrodinámica de la película líquida tratando la película líquida como si descendiese por una placa plana. El Anexo C contiene la justificación de esta suposición con base en los lineamiento de Tallmadge y Gutfinger (1967) y el cálculo del número Goucher (>3) indicando que en el sistema es válido el uso de coordenadas rectangulares.
- No se presentan gradientes radiales en la fase gaseosa puesto que está en régimen turbulento plenamente desarrollado.
- Incorpora el grosor de película variable a partir del balance de cantidad de movimiento.
- La solubilidad del SO_3 en la película líquida se comporta de forma no ideal de acuerdo con un equilibrio termodinámico.
- Se asume el flujo volumétrico de líquido por unidad de perímetro constante a lo largo del reactor (conocido a las condiciones de entrada).
- NO ocurren condensación ni evaporación en la superficie de la película.
- El grosor de la película es pequeño comparado con el diámetro del tubo.
- Los líquidos de la película NO son volátiles en las temperaturas de operación.
- Se asumen algunas propiedades del líquido variables y dependientes de la composición a lo largo del reactor.
- No se presentan gradientes radiales de concentración en la película líquida ni en el gas.
- Se tienen en cuenta los efectos de la entalpía del gas que es transportado desde la fase gas hacia el líquido en los balances de energía de la fase gaseosa como de la fase líquida.
- La reacción se lleva a cabo en su totalidad en la capa límite de la fase líquida, por lo que no hay presencia de SO_3 en el seno de la fase líquida. Lo anterior significa que la densidad de flujo de SO_3 que se transfiere desde la fase gaseosa es igual a la velocidad de reacción en la fase líquida, como se presenta en la Figura 3-3 y en las Ecuaciones (3-45) y (3-46). Por lo anterior, las ecuaciones del modelo presentado no son

Modelado de un reactor de sulfonación de película descendente usando el formalismo de Maxwell-Stefan.

explícitas en la velocidad de reacción, se optó por presentarlas en función de la densidad de flujo debido a que son equivalentes en el estado estable.

- No se presentan difusión de aire en la fase líquida ni del alquilbenceno lineal ni el sulfonato en la fase gaseosa.
- Se tiene en cuenta el cambio de la densidad y la viscosidad con el espesor de la película descendente.
- Es un modelo en Ecuaciones Diferenciales Parciales (EDPs)
- En el caso de este modelo, no se tendrá en cuenta el balance bidimensional para la concentración de las sustancias puesto que se asumió que la reacción se lleva a cabo por completo en la película entre el seno del fluido y la interface de la fase líquida

Un esquema general de la película descendente se presenta en la Figura 4-1. En este esquema se presenta la pared del tubo y el ensanchamiento de la película líquida a medida que avanza la longitud adimensional del reactor. Se sitúa el valor de $y=0$ justo en el punto donde la película líquida tiene contacto con la pared interior del tubo. En esta figura también se observa un esquema de los esfuerzos cortantes que sufre la película líquida como resultado del contacto con la fase gaseosa.

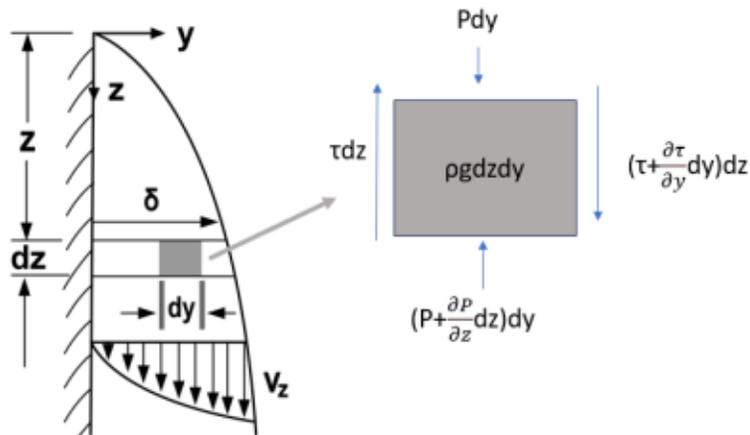


Figura 4-1. Esquema de la película descendente.

Figura 4-1. Esquema de la película descendente.

El balance molar para la fase gaseosa se muestra en la Ecuación (4-1). A la entrada del reactor la conversión es 0

$$\frac{dX_{SO_3}}{dz} = \frac{-N_{SO_3,int}}{W_{SO_3,in}} \quad (4-1)$$

Para usar la Ecuación (4-1) se necesita conocer la densidad de flujo de trióxido de azufre que se transfiere desde la fase gaseosa hacia la fase líquida. Para poder evaluar dicha densidad de flujo se recurre a los dos tipos de modelados

Capítulo 4

descritos en el capítulo 3: a) una aproximación binaria al transporte en la fase gaseosa y la fase líquida y b) un modelado multicomponente del transporte en ambas fases.

El balance de energía de la fase gaseosa se muestra en la Ecuación (4-2) con su condición de frontera en la Ecuación (4-3)

$$\frac{dT_G}{dz} = \frac{h_G \cdot (T_L|_{y=\delta} - T_G) - N_{SO_3} \cdot C_{p,SO_3}^G \cdot (T_L|_{y=\delta} - T_G)}{\sum(W_i \cdot C_{p,i})} \quad (4-2)$$

$$z=0, T_G=T_{G, in} \quad (4-3)$$

En la Ecuación (4-4) se muestra el balance de energía para la fase líquida, con las condiciones de frontera apropiadas en las Ecuaciones (4-5) a (4-7):

$$\bar{u}_z \cdot \frac{\partial T_L}{\partial z} = \alpha_L \cdot \frac{\partial^2 T_L}{\partial y^2} \quad (4-4)$$

$$z=0, T_L=T_{L, in} \quad (4-5)$$

$$\text{en } y=0 \quad (4-6)$$

$$k_L \cdot \frac{\partial T_L}{\partial y} \Big|_{y=0} = -U_w \cdot (T_L|_{y=0} - T_w) \quad (4-7)$$

en $y = \delta$

$$k_L \cdot \frac{\partial T_L}{\partial y} \Big|_{y=\delta} = -\Delta H_{rxn} \cdot N_{SO_3} \cdot Per - h_G \cdot (T_L|_{y=\delta} - T_G) + N_{SO_3} \cdot C_{p,SO_3}^G \cdot (T_L|_{y=\delta} - T_G)$$

Debido a que el grosor de la película aumenta a medida que se lleva a cabo la reacción por el efecto del aumento de la viscosidad, es necesario incorporar el balance de cantidad de movimiento. En la Ecuación (4-8) se muestra la velocidad en función de la posición en la película y del grosor de la película, en la Ecuación (4-9) se presenta el flujo volumétrico por unidad de perímetro de la película, mientras que la Ecuación (4-10) se expone el esfuerzo cortante en función del factor de fricción y la velocidad de la fase gaseosa.

$$\bar{u}_z(y) = \frac{\rho_L \cdot g}{\mu_L} \left(\delta - \frac{y^2}{2} \right) + \text{DIR} \cdot \frac{\tau_L}{\mu_L} \quad (4-8)$$

$$\omega = \langle \bar{u}_z \rangle \cdot \delta = \frac{\rho_L \cdot g}{\mu_L} \cdot \frac{\delta^3}{3} + \text{DIR} \cdot \frac{\tau_L}{\mu_L} \cdot \frac{\delta^2}{2} \quad (4-9)$$

$$\tau_L = f \cdot \rho_G \cdot \bar{u}_G^2 \quad (4-10)$$

Para el fluido de servicio el balance de energía se presenta en la Ecuación (4-11) con la condición de frontera mostrada en la Ecuación (4-12)

$$\frac{dT_w}{dz} = \frac{-U_w \cdot (T_L|_{y=0} - T_w)}{W_w \cdot C_{p,w}} \quad (4-11)$$

$$\text{en } z=L, T_w=T_{w, \text{in}} \quad (4-12)$$

Para el cálculo del factor de fricción la literatura presenta distintos modelos y valores, se decidió aplicar la media armónica de los siguientes coeficientes de fricción (Ecuaciones (4-13) a (4-15)) y dicho valor es el usado en los cálculos. Se eligió una media armónica debido a que en dos de las tres referencias el factor de fricción es función del número de Reynolds, el cual es una relación de cantidades como la densidad y la viscosidad y la literatura recomienda usar la media armónica al promediar valores que sean razones (**Mandel, 2012**).

$$f = 0.03 \quad (\text{Russo et al., 2018}) \quad (4-13)$$

$$f = 2 \cdot 0.023 \cdot \text{Re}_G^{-1/5} \quad (\text{Taylor y Krishna, 1993}) \quad (4-14)$$

$$f = 0.04 \cdot \text{Re}_G^{-0.25} \cdot (14 - 0.06 \cdot z) \quad (\text{Gutierrez-Gonzalez, 1988}) \quad (4-15)$$

4.3 Método de solución

Con el fin de darle solución al sistema de Ecuaciones Diferenciales Parciales (EDPs), se recurre al método de las líneas (**Canale y Chapra, 2015**). El método consiste en tomar un problema de EDPs, y reducirlo a la solución simultánea de varias Ecuaciones Diferenciales Ordinarias (EDOs). Para lograrlo, se deben de aplicar diferencias finitas a las derivadas de orden superior, discretizando el espacio, por lo que se deberá resolver una EDO para cada uno de los nodos discretizados, tal y como se observa en la Figura 4-2a. Pero, debido a que el espesor de la película es variable, el grosor h de cada partición se debe de recalcularse, la Figura 4-2b muestra un esquema general del ensanchamiento del espesor de la película:

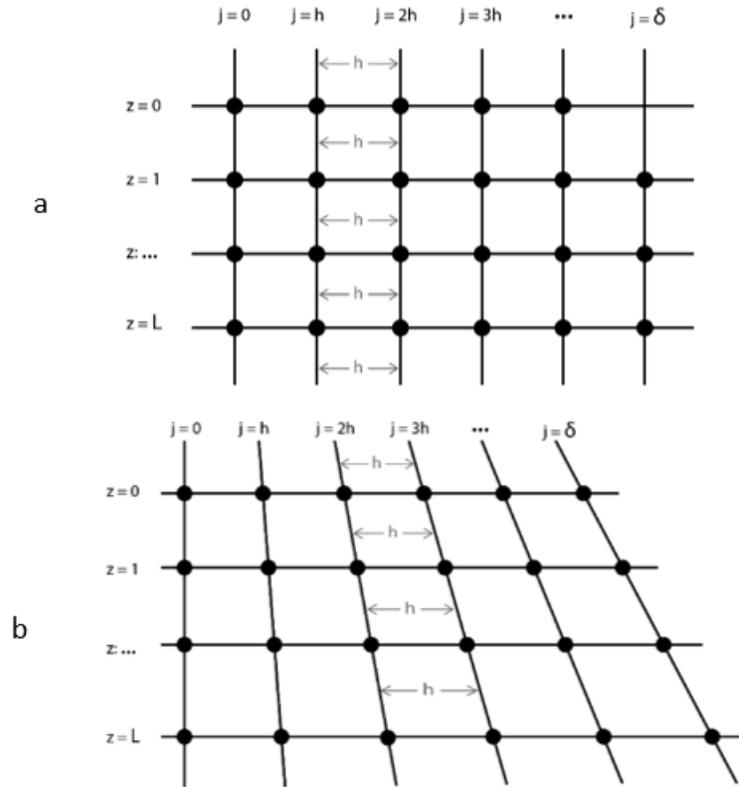


Figura 4-2.a: Esquema clásico del método de las líneas.
b: esquema de espesor variante para el método de las líneas

Asumiendo el flujo por unidad de perímetro constante, se puede calcular el espesor de la película a partir de la Ecuación (4-9), y el distanciamiento de cada partición se obtuvo de la relación entre el espesor de la película y el número de nodos

$$h = \frac{\delta}{n} \quad (4-16)$$

Conociendo el valor del distanciamiento, se puede evaluar la velocidad para todos los nodos de la Ecuación (4-8), teniendo en cuenta que \$y=h*j\$, siendo \$j\$ el \$j\$-ésimo nodo.

Tomando como ejemplo el modelo bidimensional y aplicando la discretización al balance de energía de la fase líquida, se obtienen las Ecuaciones (4-17) a (4-20):

$$\bar{u}_z \cdot \frac{\partial T_L}{\partial z} = \alpha_L \cdot \left(\frac{T_L|_{j+1} - 2 \cdot T_L|_j + T_L|_{j-1}}{h^2} \right) \quad (4-17)$$

$$z=0, T_L=T_{L, in} \quad (4-18)$$

en $y=0$

$$k_L \cdot \frac{T_L|_h - T_L|_0}{h} = -U_w \cdot (T_L|_{y=0} - T_W) \quad (4-19)$$

en $y= \delta$

$$k_L \cdot \frac{T_L|_{\delta} - T_L|_{\delta-h}}{h} = -\Delta H_{rxn} \cdot N_{SO_3} \cdot Per - h_G \cdot (T_L|_{y=\delta} - T_G) + N_{SO_3} \cdot C_{p,SO_3}^G \cdot (T_L|_{y=\delta} - T_G) \quad (4-20)$$

Debido al principio de no deslizamiento, la velocidad en la pared es 0, por lo que surge una limitante al evaluar las Ecuaciones (4-8) y (4-17) para el primer nodo de la malla. Con el fin de poder resolver el sistema de Ecuaciones diferenciales, para el primer nodo de la discretización se decidió promediar la velocidad del nodo $y=h$ con 0 y tomar dicho valor como la velocidad del primer nodo, así, entre más puntos se tengan, mejor será la aproximación.

4.4 Características del reactor industrial y condiciones de operación

Para poder solucionar el modelo propuesto, son necesarios los parámetros y condiciones de operación mostrados en la Tabla 4-2, al igual que las propiedades físicas mostradas en la Tabla 4-3 y aquellas que se calculan con los métodos descritos a continuación.

Tabla 4-2 Parámetros utilizados en la simulación del reactor de película descendente, (Gómez Mendoza, *et al.*, 2014)

	Parámetro o propiedad	Valor	Unidades
Diseño	Diámetro interno del tubo	1.575	cm
	Longitud del reactor	3.048	M
	Coeficiente global de transferencia calor a través de la pared	0.3	kW/(m ² -K)
Condiciones de operación	Flujo de alimentación de líquido	8.922	kg/h
	Flujo de alimentación de aire	28.7017	kg/h
	Flujo de alimentación de SO ₃	2.994	kg/h
	Temperatura de entrada del gas	310.95	K
	Temperatura de salida del gas	313.15	K
	Temperatura de entrada del líquido	299.15	K
	Temperatura de pared del tubo	298.15	K
	Diferencial de temperatura entrada- salida del fluido de servicio.	4	K
	Presión de operación del reactor	142.665	kPa

Tabla 4-3. Propiedades físicas para la resolución del modelo (**Gómez Mendoza, et al., 2014**)

Propiedad física	Parámetro o propiedad	Valor	Unidades
	Capacidad calorífica del líquido de enfriamiento (Agua)	$92.053 - 0.039953 \cdot T - 0.00021103 \cdot T^2 + 5.3460 \cdot 10^{-7} \cdot T^3$	(J/mol-K)
	Capacidad calorífica de la fase orgánica	2510.4	J/(kg-K)
	Conductividad térmica de la fase orgánica	$2.765 \cdot 10^{-1}$	W/(m-K)
	Calor de reacción	-39.96	MCal / kmol _{SO₃}
	Viscosidad del TDB	$1.0319 \cdot 10^{-2} \cdot e^{\frac{3481.7}{1.8 \cdot T}}$	cP
	Viscosidad del TDBS	$2.2928 \cdot 10^{-7} \cdot e^{\frac{11958.2}{1.8 \cdot T}}$	cP
	Densidad del TDB	$0.2457 \cdot 0.2349^{-\left(1 - \frac{T}{783}\right)^{0.3198}}$	g/cm ³
	Densidad del TDBS	1042	kg/m ³
	Regla de mezclado fase líquida	$\log(\mu_L) = (1 - X_{SO_3}) \cdot \log(\mu_{TDB}) + X_{SO_3} \cdot \log(\mu_{TDBS})$	No aplica

4.4.1 Capacidad calorífica en la mezcla gaseosa

La capacidad calorífica de la mezcla gaseosa sigue la disposición clásica: $C_{p,mix} = \sum_{i=1}^n C_{p,i} \cdot y_i$

Las capacidades de las sustancias puras tienen la forma: $C_{p,i}(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E \cdot T^4$. En la Tabla 4-4 se muestran los coeficientes usados para las sustancias, tomados del libro de propiedades de Yaws (**Yaws, 2015**).

Tabla 4-4 Coeficientes para la capacidad calorífica. (**Yaws, 2015**)

SUSTANCIA	A	B	C · 10 ⁵	D · 10 ⁸	E · 10 ¹²
SO ₃	22.466	0.11981	-9.0842	25.593	-7.9208
O ₂	29.526	-0.008899	3.8083	-3.2629	8.8607
N ₂	29.342	-0.0035395	1.0076	-4.3116	2.5935

4.4.2 Viscosidad en la mezcla gaseosa

Las viscosidades de las sustancias puras se definen mediante la teoría cinética de los gases de Chapman-Enskog (**Poling et al., 2000**), mostrada en la Ecuación (4-21)

$$\mu_A = \frac{26.69 \cdot \sqrt{T \cdot M_A}}{\sigma_A^2 \cdot \Omega_V} \quad [\text{Poise}] \quad (4-21)$$

Para la viscosidad de la mezcla gaseosa se hizo uso de la regla de mezclado de Wilke (**Poling et al., 2000**), mostrada en la Ecuación (4-22), con el término auxiliar presentado en la Ecuación (4-23)

$$\mu_{\text{mix}} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \cdot \mu_i}{\sum_{j=1}^n y_j \cdot \phi_{i,j}} \quad (4-22)$$

$$\phi_{i,j} = \frac{1}{\sqrt{8}} \cdot \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)^{-1/2} \cdot \left(1 + \sqrt{\frac{\mu_i}{\mu_j}} \cdot \sqrt[4]{\frac{M_j}{M_i}}\right)^2 \quad (4-23)$$

4.4.3 Conductividad en la mezcla gaseosa

En este caso, las conductividades las sustancias puras se calcularon utilizando el método de Chung (**Poling et al., 2000**), mostrado en la Ecuación (4-24):

$$k_i = 3.75 \cdot \gamma \cdot \mu_i \cdot R \cdot 1000 \quad \left[\frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}} \right] \quad (4-24)$$

$$\gamma = 1 + \alpha \cdot \frac{a_1}{b_1}$$

$$\alpha = \frac{C_v}{R} - \frac{3}{2}, \quad Z = 2 + 10.5 \cdot \left(\frac{T}{T_c}\right)^2$$

$$B = 0.7862 - 0.7109 \cdot \omega + 1.3168 \cdot \omega^2$$

$$a_1 = 0.215 + 0.28288 \cdot \alpha - 1.061 \cdot B + 0.26665 \cdot Z$$

$$b_1 = 0.6366 + B \cdot Z + 1.061 \cdot \alpha \cdot B$$

Siendo:

C_v la capacidad calorífica a volumen constante.

R la constante de los gases ideales.

ω el factor acéntrico de Pitzer.

Para la conductividad de la mezcla, se puede aplicar la regla de mezclado de Wilke reemplazando las viscosidades con las conductividades individuales.

4.4.4 Difusividad en la mezcla gaseosa

Para el cálculo de las difusividades en la fase gaseosa, se consideró que la fase gaseosa era una mezcla multicomponente de trióxido de azufre, nitrógeno y oxígeno. En esta sección se discute el cálculo de las difusividades en el marco de referencia molar. Con el fin de obtener la difusividad de una sustancia en la mezcla (para la aproximación pseudobinaria), se aplicó el modelo de difusividad de mezcla de Wilke, (**Froment, 2010**) mostrado en la Ecuación (4-25). En estas Ecuaciones \mathfrak{D}° representa las difusividades de Maxwell-Stefan a dilución infinita, mientras que D representa las difusividades de Fick.

$$\frac{1}{D_{i,m}} = \frac{1}{1 - y_i} \cdot \sum_{j=1}^n \frac{y_j}{D_{i,j}} \quad (4-25)$$

Para calcular las difusividades binarias se utilizó el modelo de la teoría cinética de los gases propuesto por Chapman-Enskog mostrada en la Ecuación (4-26), y las propiedades de las sustancias fueron tomadas del libro de propiedades de gases y líquidos de Poling (**Poling et al., 2000**).

$$\mathfrak{D}^\circ_{A,B} = \frac{2.66 \cdot 10^{-7} \cdot T^{1.5} \cdot \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}}{P \cdot \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \cdot \Omega_V} \quad (4-26)$$

T es la temperatura en [K]

P es la presión [bar]

M_i es la masa molar de la sustancia i [g/mol]

$\mathfrak{D}^\circ_{A,B}$ difusividad a dilución infinita del par de sustancias A-B [m²/s]

σ_i es la distancia de interacción molecular de la sustancia i , también llamado diámetro de colisión

[Angstrom]

Ω_V es la llamada integral de colisión

La integral de colisión se evaluó de la siguiente expresión, mostrada en la Ecuación (4-27)

$$\Omega_V = \frac{1.06036}{T_A^{0.1561}} + 0.193 \cdot \epsilon^{-0.47635 \cdot T_A} + 1.76474 \cdot \epsilon^{-3.89411 \cdot T_A} + 1.03587 \cdot \epsilon^{-1.52996 \cdot T_A}, T_A = \frac{T}{\sqrt{\epsilon_A \cdot \epsilon_B}} \quad (4-27)$$

ϵ_i es la energía de interacción molecular, un parámetro de Lennard-Jones de la sustancia i

4.4.5 Difusividad en la mezcla líquida

Para definir la difusividad de una sustancia A diluida en un solvente B, se aplica la relación de Wilke-Chang (**Poling et al., 2000**), mostrada en la Ecuación (4-28)

$$\mathfrak{D}_{AB}^{\circ} = 7.4 \cdot 10^{-12} \cdot T \cdot \frac{\sqrt{\phi_B \cdot M_B}}{\mu_L \cdot V_A^{0.6}} \quad (4-28)$$

ϕ_B es el factor de asociación, fijado como 1.

μ_L es la viscosidad de la solución [Pa*s]

V_A es el volumen atómico, calculado con el método de Le Bas.

T es la temperatura [K]

Las anteriores difusividades son difusividades a dilución infinita, por lo que deben corregirse para hallar las difusividades de Fick. Esto se puede realizar a partir de la Ecuación (4-29), con la matriz B definida en la Ecuación (3-4). En el caso de la fase líquida debido a que las difusividades dependen fuertemente de las fracciones molares, se utiliza la correlación de Vignes para corregir las difusividades calculadas a dilución infinita, tal y como se presenta en la Ecuación (4-31). La matriz del factor termodinámico se calcula como se mostró en el anterior capítulo. En estas Ecuaciones \mathfrak{D}° representa las difusividades de Maxwell-Stefan a dilución infinita, mientras que D representa las difusividades de Fick.

$$[D] = [B]^{-1} [\Gamma] \quad (4-29)$$

$$B_{ii} = \frac{x_i}{\mathfrak{D}_{in}} \cdot \sum_{k=1, k \neq i}^n \frac{x_k}{\mathfrak{D}_{ik}} \quad (4-30)$$

$$B_{ij} = -x_i \cdot \left(\frac{1}{\mathfrak{D}_{ij}} - \frac{1}{\mathfrak{D}_{in}} \right), i \neq j$$

$$\mathfrak{D}_{ij}^{\circ} = \prod_{k=1}^n \left(\mathfrak{D}_{ij, x_k=1}^{\circ} \right)^{x_k} \quad (4-31)$$

A continuación, se presenta el algoritmo de solución para simular el reactor de película descendente

4.5 Algoritmo de solución

Con el fin de solucionar el reactor se propone el siguiente algoritmo de solución

1. Establecer las condiciones de temperatura, presión y conversión de entrada del reactor.
2. Subdividir el reactor en trozos de longitud.
3. Evaluar la temperatura de ambas fases y la conversión en la longitud dada.

Capítulo 4

4. Calcular las viscosidades, las capacidades caloríficas, las conductividades y las difusividades de las sustancias puras en ambas fases.
5. Calcular la densidad, la viscosidad y las propiedades de mezcla en ambas fases.
6. Calcular los coeficientes de fugacidad y los coeficientes de actividad de cada fase.
7. Evaluar la transferencia de masa y energía. (ver algoritmos capítulo 3)
8. Predecir las variables de interés para el siguiente trozo de longitud a partir de las Ecuaciones diferenciales.
9. En caso tal que no se haya llegado al final del reactor volver al paso 3
10. Evaluar los números de Hatta, los coeficientes de transferencia de masa y graficar los resultados.

En la Figura 4-3 se presenta el algoritmo de solución de forma gráfica. Es importante destacar que para el paso 7 se deben de seguir los algoritmos presentados en el capítulo 3.

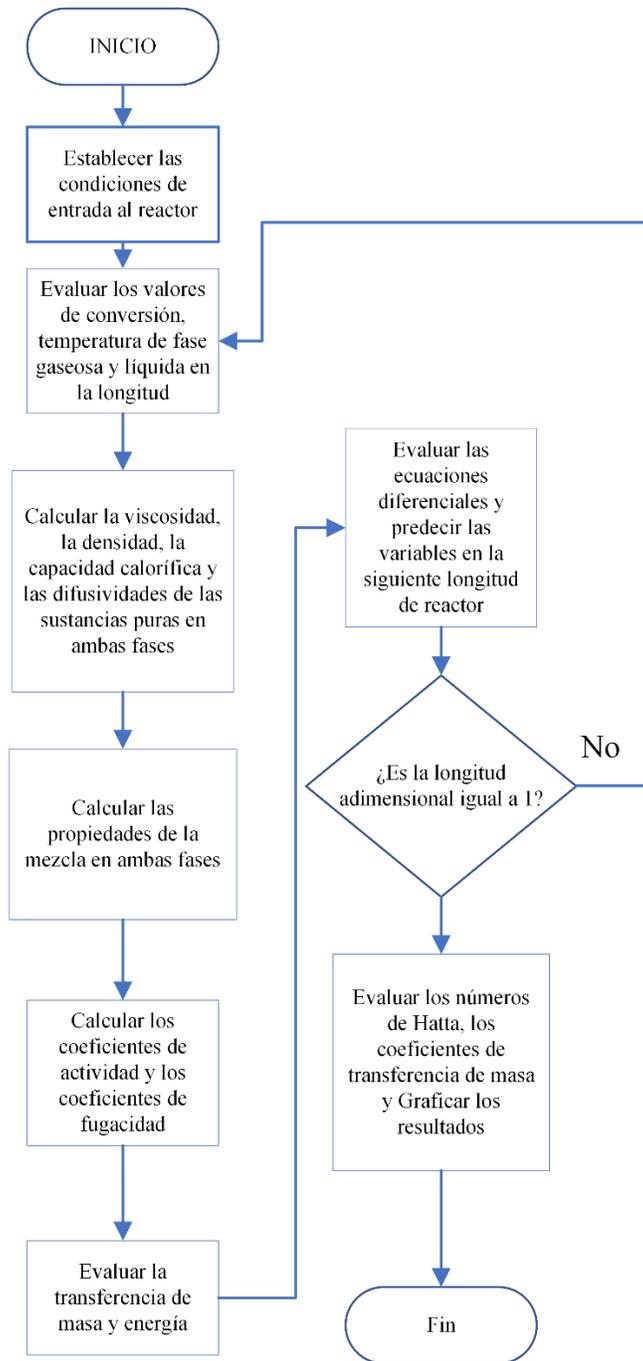


Figura 4-3. Algoritmo de solución para el reactor.

El reactor se simuló y se analizaron dos casos de estudio: a) la consideración del transporte como una mezcla pseudobinaria en la fase líquida de TDB y TDBS y en la fase gaseosa una mezcla de SO₃ y aire; b) una consideración multicomponente en la fase líquida de una mezcla de TDB, TDBS y SO₃ y en la fase gaseosa una mezcla multicomponente de SO₃, N₂ y O₂. Ambas consideraciones se trataron con las analogías de von Karman y de Chilton-Colburn.

4.6 Resultados aproximación pseudo-binaria

En la Tabla 4-5 se presentan los resultados de los factores termodinámicos de ambas fases para las dos analogías de transporte.

Tabla 4-5. Factores termodinámicos de ambas fases para las dos analogías de transporte usadas.

z/L	Chilton-Colburn		Von Karman	
	Γ^G	Γ^L	Γ^G	Γ^L
0	$\begin{pmatrix} 0.9990 & -0.0001 \\ -0.0001 & 0.9999 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.0018 & 0.0002 \\ 0.0018 & 1.0002 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9990 & -0.0001 \\ -0.0001 & 0.9999 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.0018 & 0.0002 \\ 0.0018 & 1.0002 \end{pmatrix}$
1/3	$\begin{pmatrix} 0.9997 & -0.0003 \\ -0.0001 & 1.0001 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.6336 & 0.0264 \\ -1.0121 & 1.0729 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9997 & -0.0003 \\ -0.0001 & 1.0001 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.6386 & 0.0135 \\ -1.1628 & 1.0434 \end{pmatrix}$
2/3	$\begin{pmatrix} 0.9998 & -0.0002 \\ 0.0001 & 1.0001 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.7740 & -0.0226 \\ -1.9381 & 0.8063 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9998 & -0.0002 \\ 0.0001 & 1.0001 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.8019 & -0.0224 \\ -2.0344 & 0.7696 \end{pmatrix}$
1	$\begin{pmatrix} 0.9998 & -0.0002 \\ 0.0002 & 1.0001 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.8366 & -0.0216 \\ -2.1726 & 0.7123 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9998 & -0.0002 \\ 0.0002 & 1.0001 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.8503 & -0.0206 \\ -2.2145 & 0.6952 \end{pmatrix}$

De los resultados de la Tabla 4-5 se observa que la fase gaseosa se acerca a una mezcla ideal, puesto que sus matrices del factor termodinámico son muy cercanas a la matriz identidad. Por otra parte, el factor termodinámico en la fase líquida en ambas analogías de transporte se aleja de la matriz identidad (excepto en la longitud de $z=0$), indicando que la mezcla es altamente no ideal y se presentarán interacciones termodinámicas importantes que afectarán la transferencia de masa.

Para evidenciar la no idealidad de la fase líquida, en la Figura 4-4 se presentan los coeficientes de actividad para las distintas sustancias al usar la analogía de von Karman y la Figura 4-5 presenta dichos coeficientes de actividad al usar la analogía de Chilton-Colburn

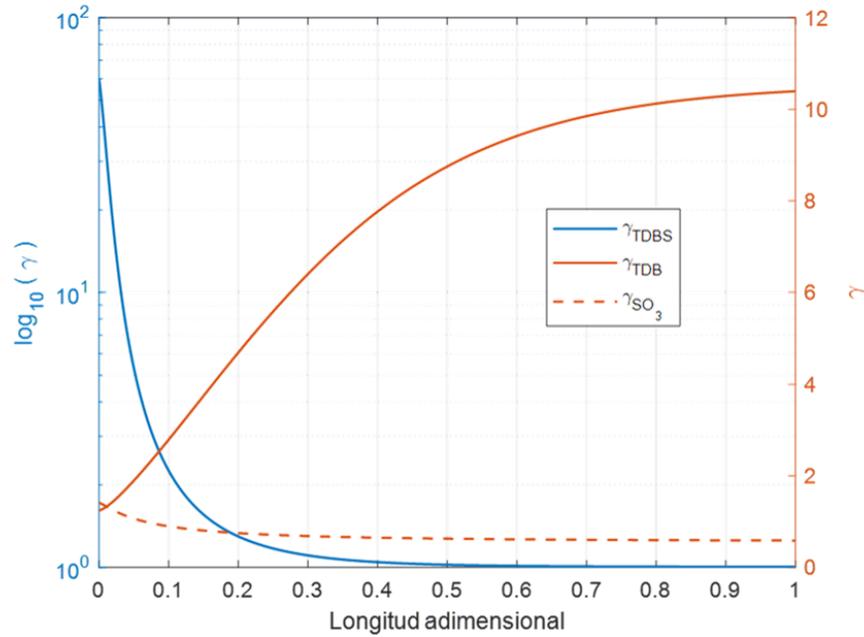


Figura 4-4. Coeficientes de actividad de la fase líquida en el reactor de sulfonación de TDB en función de la longitud al usar la analogía de von Karman en un modelo bidimensional con aproximación pseudobinaria a la transferencia de masa.

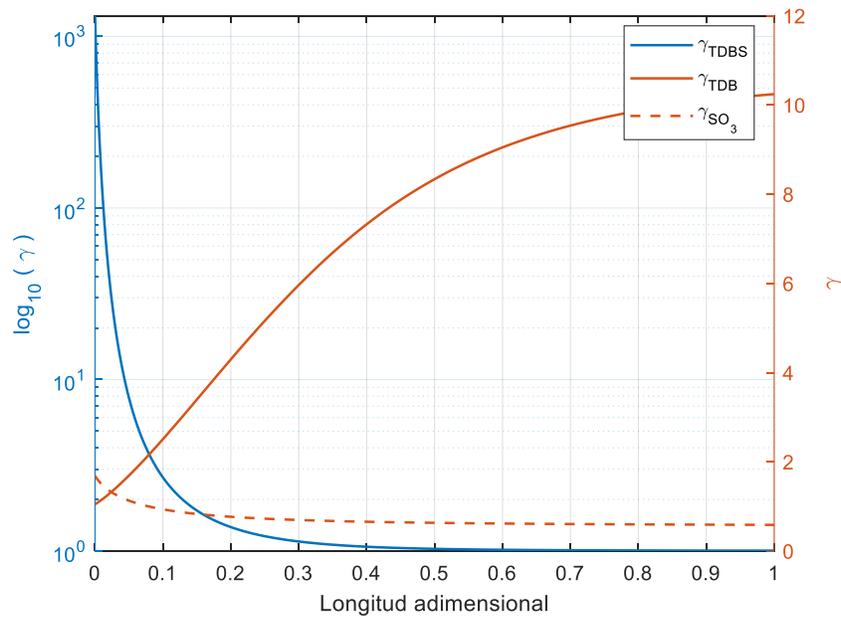


Figura 4-5. Coeficientes de actividad de la fase líquida en el reactor de sulfonación de TDB en función de la longitud al usar la analogía de Chilton-Colburn en un modelo bidimensional con aproximación pseudobinaria a la transferencia de masa.

Capítulo 4

A partir de los resultados del factor termodinámico y de los coeficientes de actividad se puede concluir que la fase líquida es una mezcla altamente no ideal, por lo que las interacciones termodinámicas tendrán especial relevancia a la hora de modelar el transporte en el sistema.

Con el fin de caracterizar el transporte en el sistema se presentan los coeficientes de transferencia de ambas fases junto a sus factores de corrección para distintas longitudes adimensionales. La Tabla 4-6 presenta los resultados para la analogía de Chilton-Colburn, mientras que la Tabla 4-7 presenta los resultados para la analogía de von Karman.

Tabla 4-6. Resultados de la aproximación binaria para el modelo bidimensional usando la analogía de Chilton-Colburn. Coeficientes de transporte en m/s y densidades de flujo en mol/m²-s

z/L	$K_{L,\text{binario}} \cdot 10^3$	$\Phi_{L,\text{binario}}$	$K_{G,\text{binario}}$	$\Phi_{G,\text{binario}}$	$N_{\text{SO}_3,\text{binario}}$
0	0.2326	1.0265	0.1495	1.0180	0.2894
1/3	0.1111	1.0306	0.1471	1.0047	0.0637
2/3	0.0599	1.0287	0.1430	1.0012	0.0137
1	0.0389	1.0137	0.1385	1.0003	0.0029

Tabla 4-7. Resultados de la aproximación binaria para el modelo bidimensional usando la analogía de Von Karman. Coeficientes de transporte en m/s y densidades de flujo en mol/m²-s

z/L	$K_{L,\text{binario}} \cdot 10^3$	$\Phi_{L,\text{binario}}$	$K_{G,\text{binario}}$	$\Phi_{G,\text{binario}}$	$N_{\text{SO}_3,\text{binario}}$
0	0.6749	1.0959	0.1479	1.0181	0.2862
1/3	2.3336	1.0152	0.1560	1.0049	0.0760
2/3	0.8634	1.0244	0.1491	1.0013	0.0201
1	0.1642	1.0571	0.1406	1.0004	0.0054

Al analizar los resultados de la Tabla 4-6 se observa que los coeficientes de transferencia de la fase líquida son dos órdenes de magnitud menores que los de la fase gaseosa, indicando mayores resistencias a la transferencia de masa en la fase líquida. También se evidencia que el sistema es un sistema de bajas velocidades de transferencia de masa, puesto que los factores de corrección son cercanos a la unidad para ambas fases. Sumado a lo anterior, al examinar los valores de densidad de flujo de trióxido de azufre transferido se nota una tendencia a disminuir en dos órdenes de magnitud la cantidad que se transfiere desde el inicio hasta el final del reactor.

Un análisis similar al realizado a la Tabla 4-6 se puede realizar para la Tabla 4-7. También se evidencian diferencias importantes entre los coeficientes de transferencia de la fase líquida y la fase gaseosa, los factores de corrección de ambas fases son cercanos a la unidad y también se presenta una disminución importante de la densidad de flujo

transferido al final del reactor respecto al inicio de este. Es importante destacar que a pesar de tener valores distintos de los coeficientes de transferencia de masa entre ambas analogías (la máxima diferencia es del 26%), los valores obtenidos de densidad de flujo transferido son similares. Lo anterior repercutirá en que se obtendrán perfiles similares de conversión (Figura 4-6) y temperaturas (Figura 4-7).

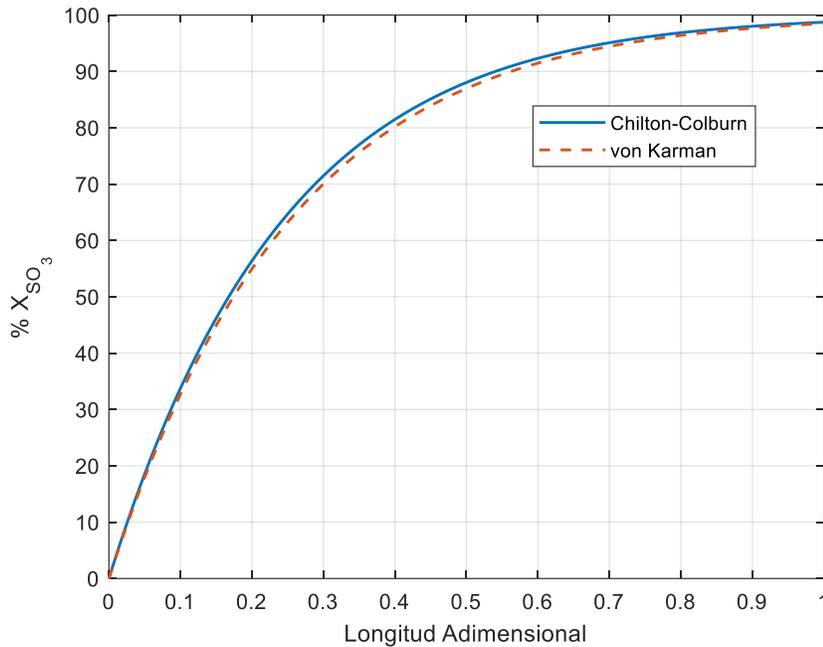


Figura 4-6. Perfiles de conversión para el modelo bidimensional en el reactor de sulfonación de película descendente al usar una aproximación pseudobinaria a la transferencia de masa.

De la Figura 4-7 se observa que ambas analogías de transporte presentan predicciones acertadas (sus puntos finales están cercanos al valor de planta) y que concuerdan entre sí, puesto que la máxima desviación entre ambas analogías para la conversión es de 0.4% y para las temperaturas de 2.3%. La Tabla 4-8 presenta los valores de algunas variables de planta y su porcentaje de error, calculado como se muestra en la Ecuación (4-32).

$$\%Error = \left| \frac{Valor_{real} - Valor_{calculado}}{Valor_{real}} \right| \cdot 100\% \quad (4-32)$$

Tabla 4-8. Valores de salida del modelo bidimensional en la aproximación pseudo binaria.

Variable	Chilton-Colburn		von Karman	
	Valor	% Error	Valor	% Error
C _{TDB, L} [M]	0.192	0.92	0.188	0.82
T _L [K]	305.50	0.17	305.53	0.18
T _G [K]	313.27	0.04	313.28	0.04

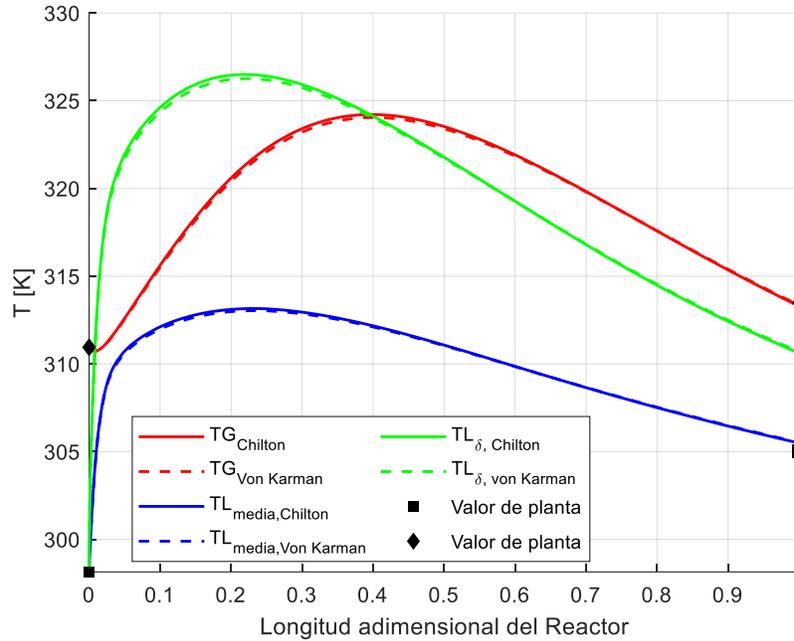


Figura 4-7. Perfil de temperaturas en el reactor de sulfonación de TDB para modelo bidimensional usando una aproximación pseudobinaria a la transferencia de masa.

En la Figura 4-7 se observa como las temperaturas de la fase líquida ascienden hasta presentar un máximo en una longitud adimensional cercana a 0.2. Hasta allí se ha completado cerca del 60% de la reacción, y el resto de la longitud el sistema opera principalmente para controlar la temperatura, puesto que las tasas de reacción caen rápidamente como se mostró en la Figura 3-8. La temperatura de la fase gaseosa alcanza su pico en una longitud posterior a la de la fase líquida, esto debido a que el aumento de temperatura en la fase gaseosa viene dado por intercambio de calor con la otra fase, por lo que habrá un desfase entre ambos picos de temperatura

La Figura 4-8 presenta el perfil de viscosidad de la fase líquida para las dos analogías de transporte. En esta figura se observa como la viscosidad aumenta de forma pronunciada con el aumento de la longitud del reactor. También se evidencia que la predicción es presenta una desviación notoria, con errores que rondan el 14% para ambas analogías de transporte.

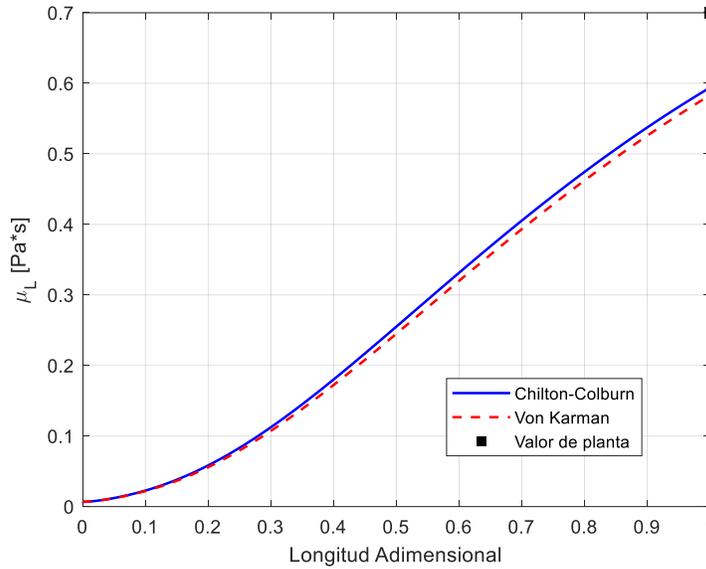


Figura 4-8. Viscosidad media de la fase líquida del sistema de sulfonación de TDB en función de la longitud del reactor en el modelo bidimensional usando una aproximación pseudobinaria a la transferencia de masa.

En la Figura 4-9 se presenta la concentración de trióxido de azufre en función de la longitud adimensional del reactor al usar la aproximación pseudobinaria a la transferencia de masa. En esta figura se presentan los resultados tanto para la analogía de Chilton-Colburn como para la analogía de von Karman. Se observa que ambas analogías de transporte predicen valores muy similares, desviándose entre sí en un 3.05%. Al final del reactor, ambas analogías de transporte predicen una concentración con un error del 2.34% respecto al valor de planta, presentando una precisión elevada, como se observó en la Tabla 4-8.

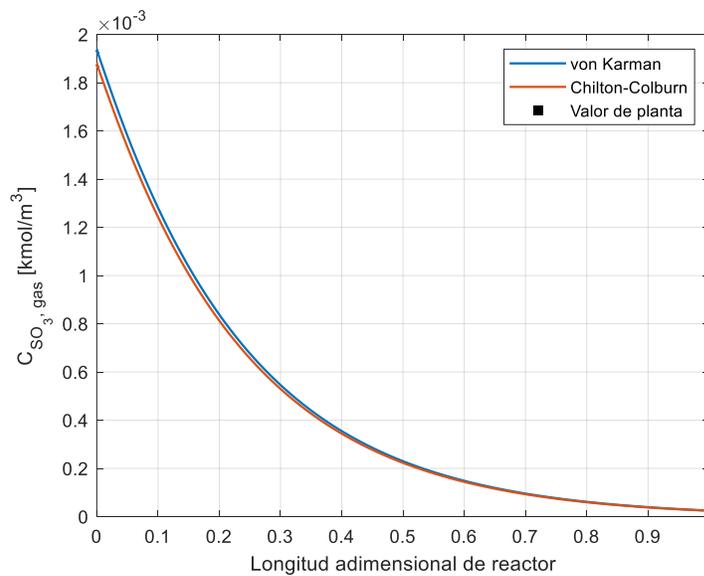


Figura 4-9. Concentración de SO₃ en la fase gaseosa del sistema de sulfonación de TDB en función de la longitud adimensional del reactor considerando la transferencia de masa como una mezcla pseudobinaria.

Capítulo 4

En la Figura 4-10 se presenta la concentración de TDB en fase líquida en función de la longitud adimensional del reactor al usar la aproximación pseudobinaria a la transferencia de masa y aplicando ambas analogías de transporte. En esta figura se observa que ambas analogías de transporte predicen concentraciones en la interface diferentes, desviándose un 19.75% entre sí. Al usar la analogía de von Karman las concentraciones de TDB son un 25.82% menores que las del seno del fluido, mientras que al usar la analogía de Chilton-Colburn la diferencia en las concentraciones de TDB entre el seno del fluido y la interface es del 5.16%. Este efecto se da debido a que en la interface es donde ocurre la reacción de sulfonación, por lo que se espera mayor presencia del producto y menor presencia de los reactivos. En esta figura se observa como a medida que se avanza en la longitud adimensional del reactor, las concentraciones de la interface y el seno del fluido se van acercando entre sí. La concentración predicha de TDB a la salida del reactor presenta un error del 5.26% respecto al valor de planta.

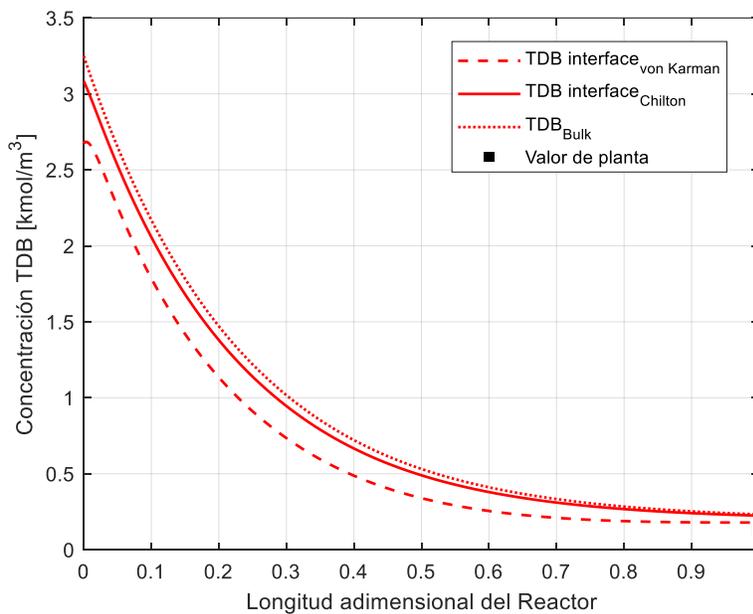


Figura 4-10 Concentraciones molares en la interface y en el seno del fluido de TDB para el sistema de sulfonación de TDB en función de la longitud adimensional en el modelo bidimensional al usar una aproximación pseudo-binaria a la transferencia de masa.

En la Figura 4-11 se presentan las concentraciones de TDBS en el seno del fluido y en la interface en función de la longitud adimensional del reactor al usar la aproximación pseudobinaria a la transferencia de masa y aplicando ambas analogías de transporte. En esta figura se observa que las analogías de transporte predicen concentraciones en la interface diferentes, desviándose un 20.95% entre sí. Al usar la analogía de von Karman las concentraciones de TDBS en la interface son en promedio un 30.44% mayores que las del seno del fluido, mientras que al aplicar la analogía de Chilton-Colburn la diferencia es del 18.72%. La concentración de TDBS a la salida del reactor presenta un error del 5.43% respecto al valor de planta. En la Figura 4-10 y la Figura 4-11 se observa que a medida que se

avanza en el reactor las concentraciones predichas en la interface tienden a converger al valor del seno del fluido, indicando que se presenta una disminución en la tasa de transferencia de masa.

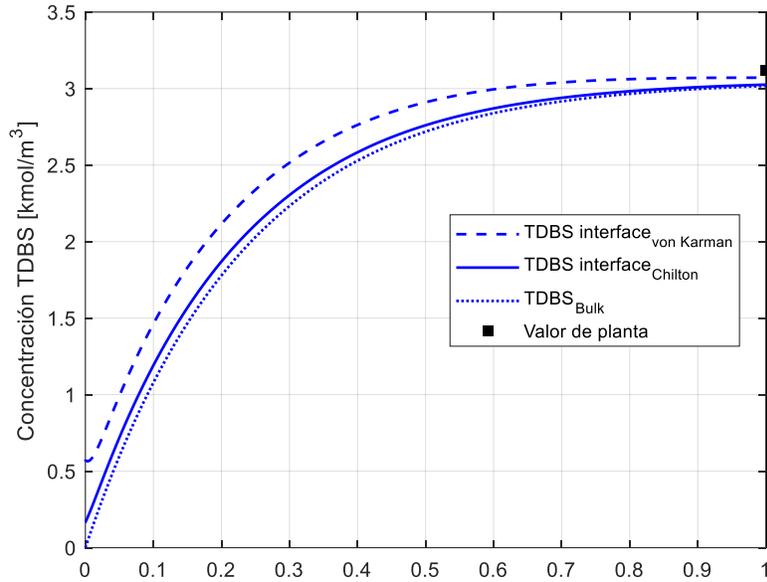


Figura 4-11 Concentraciones molares en la interface y en el seno del fluido de TDBS para el sistema de sulfonación de TDB en función de la longitud adimensional en el modelo bidimensional al usar una aproximación pseudo-binaria a la transferencia de masa.

En la Figura 4-12 se presenta el perfil de concentraciones de SO_3 en la interface líquida al usar ambas analogías de transporte. Se observa que las concentraciones son del orden de 10^{-6} , por lo que el trióxido de azufre que migra desde la fase gaseosa reacciona casi en su totalidad con el TDB. Entre ambas analogías de transporte se presenta una desviación del 0.96%, resultando en perfiles muy similares.

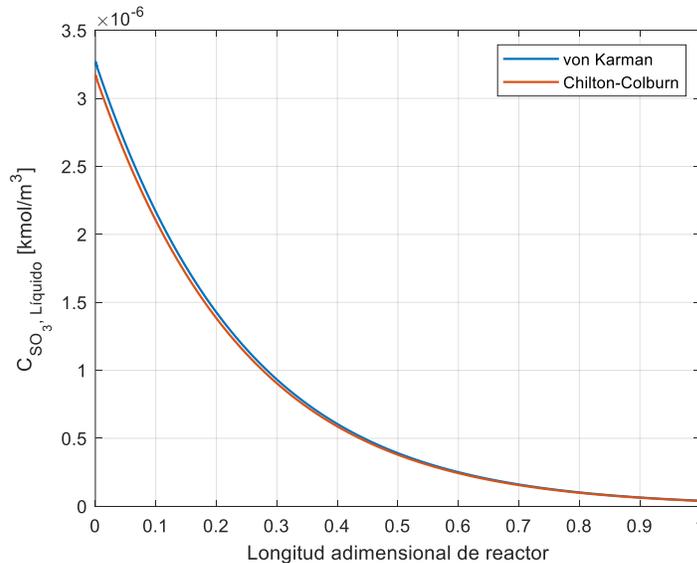


Figura 4-12 Concentraciones molares en la interface líquida de SO_3 en el reactor de sulfonación de TDB al usar un modelado bidimensional y una aproximación pseudobinaria a la transferencia de masa.

Capítulo 4

La Figura 4-13 y la Figura 4-14 presentan los perfiles bidimensionales de temperaturas en la fase líquida en función del espesor de la fase líquida y la longitud del reactor al usar las analogías de Chilton-Colburn y von Karman respectivamente.

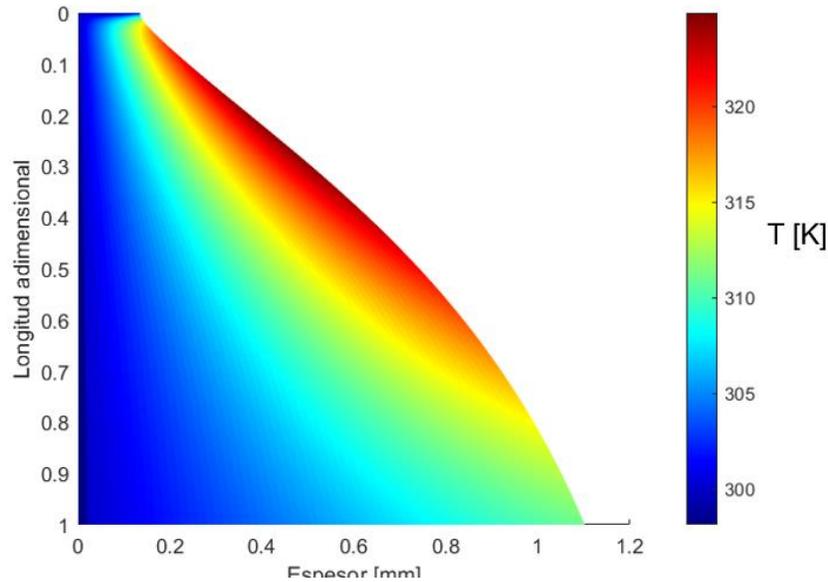


Figura 4-13. Perfil de temperaturas bidimensional para la fase líquida en el sistema de sulfonación de TDB usando la analogía de Chilton-Colburn en el modelo bidimensional usando la aproximación pseudobinaria a la transferencia de masa.

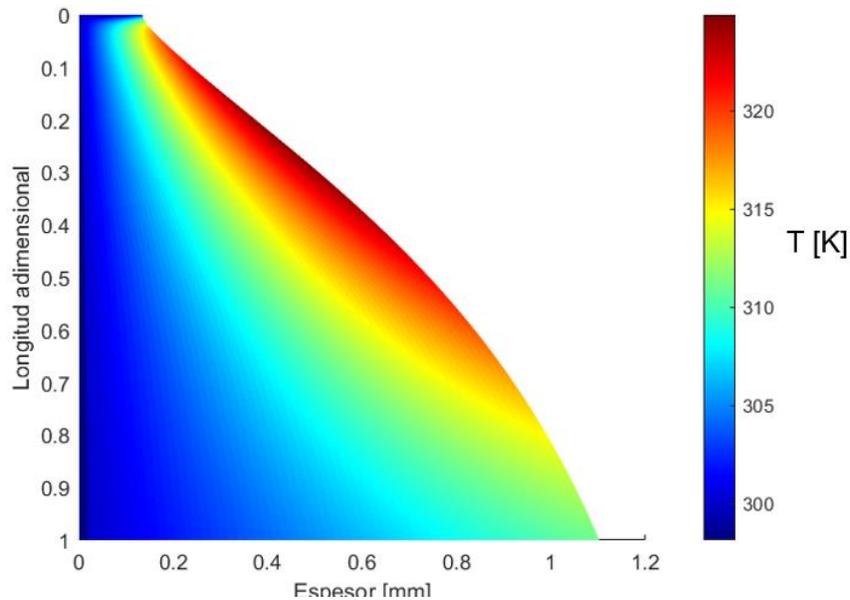


Figura 4-14. Perfil de temperaturas bidimensional para la fase líquida en el sistema de sulfonación de TDB usando la analogía de von Karman en el modelo bidimensional usando la aproximación pseudobinaria a la transferencia de masa.

De los resultados de la Figura 4-13 y la Figura 4-14 se observa que las mayores temperaturas de la fase líquida se dan cerca de la interface para todas las longitudes del reactor. También se evidencia que la fase líquida crece desde un espesor cercano a 0.2 mm hasta los 1.1 mm

Al comparar la Tabla 4-6 con la Tabla 4-7 se observan diferencias significativas en los coeficientes de transporte, sin embargo, estas no se reflejan en las temperaturas ni en las conversiones predichas. Por lo tanto, dichas diferencias se presentarán en las fracciones de las sustancias en la interface, puesto que, si las densidades de flujo son similares y los coeficientes difieren entre sí, la diferencia se encuentra en el valor de la fuerza impulsora (ver Ecuación 3-32b). Para evidenciar esta diferencia en el valor de la fuerza guía, la Figura 4-15 presenta las fracciones de TDB y TDBS en el seno del fluido y en la interface de la fase líquida para ambas analogías de transporte. Se observa que la fuerza impulsora es menor para la analogía de Chilton-Colburn que para la analogía de von Karman (la línea representando la analogía de Chilton-Colburn está más cerca de la línea del seno del fluido), debido a que la analogía de Chilton-Colburn predice coeficientes de transferencia mayores que la analogía de von Karman, lo cual indica perfiles de composiciones menos pronunciados entre el seno del fluido y la interface. También se debe destacar que a medida que aumenta la longitud del reactor, las líneas que representan las fracciones en la interface tienden a acercarse a la línea del seno del fluido, lo cual indica que el flujo transferido de las sustancias disminuya como se observa en la Figura 4-16.

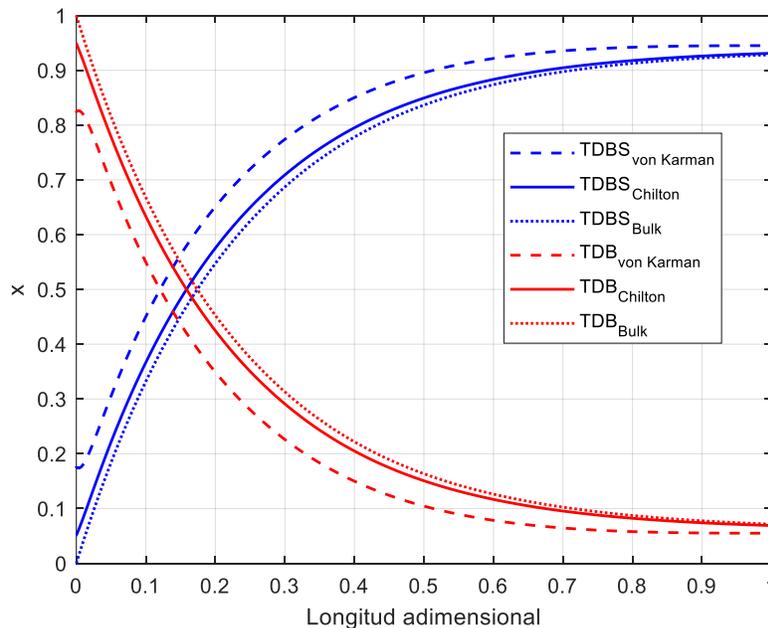


Figura 4-15. Fracciones molares en la interface y en el seno del fluido de TDB y TDBS obtenidas como solución al sistema de ecuaciones usando una aproximación pseudo-binaria.

En la Figura 4-16 se presenta la densidad de flujo transferido de SO_3 en función de la longitud al usar la aproximación pseudobinaria a la transferencia de masa, aplicando ambas analogías de transporte. En esta figura se

observa que las densidades de flujo son casi idénticas al usar ambas analogías de transporte, puesto que se obtiene una desviación media del 1.43% entre los resultados de ambas analogías de transporte.

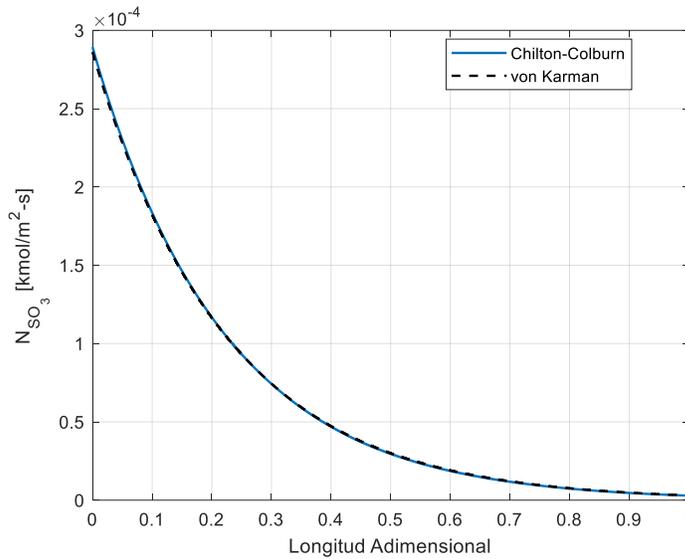


Figura 4-16. Flux de SO₃ transferido desde la fase gaseosa a la fase líquida en el sistema de sulfonación de TDB en función de la longitud adimensional del reactor al usar un modelo bidimensional y la aproximación pseudobinaria a la transferencia de masa.

En la Figura 4-17 se presentan los coeficientes de transporte de masa pseudobinarios en la fase gaseosa al usar ambas analogías de transporte, mientras que en la Figura 4-18 se presentan los coeficientes de transporte en la fase líquida.

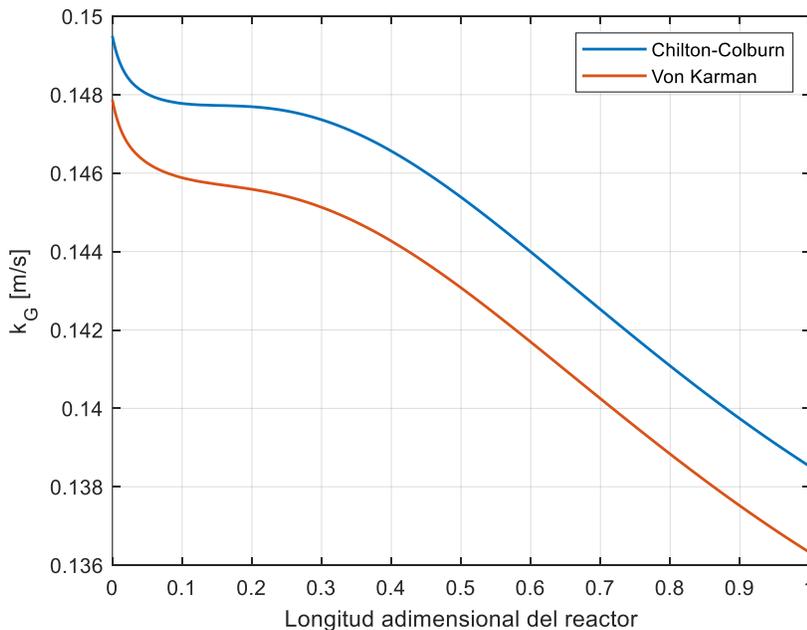


Figura 4-17. Coeficientes de transporte binarios en la fase gaseosa para el reactor de sulfonación de TDB en función de la longitud para el modelo bidimensional.

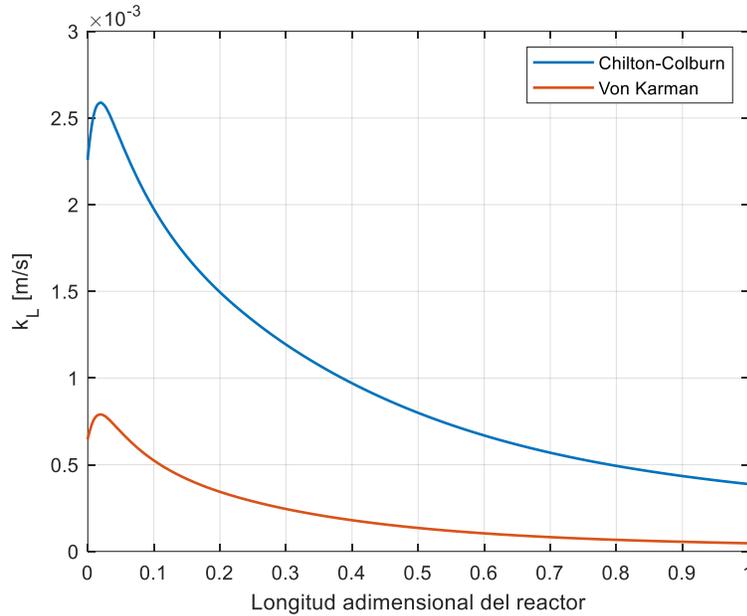


Figura 4-18. Coeficientes de transporte binarios en la fase líquida para el reactor de sulfonación de TDB en función de la longitud para el modelo bidimensional.

En la Figura 4-17 se observó que para ambas analogías de transporten presentan trayectorias similares, con una desviación media del 1.44%. Los valores obtenidos para los coeficientes de transferencia en el modelo bidimensional son inferiores en promedio un 3.2% a los presentados en la Figura 3-5. Lo anterior se da debido a que los picos de temperatura predichos en la Figura 4-7 son casi 20 K menores a los predichos en la Figura 1-7, por lo que las sustancias presentarán más resistencia a su transporte. Los coeficientes en la fase tienden a descender a pesar del aumento de temperatura. Esto se debe a que, al aumentar la temperatura, también aumenta la viscosidad de la fase gaseosa, lo que dificulta la transferencia de masa.

En la Figura 4-18 ambas analogías de transporte presentan trayectorias con forma similar, sin embargo, la analogía de Chilton-Colburn predice en promedio coeficientes de transporte un 79.7% mayores que los de la analogía de von Karman. Al igual que en el caso de la Figura 3-6, los coeficientes de transporte tienden a aumentar al inicio del reactor debido al vertiginoso aumento de la temperatura, sin embargo, este efecto se ve contrarrestado por el pronunciado incremento en la viscosidad de la fase líquida, como se observó en la Figura 4-8.

Al comparar la Figura 4-17 con la Figura 4-18 se observa que los coeficientes de transporte en la fase líquida son mayores al usar la analogía de Chilton-Colburn, pero la densidad de flujo transferido es similar (como se observó en la Figura 4-16), lo cual repercutirá en que se tendrá una fuerza guía menor como se analizó y mencionó anteriormente.

La Figura 4-19 presenta el número de Hatta (Ecuaciones 3-63 y 3-64) en función de la longitud del reactor para ambas analogías de transporte.

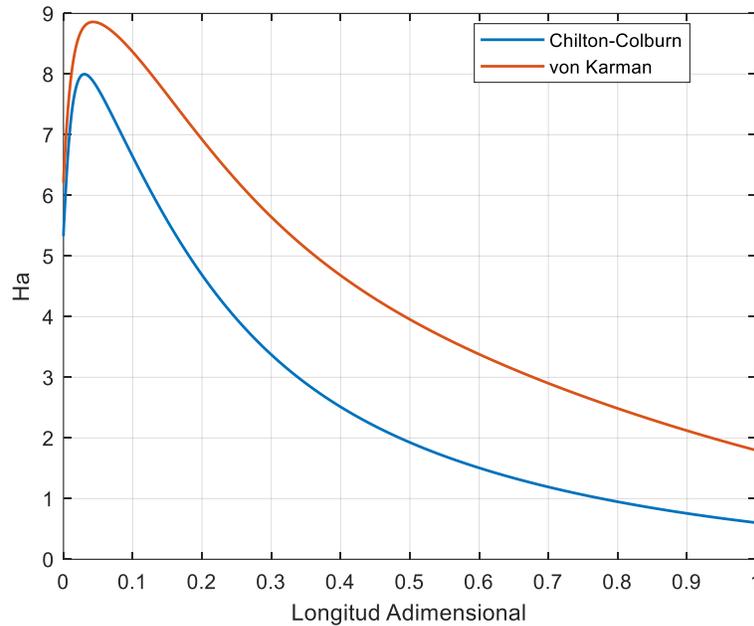


Figura 4-19. Número de Hatta del sistema de sulfonación de TDB en el modelo bidimensional en función de la longitud

En esta figura se observa que al usar la analogía de von Karman el sistema está controlado por la transferencia de masa puesto que se ubica en el régimen veloz en al menos el 70% de lo longitud del reactor, donde se completaría más del 90% de la reacción. De allí en adelante la concentración de TDB en la película son muy bajas, lo que ralentiza la reacción y lleva al sistema a un régimen donde tanto el fenómeno reactivo como de transferencia tienen magnitudes comparables. El comportamiento parabólico se da por el aumento pronunciado de la temperatura al inicio del reactor, puesto que esto beneficia la constante cinética y las difusividades de las sustancias, sin embargo, después del pico los números de Hatta empiezan a decaer debido a que la viscosidad de la solución empieza a aumentar de forma acelerada y esto disminuye de forma considerable la difusividad de las sustancias y los coeficientes de transporte.

En el caso de la analogía de Chilton-Colburn se observa un comportamiento similar al usar la analogía de von Karman, pero con valores menores. Esto se debe a que esta analogía presenta coeficientes de transporte mayores que al usar la analogía de von Karman. No obstante, el comportamiento es análogo, según esta analogía el reactor operaría en régimen veloz cerca del 40% de la longitud del reactor, donde se daría el 80% de la reacción, y de allí en adelante el sistema entraría a un régimen lento en el cual los efectos de transporte y de reacción tienen el mismo orden de magnitud.

En un computador con un procesador Intel-i7-10510U a 1.80 GHz y 8 GB de RAM el tiempo de simulación ronda los 280 segundos.

4.7 Régimen de flujo película descendente

La Figura 4-20 presenta el comportamiento del número de Reynolds promedio de la película descendente en función de la longitud del reactor.

Para películas descendentes, **Bird et al., (2002)**. proponen que se pueden distinguir tres regímenes de flujo: i) para un número de Reynolds menor a 20 se presenta flujo laminar sin ondulaciones, ii) para números de Reynolds entre 20 y 1500 se presenta flujo laminar con ondulaciones pronunciadas y iii) en Reynolds mayores a 1500 se presenta régimen turbulento. En la Figura 4-20 se observa que la película descendente se encontraría en un régimen laminar con ondulaciones hasta una longitud adimensional cercana a 0.2, De allí en adelante se presentaría flujo laminar sin ondulaciones en la película descendente. El número de Reynolds desciende con la longitud del reactor debido al incremento de la viscosidad en la fase líquida. A pesar de lo anterior, distintos autores reportan que la película descendente se encuentra en régimen turbulento gracias a la “violencia de la reacción”, esto es la alta cantidad de burbujas y mezclado que se generan en la fase líquida cuando se lleva a cabo la reacción (**Knaggs,2004; Roberts, 2004**). Es importante aclarar que la turbulencia viene definida por el mezclado y la formación de vórtices/remolinos y no por el valor del número de Reynolds.

El número de Reynolds se calculó usando la ecuación (4-33). D_H representa el diámetro hidráulico, definido como 4 veces el área de flujo sobre el perímetro mojado.

$$Re = \frac{\text{Gasto} \cdot D_H}{\mu} \quad (4-33)$$

Para el perfil bidimensional, el área de flujo es igual a la del espacio comprendido entre el diámetro del tubo y la posición en la película líquida, calculado como se muestra en la ecuación (4-34)

$$A_{\text{flujo}} = \frac{\pi}{4} \cdot \left(D_{\text{tubo}}^2 - (D_{\text{tubo}} - y)^2 \right) \quad (4-34)$$

Para el número de Reynolds de la fase gaseosa se tuvo en cuenta el aumento de espesor de la película líquida de forma similar a la mostrada en la ecuación (4-34), tal y como se muestra en la ecuación (4-35).

$$A_{\text{flujo,gas}} = \frac{\pi}{4} \cdot \left(D_{\text{tubo}}^2 - \delta^2 \right) \quad (4-35)$$

Capítulo 4

La fase gaseosa presenta régimen turbulento en toda la longitud del reactor, tal y como se observa en la Figura 4-21. El número de Reynolds de la fase gaseosa presenta el comportamiento parabólico debido a que la temperatura en la fase gaseosa presenta dicho comportamiento. Así, hasta una longitud adimensional cercana al 30% la temperatura en la fase gaseosa se encuentra en sus valores máximos, por lo que la viscosidad de la fase gaseosa será elevada y se reducirá el número de Reynolds. De allí en adelante la temperatura descende y con ella la viscosidad de la fase gaseosa, por lo que de nuevo aumenta el número de Reynolds.

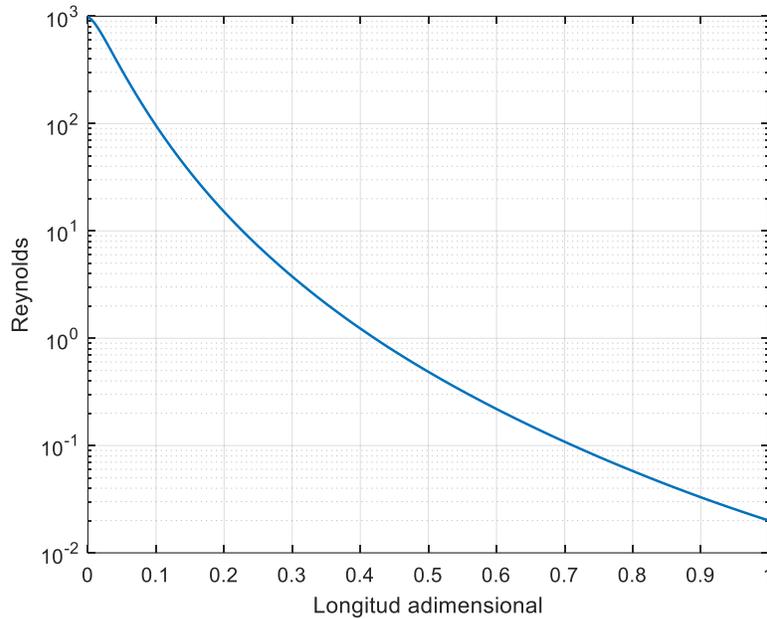


Figura 4-20. Número de Reynolds promedio de la película descendente en el sistema de sulfonación de TDB en función de la longitud

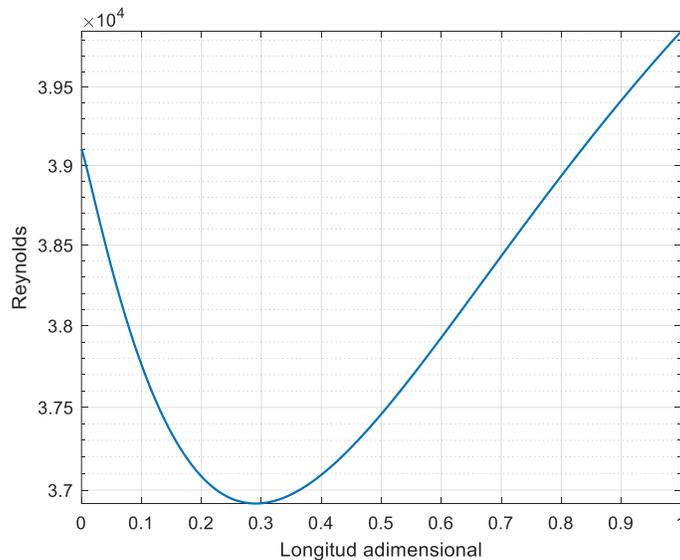


Figura 4-21. Número de Reynolds de la fase gaseosa en el sistema de sulfonación de TDB en función de la longitud adimensional

Debido a que en la película líquida se presenta un perfil de velocidades, por lo tanto, también se presentará un perfil de números de Reynolds. La Figura 4-22 presenta la distribución del logaritmo en base 10 del número de Reynolds en función del espesor de la película líquida y la longitud adimensional del reactor.

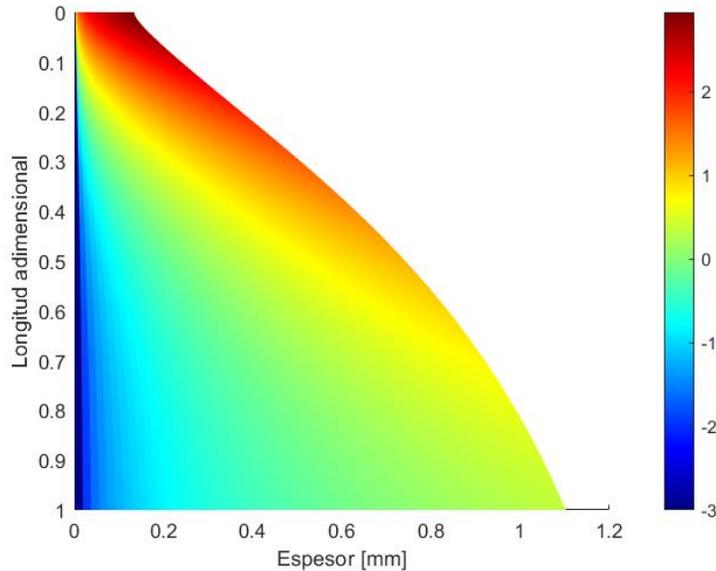


Figura 4-22. Logaritmo en base 10 del número de Reynolds de la película líquida en el reactor de sulfonación de TDB en función del espesor y de la longitud adimensional del reactor.

En la Figura 4-22 se observa que en la película líquida a medida que se avanza en la longitud adimensional, el número de Reynolds va disminuyendo, esto se debe a que a medida que se completa la reacción la viscosidad de la película líquida va aumentando considerablemente, como se observa en la Figura 4-8. Este perfil de números de Reynolds corrobora el esquema conceptual presentado en la Figura 3-2, donde se presenta una zona casi estancada, una zona de flujo en transición y una zona donde el régimen de flujo se encuentra plenamente desarrollado.

4.8 Resultados Modelado Multicomponente

Con el fin de presentar los resultados del modelado de la transferencia de masa de forma multicomponente, la Tabla 4-9 presenta los factores termodinámicos, las matrices de coeficientes de transporte, las matrices de corrección a la transferencia de masa y las densidades de flujo transferidos para distintas longitudes del reactor al usar la analogía de Chilton-Colburn, mientras que la Tabla 4-10 presenta la misma información, pero al usar la analogía de von Karman.

De los resultados de la Tabla 4-9 se puede observar que los coeficientes de transporte en la fase líquida son tres órdenes de magnitud menores que en la fase gaseosa, lo que indica que la transferencia de masa en la fase líquida

Capítulo 4

presenta mayores resistencias. Además, las matrices de corrección son cercanas a la identidad, lo que sugiere que el sistema presenta bajas velocidades de transferencia de masa en ambas fases. En cuanto a la fase gaseosa, los elementos de la diagonal secundaria de la matriz de coeficientes de transporte son un orden de magnitud menor que los de la diagonal principal, lo que indica una baja oposición del nitrógeno al movimiento del SO_3 y viceversa. En cambio, en la fase líquida, los coeficientes de la diagonal secundaria de la matriz de coeficientes de transporte son del mismo orden de magnitud que los de la diagonal principal, lo que significa que ofrecen una mayor resistencia a la transferencia de masa. Además, es importante destacar que la fase gaseosa se acerca a la idealidad, mientras que la fase líquida se aleja de ella (a excepción de la longitud $z=0$), tal como se puede evidenciar en las matrices del factor termodinámico de cada fase. Por último, se puede observar que los valores de los coeficientes de transporte en ambas fases disminuyen a medida que aumenta la longitud del reactor, debido al aumento de la viscosidad en ambas fases. El anterior análisis también aplica para los valores de la Tabla 4-10

Tabla 4-9. Datos de transporte del modelo bidimensional multicomponente al usar la analogía de Chilton-Colburn. Coeficientes de transporte en m/s y densidades de flujo en mol/m²-s

z/L	0	1/3	2/3	1
\bar{K}_G	$\begin{pmatrix} 0.0771 & -0.0361 \\ -0.0105 & 0.1019 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.0198 & -0.0096 \\ -0.0028 & 0.0265 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.0121 & -0.0059 \\ -0.0017 & 0.0163 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.0095 & -0.0047 \\ -0.0014 & 0.0128 \end{pmatrix}$
Φ_G	$\begin{pmatrix} 1.0681 & -0.0093 \\ -0.0174 & 1.0647 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.0690 & -0.0083 \\ -0.0174 & 1.0643 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.0254 & -0.0033 \\ -0.0064 & 1.0240 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.0070 & -0.0008 \\ -0.0017 & 1.0064 \end{pmatrix}$
$\bar{K}_L \cdot 10^3$	$\begin{pmatrix} 0.4569 & 0.3601 \\ 0.0628 & 0.0747 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.0352 & 0.0222 \\ 0.0073 & 0.0286 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.0110 & 0.0058 \\ 0.0024 & 0.0137 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.0063 & 0.0031 \\ 0.0013 & 0.0085 \end{pmatrix}$
Φ_L	$\begin{pmatrix} 0.9755 & -0.0280 \\ 0.0184 & 1.0315 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9872 & -0.0261 \\ 0.0325 & 1.0394 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9976 & -0.0131 \\ 0.0204 & 1.0237 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9996 & -0.0038 \\ 0.0063 & 1.0073 \end{pmatrix}$
Γ^G	$\begin{pmatrix} 0.9990 & -0.0001 \\ -0.0001 & 0.9999 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9997 & -0.0003 \\ -0.0001 & 1.0001 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9998 & -0.0002 \\ 0.0001 & 1.0001 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9998 & -0.0002 \\ 0.0002 & 1.0001 \end{pmatrix}$
Γ^L	$\begin{pmatrix} 1.0018 & 0.0002 \\ 0.0018 & 1.0002 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.6336 & 0.0264 \\ -1.0121 & 1.0729 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.7740 & -0.0226 \\ -1.9381 & 0.8063 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.8366 & -0.0216 \\ -2.1726 & 0.7123 \end{pmatrix}$
N_{SO_3}	0.2661	0.0663	0.0153	0.0034

Tabla 4-10. Datos de transporte del modelo bidimensional multicomponente al usar la analogía de von Karman. Coeficientes de transporte en m/s y densidades de flujo en mol/m²-s

z/L	0	1/3	2/3	1
\bar{K}_G	$\begin{pmatrix} 0.0779 & -0.0365 \\ -0.0107 & 0.1030 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.0199 & -0.0096 \\ -0.0028 & 0.0266 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.0121 & -0.0059 \\ -0.0017 & 0.0162 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.0094 & -0.0047 \\ -0.0014 & 0.0126 \end{pmatrix}$
Φ_G	$\begin{pmatrix} 1.0648 & -0.0084 \\ -0.0165 & 1.0611 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.0696 & -0.0081 \\ -0.0176 & 1.0647 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.0277 & -0.0034 \\ -0.0069 & 1.0260 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.0081 & -0.0009 \\ -0.0020 & 1.0075 \end{pmatrix}$
$\bar{K}_L \cdot 10^3$	$\begin{pmatrix} 0.0628 & 0.0495 \\ 0.0086 & 0.0102 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.1265 & 0.0811 \\ 0.0262 & 0.0974 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.0374 & 0.0202 \\ 0.0081 & 0.0449 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.0141 & 0.0071 \\ 0.0031 & 0.0192 \end{pmatrix}$
Φ_L	$\begin{pmatrix} 0.9786 & -0.0245 \\ 0.0161 & 1.0276 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9865 & -0.0266 \\ 0.0327 & 1.0397 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9972 & -0.0140 \\ 0.0216 & 1.0252 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9996 & -0.0038 \\ 0.0063 & 1.0073 \end{pmatrix}$
Γ^G	$\begin{pmatrix} 0.9990 & -0.0001 \\ -0.0001 & 0.9999 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9997 & -0.0003 \\ -0.0001 & 1.0001 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9998 & -0.0002 \\ 0.0001 & 1.0001 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.9996 & -0.0046 \\ 0.0076 & 1.0088 \end{pmatrix}$
Γ^L	$\begin{pmatrix} 1.0018 & 0.0002 \\ 0.0018 & 1.0002 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.6386 & 0.0135 \\ -1.1628 & 1.0434 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.8019 & -0.0224 \\ -2.0344 & 0.7696 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.8503 & -0.0206 \\ -2.2145 & 0.6952 \end{pmatrix}$
N_{SO_3}	0.2557	0.0673	0.0166	0.0039

Es importante destacar las similitudes entre los valores presentados en la Tabla 4-9 y la Tabla 4-10. Los densidades de flujo transferidos, los factores de corrección a la transferencia de masa y las matrices de coeficientes de transporte presentan valores muy similares entre sí. Por lo anterior, ambas analogías de transporte predecirán valores muy similares de temperatura, conversión y viscosidad, como se observa en la Figura 4-23, la Figura 4-24 y la Figura 4-25 respectivamente.

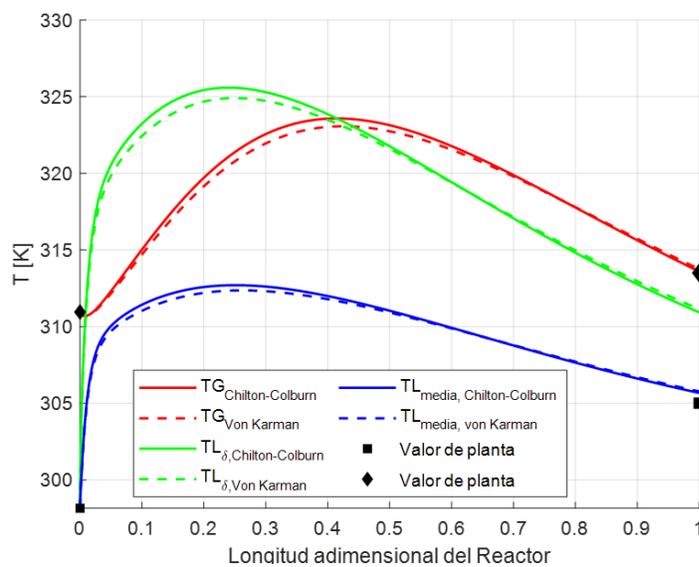


Figura 4-23. Perfil de temperaturas del reactor de sulfonación de TDB en el modelo bidimensional usando el modelado multicomponente.

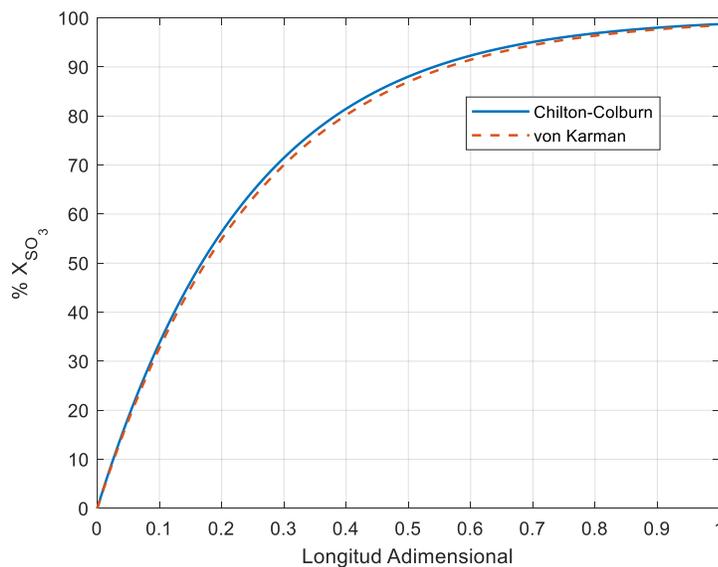


Figura 4-24 Perfiles de conversión en el reactor de sulfonación de TDB en el modelo bidimensional al usar un modelado multicomponente para la transferencia de masa.

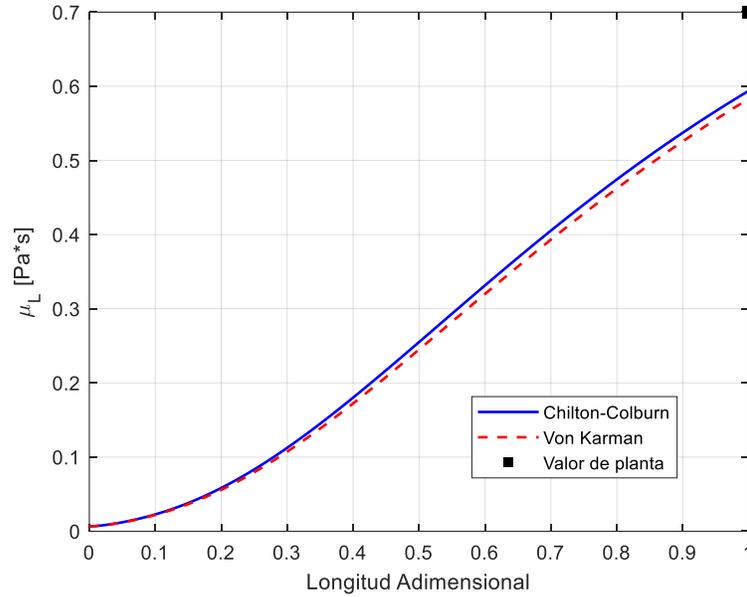


Figura 4-25. Perfil de viscosidad en el modelo bidimensional usando el modelado multicomponente para la transferencia de masa.

De la Figura 4-23 se observa que ambas analogías de transporte predicen de forma cercana los valores de planta y que se desvían poco entre sí, siendo la máxima desviación entre las analogías de 0.6% para la conversión y 2.2% para las temperaturas. Sumado a lo anterior, se presenta una alta exactitud de la predicción de los valores finales de conversión y temperatura, como se evidencia en la Tabla 4-11. La viscosidad presenta una desviación del 13% respecto al valor de planta, mayor que las que presentan la conversión y la temperatura. En la Figura 4-23 se observa que las temperaturas en la fase líquida alcanzan su máximo a una longitud adimensional cercana a 0.2, mientras que la temperatura de la fase gaseosa al inicio del reactor presenta una leve disminución y después alcanza su valor máximo a una longitud adimensional de 0.4. En la Figura 4-24 se evidencia que la mayor parte de la reacción ocurre al inicio del reactor, puesto que se alcanza una conversión del 90% a una longitud adimensional de 0.5.

Tabla 4-11. Valores de salida del modelo bidimensional en el modelado multicomponente.

Variable	Chilton-Colburn		von Karman	
	Valor	% Error	Valor	% Error
$C_{TDB, L}$ [M]	0.184	0.48	0.186	0.52
T_L [K]	305.48	0.16	305.49	0.16
T_G [K]	313.16	0.02	313.17	0.02

En la Figura 4-26 se presenta el perfil de concentración de trióxido de azufre en función de la longitud al considerar la transferencia de masa como una mezcla multicomponente. La línea roja representa las concentraciones predichas al usar la analogía de Chilton-Colburn mientras que la línea azul representa los resultados obtenidos al usar la analogía de von Karman. En esta figura las predicciones de las analogías de transporte difieren un 2.94% entre sí, mientras que la predicción de la concentración a la salida del reactor presenta un error del 2.21%, menor que en el caso pseudobinario.

Al comparar la Figura 4-9 con la Figura 4-26 se observa que los perfiles presentan un alto grado de semejanza entre sí. Al contrastar los perfiles de concentración al usar la analogía de von Karman se encuentra que el modelado multicomponente predice en promedio una concentración 1.42% menor que la aproximación pseudobinaria, mientras que al cotejar los resultados de ambos tipos de modelado usando la analogía de Chilton-Colburn el modelado multicomponente predice una concentración promedio 0.86% menor que la aproximación pseudobinaria.

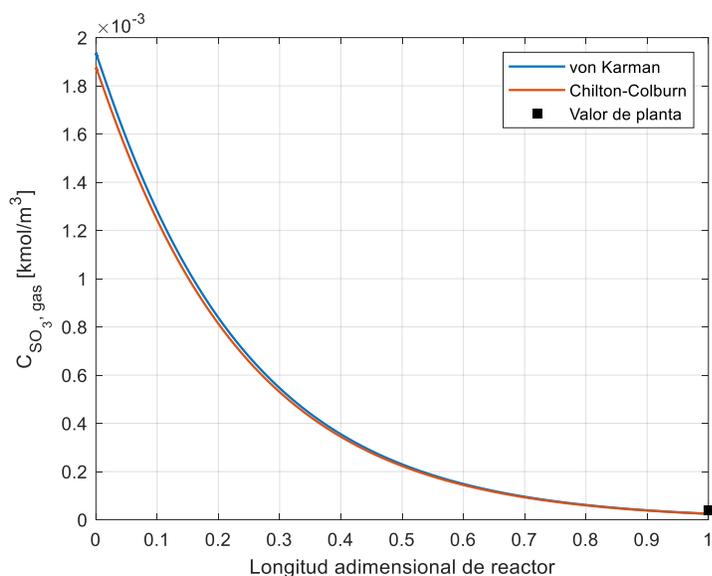


Figura 4-26. Concentración de SO₃ en la fase gaseosa en el sistema de sulfonación de TDB en función de la longitud adimensional del reactor considerando la transferencia de masa como una mezcla multicomponente.

En la Figura 4-27 se muestra el perfil de concentraciones de TDB en el seno del fluido y en la interface al usar el modelado multicomponente a la transferencia de masa y aplicar la analogía de Chilton-Colburn. En esta figura se presenta que las concentraciones en el seno del fluido son un 30.30% mayores que las de la interface. Esta diferencia es mayor de la que se encontró en el caso pseudobinario. La concentración predicha al final del reactor posee un error del 2.76% respecto al valor de planta. En esta figura se observa que las concentraciones en la interface (representadas por

los puntos rojos) siguen una tendencia clara, sin embargo, hay unos puntos que se alejan de esa tendencia. Este fenómeno se da por la alta sensibilidad numérica del sistema de Ecuaciones que se resuelven para describir la transferencia de masa, donde en algunos sitios la solución obtenida se aleja de la tendencia general. A pesar de lo anterior, las predicciones obtenidas poseen alto grado de precisión, como se evidencia en la Figura 4-23 y en la Tabla 4-11. La concentración de TDB a la salida del reactor se predijo con un error del 2.46% respecto al valor de planta, menor que en el caso pseudobinario.

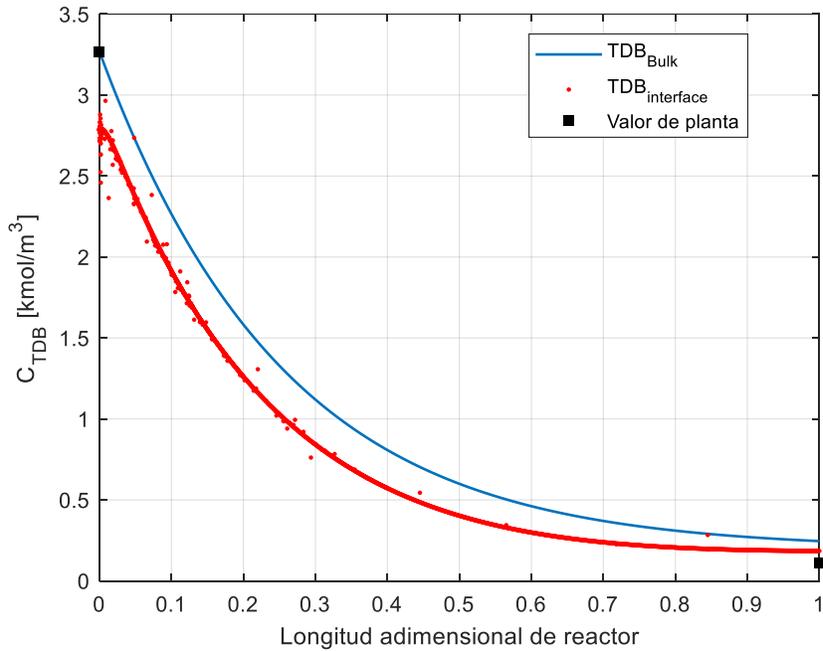


Figura 4-27. Concentración de TDB en la fase líquida en función de la longitud adimensional del reactor considerando la transferencia de masa como una mezcla multicomponente y aplicando la analogía de transporte de Chilton-Colburn para el sistema de sulfonación de TDB.

En la Figura 4-28 se muestra el perfil de concentraciones de TDB en el seno del fluido y en la interface al usar el modelado multicomponente a la transferencia de masa y aplicar la analogía de von Karman. En esta figura se presenta que las concentraciones en el seno del fluido son un 30.16% mayores que las de la interface. Esta diferencia es menor de la que se encontró en el caso pseudobinario. La desviación entre las concentraciones en la interface predichas por ambas analogías de transporte es de solo un 1.87%, mientras que el error respecto al valor de planta ronda el 2.87%, siendo este valor menor que el obtenido en el caso pseudobinario. En esta figura también se presentan puntos alejados de la tendencia, esto se debe a la alta sensibilidad numérica del sistema de Ecuaciones a resolver para describir la transferencia de masa, de forma análoga a lo sucedido en la Figura 4-27.

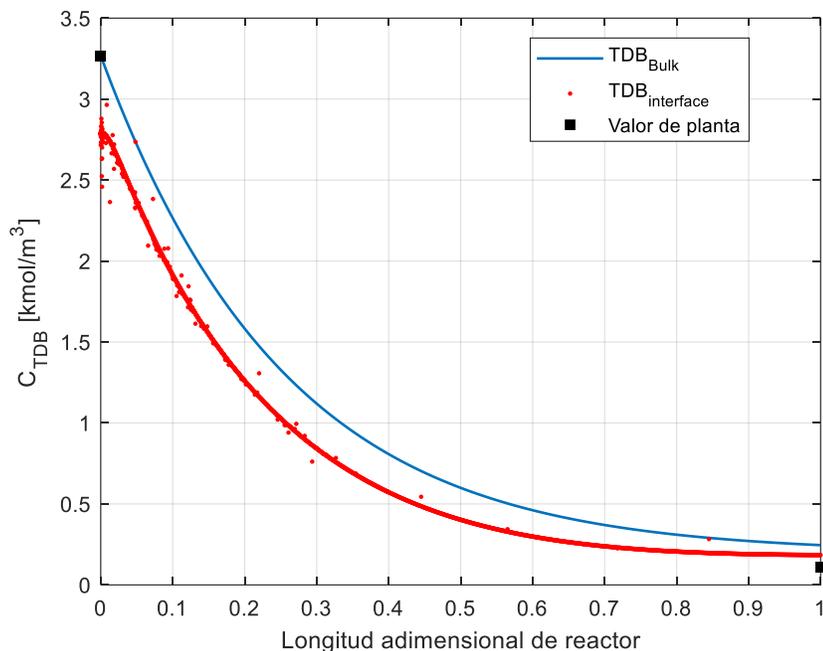


Figura 4-28. Concentración de TDB en la fase líquida en función de la longitud adimensional del reactor considerando la transferencia de masa como una mezcla multicomponente y aplicando la analogía de transporte de von Karman para el sistema de sulfonación de TDB.

En la Figura 4-29 se presenta el perfil de concentraciones en la fase líquida de TDBS al usar el modelado multicomponente para la transferencia de masa usando la analogía de transporte de Chilton-Colburn. La línea azul representa las concentraciones en el seno del fluido, mientras que los puntos rojos representan las concentraciones en la interface. De forma análoga a lo sucedido en el caso pseudobinario, también se presentan diferencias notables entre las concentraciones en el seno del fluido y la interface. En promedio las concentraciones en la interface son un 29.44% mayores que las del seno del fluido, siendo esta diferencia mayor que la que se presenta en el caso de la aproximación pseudobinaria a la transferencia de masa. La concentración predicha a la salida del reactor presenta un error de 2.46% respecto al valor de planta, siendo menor que el obtenido en la aproximación pseudobinaria. En esta figura también se presentan puntos alejados de la tendencia, esto se debe a la alta sensibilidad numérica del sistema de Ecuaciones a resolver para describir la transferencia de masa, de forma análoga a lo sucedido en la Figura 4-27.

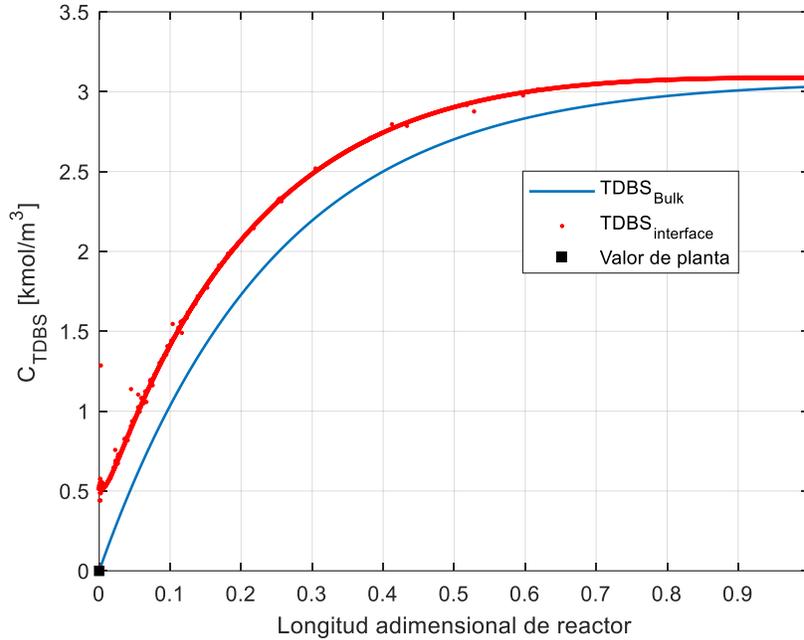


Figura 4-29. Perfil de concentración en la fase líquida de TDBS al usar el modelado multicomponente a la transferencia de masa aplicando la analogía de Chilton-Colburn para el sistema de sulfonación de TDB.

En la Figura 4-30 se muestra perfil de concentraciones en la fase líquida de TDBS al usar el modelado multicomponente para la transferencia de masa aplicando la analogía de transporte de von Karman. La línea azul representa las concentraciones en el seno del fluido, mientras que los puntos rojos representan las concentraciones en la interfase. Al igual que en la Figura 4-29, se presenta una diferencia notable entre las concentraciones del seno del fluido y la interfase, sin embargo, en este caso la diferencia es menor, dado que las concentraciones en la interfase son en promedio 29.87% menores que en el seno del fluido, siendo esta diferencia menor que la obtenida en la aproximación pseudobinaria usando la analogía de von Karman. La concentración predicha a la salida del reactor presenta un error del 2.31% respecto al valor de planta, siendo este error menor que el hallado al usar la aproximación pseudobinaria. En esta figura también se presentan puntos alejados de la tendencia, esto se debe a la alta sensibilidad numérica del sistema de Ecuaciones a resolver para describir la transferencia de masa, de forma análoga a lo sucedido en la Figura 4-27.

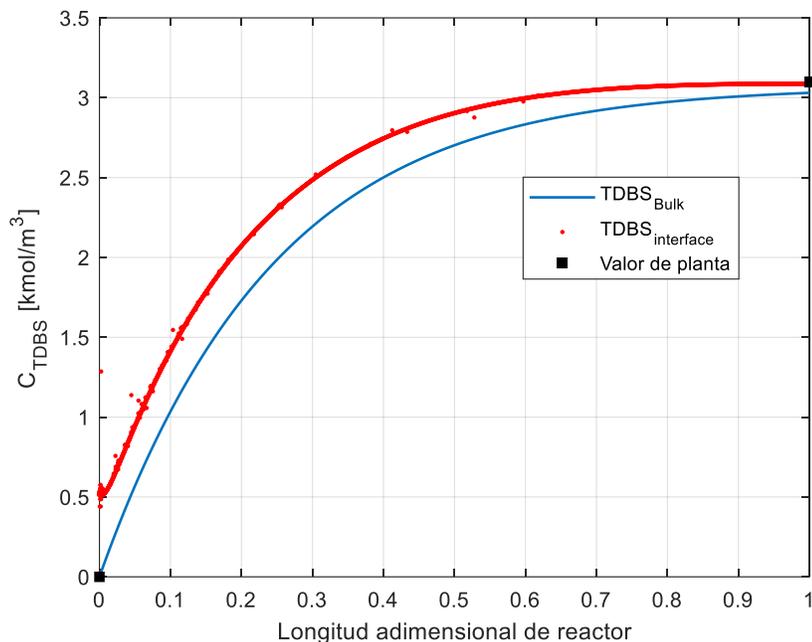


Figura 4-30. Perfil de concentración en la fase líquida de TDBS al usar el modelado multicomponente a la transferencia de masa aplicando la analogía de von Karman para el sistema de sulfonación de TDB.

En la Figura 4-31 se presenta la concentración de SO_3 en la interface líquida al usar el modelado multicomponente y aplicando la analogía de transporte de Chilton-Colburn, mientras que en la Figura 4-32 se presenta el perfil de concentraciones de SO_3 en la interface líquida al aplicar la analogía de von Karman. Las predicciones de ambas analogías de transporte son muy similares, puesto que los perfiles se desvían entre sí solo un 1.35%. Al igual que en la Figura 4-27, los perfiles de concentración de SO_3 en la interface líquida también tienen algunos puntos que se alejan de la tendencia debido a la alta sensibilidad numérica del sistema de Ecuaciones que describen la transferencia de masa. En la Figura 4-31 y en la Figura 4-32 se observa que las concentraciones en la interface también son cercanas a 0, corroborando que el SO_3 reacciona casi en su totalidad con el TDB al llegar a la fase líquida

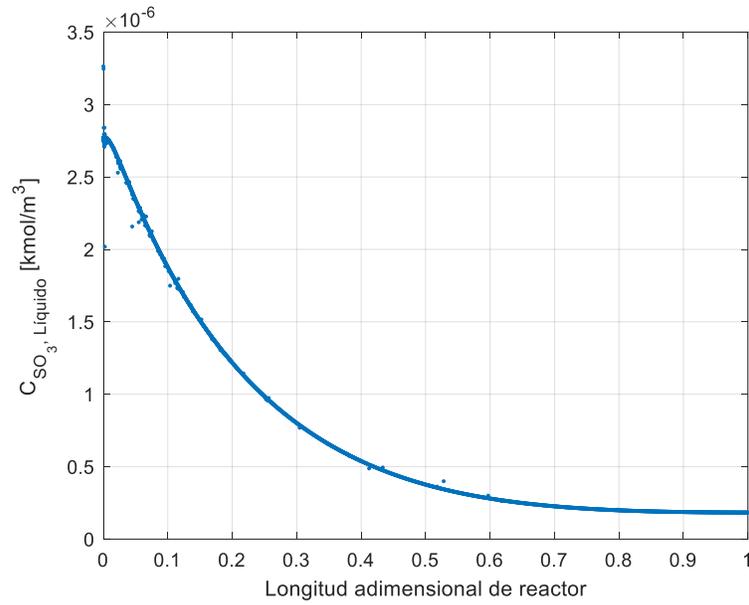


Figura 4-31. Perfil de concentración en la interfase líquida de SO_3 al usar el modelado multicomponente a la transferencia de masa aplicando la analogía de Chilton-Colburn.

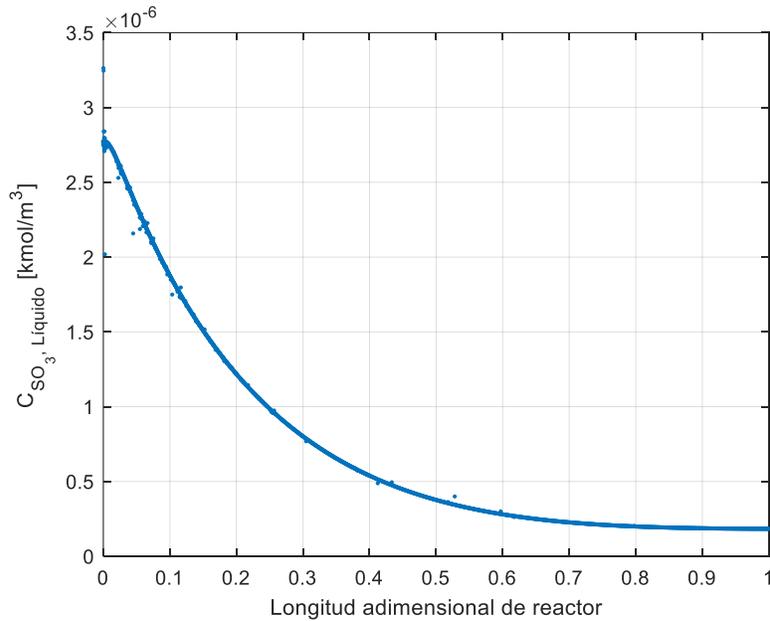


Figura 4-32. Perfil de concentración en la interfase líquida de SO_3 al usar el modelado multicomponente a la transferencia de masa aplicando la analogía de von Karman.

En la Figura 4-33 se presenta la densidad de flujo transferido de SO_3 en función de la longitud adimensional del reactor al usar el modelado multicomponente aplicando la analogía de transporte de Chilton-Colburn, mientras que la Figura 4-34 presenta la misma información, pero al aplicar la

analogía de von Karman. Las densidades de flujo predichos presentan un comportamiento análogo al descrito para la Figura 4-27; los puntos muestran una tendencia clara, aunque algunos rompen esa tendencia debido a la inestabilidad numérica al resolver las Ecuaciones que describen la transferencia de masa. Al comparar las densidades de flujo predichos por ambas analogías de transporte se observa que son muy similares, con una desviación del 1.32% entre sí. Los densidades de flujo obtenidos con el modelado multicomponente son en promedio un 7.23% menores que los predichos con la aproximación pseudobinaria.

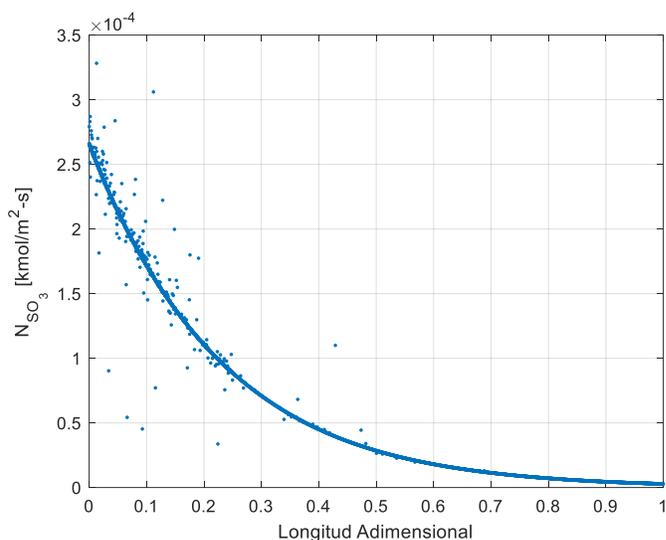


Figura 4-33. Flux transferido de SO₃ al usar el modelado multicomponente a la transferencia de masa aplicando la analogía de Chilton-Colburn.

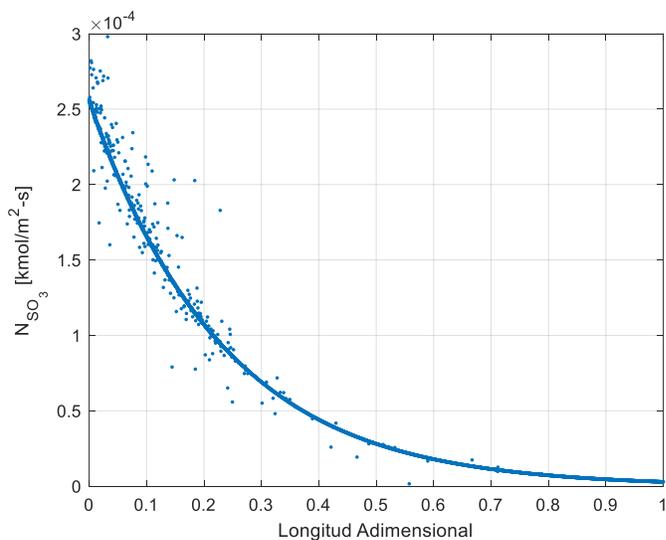


Figura 4-34. Flux transferido de SO₃ al usar el modelado multicomponente a la transferencia de masa aplicando la analogía de von Karman.

Capítulo 4

Los resultados de la Figura 4-33 y 4-34 explican por qué las concentraciones en la interface de TDB y TDBS tienden a acercarse al valor del seno del fluido a medida que se avanza en el reactor. Esto ocurre debido a que la densidad de flujo transferido de trióxido de azufre es cada vez menor, por lo que habrá menor tasa de reacción y se presentará un gradiente de composiciones menor en la fase líquida, resultando en que las concentraciones en la interface y el seno del fluido se acerquen

En la Figura 4-35 se presenta el perfil bidimensional de temperaturas en la fase líquida al usar la analogía de von Karman mientras que en la Figura 4-36 se presenta el perfil bidimensional al usar la analogía de Chilton-Colburn. Al igual que en el caso de la aproximación pseudobinaria, se presentan las mayores temperaturas cerca de la interface y se obtiene un espesor de película que va desde los 0.1 mm a la entrada del reactor hasta 1.1 mm a la salida.

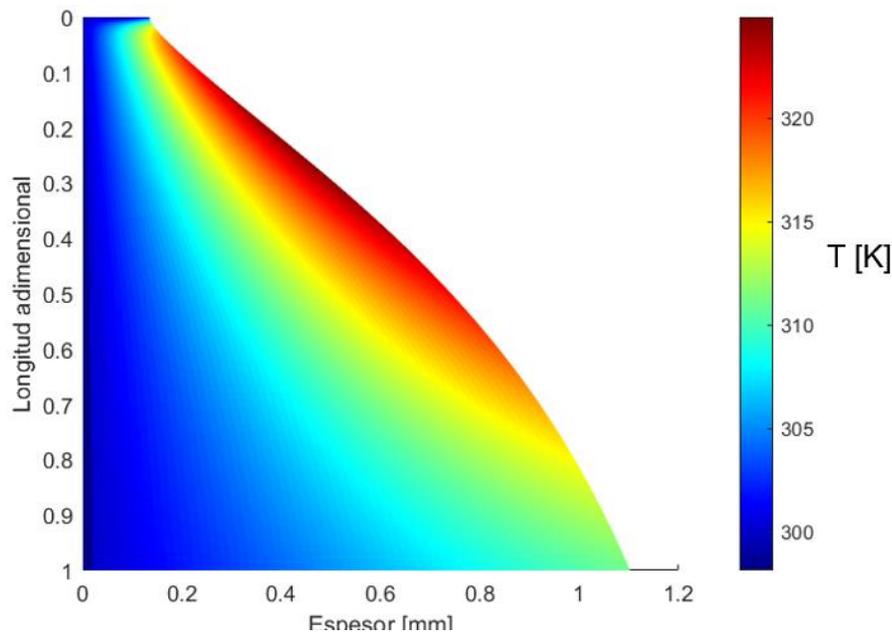


Figura 4-35. Perfil bidimensional de temperaturas para la fase líquida usando el modelado multicomponente y la analogía de von Karman

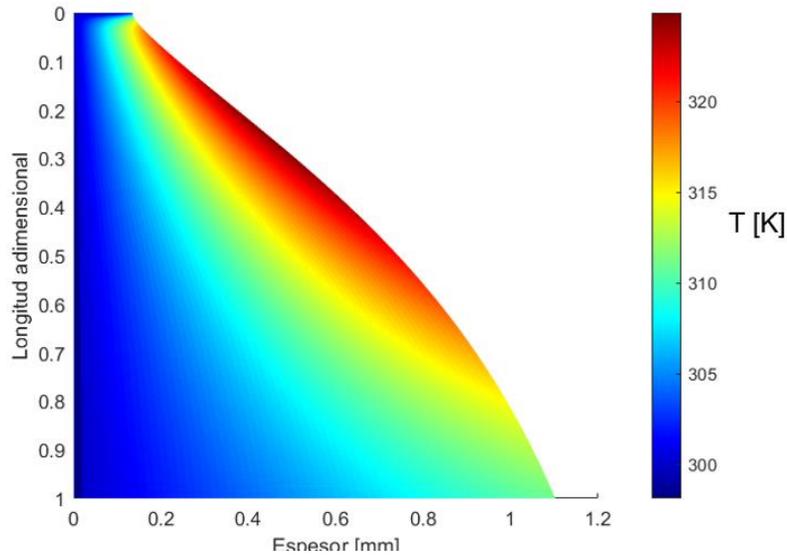


Figura 4-36. Perfil bidimensional de temperaturas para la fase líquida usando el modelado multicomponente y la analogía de Chilton Colburn

Al igual que para el caso pseudobinario, se pueden obtener las fracciones en la interface. La Figura 4-37 presenta las fracciones en la interface y en el seno del fluido para el TDBS al usar la analogía de Chilton-Colburn, mientras que la Figura 4-38 presenta las fracciones de TDB en la interface y en el seno del fluido.

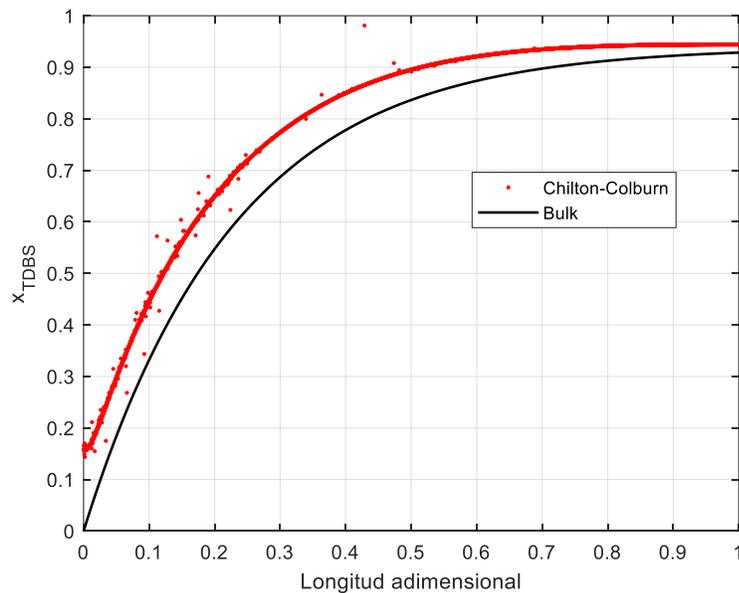


Figura 4-37. Fracciones de TDBS en la interface y en el seno del fluido al usar la analogía de Chilton-Colburn. Los puntos representan las fracciones en la interface

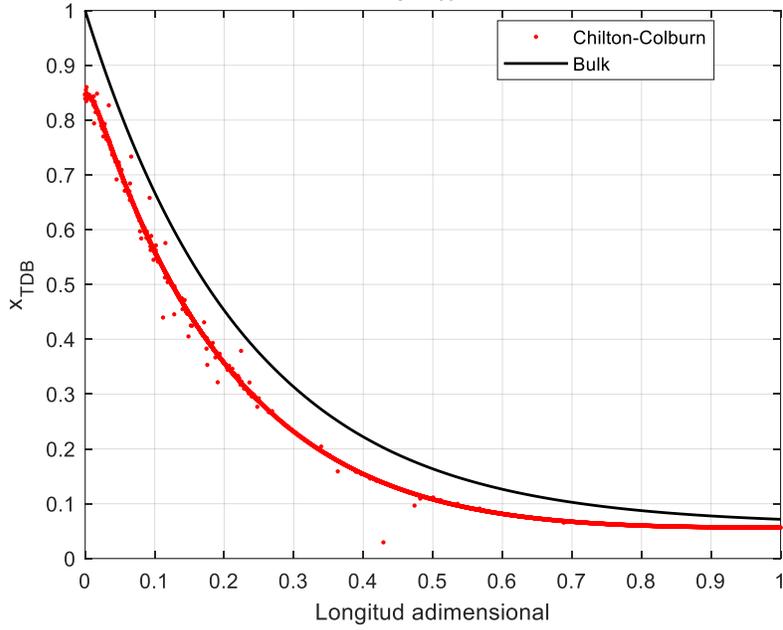


Figura 4-38. Fracciones de TDBS en la interfaz y en el seno del fluido al usar la analogía de Chilton-Colburn. Los puntos representan las fracciones en la interfaz

La Figura 4-39 presenta las fracciones en el seno del fluido y en la interfaz de TDB al usar la analogía de von Karman, mientras la Figura 4-40 presenta las fracciones de TDB al usar esta analogía de transporte.

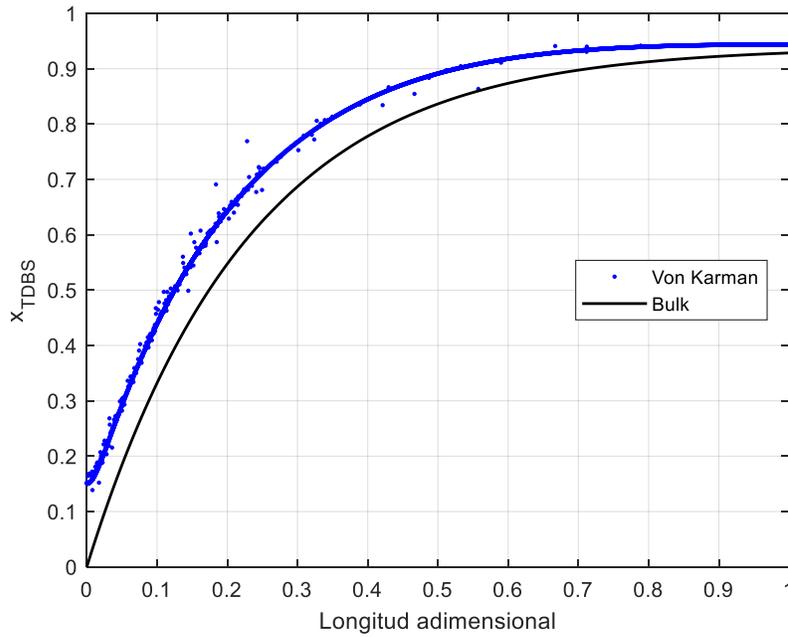


Figura 4-39. Fracciones de TDBS en la interfaz y en el seno del fluido al usar la analogía de von Karman. Los puntos representan las fracciones en la interfaz

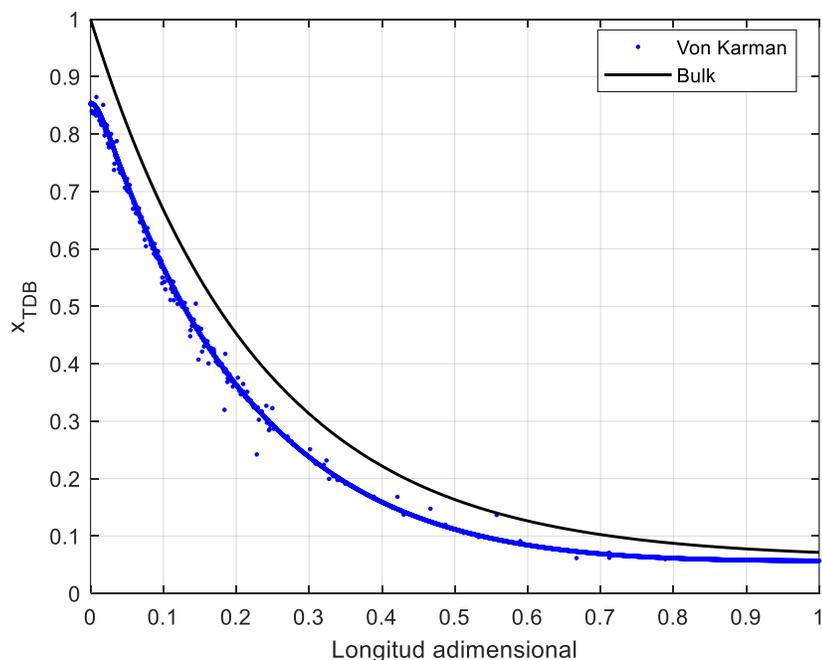


Figura 4-40. Fracciones de TDB en la interface y en el seno del fluido al usar la analogía de von Karman. Los puntos representan las fracciones en la interface

En los perfiles mostrados de la Figura 4-37 a la Figura 4-40 se observa que las fracciones en la interface presentan una tendencia clara, aunque algunos puntos se alejan de ella. Estos puntos se deben a la complejidad de la solución numérica y no tienen un significado físico. Además, en las figuras se puede notar que al final del reactor (longitudes adimensionales mayores a 0.7), la línea que representa el seno del fluido y los puntos que representan las fracciones de la interface tienden a acercarse, lo que resulta en una disminución de la fuerza guía y, por lo tanto, en una menor densidad de flujo transferido, como se observa en la Tabla 4-9 y en la Tabla 4-10. En dichas figuras también se evidencia como a medida que se avanza en el reactor disminuye la cantidad de TDB presente en la fase líquida y va aumentando la cantidad de producto sulfonado. Como se mencionó anteriormente, la Tabla 4-9 y la Tabla 4-10 muestran valores similares en las densidades de flujo transferidos y en las matrices de coeficientes de transporte, lo que se traduce en similitudes en las fracciones en la interface (ver Ecuación 3-61). Al comparar las dos analogías de transporte, se encuentra que las fracciones molares predichas son casi idénticas, con una desviación media del 1% entre ambas analogías.

En un computador con un procesador Intel-i7-10510U a 1.80 GHz y 8 GB de RAM el tiempo de simulación ronda las 47 horas.

4.9 Conclusiones

Se propuso un modelo bidimensional para la simulación de un reactor industrial de película descendente usado para la sulfonación de tridecibenceno. Este modelo involucra los efectos de transferencia de masa y energía entre las dos fases involucradas y al tener en cuenta el balance bidimensional de temperatura en la fase líquida, se pueden obtener los perfiles de distribución de temperaturas en la película líquida. Sumado a lo anterior, se tuvo en cuenta el espesor variable de la fase líquida, haciendo uso del método de las líneas para la solución del problema de Ecuaciones diferenciales parciales.

El modelo fue evaluado usando dos enfoques para la transferencia de masa: una aproximación pseudobinaria y un modelo multicomponente. Se utilizaron las analogías de transporte de von Karman y Chilton-Colburn en ambos enfoques. La aproximación pseudobinaria produjo resultados precisos y exactos para las variables del proceso, con errores del 0.8% para la conversión y 0.2% para la temperatura al usar ambas analogías de transporte, sin embargo, estos errores son mayores que los obtenidos al utilizar el modelado multicomponente, que son del 0.16% y 0.60% para la conversión y la temperatura respectivamente. En el caso de la aproximación pseudobinaria las desviaciones entre las dos analogías fueron menores al 3% para la temperatura y del 1% para la conversión. Sin embargo, se encontraron diferencias de hasta el 26% en los coeficientes de transporte entre las analogías, lo que resultó en importantes discrepancias en las fracciones en la interface predichas. Se obtuvieron los perfiles de los coeficientes de transferencia para ambas fases, y se observó que la analogía de Chilton-Colburn predice valores más altos que la de von Karman, resultando en que ambas analogías de transporte predicen valores similares de densidad de flujo transferido de SO_3 . Además, se caracterizó el sistema utilizando el número de Hatta, y se encontró que el sistema se comporta en régimen veloz cerca de la mitad de la longitud donde se lleva a cabo el 90% de la reacción. La otra mitad de longitud se comporta en un régimen lento, donde la transferencia de masa y la velocidad de reacción tienen magnitudes similares. También se evidenció que el sistema presenta bajas velocidades de transferencia de masa, lo que se reflejó en los factores de corrección cercanos a la unidad para las dos fases en estudio. También se determinó que la fase líquida es altamente no ideal debido a que la matriz del factor termodinámico se aleja de la unidad al usar ambas analogías de transporte, y por los valores y comportamientos exhibidos por los coeficientes de actividad de dicha fase. Sumado a lo anterior, se obtuvieron los perfiles de concentración de las sustancias en la fase líquida. En los perfiles de concentración de TDB y TDBS se observó una discrepancia que ronda el 18% en las fracciones en la interface entre las dos analogías

Modelado de un reactor industrial de película descendente usando el formalismo de Maxwell-Stefan

de transporte, esto a pesar de predecir valores de densidades de flujo similares. En promedio las concentraciones predichas presentan un error que ronda el 5% respecto a los valores de planta.

El modelado multicomponente permite alcanzar un mayor nivel de precisión que la aproximación pseudobinaria, con desviaciones de solo el 0.16% para la conversión y el 0.60% y la temperatura, respecto a los valores de planta. Sin embargo, esto se logra a expensas de un mayor costo computacional. Al comparar las matrices de los factores de corrección de la transferencia de masa, se observa que el sistema tiene una baja velocidad de transferencia de masa para ambas fases al utilizar las dos analogías de transporte. Además, las dos analogías de transporte predicen que la fase gaseosa es ideal, mientras que la fase líquida es altamente no ideal, lo que se refleja en los valores de la matriz del factor termodinámico. Asimismo, se pudo demostrar que los valores de las densidades de flujo transferidos y las matrices de los coeficientes de transferencia de masa son similares entre ambas analogías de transporte. Esto influyó en que las fracciones molares en la interface sean parecidas, con una desviación media del 1% entre las analogías de transporte. En las matrices de los coeficientes de transferencia de masa, se evidenció que los coeficientes de transferencia de la fase líquida son tres órdenes de magnitud menores que los de la fase gaseosa, lo que indica una mayor resistencia a la transferencia de masa en la fase líquida que en la fase gaseosa. Las similitudes entre ambas analogías de transporte también se evidenciaron en las densidades de flujo transferidos, donde la desviación fue cercana al 1.32%, mientras que en las concentraciones en la fase líquida la desviación entre las analogías de transporte se ubicó cercana al 1.78%. Las predicciones de las concentraciones en fase líquida a la salida del reactor al usar el modelado multicomponente presentaron un error medio del 2.45%, siendo este menor que el presentado por la aproximación pseudobinaria.

Se logró caracterizar el régimen de flujo de la película descendente, obteniendo perfiles de números de Reynolds promedio, así como un perfil bidimensional. A partir del perfil bidimensional se corroboró que el sistema se comporta con una zona en régimen laminar muy cercana a la pared del tubo, luego una zona intermedia donde se presentará una transición en el régimen de flujo y finalmente, cerca de la interface, se presentará una zona con el perfil de flujo plenamente desarrollado. Se evidenció que en la película descendente el valor del número de Reynolds tiende a disminuir por efecto del aumento de la viscosidad de la fase líquida.

4.10 Lista de símbolos y abreviaturas

4.10.1 Abreviaturas

<i>Abreviaturas</i>	<i>Descripción</i>
SO ₃	Trióxido de azufre
FFR	Reactor de película descendente
TDB	Tridecibenceno.
TDBS	Sulfonato de tridecibenceno.

4.10.2 Símbolo con letras

<i>Símbolo</i>	<i>Descripción</i>
C _p	Capacidad calorífica [kJ/(kg-K)]
D	Difusividad de Fick [m ² /s]
⊘	Difusividad de Maxwell-Stefan [m ² /s]
DIR	Dir es un indicador de dirección, vale 1 si gas y película van cocorrientes, vale -1 si fluido y película van contracorrientes.
DIR2	Dir2 es un indicador de dirección, vale 1 si fluido de servicio y película van cocorrientes, vale -1 si fluido y película van contracorrientes.
f	Factor de fricción.

<i>Símbolo</i>	<i>Descripción</i>
g	Aceleración de la gravedad [m/s^2]
Ha	Número de Hatta
h	Distancia entre nodos de la discretización del espesor de la película m
h_G	Coefficiente de transferencia de calor pelicular [$kW/(m^2-K)$]
j	Indicador número de particiones del método de las líneas
k_L	Conductividad de la fase líquida [$W/(m-K)$]
N_{SO_3}	Flux de trióxido de azufre [$kmol/(m^2-s)$]
n	Número de nodos en los que se divide el espesor de la película método de las líneas.
Per	Perímetro de la sección transversal por la cual fluye el gas [m]
Re	Número de Reynolds
T	Temperatura [k]
\bar{u}	Velocidad lineal [m/s]
W	Flujo molar por unidad de perímetro [$kmol/(m-s)$]
X_{SO_3}	Conversión
y	Eje espacial [m]
z	Longitud adimensional de reactor
ΔH_{rxn}	Calor de reacción [$kJ/kmol$]

4.10.3 Subíndices

<i>Subíndice</i>	<i>Descripción</i>
G	Fase gaseosa.
I	Indicador sustancia i.
in	Inicial, de entrada al reactor.
int	Interfase en caso de densidad de flujo. Interno en caso de perímetro.
J	Indicador nodo del método de las líneas
L	Fase líquida.
W	Fluido de servicio.

4.10.4 Superíndices

<i>Superíndice</i>	<i>Descripción</i>
G	Fase gaseosa.
L	Fase líquida.

4.10.5 Letras griegas

<i>Letra griega</i>	<i>Descripción</i>
α	Difusividad térmica [m^2/s]
δ	Espesor de la película líquida [m]
Δ	Elemento diferencial o cambio
μ	Viscosidad dinámica [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]

<i>Letra griega</i>	<i>Descripción</i>
ρ	Densidad [kg/m ³]
τ_L	Esfuerzo viscoso ejercido por el gas a la superficie de la película [Pa]
ω	Flujo volumétrico por unidad de perímetro de la fase líquida [m ³ /(m-s)]
Γ	Matriz del factor termodinámico
γ	Coefficiente de actividad en la fase líquida.

4.11 Referencias

- Ackermann, G. (1937). Wärmeübertragung und molekulare Stoffübertragung im gleichen Feld bei großen Temperatur- und Partialdruckdifferenzen. VDI-Forschungsheft, 382.
- Chapra, S. C., y Canale, R. P. (2011). Numerical methods for engineers (Vol. 1221). New York: McGraw-Hill. DOI: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-420228-3.00021-x>
- Dabir, B., Riazi, M. R., y Davoudirad, H. R. (1996). Modelling of falling film reactors. *Chemical Engineering Science*, 51(11), 2553-2558. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(96\)00113-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(96)00113-3)
- Davis, E. J., Van Ouwkerk, M., y Venkatesh, S. (1979). An analysis of the falling film gas-liquid reactor. *Chemical Engineering Science*, 34(4), 539-550. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(79\)85099-X](https://doi.org/10.1016/0009-2509(79)85099-X)
- Gómez Mendoza, N. A., Dobrosz-Gómez, I., y Gómez-García, M. Á. (2014). Modeling and simulation of an industrial falling film reactor. *Computers and Chemical Engineering*, 68, 233-241. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2014.05.023>
- Gutierrez-Gonzalez, J., Mans-Teixido, C., y Costa-Lopez, J. (1988). Improved mathematical model for a falling film sulfonation reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 27(9), 1701-1707. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie00081a023>
- Ivanchina, E., Ivashkina, E., Dolganova, I., Dolganov, I., Solopova, A., y Pasyukova, M. (2020). Linear Alkylbenzenes Sulfonation: Design of Film Reactor and its Influence on the Formation of Deactivating components. *Journal of Surfactants and Detergents*, 23(6), 1007-1015. DOI: <https://doi.org/10.1002/jsde.12458>
- Jacobsen, R. L. (1970). E.E.U.U Patent No. 3531518.
- Johnson, G. R., y Crynes, B. L. (1974). Modeling of a thin-film sulfur trioxide sulfonation reactor. *Industrial y Engineering Chemistry Process Design and Development*, 13(1), 6-14. DOI: <https://doi.org/10.1021/i260049a002>

Capítulo 4

- Knaggs, E. A. (1965). E.E.U.U Patent No. 3169142.
- Lamourelle, A. P., y Sandall, O. C. (1972). Gas absorption into a turbulent liquid. *Chemical Engineering Science*, 27(5), 1035-1043. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80018-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80018-6)
- Mandel, J. (2012). *The statistical analysis of experimental data*. Courier Corporation.
- McCready, M. J., y Hanratty, T. J. (1984). A comparison of turbulent mass transfer at gas-liquid and solid-liquid interfaces. In *Gas transfer at water surfaces* (pp. 283-292). Springer, Dordrecht.
- Pant, K. K., y Srivastava, V. K. (2007). Modeling of sulphonation of tridecylbenzene in a falling film reactor. *Mathematical and Computer Modelling*, 46(9-10), 1332-1344. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mcm.2007.01.007>
- Poling, B., Prausnitz, J., y O'Connell, J. (2000). *The Properties of Gases and Liquids*. California: McGraw-Hill Education. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja0048634>
- Russo, V., Milicia, A., Di Serio, M., y Tesser, R. (2019). Falling film reactor modelling for sulfonation reactions. *Chemical Engineering Journal*, 377, 120464. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.162>
- Talens-Alesson, F. I. (1999). The modelling of falling film chemical reactors. *Chemical engineering Science*, 54(12), 1871-1881. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(98\)00497-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00497-7)
- Taylor, R., y Krishna, R. (1993). *Multicomponent mass transfer*. Nueva York: Wiley Series in Chemical Engineering. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.690410124>
- Torres Ortega, J. A. (2012). Sulfonation/Sulfation Processing Technology for Anionic Surfactant Manufacture. In Z. N. Naveed, *Advances in Chemical Engineering*. InTechOpen. DOI: <https://doi.org/10.5772/32077>
- Van Driest, E. R. (1956). On turbulent flow near a wall. *Journal of the Aeronautical Sciences*, 23(11), 1007-1011. DOI: <https://doi.org/10.2514/8.3713>
- Yaws, C. (2015). *The Yaws Handbook of Physical Properties*. Nueva York: Elsevier. DOI: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-800834-8.00001-3>

Conclusiones & Perspectivas

Durante la realización de esta Tesis de Maestría en Ingeniería Química, se llevó a cabo un estudio de las características fundamentales de los reactores de sulfonación de película descendente, con un enfoque especial en la sulfonación de alquilbencenos lineales, específicamente tridecibenceno. Se desarrolló una herramienta computacional versátil que pudiera simular este proceso y representara de manera fenomenológica las condiciones específicas del sistema reactivo. Esto incluye su naturaleza altamente exotérmica, las tasas de reacción elevadas y los cambios en las propiedades fisicoquímicas del líquido reactante. Se desarrolló un modelo matemático para describir el reactor de película descendente. Este modelo incluyó balances de energía bidimensionales y de cantidad de movimiento para la película líquida, con el fin de representar de forma correcta las interacciones entre las dos fases involucradas.

El modelo del reactor fue resuelto utilizando el método de las líneas con malla adaptativa. Este enfoque de resolución de Ecuaciones diferenciales parciales permitió tener en cuenta las variaciones en el espesor de la película debido a los cambios en las condiciones fluidodinámicas de la fase líquida. Las soluciones obtenidas exhiben un bajo porcentaje de error en comparación con los valores de planta, y presentan un alto grado de precisión, puesto que los resultados obtenidos presentan un 0.2% de error para la temperatura de salida de la fase líquida y un 0.6% para la conversión de trióxido de azufre, respecto a los datos de planta.

Se estudió el modelo de reactor utilizando dos enfoques diferentes para describir la transferencia de masa, y cada uno de ellos fue analizado utilizando las analogías de transporte de Chilton-Colburn y von Karman. En ambos enfoques se hace uso del formalismo de Maxwell-Stefan para la transferencia de masa. En uno de los enfoques, se consideró la transferencia de masa de ambas fases de manera pseudobinaria. Los resultados obtenidos proporcionaron información sobre el comportamiento de los coeficientes de transferencia de masa, los coeficientes de actividad usando el modelo de UNIFAC-Dortmund y los coeficientes de fugacidad usando la ecuación de estado de Peng-Robinson, las matrices del factor termodinámico y el número de Hatta. Esto permitió identificar al sistema como uno en el que predominan los efectos reactivos sobre los efectos de transporte. También se observó que el sistema presenta velocidades de transferencia de masa bajas y debido a que la matriz del factor termodinámico se aleja de la matriz identidad, la película líquida se comporta como una fase altamente no ideal. Al comparar las dos analogías de transporte, se encontraron diferencias en los coeficientes de transferencia de masa de hasta el 26%. Estas diferencias no se reflejaron en las densidades de flujo de masa transferidos, pero sí se manifestaron en las fracciones de tridecibenceno

Modelado de un reactor industrial de película descendente usando el formalismo de Maxwell-Stefan

y producto sulfonado predichas en la interface líquida. La diferencia en los valores de los coeficientes de transferencia también resultó en que la analogía de von Karman predijera valores de número de Hatta más altos que la analogía de Chilton-Colburn. En este enfoque particular de modelado de la transferencia de masa, se obtuvieron porcentajes de error cercanos al 0.6% y 0.8% para la temperatura de salida de la fase líquida y la conversión, respectivamente.

La otra alternativa de modelado de la transferencia de masa evaluada consideró cada fase como una mezcla multicomponente. En esta alternativa se obtuvieron las matrices de coeficientes de transferencia de masa para ambas fases, sus matrices de corrección y las matrices de factores termodinámicos. En este modelado también se evidenció que el sistema se comporta como uno de bajas velocidades de transferencia de masa, se mostró que la fase líquida se comporta de forma no ideal. En esta alternativa las dos analogías de transporte presentaron valores muy similares de coeficientes de transferencia de masa y de fracciones en la interface, desviándose solo un 1% entre sí. Sumado a lo anterior, este modelado presenta la mayor precisión con los datos de planta, obteniendo porcentajes de error de 0.3% para la temperatura de salida de la fase líquida y de alrededor del 2% para la concentración de TDBS. A partir de los resultados de las matrices de coeficientes de transferencia de masa en la fase líquida se pudo determinar que en dicha fase se presentan altas resistencias a la transferencia de masa de las sustancias. Lo anterior viene dado con un costo computacional mayor que en el enfoque pseudobinario, pero brindando mayor precisión y exactitud respecto a los datos experimentales y más información del sistema reactivo.

El modelo y los métodos de análisis desarrollados en la presente tesis se convierten en herramientas de diagnóstico versátiles para la industria. Analizar con alta precisión la operación del reactor, obteniendo perfiles de temperatura, concentración y viscosidad, permitirá una mayor flexibilidad a la hora de programar la producción y llevar a cabo la operación del reactor.

Sumado a lo anterior, el modelo para la transferencia de masa propuesto y la estrategia de solución son de carácter general, lo que implica que se pueden implementar para otro tipo de reactores de sulfonación, otros reactores de película descendente e incluso otros reactores gas-líquido. Esto amplía el espectro de aplicaciones de esta tesis de maestría a numerosos casos de estudio.

Futuros trabajos relacionados con el modelamiento y simulación de reactores de sulfonación podrían considerar efectos como la dispersión radial de masa en la fase gaseosa y explorar el modelado teniendo en cuenta perfiles radiales de temperatura en la misma fase. Sumado a lo anterior, la aplicación de herramientas como la inteligencia artificial y las redes neuronales podrían ser

Capítulo 5

entrenadas para reducir el tiempo de simulación y predecir de forma veloz el comportamiento del reactor.

Por otra parte, para extender la metodología de análisis a otros sistemas reactivos gas-líquido, los futuros trabajos podrían abordar la transferencia de masa teniendo en cuenta formulaciones más realistas de los regímenes de flujo de las distintas fases (i.e., la hidrodinámica de las fases). En este caso, la dinámica de fluidos computacional (CFD) podría surgir como una herramienta valiosa para la descripción de la transferencia de cantidad de movimiento en los sistemas gas-líquido.

Anexo A: Deducción del Modelo Matemático para el Factor Termodinámico usando el Modelo UNIFAC-Dortmund

El propósito de este anexo es mostrar el paso a paso de la obtención de las derivadas analíticas para el factor termodinámico usando el modelo de actividad de UNIFAC-Dortmund. Este anexo se basa el desarrollo publicado por **Gómez-García *et al.* (Difusión y reacción en medios porosos. Manizales: Universidad Nacional de Colombia.2011).**

A.1 Desarrollo matemático

El logaritmo de actividad en el modelo se muestra en la Ecuación (A-1)

$$\log(\gamma_i) = \log(\gamma_i^c) + \log(\gamma_i^r) \quad (\text{A-1})$$

El logaritmo combinatorio se muestra en la Ecuación (A-2)

$$\log(\gamma_i^c) = 1 - B_i + \log(B_i) - 5 \cdot q_i \cdot \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \log\left(\frac{V_i}{F_i}\right) \right) \quad (\text{A-2})$$

Con los parámetros definidos en las Ecuaciones (A-3) a (A-7)

$$B_i = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_{j=1}^n x_j \cdot r_j^{3/4}} \quad (\text{A-3})$$

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_{j=1}^n x_j \cdot r_j} \quad (\text{A-4})$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_{j=1}^n q_j \cdot r_j} \quad (\text{A-5})$$

$$r_i = \sum_{k=1}^n \nu_k^{(i)} \cdot R_k \quad (\text{A-6})$$

$$q_i = \sum_{k=1}^m v_k^{(i)} \cdot Q_k \quad (\text{A-7})$$

Donde Q_k, R_k son el área superficial relativa del grupo k y el volumen superficial relativo del grupo k respectivamente. $v_k^{(i)}$ se refiere al número total de grupos k -ésimos en la molécula i . m y n hacen referencia al total de grupos y de sustancias respectivamente.

La parte residual se define en la Ecuación (A-8)

$$\log(\gamma_i^r) = \sum_{k=1}^m v_k^{(i)} \cdot (\log(\Gamma_k) - \log(\Gamma_k^{(i)})) \quad (\text{A-8})$$

Con los parámetros definidos en las Ecuaciones (A-9) a (A-12)

$$\log(\Gamma_k) = Q_k \cdot \left(1 - \log \left(\sum_{z=1}^m \theta_z \cdot \Psi_{zk} \right) - \frac{\sum_{z=1}^m \theta_z \cdot \Psi_{kz}}{\sum_{p=1}^m \theta_p \cdot \Psi_{pz}} \right) \quad (\text{A-9})$$

$$X_m = \frac{\sum_{j=1}^n v_m^{(j)} \cdot x_j}{\sum_{z=1}^n \sum_{p=1}^m v_p^{(z)} \cdot x_z} \quad (\text{A-10})$$

$$\theta_m = \frac{Q_m \cdot X_m}{\sum_{k=1}^m Q_k \cdot X_k} \quad (\text{A-11})$$

$$\Psi_{nm} = \exp \left(- \frac{a_{nm} + b_{nm} \cdot T + c_{nm} \cdot T^2}{T} \right) \quad (\text{A-12})$$

Para calcular el término $\log(\Gamma_k^{(i)})$ se siguen las mismas Ecuaciones, pero suponiendo una solución que solo contiene moléculas del grupo k .

El factor termodinámico Γ se define en la Ecuación (A-13)

$$\Gamma_{i,j} = \delta_{i,j} + x_i \cdot \left(\frac{\partial(\log \gamma_i)}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_{k \neq j}} \quad (\text{A-13})$$

Anexo A

Las derivadas parciales en la Ecuación (A-13) son restringidas para n-1 componentes. Estas derivadas se pueden calcular a partir de las derivadas sin restringir tal y como se muestra en la Ecuación (A-14), donde el superíndice * indica que son derivadas sin restringir

$$\left(\frac{\partial(\log(\gamma_i))}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_{k \neq j}} = \left(\frac{\partial(\log(\gamma_i))}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_{k \neq j}}^* - \left(\frac{\partial(\log(\gamma_i))}{\partial x_n} \right)_{T,P,x_{k \neq j}}^* \quad (\text{A-14})$$

Así, para obtener las derivadas restringidas de la Ecuación (A-14), se debe derivar la Ecuación (A-1) respecto a la composición del a-ésimo compuesto, como se muestra en la Ecuación (A-15)

$$\left(\frac{\partial(\log \gamma_i)}{\partial x_a} \right)_{T,P,x_{k \neq j}}^* = \frac{\partial(\log(\gamma_i^c))}{\partial x_a} + \frac{\partial(\log(\gamma_i^r))}{\partial x_a} \quad (\text{A-15})$$

Derivando la Ecuación (A-2) respecto a la composición se obtiene:

$$\frac{\partial(\log(\gamma_i^c))}{\partial x_a} = \frac{\partial B_i}{\partial x_a} - \frac{1}{B_i} \cdot \frac{\partial B_i}{\partial x_a} - 5 \cdot q_i \cdot \left(-\frac{\partial \left(\frac{V_i}{F_i} \right)}{\partial x_a} + \frac{F_i}{V_i} \cdot \frac{\partial \left(\frac{V_i}{F_i} \right)}{\partial x_a} \right) \quad (\text{A-16})$$

Aplicando la regla del cociente se obtiene la Ecuación (A-17)

$$\frac{\partial \left(\frac{V_i}{F_i} \right)}{\partial x_a} = \frac{\frac{\partial V_i}{\partial x_a} \cdot F_i - \frac{\partial F_i}{\partial x_a} \cdot V_i}{F_i^2} \quad (\text{A-17})$$

Derivando cada uno de los parámetros, se obtienen las Ecuaciones (A-18) a (A-21)

$$\frac{\partial(B_i)}{\partial x_a} = -\frac{r_i^{3/4}}{\left(\sum_{j=1}^n x_j \cdot r_j^{3/4} \right)^2} \cdot r_a^{3/4} = -\frac{r_i^{3/4}}{\sum_{j=1}^n x_j \cdot r_j^{3/4}} \cdot \frac{r_a^{3/4}}{\sum_{j=1}^n x_j \cdot r_j^{3/4}} = -B_i \cdot B_a \quad (\text{A-18})$$

$$\frac{\partial(V_i)}{\partial x_a} = -\frac{r_i}{\left(\sum_{j=1}^n x_j \cdot r_j \right)^2} \cdot r_a = -\frac{r_i}{\sum_{j=1}^n x_j \cdot r_j} \cdot \frac{r_a}{\sum_{j=1}^n x_j \cdot r_j} = -V_i \cdot V_a \quad (\text{A-19})$$

$$\frac{\partial(F_i)}{\partial x_a} = -\frac{q_i}{\left(\sum_{j=1}^n q_j \cdot r_j\right)^2} \cdot q_a = -\frac{q_i}{\sum_{j=1}^n q_j \cdot q_j} \cdot \frac{q_a}{\sum_{j=1}^n q_j \cdot r_j} = -F_i \cdot F_a \quad (\text{A-20})$$

$$\frac{\partial\left(\frac{V_i}{F_i}\right)}{\partial x_a} = \frac{-V_i \cdot V_a \cdot F_i + F_i \cdot F_a \cdot V_i}{F_i^2} = \frac{V_i}{F_i} \cdot (F_a - V_a) \quad (\text{A-21})$$

Reemplazando en la Ecuación (A-16) se obtiene la Ecuación (A-31)

$$\frac{\partial(\log(\gamma_i^c))}{\partial x_a} = -B_i \cdot B_a - \frac{1}{B_i} \cdot (-B_i \cdot B_a) - 5 \cdot q_i \cdot \left(-\frac{V_i}{F_i} \cdot (F_a - V_a) + \frac{F_i}{V_i} \cdot \frac{V_i}{F_i} \cdot (F_a - V_a) \right) \quad (\text{A-31})$$

Simplificando términos y factorizando, se obtiene la Ecuación (A-23)

$$\frac{\partial(\log(\gamma_i^c))}{\partial x_a} = B_a \cdot (1 - B_i) + 5 \cdot q_i \cdot (V_a - F_a) \cdot \left(1 - \frac{V_i}{F_i} \right) \quad (\text{A-23})$$

Con el fin de hacer más llevadera la nomenclatura para las derivadas del logaritmo residual, se introduce un término mostrado en la Ecuación (A-24).

$$P_j = \sum_{z=1}^m \theta_z \cdot \Psi_{zj} \quad (\text{A-24})$$

Derivando la Ecuación (2-14) respecto a la composición se obtiene la Ecuación (A-25)

$$\frac{\partial(\log(\gamma_i^r))}{\partial x_a} = \sum_{k=1}^m \nu_k^{(i)} \cdot \left(\frac{\partial(\log(\Gamma_k))}{\partial x_a} \right) \quad (\text{A-25})$$

La Ecuación (2-15) se puede reescribir de la forma mostrada en la Ecuación (A-26)

$$\log(\Gamma_k) = Q_k \cdot \left(1 - \log(P_k) - \sum_{z=1}^m \frac{\theta_z \cdot \Psi_{kz}}{P_z} \right) \quad (\text{A-26})$$

Derivando la Ecuación (A-26) se obtiene la Ecuación (A-27)

$$\frac{\partial(\log(\Gamma_k))}{\partial \mathbf{x}_a} = \mathbf{Q}_k \cdot \left(-\frac{1}{\mathbf{P}_k} \cdot \frac{\partial(\mathbf{P}_k)}{\partial \mathbf{x}_a} - \sum_{z=1}^m \frac{\partial \left(\frac{\theta_z \cdot \Psi_{kz}}{\mathbf{P}_z} \right)}{\partial \mathbf{x}_a} \right) \quad (\text{A-27})$$

Expandiendo la regla del cociente para el último término da como resultado la Ecuación (A-28)

$$\frac{\partial(\log(\Gamma_k))}{\partial \mathbf{x}_a} = \mathbf{Q}_k \cdot \left(-\frac{1}{\mathbf{P}_k} \cdot \frac{\partial(\mathbf{P}_k)}{\partial \mathbf{x}_a} - \sum_{z=1}^m \frac{\frac{\partial(\theta_z \cdot \Psi_{kz})}{\partial \mathbf{x}_a} \cdot \mathbf{P}_z - \theta_z \cdot \Psi_{kz} \cdot \frac{\partial(\mathbf{P}_z)}{\partial \mathbf{x}_a}}{(\mathbf{P}_z)^2} \right) \quad (\text{A-28})$$

Teniendo en cuenta que \mathbf{P}_j es función de θ_m , el cual a su vez es función de \mathbf{X}_m , se mostrarán sus respectivas derivadas a continuación en lugar de ampliar la expresión en la Ecuación (A-28)

En las Ecuaciones (A-29) a (A-32) se muestra el proceso para obtener la derivada de \mathbf{X}_m en respecto a la fracción molar:

$$\mathbf{X}_{ma} = \frac{\partial \mathbf{X}_m}{\partial \mathbf{x}_a} = \frac{\mathbf{v}_m^{(a)} \cdot \left(\sum_{z=1}^n \sum_{p=1}^m \mathbf{v}_p^{(z)} \cdot \mathbf{x}_z \right)}{\left(\sum_{z=1}^n \sum_{p=1}^m \mathbf{v}_p^{(z)} \cdot \mathbf{x}_z \right)^2} - \frac{\left(\sum_{j=1}^n \mathbf{v}_m^{(a)} \cdot \mathbf{x}_j \right) \cdot \left(\sum_{p=1}^m \mathbf{v}_p^{(a)} \right)}{\left(\sum_{z=1}^n \sum_{p=1}^m \mathbf{v}_p^{(z)} \cdot \mathbf{x}_z \right)^2} \quad (\text{A-29})$$

$$\mathbf{X}_{ma} = \frac{\partial \mathbf{X}_m}{\partial \mathbf{x}_a} = \frac{\mathbf{v}_m^{(a)} \cdot \left(\sum_{j=1}^n \mathbf{v}_m^{(a)} \cdot \mathbf{x}_j \right)}{\left(\sum_{z=1}^n \sum_{p=1}^m \mathbf{v}_p^{(z)} \cdot \mathbf{x}_z \right) \left(\sum_{j=1}^n \mathbf{v}_m^{(a)} \cdot \mathbf{x}_j \right)} - \frac{\left(\sum_{j=1}^n \mathbf{v}_m^{(a)} \cdot \mathbf{x}_j \right) \cdot \left(\sum_{p=1}^m \mathbf{v}_p^{(a)} \right)}{\left(\sum_{z=1}^n \sum_{p=1}^m \mathbf{v}_p^{(z)} \cdot \mathbf{x}_z \right) \left(\sum_{z=1}^n \sum_{p=1}^m \mathbf{v}_p^{(z)} \cdot \mathbf{x}_z \right)} \quad (\text{A-30})$$

$$\mathbf{X}_{ma} = \frac{\partial \mathbf{X}_m}{\partial \mathbf{x}_a} = \mathbf{X}_m \cdot \frac{\mathbf{v}_m^{(a)}}{\left(\sum_{j=1}^n \mathbf{v}_m^{(a)} \cdot \mathbf{x}_j \right)} - \mathbf{X}_m \cdot \frac{\left(\sum_{p=1}^m \mathbf{v}_p^{(a)} \right)}{\left(\sum_{z=1}^n \sum_{p=1}^m \mathbf{v}_p^{(z)} \cdot \mathbf{x}_z \right)} \quad (\text{A-31})$$

$$\mathbf{X}_{ma} = \frac{\partial \mathbf{X}_m}{\partial \mathbf{x}_a} = \mathbf{X}_m \cdot \left(\frac{\mathbf{v}_m^{(a)}}{\left(\sum_{j=1}^n \mathbf{v}_m^{(a)} \cdot \mathbf{x}_j \right)} - \frac{\left(\sum_{p=1}^m \mathbf{v}_p^{(a)} \right)}{\left(\sum_{z=1}^n \sum_{p=1}^m \mathbf{v}_p^{(z)} \cdot \mathbf{x}_z \right)} \right) \quad (\text{A-32})$$

En las Ecuaciones (A-33) a (A-37) se presenta el procedimiento para obtener las derivadas de θ_m respecto a la fracción molar

$$\theta_{ma} = \frac{\partial \theta_m}{\partial X_a} = \frac{Q_m \cdot \frac{\partial X_m}{\partial X_a} \cdot \sum_{k=1}^m Q_k \cdot X_k}{\left(\sum_{k=1}^m Q_k \cdot X_k \right)^2} - \frac{Q_m \cdot X_m \cdot \left(\sum_{k=1}^m Q_k \cdot \frac{\partial X_k}{\partial X_a} \right)}{\left(\sum_{k=1}^m Q_k \cdot X_k \right)^2} \quad (\text{A-33})$$

$$\theta_{ma} = \frac{\partial \theta_m}{\partial X_a} = \frac{Q_m \cdot X_{ma} \cdot \sum_{k=1}^m Q_k \cdot X_k}{\left(\sum_{k=1}^m Q_k \cdot X_k \right)^2} - \frac{Q_m \cdot X_m \cdot \left(\sum_{k=1}^m Q_k \cdot X_{ma} \right)}{\left(\sum_{k=1}^m Q_k \cdot X_k \right)^2} \quad (\text{A-34})$$

$$\theta_{ma} = \frac{\partial \theta_m}{\partial X_a} = \frac{Q_m \cdot X_{ma}}{\left(\sum_{k=1}^m Q_k \cdot X_k \right)} \cdot \frac{X_m}{X_m} - \frac{Q_m \cdot X_m}{\left(\sum_{k=1}^m Q_k \cdot X_k \right)} \cdot \frac{\left(\sum_{k=1}^m Q_k \cdot X_{ma} \right)}{\left(\sum_{k=1}^m Q_k \cdot X_k \right)} \quad (\text{A-35})$$

$$\theta_{ma} = \frac{\partial \theta_m}{\partial X_a} = \theta_m \cdot \frac{X_{ma}}{X_m} - \theta_m \cdot \frac{\left(\sum_{k=1}^m Q_k \cdot X_{ma} \right)}{\left(\sum_{k=1}^m Q_k \cdot X_k \right)} \quad (\text{A-36})$$

$$\theta_{ma} = \frac{\partial \theta_m}{\partial X_a} = \theta_m \cdot \left(\frac{X_{ma}}{X_m} - \frac{\left(\sum_{k=1}^m Q_k \cdot X_{ma} \right)}{\left(\sum_{k=1}^m Q_k \cdot X_k \right)} \right) \quad (\text{A-37})$$

La Ecuación (A-38) presenta la derivada del término P_j

$$P_{ja} = \frac{\partial (P_j)}{\partial X_a} = \sum_{z=1}^m \frac{\partial (\theta_z)}{\partial X_a} \cdot \Psi_{zj} = \sum_{z=1}^m \theta_{za} \cdot \Psi_{zj} \quad (\text{A-38})$$

Reemplazando los términos en la Ecuación (A-28) se obtiene la Ecuación (A-39)

$$\frac{\partial (\log(\Gamma_k))}{\partial X_a} = Q_k \cdot \left(-\frac{1}{P_k} \cdot P_{ka} - \sum_{z=1}^m \frac{\Psi_{kz} \cdot \theta_{za} \cdot P_z - \theta_z \cdot \Psi_{kz} \cdot P_{za}}{(P_z)^2} \right) \quad (\text{A-39})$$

Agrupando términos se obtiene la Ecuación (A-40)

$$\frac{\partial(\log(\Gamma_k))}{\partial x_a} = Q_k \cdot \left(-\frac{P_{ka}}{P_k} - \sum_{z=1}^m \Psi_{kz} \cdot \left(\frac{\theta_z}{P_z} \right) \cdot \left(\frac{\theta_{za}}{\theta_z} - \frac{P_{za}}{P_z} \right) \right) \quad (\text{A-40})$$

Reemplazando en la Ecuación (A-25) se obtiene la expresión final para la derivada del logaritmo residual de actividad, mostrada en la Ecuación (

$$\frac{\partial(\log(\gamma_i^r))}{\partial x_a} = -\sum_{k=1}^m \nu_k^{(i)} \cdot Q_k \cdot \left(\frac{P_{ka}}{P_k} + \sum_{z=1}^m \Psi_{kz} \cdot \left(\frac{\theta_z}{P_z} \right) \cdot \left(\frac{\theta_{za}}{\theta_z} - \frac{P_{za}}{P_z} \right) \right) \quad (\text{A-41})$$

A.2 Lista de símbolos

A.2.1 Símbolo con letras

<i>Símbolo</i>	<i>Descripción</i>
B_i	Parámetro necesario para calcular el coeficiente de actividad en el modelo de UNIFAC-Dortmund y para el coeficiente de fugacidad en la Ecuación de estado de Peng-Robinson
F_i	Parámetro necesario para calcular el coeficiente de actividad en el modelo de UNIFAC-Dortmund
P	Presión del sistema
P_j	Parámetro introducido para el cálculo del factor termodinámico con el modelo de UNIFAC-Dortmund
q_i	Área superficial relativa del compuesto i
Q_k	Área superficial relativa del grupo k
R	Posición radial para la distancia en la teoría de película
r_i	Volumen de van der Waals relativa del componente i
R	Constante universal de los gases

<i>Símbolo</i>	<i>Descripción</i>
R_k	Volumen superficial relativo del grupo k
T	Temperatura [K]
V_i	Parámetro necesario para calcular el coeficiente de actividad en el modelo de UNIFAC-Dortmund
X_m	Parámetro necesario para calcular la parte residual del coeficiente de actividad en el modelo UNIFAC-Dortmund
x_i	Fracción molar de la sustancia i en la fase líquida

A.2.2 Subíndices

<i>Subíndice</i>	<i>Descripción</i>
c	Propiedad crítica
i	Indicador sustancia i.
ij	Par binario de interacción

A.2.3 Superíndices

<i>Superíndice</i>	<i>Descripción</i>
C	Contribución combinatoria al coeficiente de actividad
r	Contribución residual al coeficiente de actividad

A.2.4 Letras griegas

<i>Letra griega</i>	<i>Descripción</i>
θ_m	Parámetro necesario para calcular la parte residual del coeficiente de actividad en el modelo UNIFAC-Dortmund
δ_{ij}	Delta de Kroenecker
Ψ_{nm}	Parámetro de interacción necesario para calcular la parte residual del coeficiente de actividad en el modelo UNIFAC-Dortmund
$\Gamma_k^{(i)}$	Parámetro necesario para calcular la parte residual del coeficiente de actividad en el modelo UNIFAC-Dortmund
Γ_k	Parámetro necesario para calcular la parte residual del coeficiente de actividad en el modelo UNIFAC-Dortmund
$\nu_k^{(i)}$	Número total de grupos k-ésimos en la molécula i en el modelo UNIFAC-Dortmund
γ_i	Coefficiente de actividad de la sustancia i

Anexo B: Deducción del Modelo Matemático del Factor Termodinámico usando la Ecuación de Estado de Peng-Robinson

Este anexo se basa el desarrollo publicado por **Gómez-García *et al.* (Difusión y reacción en medios porosos. Manizales: Universidad Nacional de Colombia.2011).**

El factor termodinámico para sustancias en fase gaseosa se define en la Ecuación (B-1)

$$\Gamma_{i,j} = \delta_{i,j} + y_i \cdot \left(\frac{\partial(\log(\hat{\phi}_i))}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_{k \neq j}} \quad (\text{B-1})$$

Con el logaritmo del coeficiente de fugacidad definido en la Ecuación (B-2)

$$\log(\hat{\phi}_i) = -\log(Z - B) + \frac{B_i}{B} \cdot (Z - 1) - \frac{A}{B \cdot \sqrt{8}} \cdot \left(\frac{2 \sum_j x_j \cdot A_{ji}}{A} - \frac{B_i}{B} \right) \cdot \log \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2}) \cdot B}{Z + (1 - \sqrt{2}) \cdot B} \right) \quad (\text{B-2})$$

Con el fin de condensar la nomenclatura en el desarrollo matemático, se incluyen los términos auxiliares en las Ecuaciones (B-3) a (B-5)

$$O = \frac{A}{B \cdot \sqrt{8}} \quad (\text{B-3})$$

$$Q = \frac{2 \sum_j x_j \cdot A_{ji}}{A} - \frac{B_i}{B} \quad (\text{B-4})$$

$$S = \frac{Z + (1 + \sqrt{2}) \cdot B}{Z + (1 - \sqrt{2}) \cdot B} \quad (\text{B-5})$$

Así, se puede reescribir la Ecuación (B-2) como se muestra en la Ecuación (B-6)

$$\log(\hat{\phi}_i) = -\log(Z - B) + \frac{B_i}{B} \cdot (Z - 1) - O \cdot Q \cdot \log(S) \quad (\text{B-6})$$

Derivando la Ecuación (B-6) respecto a la composición se obtiene la Ecuación (B-7)

$$\begin{aligned} \frac{d(\log(\hat{\phi}_i))}{dx_i} = & -\frac{1}{Z-B} \cdot \left(\frac{dZ}{dx_i} - \frac{dB}{dx_i} \right) - \frac{B_i}{B^2} \cdot (Z-1) \cdot \frac{dB}{dx_i} + \frac{B_i}{B} \cdot \frac{dZ}{dx_i} \dots \\ & -O \cdot Q \cdot \frac{1}{S} \cdot \frac{dS}{dx_i} - O \cdot S \cdot \frac{dQ}{dx_i} - S \cdot Q \cdot \frac{dO}{dx_i} \end{aligned} \quad (\text{B-7})$$

Definiendo las derivadas de los términos auxiliares en las Ecuaciones (B-8) a (B-11)

$$\frac{dO}{dx_i} = \frac{A}{B^2 \cdot \sqrt{8}} \cdot \frac{dB}{dx_i} - \frac{1}{B \cdot \sqrt{8}} \cdot \frac{dA}{dx_i} \quad (\text{B-8})$$

$$\frac{dQ}{dx_i} = -\frac{2 \sum_j x_j \cdot A_{ji}}{A^2} \cdot \frac{dA}{dx_i} + \frac{B_i}{B^2} \cdot \frac{dB}{dx_i} + \frac{2 \cdot A_{ji}}{A} \quad (\text{B-9})$$

$$\frac{d(\log(S))}{dx_i} = \frac{Z + (1 - \sqrt{2}) \cdot B}{Z + (1 + \sqrt{2}) \cdot B} \cdot \frac{dS}{dx_i} \quad (\text{B-10})$$

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dx_i} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2}) \cdot B}{Z + (1 - \sqrt{2}) \cdot B} \right) = & \frac{\left(\frac{\partial Z}{\partial x_j} \right) + (1 + \sqrt{2}) \cdot \left(\frac{\partial B}{\partial x_j} \right)}{Z + (1 - \sqrt{2}) \cdot B} \dots \\ & - \frac{Z + (1 + \sqrt{2}) \cdot B}{\left(Z + (1 - \sqrt{2}) \cdot B \right)^2} \cdot \left(\left(\frac{\partial Z}{\partial x_j} \right) + (1 - \sqrt{2}) \cdot \left(\frac{\partial B}{\partial x_j} \right) \right) \end{aligned} \quad (\text{B-11})$$

Reemplazando las Ecuaciones (B-8) a (B-11) en la Ecuación (B-7) y reorganizando términos se obtiene la Ecuación (B-12), que muestra la derivada del logaritmo del coeficiente de fugacidad respecto a la fracción molar para la Ecuación de Peng-Robinson.

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial \log(\hat{\phi}_i)}{\partial x_j} \right) &= -\frac{1}{Z-B} \cdot \left(\left(\frac{\partial Z}{\partial x_j} \right) - \left(\frac{\partial B}{\partial x_j} \right) \right) - \frac{B_i}{B^2} \cdot (Z-1) \cdot \left(\frac{\partial B}{\partial x_j} \right) + \frac{B_i}{B} \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial x_j} \right) \dots \\
 &- \frac{A}{B \cdot \sqrt{8}} \cdot \log \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2}) \cdot B}{Z + (1 - \sqrt{2}) \cdot B} \right) \cdot \left(\frac{-2 \cdot \sum_j x_j \cdot A_{ji}}{A^2} \cdot \left(\frac{\partial A}{\partial x_j} \right) + \frac{2 \cdot A_{ji}}{A} + \frac{B_i}{B^2} \cdot \left(\frac{\partial B}{\partial x_j} \right) \right) \dots \\
 &- \left(\frac{2 \cdot \sum_j x_j A_{ji}}{A} - \frac{B_i}{B} \right) \cdot \left(\left(-\frac{A}{B^2 \cdot \sqrt{8}} \cdot \log \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2}) \cdot B}{Z + (1 - \sqrt{2}) \cdot B} \right) \cdot \left(\frac{\partial B}{\partial x_j} \right) \right) \dots \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{B \cdot \sqrt{8}} \cdot \left(\left(\frac{\partial A}{\partial x_j} \right) \log \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2}) \cdot B}{Z + (1 - \sqrt{2}) \cdot B} \right) \dots \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + A \cdot \left(\frac{Z + (1 - \sqrt{2}) \cdot B}{Z + (1 + \sqrt{2}) \cdot B} \right) \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial x_j} \right) \right) \right) \dots
 \end{aligned} \tag{B-12}$$

B.1 Lista de símbolos

B.1.1 Símbolo con letras

<i>Símbolo</i>	<i>Descripción</i>
A	Parámetro necesario para calcular el coeficiente de fugacidad en la Ecuación de estado de Peng-Robinson.
b	Parámetro de la Ecuación de estado de Peng-Robinson
B _i	Parámetro necesario para calcular el coeficiente de actividad en el modelo de UNIFAC-Dortmund y para el coeficiente de fugacidad en la Ecuación de estado de Peng-Robinson
k _{ij}	Parámetro de interacción binario entre las sustancia i,j en la Ecuación de estado de Peng-Robinson
P	Presión del sistema [kPa]

<i>Símbolo</i>	<i>Descripción</i>
Q	Término auxiliar usado en la derivación del factor termodinámico a partir de la Ecuación de estado de Peng-Robinson
S	Término auxiliar usado en la derivación del factor termodinámico a partir de la Ecuación de estado de Peng-Robinson
R	Constante universal de los gases
T	Temperatura [K]
V_m	Volumen molar en la Ecuación de estado de Peng-Robinson [mol/m ³]
y_i	Fracción molar de la sustancia i en la fase gaseosa

B.1.2 Subíndices

<i>Subíndice</i>	<i>Descripción</i>
c	Propiedad crítica
i	Indicador sustancia i.
ij	Par binario de interacción

B.1.3 Letras griegas

<i>Letra griega</i>	<i>Descripción</i>
α	Parámetro Ecuación de estado de Peng-Robinson.
Γ_{ij}	Elemento ij de la matriz del factor termodinámico.

<i>Letra griega</i>	<i>Descripción</i>
ω	Factor acéntrico de Pitzer.
κ	Parámetro necesario para calcular el coeficiente de actividad con la Ecuación de estado de Peng-Robinson.
$\hat{\phi}_i$	Coeficiente de fugacidad en la fase gaseosa de la sustancia i

Anexo C: Curvatura de la película líquida descendente: Número de Goucher y la justificación del uso de las coordenadas rectangulares

En el desarrollo del modelado del reactor en el capítulo 4, se asumió que eran aplicables las coordenadas rectangulares, despreciando el efecto de la curvatura que se da al fluir la película líquida a lo largo de las paredes de un tubo. Esta decisión se vio justificada por los valores del número de Goucher definido en la Ecuación (C-1).

$$Go = R \left[\frac{\rho g}{\sigma} \right]^{0.5} \quad (C-1)$$

Donde: R representa el radio del tubo por el que fluye la película descendente, g es la aceleración de la gravedad y σ representa la tensión superficial de la película líquida

El número de Goucher es un parámetro que permite determinar si para un fluido que fluye sobre las paredes de un tubo se pueden usar las mismas ecuaciones que la película que desciende sobre una placa plana. Lo anterior solo es posible si la película se comporta hidrodinámicamente como si estuviese fluyendo por una placa plana vertical, lo cual es válido para números de Goucher mayores a 3 (**Tallmadge y Gutfinger,1967**).

Se calculó el número de Goucher como función de la longitud adimensional del reactor. La densidad de las sustancias puras se calculó utilizando las expresiones presentadas en la Tabla 4-3. Para la tensión superficial del TDB se utilizó la Ecuación (C-2) con los parámetros reportados por Yaws (**2015**).

$$\sigma_{TDB} = A \cdot \left(1 - \frac{T}{B} \right)^n \quad (C-2)$$

A=34.203, B=849.98, n=1.22222, con la Temperatura en [K]

Para el cálculo de la tensión superficial del TDBS no se encontraron expresiones en la literatura. Sin embargo, **He et al (2010)** reportaron valores de tensión superficial de sulfonatos de alquilbencenos lineales como función del número de carbonos que tiene la cadena (que varían entre 35 mN/m (mínimo) y 52mN/m (máximo)). Con estos valores como referencia, se estimó la variación del número de Goucher a lo largo de reactor de sulfonación.

Para la tensión superficial de la mezcla en la película líquida se usó la regla de mezclado presentada en la Tabla 4-3, mostrada a continuación como la ecuación (C-3):

$$\log(\sigma_L) = (1 - X_{\text{SO}_3}) \cdot \log(\sigma_{\text{TDB}}) + X_{\text{SO}_3} \cdot \log(\sigma_{\text{TDBS}}) \quad (\text{C-3})$$

En la Figura C-1 se presentan los números de Goucher obtenidos

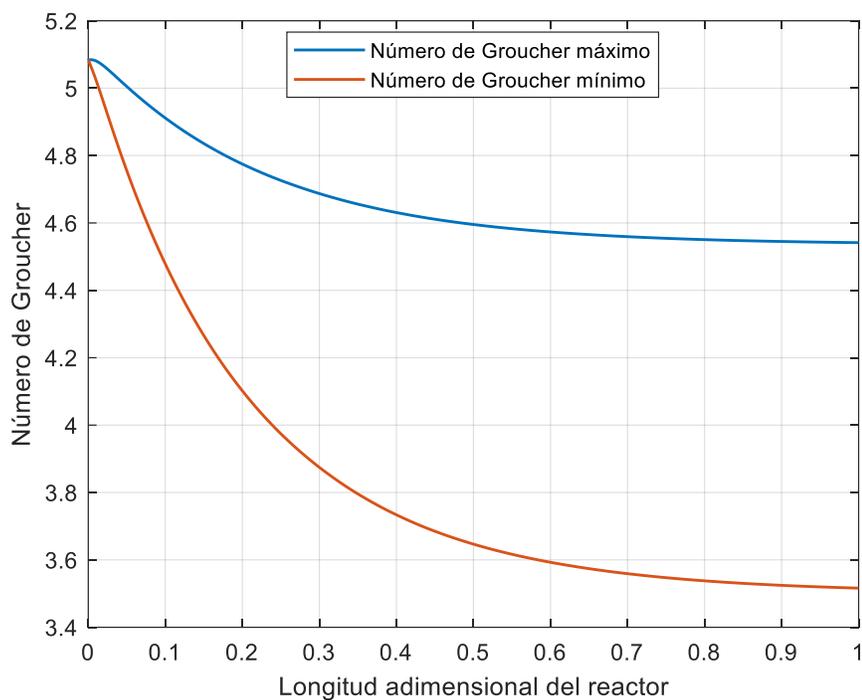


Figura C-1. Números de Goucher mínimo y máximo esperado en la película descendente.

Como se observó en la Figura C-1, los números de Goucher son mayores a 3 a lo largo de toda la longitud del reactor, por lo que la suposición de coordenadas rectangulares y el uso de las ecuaciones para placa plana es válido para este sistema.

C.1 Referencias

- Tallmadge, J. A., & Gutfinger, C. (1967). Entrainment of liquid films—drainage, withdrawal, and removal. *Industrial & Engineering Chemistry*, 59(11), 18–34. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie50695a004>
- He, X., Guvench, O., MacKerell Jr, A. D., & Klein, M. L. (2010). Atomistic simulation study of linear alkylbenzene sulfonates at the water/air interface. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(30), 9787-9794. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp101860v>
- Yaws, C. (2015). *The Yaws Handbook of Physical Properties*. Nueva York: Elsevier. DOI: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-800834-8.00001-3>