

Nº/27
2ES.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

MODELO DE UN REACTOR QUIMICO A PARTIR
DE UNA COLUMNA DE ESPUMA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

MIGUEL ANGEL VARGAS HERNANDEZ

1992



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE.

Objetivos.

Prologo.

CAPITULO UNO.

INTRODUCCION..... (1)

CAPITULO DOS.

ALGUNOS EJEMPLOS PARA EL SISTEMA GAS LIQUIDO..... (20)

2.1.- GENERALIDADES..... (21)

2.1.1.- EJEMPLOS DE PROCESOS DE IMPORTANCIA INDUSTRIAL..... (22)

2.2.- SELECCION DE LA REACCION Y SOLUCION DEL MODELO PARTICULAR..... (26)

2.2.1.- ANALISIS DE LOS FACTORES QUE AFECTAN LA REACCION..... (28)

2.2.1.1.- CARACTERISTICA DE LA REACCION..... (29)

2.2.2.- FACTORES QUE AFECTAN A LA REACCION QUIMICA..... (29)

2.2.2.1.- EFECTO DEL EXCESO DE AMONIACO EN LA CONVERSION..... (29)

2.2.2.2.- EFECTO DEL EXCESO DE AGUA EN LA CONVERSION..... (30)

2.2.3.- EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA CONVERSION A UREA..... (31)

2.2.4.- FACTORES CINETICOS DE LA SINTESIS DE LA UREA, MODELO CINETICO..... (33)

2.2.4.1.- MODELO CINETICO PARA EL PROCESO DE SINTESIS DE UREA..... (35)

2.2.4.2.- ECUACION CINETICA SIMPLIFICADA DEL PROCESO DE SINTESIS DE LA UREA..... (40)

2.2.5.- METODO EXPERIMENTAL..... (41)

2.2.6.- CALCULOS..... (43)

CAPITULO TRES.

DEDUCCION DEL MODELO MATEMATICO PARA DISEÑAR EL REACTOR
QUIMICO Y SOLUCION DEL MODELO PARTICULAR.....(55)

3.1.- GENERALIDADES DE ABSORCION DE GASES.....(56)

3.1.1.- DIFUSION INTERFACIAL.....(57)

TRANSFERENCIA DE MASA LOCAL ENTRE DOS FASES.....(58)

3.2.- TRANSFERENCIA DE UN SOLO COMPONENTE.

BALANCE DE MATERIA.....(62)

3.3.- EQUIPO DE CONTACTO CONTINUO.....(68)

3.4.- TRANSFERENCIA DE MASA CON REACCION QUIMICA.....(69)

DEDUCCION DEL MODELO MATEMATICO.....(71)

3.5.- DISEÑO DEL REACTOR QUIMICO. PARA LA SINTESIS DE

UREA A PARTIR DE DIOXIDO DE CARBONO EN AMONIACO

LIQUIDO.....(73)

COCLUSIONES.....(90)

APENDICES.

APENDICE UNO.

PROPIEDADES FISICAS Y ESTABILIDAD DE LAS ESPUMAS.....(95)

1 - Introducción.....(96)

1.2.- Propiedades Físicas de las Espumas.....(98)

1.2.1.- Forma y Estructura de las paredes de las

Burbujas.....(104)

1.2.2.- Distribución del Tamaño de las burbujas.....(108)

1.2.3.- Difusión de gas en espumas.....(112)

1.2.3.1.- Distribución de presión en la pared de la

burbuja.....(112)

1.2.3.2.- Mecanismo de la transferencia de masa entre

burbujas de gas(114)

1.2.3.3.- Cinética de la transferencia del gas(117)

1.2.4.- Adelgazamiento y ruptura de la pared de las burbujas.....	(120)
1.2.5.- Iniciación, propagación y energía de ruptura....	(124)
1.3.- Area interfacial.gas-líquido.....	(128)
1.4.- Resumen y conclusiones para la estabilidad de una espuma.....	(133)
1.5.- Equipo para formar espumas.....	(136)
1.5.1.- Tanques de Burbujes (columnas de burbujeo).....	(136)
1.5.2.- Diámetro de las burbujas de gas.....	(137)

APENDICE DOS.

FENOMENOS INTERFACIALES.....	(141)
2.1.- Generalidades.....	(142)
2.2.- La intercara gas-líquido.....	(142)
2.2.1.- Relación entre propiedades termodinámicas y la Tensión superficial.....	(144)
2.2.2.- Energía total de superficie.....	(147)
2.2.3.- Entropía de superficie.....	(148)
2.3.- Medición de tensión superficial. Métodos basados en superficies curvas.....	(149)
2.4.- Efecto de la temperatura sobre la tensión superficial.....	(153)
2.4.1.- Ley de ESTVES	(153)
2.4.2.- Relaciones empíricas entre tensión superficial y temperatura.....	(155)
2.5.- La influencia de la presión en la tensión superficial.....	(158)
2.6.- Orientación de los compuestos polares en las películas de superficie.....	(158)
2.7.- Adsorción y tensión superficial.....	(159)
2.7.1.- Estudios de monocapas.....	(161)
2.7.2.- Presión de superficie.....	(161)
2.8.- Clasificación de surfactantes.....	(162)

2.8.1.- Propiedades físicas de soluciones de surfactante.....	C163
2.9.- Viscosidad.....	C168
2.9.1.- Capacidad de Flujo.....	C169

APENDICE TRES.

EXPRESIONES GENERALES PARA DESCRIBIR LA REACCION Y EXPRESIONES QUE DESCRIBEN LA RAPIDEZ DE ABSORCION CON REACCION QUIMICA.....	C171
--	------

3.1.- Generalidades.....	C172
3.2.- Absorción reacción química, obtención de la expresión de rapidez de absorción con reacción química.....	C173
3.3.- Solución de la ecuación diferencial, para absorción física y absorción con reacción química dentro de un liquido estático.....	C178
3.3.1.- Absorción física.....	C178
3.3.2.- Solución de la ecuación diferencial cuando la absorción está acompañada con una reacción química.....	C181
3.3.3.- Reacción de primer orden.....	C182
3.3.4.- Reacciones instantáneas.....	C185
3.3.5.- Reacción de segundo orden.....	C190
3.3.6.- Absorción simultanea de dos reactivos gaseosos.....	C195
3.3.7.- Reaccion irreversible de orden general.....	C199
3.3.8.- Reacciones consecutivas.....	C200
3.3.9.- Aumento de la temperatura en la superficie del Aborbente.....	C205
3.3.10.- Absorción Física.....	C206

APENDICE CUATRO.

FUNCION ERROR.....	C207
--------------------	------

APENDICE CINCO.

METODO DE LA SOLUCION DE LA ECUACION DIFERENCIAL DE

DERIVADAS PARCIALES. (208)

BIBLIOGRAFIA.

REFERENCIAS.

OBJETIVOS:

- 1.- Proponer el modelo de un reactor químico a partir de una columna de espuma.
- 2.- Desarrollar y proponer un modelo matemático para la ecuación de diseño de un reactor químico.
- 3.- Analizar los efectos de los fenómenos interfaciales gas-liquido en el diseño del reactor.
- 4.- Analizar la estabilidad de espumas.
- 5.- Obtener la expresión matemática de la rapidez de absorción con reacción química, para cada tipo de reacción química.
- 6.- Determinar cual paso es el que controla para el sistema gas-liquido. Si es el paso en la absorción o el paso en la reacción química.
- 7.- Determinar el efecto de área interfacial por unidad de volumen, en el diseño del reactor químico.
- 8.- Simular el reactor químico, para la síntesis de urea a partir de CO_2 gaseoso y NH_3 líquido, aplicando el modelo matemático.
- 9.- Definir algunos sistemas gas-liquido, para ser empleados en este modelo.

PROLOGO.

Por tratarse de un tema novedoso en esta tesis, tuvimos que reunir gran cantidad de información, analizarla para aplicarla en nuestro propósito específico de desarrollar un modelo matemático para un reactor químico cuya estructura interna es una columna de espuma. El manejo de la información fué de la siguiente forma:

1.- Obtener información de propiedades físicas de espumas y definición de las espumas, de la cual desarrollamos un resumen y lo anexamos como un apéndice, debido a que es necesaria para la elaboración de la tesis.

2.- Definir la relación entre los fenómenos interfaciales con las propiedades termodinámicas, necesarias en nuestro modelo de reactor.

3.- Obtener y concentrar la información acerca del mecanismo transporte del gas y en el líquido, dado por la primera y segunda ley de Fick. Como las soluciones al problema difusión con reacción química.

Toda la información anterior la hemos presentado en un apéndice, al final de ésta tesis, para referencia rápida.

En consecuencia la estructura de este trabajo es:

En el primer capítulo que incluye la INTRODUCCION, explicamos a grandes rasgos el contenido de la tesis.

En el segundo capítulo: manejamos ALGUNOS EJEMPLOS PARA EL SISTEMA GAS-LIQUIDO, en la que seleccionamos la reacción de la síntesis de la Urea, que, posteriormente la utilizaremos para la simulación teórica del modelo matemático.

En el tercer capítulo: deducimos el modelo matemático para diseñar un reactor químico para un sistema gas-líquido (ecuación de diseño).

Al desarrollar el modelo matemático; como estamos combinando una operación unitaria (absorción) con un proceso químico (reacción química), es necesario establecer los antecedentes de absorción física y de ahí desarrollar el modelo matemático con el cual podamos diseñar un reactor químico para un sistema gas-líquido (considerando como estructura interna una columna de espuma).

Para demostrar que el modelo matemático obtenido en este trabajo es necesario simula el reactor químico; para este caso hemos seleccionado la síntesis de Urea, en esta no se llevo a cabo experimentalmente el modelo, por falta de recursos económicos, técnicos y de apoyo.

APENDICES:

Los apéndices los presentamos en los siguientes tres capítulos:

APENDICE UNO: PROPIEDADES FISICAS DE LAS ESPUMAS.

APENDICE DOS: FENOMENOS INTERFACIALES.

APENDICE TRES: EXPRESIONES GENERALES QUE PREDICEN LA ABSORCION CON REACCION QUIMICA Y SU SOLUCION MATEMATICA.

En este caso consideraremos a la absorción dentro de un líquido estático, debido a la estructura de la espuma.

CAPITULO UNO.
INTRODUCCION.

CAPITULO UNO.

INTRODUCCION.

Para un sistema gas-líquido, en donde hay reacción química, es difícil establecer un modelo matemático para poder diseñar un reactor químico, ya que se combina un proceso químico con una operación unitaria (absorción).

En nuestra tesis desarrollaremos un modelo matemático para poder diseñar un reactor químico para un sistema gas-líquido, proponiendo como estructura interna del reactor una columna de espuma, al considerar una espuma como estructura debemos conocer las propiedades físicas como termodinámicas de las espumas para poder desarrollar nuestro modelo.

Un sistema gas-líquido, decimos que es un sistema disperso.

Y que dentro de la dispersión de gas en el líquido se pueden tener dos clases de sistemas:

En la primera clase: es cuando las burbujas de gas están aisladas unas de otras, debido a la relación volumétrica gas-líquido menor a uno, es decir el volumen del gas es menor al volumen del líquido permitiendo que en el líquido existán movimientos convectivos.

En la segunda clase: es cuando las burbujas de gas se encuentran formando una espuma, es decir que hay un enjambre de burbujas, como por ejemplo la espuma de jabón ó la espuma que se forma en el cuello de bebidas carbonatadas.

En esta clase de espumas la relación volumétrica gas-líquido es mucho mayor a uno, es decir el volumen del gas es mucho mayor al volumen del líquido, este sistema es muy inestable, debido a sus propiedades físicas y fisicoquímicas que a continuación explicaremos.

1.- La coalescencia de las burbujas, esto es debido a que las burbujas chocan entre sí, provocando el rompimiento de ellas, este

fenomeno de coalescencia es debido a la disminución del espesor diferencial que existe entre dos burbujas, denominado (θ) como se muestra en la figura 1, mejor conocido como la pared de la burbuja ó película de la burbuja, como se señala en la literatura (Cadsortive bubble separation techniques, Lemlich). La disminución del espesor diferencial (θ), es debido al drenamiento del liquido por la succión en los bordes de plateau (que más adelante explicaremos).

2.- Otra causa por la cual el sistema puede ser inestable es:

Que existe una marcada diferencia de presión dentro de la burbuja cuando la geometría no es esférica, como consecuencia de sus radios de curvatura diferentes.

La ecuación de Laplace, nos predice la diferencia de presión que existe en la pared de la burbuja y en el borde donde se junta con otras burbujas, y la ecuación es:

$$\Delta P = 2\gamma/r \dots\dots\dots(1)$$

Donde γ : Tensión interfacial.
 r : radio de la burbuja esférica.

Esta diferencia de presión que hay en la pared de la burbuja y en el borde dá el pontencial dinámico en el liquido para que sea transportado este a través del espesor que separa a las burbujas, mejor conocido este fenómeno en espumas como drenaje del liquido a través de las películas, llevando consigo una deformación en la burbuja de gas.

La ecuación que predice la diferencia de presión en burbujas deformadas es la ecuación de Young-La place.

$$\Delta P = \gamma(1/R_1 + 1/R_2) \dots\dots\dots(2)$$

3.- Otra causa de inestabilidad de este sistema es por la reducción del área interfacial debido a la transferencia de masa del gas hacia el seno del liquido y de burbujas pequeñas hacia

burbujas grandes circundantes, provocando una deformación en la burbuja. Ya que hemos mencionado el término de área interfacial podemos decir que ésta es una importante variable de diseño y está asociada con la cantidad de gas que se transfiere y reacciona con el líquido. Por lo tanto, está relacionada con la rapidez de absorción con reacción química.

Esta variable está relacionada con el diámetro de orificio en el generador de espuma y con la tensión superficial del líquido donde se genera la burbuja del método utilizado para generar la espuma, como lo mencionamos en el apéndice uno.

4.- En la formación de la burbuja se puede tener una inestabilidad termodinámica debido a la alta tensión superficial del líquido, lo que provoca una malformación de las burbujas; y por lo tanto se formarán burbujas de radios no uniformes, presentando un equilibrio mecánico inestable.

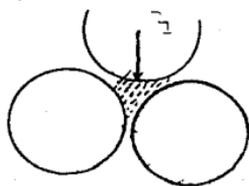
Al formar una espuma de la segunda clase, anteriormente, al ser el volumen del gas mayor al volumen del líquido, no existen movimientos convectivos en el líquido y la única fuerza que se ejerce es la fuerza gravitacional, y el líquido fluye con flujo laminar por el espacio que existe entre las burbujas, al cual denominaremos como los bordes de plateau.

Los bordes de plateau son donde las burbujas se unen; éstos pueden ser de ángulos tetrahedrales de 109° , en el caso donde se juntan cuatro burbujas; cuando se juntan tres burbujas o bordes, el ángulo es dihedral de 120° . De aquí viene el concepto de espumas de alta y baja densidad; las espumas de alta densidad también las podemos llamar espumas ricas en líquido y las espumas de baja densidad las podemos llamar espumas pobres en líquido.

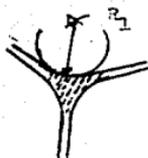
Debido a la cantidad de líquido contenido en los bordes, las espumas de alta densidad pueden ser espumas tetrahedrales o espumas dihedrales, que son burbujas esféricas, como se muestra en la figura 2.

Las espumas de baja densidad, pueden ser espumas polihedrales en

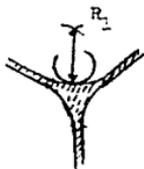
dónde más del 74% del volumen total es ocupado por las casi burbujas esféricas.



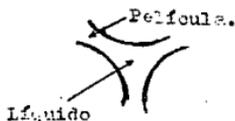
(a)



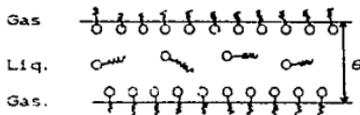
(b)



(c)



(d)



○ → PARTE LIOFILICA.
 ● → PARTE LIOFOBICA.

Figura. 1. - Bordes de Plateau:

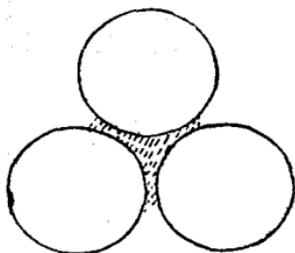
a) y b) - Representación esquemática de la formación de un borde de Plateau con radios de curvatura R_1 .

c) - Representación del borde y las paredes de la burbuja.

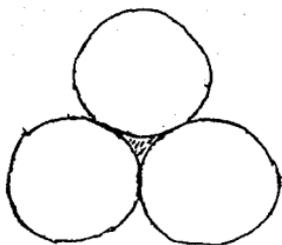
d) - Representación esquemática de la pared de una burbuja conteniendo un surfactante con parte liofilica (○), y una parte liofobica (●).

Las espumas de alta densidad son más estables que las espumas de baja densidad, y éstas pueden persistir por un periodo de tiempo más largo, si la viscosidad del líquido es elevada y si se le

agrega algún tensoactivo para evitar el adelgazamiento excesivo de la pared (figura 3).



a. - Espumas de alta densidad.



b. - espumas de baja densidad.

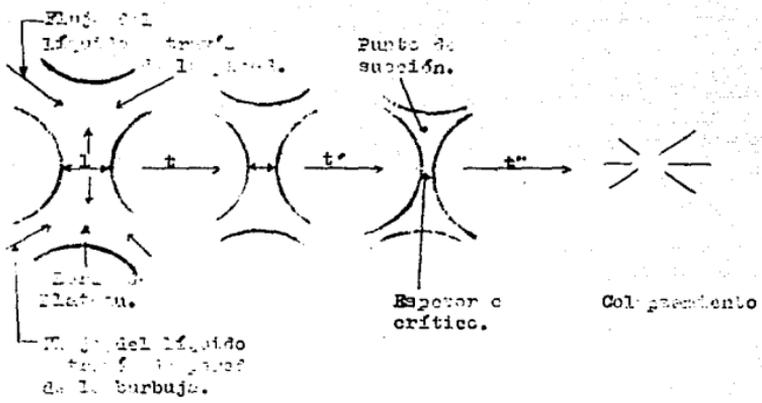
Figura 2.- Representación de espumas de alta y baja densidad.

Los bordes de plateau son los responsables de la succión capilar ejercida por el líquido en las paredes de la burbuja, y el drenaje correspondiente provoca una reducción en el espesor de la pared de las burbujas separadas por la misma, denominada θ (figura 1), provocando una deformación en la burbuja.

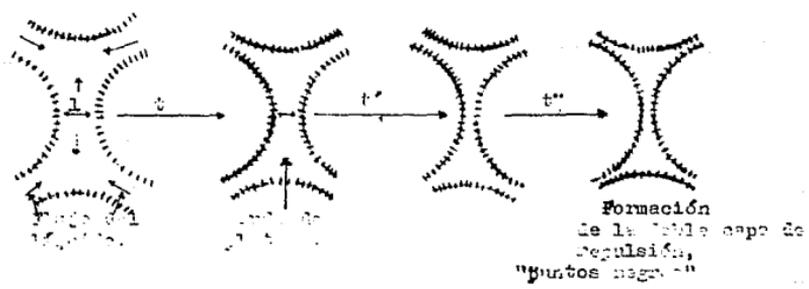
La mayor parte del líquido para espumas polihedrales está contenido en los bordes de plateau y sujeto a un flujo laminar debido a la influencia de la gravedad, el flujo intersticial es la principal fuente del drenaje en espumas de baja densidad, al reducir el espesor (θ), se provoca que las burbujas choquen entre sí, provocando la coalescencia de estas.

Las espumas de baja densidad pueden persistir, agregando algún tensoactivo que reduzca la tensión superficial del líquido, produciéndose un fenómeno similar al de una tubería rugosa en la pared de la burbuja con la orientación de la parte hidrofílica hacia el líquido y la parte hidrofóbica hacia el gas, así como el efecto de una doble capa ejerciéndose una fuerza de repulsión, debido a las fuerzas de Van der Waals.

Se forman además los "puntos negros" que son característicos de la persistencia de las paredes de la burbuja, y se producen cuando la película es muy delgada, dando lugar a la formación de una doble capa entre las moléculas de tensoactivos. Haciendo incidir luz a un cierto ángulo, se pueden apreciar estos puntos negros, por ejemplo, al observar la espuma de jabón se puede ver que hay unas manchas azul fuerte alrededor de una burbuja, y ésta dura un periodo de tiempo, debido al surfactante, que da un tiempo de vida más largo a las burbujas, a pesar que se deformen éstas, alcanzando un valor crítico en la pared para que no colapse (figura 3), provocando que la viscosidad superficial del líquido sea mayor y se estabilice la burbuja, aunque el adelgazamiento en la pared alcance su punto crítico, donde cualquier otra espuma sin tensoactivo se colapsaría.



a) Espuma inestable; $dl/dr \sim \mu$.



b) Espuma estable; $dl/dr \sim \mu$.

Figura 3. - Adelgazamiento de una pared de una espuma, formación de los black spots.

Se puede lograr una relación volumétrica gas-líquido mayor a uno, mediante la adición de un gas inerte que funcione como espumante lo que además provoca que la transferencia sea selectiva y no todo el gas se disuelva en el líquido, evitando una reducción drástica del área interfacial.

Al agregar un gas inerte tendremos una mayor eficiencia de la reacción debido a que este ácarrea al reactivo gaseoso, el cual reacciona selectivamente con el reactivo líquido, teniendo un área de contacto mayor y un tiempo de residencia mayor que otro tipo de sistema gas-líquido para la misma reacción. Se logrará una mayor eficiencia en la reacción para una columna de espuma debido a que la mayor parte del reactivo gaseoso estará en contacto con el reactivo líquido, ocurriendo un transporte de gas hacia la interfase gas-líquido, y de esta interfase hacia el seno del líquido, por difusión acompañada por la reacción química.

El transporte de gas en el líquido será considerando: Primero como una absorción simple y luego el caso cuando la absorción está acompañada por una reacción química.

i).- Para el caso de una absorción simple; tenemos que el flux o rapidez neta de transferencia por difusión a través de la unidad de área de un plano perpendicular para la x-axial y a un momento dado es:

$$F = -Dx \frac{\partial C}{\partial x} \dots\dots\dots (4)$$

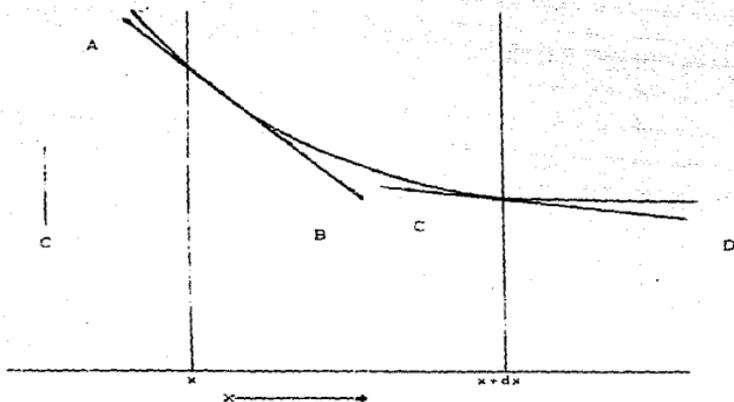


Figura 4.- Perfil de concentración del soluto disolviéndose.

Donde $(\partial C / \partial X)$ es el gradiente en x y a un momento dado en $(\text{masa}) / (\text{L}^3) / \text{L}$. D es el coeficiente de difusión dado en $(\text{L}^2) / \text{tiempo}$, F está dado en $(\text{masa}) / (\text{longitud})^2 (\text{tiempo})$.

Tomando un elemento de espesor diferencial, dx , y de unidad de sección transversal, dispuesta perpendicularmente para la x -axial (figura 4).

El gradiente de concentración en x (perfil A-B figura 4), es $\partial C / \partial X$, el gradiente de concentración en $(x+dx)$ (perfil C-D figura 4) es $(\partial C / \partial X + dx(\partial^2 C / \partial^2 X))$; la acumulación en el elemento diferencial es la rapidez de incremento de concentración multiplicado por su volumen, es igual a $dx(C \partial C / \partial t)$; así la rapidez neta de transferencia por difusión dentro del elemento es:

$-D(\frac{\partial C}{\partial x})$, y la rapidez neta de transferencia por difusión fuera del elemento de espesor diferencial es:

$$-D\left[\frac{\partial C}{\partial x} + dx\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)\right]$$

En un balance de materia para el elemento de espesor diferencial es:

$$[\text{Difusión}]_{\text{dentro}} - [\text{Difusión}]_{\text{fuera}} = \text{acumulación} \quad \dots\dots\dots(5)$$

Entonces:

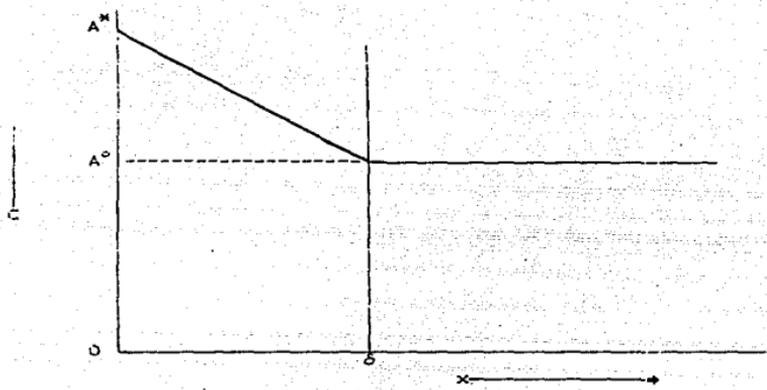
$$-D\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) - \left[-D\left(\frac{\partial C}{\partial x} + dx\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)\right)\right] = dx\left(\frac{\partial C}{\partial \tau}\right) \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$\text{o} \quad D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right) = \left(\frac{\partial C}{\partial \tau}\right) \quad \dots\dots\dots(6a)$$

que es la segunda ley de Fick, y la solución de esta ecuación diferencial es:

$$R = (A^* - A^0) \sqrt{D_A / \pi \tau} \quad \dots\dots\dots(7)$$

R; es la rapidez de absorción; A^* ; es la concentración del gas en la superficie; A^0 ; es la concentración del gas dentro del líquido con cualquier punto del líquido, debido a que es absorción simple y está disuelto en el líquido; D_A ; es el coeficiente de difusividad para gas-líquido; τ ; es el tiempo.



Figuro 3.- Difusión a través de la película.

(i). - Para el caso cuando hay reacción química aparece un término adicional en la ecuación de balance de masa (ecuación 5 y 6a).

$$[\text{Difusión}]_{\text{dentro}} - [\text{Difusión}]_{\text{fuera}} = [\text{acumulación}] + [\text{reacción}] \dots (8)$$

ó

$$-D\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) + D\left[\frac{\partial C}{\partial x} + dx\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)\right] = dx\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) + dx(r) \dots (9)$$

Entonces:

$$D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right) = \left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) + r \dots (10)$$

Esto lo podemos explicar más detalladamente, por medio del siguiente mecanismo e ilustrar en las figuras 6 y 7.

Paso 1.- Transferencia de gas a la interfase, con una rapidez, r.

$$r = k_g a_g (C_g - C_{ig})$$

Paso 2.- Equilibrio físico, relacionado por la ley de Henry.

$$r = \alpha C_{ig} = HMC_{il}$$

Paso 3.- Difusión de reactivos en el líquido, en la que ocurre una transferencia desde la interfase gas-líquido hacia el seno del líquido, acompañada por una reacción química (por unidad de volumen).

$$-Dx \frac{\partial C}{\partial x} + D \left[\frac{\partial C}{\partial x} + C \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right] dx = r dx + \frac{\partial C}{\partial \tau}$$

La reacción tomará lugar en la extensión donde el gas es absorbido por el líquido y éste únicamente puede ser absorbido por difusión dentro del líquido procedente de la interfase o superficie del líquido $x=0$.

Y la expresión general que predice el mecanismo de transferencia de la interfase hacia el seno del líquido, acompañada por una reacción química es:

$$Dx \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial \tau} + r \dots \dots \dots (11)$$

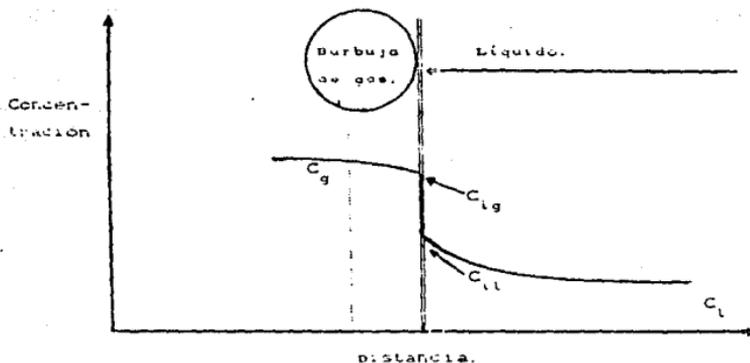


Figura 6.- perfil de concentración.

Donde la solución de esta ecuación con las condiciones a la frontera.

$$\begin{aligned}
 c &= A^* & ; & \quad x = 0 & ; & \quad \tau > 0 \\
 c &= A^0 & ; & \quad x > 0 & ; & \quad \tau = 0 \\
 c &= A^0 & ; & \quad x = \alpha & ; & \quad \tau > 0
 \end{aligned}$$

y con $A^0 = 0$; (Dackwerts 1950a, Gas-liquid reaction, pagina-31).
 Para el caso de una reacción de primer orden, la solución es:

$$R = A^* \sqrt{D_A k_1} \left[\operatorname{erf} \sqrt{k_1 \tau} + \frac{\exp(-k_1 \tau)}{\sqrt{k_1 \tau}} \right] \dots \dots \dots (12)$$

Donde:

R : es la rapidez de absorción con reacción química;

A^* : es la concentración del gas en la superficie;

D_A : es el coeficiente de difusividad de gas en líquido;

k_1 : es la constante de rapidez de reacción de primer orden.

Las unidades de R son: $[(\text{masa})/(\text{Ccm}^2)(\text{tiempo})]$.

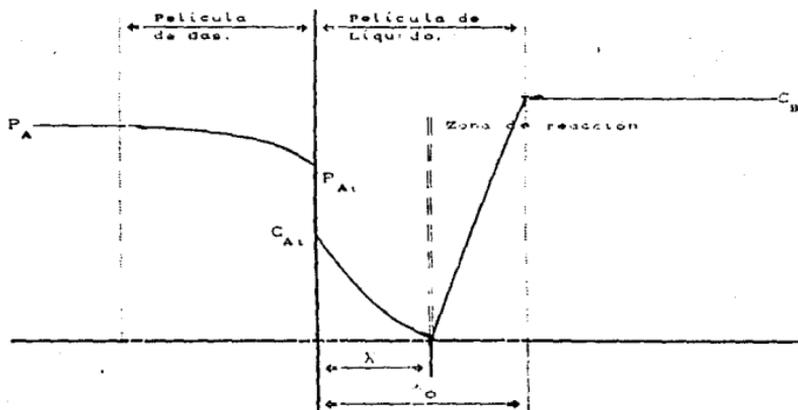


Figura 7.- Concentración de reactivos visualizadas por las películas, para una reacción rápida irreversible, infinita de cualquier orden de reacción: $A + bB \longrightarrow P$.

La solución de la ecuación diferencial es diferente para cada

orden y tipo de reacción, como lo podemos ver en el apéndice dos.
 En la figura 7 se muestra la teoría de la doble película.

DEDUCCION DEL MODELO MATEMATICO.

Una vez establecido el mecanismo de transporte del gas hacia el líquido y al obtener la expresión de rapidez de absorción con reacción química; ahora el problema es relacionar esta expresión con el balance de materia de un absorbedor; que en este caso la absorción es una operación unitaria.

El balance de materia para un absorbedor a contra corriente es:

$$G_g Y_1 - Y_2 = L_l (X_2 - X_1) \dots\dots\dots(13)$$

Donde:

- G_g : es el flujo de gas; [moles/tiempo].
- L_l : flujo del líquido; [moles·tiempo].
- X_1, X_2 : son las relaciones mol del líquido.
- Y_1, Y_2 : son las relaciones mol del gas.

El subíndice 1 corresponde al término de entrada y el subíndice 2 al término de la salida.

Las relaciones mol están dadas por:

$$X = \frac{x}{1-x} = \frac{\text{Fracción mol de A en el líquido}}{\text{Fracción mol de los componentes diferentes de A en el líquido}} \dots\dots(14)$$

En forma diferencial esta ecuación nos queda:

$$G_g dY = L_l dX \dots\dots\dots(15)$$

Este tema de absorción es considerado en los libros de procesos de separación, de lo cual nosotros tomamos esta operación unitaria y la combinamos cuando en la absorción está acompañada por una reacción química.

Para el caso cuando ocurre reacción química, la forma de la reacción es:



Haciendo un balance estequiométrico, tenemos:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{moles de A} \\ \text{reaccionados del gas} \end{array} \right\} = \frac{1}{b} \left\{ \begin{array}{l} \text{moles de B reaccionados} \\ \text{del líquido.} \end{array} \right\}$$

$$GdY_A = - \frac{LdX_B}{b} = Gd\left(\frac{P_A}{\Pi}\right) = - \frac{L}{b} d\left(\frac{C_B}{C_T}\right) \dots\dots\dots(17)$$

$$\Pi = P_A + P_B + \dots + P_U \dots\dots\dots(18)$$

$$C_T = C_A + C_B + \dots + C_U \dots\dots\dots(19)$$

Donde:

- Π : es la presión total en la fase gaseosa.
- C_T : es la concentración total en la fase líquida.
- P_A : Presión del gas A; reactivo gaseoso.
- C_B : Concentración del líquido B; reactivo líquido.

El segundo término de la ecuación (17), es para el caso de un sistema diluido.

La altura del reactor está fundamentada por la combinación del balance de materia y la ecuación de rapidez de absorción con reacción química, y con un simple análisis dimensional podemos obtener la expresión matemática para poder diseñar el reactor, a partir de la ecuación anterior.

En el análisis dimensional tenemos:

G = [masa/tiempo].

dY = adimensional.

L = [masa/tiempo]

dX = adimensional.

b = adimensional, factor estequiométrico.

Entonces la ecuación la igualamos a:

$$GdY_A = - \frac{1}{b} LdX_B = \left\{ \frac{\text{moles reaccio-}}{\text{nados de A.}} \right\} \left\{ \frac{\text{drea}}{\text{interf.}} \right\} \left\{ \frac{\text{Altura}}{\text{del}} \right\} \left\{ \frac{\text{drea}}{\text{de la}} \right\}$$

$$\left\{ \frac{\text{drea in-}}{\text{terfacial. po.}} \right\} \left\{ \frac{\text{unidad}}{\text{de vol.}} \right\} \left\{ \frac{\text{elemento}}{\text{trona}} \right\}$$

$$GdY = - \frac{LdX}{b} = RaA_1(dh) \dots \dots \dots (20)$$

Donde :

R = Es la rapidez de absorción co reacción química; [masa/(L²tiempo)].

a = Área interfacial: [L²/L³].

A₁ = Área de la sección transversal; [L²]: A₁ = πR_i².

π : 3.1416.

R_i: Radio del reactor.

dh: altura diferencial del reactor, con limites entre h=0 y h=h.

Como observamos, se cumple dimensionalmente la igualdad, y la ecuación obtenida involucra los gastos de alimentación, la rapidez de absorción con reacción química, el área interfacial, que es una principal variable de diseño y su evaluación se discute en el apéndice uno. La relación de área de sección transversal por la altura nos da el volúmen del reactor.

Reagrupando términos, para un sistema diluido tenemos la ecuación de la siguiente forma:

$$\int_0^h dh = h = \frac{G}{\pi} \int_P^A \frac{AZ}{A_1} \frac{dP_A}{CR_1 a A_1} = - \frac{L}{bC_T} \int_{C_{B2}}^{C_{B1}} \frac{dC_B}{CR_1 a A_1}$$

que es la ecuación de diseño para un reactor químico, para un sistema gas-líquido.

Donde:

G_g = volumen del gas dado en [masa/tiempo].

Π = Presión total de reactivos en la fase gaseosa.

dP_A = variación de la presión del gas a medida que reacciona y se transfiere.

R = rapidez de absorción con reacción química, en función de la concentración.

a = área interfacial, en función de la tensión superficial del líquido, de la viscosidad, densidad, del Re del gas, diámetro de la columna, de la transferencia de masa de gas.

A_1 = área de sección transversal, dada por:

$A_1 = \pi R_1^2$; y el radio lo daremos en función de la altura, con la relación de:

$$R_1 = \left(\frac{h}{S} \right)$$

Para poder simular el reactor debemos seleccionar una reacción química y diseñar el reactor.

Para este sistema hemos seleccionado la reacción de absorción de CO_2 en amoníaco (NH_3) líquido para sintetizar urea. En el capítulo dos se describirá esta reacción, con más detalle.

CAPITULO DOS.
ALGUNOS EJEMPLOS PARA EL SISTEMA GAS LIQUIDO.

CAPITULO DOS.

ALGUNOS EJEMPLOS PARA EL SISTEMA GAS LIQUIDO.

2.1. - GENERALIDADES.

Las reacciones discutidas en este capítulo se han seleccionado debido a que se han estudiado como reacciones heterogéneas de gas-liquido y sus cinéticas están establecidas razonablemente, aun cuando sus mecanismos no. Son, en realidad, ejemplos de reacciones gas-liquido a las cuales se le puede aplicar el tratamiento teórico expuesto en los capítulos precedentes. Hay otros casos en los cuales este no puede aplicarse, debido a que las cinéticas de la reacción son desconocidas, son demasiado complicadas, o se presentan ambas situaciones.

Una reacción para el sistema gas-liquido de gran importancia práctica es la absorción de gas en solución acuosa de ácido nítrico, como ocurre en la fabricación del ácido nítrico.

En esta reacción se involucran reacciones tanto en la fase gaseosa como en la fase líquida. El mecanismo de reacción es demasiado complicado y aún no se conoce completamente, a pesar de la gran cantidad de información con la que se cuenta.

Por otro lado, las cinéticas de las reacciones involucradas en el proceso industrialmente importante de absorción de dióxido de carbono (ver más adelante), son en general simples y bien comprendidos. En este caso el único problema es la poca información con que se cuenta, debido a que los datos cinéticos no son fácil de obtener en México ya que la mayor información sobre los datos experimentales de la cinética de la reacción son publicados en el extranjero, como por ejemplo la ex-URRS, Polonia, Alemania.

Estas reacciones sirven como buenos ejemplos para probar la aplicación de la teoría de reacciones gas-líquido. Empezaremos la prueba con reacciones simples, desarrollando la teoría con este tipo de reacciones para después extenderla a reacciones más complicadas.

A continuación se mencionan algunas otras reacciones relativamente simples, que en algunos casos son de interés industrial; para las cuales la información de la teoría cinética es escasa, debido a que se encuentra guardada bajo patente y se complica el acceso a la información. En otros casos podemos obtener información de reacciones simples para probar la teoría o para medir parámetros tales como el área de interfase entre el líquido y el gas.

2.1.1.- EJEMPLOS DE PROCESOS DE IMPORTANCIA INDUSTRIAL DONDE LA ABSORCIÓN DE GAS ES ACOMPAÑADA POR UNA REACCIÓN QUÍMICA.

1.- Reacciones que involucran CO_2 , COS , H_2S , Cl_2 .

(I) Absorción de CO_2 y Cl_2 en soluciones acuosas de sulfuro de bario para la producción de BaCO_3 y BaCl_2 , respectivamente.

(II) Absorción de CO_2 en lechadas de cal para la producción de CaCO_3 precipitado.

(III) Absorción de CO_2 en suspensiones acuosas de MgO para la producción de MgCO_3 básico.

(IV) Absorción de CO_2 en suspensiones acuosas de CaS .

(V) Absorción de CO_2 en soluciones de silicato de sodio.

(VI) Absorción de CO_2 en soluciones acuosas de Na_2S .

(VII) Absorción de CO_2 en soluciones acuosas de Carbamato de potasio o de aminas, para la eliminación de CO_2 del gas de síntesis.

2.- Reacciones que involucran CS_2 .

Absorción en soluciones de aminas acuosas para la producción de ditiocarbonatos.

3. - Reacciones que involucran O_2 .

(I) Absorción de O_2 en soluciones acuosas de $CuCl$ para la conversión a $CuCl_2$ y oxiclورو de cobre.

(II) Oxidación de Na_2SO_3 por aire u oxígeno; utilizado para establecer las características del equipo de absorción.

(III) Oxidación de acetaldehído, buteraldehído, etc., con aire, para la producción de los ácidos y los ácidos anhídridos correspondientes.

(IV) Oxidación de ciclohexano hacia ácido adípico.

(V) oxidación de cumeno hacia hidróxido de cumeno (precursor del percloro etileno).

(VI) Oxidación de tolueno con aire a ácido benzoico.

4. - Reacciones que involucran Cl_2 .

A. - Adición por Cloración.

(I) Reacción entre Cl_2 y C_2H_4 en medio de $C_2H_4Cl_2$.

(II) Reacción entre Cl_2 y C_3H_6 en medio de $C_3H_6Cl_2$.

(III) Reacción entre Cl_2 y C_2H_2 .

(IV) Reacción entre Cl_2 y tricloro etileno para dar pentacloroetano (precursor del percloro etileno).

B. - Substitución por cloración.

(I) Cloración de una variedad de compuestos orgánicos tales como benceno, tolueno (cadena alateral así como también nuclear), Fenoles, etc..

C. - Diversos.

(I) Reacción de Cl_2 con sulfuro o monocloruro de sulfuro para dar dicloruro de sulfuro.

- (III) Reacción de Cl_2 con PCl_3 para dar PCl_5 .
(IV) Reacción de Cl_2 con FeCl_2 para dar FeCl_3 .

5. - Reacciones que involucran SO_3 .

Absorción de SO_3 con H_2SO_4 para la producción de Oleum.

6. - Reacciones que involucran NO_2 .

Absorción en agua para la producción de HNO_3 .

7. - Reacciones que involucran COCl_2 .

Absorción de COCl_2 en soluciones alcalinas.

8. - Reacciones que involucran H_2 .

Hidrogenación de una variedad de compuestos orgánicos insaturados con la presencia de catalizadores.

9. - Reacciones que involucran Deuterio.

Proceso de Amoníaco-Hidrógeno para la separación de Deuterio.

10. - Reacciones que involucran Olefinas.

(I) Absorción de isobutileno en soluciones acuosas de H_2SO_4 para la producción de butanol terciario y para la polimerización hacia di-iso y tri-isobutileno.

(II) Absorción de isobutileno en fenoles y en fenoles sustituidos con la presencia de H_2SO_4 como un catalizador para la producción de los correspondientes productos alquilo.

(III) Absorción de butadieno en complejos de Amoníaco cuproso.

(IV) Absorción de butenos en H_2SO_4 para la conversión de butanol secundario.

(V) Absorción de acetileno en soluciones $CuCl_2$ para convertirlo a vinil acetileno.

(VI) Absorción de etileno en benceno para producir etilbenceno usando como catalizador $AlCl_3$.

(VII) Absorción de acetileno en tricloruro de arsénico disuelto en $C_2H_2Cl_4$ para la producción de clorovinildicloroarsina.

(VIII) Absorción de etileno en mono o bi cloruro de sulfuro disuelto en bencilcloruro para la producción de bicloro dietilsulfuro.

11. - Reacciones que involucran SO_2 .

(I) Absorción de SO_2 en soluciones acuosas de $NaHSO_3$ y Na_2SO_3 con la presencia de polvo de zinc para producir ditionita.

(II) Reducción de SO_2 en SO_3^-/HSO_3^- con una solución buffer con amalgama de $NaHg$.

(III) Absorción de SO_2 en soluciones acuosas de $NaNO_2$ y de polvo de zinc para la producción de hidroxilamina.

12. - Reacciones que involucran HCl y HBr .

(I) Absorción de HCl y HBr en alcoholes mayores para la producción del correspondiente haluro de alquil (ejemplo alcohol lauril a cloruro lauril o bromuro).

(II) Adición de HBr a alfa olefinas para la producción de bromuro de alquil (con átomo de bromo terminal), ejemplo: undecil etano de metilo reaccionando con HBr .

(III) Adición de HCl en acetileno de vinil para la producción de cloropreno.

2.2.- SELECCION DE LA REACCION Y SOLUCION DEL MODELO PARTICULAR.

Para el sistema analizado, de la reacción gas-líquido, hemos seleccionado la reacción CO_2 en NH_3 (amoníaco líquido) para producir urea, debido a dos situaciones importantes:

La primera es que durante los cursos de Tecnología de Servicios, Ingeniería de Procesos, Diseño de equipo y Procesos petroquímicos, desarrolló los trabajos para un proceso de Urea, los cuales deberían de contener descripción del proceso, diagrama de flujo, servicios auxiliares, límites de batería, balance de materia, condiciones en cada una de las corrientes de proceso, diagrama de instrumentación, diagrama de bloques, y diseño de algunos equipos del proceso.

En segundo lugar debido a que esta síntesis tiene gran importancia en la industria agroquímica en México y la empresa que se dedica a producirlo es Fertilizantes de México, en donde únicamente se conoce el proceso y no se tiene información de la cinética química de la reacción que en realidad, no se lleva en un solo paso, sino que ocurre en dos pasos.

La sección de síntesis constituye la parte medular de los procesos de urea, debido a que ahí se lleva la reacción química y la recuperación de materias primas, y su descontrol afecta la operación de los equipos de las otras secciones.

Con el presente trabajo se pretende diseñar un reactor químico con mayor eficiencia en la reacción, mayor facilidad en la operación y mejor control de las principales variables del proceso que intervienen en la sección de síntesis, estableciendo los rangos de operación dentro de los cuales el proceso se mantiene estable y con máxima eficiencia. Las principales variables son la presión, la temperatura, estabilidad de la espuma, área interfacial.

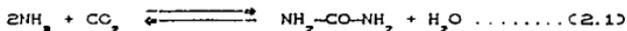
El proceso de síntesis de urea, se debe llevar a cabo en condiciones de presión y temperatura elevadas. En estas condiciones el carbamato de amonio formado es muy corrosivo, y por esta razón es importante establecer los criterios básicos para reducir los efectos de corrosión, lo que se logra con la adición de oxígeno en las corrientes gaseosas como medio de pasivación, teniendo cuidado de no agregar un exceso, ya que con mezclas de oxígeno, hidrógeno y amoníaco existe la posibilidad de explosión. Esto se puede predecir por medio de un método del cual se obtienen los límites de explosividad, mismos que se representan en un diagrama ternario, donde se especifica una zona de explosión.

Esto último no lo analizaremos debido a que no tiene relación con el modelo matemático establecido en el capítulo tres de esta tesis.

2.2.1.- ANALISIS DE LOS FACTORES QUE AFECTAN LA REACCION.

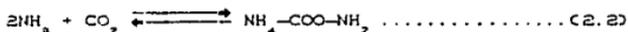
2.2.2.1.- CARACTERISTICAS DE LA REACCION.

La reacción total para producir urea apartir de amoniaco y bióxido de carbono es la siguiente:

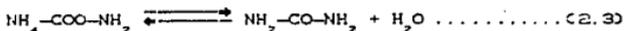


La reacción en realidad no se efectúa de está manera, sino que se realiza en dos pasos:

1).- Formación de carbamato de amonio.



2).- Formación de urea y agua apartir de carbamato de amonio.



CARACTERISTICAS DE CADA REACCION.

1).- Formación de carbamato de amonio.

- a) La reacción se efectúa espontaneamente y rápidamente.
- b) Es altamente exotérmica con un $\Delta H_1 = -35$ Kcal/gmol a una presión de 140 kg/cm^2 y a 180°C .
- c) La reacción únicamente se lleva en medio líquido.
- d) No se requiere presiones y temperaturas elevadas.
- e) La conversión es casi del 100%.

2).- Formación de urea y agua apartir de carbamato de amonio.

- a) Se requiere temperaturas y presiones elevadas ($130-150 \text{ kg/cm}^2$ y $175-182^\circ\text{C}$).

- b) Se tiene una conversión de 55-65 % de Urea.
- c) La reacción es endotérmica, con un $\Delta H = 7.0$ kcal/gmol de urea, con una presión de 140 kg/cm^2 y $(175-182)^\circ\text{C}$.
- d) Se efectúa en fase líquida.
- e) La reacción requiere de 10-30 minutos para alcanzar el equilibrio.

2.2.2. - FACTORES QUE AFECTAN LA REACCION QUIMICA.

2.2.2.1. - EFECTO DEL EXCESO DE AMONIACO EN LA CONVERSION.

El exceso de amoniaco afecta positivamente la deshidratación de carbamato de amonio a urea. En la figura 2.1, se observa que al aumentar el % de exceso de amoniaco; la conversión aumenta hasta valores cercanos al 150% de exceso. Por arriba de este valor la variación es mínima.

Considerando lo anterior hay que tener especial cuidado de no exceder mucho este límite, que entre otras cosas haría que el reactor químico fuese de mayor capacidad. Además, un alto exceso puede provocar variaciones en la temperatura de la mezcla reaccionante.

Experimentalmente se ha demostrado que para tener una eficiencia máxima de conversión de CO_2 a urea del 55-65%, es necesario tener un exceso de amoniaco de aproximadamente 150%.

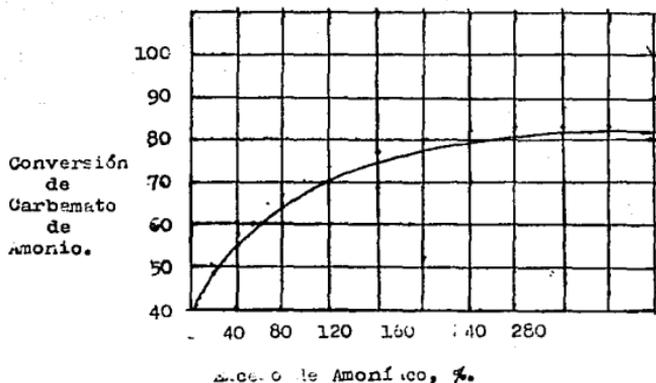


Figura 2.1.- Efecto del % del exceso de amoníaco.
 (gráfica obtenida del manual de operación de una planta de urea).

2.2.2.2.- EFECTO DEL EXCESO DE AGUA EN LA CONVERSION.

Este parámetro tiene un efecto negativo en la conversión de Carbamato de Amonio a Urea, al aumentar la cantidad de Agua el porcentaje de conversión disminuye. Esto principalmente como resultado del desplazamiento de la reacción global de productos a reactivos, como lo podemos deducir de la ecuación 2.1.

Sin embargo, como la reacción se lleva acabo en un medio liquido, el agua es indispensable en cierta cantidad. Si el agua fuera insuficiente por algún motivo podría provocar la solidificación del carbamato de Amonio, que en el mismo reactor provocaría problemas.

En la figura 2.2. se muestra el efecto del exceso de agua y Amoníaco en la conversión de carbamato de Amonio a urea. Para relaciones molares H_2O/CO_2 en aumento, la conversión disminuye notablemente. En la figura 2.3, se observa el efecto del exceso del agua agregada a diferentes temperaturas y tiempos de calentamiento.

En la práctica se debe tener una relación molar de H_2O/CO_2 de 0.4-0.5. Los tiempos de calentamiento, aunque afectan positivamente la reacción, no deberán ser mayores a una hora, de lo contrario la cantidad de biuret aumentaría notablemente.

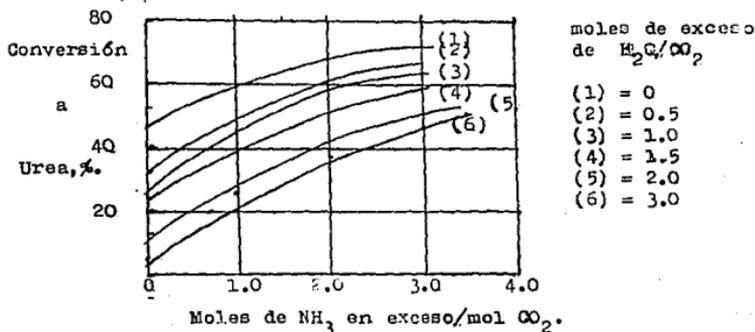


Figura. 2.2. - Efecto del exceso de Agua y Amoníaco.

2.2.3. - EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA CONVERSION A UREA.

El incremento de la temperatura provoca el incremento en la conversión de carbamato de Amoníaco a Urea. En la figura 2.3 y figura 2.4 se muestra esta variación.

Para temperaturas por arriba de $182^{\circ}C$ la variación del porcentaje de conversión casi no varía. Esto tiene gran importancia en la calidad del producto final, ya que por arriba de $182^{\circ}C$ la rapidez de producción de biuret aumenta considerablemente.

Es por esto, que el rango de operación normal en la sección de síntesis es de $176-182^{\circ}C$.

Además el efecto de la temperatura afecta a la rapidez de reacción dada por la ecuación de Arrhenius, la cual se determina en forma experimental.

$$\ln k_{21} = - (9487/T) + 18.1 \dots\dots\dots (2.4)$$

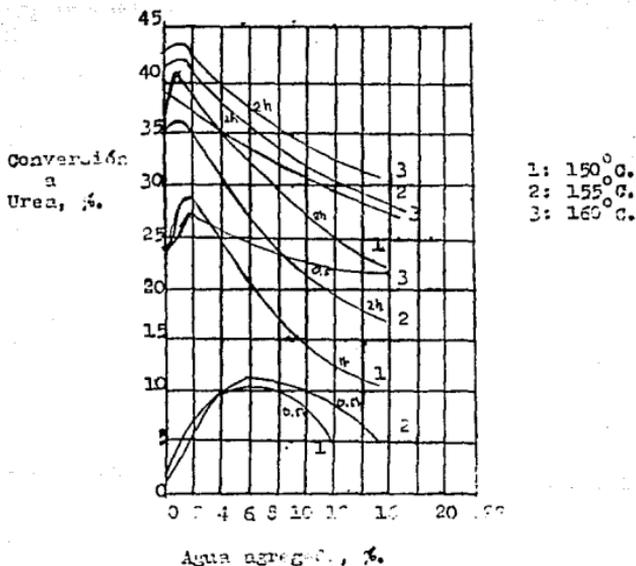


Figura 2.3 - Efecto del exceso de agua, a diferentes temperaturas. (Gráfica obtenida del manual de operación de una planta de urea.

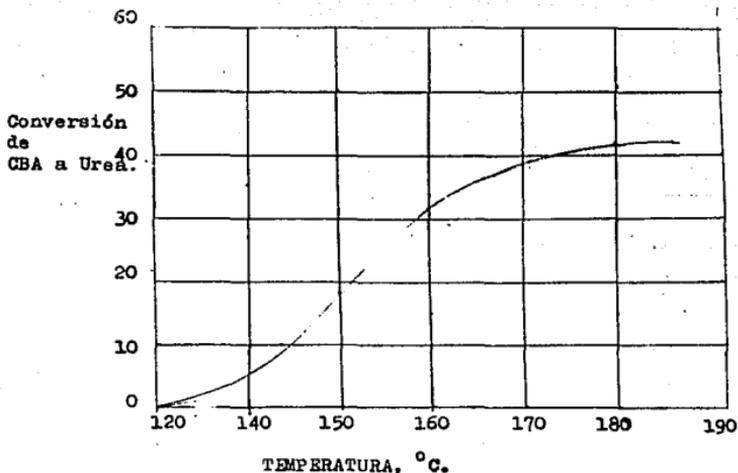


Figura 2.4. - Efecto de la temperatura en la conversión a Urea, gráfica obtenida del manual de operación de una planta de urea.

2.2.4. - FACTORES CINÉTICOS DE LA SÍNTESIS DE LA UREA, MODELO CINÉTICO.

En estas secciones hemos desarrollado un resumen de los artículos que describen el modelo cinético de la síntesis de urea, el cual utilizaremos para la sustitución con los datos experimentales obtenidos en el laboratorio de control de calidad de la planta de pajaritos en Fertimex, debido a que en los artículos únicamente describen el orden, la ecuación cinética y la constante de rapidez de reacción química.

En el método experimental obtuvimos los resultados de las fracciones masa en la composición de una muestra de solución de urea a diferentes tiempos, temperaturas y relaciones molares, mismos que los reportamos en tablas en este capítulo y en el consecutivo.

En este método describimos como manejamos las principales variables e hicimos la determinaciones experimentales en el

laboratorio.

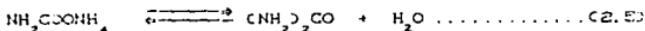
Como hemos mencionado la síntesis de urea a partir de amoníaco y bióxido de carbono es un proceso complejo.

El proceso de síntesis opera en un rango de temperaturas de 170-1200°C, y relaciones molares de $\text{NH}_3/\text{CO}_2 = 2-4$, $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 0-1.2$; y a altas presiones de 10-30 MPa.

Este sistema consiste prácticamente de cinco componentes, la fase líquida está compuesta de amoníaco (A), bióxido de carbono (C), carbamato de amonio (C), urea (U), y agua (W). La fracción de compuestos formados como resultado de la descomposición de la urea, como biuret y triuret los consideraremos insignificantes y pueden ser despreciados. La concentración total de amoníaco y bióxido de carbono no está relacionado directamente con la concentración de urea y del agua.

Basandose sobre la determinación analítica de la composición en la fase líquida para su determinación y con los siguientes parámetros del proceso como: relaciones molares de NH_3/CO_2 y $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ en la fase líquida tiene un efecto en la conversión total de bióxido de carbono a urea.

En la literatura encontramos dos ecuaciones diferentes de la síntesis de la urea. La ecuación de Otsuka'sw, en la cual supone que la fase líquida está compuesta de cuatro componentes: amoníaco, carbamato de amonio, urea y agua. Esta regla es para una sola reacción.



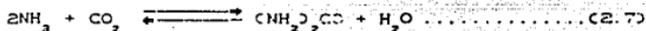
La cual corresponde a la expresión cinética de la forma:

$$r_1 = (d\bar{c}_1/dt) = k_{10}\bar{c}_c - k_{20}\bar{c}_u\bar{c}_w \dots\dots\dots (2.6)$$

donde \bar{c}_1 : Es la concentración molar del componente u.

La siguiente ecuación fué descrita por Baranski's y esta basada por el modelo estequiométrico de Frejaques, en el cual supone que

la fase líquida está compuesta de cuatro componentes amoníaco, bióxido de carbono, urea y agua. En este caso se asume que la reacción toma lugar en la fase líquida.



la cual corresponde a una expresión cinética de la forma:

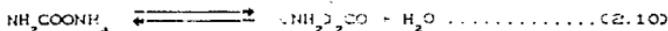
$$r_D = da/dt = k_{1B} \bar{X}_A^2 \bar{X}_D - k_{2B} \bar{X}_U \bar{X}_V \dots\dots\dots (2.8)$$

donde \bar{X}_i es la fracción mol del componente i .

Este modelo cumple con la ley de Vant Hoff's, y con esto ambos modelos son aplicables desde el punto de vista termodinámico.

2.2.4.1.- MODELO CINETICO PARA EL PROCESO DE SINTESIS DE UREA.

Este modelo propuesto por Kawasumi's es aceptado con respecto a estequiometría y termodinámicamente verificado, presupone que la fase líquida está compuesta de cinco componentes, bióxido de carbono, carbamato de amonio, urea, amoníaco y agua. La síntesis de urea se lleva a cabo en dos reacciones independientes, consecutivas, reversibles y tienen lugar en la fase líquida.



El progreso de las dos ecuaciones anteriores está descrito por la conversión.

$$\alpha_1 = \frac{n_u - n_c}{n_u + n_c + n_D} \dots\dots\dots (2.11)$$

$$\alpha_2 = \frac{n_u}{n_c + n_u} \dots\dots\dots (2.12)$$

La conversión total de bióxido de carbono a urea está expresada por la ecuación:

$$\alpha = \frac{n_u}{n_u + n_c + n_D} = \alpha_1 \alpha_2 \dots (2.13)$$

Asumiendo que en el momento inicial del proceso, la fase líquida consiste de: $n_{uA} = n_{oD} * a$ moles de amoniaco, y $n_{cV} = n_{oD} * b$ moles de agua, el balance estequiométrico del proceso de síntesis de urea puede ser expresado por medio de las siguientes ecuaciones.

$$n_A = n_{oD} (a - 2\alpha_1) \dots (2.14)$$

$$n_D = n_{oD} (1 - \alpha) \dots (2.15)$$

$$n_C = n_{oD} (\alpha_1 - \alpha_1 * \alpha_2) \dots (2.16)$$

$$n_U = n_{oD} \alpha_1 \alpha_2 = n_{oD} \alpha \dots (2.17)$$

$$n_V = n_{oD} (b + \alpha_1 \alpha_2) = n_{oD} (b + \alpha) \dots (2.18)$$

Donde a y b son relaciones molares.

En la suposición que el orden de las dos reacciones, la producción de carbamato de amonio y la deshidratación de éste, corresponden al de su estequiometría, y que la densidad de la fase líquida se mantiene constante, las ecuaciones cinéticas para ambas reacciones se pueden expresar como:

$$\begin{aligned} r_1 &= - \frac{dC_D}{d\tau} = C_{oD} \frac{d\alpha_1}{d\tau} = k_{11} C_A^2 C_D - k_{12} C_C = \\ &= k_{11} C_{oD}^3 (a - 2\alpha_1)^2 (1 - \alpha_1) - k_{12} C_{oD} (\alpha_1 - \alpha) \dots (2.19) \end{aligned}$$

$$r_2 = \frac{dC_U}{d\tau} = C_{oD} \frac{d\alpha}{d\tau} = k_{21} C_C - k_{22} C_U C_V$$

$$= k_{21} C_{OD} (\alpha_1 - \alpha) - k_{22} C_{OD}^2 \alpha (b + \alpha) \dots \dots \dots (2.20)$$

Al desarrollar las ecuaciones diferenciales que describen la rapidez de reacción química, observamos que estas tienen dos variables cinéticas las cuales son α_1 y α , relacionadas al grado de conversión del dióxido de carbono y de la urea, ambas son funciones del tiempo.

Estas ecuaciones diferenciales no pueden ser resueltas (numéricamente o analíticamente), únicamente pueden ser resueltas utilizando el método integral con $\alpha_1 = f(\tau)$.

Debido a la rapidez de la primera reacción, los valores de las constantes k_{11} y k_{21} no pueden ser determinadas por medio de la función experimental $\alpha = f(\tau)$.

La rapidez de formación de carbamato de amonio es mucho más rápida que la rapidez de deshidratación. La relación de la constante de rapidez de reacción de la ecuación r_1 , con la condición $r_1 = 0$ (si $\alpha = \alpha_1$, $\alpha_1 = \alpha_1^0$), es $(k_{11}/k_{12}) \approx 400$ (dcm⁶/kmol²).

En la primera etapa tenemos un proceso de síntesis rápido de NH_2COONH_4 , la reacción es en un tiempo muy corto y llega a su valor máximo, mientras las concentraciones de $(NH_2)_2CO$ y H_2O aumentan lentamente en la segunda etapa. La síntesis de $(NH_2)_2CO$ toma lugar a medida que decrece la concentración de NH_2COONH_4 hasta un valor de equilibrio, mientras las concentraciones molares de NH_3 y CO_2 no sufren algún cambio esencial. En ese momento disminuye la rapidez de la primera reacción en relación a la segunda reacción. El proceso de síntesis de urea ha sido explícitamente confirmado con los resultados de las investigaciones termodinámicas.

El modelo cinético de este proceso fue adicionalmente basado sobre la suposición que la duración de la primera etapa (formación de carbamato de amonio) es infinitamente pequeña y la conversión α_1 es de curso de todo el proceso constante e igual al valor del equilibrio.

$$\alpha_1 = \text{constante} = \frac{\dot{Q}_1}{C_1} < 1$$

Así, el balance estequiométrico del proceso es representado por las relaciones:

$$C_A = \frac{\dot{Q}_A}{C_{oD}} (Ca - 2\alpha_1) = \text{Constante} \dots\dots\dots (2.21)$$

$$C_D = \frac{\dot{Q}_D}{C_{oD}} (1 - \alpha_1) = \text{Constante} \dots\dots\dots (2.22)$$

$$C_C = C_{oD} (\alpha_1 - \beta) = f(\tau) \dots\dots\dots (2.23)$$

$$C_U = C_{oD} \beta = f(\tau) \dots\dots\dots (2.24)$$

$$C_V = C_{oD} (\beta + \gamma) = f(\tau) \dots\dots\dots (2.25)$$

Mientras que las ecuaciones para r_1 y r_2 son reducidas a la siguiente forma.

$$r_1 = - (dC_D/d\tau) = C_{oD} (d\alpha_1/d\tau) = 0 \dots\dots\dots (2.26)$$

$$\begin{aligned} r_2 &= (dC_U/d\tau) = C_{oD} (d\beta/d\tau) = \\ &= k_{21} C_C - k_{22} C_U C_V = \\ &= k_{21} C_{oD} (\alpha_1 - \beta) - k_{22} C_{oD}^2 \beta (\beta + \gamma) = \\ &= C_{oD} k_{21} (\alpha_1 - \beta) - A\alpha_1 \beta + B\beta \dots\dots\dots (2.27) \end{aligned}$$

De donde comprobaremos la deducción de esta última ecuación. En el equilibrio tenemos que $\beta = \alpha_1$.

$$r_2 = k_{21} C_{oD} (\alpha_1 - \alpha_1) - k_{22} C_{oD}^2 \alpha_1 (\alpha_1 + \gamma) = 0 \dots\dots\dots (2.28)$$

$$k_{21} C_{oD} \alpha_1 - \alpha_1^2 = k_{22} C_{oD}^2 \alpha_1 (\alpha_1 + \gamma) \dots\dots\dots (2.29)$$

Despejando $k_{22} \frac{C_{OD}^2}{C_{OD}}$ tenemos:

$$k_{22} \frac{C_{OD}^2}{C_{OD}} = k_{21} C_{OD} \left\{ \frac{C_{\alpha_1} - \alpha_0}{\alpha_0 C_{OD} + \alpha_0} \right\} \dots\dots\dots (2.30)$$

Sustituyendo en 2.27, tenemos:

$$r = C_{OD} k_{21} \frac{C_{\alpha_1} - \alpha_0}{C_{OD} + \alpha_0} - \{ k_{21} C_{OD} \left[\frac{C_{\alpha_1} - \alpha_0}{C_{OD} + \alpha_0} \right] \} \dots\dots\dots (2.31)$$

De donde:

$$A = \left\{ \frac{C_{\alpha_1} - \alpha_0}{C_{OD} + \alpha_0} \right\} \dots\dots\dots (2.32)$$

De aquí tenemos:

$$r = C_{OD} k_{21} \frac{C_{\alpha_1} - \alpha_0}{C_{OD} + \alpha_0} - \alpha_0 \dots\dots\dots (2.33)$$

Al integrar esta ecuación, con los límites τ_0, α_0 a τ, α , obtuvieron la integral de la forma final.

$$k_{21} (r - r_0) = C \left\{ \ln \left| \frac{\alpha - B}{\alpha - \frac{B}{C}} \right| - E \right\} \dots\dots\dots (2.34)$$

Donde:

$$C = - \frac{r_0}{\alpha_0} A \alpha_0^2 \dots\dots\dots (2.35)$$

$$E = \ln \left| \frac{C \alpha_0 + B}{\alpha_0} \right| \dots\dots\dots (2.36)$$

$$E = \ln \left| \frac{\alpha_0 - B}{\alpha_0 - \frac{B}{C}} \right| \dots\dots\dots (2.37)$$

Las ecuaciones cinéticas, tomando desde r_1 hasta esta última, representan un modelo cinético del proceso de síntesis de urea el cual puede ser verificado experimentalmente. Los valores de α pueden determinarse trazando en determinaciones cinéticas, siembras con los alícuos del equilibrio α_0 y α_1 pueden ser

calculados por medio de un método semi empírico como se describe al obtener α_1 , α_2 , α y r_2 .

2.2.4.2.- ECUACION CINETICA SIMPLIFICADA DEL PROCESO DE SINTESIS DE LA UREA.

La forma de la función $C_c=f(\tau)$ complicó al modelo propuesto, tomando en cuenta que la influencia de la concentración de equilibrio del carbamato de amoníaco es muy pequeña, podemos asumir que:

$$\frac{\alpha}{C_c} = 0; \quad \frac{\alpha}{C_2} = 1; \quad \frac{\alpha}{C_1} = \alpha$$

Concordando con la ecuación 2.10, en este punto simplificaron la ecuación cinética del proceso de síntesis de urea, correspondiendo a una ecuación cinética irreversible de primer orden.

$$r = C_{op} \frac{da}{d\tau} = k_1' C_c = k_1' C_{op} \left(\frac{\alpha}{C_c} - \alpha \right) \dots \dots \dots (2.38)$$

Al integrar esta ecuación, finalmente obtuvieron.

$$k_1'(\tau - \tau_0) = \ln \left| \frac{\frac{\alpha}{C_c} - \alpha}{\frac{\alpha}{C_c} - \alpha} \right| \dots \dots \dots (2.39)$$

Esta ecuación está basada en los datos reportados por los autores, los cuales no los reportaron en los artículos los datos experimentales, sino únicamente la constante de rapidez de reacción química.

Las características estadísticas obtenidas con nuestros datos experimentales son agrupadas en la tabla 2.3 a diferentes temperaturas.

Los valores de la constante de rapidez de reacción química k_1' determinadas en este sentido fueron expresadas por medio de la ecuación de Arrhenius.

$$\ln k_1' = \frac{9380}{T} - 18.0 \dots \dots \dots (2.40)$$

2.2.5. - METODO EXPERIMENTAL.

El método experimental utilizado para la determinación de las fracciones masa en la fase líquida, emplea como principales variables la temperatura y las relaciones molares de los reactivos, las cuales son $a = \text{NH}_3/\text{CO}_2$ y $b = \text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$.

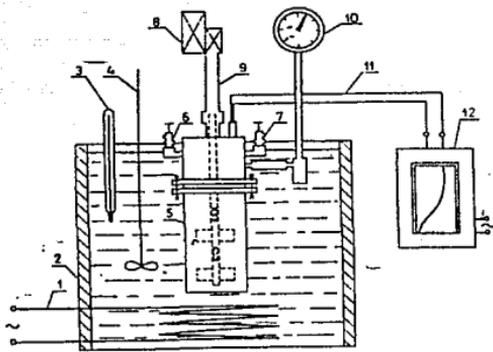
Los resultados obtenidos han sido sustituidos en las ecuaciones del modelo cinético de Píotrowski's y verificado por medio del análisis de regresión lineal, como se muestra en las tablas 2.2 y 2.3.

El esquema del aparato es mostrado en la figura 2.5. la operación de éste consistió en alimentar los reactivos a través de las válvulas 6 y 7 de acuerdo al esquema de la figura 2.5. la capacidad de producción de urea en el autoclave es de 27kg/hr.

Los reactivos se alimentan al autoclave en una cantidad de 46.45kg de NH_3 y 20 kg de dióxido de carbono, se alimentan a una presión de 230 Kg/cm² y a una temperatura de 130°C.

El dióxido de carbono es enviado de los límites de la planta por medio de dos etapas de compresión, el cual es de la misma red de alimentación para el reactor que opera en la planta. Estos compresores son del tipo recíprocante de etapas múltiples movidos cada uno por un motor eléctrico de 200HP. En la segunda etapa de compresión se envía el gas a una presión de 230 Kg/cm² y a una temperatura entre 110-120°C.

El amoníaco es enviado a través de dos etapas de bombeo, el amoníaco líquido llega de los límites de batería de la planta a 35°C y 16.5 kg/cm². En la primera etapa de bombeo se eleva la presión a 21 kg/cm², presión necesaria en la succión de las bombas de amoníaco de alta presión. En la segunda etapa de bombeo se eleva la presión a 230 kg/cm², estas bombas son del tipo recíprocante. Una vez alcanzado esta presión el amoníaco pasa a través de un precalentador obteniendo amoníaco líquido a 230 kg/cm² y 130°C.



- 1.- Calentador; 2.- Termostato; 3.- Termómetro; 4.- Agitador;
 5.- Autoclave; 6.- Válvula de alimentación de la fase gaseosa;
 7.- Válvula de alimentación de la fase líquida; 8.- Motor
 eléctrico; 9.- Agitador; 10.- Manómetro de aceite; 11.- Cople
 del termómetro; 12.- Registrador de temperatura.

Figura 2.5.- Esquema del aparato en el experimento.

La cantidad de alimentación la controlamos con las válvulas que conectan al autoclave de la tubería que proviene del compresor y de la bomba, por medio del medidor de flujo, la rapidez de flujo para ambos reactivos fué de 1 litro/min.

Las variables como temperatura y relaciones molares de a y b en la fase líquida, las controlamos y las variamos de la siguiente forma:

La temperatura la controlamos con el tiempo de calentamiento en el autoclave como se muestra en el esquema de la figura 2.5, variando la temperatura con los siguientes rangos: 170, 180, 190 y

200°C. Esta variable fué muy difícil de manejar, debido al incremento de temperatura por la primera reacción, pero una vez alcanzando el equilibrio en la primera reacción el control de la temperatura se facilitó y lo controlamos con el tiempo de calentamiento.

Las relaciones molares de $a = \text{NH}_3/\text{CO}_2$ y de $b = \text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$, son relaciones mol de la fase líquida. Estas las controlamos variando la concentración de alimentación de los reactivos.

Las variaciones para a y b fueron:

a = 2.2, 2.32, 2.45, 2.74, 2.90 y 3.18.

b = 0.16, 0.82, 1.18, 0.20, 0.93 y 0.49.

Como mencionamos, las relaciones molares se variaron y se controlaron por medio de la concentración inicial de los reactivos. Para el caso de relaciones molares de $a = 2.22$ y $b = 0.16$, la composición de la fase líquida fué de 31.1% en CO_2 , 65.59% de NH_3 y 3.31% en agua. La corriente gaseosa se alimenta con un 100% de CO_2 . Para el caso de relaciones molares de $a=2.72$ y $b=0.2$, la composición de la fase líquida debe ser de 23.7% de CO_2 ; 70.63% de NH_3 y 5.67% de H_2O .

El tiempo de calentamiento en el autoclave para alcanzar la medida de requerida de la temperatura fué de aproximadamente de 11-20 minutos, porque en ese momento inicia la síntesis de la urea.

Inmediatamente tomamos una muestra de 1 litro aproximadamente para su determinación inicial, donde la conversión alcanza un valor inicial α_1 , reportado en la tabla 2.1 para cada caso, mayor que cero, pero mas bajo que en el equilibrio ($\alpha_1 < \alpha_0 > 0$). Estas determinaciones las hicimos suponiendo que $r_1 = 0$.

Las relaciones molares se mantienen constantes durante todo el proceso y están definidas por:

$$a = \frac{n_{\text{DA}}}{n_{\text{DB}}} = \frac{(w_A/17) + (2w_U/60)}{(w_D/44) + (w_U/60)} \dots\dots\dots(2.41)$$

$$b = \frac{n_{ov}}{n_{od}} = \frac{(\bar{w}_v/18) - (\bar{w}_u/60)}{(\bar{w}_v/44) + (\bar{w}_u/60)} \dots\dots\dots(2.42)$$

La conversión α está dada por:

$$\alpha = \frac{(\bar{w}_u/60)}{(\bar{w}_v/44) + (\bar{w}_u/60)} \dots\dots\dots(2.43)$$

Una vez iniciada la reacción se tomaron muestras de aproximadamente 1 litro de solución para su determinación analítica. Para cuantificar la conversión de la reacción, los datos experimentales obtenidos y comparandose con el amplio rango de parametros, correspondiendo a las condiciones totales de los procesos industriales de la síntesis de urea.

T= 170-200°C, a = 2-4, b = 0-1.2.

En las tablas 2.1, 2.2, 2.3, 3.1, y 3.2, y en las gráficas de la figura 2.6, se presentan una selección de los datos experimentales.

A continuación daremos los métodos para la determinación de los resultados experimentales, sustituyendolos estos en la ecuación 2.43 para obtener el grado de conversión de los reactivos.

- 1.- Determinación de nitrógeno.
- 2.- Determinación de amoníaco libre en urea.
- 3.- Determinación de CO₂ en la solución de urea.
- 4.- Determinación de agua en urea.

N°	T°C	a	b	α_0	T ₀ (min)	α
1	170	2.22	0.16	0.043	4	0.073
2	170	2.22	0.16	0.043	9	0.103
3	170	2.22	0.16	0.043	19	0.269
4	170	2.22	0.16	0.043	29	0.398
5	170	2.22	0.16	0.043	49	0.504
6	180	2.32	0.82	0.135	4	0.210
7	180	2.32	0.82	0.135	9	0.283
8	180	2.32	0.82	0.135	19	0.367
9	180	2.32	0.82	0.135	29	0.407
10	180	2.32	0.82	0.135	39	0.422
11	190	2.45	1.18	0.125	4	0.223
12	190	2.45	1.18	0.125	9	0.306
13	190	2.45	1.18	0.125	19	0.368
14	190	2.45	1.18	0.125	29	0.408
15	190	2.74	0.20	0.101	4	0.236
16	190	2.74	0.20	0.101	9	0.381
17	190	2.74	0.20	0.101	14	0.490
18	190	2.74	0.20	0.101	19	0.558
19	190	2.74	0.20	0.101	29	0.611
20	190	2.90	0.53	0.131	4	0.280
21	190	2.90	0.53	0.131	9	0.421
22	190	2.90	0.53	0.131	14	0.498
23	190	2.90	0.53	0.131	19	0.539
24	190	2.90	0.53	0.131	29	0.551
25	200	3.18	0.49	0.244	4	0.398
26	200	3.18	0.49	0.244	9	0.546
27	200	3.18	0.49	0.244	14	0.559

Tabla 2.1. - Mediciones de los resultados experimentales del proceso de síntesis de urea.

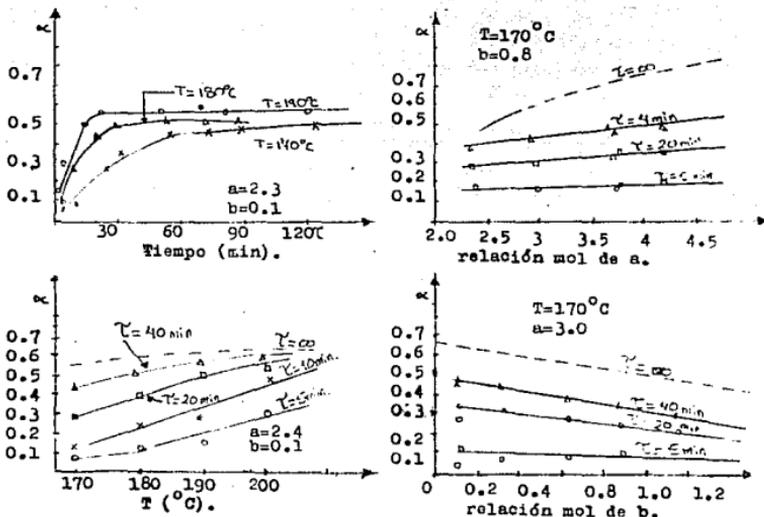


Figura 2.6.- Gráficas de los datos cinéticos experimentales del proceso de urea.

1.- DETERMINACION DE NITROGENO TOTAL EN UREA.

Método: Kjeldahl para muestras libres de nitrato donde la muestra es primero digerida y después destilada en una solución ácida standard, la cual es titulada por una solución standard alcalina.

Referencias: "Official Methods of Analysis" novena edición, página 12, sección 2.034, 2.035 y 2.036.

Reactivos: a) Acido sulfúrico 0.5M.

b) Oxido de mercurio (rojo), grado reactivo.

c) Acido sulfúrico concentrado, grado reactivo.

d) Hidróxido de sodio 0.5N (libre de Carbonatos).

- e) Sulfato de potasio, grado reactivo, (libre de Nitrógeno), o bisulfato de potasio grado reactivo.
- f) Tiosulfato de sodio, grado reactivo.
- g) Solución Hidróxido de sodio al 50%.
- h) Indicador púrpura de metilo.
- i) Piedras de ebullición o granalla de zinc, grado reactivo.

Aparatos: a) Aparato de destilación Kjeldahl.
 b) Frascos Kjeldahl para digestión y destilación, pyrex con capacidad de 800ml.

Procedimiento: Pesar exactamente un gramo de muestra en un frasco tarado y pasarlo al Kjeldahl. Añadir aproximadamente un gramo de óxido mercurico (rojo), 10 gramos de bisulfato de potasio o sulfato de potasio, 45 ml de ácido sulfúrico, concentrado algunas piedras de ebullición. Calentar ligeramente al principio durante 10 minutos, incrementar el calentamiento hasta que el ácido sulfurico hierva vivamente. Continuar el calentamiento hasta la digestión completa (una hora). Una vez que esté frio el frasco, añadir cuidadosamente 500 ml de agua destilada, enfriar a temperatura ambiente o menor si es posible.

Añadir 10 gramos de tiosulfato de sodio, mezclarlo, añadir cuidadosamente un exceso (125 a 150 ml) de una solución de hidróxido de sodio al 50%, esta solución añadiría lentamente escurriendo por las paredes del frasco, conectarlo inmediatamente al condensador y agitar el contenido del frasco.

Destilar la solución en 100 ml de una solución de ácido sulfúrico 0.5N, asegurarse de que la conexión del condensador penetre en la solución, continuar con la operación hasta que todo el amoniaco se haya recolectado en el recipiente. Añadir 5 o 7 gotas de indicador púrpura de metilo y titular el exceso de ácido con una solución de hidróxido de sodio 0.5N. Se deberá hacer un blanco en todas las determinaciones.

Cálculo:

$$\% \text{ de Nitógeno} = \frac{CA - BD \times 1.401}{\text{Peso de la muestra}}$$

$$\% \text{ de Urea} = \% \text{ de Nitógeno} \times 2.144$$

A: ml. de solución alcalina usada para la titulación del blanco.

B: ml. de solución alcalina usada para la titulación de la muestra.

2.- DETERMINACION DE AMONIACO LIBRE EN UREA.

Método: El amoniaco libre en urea se determina por titulación con ácido clorhídrico standard.

Reactivos: ácido clorhídrico 0.01N.
Indicador púrpura de metilo.

Aparato: Matraz Erlenmeyer de 250 ml.

Procedimiento: Agregar 5 gotas de indicador púrpura de metilo al matraz que contenga 100 ml. de agua destilada y neutralizada, pesar exactamente 10 gramos de la muestra añadir al matraz y agitarlo. Titular con ácido clorhídrico 0.01N hasta una coloración final púrpura.

Cálculos:

$$\% \text{ de amoniaco} = \frac{\text{ml. de ácido} \times N \times 17}{\text{Peso de la muestra}}$$

3.- DETERMINACION DE CO₂ EN LA SOLUCION DE UREA.

Método: El CO₂ se determina usando el aparato mostrado en la figura 2.7.

Reactivos: ácido sulfúrico al 49 a 50%.

Aparatos: Medidor de flujo de gas (wet test) de acero inoxidable (1 litro/revolución).
Cilindro graduado de 25 ml.
Botella de 1 litro.
Tapón de hule No. 10.
Embudo de separación de 125 ml.
Tubo de vidrio.
Manguera Tygon de 1/4" de diámetro.

Procedimiento: Tomar una muestra de 25 ml. de solución en el cilindro graduado, pasarla inmediatamente al embudo de separación y añadir 25 ml. de agua para reducir la presión de vapor de la solución, pasar lentamente la muestra a la botella que contiene H_2SO_4 . El CO_2 se determina en el medidor de flujo.

Nota I: Después de pasar toda la muestra a la botella, lavar las paredes del embudo de separación con agua.

Nota II: Los siguientes puntos pueden falsear los resultados:

- 1.- Fuga en el sello de la manguera Tygon.
- 2.- Acido sulfúrico muy diluido.
- 3.- Fugas en el resto de las conexiones.
- 4.- Falla del medidor.

4.- DETERMINACION DE HUMEDA TOTAL EN LA UREA.

Método: Karl-Fisher-titulación automática.

Referencia: Instrucciones de operación y mantenimiento para aquameter Beckman modelo KF-2 y KF-3.

Reactivos: Solución de reactivo Karl-Fisher.
Metanol absoluto.
Tartrato de sodio hidratado.

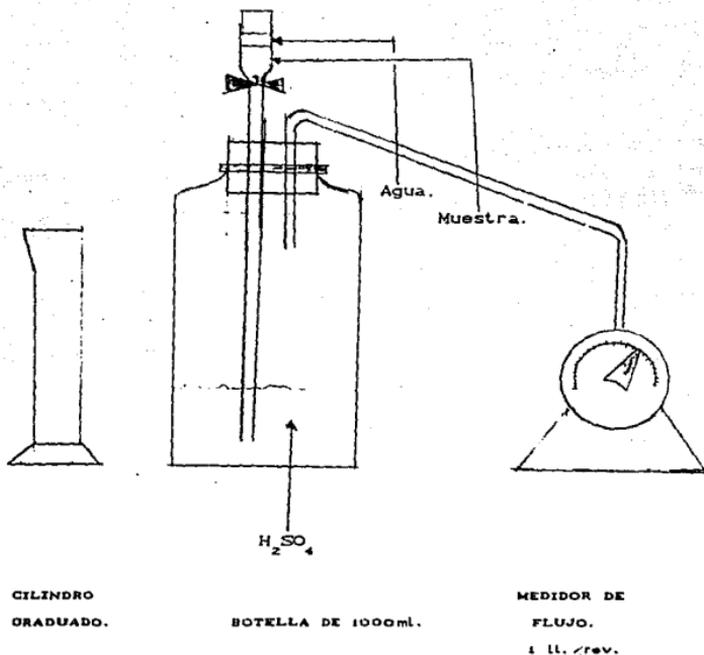


Figura 2.7. - Esquema del aparato para determinar CO_2 .

Aparato: Aquameter Beckman modelo KF-2.

Procedimiento:

1.- Titulación para solución anhidra.

Las muestras de materiales analizadas con el aquameter K-2, deben ser sumergidas en una solución titulada anhidra. Es necesario titular dicha solución siempre que se inicie una serie de titulaciones.

Agregar 25-50 ml de metanol al vaso del aparato, de tal manera que el nivel del líquido alcance al electrodo superior.

Bombar aire seco a través del vaso y con el instrumento

encendido, ajustar la velocidad del agitador.

Apretar el botón de titulación y dejar que llegue a su punto final, la solución en el vaso ya no tendrá humedad y puede introducirse la muestra para medir su humedad. No es necesario titular una solución anhidra para el resto de la serie de análisis, dado que al completar una reacción, se proporciona una solución libre de humedad para el siguiente análisis.

2.- Estandarización co tartrato de sodio dihidratado.

Pesar aproximadamente 200 ± 0.2 gramos de tartrato de sodio dihidratado, registrar el peso exacto.

Quitar la tapa del vaso del aparato y poner la muestra en el vaso a través de un embudo de polvo seco y tapar nuevamente.

Si el tartrato de sodio dihidratado se adhiere al vaso en que se pesó, pesar nuevamente el vaso y usar el nuevo valor como tara.

Apretar el botón de titulación y titular, anotar el volumen gastado de reactivo de Karl-Fisher para llegar al punto final. El valor de la solución Karl-Fisher puede ser calculado ahora. Este valor puede ser usado en las titulaciones siguientes para determinar la constante de humedad de las muestras por analizar y determinar el valor del standard secundario de la solución metanol-agua. El valor del reactivo Karl-Fisher es de 3 a 7 mg. $H_2O/ml.$ de reactivo.

3.- Titulación Directa:

Preparar el vaso o instrumento para la titulación directa, como se ha descrito anteriormente y meter la muestra por analizar.

Apretar el botón de titulación y dejar que llegue al punto final.

La lectura en la bureta izquierda representa la cantidad de reactivo de Karl-Fisher utilizado para la reacción.

Estandarización del reactivo de Karl-Fisher.

$$\text{mg H}_2\text{O/ml. reactivo KF} = \frac{\text{Peso de tartrato en gr. } \times 156.6}{\text{ml. de reactivo KF}}$$

Titulación Directa:

$$\% \text{ H}_2\text{O} = \frac{\text{ml. reactivo KF } \times \text{ equivalencia}}{\text{peso de la muestra en gr. } \times 10}$$

1. - Precaución de secado del vaso:

Al iniciar una serie de titulaciones, lavar ambos vasos de reacción, enjuagarlos con agua destilada y después con acetona anhidra. Dejar que se sequen a temperatura ambiente o calentarlos ligeramente en una placa caliente.

2. - Pueden analizarse de 3-5 muestras con la carga inicial de metanol.

3. - Para mayor información acerca del método, dirigirse a las instrucciones de operación y mantenimiento de los medidores de agua Beckman, modelos KF-2 y KF-3.

Precauciones: El reactivo de KF absorbe agua rápidamente y por lo tanto debe guardarse herméticamente cerrado.

Tirar 2-3 ml. de reactivo de KF de la bureta, cuando se ha dejado cierto tiempo, pues el reactivo en la punta de la bureta tiende a debilitarse.

Cuando el equivalente del reactivo de KF esté abajo de 0.4 sera necesario descargarlo.

2.2.6. - CALCULOS.

La verificación de la ecuación cinética fue basada por el método integral y por lo tanto la forma de la ecuación es:

$$\phi(\alpha) = k_{21}(\tau - \tau_0) = \text{Constante.} \dots\dots\dots(2.44)$$

Donde:

$$\phi(\alpha) = C \left\{ \ln \left| \frac{\alpha - B}{\alpha - \frac{B}{\alpha}} \right| E \right\} \dots\dots\dots(2.45)$$

Ecuación de Otsuka's y Frejacques's.

Al hacer uso del método de análisis de regresión obtuvieron el valor para $\bar{\alpha}$, fue encontrado y calculado por medio de la ecuación de: $r_2 = k_{21} C_{OD} (\alpha - \alpha) - k_{22} C_{OD}^2 \alpha(\alpha+b)$.

$$\begin{aligned} \bar{\alpha} = & -1.5360 + 4.0365 \times 10^{-1} a - 1.8999 \times 10^{-2} a^2 - 2.3155 \times 10^{-1} b + \\ & + 2.9879 \times 10^{-2} ab - 1.3294 \times 10^{-1} a(T/100) + ,1.1243(T/100) + \\ & - 5.5339 \times 10^{-2} (T/100)^3 \dots\dots\dots(2.46) \end{aligned}$$

y el valor de α_1 por medio del método Piotrowki's.

Las características de la regresión lineal obtenida de $\phi(\alpha)$ vs $(\tau - \tau_0)$ es correcta, describe los datos experimentales y sobre el rango de temperatura.

Los valores de la constante de rapidez de reacción k_{21} determinada sobre esta base, tuvo que haber sido descripta por la ecuación de Arrhenius.

$$\ln k_{21} = - \frac{9487}{T} + 18.1 \dots\dots\dots(2.44)$$

El valor del coeficiente de correlación en esta ecuación es $R = 0.997$, confirma la correcta aplicación de la ecuación cinética, mientras que la diferencia promedio dentro de los

valores experimentales y los calculados de $\Delta \bar{a}$ da cantidades de $\Delta \bar{a} = 0.058$, estadísticamente insignificantes.

Para este tipo de información presentamos la tabla 2.2 y la tabla 2.3 utilizando el método simplificado de la ecuación cinética.

T [°C]	Cantidad de datos.	$k_{21} \cdot 10^2$ [l/min]	R
170	84	3.54	0.946
180	30	6.23	0.972
190	66	8.97	0.928
200	25	14.15	0.817

Tabla. 2.2.- Características estadísticas de la regresión lineal.

T [°C]	Cantidad de datos.	$k' \cdot 10^2$ [l/min]	R
170	84	3.89	0.944
180	30	6.83	0.972
190	66	9.77	0.928
200	25	15.33	0.818

Tabla. 2.3.- Características estadísticas de la regresión lineal de la ecuación $k'_i(T-T_0) = \ln[(\bar{a}-a_0)/(\bar{a}-a)]$.

CAPITULO TRES.
DEDUCCION DEL MODELO MATEMATICO PARA DISEÑAR EL REACTOR
QUIMICO Y SOLUCION DEL MODELO PARTICULAR.

CAPITULO TRES.

DEDUCCION DEL MODELO MATEMATICO PARA EL DISEÑO DEL REACTOR QUIMICO, Y SOLUCION DEL MODELO PARTICULAR.

3.1. - GENERALIDADES DE ABSORCION DE GASES.

Muchos procesos industriales de absorción van acompañados de una reacción química. Es especialmente común la reacción del componente absorbido con un reactivo en el líquido absorbente. Algunas veces, tanto el reactivo como el producto de la reacción son solubles, como en la absorción del bióxido de carbono en una solución acuosa de etanolaminas u otras soluciones alcalinas. Hay muchos ejemplos importantes, para lo que se recomienda consultar el libro de Kohl Riesenfeld⁽¹⁾.

La reacción entre el soluto absorbido y un reactivo en solución produce dos hechos favorables a la rapidez de absorción.

1).- La desaparición del soluto absorbido al formar un compuesto diferente reduce la concentración en el soluto por debajo del valor de la concentración de equilibrio correspondiendo a esa temperatura y en consecuencia, aumenta también la rapidez de absorción.

2).- El gradiente de concentración en la fase líquida aumenta considerablemente al ocurrir la reacción lo cual también contribuye a incrementar la rapidez de absorción.

Estos efectos se han analizado bastante desde el punto de vista teórico^(2,3,4), pero no se han verificado experimentalmente con suficiente amplitud.

En este capítulo nos introduciremos a la absorción que es una operación de separación, e involucraremos el efecto de la reacción química para así obtener un modelo matemático que represente los diferentes procesos de transporte en combinación con la reacción química para poder dimensionar un reactor químico.

La absorción de gases es una operación en la cual una mezcla gaseosa se pone en contacto con un líquido, a fin de disolver de manera selectiva uno o más componentes del gas y obtener una solución de éstos en el líquido.

Estas operaciones requieren la transferencia de una sustancia desde la corriente gaseosa al líquido.

Cuando la transferencia ocurre en sentido contrario, es decir, del líquido al gas, la operación se conoce como desorción.

Los principios de la absorción y desorción son los mismos básicamente, así que las operaciones pueden estudiarse al mismo tiempo.

Generalmente, estas operaciones sólo se utilizan para la recuperación o eliminación del soluto. Una buena separación de solutos entre sí, exige técnicas de destilación fraccionada.

3.1.1. - DIFUSIÓN INTERFACIAL.

Habiendo establecido que el alejamiento de la condición de equilibrio proporciona una "fuerza motriz" para la difusión, estudiaremos ahora las rapidezces de difusión en función de las "Fuerzas motrices".

Muchas de las operaciones de transferencia de masa industriales se lluevan acabo bajo condiciones de régimen permanente con flujo continuo continuo e invariable de las fases en contacto y bajo circunstancias tales que las concentraciones en cualquier punto del equipo usado no cambian con el tiempo.

Es conveniente utilizar como ejemplo una de estas operaciones, a fin de establecer los principios, los cuales posteriormente se generalizarán a otras operaciones.

TRANSFERENCIA DE MASA LOCAL ENTRE DOS FASES.

Estudiemos la situación a una altura particular de una torre de absorción.

Puesto que el soluto se está difundiendo (ver capítulo tres) de la fase gaseosa hacia el líquido, debe haber un gradiente de concentración en el sentido de la transferencia de masa dentro de cada fase.

Esto puede mostrarse gráficamente en función de la distancia a través de las fases, como en la figura 3.1., en donde se muestra la sección a través de las fases en contacto. En este caso se supone que no hay reacción química como una primera aproximación, después analizaremos el efecto de la reacción química en el sistema. La concentración de A en la masa principal del gas es y_{AG} (fracción mol) y desciende hasta y_{AL} en la interfase del lado del gas.

En la interfase del lado del líquido, la concentración es x_{AL} y en el seno del líquido x_{AL} .

Las concentraciones y_{AG} y x_{AL} claramente no son valores del equilibrio, pues si lo fueran no habría difusión del soluto. Por otro lado, estas concentraciones no pueden utilizarse directamente con un coeficiente de transferencia de masa para describir la transferencia en la interfase, porque las dos concentraciones están relacionadas de manera distinta con el potencial químico, el cual es la "Fuerza motriz" real de la transferencia de masa.

Para solucionar este problema, Lewis y Whitman^(5,6) supusieron que las únicas resistencias a la difusión son las de que de suyo propio presentan los fluidos.

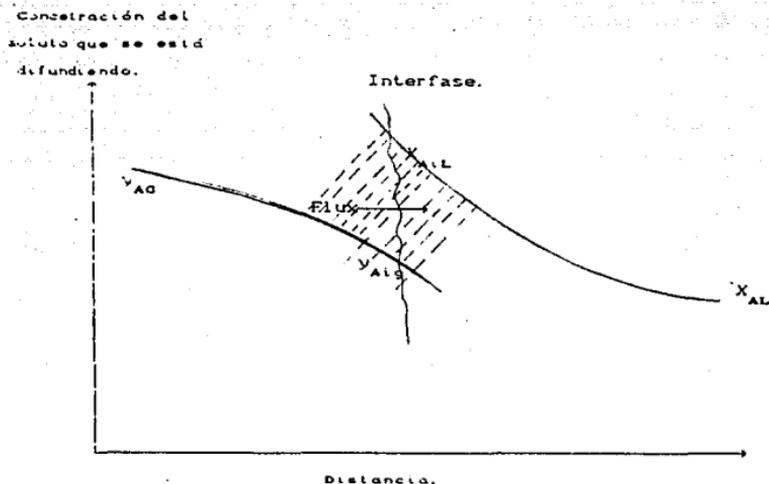


Figura 3.1. - El concepto de la doble resistencia.

Por consiguiente no hay resistencia del soluto a través de la interfase que separa las fases, y, como resultado, las concentraciones y_{A1} y x_{A1} son valores en el equilibrio del sistema (Nota: Estudios más avanzados y detallados de la naturaleza de la interfase, en particular en presencia de tensoactivos, nos indican que si hay una resistencia al transporte en la interfase y que esta resistencia depende de la naturaleza y cantidad de la sustancia tensoactiva.

La confiabilidad de ésta teoría ha sido tema de muchos estudios. Una revisión cuidadosa de resultados indica que es raro el caso en que se presente una desviación de la concentración del equilibrio en la interfase si bien se ha mostrado teóricamente⁽⁷⁾ que es posible ese alejamiento del equilibrio, si la rapidez de transferencia de masa es muy elevada; pero sólo si es mucho mayor

que la que podría encontrarse en cualquier situación práctica. Las mediciones cuidadosas de las circunstancias reales cuando las interfases están limpias y las condiciones están controladas cuidadosamente^(8,9) verifican la validez de la suposición inicial.

En consecuencia, en situaciones ordinarias las concentraciones interfaciales de la Figura 3.1. son las correspondientes a un punto sobre la curva de equilibrio.

Nuevamente, con referencia a la figura 3.1. es claro que el aumento de concentración en la interfase, de y_{A_i} a X_{A_i} , no es una barrera para la difusión en la dirección del gas a líquido.

Son concentraciones en el equilibrio y, por lo tanto, corresponden a potenciales químicos iguales de la sustancia A en ambos lados de la interfase.

Las diferentes concentraciones también pueden mostrarse como en la figura 3.2: las coordenadas serán las de la curva de equilibrio

El punto P representa las dos concentraciones respectivas de las fases; el punto M, las que se encuentran en la interfase (en el equilibrio).

Para la transferencia de masa a régimen permanente, la rapidez con la cual A alcanza la interfase del gas debe ser igual a aquella con la cual se difunde dentro del líquido, de tal forma que

no hay acumulación o agotamiento de A en la interfase.

El flux de A se puede describir en función de los coeficientes de transferencia de masa respecto de cada fase y de los cambios de concentración apropiados para cada una (el desarrollo puede hacerse en función de los coeficientes de película, por ser más sencillo).

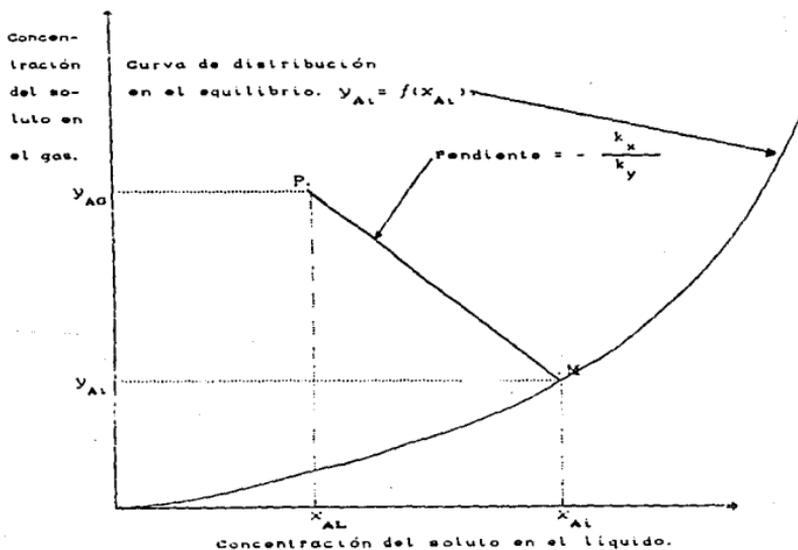


Figura 3.2.- Alejamiento de las concentraciones de las fases totales del equilibrio.

Si k_y y k_x son los coeficientes de película aplicables (locales).

$$N_A = k_y (y_{AG} - y_{AL}) = k_x (X_{AL} - X_{AL}^*) \dots\dots\dots (3.1)$$

y las diferencias en las y y las X se considerarán como las "Fuerzas motrices" para la transferencia de masa. La reordenación de la ecuación anterior nos queda:

$$\frac{y_{AG} - y_{AL}}{X_{AL} - X_{AL}^*} = - \frac{k_x}{k_y} \dots\dots\dots (3.2)$$

La cual proporciona la pendiente de la línea PM.

Si se conocen los coeficientes de transferencia de masa individuales, pueden determinarse las concentraciones en la interfase y , por ende, el flux N_A , ya sea gráficamente (grafiando la línea PM) o analíticamente, resolviendo la ecuación 3.2 combinada con una expresión para la curva de equilibrio.

$$y_{AL} = f(X_{AL}^*) \dots\dots\dots (3.3)$$

3.2. -TRANSFERENCIA DE UN SOLO COMPONENTE. BALANCE DE MATERIA.

Las expresiones básicas para el balance de materia y su interpretación gráfica se presentarán para cualquier operación de transferencia de masa que involucren a la absorción se plantearán aquí y se adoptan, a los problemas de absorción y desorción de gases.

FLUJO A CONTRACORRIENTE.

En la figura 3.3 se muestra una torre a contracorriente, que puede ser una torre empacada o de aspersión, con platos de burbuja o de cualquier construcción interna para lograr el contacto liquido/gas.

La corriente gaseosa en cualquier punto de la torre consta de G moles totales/tiempo (área de sección transversal de la torre); está formada por el soluto A que se difunde de fracción mol y , presión parcial \bar{p} o relación mol Y y de un gas que no se difunde, básicamente insoluble, G_1 moles/tiempo(área).

La relación entre ambos es:

$$Y = \frac{y}{1 - y} = \frac{\bar{p}}{p_t - \bar{p}} \dots\dots\dots(3.4)$$

$$G_1 = G(1 - y) = \frac{G}{1 + Y} \dots\dots\dots(3.5)$$

En la misma forma, la corriente del líquido consta de L moles totales/tiempo (área) que contienen x fracción mol de un gas soluble, o relación mol X , y L_1 moles/tiempo(área) de un disolvente básicamente no volátil.

$$X = \frac{x}{1 - x} = \frac{\text{Fracción mol de A en el líquido.}}{\text{Fracción mol de los componentes diferentes de A en el líquido.}} \dots\dots\dots(3.6)$$

$$L_1 = L(1 - X) = \frac{L}{1 + X} \dots\dots\dots(3.7)$$

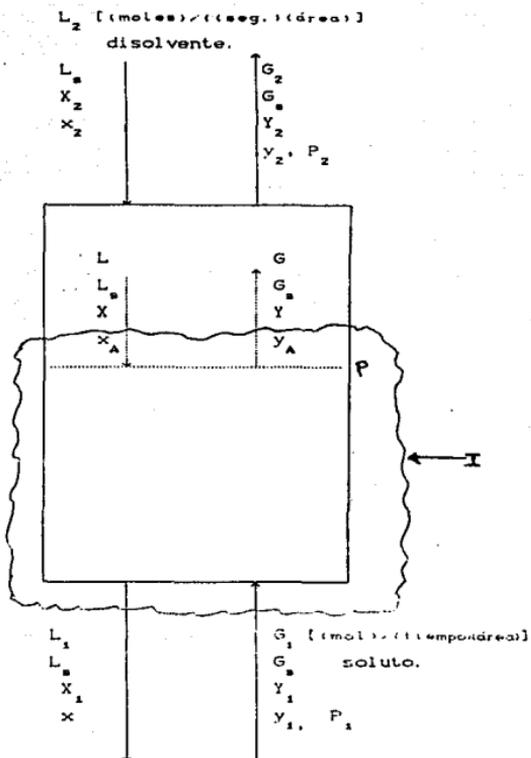


Figura 3.3. - Cantidades de Flujo para un absorbedor o desorbedor.

Puesto que los gastos de gas disolvente y el líquido disolvente no cambian apreciablemente cuando pasan a través de la torre, puesto que son gastos en moles, conviene expresar el balance de materia en función de éstos. Un balance de soluto en la parte interior de la torre (entorno I) es:

$$G_1(Y_1 - Y) = L_1(X_1 - X) \dots\dots\dots(3.7)$$

Esta es la ecuación de una línea recta (la línea de operación) sobre las coordenadas X,Y, de pendiente L_1/G_1 , que pasa a través de (X_1, Y_1) , como en la figura 3.4a para un absorbedor. Esta línea indica la relación entre las concentraciones del líquido y el gas en cualquier nivel de la torre, como en el punto P.

Los datos de solubilidad en el equilibrio para el soluto gaseoso en el disolvente líquido puede también graficarse en función de la curva MN, por ejemplo. Cada punto sobre esta curva representa la concentración del gas en equilibrio con el líquido correspondiente, a la concentración y temperatura locales.

Para un absorbedor (transferencia de masa del gas al líquido), la línea de operación siempre cae arriba de la curva de solubilidad en el equilibrio, mientras que para un desorbedor (transferencia de masa del líquido al gas) la línea siempre está por debajo, como en la figura 3.4b.

La línea de operación es recta sólo cuando se grafica en unidades de fracción mol. En fracciones mol o presiones parciales, la línea es curva, como en la figura 5.5 para un absorbedor. Entonces la ecuación de la línea es:

$$G_1 \left(\frac{y_1}{1-y_1} - \frac{y}{1-y} \right) = G_1 \left(\frac{\bar{P}_1}{P_t - \bar{P}_1} - \frac{\bar{P}}{P_t - \bar{P}} \right) =$$

$$L_1 \left(\frac{x_1}{1-x_1} - \frac{x}{1-x} \right) \dots\dots\dots(3.8)$$

Con este propósito, la presión total p_t en cualquier punto puede ordinariamente considerarse constante en toda la torre.

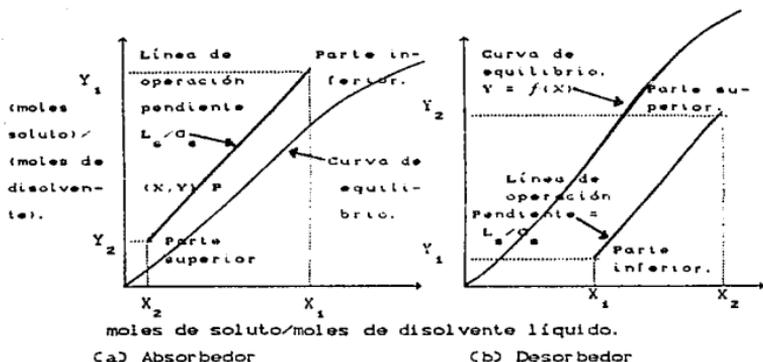


Figura 3.4.- Líneas de operación para el absorbador.

Las solubilidades de los gases en los líquidos con frecuencia se presentan en términos de las constantes de la ley de Henry.

La ley de Henry establece que la cantidad de gas que se disuelve en una cantidad determinada del disolvente es directamente proporcional a su presión sobre la solución.

Una forma para determinar la curva de equilibrio es por medio de la ley de Henry, Ley de Raoult, y la ecuación de Antoine.

La ley de Raoult se define como:

$$P^* = P_A \times \dots \dots \dots (3.9)$$

La ley de Henry se define como:

$$y^* = \frac{P_A^*}{P_t} = Hx \dots \dots \dots (3.10)$$

La ecuación de Antoine:

$$\log_{10}(P_A) = A - \frac{B}{C + T}$$

Donde:

A, B, C: son las constantes de Antoine.

T: Temperatura en °C.

P_A^* : Presión de vapor a la temperatura T.

P : Presión total.

P_A : Presión de equilibrio.

$$P_t = P_A^* + P_B^* = P_A x + P_B(1-x) \dots\dots\dots(3.10a)$$

Sustituyendo 3.9; 3.10a en 3.10; tenemos:

$$y^* = \frac{P_A x}{P_A x + P_B(1-x)} \dots\dots\dots(3.10b)$$

Dividiendo entre P_B , tenemos y definimos a:

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} \dots\dots\dots(3.10c)$$

Donde:

α : es la volatilidad relativa.

$$y^* = \frac{\alpha x}{\alpha x - x + 1} \dots\dots\dots(3.10d)$$

$$y^* = \frac{\alpha x}{x(\alpha-1) + 1} \dots\dots\dots(3.10e)$$

P_A y P_B , pueden obtenerse de la ecuación de Antoine.

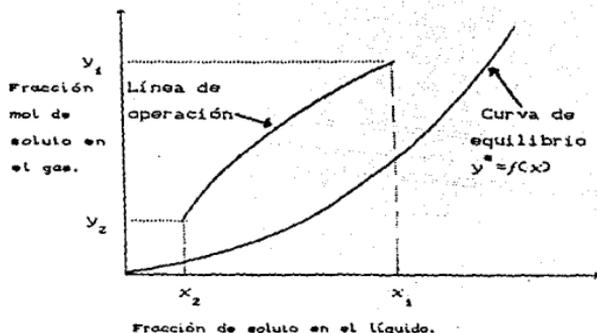


Figura 3.3. - Línea de operación en fracción mol.

3.3. - EQUIPO DE CONTACTO CONTINUO.

Las torres empacadas y de aspersión en contracorriente funcionan de manera distinta de las torres de platos, ya que los fluidos están, no en contacto intermitente, si no en contacto continuo durante su trayectoria a través de la torre. Por lo tanto, en una torre empacada las composiciones del líquido y del gas cambian continuamente con la altura del empaque. Por esta razón, cada punto sobre una línea de operación representa las condiciones que se encuentran en algún lugar de la torre, mientras que en las torres de platos, sólo tiene significado real los puntos aislados sobre la línea de operación correspondiente a los platos.

3.4.- TRANSFERENCIA DE MASA CON REACCION QUIMICA.

Para la transferencia de masa con reacción química las expresiones de transferencia para el sistema gas-líquido pueden consultarse en el apéndice tres (donde obtenemos la rapidez de absorción con reacción química, para nuestro caso específico).

Para el tipo general de reacción.



El balance estequiométrico para A y B es obtenida por la siguiente expresión:

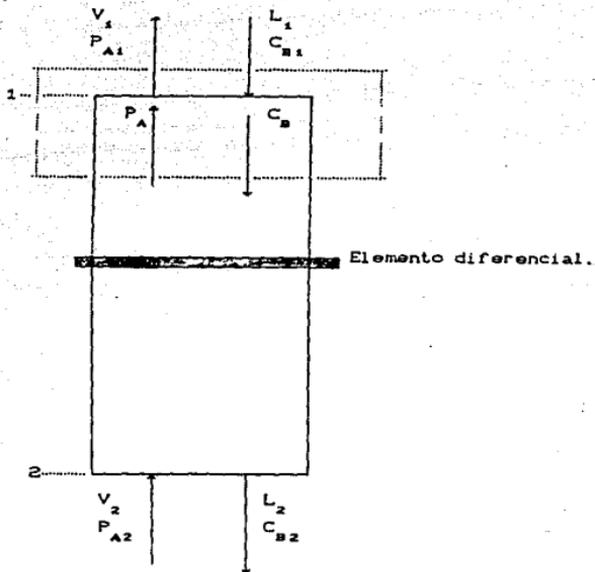
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{moles de A} \\ \text{reaccionados del gas} \end{array} \right\} = \frac{1}{b} \left\{ \begin{array}{l} \text{moles de B} \\ \text{reaccionados del} \\ \text{líquido.} \end{array} \right\} \dots\dots\dots(3.16)$$

Así refiriendonos a la figura 3.7: el balance diferencial de materia para una operación a contra corriente y con el balance estequiométrico es:

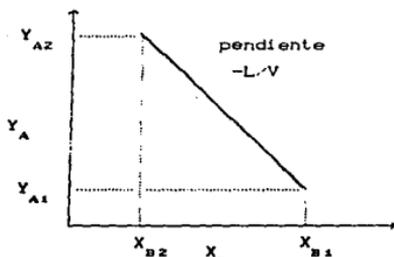
$$VdY_A = - \frac{LdX_B}{b} = Vd\left(\frac{P_A}{P_u}\right) = - \frac{L}{b} d\left(\frac{C_B}{C_u}\right) \dots\dots\dots(3.17)$$

En donde dY_A : dX_B : variación de relaciones mol.

ESTA TESIS DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA



Contracorriente.



Concurrente.

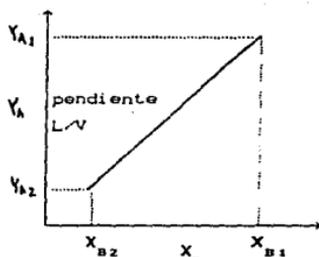


Figura 3.6. - Balance de materia para operaciones de torres de absorcion.

DEDUCCION DEL MODELO MATEMATICO.

La altura de la torre se estima con la combinación del balance de materia en un elemento diferencial de la misma (Figuras 3.6 y 3.7) y la expresión de la rapidez de absorción con reacción química.

Notamos que la expresión de rapidez (absorción con reacción química) está basada por unidad de área interfacial por unidad de volumen de espuma.

Para un elemento diferencial como se muestra en la figura 3.6, tenemos.

- a).- Hay una columna de espuma, en donde existe un área interfacial.
- b).- Que dentro de este elemento existe una transferencia de masa acompañada con una reacción química.
- c).- El elemento tiene un volumen diferencial: $\Delta V = A \Delta h$
 A : área de sección transversal = πr^2
 dh : elemento diferencial de altura.

Desarrollando el producto de estas tres variables encontramos que:

$$\left\{ \frac{\text{moles de A reaccionados y absorbidos}}{(\text{área interfacial})(\text{tiempo})} \right\} * \left\{ \frac{\text{área interfacial}}{\text{unidad de volumen}} \right\} * \left\{ \frac{\text{Área de sección transversal}}{(\text{transversal})} \right\} * \left\{ \frac{\text{altura del elemento}}{\text{mento.}} \right\} = \frac{\text{moles de A reaccionados y absorbidos}}{\text{tiempo}}$$

$$RaACdh) = VdY_A = - \frac{L}{b} dX_B \dots\dots\dots(3.18)$$

Rearreglando e integrando, obtenemos en términos de A ó B.

$$h = V \int_{Y_{A1}}^{Y_{A2}} \frac{dY_A}{(R)_{aA}} = - \frac{L}{b} \int_{X_{B2}}^{X_{B1}} \frac{dX_B}{(R)_{aA}} \dots\dots\dots(3.19)$$

Donde:

$$dY = d\left(\frac{P_A}{P_u}\right) = \frac{P_u dp_A - P_A dp_u}{P_u^2} \dots\dots\dots(3.20)$$

$$dX = d\left(\frac{C_A}{C_U}\right) = \frac{C_U dC_A - C_A dC_U}{C_U^2} \dots\dots\dots (3.21)$$

$$\pi = P_A + P_B + \dots\dots\dots + P_U \dots\dots\dots (3.22)$$

$$C_T = C_A + C_B + \dots\dots\dots + C_U \dots\dots\dots (3.23)$$

Y para un sistema diluido tenemos:

$$h = \frac{V}{\pi} \int_{P_{A1}}^{P_{A2}} \frac{dp_A}{(RT)_{aA}} = - \frac{L}{\pi C_T} \int_{C_{B2}}^{C_{B1}} \frac{dC_B}{(RT)_{aA}} \dots\dots\dots (3.24)$$

Donde R es discutida y obtenida en el apéndice tres de esta tesis para el caso de un líquido estático, la cual depende de la cinética química de la reacción, de la difusividad del gas en el líquido y de la variación de concentración.

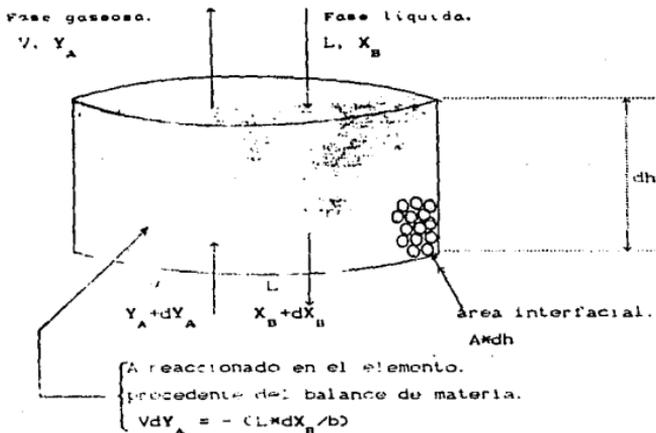


Figura 3.7.- Elemento diferencial de la torre de absorción.

Se considera que la absorción del gas ocurre dentro de un líquido estático, ya que se propone una columna de espuma como estructura interna del reactor (ver apéndice uno).

3.5. - DISEÑO DEL REACTOR QUÍMICO PARA LA SÍNTESIS DE UREA APARTIR DIOXIDO DE CARBONO EN AMONIACO LIQUIDO.

Estamos ahora en posibilidad de diseñar el reactor químico, aplicando la ecuación de diseño (3.24) y la ecuación de rapidez de absorción con reacción química, para la reacción seleccionada en el capítulo dos.

1.- Del apéndice tres, en la sección de absorción con reacción química, para el caso de una reacción de primer orden, obtuvimos la expresión general que describe la transferencia de masa con reacción química, y en la cual obtuvimos la ecuación:

$$D_A \left(\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} \right) = \frac{\partial a}{\partial t} + r$$

r: es de la forma $r = k_1 a$ (r es la rapidez de reacción por unidad de volumen, apéndice tres).

2.- Al resolver la ecuación anterior obtuvimos, la expresión para la rapidez de absorción con reacción química.

$$R = A^* \sqrt{D_A k_1} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{D_A k_1}{A^*} \right) + \frac{\exp(-k_1 t)}{\sqrt{(\pi k_1 t)}} \right]$$

Como podemos observar R es una función del tiempo y de la altura del reactor, debido a que A^* es la concentración de equilibrio en la interfase, y esta concentración varía con respecto a cada punto en el reactor y con respecto al tiempo.

3.- Para comparar nuestro modelo con un sistema real, propondremos la planta de pajaritos la cual produce 1500TM/día, y

así poderlo comparar con el reactor que opera en FERTIMEX.

De acuerdo con lo anterior, proceguiremos a hacer el balance de materia, para obtener las cantidades necesarias de alimentación de los reactivos.

Considerando lo expuesto en el apéndice uno de esta tesis, para generar una columna de espumas, la relación volumétrica gas-líquido debe ser mayor a uno.

La reacción global es:



P.M. de CO_2 = 44 g/gmol.

P.M. de NH_3 = 17 g/mol.

P.M. de la urea. = 60 g/gmol.

Tomando como base 1 hora, tenemos.

Cantidad de urea para producir en el reactor = 62500 kg/hr.

Cantidad de CO_2 requerido = 45833.33 kg/hr.

Cantidad estequiométrica requerida de NH_3 = 70833.333 kg/hr.

Cantidad necesaria con un 150% de exceso de NH_3 = 106250 kg/hr.

Cantidad total de NH_3 para la reacción = 177083.33 kg/hr.

Cantidad de H_2O en la reacción, está dado por la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 0.4$, por lo tanto tenemos que agregar agua en una cantidad de = 18333.33 kg/hr.

Con todo lo anterior tenemos que el volumen del gas y del líquido es:

$V_g = 45833.33 \text{ kg/hr.}$

$V_l = 195415.66 \text{ kg/hr.}$

La relación $V_g/V_l = 0.2345$, con esta situación no se cumple con nuestra condición de que $V_g \gg V_l$, entonces lo que debemos hacer es agregar un exceso de gas, que no afecte la reacción química, un gas inerte es el nitrógeno, que se puede obtener del aire, pero no

hay que agregar aire en exceso porque éste forma mezclas explosivas como mencionamos anteriormente.

Entonces $V_g/V_l = 2.0$, para producir una espuma y así poder formar un sistema de absorción con líquido estático.

$$V_g = 2.0 \times 195416.66 \text{ kg/hr.} = 390833.33 \text{ kg/hr.}$$

El volumen de nitrógeno será de = 345000 kg/hr.

4.- Para poder resolver la ecuación (3.25) nos falta conocer los valores de las concentraciones, el área interfacial por unidad de volumen y el área de la sección transversal (A).

Con las ecuaciones (2.39, 2.40, y 2.41) y con los valores de la tabla 2.1., de $a=2.74$, $b=0.2$ y $\alpha=0.0, 0.236, 0.490, 0.558$ y 0.611 , tenemos un sistema de tres ecuaciones con cuatro incógnitas.

$$\frac{\bar{w}_A/17 + 2\bar{w}_u/60}{\bar{w}_D/44 + \bar{w}_u/60} = a = 2.74 \dots\dots\dots(2.29)$$

$$\frac{\bar{w}_w/18 - \bar{w}_u/60}{\bar{w}_D/44 + \bar{w}_u/60} = b = 0.20 \dots\dots\dots(2.30)$$

a y b permanecen constantes para todos los valores de α a una temperatura de 190°C y a una presión de 150 kg/cm^2 .

Para poder definir nuestro sistema, en una mezcla la suma de las fracciones masa o molares es igual a 1.

$$\bar{w}_A + \bar{w}_D + \bar{w}_w + \bar{w}_u = 1$$

Podemos evaluar las fracciones masa para cada conversión y expresarla en concentraciones, resolviendo el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\frac{\bar{w}_A/17 + 2\bar{w}_U/80}{\bar{w}_D/44 + \bar{w}_U/80} = 2.74$$

$$\frac{\bar{w}_V/18 - \bar{w}_U/80}{\bar{w}_D/44 + \bar{w}_U/80} = 0.20$$

$$\frac{\bar{w}_U/80}{\bar{w}_D/44 + \bar{w}_U/80} = \alpha$$

$$\bar{w}_A + \bar{w}_D + \bar{w}_V + \bar{w}_U = 1$$

De otra manera se genera la tabla 3.1; donde se tabulan los datos de fracción mol contra α y τ .

	\bar{w}_A	\bar{w}_D	\bar{w}_U	\bar{w}_V
$\alpha = 0$ $\tau = 0$	0.4946	0.4672	0.0	0.03822
$\alpha = 0.236$ $\tau = 4\text{min.}$	0.4323	0.3770	0.1588	0.03179
$\alpha = 0.381$ $\tau = 9\text{min.}$	0.39051	0.316424	0.2656	0.02736
$\alpha = 0.490$ $\tau = 14\text{min.}$	0.3570	0.268	0.35101	0.024
$\alpha = 0.558$ $\tau = 19\text{min.}$	0.3352	0.2363	0.4068	0.022
$\alpha = 0.611$ $\tau = 29\text{min.}$	0.318	0.211	0.4516	0.01996

Tabla 3.1. - Fracciones masa en función del avance de la reacción.

Ahora procedemos a convertir las fracciones masa en concentraciones, y como las dimensiones de la concentración son [mol/litro], y las fracciones mol son adimensionales, la relación que puede transformar relación mol a concentración es:

$$(\rho/P.M.)\bar{V}_i = \bar{C}_i$$

ρ : es la densidad.

P.M.: es el peso molecular.

Con las condiciones de operación de presión y temperatura, encontramos los valores de la densidad para el amoníaco líquido, bióxido de carbono y agua.

A una presión de $150 \text{ kg/cm}^2 = 2133.87 \text{ PSIA}$, y a una temperatura de $190^\circ\text{C} = 374^\circ\text{F}$.

Los datos son:

$\rho_A = 0.615 \text{ g/ml}$: (Referencia Manual de operación planta de urea; unidad camargo).

$\rho_D = 0.10677 \text{ g/mol}$. (Ref. Apéndice J, gráficas termodinámicas, p.555. Principios y Cálculos Básicos de la Ingeniería Química; David M. Himmelblau).

$\rho_V = 0.457667 \text{ g/mol}$. (Ref. Apéndice C, Tablas de Vapor, p.512. Principios y Cálculos Básicos de la Ingeniería Química).

Elaboramos la tabla 3.2 que muestra las concentraciones de: Amoníaco, Bióxido de carbono, Urea y Agua en función de α y τ .

	C_A mol/ml.	$C_D = A^*$ mol/ml.
$\alpha = 0$ $\tau = 0$	0.017922	1.13×10^{-3}
$\alpha = 0.236$ $\tau = 4 \text{ min.}$	0.0157	9.15×10^{-4}
$\alpha = 0.381$ $\tau = 9 \text{ min.}$	0.01415	7.68×10^{-4}
$\alpha = 0.49$ $\tau = 14 \text{ min.}$	0.013	6.5×10^{-4}
$\alpha = 0.558$ $\tau = 19 \text{ min.}$	0.01215	5.73×10^{-4}
$\alpha = 0.611$ $\tau = 29 \text{ min.}$	0.01152	5.1201×10^{-4}

$$C_v = 9.1776 \times 10^{-4}, \text{ a } \tau=0 \text{ y } \alpha=0.$$

Tabla 3.2. - Concentraciones de CO_2 y NH_3 en la interfase, en función de la conversión.

5.- Proseguimos a evaluar D_A ; la difusividad del gas en el líquido, esto lo evaluamos por medio de la correlación de Wilke-Chang, (Ref: The properties Gas and liquids, de Reid, cuarta Edición, p.558-559, y Chemical Engineering series; gas-liquid reactions P. V. Danckwerts, F. R. S. McGraw-Hill Book Company; p.15-16).

$$D_A = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(VM_B)^{1/2} T}{\eta_A V_A^{0.6}}$$

D_A : coeficiente de difusividad del gas en el líquido.

M_B : Peso molecular del disolvente.

T : Temperatura Absoluta ($^{\circ}K$).

V_A : Volumen molar del soluto A a la temperatura de ebullición normal; $cm^3/gmol$.

ψ : Factor de asociación del disolvente B; adimensional.

= 2.26 para agua como disolvente.

= 1.9 para metanol como disolvente.

= 1.5 para etanol como disolvente.

= 1.0 para disolventes no asociados como benceno y éter etílico.

= 2.8 Para amoníaco como disolvente.

Ahora calculamos el volumen molar para el soluto A; y lo calculamos por la correlación de Bhirud y esta correlación únicamente puede ser usada para compuestos no polares con temperatura absoluta, en la sustitución de la ecuación (Ref. Perry's Chemical Engineers, Handbook, Sixth Edition, Robert H. Perry, p.3-273).

$$\ln[(V^{sat} P_c)/RT_c] = c \ln U^0 + w \ln U^1$$

V^{sat} : Es el volumen molecular del líquido saturado.

P_c : Presión crítica.

R : constante del gas.

T_c : Temperatura crítica.

$c \ln U^0$ y $w \ln U^1$ son funciones de la temperatura reducida,

$$T_r = T/T_c$$

$$c \ln U^0 = \ln T_r + 1.39644 - 24.076 T_r + 102.615 T_r^2 - 255.719 T_r^3 + 355.805 T_r^4 - 256.671 T_r^5 + 75.1089 T_r^6$$

$$\begin{aligned} (\ln D)^3 = & 13.4412 - 135.7437T_r + 533.39T_r^2 - 1091.453T_r^3 \\ & + 1231.43T_r^4 - 728.227T_r^5 + 176.737T_r^6 \end{aligned}$$

Y para compuestos polares tenemos el método de correlación de Tyn and Calus.

El volumen molar a la temperatura normal de ebullición es calculado como:

$$V_b = 0.285V_c^{1.049}$$

(Ref. Perry's Chemical Eng. Handbook, p.3-273).

Para el amoníaco tenemos:

$$V_c = 72.5 \text{ cm}^3/\text{mol.}$$

$$P_c = 111.3 \text{ atm.}$$

$$T_c = 405.5^\circ\text{K.}$$

$$T_b = 239.73^\circ\text{K.}$$

Tenemos:

$$V_b = 25.3793 \text{ cm}^3/\text{mol.}$$

La viscosidad del Amoníaco a 374°F , es:

$$\eta = 0.05 \text{ c. p.}$$

(Ref. Principios de Operaciones unitarias, Alan S. Foust. Apéndice D-9).

Evalúamos la difusividad con los siguientes valores:

$$\eta = 0.05 \text{ c. p.}$$

$$M_B = 17 \text{ g/mol.}$$

$$\psi = 2.08$$

$$T = 374^\circ\text{F} = 190^\circ\text{C} = 463.15^\circ\text{K.}$$

Sustituyendo:

$$D_A = 4.8794 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s.}$$

B.- Procedemos a calcular R, para cada concentración y tiempo.

Con los siguientes datos:

$$k_1 = 9.77 \times 10^{-2} \text{ [1/min.]} \text{ a } 190^\circ\text{C.}$$

$$k_1 = 1.63 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

$$D_A = 4.8794 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s.}$$

$\tau = 0.1\text{s.}, 240\text{s.}, 540\text{s.}, 840\text{s.}, 1140\text{s.}, \text{ y } 1740\text{s.}$

$$R = A^0 \sqrt{D_A k_1} \left(\text{erf} \sqrt{k_1 \tau} + \frac{\exp(-k_1 \tau)}{\sqrt{\pi k_1 \tau}} \right)$$

Elaboramos la tabla 3.3. de R en función de C_d . Tenemos:

$C_d = A$ (mol/ml)	P_d atm.	R (mol/Ccm ² s)
1.13×10^{-3}	42.91	4.454×10^{-5}
9.15×10^{-4}	34.75	1.052×10^{-6}
7.68×10^{-4}	29.167	9.85×10^{-6}
6.50×10^{-4}	24.665	7.667×10^{-7}
5.73×10^{-4}	21.76	5.462×10^{-7}
5.12×10^{-4}	19.44	5.57×10^{-7}

Tabla 3.3.- Rapidez de Absorción con reacción química,
en función de la concentración del gas y del
tiempo.

7.- Procedemos a evaluar la integral.

$$h = \frac{V_g}{\pi} \int_P^{P_{d2}} \frac{dP_d}{(R)_{dA}} = - \frac{L}{bC_T} \int_{C_{A2}}^{C_{A1}} \frac{dC_A}{(R)_{dA}}$$

Analizando esta ecuación, tomaremos los criterios necesarios para poder resolver esta ecuación.

A : área de la sección transversal.

$$A = \pi r^2$$

r = radio del reactor, por lo general se considera una función de la altura, por ejemplo como lo enmarca el código ASME. que el radio tiene una relación de:

$$r = \left(\frac{h}{S}\right)$$

A es constante para toda la altura del reactor, [cm²].

a = área interfacial por unidad de volumen; ésta área está en función de la estabilidad de la burbujas y de las espumas, decrece a medida que se desplaza hacia la parte superior del reactor (lo analizaremos en el punto número 9).

El decremento y la disminución de área será mínima, debido a que estamos alimentando un gas que acarrea al bióxido de carbono inerte insoluble que es el nitrógeno, y por tal motivo consideraremos el área interfacial por unidad de volumen constante. Con los datos de la tabla 3.3, podemos evaluar la integral para el líquido y gas, como se muestra en la tabla 3.4.

\bar{R} [mol/(cm ² s)]	ΔC_A mol/cm ³	ΔP_D atm.	$\frac{\Delta C_A \bar{R}}{[cm^2 s]}$ $\frac{(mol/ml)}{[cm^2 s]}$	$\frac{\Delta P_D \bar{R}}{[cm^2 s]}$ $\frac{atm.}{[cm^2 s]}$
2.279*10 ⁻⁵	-2.22*10 ⁻³	8.16	-97.411	358051.77
1.018*10 ⁻⁶	-1.55*10 ⁻³	5.583	-1522.52	5484282.90
8.758*10 ⁻⁷	-1.15*10 ⁻³	4.482	-1313.08	5117606.78
7.064*10 ⁻⁷	-8.5*10 ⁻⁴	2.925	-1203.28	4140713.47
6.018*10 ⁻⁷	-6.3*10 ⁻⁴	2.32	-1047.21	3856382.98

$$\text{Area total} = -3783.5 \quad 18.96*10^6$$

Tabla 3.4.- Solución de la integral, \bar{R} promedio y ΔC_A .

Con los datos anteriores podemos evaluar h.

$$h = \frac{V_g}{\pi} \int_{P_{D1}}^{P_{D2}} \frac{dP_D}{(R) a A} = \frac{V_g}{\pi a A} \int_{P_{D1}}^{P_{D2}} \frac{dP_D}{(R)}$$

$$h = - \frac{V_l}{b C_T} \int_{C_{A2}}^{C_{A1}} \frac{dC_A}{(R) a A} = - \frac{V_l}{b C_T a R} \int_{C_{A2}}^{C_{A1}} \frac{dC_A}{(R)}$$

Con los siguientes datos:

$$V_g = 390833.33 \text{ kg/hr.} = 3015.60 \text{ mol/s.}$$

$$V_l = 195416.66 \text{ kg/hr} = 3193.08 \text{ mol/s.}$$

$$\pi = 42.91 \text{ atm.}$$

$$C_T = 2 \times 10^{-2} \text{ mol/ml.}$$

$$A = \pi \left(\frac{h}{25} \right)^2 = \frac{\pi^2 h^2}{25}$$

$$h = \frac{V_g}{\pi a \left(\frac{\pi^2 h^2}{25} \right)} \int_{P_{D1}}^{P_{D2}} \frac{dP_D}{R}$$

Para el gas:

$$h^3 = \frac{V_g}{\pi a \left(\frac{\pi^2}{25} \right)} \int_{P_{D1}}^{P_{D2}} \frac{dP_D}{(R)}$$

Para el líquido:

$$h^3 = - \frac{V_l}{b C_T a \left(\frac{\pi^2}{25} \right)} \int_{C_{A2}}^{C_{A1}} \frac{dC_A}{(R)}$$

Sustituyendo para el gas:

$$h^3 = \frac{(3015.69 \text{ mol/s}) \times (18.96 \times 10^6 \text{ atm/cm}^2 \text{ s})}{(42.91 \text{ atm/cm}^2) \times (3.1418)} \times \left(\frac{1}{25}\right)$$

$$h^3 = 1.060 \times 10^{10} \text{ cm}^3 \times \left(\frac{1}{a}\right)^{1/3}$$

$$h = 22.00 \times \left(\frac{1}{a}\right)^{1/3} \text{ mts.}$$

Sustituyendo para el liquido:

$$h^3 = \frac{(3193.08 \text{ mol/s}) \times (3783.5011 \text{ cmol/mil}) \times (\text{cmol/cm}^2 \text{ s})}{(2) \times (2 \times 10^{-2} \text{ mol/mil}) \times (a \text{ cm}^2/\text{cm}^3) \times \left(\frac{\pi}{25}\right)}$$

$$h^3 = 7550.6385 \text{ m}^3 \times \left(\frac{1}{a}\right)^{1/3}$$

$$h = 19.61 \text{ m} \times \left(\frac{1}{a}\right)^{1/3} \approx 20 \text{ m} \times \left(\frac{1}{a}\right)^{1/3}$$

8.- Procedemos a calcular el área interfacial por unidad de volúmen; como mencionamos, ésta depende de:

Primero: De la tensión superficial del liquido, ya que ésta tensión es una fuerza que impide a la burbuja desprenderse del orificio, donde se está generando.

Segundo: del grado de retención del gas, que es la fracción en volúmen de la mezcla gas-liquido en el tanque que está ocupada por el gas, y se encuentra en el rango de 0.1 a 0.4.

Tercero: Como mencionamos en el capítulo uno, la estabilidad de las espumas depende del equilibrio mecánico y éste, a su vez, depende del área y de la tensión superficial, y como mencionamos un equilibrio mecánico es inestable al menos que:

26)

$$c = dy/dt \Delta A$$

Esto es que, se puede lograr una estabilidad en las burbujas, modificando medio del modulo de elasticidad, ϵ , (el decremento de la tensión superficial o aumento de la tensión es proporcional al aumento o decremento del área de la burbuja) por lo cual es necesario agregar un tensoactivo que disminuya la tensión superficial, y disminuir el colapsamiento de las burbujas, como lo determinamos en el apéndice uno.

Cuarto el área interfacial se decrementa al producirse la transferencia de masa del gas al líquido, produciendo un adelgazamiento en la pared de la burbuja y provocando la coalescencia de las burbujas, junto con el drenamiento del líquido por los bordes de plateau.

Por todo lo anterior se nos complica el calculo exacto del área interfacial, ya que esta depende del tiempo, pero este tiempo de vida media lo podemos calcular, conforme lo establecido en el capitulo uno.

A continuación emplearemos un método para evaluar el área interfacial por unidad de volumen.

De la ecuación 1.62 (apéndice uno), tenemos:

$$dp = \left(\frac{6d_o \gamma \rho_c}{9\Delta\rho} \right)^{1/3}$$

γ : Tensión Superficial.

$\Delta\rho$: Diferencia de densidades.

d_o : Diámetro del orificio del burbujeador, de la sección 1.8.2., tenemos un rango de orificio recomendado de 1.5mm a 3mm.

Evaluamos la tensión superficial: (Ref. Perry's Chemical Eng. HandBook, Sixth Edition, Robert H. Perry, Don Green, p.3-288).

$$\gamma = P_c^{2/3} T_c Q (1 - T_c)^{11/9}$$

$$Q = 0.1207 \left(1 + \frac{T_{br} \ln P_c}{1 - T_{br}} \right) - 0.281$$

$$T_{br} = T_b / T_c$$

Con los valores críticos dados anteriormente, tenemos:

$$Q = 0.6624$$

$$\gamma = 0.1208 \text{ Dínas/cm.}$$

Tensión superficial para amoníaco puro.

La tensión superficial de una mezcla líquida no es una función simple de determinar, como para el caso de un componente puro, debido a que la composición en la superficie de la mezcla no es la misma que dentro del líquido.

Con el método de Tamura, Kurata y Adoni puede calcularse la tensión superficial para mezclas acuosas.

$$\gamma_{mez.}^{1/4} = \phi_w \gamma_w^{1/4} + \phi_o \gamma_o^{1/4}$$

γ_{mez} = Tensión superficial de la mezcla, Dínas/cm.

γ_w = Tensión superficial del agua pura, Dínas/cm.

γ_o = Tensión superficial del componente orgánico puro, Dínas/cm.

$$\phi_o = 1 - \phi_w$$

ϕ_o es definido por la relación:

$$\log_{10} \frac{(\phi_w)^q}{(1 - \phi_w)} = \log_{10} \left\{ \frac{(x_w V_w)^q}{x_o V_o} (x_w V_w + x_o V_o)^{1-q} \right\} + 0.441 \frac{q}{1} \left\{ \frac{\gamma_o V_o^{2/3}}{q} - \gamma_w V_w^{2/3} \right\}$$

Donde:

X_v : fracción mol del agua pura.

X_o : fracción mol del componente orgánico puro.

V_v : Volumen molar de agua pura, cm^3/mol .

V_o : Volumen molar del componente orgánico puro, cm^3/mol .

q : Constante dependiente del tipo y tamaño del constituyente orgánico.

La tensión superficial del agua pura a 25° es de 72 dinas/cm, considerando lo discutido en el apéndice dos, la tensión superficial depende de la temperatura y con la ecuación (2.30) del apéndice dos obtenemos el valor de la tensión superficial del agua a 180°C .

$$\begin{aligned}\gamma_v &= \gamma_o (1 - T/T_c) \\ \gamma_v &= 21.8 \text{ dinas/cm.}\end{aligned}$$

para el amoníaco encontramos que $q = 1$.

La composición de la fase líquida al inicio de la reacción es: 70.63% de amoníaco y 5.67% de agua (página 43).

Los volúmenes molares para el agua y el amoníaco son:

$$V_o = 10.772 \text{ cm}^3/\text{mol} \text{ y } V_v = 18.09 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

Sustituyendo tenemos:

$$\begin{aligned}\phi_v &= 0.9446 \\ \phi_o &= 0.0554\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\gamma_{\text{mez}} &= 0.9446(21.6)^{1/4} + 0.0554(0.1208)^{1/4} \\ \gamma_{\text{mez}} &= 0.03265 + 2.0364 = 2.069 \text{ dinas/cm.}\end{aligned}$$

La tensión superficial tiene un valor muy pequeño, debido a que la temperatura de operación se asemeja a la temperatura crítica del Amoniaco y Agua, por lo tanto no hay resistencia del líquido hacia el gas.

Calculamos d_p , con los siguientes valores:

$$\Delta\rho = 0.43 \text{ g/mil.}$$

$$\gamma_{mez} = 2.069 \text{ Dinás/cm.}$$

$$d_o = 3\text{mm.}$$

$$d_p = 0.95 \text{ cm.}$$

Interpretando este diámetro de la burbuja, por lo discutido en la sección 1.8.2 del apéndice uno, esto es que las burbujas son esféricas y se comportan como esferas rígidas y la velocidad terminal está dada por la ley de Stokes.

Calculamos el área interfacial con la relación que involucra la retención y el diámetro de la burbuja, (Ref. Robert E. Treybal, Segunda Edición, Capítulo seis).

$$a = \frac{6\varphi_g}{d_p}$$

φ : retención del gas. en el rango de 0.1 a 0.4. tomando un valor de 0.16, Tenemos:

$$a = \frac{6 \times 0.16}{0.95} = 1.005 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$$

Procedemos a calcular la altura, el diámetro y el volumen del reactor.

$$h = 22 * \left(\frac{1}{1.008} \right)^{1/3} = 22 \text{ mts.}$$

$$r = (h/5) = 22/5 = 4.4 \text{ mts.}$$

El volumen del reactor es:

$$V = \pi * r^2 * h = \pi * (4.4)^2 * 22 = 1338.067 \text{ m}^3.$$

Una forma de corroborar si el diseño del reactor es dimensionalmente óptimo es calculando el volumen requerido, por medio de las corrientes de alimentación, con el volumen de diseño.

$$V_g = 390833.33 \text{ Kg/hr.}$$

$$V_l = 195416.66 \text{ Kg/hr.}$$

$$\text{Gasto total} = G = 586249.99 \text{ Kg/hr.}$$

Base 1 hr.

$$\text{Gasto} = G' = 586249.99 \text{ Kg.}$$

$$\rho_{\text{prom.}} = 533 \text{ Kg/m}^3.$$

$$V_{\text{req.}} = [G' / \rho_{\text{prom.}}] = 586249.99 \text{ Kg} / (533 \text{ Kg/m}^3) = 1099.90 \text{ m}^3.$$

Como observamos el volumen requerido es similar al volumen de diseño, por lo tanto podemos concluir que el modelo matemático propuesto cumple nuestro objetivo para la aplicación de éste en un modelo real, con esto concluimos nuestro trabajo, al desarrollar el modelo matemático y los efectos de las propiedades físicas como químicas en el modelo, así para que se pueda extender a otro tipo de reacciones para el sistema gas-líquido.

CONCLUSIONES.

CONCLUSIONES.

1.- En esta tesis tuvimos que reunir una gran cantidad de información, como por ejemplo desarrollar resúmenes acerca de las propiedades físicas y termodinámicas de las espumas, fenómenos interfaciales, los mecanismos de transferencia de masa controlados por difusión, flujo de fluidos, cinética química, operaciones como absorción física, etc.

Al tiempo que organizamos esta información y la orientamos al propósito de desarrollar un modelo de reactor químico a partir de una columna de espuma, también desarrollamos la ecuación de diseño para un reactor químico para un sistema heterogéneo (gas-líquido); el cual puede ser aplicado para cualquier reacción química del sistema gas-líquido, y puede considerarse para una columna de espuma o para burbujas de gas aisladas.

Lo único que varía de los dos tipos de sistema de dispersión es la rapidez de absorción con reacción química, para el caso de burbujas de gas aisladas existen movimientos convectivos en el líquido y por lo tanto existe turbulencia en el líquido, en este caso hay que considerar la teoría de la doble película en la transferencia de gas hacia el líquido y las películas son consideradas como resistencias, como en el caso del reactor de lodos.

En nuestro caso en el cual existe una columna de espuma como estructura fundamental del reactor químico los efectos convectivos no existen y por lo tanto consideramos que el líquido se encuentra estático en las cercanías de la pared de la burbuja y el mecanismo de transporte es el que presentamos en el apéndice 3.

2.- Como propusimos que la estructura interna del reactor fuera una columna de espuma, es necesario establecer los criterios para lograr una estabilidad en la espuma, y esto se logrará por medio de un adecuado manejo de dos variables fisicoquímicas que son la tensión superficial y la viscosidad superficial.

El efecto de la tensión superficial es considerable:

Primero: Proponemos que el método utilizado para la dispersión del gas en el líquido es por medio de orificios en la parte inferior del reactor, entonces el efecto de la tensión superficial es importante, una alta tensión superficial en el líquido provocaría que la burbuja de gas no se desprendera del orificio donde es generada y resultando que se formen burbujas de gas deformes, las burbujas de gas deformes son menos estables que las burbujas esféricas.

Segundo: Una alta tensión superficial daría como resultado una mayor diferencia de presión en la pared de la burbuja, esta diferencia de presión es la que da el potencial cinemático del líquido para ser transportado a través de la pared de la burbuja y del borde de plateau, resultando un flujo hidrodinámico muy rápido unido a un adelgazamiento de la pared y dando como consecuencia el colapsamiento de las burbujas de gas.

Al colapsar las burbujas de gas el desvanecimiento de área interfacial es muy significativo y llevaría consigo que no existiera contacto entre el gas y el líquido, por lo tanto la reacción química no ocurriría.

Entonces debemos tener una baja tensión superficial del líquido, esto lo podemos lograr por medio de dos formas:

Uno: Agregando un surfactante en la fase líquida.

Dos: Operando el reactor a altas temperaturas y a altas presiones (siempre cuando las condiciones de la reacción lo permitan, como en nuestro caso específico de la síntesis de urea).

La otra variable es la viscosidad superficial, una alta viscosidad del líquido presenta dos circunstancias opuestas para el reactor.

Uno: Tendríamos una estabilidad en la espuma, que es un propósito de nuestro modelo.

Dos: En el funcionamiento del reactor no es recomendable tener una alta viscosidad en el líquido, ya que provocaría inundación en el reactor, este es un aspecto importante que interviene en la operación del reactor y puede producir grandes riesgos, tanto de seguridad como el de provocar un paro, parcial o total, en la planta. En la mayoría de los procesos industriales el reactor es la parte medular del proceso, un descontrol en el reactor provocaría un descontrol en las demás corrientes de proceso, una baja eficiencia en la reacción, etc.

3.- La rapidez de absorción con reacción, se determino considerando la transferencia de masa hacia un fluido estático, es una aproximación del caso real donde el flujo es laminar y entonces es necesario incluir en la solución de la rapidez de absorción, la solución de la ecuación del sistema de flujo de fluidos.

Lo anterior es muy complicado para esta etapa del trabajo y lo dejamos para una oportunidad posterior.

De esta forma consideramos al líquido estático, y así aplicamos los conceptos del apéndice tres para líquidos estáticos.

4.- Con la aplicación de la ecuación de diseño o del modelo matemático, al simular el reactor químico para el sistema CO_2 (gaseoso) en NH_3 (líquido) para sintetizar urea, encontramos los siguientes problemas.

1.- La información cinética para reacciones es escasa y de hecho mucha de la información no existe en México, como en nuestro caso para la reacción antes mencionada.

2.- La evaluación del área interfacial se logro utilizando un método empírico, aunque sería bueno determinarla experimentalmente, al igual que el modelo del reactor para que posteriormente llevarlo a gran escala, eso será materia de otra tesis.

Al determinar la altura del reactor como podemos observar de la ecuación de diseño, esta puede aplicarse para todas las reacciones gas-líquido y para relaciones volumétricas mayores a uno, pero es necesario considerar los gastos de alimentación como se consideran en absorción física.

$$G_g = G(1-x) \quad \text{y} \quad L_g = L(1-y)$$

Debido a que si no los consideramos así del lado del gas el valor de la altura se dispara mientras que del lado del líquido permanece constante.

Al simular el reactor químico para la síntesis de urea, encontramos que el volumen requerido es similar al volumen de diseño y por lo tanto concluimos que el modelo matemático sí funciona teóricamente.

5.- Por todo lo anterior proponemos que se realicen trabajos experimentales en el laboratorio a escala básica para verificar la aplicabilidad de nuestro modelo, en un plan de trabajo que sucesivamente incluya mayor sofisticación, incluyendo todas las variables.

APENDICE UNO.

APENDICE UNO.

PROPIEDADES FISICAS Y ESTABILIDAD DE LAS ESPUMAS.

I.- INTRODUCCION.

Este apéndice concierne a las propiedades físicas y termodinámicas de las espumas; como sabemos las espumas son sistemas dispersos, gas-líquido, además de ser sistemas coloidales. Aunque existen varios tipos de espumas como son:

- 1.- Dispersión gas en líquido (Espumas, emulsión de gas).
- 2.- Líquidos dispersos en gases (brumas, nieblas, aerosoles líquidos).
- 3.- Gases dispersos en sólidos (Espuma sólida).
- 4.- Sólidos dispersos en gases (Humos, aerosoles sólidos).
- 5.- Líquidos dispersos en líquidos (emulsiones).
- 6.- Líquidos dispersos en sólidos (algunas gels).
- 7.- Sólidos dispersos en sólidos.

El tipo de espuma que nos interesa es el de la primera clase de la lista, debido a que estamos proponiendo un modelo matemático para el sistema gas-líquido.

En la dispersión gas-líquido, existen dos clases de sistemas.

EN LA PRIMERA CLASE:

Es una dispersión en donde las burbujas de gas se encuentran aisladas unas de otras, esto es debido a la relación volumétrica menor a uno, es decir el volumen del gas es menor al volumen del líquido, como por ejemplo es el caso de las bebidas carbonatadas, en donde una vez formada la burbuja esta crece por difusión, debido a la transferencia de masa del líquido hacia el gas, esto es una consecuencia que el gas está disuelto en el líquido y es

más volátil (que en el caso de bebidas carbonatadas es CO_2), ocurriendo una desorción.

Esta clase de dispersión gas-líquido no la consideraremos, debido a que nuestro objetivo es formar una columna de espuma donde la relación volumétrica gas-líquido sea mayor a uno y obtener una expresión matemática para la rapidez de absorción con reacción química.

Sin embargo puede ser aplicado este tipo de sistema gas-líquido para el modelo matemático que desarrollaremos en el capítulo tres, la diferencia será que en este sistema existen movimientos convectivos debido a la naturaleza propia del fluido.

EN LA SEGUNDA CLASE:

Es cuando las burbujas del gas se encuentran aglomeradas, formando un enjambre de burbujas, como por ejemplo la espuma que se forma en el cuello de las bebidas carbonatadas ó la espuma de jabón, en esta clase de espuma la relación volumétrica es mayor a uno, es decir el volumen del gas es mayor al volumen del líquido, este tipo de espuma es la que consideraremos en nuestro modelo, aunque el mayor empleo para columnas de espumas es utilizado como técnica de separación, pero nosotros consideraremos a la espuma como una estructura del reactor químico.

Esta técnica es menos familiar como método de separación y es mejor conocida como:

Separación adsorbente por burbuja y se basa en la diferencia de actividad superficial, la adsorción selectiva.

Cada material (molécula, coloide o macropartícula) es adsorbida ó adherida a la superficie de las burbujas a través del líquido y con eso es concentrado y separado.

Una sustancia que no tenga actividad superficial por ella misma puede crearse una efectiva actividad superficial por medio de la unión ó adherencia a un colector de superficie activa, la sustancia así removida es llamada COLLIGEND.

El colector puede ser algún surfactante.

En la figura 1.1, se muestra la clasificación de las técnicas de

separación adsorbente por burbuja, las cuales no las discutiremos, debido a que no estamos realizando un trabajo de técnicas o métodos de separación.

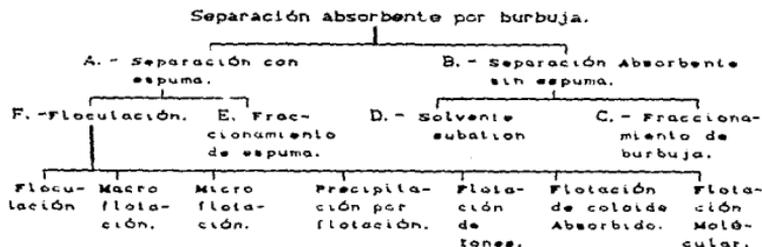


Figura 1.1.- Representación esquemática de las técnicas de separación adsorbente por burbuja.

Los siguientes puntos de este apéndice estarán concernidos a las propiedades físicas de las espumas.

1.2.- PROPIEDADES FÍSICAS DE ESPUMAS.

Como mencionamos en la anterior sección, las espumas son dispersiones de gas en líquido y pueden dividirse en dos clases, dependiendo del volumen del gas disperso, en relación al líquido.

En la primera clase, tenemos las espumas como las de bebidas carbonatadas (cerveza, refresco) que son burbujas aisladas, una vez formada esta crecerá por difusión, debido a la transferencia de masa que existe entre el líquido hacia el gas, esto se debe que en el líquido se encuentra disuelto el gas y por lo tanto ocurre una desorción.

El crecimiento de esta burbuja está dado por:

$$Q = 4\pi DC_0 r \dots\dots\dots(1.1)$$

Donde: D = Coeficiente de difusión; [cm²/seg].

C₀ = Exceso de gas arriba de la saturación; adimensional.

r = Radio instantaneo de la burbuja; [cm].

Q = Rapidez de crecimiento de la burbuja; [cm³/seg].

El volumen aproximado de la rapidez de crecimiento (V_{RC}) es:

$$V_{RC} = (RT/P) * Q \dots\dots\dots(1.2)$$

Como P es la presión dentro de la burbuja; [atm.].

R es la cte. del gas ideal.

T es la temperatura; [°K].

Con la ley de Henry's y la solubilidad deducimos el tamaño satisfaciéndose ésta ley.

$$r^2 = K_B P^{-1} (P_1 - P) t \dots\dots\dots(1.3)$$

Donde: P = Es la presión del gas.

P₁ = Presión arriba de la saturación.

t = Tiempo.

K_B = Coeficiente de Busen (volumen del gas disuelto por unidad de volumen del líquido), es casi uno para bióxido de carbono en agua.

La burbuja sube hacia la superficie a una velocidad v, dada por la ley de Stokes.

$$6\pi\eta r v = (4/3)\pi r^3 \rho g \dots\dots\dots(1.4)$$

$$o \quad v = (2/9) \rho g r^2 / \eta \dots\dots\dots(1.4a)$$

$$v = (\rho g d_p^2 / 18\eta) \dots\dots\dots(1.4b)$$

Donde: ρ = Densidad de la solución.

η = Viscosidad de la solución.

g = Aceleración de la gravedad.

d_p = diámetro de la burbuja; [cm].

Mientras que en la segunda clase de una gran fracción de volumen de gas disperso, se ilustra muy bien con la espuma de jabón y la espuma que se forma en el cuello de la botella de bebidas carbonatadas.

Un principio importante de la estabilidad de espuma es ilustrado por un simple modelo mecánico en la figura 1.2.

Imagina dos burbujas generadas de una fuente común como se muestra en la figura 1.2; y la válvula cerrada. Según la ecuación de Laplace, la presión interna es mayor que la presión circundante.

$$(P - P_0) = 2\gamma/r \dots\dots\dots(1.5)$$

Existen dos casos para esta estabilidad.

Caso 1.- Ya que la presión circundante es igual para las dos burbujas, y si las tensiones de las burbujas son iguales el radio debe de ser igual para que las presiones interiores sean iguales como es requerido en un equilibrio mecánico.

Caso 2.- Pero si las tensiones son iguales y constantes el equilibrio conseguido con el radio igual no es estable; si una pequeña cantidad de gas es transferida de una burbuja a la otra, una burbuja aumenta su radio y la otra lo disminuye como se ilustra en la figura 1.2, por lo cual se establecen diferencias de presión.

Según la ecuación (1.5) la burbuja de la izquierda tenderá a desaparecer, siempre que un equilibrio es inestable como el presente caso, la fluctuación aumentará exponencialmente (al menos inicialmente) con respecto al tiempo.

El tiempo requerido para que la fluctuación aumente al doble dependerá del mecanismo de transporte, pero hay que reconocer que estos procesos son semejantes como difusión ó convección y pueden

servir al propósito de la explicación de la conexión del tubo en la figura 1.2.

Para que las dos burbujas en la figura 1.2 estén en equilibrio estable, es claro que esta pequeña cantidad de gas transferida de la burbuja de la derecha a la burbuja de la izquierda estará asociada con un incremento de presión sobre la burbuja de la derecha y un decremento de presión sobre la burbuja de la izquierda, así este gas fluirá a devolver el equilibrio original.

Esto resultará si:

$$dP/dr > 0 \dots\dots\dots(1.6)$$

De otra forma:

$$2r^{-2}(-\gamma + r(dy/dr)) > 0 \dots\dots\dots(1.6a)$$

ó:

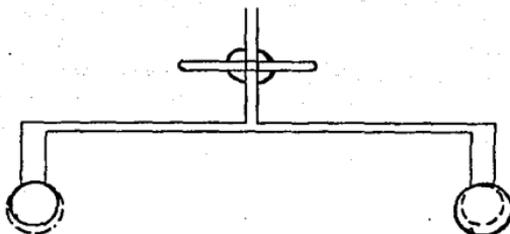
$$dy/dlnr > \gamma \dots\dots\dots(1.6b)$$

El área de una burbuja es $A=4\pi r^2$, esto puede escribirse:

$$2dy/dlnA > \gamma \dots\dots\dots(1.6c)$$

Definimos a la cantidad $c=dy/dlnA$; módulo de elasticidad superficial.

$$2c > \gamma \dots\dots\dots(1.6d)$$



Equilibrio mecánico es inestable al menos que:
 $2\sigma > \gamma$.

Figura 1.2.- Condiciones de estabilidad para burbujas conectadas.

Esto es una condición para la estabilidad del equilibrio de una familia de burbujas coexistentes.

Como consecuencia, de una tensión superficial existente en toda interfase gas-líquido, burbujas de gas disperso en un líquido, espontáneamente tenderán a adoptar una forma esférica, sin importara el método utilizado para la dispersión, esto es que la tensión superficial del líquido es cero, por lo tanto el líquido no ejerce fuerza alguna sobre el gas y entonces se formarán burbujas de gas esféricas.

En este caso se formarán burbujas de gas del mismo tamaño y serán espumas de alta densidad, más adelante explicaremos en que consiste una espuma de alta densidad.

Espumas de baja densidad en el cual más del 74% del volumen total es ocupado por las casi burbujas esféricas de gas, pueden sin embargo existir, si las burbujas son de diferente tamaño pueden durar un cierto periodo de tiempo sin cambiar la forma de la burbuja si las viscosidad del líquido es suficientemente alta.

El efecto de viscosidad puede ser fácilmente explicado como veremos en la sección (1.2.2) al producirse el efecto de drenaje en la espuma, las paredes de las burbujas se adelgazan

produciendo como resultado el choque entre las paredes de las burbujas, colapsándose estas, pero si la viscosidad es alta el flujo en las paredes es más lento, dando como resultado una mayor estabilidad.

Por lo tanto, el intervalo de tiempo durante el cual las burbujas mantienen su forma esférica inicial se logrará mientras más alta sea la viscosidad del líquido.

Un importante parámetro para las técnicas de separación basado sobre la adsorción selectiva en una interfase gas-líquido es el área interfacial total A, generada en un volumen dado de líquido V_L , si el tamaño de cada burbuja puede ser caracterizado por los valores del diámetro d_i , el área interfacial total en una espuma por unidad de volumen del líquido es determinado:

$$A/V_L = f (\sum \eta_i d_i^2 / \sum \eta_i d_i^3) (V_g/V_L) \dots\dots\dots (1.7)$$

Donde:

$(\sum \eta_i d_i^2 / \sum \eta_i d_i^3)$ = Promedio recíproco del diámetro de la burbuja.

V_L = Volumen del líquido.

V_g/V_L = relación volumétrica gas-líquido.

f = es un factor de forma igual ó cercano a 6.

η_i = número de burbujas.

f , $\sum \eta_i d_i^2 / \sum \eta_i d_i^3$, y V_g/V_L : Son funciones que se incrementan durante la etapa de formación de espuma, debido a la coalescencia de las burbujas, como resultado del drenaje del líquido en las espumas.

En espumas la coalescencia de las burbujas procederá rápidamente, unido a un decremento de área interfacial.

Por otro lado podemos asumir que el área interfacial por unidad de volumen del líquido es igual a dos veces el volumen del líquido en la lamella por el recíproco del promedio del espesor ó la separación que existe entre las dos burbujas.

$$V_L = (1/2)\theta A \dots\dots\dots (1.8)$$

(sólo para burbujas esféricas).

θ = Promedio del grosor de las paredes de las burbujas.

1.2.1.- FORMA Y ESTRUCTURA DE LAS PAREDES DE LAS BURBUJAS.

Como un resultado del flujo del líquido en las paredes de las burbujas que originalmente tienen forma esférica, estas empiezan a deformarse después de un periodo de tiempo, este será largo si el líquido tiene una alta viscosidad y del grado de la polidispersión de las burbujas.

La deformación de una burbuja esférica vincula un cambio en la superficie curva y no permanecerá uniforme en la fase gas-líquido. Esta continua variación en la superficie curva se debe a la diferencia de presión que existe en la pared de la burbuja y la superficie curva provocando un flujo del líquido en la pared de la burbuja o lamella.

La succión capilar producida en este sentido tiende a drenar al líquido hacia regiones de gran curvatura, en donde los bordes de tres ó más burbujas se juntan.

La estructura de la espuma formada se caracteriza por la presencia de ángulos di-hedrales de 120° entre la interacción de tres bordes de burbujas.

El efecto del tamaño de las burbujas ó burbujas polidispersas puede ser explicado por la relación derivada al principio del siglo XIX por Young-Laplace, en donde explica la diferencia de presión en una interfase curva que es determinada por pequeños radios de curvatura por medio de la relación fundamental entre la diferencia de presión ΔP y la tensión superficial γ .

$$\Delta P = \gamma(1/R_1 + 1/R_2) \dots\dots\dots(1.9)$$

R_1 y R_2 : son los radios principales de curvatura de la interfase.

γ : Tensión superficial ó interfacial.

Para burbujas esféricas $R_1=R_2$; para burbujas deformadas la diferencia entre R_1 y R_2 , aumentá con el incremento de deformación.

siguiendo la transición para una forma polihedral y tiene que ser completada, R_2 puede ser infinito mientras R_1 adoptará un valor independientemente del tamaño de la burbuja e igual para las tres burbujas que se juntan en un borde común (figura 1.3).

Alcanzando el equilibrio mecánico también requiere que no más de cuatro bordes vengan a juntarse al mismo tiempo en un sólo punto, cada par de burbujas al juntarse formará un ángulo de 109° (el ángulo tetrahedral).

La fuerte curvatura de los bordes (usualmente llamados bordes de plateau) es el responsable de la succión capilar ejercida sobre el líquido en las paredes de las burbujas, como un resultado de esto es la reducción del espesor de la pared de las burbujas (θ), figura 1.3.

La mayor parte del líquido contenido en una espuma polihedral es concentrado en los bordes de plateau y sujeto a un flujo laminar bajo la influencia de la gravedad.

El flujo intersticial es la principal fuente de drenaje en espumas de baja densidad.

El área de sección transversal del borde de plateau A_{pb} es dado por:

$$A_{pb} = (\sqrt{3} - \pi/2)R_1^2 + R_1\theta\sqrt{3} + (\sqrt{3}/4)\theta^2 \dots\dots\dots(1.10)$$

R_1 : Radio de la burbuja; [cm].

θ : Espesor de la pared; [cm].

A_{pb} : Área del borde de plateau; [cm²].

Ref. Adsorptive bubble separation techniques; Lemlich; Academic Press, pagina-12, 1987.

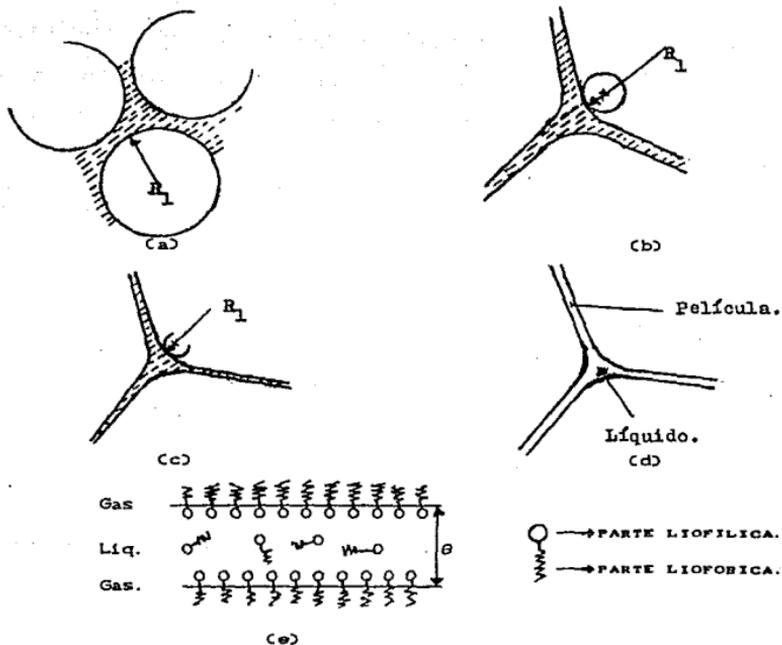


Figura 1.3. - a), b), c), d). - Representación esquemática de los bordes de Plateau con radio de curvatura R_L . e). - Representación esquemática de la estructura semejante a un sandwich de una pared de burbuja con monocapa en la superficie conteniendo un surfactante con una parte liofílica (O) y una parte liofóbica (M).

La relación entre la relación volumétrica gas-líquido y los parámetros geométricos de este modelo de espuma, es descrita por la ecuación (1.11), asumiendo espumas dodecahedrales y simétricas, los bordes de plateau de forma de sección transversal como se indica en la figura 1.3.

$$V_l/V_g = [(60A_{pb}) / (2.445\pi)] (\sum n_i d_i) / (\sum n_i d_i^3) + 30\pi (\sum n_i d_i^2 / \sum n_i d_i^3) \dots\dots\dots (1.11)$$

Donde:

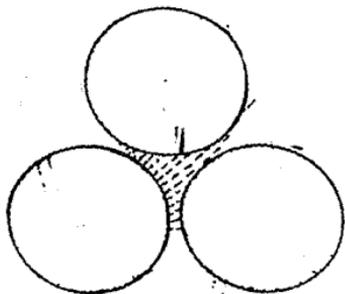
d_i : es el diámetro de la burbuja antes de deformarse.

El segundo término de la ecuación (1.11) representa el contenido de líquido en las paredes de las burbujas.

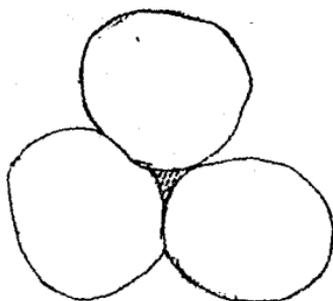
El primer término de la ecuación (1.11) toma importancia en el contenido del líquido en el borde de plateau.

Ahora definiremos a las espumas de alta y baja densidad, las espumas de alta densidad son aquellas que tienen una forma esférica en sus burbujas y no varían su forma y tamaño, estas espumas pueden ser del tipo de donde se juntan tres ó cuatro burbujas en un punto ó en un borde y está relacionado a la cantidad de líquido contenido en el borde de plateau, una espuma es de alta densidad debido a que contiene mayor cantidad de líquido, también la podemos llamar como una espuma rica en líquido.

Las espumas de baja densidad son espumas polihedrales y son burbujas de diferente tamaño en estas espumas más del 74% del volumen total se encuentra ocupado por el gas, las espumas de baja densidad son menos estables que las espumas de alta densidad.



(a). - Espuma de alta densidad.



(b). - Espuma de baja densidad.

Figura 1.4.- Representación de espumas de alta y baja densidad.

1.2.2. - DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE LAS BURBUJAS.

Generalmente hablando, no es factible a observar directamente la completa distribución del tamaño de burbujas en un volumen dado de espuma.

Sin embargo es posible calcular el tamaño de distribución de burbujas en un plano de sección transversal de una espuma, en un corte determinado.

La frecuencia de distribución medida en algún plano de sección transversal será diferente, con la distribución real del tamaño porque el número de burbujas observadas en un plano variará como una función del tamaño de la burbuja.

Si N es el número de burbujas totales por unidad de volumen de

espuma.

$F(r)$: Frecuencia de distribución en función del radio.

Por lo tanto: $NF(r)dr$ representa el número de burbujas por unidad de volumen de espuma con un radio entre $r+dr$ y r .

n_s : Número total de burbujas por unidad de área superficial en algún plano de espuma.

$f(r)$: Representa la frecuencia de distribución del tamaño en función de la forma posterior de las burbujas.

Si todas las burbujas son distribuidas por todo el volumen de la espuma independientemente de su respectivo tamaño, el número de burbujas de un diámetro $2r$ por unidad de área superficial puede ser equivalente al número de burbujas del mismo diámetro contenida en un volumen de espuma en un periodo de tiempo después y con la variación del diámetro de la burbuja.

En una forma general, las relaciones son:

$$n_s f(r)dr \quad \text{y} \quad 2rNF(r)dr$$

No son equivalentes, pero si son proporcionales una de la otra y suponiendo que la constante de proporcionalidad C_s es independiente del tamaño de la burbuja, podemos expresar ambas funciones por medio de la siguiente relación:

$$n_s f(r)dr = 2rC_s NF(r)dr \quad \dots\dots\dots(1.12)$$

Integrando con límites de $r=0$ a $r=\alpha$, obtenemos:

$$n_s = 2C_s N(r) \quad \dots\dots\dots(1.13)$$

Donde:

$\langle r \rangle$: es el radio promedio de la burbuja.

La relación entre las dos funciones de la frecuencia de distribución, es obtenida substituyendo la ecuación (1.13) en (1.12).

$$f(r) = (r/\langle r \rangle)F(r) \quad \dots\dots\dots(1.14)$$

En la ecuación (1.14) no está contenido el término C_{m} e ilustra que el factor del promedio de las burbujas aparecerá más frecuentemente en una sección transversal y forzosamente involucra la función de distribución real $F(r)$, que puede ser obtenida experimentalmente como lo realizó Savitskaya (Savitskaya, E. M. (1951), Kolloid Zh. 13,309).

El inverso es más exacto para burbujas pequeñas que el promedio de su tamaño y podemos escribir la ecuación (1.14) como:

$$\langle 1/r \rangle f(r) = (1/\langle r \rangle) F(r) \dots\dots\dots(1.14a)$$

La relación general entre los momentos sucesivos de ambas funciones de distribución es dado por:

$$\int_0^{\infty} r^{i-1} f(r) dr = \langle 1/\langle r \rangle \rangle \int_0^{\infty} r^i F(r) dr \dots\dots\dots(1.15)$$

La relación de r^1 la determinamos como:

$$\langle r^1 \rangle = \langle r_{\text{m}}^{-1} \rangle / \langle r_{\text{m}}^{-1} \rangle \dots\dots\dots(1.16)$$

El subíndice s indica que nos referimos a un promedio en una capa de espuma, burbujas observables en una sección transversal.

De un particular interés son los promedios de radios cuadrados $\langle r^2 \rangle$ y el promedio de radio cúbico $\langle r^3 \rangle$; correspondiendo a $i=2$ e $i=3$ respectivamente, para obtener un promedio más alto y exacto en la función de distribución.

$$\langle r^2 \rangle = \langle r_{\text{m}}^{-2} \rangle / \langle r_{\text{m}}^{-1} \rangle \dots\dots\dots(1.17)$$

$$\langle r^3 \rangle = \langle r_{\text{m}}^{-3} \rangle / \langle r_{\text{m}}^{-1} \rangle \dots\dots\dots(1.18)$$

Para $i=0$; tenemos:

$$\langle r_{\text{m}}^{-1} \rangle = \langle r \rangle^{-1} \dots\dots\dots(1.19)$$

Las ecuaciones (1.15) - (1.17) se introducen debido a que estudios cinéticos de la coalescencia de burbujas demuestran que hay un cambio en la cantidad de burbujas por unidad de volumen de espuma y es una función del tiempo.

El número N está relacionado con el número observado de burbujas por unidad de área de sección transversal por medio de la ecuación (1.13) y dado también por:

$$n_s = 2C_s N \langle r \rangle = \frac{3C_s}{2\pi} \left\{ \frac{V_g}{V_l + V_g} \right\} \frac{\langle r \rangle}{\langle r^3 \rangle} \dots \dots \dots (1.20)$$

Donde el volumen promedio es:

$$\langle 4\pi/3 \rangle \langle r^3 \rangle \dots \dots \dots (1.21)$$

Como al igual la constante de proporcionalidad C_s , es una función del tiempo, puede ser determinada con las siguientes ecuaciones y fué deducida por las ecuaciones (1.16) y (1.21).

$$C_s = \left[(2\pi n_s \langle r^3 \rangle / 3) \right] \left[(V_g + V_l) / V_g \right] \dots \dots \dots (1.22)$$

$(V_g + V_l) / V_g$: es el inverso de la fracción de gas, tomada en una sección transversal.

La aplicación de la ecuación (1.22) con los datos experimentales publicados por varios autores (adsorptive bubbles separation techniques; Lemlich.; página-15) muestran que el valor C_s es siempre pequeño cercano a la unidad y varía entre 0.4 y 0.7.

Durante la coalescencia de las burbujas el valor de C_s varía como una función del tiempo.

El promedio del grosor de la pared de una burbuja θ es un importante parámetro en todos los procesos de coalescencia. En espumas que contienen únicamente burbujas esféricas este valor puede ser calculo por medio de la frecuencia de distribución y la relación volumétrica gas-liquido.

En términos de la medición de burbujas de radio en la sección

transversal, la relación es dada por:

$$\theta = 2V_l \langle r_p^2 \rangle / 3V_g \langle r_p \rangle \dots\dots\dots(1.24)$$

La relación general más válida para espumas polihedrales, dada por la ecuación (1.11) y puede ser expresada en los mismos parámetros como sigue:

$$V_l/V_g = (15A_{pb} / 2.445\pi \langle r_p^2 \rangle) + (30 \langle r_p \rangle / 2 \langle r_p^2 \rangle) \dots\dots\dots(1.25)$$

1.2.3. - DIFUSION DE GAS EN ESPUMAS.

1.2.3.1. - DISTRIBUCION DE PRESION EN LA FASE GASEOSA.

La distribución no uniforme de la presión en el interior de una espuma es una consecuencia de la energía libre de exceso dado por la existencia de una tensión interfacial positiva.

En espumas polihedrales la curvatura de gran parte de las paredes de las burbujas es casi cero, pero incrementa rápidamente en los bordes. La presión de un gas en una burbuja dada, es igual en todo el volumen de dicha burbuja, pero como la diferencia de presión a través de la interfase varía con la curvatura como se indica en la ecuación (1.9), la fase líquida que circunda a la burbuja será el lugar del gradiente de presión.

Sin embargo, la curvatura de la burbuja en la superficie es uniforme, para burbujas esféricas, la presión del gas dentro de la burbuja excede el promedio de la presión existente en la fase líquida circundante.

Este exceso en la presión ΔP , solamente es dependiente del tamaño de la burbuja y de la tensión interfacial.

En dicha espuma, existen importantes diferencias de presión entre las burbujas adyacentes de diferentes tamaños, la cual da pie al gas a ser transferido de burbujas pequeñas hacia burbujas de mayor tamaño como un resultado de difusión a través de las paredes de las burbujas.

El exceso de presión interna de la burbuja puede ser considerado una consecuencia directa de la tendencia de la superficie de la burbuja a contraerse bajo la influencia de la tensión interfacial.

La ecuación del trabajo realizado por la compresión del gas dentro de la burbuja con la energía libre de superficie liberada en la compresión es:

$$\Delta P dV_i = \gamma da_i \dots\dots\dots(1.26)$$

La variación de área superficial, da_i , con respecto de un cambio isotrópico de volumen, dV_i , independientemente de la forma exacta de la burbuja, es dado por:

$$da_i/dV_i = 2a_i/3V_i \dots\dots\dots(1.27)$$

Por consiguiente, el exceso de presión ΔP puede escribirse como sigue:

$$\Delta P = (2a_i/3V_i)\gamma \dots\dots\dots(1.28)$$

Donde: a_i : Área superficial.
 V_i : Cambio de volumen isotrópico.

Aplicando la ley del gas ideal tenemos:

$$n_m RT = \sum_i (P_a + \Delta P) V_i \dots\dots\dots(1.29)$$

Donde:
 n_m : Moles de gas.
 P_a : Presión del gas.
 R : Constante del gas ideal.
 T : Temperatura absoluta.

Sustituyendo la ecuación (1.28) en la ecuación (1.29), tenemos:

$$n_m RT = P_a V_g + (2/3)\gamma A \dots\dots\dots(1.30)$$

La presión para una espuma es dado por:

$$\langle P \rangle = n_m RT/V_g = P_g + (2/3)\sigma(\gamma A/V_g) \dots\dots\dots(1.31)$$

$$A = a_l; \quad V_l = V_g; \quad P_a = P_g.$$

El segundo término de la ecuación (1.31) representa el promedio de exceso de presión con respecto a la presión del gas, es directamente proporcional al área interfacial total por unidad de volumen del gas.

La coalescencia de las burbujas dará como resultado una disminución de área interfacial total y estará acompañada por un pequeño volumen de expansión.

En espumas polidispersas el proceso de difusión puede dar un rápido decremento de área interfacial dado por el encogimiento y últimamente la desaparición de las burbujas pequeñas.

1.2.3.2. - MECANISMO DE TRANSFERENCIA DE MASA ENTRE BURBUJAS.

La diferencia de presión entre una burbuja de radio r y otra más grande de radio R es:

$$\Delta P_{12} = 2\gamma (1/r + 1/R) \dots\dots\dots(1.32)$$

Si las burbujas son separadas por una capa de líquido de un espesor promedio θ , el flujo del gas a través de un líquido es en dirección hacia la burbuja grande y puede ser expresado como:

$$dn/dt = P A_{12} \Delta P_{12} \dots\dots\dots(1.33)$$

Sólo para régimen permanente.

Donde:

P = Permeabilidad de la película del líquido.

A_{12} = Área de la película perpendicular a la dirección del flujo.

Y va de la más chica a la más grande.

La rapidez de penetración es principalmente determinada por la rapidez de difusión del gas a través de la capa del líquido bajo la influencia de un gradiente de concentración constante $\Delta C_0/\theta$.

El valor de ΔC_0 puede obtenerse de la ley de Henry:

$$\Delta C_0 = S \Delta P_{12} \dots\dots\dots (1.34)$$

Donde:

S: Es el coeficiente de solubilidad del gas en el líquido expresado como un equilibrio de la fase líquida en concentración por unidad de presión de gas.

La rapidez de penetración puede ser prácticamente determinada por la rapidez de transferencia a través de las interfases (gas-líquido y líquido-gas) a ambos lados de la capa del líquido.

En espumas estas interfases son generalmente compuestas de una monocapa de superficie activa compuesta, la cual no ofrece resistencia a la transferencia de masa.

Una expresión general para la permeabilidad (P) tomando importancia a la resistencia interfacial a la transferencia de masa, la cual fué derivada por Van Amerongen (1943) para explicar la penetración de gases a través de membranas de goma, y esta expresión puede escribirse como:

$$P = DS / (e + (2D/k_1)) \dots\dots\dots (1.35)$$

Donde:

D: Es el coeficiente de difusión del gas en el líquido.

k_1 : Constante de proporcionalidad, ó la constante de rapidez del proceso de transferencia de masa a través de la interfase gas-líquido. Se obtiene en forma experimental definida por la ecuación (1.35).

$$dn/dt = k_1 A_{12} (C_0 - C) \dots\dots\dots (1.36)$$

Donde:

C: Concentración del gas disuelto.

C₀: Concentración de equilibrio dada por la ley de Henry.

Dos casos límites de interés se describen en las ecuaciones (1.37) y (1.38).

$$P = DS/\theta \quad \text{si } 2D/k_1 \ll \theta \dots\dots\dots (1.37)$$

$$P = (1/2)k_1 S \quad \text{si } 2D/k_1 \gg \theta \dots\dots\dots (1.38)$$

Prince y Manson (1965a) obtuvieron valores experimentales para k_1 por medio de evaluaciones de permeabilidad de las películas de jabón, para una burbuja resistente en la interfase gas-líquido.

Después de un periodo de drenamiento estas películas alcanzan un valor de equilibrio del espesor igual a dos veces el largo de la molécula de surfactante (hexadodecil bromuro de amonio) que en este caso la capa de espesor (θ) fué aproximadamente igual a 14×10^{-8} cm.

En este caso la resistencia al transporte de masa ofrecida por las dos monocapas con un espesor total de casi 4×10^{-7} cm es determinada rápidamente para el proceso de penetración por medio de la ecuación (1.38) y puede ser utilizada como una buena aproximación, y obtenemos la siguiente expresión para el flujo de las moléculas de gas.

$$dn/dt = (1/2)k_1 A_{12} S \Delta P_{12} \dots\dots\dots (1.39)$$

Los valores experimentales de k_1 determinados por Princen y Mason para ocho diferentes gases varía entre 13 y 90 cm/seg., pero los valores para $2D/k_1$ no varía apreciablemente con la naturaleza del gas, el valor más bajo es de 1.5×10^{-6} cm (para He) y el valor más alto es de 2.9×10^{-6} cm (para NO_2).

Para nitrógeno, Oxígeno y aire el valor de $2D/k_1$ es del orden de 2×10^{-6} cm, este valor puede ser interpretado como un espesor equivalente de una capa acuosa teniendo la misma permeabilidad como la de dos monocapas al mismo tiempo.

Para paredes de burbujas de un espesor del orden de 10^{-5} cm, que puede ser encontrado en espumas de muy alta relación gas-líquido, el efecto del surfactante en la monocapa sobre la permeabilidad de las paredes es significativo.

Princen y Mason; Princen, H. M., and Mason, S. G. (1965a). J. Colloid Sci., 20, 303.

Black (1954): encontró que la resistencia total a la transferencia de gas puede ser definida como la diferencia de presión requerida para obtener una unidad de flujo de gas a través de una unidad de área superficial, este valor puede ser derivado de las ecuaciones (1.33) y (1.35), es igual a:

$$P^{-1} = (G/DS) + (2/k_1S) \quad \dots \dots \dots (1.40)$$

Esta ecuación nos demuestra claramente que si la resistencia total a la permeabilidad de una pared de burbujas es la misma de la resistencia debido a la difusión a través de la capa central del líquido y a la resistencia de las dos capas interfaciales, cada una contribuyendo con $1/k_1S$.

1.2.3.3.- CINÉTICA DE LA TRANSFERENCIA DE GAS.

Una espuma polidispersa de burbujas aproximadamente esféricas contiene burbujas de un gran rango de tamaños.

Cada burbuja grande, en dicha espuma, será rodeada de otras más pequeñas, las cuales rápidamente irán desapareciendo como resultado de la transferencia de gas a la burbuja adyacente más grande, como explicamos en la anterior sección.

Podemos identificar el área superficial total para una pequeña burbuja con el área de la película, perpendicular a la dirección del flujo del gas que penetra A_{12} , que viene siendo el área de la película que existe entre dos burbujas.

La diferencia de tamaño entre la burbuja pequeña y la burbuja que circunda, la grande, es relativamente importante debido a que existe una diferencia de presión entre las dos burbujas y esto da como resultado la transferencia de masa entre las dos burbujas, la diferencia de presión, ΔP_{12} , puede aproximarse al exceso de presión $2\gamma/r$ en la burbuja pequeña y el segundo término de la ecuación (1.32) puede ser insignificante.

Después que la burbuja pequeña se encoge debido al proceso de transferencia de masa, mientras la burbuja grande crece, la rapidez de encogimiento de la burbuja pequeña, es una función de su radio y puede derivarse de las ecuaciones (1.32) y (1.33).

$$-r(dr/dt) = 2\gamma P CRT/P_g \dots\dots\dots(1.41)$$

Al derivar la ecuación (1.41) se tuvo que suponer que ésta obedece la ley del gas ideal y que el exceso de presión en la burbuja es insignificante con respecto a la presión del gas.

El decrecimiento del radio como una función del tiempo es obtenida por integración de la ecuación (1.41).

$$r^2(t=0) - r^2(t) = 4(CRT/P_g) \gamma P t \dots\dots\dots(1.42)$$

Al encoger la burbuja el área superficial se decrementa como una función del tiempo, el tiempo de vida media puede ser expresado como una función de su radio inicial r_0 por:

$$\tau = (4RT) P_g/P_a)^{-1} r_0^2 \dots\dots\dots(1.43)$$

El encogimiento y la subsecuente desaparición de las burbujas pequeñas va a resultar en un rápido cambio en el número total de burbujas por unidad de volumen de espuma. El número total por unidad de volumen en algún tiempo t está relacionado con el número inicial N_0 por medio de:

$$N_t = N_0 e^{-1} = \int_0^{r_0} 4\pi r^2 dr \dots\dots\dots(1.44)$$

$F(r_0)$: es la función de la frecuencia de distribución del tamaño de burbuja al tiempo $\tau=0$.

r_0 : Es el límite superior de la integral y representa el radio inicial de una burbuja con el tiempo de vida τ .

Todas las burbujas que tienen un radio inicial igual ó más pequeño que r_0 tendrá obiamente un desvanecimiento durante el intervalo de tiempo τ , la relacion entre r_0 y τ esta dado por la ecuación (1.43).

La ecuación (1.44) muestra la distribución inicial del tamaño de burbujas y da un calculo exacto en el numero de burbujas por unidad de volumen como una función del tiempo.

El volumen posterior es igual al contenido de gas $[V_0 + (V_g + V_D)]$ dividido por el número de burbujas por unidad de volumen, N_t .

La ecuación (1.43) fué usada por Vries, 1958c, en un estudio de difusión en espumas de varias composiciones. la función de la frecuencia de distribución del tamaño de burbujas en espumas, generada mecánicamente con la ayuda de un mezclador de alta velocidad, fué representada por:

$$F(r_0) = 6\alpha r_0 / (1 + \alpha r_0^2)^4 \dots\dots\dots (1.45)$$

α : parámetro ajustable de la función de distribución.

Siguiendo la sustitución de las ecuaciones (1.43) y (1.45) en la ecuación (1.44) y subsecuentemente integrando, se obtiene:

$$N_t = N_0 / (1 + k_d \tau)^3 \dots\dots\dots (1.46)$$

Donde la constante k_d está dada por:

$$k_d = (4RT/P_g D) / P_0 \dots\dots\dots (1.47)$$

La ecuación (1.46) concuerda con los datos experimentales, si la permeabilidad, P , se asume de la ecuación (1.37). los valores experimentales para k_d en estas espumas varia entre 1 y

$3.3 \times 10^{-9} \text{ seg}^{-1}$, dependiendo de las composiciones de las fases gas y líquido (adsorptive bubble separation techniques, Lemlich, página-24).

Esto concuerda con los valores calculados de la rapidez de encogimiento observada para burbujas individuales en la misma espuma y su dependencia con los coeficientes de difusión y solubilidad también aparecen relacionados con la ecuación (1.37), dentro de los límites experimentales.

Podemos concluir, que para espumas polidispersas con pared permeable de las burbuja, las burbujas pequeñas de forma casi esférica rápidamente desaparecerán como resultado de la transferencia del gas, este proceso también involucra un decremento de área interfacial y la importancia es que depende de la distribución inicial del tamaño de las burbujas y la subsecuente variación con el tiempo.

Para las espumas investigadas por Vries el decremento de área interfacial A_i como una función del tiempo puede ser representada por:

$$A_i = A_0(C_1 + kdt) \dots\dots\dots [1.48]$$

1.2.4. - ADELGAZAMIENTO Y RUPTURA DE LA PARED DE LAS BURBUJAS.

La ruptura de la pared de las burbujas, seguida por la coalescencia de las dos burbujas originalmente separadas por la misma membrana (8) es una de las causas principales del decremento de área interfacial en las espumas.

Es sabido que mientras más delgadas las paredes tienden éstas más a la ruptura, la probabilidad de la ruptura de la película y la subsecuente coalescencia se aumenta cuando se incrementa la relación volumétrica gas-líquido en una espuma con una distribución dada de tamaño de la burbuja.

El tiempo de vida de una pared de burbujas está determinado por la rapidez de adelgazamiento y por la probabilidad de la ruptura.

como una función del espesor de la pared (θ).

Ambos procesos adelgazamiento y ruptura dependen en general de varios parámetros cuyos efectos cuantitativos son desconocidos, estos parámetros pueden ser el punto donde se inicia el agujero en la burbuja para producir la ruptura, en una espuma poliédrica, diédrica ó tetrahedral cuál pared es la que se adelgaza mas rapido, como se muestra en la figura 1.5.

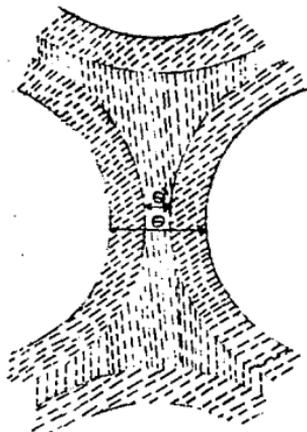


Figura 1.5. - Representación paramétrica del inicio del rompimiento de una burbuja en función del adelgazamiento de la pared.

El adelgazamiento de la pared de las burbujas dado por la combinación de los efectos de la gravedad y succión capilar fueron

objeto de detallados estudios por Mysels (1959) y por Sheludko (1967).

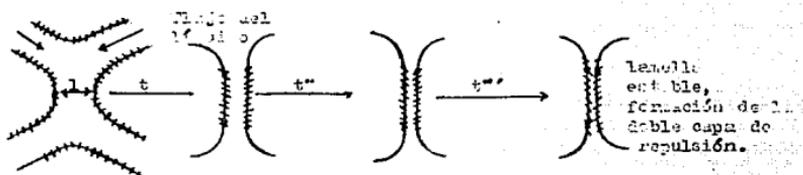
A diferencia del flujo en los bordes de plateau que es el responsable del drenaje del líquido en la espuma, el flujo dinámico del proceso de adelgazamiento toma lugar en las paredes de las burbujas, es a menudo complejo y no puede ser tratado como un simple problema de flujo de fluidos, donde el efecto de viscosidad es importante.

Un modelo simple que representa el flujo, es observado únicamente en el caso donde la lamella se estabiliza por las monocapas rígidas (debido al surfactante), mejor dicho se adelgaza la lamella lentamente, y la rapidez de adelgazamiento es inversamente proporcional a la viscosidad y directamente proporcional al cuadrado del grosor de la pared (espesor δ), la pared de la burbuja también es llamada lamella, en este caso cuando se adelgaza y llega a un momento en que se estabiliza debido a las monocapas que se forman por algún surfactante como se muestra en la figura 1.2e y lo podemos observar en la figura 1.6, donde se representa la estabilidad de las paredes de una espuma con algún surfactante y una espuma sin surfactante.

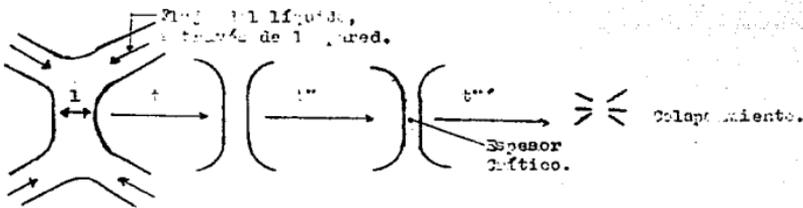
A menudo las paredes de las burbujas en la espuma son del tipo móvil y no se adelgaza en una forma regular, el adelgazamiento es muy lento cerca de los bordes y particularmente en la parte alta de la pared de la burbuja.

La formación de los puntos negros, que es característica de la persistencia de las paredes de la burbuja, esto lo podemos explicar fácilmente. En las burbujas de jabón podemos observar que hay burbujas que tienen manchas azules oscuras brillantes y observamos que estas espumas persisten durante un periodo de tiempo considerable, esos son los puntos negros (black spots), estos puntos negros son debido a algún surfactante.

En una lamella inestable no permite la formación de los puntos negros, entonces esta adelgaza rápidamente y colapsa, seguida de haber alcanzado un espesor crítico del orden de 10^{-5} cm o menos, como lo podemos representar en la figura 1.6a.



a) pared con surfactante; Espuma estable; $dl/dr < \mu$.



b) pared sin surfactante; Espuma inestable; $dl/dr > \mu$.

Figura 1.6.- Representación de las paredes de una espuma con y sin Surfactante.

Por consiguiente el tiempo de vida inherente para las paredes de una burbuja de espuma inestable es determinado por la rapidez de adelgazamiento y como una primera aproximación proporcional a la viscosidad del líquido.

En espumas metaestables que alcanzan el espesor crítico en la pared de la burbuja no vincula la ruptura inmediata, pero lleva a la aparición de un cambio discontinuo en el espesor, seguido por un progresivo decremento del área del pequeño espesor.

La gran parte de las paredes de las burbujas pueden alcanzar este valor de equilibrio en el espesor sin romperse, pero mas a menudo el colapso ocurre durante el rapido crecimiento de la

burbuja debido al adelgazamiento de la lamella.

1.2.5. - INICIACION, PROPAGACION Y ENERGIA DE RUPTURA.

La ruptura de la pared de una burbuja, iniciada por la formación de un pequeño agujero y su desaparición final está asociada con el decremento de Area interfacial.

La energía libre de superficie aumenta durante el crecimiento del agujero y es convertida a energía cinética para retroceder al líquido en el borde del agujero.

En la película de espesor uniforme la velocidad de propagación es constante, o sea la propagación de la ruptura, como ha sido mostrado por varios autores (ref: Vries, A. J. (1956d). Rec. Trav. Chim. 77,383; Ranz, W. E. (1959). J. Appl. Phys. 30,1959; McEntee, W. R. and Mysels, J. K. (1969). J. Phys. Chem. 73,3018), estos resultados han sido predichos por Dupré (Dupré, A. (1887). Ann. Chim. Phys. 11,104), sobre un simple balance de energía.

Un tratamiento mas elaborado, propuesto por Culick (Culick, F. E. C. (1960). J. Appl. Phys. 31,1128), y discutido mas adelante por Frankel y Mysels (Frankel, S. and Mysels, K. J. (1969). J. Phys. Chem. 73,3028), lleva a un pequeño calculo de velocidad de propagación de ruptura, dado por:

$$v = (2\gamma/\rho)^{1/2} \dots\dots\dots (1.49)$$

Donde:

ρ : es la densidad del líquido.

v : es la velocidad lineal de propagación de ruptura.

La ecuación (1.49) difiere de la relación original de Dupré unicamente por un factor de $\sqrt{2}$.

Para una lamella de espesor del orden de 10^{-4} cm, se obtuvieron velocidades de propagación de 10^3 cm/seg., antes de la ruptura de la pared de la burbuja seguido de la iniciación y completada

dentro de algún milisegundo con la ruptura, en comun acuerdo con los resultados reportados por un cinematógrafo utilizado por de Vries.

La formación de un agujero está siempre asociada con un incremento temporal Área interfacial (Figura 1.7), y subsecuente decremento de área interfacial total durante el crecimiento del agujero y unicamente se lleva a cabo si el diámetro del agujero llega a ser del mismo orden de magnitud como del espesor de la película.

Varias hipótesis pueden ser formuladas a las causas de la formación del agujero, semejantes como deformación superficial que corresponden a las fluctuaciones en la película de la burbuja (de Vries, A. J. (1956e). Rec. Trav. Chim. 77,441), ó cavitación en el interior de la película (Gleim and Chebmov (1959). J. Appl. Chem. CURRS) 32,778).

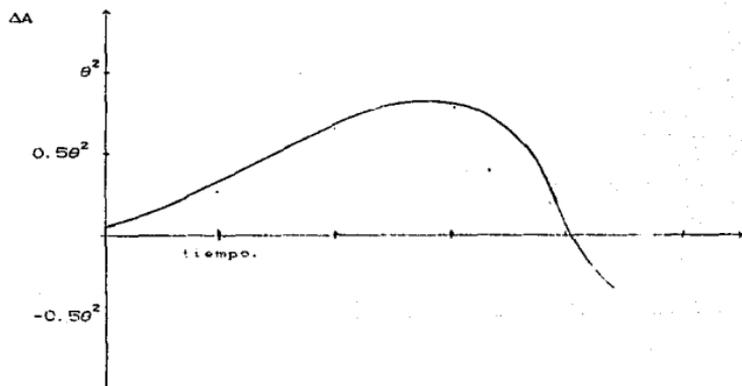


Figura 1.7.- Variación de área interfacial (ΔA) con en función del tiempo durante la iniciación y el primer estado de propagación de ruptura.

En la figura 1.7 el valor máximo de ΔA de 0.736^2 en este modelo otros modelos (que fuerza a ser más elásticos) alcanza altos valores para la energía de activación.

Ambas hipótesis llevan a la conclusión que el temporal incremento de área interfacial es aproximadamente al cuadrado de la película de espesor local.

El incremento correspondiente de energía interfacial es suficientemente grande a excepción de la posibilidad de una espontánea en Foam Lamella con un espesor de 10^{-6} cm en ausencia de una fuente externa de energía.

Puesto que la energía de activación disminuye con el cuadrado del espesor de la película, espontáneas fluctuaciones casuales de energía pueden ser esperadas para causar la ruptura únicamente si el espesor es un poco menos de 10^{-7} cm.

No es comprensible y adecuado el análisis teórico que fue propuesto para explicar el proceso de ruptura en la lamella estabilizada para adelgazar por la presencia de una u otra ionizada (debido a la repulsión de la doble capa eléctrica), ó surfactante no iónico, moléculas con cadena larga hidrofílica.

El rápido adelgazamiento seguido de alcanzar un espesor crítico, que en el caso de una lamella inestable lleva inmediatamente a la ruptura, puede ser adecuadamente explicado por la acción de fuerzas intermoleculares (fuerzas de Van der Waals) que siempre tenderá a llevar el líquido procedente del adelgazamiento a las partes espesas de la lamella (de Vries, 1958d, e, 1960).

El efecto de las fuerzas de Van der Waals es suficientemente fuerte para inducir un fuerte adelgazamiento a un espesor crítico del orden de 5×10^{-6} cm, concuerda con numerosas observaciones experimentales, dadas por de Vries.

El valor exacto del espesor crítico depende de varios parámetros, tales como las características geométricas del proceso de adelgazamiento. Explícitamente las relaciones cuantitativas pueden ser obtenidas por la aplicación de la teoría de fluctuaciones, como lo muestra Vrij (Fig. A. (1964), J. Colloid. Sci. 19,1).

Las fluctuaciones del espesor aumentará espontáneamente en

amplitud si la energía libre asociada disminuye, debido a las fuerzas de Van der Waals y está compensado con el incremento de energía libre interfacial.

Esto es únicamente posible, acordado por Vrij (1968) y por Vrij and Overbeek (Vrij, A., And Overbeek, J. Th. G. (1968), J. Amer. Chem. Soc. 90,3074), cuando la longitud de onda es grande (λ) a comparación del valor crítico λ_{crit} .

$$\lambda - \lambda_{crit} = [2\pi^2\gamma/(d^2G/d\theta^2)]^{1/2} \dots\dots\dots(1.50)$$

Donde:

- G: es la energía libre total por unidad de área (incluyendo las fuerzas de atracción y repulsión).
- γ : es la tensión superficial uniforme y constante.

Las fluctuaciones con una longitud de onda pequeña a comparación de la crítica $\lambda < \lambda_{crit}$, la amplitud incrementa espontáneamente con el tiempo.

Una descripción exacta de la cinética de fluctuación requiere un modelo del mecanismo de transporte del líquido en la lamella. El modelo es simple, es basado sobre un flujo laminar paralelo a las superficies sin deslizarse en las interfaces, que fué utilizado por Vrij, produciendo la siguiente expresión.

$$\tau = \frac{3\eta\lambda^2 \cdot \pi^2 \theta_0^3}{[(2\pi^2\gamma/\lambda^2) + (d^2G/d\theta^2)_{\theta=\theta_0}]^{-1}} \dots\dots\dots(1.51)$$

y:

$$\tau_{min} = [(24\eta/\theta_0^3)(d^2G/d\theta^2)_{\theta=\theta_0}]^{-2} \dots\dots\dots(1.52)$$

Donde:

- θ_0 : es la lamella de espesor inicial.
- τ_{min} : representa la característica de tiempo constante del más rapido crecimiento de fluctuación.

Substituyendo los valores en la ecuación (1.52) lleva como conclusión que esta lamella se romperá despues de unsegundo siguiente de alcanzar el espesor crítico del orden de 5×10^{-6} cm.

los datos experimentales del espesor crítico predicen el drenamiento microscópico en la lamella, como fué reportado por Sheludko y Manev (Sheludko, A. and Manev, E. (1965). Trans. Faraday. Soc. 64,1123), y concuerdan con las predicciones teóricas, existe una independencia del espesor crítico con la viscosidad y la débil influencia de la tensión interfacial.

1.3. - AREA INTERFACIAL GAS LIQUIDO.

El área interfacial es una importante variable de diseño que depende de la geometría del aparato, de las condiciones y de las propiedades físicas del líquido.

La rapidez de transferencia de masa, que es determinado por el coeficiente de transferencia de masa k_L , puede ser fácilmente influenciado por la variación de área interfacial.

Los métodos entran en dos categorías las cuales son:

Métodos físicos y Métodos químicos.

Los métodos físicos determinan el tamaño de la burbuja y este método es mencionado en burbujas dinámicas. Procedente del gas retenido en la relación superficie volumen por medio del diámetro de la burbuja d_p , el área específica puede ser calculada por:

$$a = \frac{6\rho_g}{d_p} \dots\dots\dots(1.52)$$

con

$$d_p = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \dots\dots\dots(1.54)$$

Donde:

d_p : Es el diámetro de la burbuja.

$\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$: Es el diámetro promedio de la burbuja (sección 1.2).

Como hemos mencionado en las anteriores secciones existen una

gran cantidad de técnicas para determinar el tamaño de las burbujas en una espuma como son:

La dispersión, reflexión de luz utilizada por Calderbank (1960) y la despolarización utilizada por Rodionow y Patzelt (1969).

Durante los años 70's, varias pruebas ópticas y eléctricas tuvieron que haber sido desarrolladas para determinar el tamaño de la burbuja, por Pilhofer y Miller (1972), Burgess y Calderbank (1975), Calderbank y Pareira (1977), Yamashita (1978) y Koide (1978).

La prueba de técnica ópticas y eléctricas dan resultados confiables para burbujas homogéneas y a flujo a régimen permanente con bajas velocidades del gas ($U \leq 0.05 \text{ m/s}$).

La técnica fotográfica es limitada, ya que sólo funciona para determinar el tamaño de la burbuja que se encuentran en la vecindad de la pared de la columna, pero no a las burbujas grandes que se encuentran en la parte central de la columna a altas velocidades, y que tienden a aumentar en tamaño y por lo tanto la predicción de los valores será errónea para determinar el diámetro de la burbuja.

Sobre la base teórica de Kolmogoroff's, Calderbank (1967) propuso la siguiente ecuación para d_p en recipientes agitados, la ecuación tiene la estructura de la forma.

$$d_p = C \frac{\rho_l^{0.6}}{(CP' \cdot V_D)^{0.4} \rho_l^{0.2}} \phi_G^n \left\{ \frac{\eta_G}{\eta_L} \right\}^{0.25} \dots \dots \dots (1.55)$$

Donde:

η_G : Viscosidad del gas; [Pas*seg.].

η_L : Viscosidad del líquido; [Pas*seg.].

γ : Tensión interfacial; [N/m].

ρ_l : Densidad de la fase líquida; [Kg.m³].

ϕ_G : Retención del gas, en el rango de 0.1 a 0.4.

C: Constante de proporcionalidad; adimensional.

n: Depende del tipo de agitación.

$(CP' \cdot V_D)$: Representa la rapidez de energía de disipación por unidad de volumen de la dispersión.

Akita y Yoshida propusieron la siguiente correlación.

$$\frac{d_p}{D_c} = 26 \left[\frac{D_c^2 g \rho_l}{\gamma} \right]^{0.5} \left[\frac{g D_c^3}{\eta_l^2} \right]^{-0.12} \left[\frac{U_g}{\sqrt{g D_c}} \right] \dots \dots \dots (1.56)$$

Donde:

- D_c : Diámetro de la columna; [m].
- g : Aceleración de la gravedad; [m^2/s^2].
- U_g : Velocidad superficial del gas; [m/s].

La correlación es basada para diámetros de columna arriba de 0.3m y para velocidades superficiales del gas de casi 0.07m/seg., la ecuación (1.56) indica que d_p es proporcional a $D_c^{-0.3}$.

Como observamos las ecuaciones anteriores son aplicables para datos experimentales, nosotros para esta tesis aplicaremos las ecuaciones de la sección 1.5.2, que determinan el diámetro de la burbuja respecto a sus propiedades físicas, que podemos encontrar en tablas.

Por otra parte Akita y Yoshida presentaron la siguiente relación para área interfacial por unidad de volumen.

$$a D_c = \frac{1}{3} \left[\frac{g D_c^2 \rho_l}{\gamma} \right]^{0.5} \left[\frac{g D_c^3}{\eta_l^2} \right]^{0.1} \psi_g^{1.13} \dots \dots \dots (1.57)$$

Esta correlación está basada con datos de agua, soluciones de glicol, metanol y tetracloruro de carbono, la ecuación (1.57) muestra una mínima dependencia con el diámetro de la columna y el área (a) es proporcional al diámetro de la columna en $D_c^{0.3}$.

Un método químico, es basado en la conversión de la fase gaseosa x a la salida del reactor y es una función del número de Stanton.

$$x = f(Stm) \dots \dots \dots (1.58)$$

La expresión explícita de $f(Stm)$ depende del modelo del reactor

aplicado y el orden de la reacción. El número de Stanton está definido por:

$$St_m = K_m^* (CaH_v / U_G) = K_m^* (6\tau / d_p) \dots \dots \dots (1.59)$$

Donde:

K_m^* : Es el parámetro de absorción-reacción; definido por la ecuación (1.60).

a : Área interfacial específica gas-líquido; [m^{-1}].

H : Altura de la dispersión; [m].

U_G : Velocidad superficial de la fase gaseosa; [m/s].

τ : Tiempo de residencia de la fase gaseosa; [seg.].

$$K_m^* = \left\{ \frac{2k_m D_i}{(m+1)H^{(m+1)}} \right\}^{0.5} RTP_i^{(m-1)/2} \dots \dots \dots (1.60)$$

Donde:

k_m : Constante de rapidez de reacción.

m : orden de reacción.

H : Constante de la ley de Henry's; [Pas $\cdot m^3$ /Kgmol].

R : Constante del gas ideal; [pas $\cdot m^3$ /Kgmol $^\circ K$].

T : Temperatura; [$^\circ K$].

P_i : Presión; [Pas].

Una lista de reacciones típicas y valores de K_m^* son dados por: Schupe y Deckwer (1980a); como el caso de la oxidación del Sulfato y la absorción de CO_2 en soluciones alcalinas. la lista es:

		m	K_m^* m/s. 10 ²
1	O_2 air., 0.072M $Na_2S_2O_4$, 0.0975M NaOH	0	5×10^{-3}
2	CO_2 , 2M MEA, H_2O	0	0.496
3	CO_2 , 0.95M NaOH	0	0.0223
4	CO_2 2M DEA, Diétilen glicol.	1	0.0223

		m	$K_m^* \text{ m/s}$ $\times 10^2$
5	Isobutano, H_2SO_4 (50% agua) 2M Terbutanol.	1	4.47×10^{-2}
6	O_2 , 0.392M CuCl , 5M HCl	1	5.65×10^{-4}
7	O_2 (air), 0.8M Na_2SO_4 , pH=8 (CO_2)= 1×10^{-3} M.	2	5.52×10^{-3}

Áreas interfaciales determinadas por el método físico y químico pueden diferir más del 100% (Vover y Miller (1958), Weisweiler and Rösh (1978), Küter and Zehner (1978)).

En la tabla 1.1 se muestran diámetros y volumen de las burbujas en función del diámetro del orificio y sus propiedades físicas, con el modelo de Kumar y Kuloor (Kumar, R., and N. R. Kuloor, the formation of bubbles and drops, Adv. in Chem. Eng., 8,225 (1970)).

Propiedades físicas.					
$D_o = 0.036 \text{ cm}$					
viscosidad. η [Pas=seg]	Tensión superficial. 10^{-3} N/m .	Densidad ρ_l g/cm^3	G m^3/s	V_b cm^3	d_b cm
1: 1.2×10^{-3}	72.8	0.9994	8.1×10^{-3}	1.07×10^{-2}	0.127
2: 1.54×10^{-2}	68.3	1.17	7.87×10^{-3}	7.7×10^{-3}	0.245
3: 2.55×10^{-2}	67.6	1.185	7.67×10^{-3}	7.7×10^{-3}	0.245
4: 4.97×10^{-2}	66.4	1.21	7.65×10^{-3}	7.5×10^{-3}	0.243
5: 1.11×10^{-1}	65.7	1.22	7.65×10^{-3}	7.4×10^{-3}	0.242

Tabla 1.1a.- Representación de volumen de una burbuja y diámetro de la burbuja con el modelo de Kumar y Kuloor, en función del diámetro de orificio ($D_o=0.036$)

	$D_o = 0.141 \text{ cm}$		$D_o = 0.388 \text{ cm}$	
	v_b cm ³	d_b cm	v_b cm ³	d_b cm
1:	6.11×10^{-2}	0.489	2.07×10^{-1}	0.734
2:	3.2×10^{-2}	0.394	9.65×10^{-2}	0.569
3:	5.12×10^{-2}	0.391	9.14×10^{-2}	0.558
4:	3.11×10^{-2}	0.390	8.76×10^{-2}	0.551
5:	3×10^{-2}	0.385	8.64×10^{-2}	0.548

Tabla 1.1b. - Continuación de la tabla 1.1a, en función del diámetro de orificio ($D_o = 0.141 \text{ cm}$ y $D_o = 0.388 \text{ cm}$).

1.4. - RESUMEN Y CONCLUSIONES, PARA LA ESTABILIDAD DE UNA ESPUMA.

Como hemos indicado las espumas son dispersiones gas-líquido y existen dos clases de espumas, las cuales las podemos diferenciar de acuerdo a la relación volumétrica gas-líquido.

En la primera clase: son burbujas aisladas como por ejemplo las burbujas que se forman en el interior de las bebidas carbonatadas y una vez formada la burbuja esta crecerá por difusión, en estas espumas la relación volumétrica gas-líquido es menor a uno, o sea el volumen del líquido es mayor al volumen del gas.

En la segunda clase: son enjambres de burbujas y este tipo de espumas son de las que proponemos para nuestro modelo del reactor químico, en este tipo de espuma la relación volumétrica gas-líquido es mayor a uno, o sea que el volumen del gas es mayor al volumen del líquido, este sistema es muy inestable debido a la coalescencia de las burbujas, esto es debido a que las burbujas chocan entre sí.

Este choque de las burbujas es debido a que las paredes se adelgazan, provocado por el drenamiento de los bordes de plateau y la succión capilar en las paredes, el drenamiento del líquido es provocado por la influencia de la gravedad y la diferencia de

densidades entre el gas y el líquido, además el flujo que existe en las paredes también se debe a la diferencia de presión en la burbuja dando así un potencial cinemático al líquido contenido en la pared, dando un resultado de una mayor deformación en la burbuja que inicialmente era esférica, en este caso transformándose a una espuma de la segunda clase de baja densidad.

Como ya dijimos en una espuma de la segunda clase existen dos tipos de espumas, que son espumas de alta y baja densidad, las espumas de alta densidad son aquellas que contienen mayor cantidad de líquido en el borde de plateau y son espumas casi esféricas, que pueden ser espumas dihedrales ó tetrahedrales, en cambio las espumas de baja densidad son espumas que contienen menor cantidad de líquido en el borde de plateau, estas espumas pueden ser espumas polihedrales, que son espumas deformadas como podemos ver en la figura 1.4.

Los bordes de plateau son en donde las burbujas de gas se juntan en un borde como se puede apreciar en la figura 1.3, y estos bordes pueden ser de ángulos de 109° cuando se juntan cuatro burbujas, el ángulo es con relación a cada par de bordes que se juntan, llamado espuma tetrahedral y cuando se juntan tres bordes el ángulo es de 120° llamada espuma dihedral.

Las espumas de baja densidad son burbujas de diferente tamaño y más del 74% del volumen total es ocupado por las deformadas burbujas de gas y estas espumas son menos estables que las espumas de alta densidad.

Cuando existen burbujas de diferente tamaño las burbujas pequeñas desaparecerán, debido al transporte que existe entre las paredes de las burbujas de gas como consecuencia de la diferencia de presión que existe entre las dos burbujas, aunque se trata de tener una distribución uniforme del tamaño de burbuja, pero estas cambian su tamaño debido a que también existe un transporte de masa del gas hacia el líquido.

El efecto de la viscosidad es muy importante, debido a que si se tiene un líquido con una alta viscosidad se podrá lograr que la pared de la burbujas dure un mayor tiempo, como resultado de un flujo muy lento del líquido en la lamella, el efecto de viscosidad

puede dividirse en dos casos, en un caso podemos decir que en el sistema no se le agrega algún surfactante y en el otro caso se le agrega algún surfactante.

Para el primer caso una espuma puede durar un cierto periodo de tiempo más largo con una alta viscosidad, pero llega a un valor crítico en la pared que esta termina por estallar colapsando la espuma.

En el segundo caso es que la espuma al llegar al valor crítico del espesor de la pared y ésta puede permanecer estable sin producir la ruptura de la pared y el efecto de la viscosidad se puede ejemplificar por medio de la representación de la lamella ó pared de las burbujas como si fuera esta una tubería muy rugosa que se opondría al flujo del líquido en la pared, y es como se vería la orientación de las moléculas del surfactante y además al efecto de las fuerzas de repulsión de Van der Waals.

Otro efecto importante es la tensión superficial debido a que si el líquido contiene una tensión superficial no daría una adecuada distribución del tamaño de burbuja y haría que las burbujas se deformen con mayor facilidad debido a una alta tensión superficial.

Podemos concluir que para obtener una columna de espuma de la segunda clase, debemos hacer que en la dispersión gas líquido el sistema sea estable, esto se logra agregando algún surfactante al sistema, que además de disminuir la tensión superficial del líquido dando como resultado una mayor distribución del tamaño de burbuja, proporciona también una estabilidad en las paredes de la burbujas disminuyendo el colapsamiento de estas, además da la formación de los puntos negros que es una característica de la persistencia de las paredes de las burbujas.

Un parámetro importante de las espumas es el diámetro de la burbuja, éste es muy complejo de evaluar y de predecir debido a que en el sistema gas-líquido existe el fenómeno de transporte de masa del gas hacia el seno del líquido, de la transferencia de masa entre burbujas, colapsamiento, ruptura, deformación de las burbujas, en la anterior sección discutimos algunas bases teóricas para la determinación de diámetro de burbuja y área interfacial,

pero nos encontramos con algún problema y es que los métodos físicos ó químicos se basan sobre datos experimentales de los cuales nosotros carecemos para el sistema CO_2 y NH_3 , que es la reacción que proponemos para simular nuestro modelo matemático, por tal motivo utilizaremos la determinación de diámetro de la burbuja como se indica en la ecuación (1.61), y el área interfacial la evaluaremos de acuerdo a la ecuación (1.53), y entonces podemos definir al área interfacial: como la relación del área de una burbuja considerada como una esfera con el volumen que circunda a la burbuja.

1.5. - EQUIPO PARA FORMAR ESPUMAS.

1.5.1. - TANQUES DE BURBUJEO (COLUMNAS DE BURBUJEO).

Un burbujeador es un aparato con el cual una corriente de gas, en forma de pequeñas burbujas, es introducida en un líquido. Si el diámetro del tanque es pequeño, el burbujeador, localizado en el fondo del tanque, puede ser un simple tubo abierto a través del cual el gas llegue hasta el líquido. Para tanques con diámetros mayores de aproximadamente 0.3m, es mejor utilizar varios orificios para introducir el gas y asegurar una mejor distribución del mismo. En ese caso, los orificios pueden ser agujeros de 1.5 a 3 mm (1/16 a 1/4 in) de diámetro, hechos en una tubería de distribución colocada horizontalmente en el fondo del tanque.

También pueden utilizarse platos porosos hechos de cerámica plástica o metales sintetizados; sin embargo, debido a la fineza de sus poros, dichos platos se tapan con mayor facilidad con los sólidos que puedan estar presentes en el gas o en el líquido.

El propósito del burbujeo puede ser poner en contacto el gas burbujeador con el líquido. Por otra parte, el burbujeador puede ser simplemente un aparato para agitar. Puede proporcionar la agitación mas suave, que se utiliza por ejemplo en el lavado de nitroglicerina con agua ó puede proporcionar agitación vigorosa como en el caso del tanque Fachuca. La agitación con aire en el caso de la extracción de líquidos radioactivos, ofrece la ventaja

de estar libre de partes móviles, pero puede exigir la descontaminación del aire efluente. No se ha estandarizado la profundidad del líquido; así tanques muy profundos, de 15 m (50 ft) o más, pueden resultar muy ventajosos a pesar del gran trabajo de compresión requerido por el gas.

1.5.2. - DIAMETRO DE LAS BURBUJAS DE GAS.

El tamaño de las burbujas depende de la rapidez de flujo a través de los orificios, el diámetro, del orificio, de las propiedades del fluido y de la extensión de la turbulencia que prevalece en el líquido. A continuación nos referimos a los casos en que la turbulencia en el líquido es únicamente la generada por las burbujas y en que los orificios son horizontales y están lo suficientemente separados para que las burbujas de orificio adyacente no interfieran entre sí (aproximadamente, al menos $3d_p$ de separación).

FLUJO DE GAS MUY LENTO:

$$Q_g \approx (20C_y d_o q_c)^3 (g \Delta \rho)^2 \rho_L^{-3/2} \dots \dots \dots (1.61)$$

Donde:

- Q_g : Es el flujo volumétrico por orificio; [L^3 /tiempo].
- γ : Tensión interfacial; [Fuerza/L].
- d_o : Diámetro del orificio; [L].
- q_c : Constante de proporcionalidad = 32.2 [$(L)(M)/(tiempo)(Fuerza)$].
- g : aceleración de la gravedad = 32 ft/seg.; [$L/(tiempo)^2$].
- $\Delta \rho$: diferencia de densidad gas-líquido; [M/L^3].

Así esta ecuación representa el flujo volumétrico del gas por el orificio, para flujos de gas muy lento.

Para líquidos similares al agua, el diámetro puede calcularse así: la fuerza ascendente vertical ejercida sobre la burbuja sumergida, $(\pi/6)d_p^3 \Delta \rho g / q_c$, que tiende a alejar a la burbuja del

orificio, es igual a la fuerza debida con la tensión superficial que tiende a retenerla en el orificio, ndoy. Esto da :

$$d_p = ((6d_0\gamma\sigma_c)/g\Delta\rho)^{1/3} \dots\dots\dots(1.62)$$

que se ha probado para orificios con un diámetro de mas de 10 mm. Para líquidos con viscosidades elevadas, mayores de 1 kg.ms (1000 cP).

$$d_p = 2.312(\eta_L Q_{00}/\rho_L g)^{1/4} \dots\dots\dots(1.63)$$

FLUJO INTERMEDIO :

$$Q_{00} [20(\gamma d_0 g_c)^3 / (g\Delta\rho)^2 \rho_L^3]^{1/6} \dots\dots\dots(1.61a)$$

Al igual que la ecuación (1.61), pero esta representa flujos de gas intermedio.

Pero $Re_0 < 2100$. Estas burbujas son mayores que las descritas antes, aunque todavía son bastante uniformes; se forma en cadenas y no separadas. Para aire :

$$d_p = 0.0287 d_0^{1/2} Re_0^{1/3} \dots\dots\dots(1.64)$$

en donde d_p y d_0 están en metros y $Re_0 = d_0 \rho_0 \eta_0 = 4w_0 / \pi d_0 \eta_0$. Para otros sistemas gas-liquido.

$$d_p = (72\rho_L / \pi^2 g\Delta\rho)^{1/3} C_{00}^{0.4} \dots\dots\dots(1.65)$$

FLUJOS GRANDES DE GAS : $Re_0 = 10,000$ a $50,000$. Los chorros de gas que salen del orificio se rompen en burbujas a cierta distancia del orificio. Las burbujas son más pequeñas que las descritas antes y no son uniformes de tamaño. Para aire-agua y diámetros de los orificios de 0.4 a 1.6 mm.

$$d_p = 0.0071 Re_0^{-0.05} \dots\dots\dots(1.66)$$

con d_p en metros, pero si fuera en ft el coeficiente de esta ecuación es 0.0233. Para el rango de transición ($Re_o = 2,100$ a $10,000$), no hay correlación de datos. Se ha sugerido que d_p para aire-agua puede aproximarse mediante una línea recta sobre coordenadas log-log entre los puntos dados por d_p en $Re_o = 2,100$, y a $Re_o = 10,000$.

VELOCIDADES DE ASCENSIÓN (VELOCIDAD TERMINAL) PARA BURBUJAS.

Por lo común la velocidad de elevación, en el estado estacionario, de burbujas aisladas de gas que ocurre cuando la fuerza ascendente es igual a la fuerza de sujeción sobre las burbujas, es tal como se muestra en la figura 1.8.

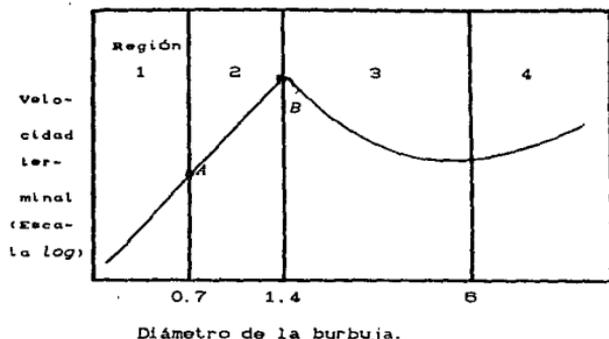
Región 1. $d_p < 0.7\text{mm}$. Las burbujas son esféricas y se comportan como esferas rígidas; para estas burbujas, la velocidad terminal está dada por la ley de Stokes.

$$V_t = (g d_p^2 \Delta \rho) / 18 \eta_L \dots \dots \dots (1.67)$$

Región 2.- $0.7\text{mm} < d_p < 1.4\text{mm}$. Como el gas circula dentro de la burbuja, la velocidad superficial no es cero. En consecuencia, la burbuja asciende más rápido que las esferas rígidas del mismo diámetro. No hay correlación de datos; se sugiere que V_t puede calcularse siguiendo, en la figura 1.3, la línea recta que está trazada entre los puntos A y B. Las coordenadas de estos puntos están dadas, respectivamente por las ecuaciones (1.67) y (1.68).

Regiones 3 y 4.- $1.4\text{mm} < d_p < 6\text{mm}$. las burbujas tienen la parte superior en forma de esfera. En estas dos regiones, para líquidos de baja viscosidad.

$$V_t = [(2) g_c d_p^3 \rho_L] + [g d_p^3 / 2]^{1/2} \dots \dots \dots (1.68)$$

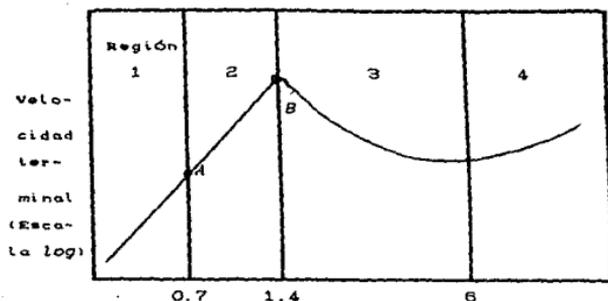


Díámetro de la burbuja.

FIG. 1.B. Velocidad de elevación (terminal) de burbujas únicas de gas.

ENJAMBRES DE BURBUJAS DE GAS:

El comportamiento de grandes cantidades de burbujas, agrupadas, es diferente del de las burbujas aisladas. Las velocidades de ascensión son menores debido al agrupamiento; el diámetro de la burbuja puede alterarse por la turbulencia del líquido, que causa que la burbuja se rompa, y por la coalescencia de las burbujas que chocan entre sí.



Diámetro de la burbuja.

FIG. 1.8. Velocidad de elevación (terminal) de burbujas únicas de gas.

ENJAMBRES DE BURBUJAS DE GAS:

El comportamiento de grandes cantidades de burbujas, agrupadas, es diferente del de las burbujas aisladas. Las velocidades de ascensión son menores debido al agrupamiento; el diámetro de la burbuja puede alterarse por la turbulencia del líquido, que causa que la burbuja se rompa, y por la coalescencia de las burbujas que chocan entre sí.

APENDICE DOS.

FENOMENOS INTERFACIALES.

APENDICE DOS. FENOMENOS INTERFACIALES.

2.1. - GENERALIDADES.

Cuando hay dos fases en contacto, la superficie de contacto, puede considerarse como una intercara (o interfase). La Fisicoquímica de superficies estudia los fenómenos que se producen en estas intercaras (fenómenos interfacial) en los sistemas caracterizados por tener una razón superficie/volumen grande. En estos sistemas llamados dispersos, los fenómenos interfaciales son tan significativos que confieren a las superficies propiedades especiales, con aplicaciones en muy diversos campos de la ciencia y la técnica, como en nuestro caso la formación de una columna de espuma.

2.2. - LA INTERCARA GAS LIQUIDO.

Una propiedad común a todas las intercaras gas-liquido, es la tensión superficial, o fuerza perpendicular a la superficie del liquido y dirigido hacia el seno de este. Esta fuerza tiende a hacer que el liquido asuma el estado de minima energía y como es un hecho observado que una gota de liquido en caída libre asume el área de superficie más pequeña correspondiente a la formación, el estado de mínima energía para una gota liquida es de mínima superficie.

El fenómeno de tensión superficial se debe a las fuerzas de atracción intermoleculares en el seno del liquido, como puede verse en la Fig. 2.1. Como resultado de estas fuerzas de atracción hay una fuerza neta perpendicular a la superficie y dirigida hacia el seno de liquido. Para aumentar la superficie ha de realizarse trabajo, o lo que es igual, a suministrar energía.

Un artificio sencillo para definir el trabajo necesario para aumentar la superficie es el que se presenta en la figura 2.2. En un marco rectangular se suspende una película liquida.

Para mantener el área CAO es preciso ejercer una fuerza (F) , sobre el lado móvil del marco.

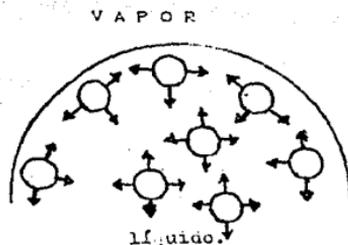


FIGURA. 2.1. Fuerzas de atracción entre moléculas, en la superficie y en el interior del líquido.

Esta fuerza es paralela a la superficie y perpendicular al borde de la superficie en contacto con la barra móvil. Si se aumenta F en dF , aumenta A .

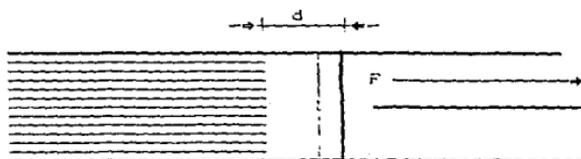


FIG. 2.2.— Demostración de la tensión superficial.

Si suponemos que se mueve el alambre móvil a una distancia d , con el siguiente aumento de A en $2ld$ (pues hay en realidad dos superficies, una en cada lado de la película), el trabajo realizado es Fd y es proporcional al aumento de A . La constante de proporcionalidad, γ , es igual a la tensión superficial. γ .

$$Fd = \gamma 2ld \dots\dots\dots (2.17)$$

De donde :

$$\gamma = F/2l \quad \dots\dots\dots(2.23)$$

Si $d = 1$ y $l = 1$, entonces:

γ : Trabajo necesario para aumentar en una unidad de área de superficie.

Se define así la tensión superficial como la fuerza en dinas que actúa en dirección perpendicular sobre toda línea de 1 cm de longitud en la superficie (Dinas cm⁻¹). Las mismas consideraciones pueden aplicarse en este caso cuando hay desequilibrio de fuerzas intermoleculares, aunque de menor magnitud.

2.2.1.- RELACION ENTRE LAS PROPIEDADES TERMODINAMICAS Y LA TENSION SUPERFICIAL.

Por el hecho de adquirir el estado de mínima energía, la superficie de una gota de líquido tiende a contraerse espontáneamente.

Si se llama γ a la fuerza por cm. que tiende a contraer la superficie, y S, T, P, V, A, μ y n, son: entropía, temperatura, presión, volumen, superficie, potencial químico (o energía libre molar normal, °F) y número de moles en el sistema.

$$dF = -SdT - PdV + \gamma dA + \mu dn \quad \dots\dots\dots(2.24)$$

Donde:

F: Energía libre de Helmholtz total del sistema.

Con T y V constantes para un número n moles fijos del sistema, la ecuación (2.24) se reduce a:

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V,n} \quad \dots\dots\dots(2.25)$$

En estas condiciones, una concentración espontánea de la superficie ($-\partial A$) hará disminuir ∂F (∂F negativo), si γ es

positivo. Como de hecho la superficie se contrae, γ ha de ser positivo para que el proceso sea espontáneo y es, por lo tanto, la tensión superficial.

Si se designa como F^* la energía libre de Helmholtz por unidad de superficie, $F^* = \gamma$ en sistemas líquidos. La razón de ello es que, como en estas condiciones $d(\Delta F^*) = dF$, podemos determinar a F^* en la ecuación anterior de lo que resulta.

$$\gamma = F^* + A \left(\frac{\partial F^*}{\partial A} \right)_{T, V, n} \quad \text{.....(2.5)}$$

Pero si hay un solo componente líquido, F^* depende sólo de la configuración de las moléculas de la superficie y no del área, por lo que $\partial F^* = 0$ a T, V y n constantes. Así :

$$\gamma = F^* \quad \text{.....(2.6)}$$

Análogamente, a T y P constantes, $\gamma = G^*$ energía libre de Gibbs por unidad de superficie.

Como, en la práctica, los cambios de superficie van acompañados de cambios muy pequeños de P o V , G^* y F^* son aproximadamente iguales.

Aunque la energía libre de Helmholtz se mide en erg.cm^{-2} y la γ se mide en dinas cm^{-1} , ya vimos que las dimensiones son equivalentes.

Esta relación:

$$\gamma = F^* \quad \text{.....(2.6a)}$$

decae si el sistema es tan viscoso que la reordenación de las moléculas es tan lenta que la relación dentro del líquido, al extenderse la superficie.

La tendencia de la superficie a disminuir espontáneamente, esto es, a que los átomos o moléculas de la superficie sean atraídos al seno del líquido, se altera al agregar un segundo componente.

Supongase a que el agua a temperatura ambiente ($\gamma = 72 \text{dinas cm}^{-1}$) se le agrega un poco de butanol ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$). Este se disolverá en el

agua por la tendencia de los grupos OH^- a hidratarse, aunque las cadenas $[\text{C}_4\text{H}_9]$ dislocarán la parte de la estructura de enlace de hidrogeno del agua.

Pero si las moléculas de alcohol quedan en la superficie, podrán mantenerse los grupos OH^- , mientras que la cadena C_4H_9 escaparán a la fase vapor, en donde encuentran condiciones energéticas mas favorables que en el agua. Así las moléculas de butanol tienden a acumularse en la superficie, formando una monocapa molecular orientada como se muestra en la figura 2.3.

Esta tendencia de agruparse en la superficie (adsorción) ha de examinarse en relación con la tendencia a contraerse de la superficie del agua pura y el resultado neto es que, si llamamos Π a la presión de repulsión (positiva porque la película monomolecular tiende a expandirse) de la capa de butanol adsorbida, la tensión superficial disminuye a γ , viniendo la disminución dada por:

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad \dots\dots\dots(2.7)$$

Π suele ser menor que γ_0 , por lo que γ sigue siendo positivo, esto es, tiende todavía a contraerse al mínimo posible, pero si $\Pi > \gamma_0$, $\gamma < 0$ y entonces la superficie tiende a extenderse, rizándose, o si se trata de una intercara liquido-liquido, ha de emulsificarse espontáneamente.

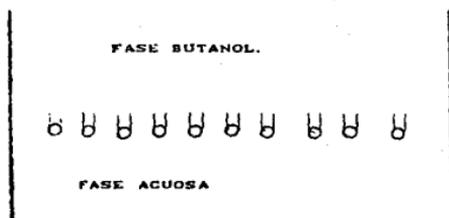


FIG. 2.3.- Moléculas de Butanol adsorbidas formando una monocapa en la superficie del agua, con las cabezas polares hidrófilas y las colas orientadas dirección opuesta.

2.2.2. - ENERGIA TOTAL DE SUPERFICIE.

Se ha visto que F^s energía de Helmholtz en exceso por unidad de superficie, es igual a γ en condiciones de T, y V constantes.

La energía total de superficie, U^s es mayor que F^s , y se puede obtener a partir de ésta, empleando relaciones termodinámicas.

Si T y V son constantes.

$$F^s = A \text{ (contenido de trabajo) } = -W_{\text{máx.}} \dots\dots(2.8)$$

Por la 1^{ra} y la 2^{da} ley de la termodinámica, tenemos:

$$U^s = q - W = q_{\text{rev.}} - W_{\text{máx.}} \dots\dots(2.9)$$

De la definición de entropía tenemos:

$$q_{\text{rev.}} = S^s T \dots\dots(2.10)$$

Sustituyendo 2.10 en 2.9, tenemos:

$$U^s = S^s T + F^s \dots\dots\dots (2.11)$$

y:

$$F^s = U^s - S^s T \dots\dots\dots (2.12)$$

En donde los exponentes s se refieren a excesos de las propiedades correspondientes en la superficie.

Para hallar S^s se puede usar la relación que nos da la ecuación de Gibbs-Helmholtz aplicado al contenido de trabajo o energía libre de Helmholtz:

$$S^s = - \left(\frac{\partial F^s}{\partial T} \right)_{n,v} = \left(\frac{\partial U^s}{\partial T} \right)_{n,v} \dots\dots\dots (2.13)$$

Por sustitución en 12 tenemos :

$$U^s = \gamma_o + TS^s = \gamma_o - T \left(\frac{\partial \gamma_o}{\partial T} \right)_{n,v} \dots\dots\dots (2.14)$$

Ejemplo; para agua a 25°C, se obtendrá el siguiente resultado: coeficiente térmico de la tensión superficial del agua = -0.154 dinas cm^{-1} grado $^{-1}$.

$$U^s = 72 - 298(-0.154) = 118 \text{ erg } cm^{-2}.$$

En términos Físicos, la energía total de superficie, U^s es el exceso, de la energía potencial total de las moléculas que forman 1 cm^2 de superficie, respecto a la que tendrían esas mismas moléculas, si se hallarían en el interior del líquido.

2.2.3. - ENTROPIA DE SUPERFICIE.

En el seno de un líquido, están rodeados por todos lados de moléculas vecinas.

Cuando se forma una superficie, en las moléculas que se encuentran en ella tienen un ambiente distinto por uno de sus lados, que comparadas con las demás moléculas (del interior del líquido) tienen una nueva posibilidad de azar pues una molécula puede ocupar un lugar en la fase del seno inmediatamente

subyacente a la superficie o en la propia superficie.

Estas posibilidades dan origen a un aumento de entropía aproximadamente de $R \ln 2$, esto es, de + 1.4 u.e. y este es el ΔS que suele acompañar a la formación de una superficie.

Por esta causa, $(\partial \gamma / \partial T)_{p,v}$ tiene en general signo negativo (sólo presenta algunas excepciones, algunos metales fundidos) y esta es la razón que las fases se vuelvan más miscibles al aumentar la temperatura, puesto que :

$$\Delta S = (\partial \gamma / \partial T)_{p,v} \dots \dots \dots (2.15)$$

Apartir del coeficiente térmico de γ_{H_2O} se ve que la entropía positiva de la formación de superficie del agua $0.154 \text{ erg.cm}^{-2} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$. Esto corresponde a un aumento de entropía de + 1.6 u.e., valor aproximado a 1.4 u.e. antes mencionado.

2.3. - MEDICION DE TENSION SUPERFICIAL.

METODOS BASADOS EN SUPERFICIES CURVAS.

Fenómenos en superficies curvas, la existencia de γ produce una ΔP en toda superficie líquida curva, que puede evaluarse como sigue.

Supongase que se forma una burbuja esférica en el extremo de un tubo sumergido en un líquido de tensión superficial γ .

Para una P dada del gas, hay en equilibrio una burbuja de radio r . llámemos ΔP la diferencia de presión entre el interior de la burbuja y el líquido que lo rodea.

Para aumentar r hay que realizar trabajo, W , sobre el sistema, pues han de traerse moléculas desde el interior del líquido para formar nueva superficie.

Para aumentar dV del tamaño de la burbuja, $W_{exp} = \Delta P dV$, que ha de ser igual al aumento de la energía de superficie, γdA .

$$\gamma dA = \Delta P dV \dots \dots \dots (2.16)$$

$$\gamma d(4\pi r^2) = \Delta P d(4/3\pi r^3) \dots \dots \dots (2.17)$$

$$8\pi r dr = 4\Delta P r^2 dr \dots\dots\dots(2.18)$$

$$\Delta P = (8\pi r dr)/(4\pi r^2 dr) = 2\gamma/r \dots\dots\dots(2.19)$$

Con esto, obtenemos la ecuación de Young-Laplace, se puede enfocar el problema desde otro punto de vista termodinámico.

El ΔP en una superficie curva de radios de curvatura principales r_1 y r_2 viene dado por la ecuación de Young-Laplace, que en el caso de una elipse es:

$$\Delta P = \gamma(1/r_1 + 1/r_2) \dots\dots\dots(2.20)$$

Equivalente a la ecuación de Young-Laplace, para el caso de una esfera.

La presión de vapor P_v , sobre una gotita (alta relación superficie/volumen) es mayor a la correspondiente a la superficie plana. La transferencia de líquido de una superficie plana a una gotita requiere energía, pues ha de aumentar el área y por lo tanto, F^* .

Si el radio de una gotita aumenta de $r+dr$, el área aumentará de $4\pi r^2$ a $4\pi(r+dr)^2$, o sea en $8\pi r dr$ y el aumento de F^* , será $8\pi r dr$.

Si en este proceso se transfieren dn moles de líquido de la superficie plana con presión de vapor P_i , el aumento de F es $dnRT \ln(P_i/P_0)$, (supuesto comportamiento ideal). Igualando estos dos aumentos de F .

$$dnRT \ln(P_i/P_0) = 8\pi r dr \dots\dots\dots(2.21)$$

Y como dn es:

$$dn = 4\pi r^2 dr (\rho/M) \dots\dots\dots(2.22)$$

donde :

- ρ : Es la densidad del líquido.
- M : Es el peso molecular del líquido.

Resulta:

$$RT \ln(P_r/P_o) = 2\gamma M/\rho r = 2\gamma V/r \dots\dots\dots(2.23)$$

V: volumen.

Así, para gotitas de agua (supuesta ρ constante), tendríamos las siguientes relaciones de las presiones de vapor de la gota y la superficie plana en función del tamaño de la gota.

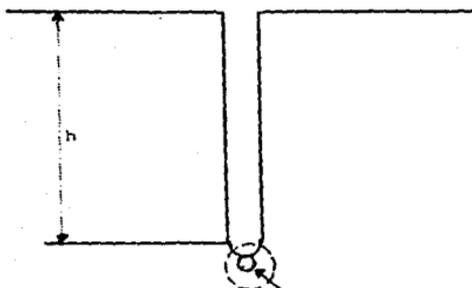
$r = 10^{-5}$	$P_r/P_o \approx 1.01$
$r = 10^{-6}$	$P_r/P_o \approx 1.10$
$r = 10^{-7}$	$P_r/P_o \approx 1.30$

Esto explica la eficiencia de las inhalaciones, cuando se administran en forma muy pulverizada, por el aumento de la presión de vapor de las gotitas a medida que estas son más pequeñas.

La ecuación de Laplace es la base del método de la presión máxima de burbuja para el cálculo de tensiones superficiales.

Cuando empieza a formarse una burbuja en la punta de un tubo de radio r (Fig. 2.4), su radio de curvatura es grande al principio y disminuye al aumentar la adición de gas.

Se necesitará mayor presión para producir este aumento de volumen, cuando la burbuja es semi esférica, la presión necesaria llegará a un valor máximo y el nuevo aumento de volumen hará que aumente el radio de curvatura.



Burbuja de radio mínimo.

Figura 2.4.- Burbuja de gas soplada en un líquido.

Como la presión necesaria para mantener la burbuja disminuye al aumentar el volumen, todo aumento de presión por encima de ΔP producirá crecimiento indefinido y desprendimiento de la burbuja. Así, habrá cierta presión crítica, $P_{max.}$, para que se forme y desprenda la burbuja. Esta presión máxima será mayor que ΔP por ρgh , presión hidrostática del líquido a la profundidad a la que se encuentra la burbuja.

$$P_{max.} = \Delta P + \rho gh \dots\dots\dots (2.24)$$

$$P_{max.} = 2\gamma/r + \rho gh \dots\dots\dots (2.25)$$

En donde:

- ρ : Es la densidad del líquido.
- h : La profundidad a que se encuentra la burbuja en el seno del líquido.
- r : Es el radio del tubo.
- g : Es la aceleración de la gravedad.

2.4.- EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA TENSION SUPERFICIAL.

La tensión superficial, o la energía libre por unidad de superficie, es el trabajo necesario para trasladar, desde el seno del líquido, las moléculas necesarias para formar la superficie renovada, contra la atracción de las moléculas que se encuentran por debajo de la superficie y que es ejercida sobre las moléculas de la superficie, por lo tanto es una medida de la intensidad de esta fuerza que actúa hacia el seno del líquido.

La agitación cinética de las moléculas y las tendencias de estas a escapar hacia afuera aumentan al subir la temperatura, y de hecho, casi invariablemente, la tensión superficial se comporta de este modo con las únicas excepciones de unas cuantas sustancias (ciertos metales). A medida a que la temperatura se acerca a la temperatura crítica, disminuye la fuerza ejercida sobre las moléculas de la superficie y, al llegar a la temperatura crítica la tensión superficial se desvanece.

2.4.1.- LEY DE EÖTVÖS.

En muchos casos, la disminución de la tensión superficial con el aumento de la temperatura es casi lineal. Eötvös, Ramsay, y Shields, llamaron la atención a cierta semejanza del cambio de tensión superficial con la temperatura, en estos casos lineales, respecto al cambio de la presión de un gas con la temperatura. La tensión superficial aumenta linealmente a medida que la temperatura desciende por debajo de cierta temperatura (que es alrededor de 6° , y es más baja que la crítica), mientras que la presión de un gas aumenta linealmente a medida que la temperatura sube desde el cero absoluto. La ecuación de Ramsey y Shields para la variación de la tensión superficial con la temperatura es:

$$\sigma(M_v)^{2/3} = k(T_c - T - b) \dots\dots\dots(2.26)$$

Donde:

M_v : Es el volumen molecular.

T_c : Es la temperatura crítica.

Eötvös dedujo su ecuación (en la cual no se restaban 6° de la temperatura crítica) abajo de los estados correspondientes de líquido de constitución molecular similar, bastante difíciles de considerar. Sin embargo, la base de la teoría es que las superficies han de compararse con el número de moléculas son de forma similar y están empaquetadas simétricamente, ha de ser proporcional a $(M_v)^{2/3}$.

Por diferenciación de la ecuación (2.26), obtenemos:

$$-\frac{d}{dT}[\gamma(M_v)^{2/3}] = k \dots\dots\dots(2.27)$$

Se encontró que la constante k tenía aproximadamente el valor de 2.12 para líquidos normales. Algunos líquidos como el agua y otros que contienen grupos hidroxidos dan un valor mas bajo para k , y se supuso que estos valores anormalmente bajos se debían a asociaciones de las moléculas del líquido. Si se supone que el cambio completo en el número de moléculas, de peso molecular M , a moléculas de peso molecular M_1 , se podría calcular el grado de asociación por la relación:

$$M_1 \cdot M = (2.12/k)^{2 \cdot 3} \dots\dots\dots(2.28)$$

Investigaciones ulteriores han permitido confirmar que los primeros investigadores eran demasiado optimistas al creer que habían descubierto un método tan sencillo para determinar la complejidad molecular de líquidos. Ahora se sabe que no hay constata de Eötvös, pues los valores de k varían de 0.50 a 19.3, según el líquido y el intervalo de temperatura. Bennette y Mitchell mostrarón que prácticamente todos los líquidos considerados como no asociados tienen un valor constante de la

energía de superficie molecular total:

$$\left(\gamma - T \frac{d\gamma}{dT}\right) = (M_V)^{2/3} \dots\dots\dots (2.29)$$

Y sugieren que el comportamiento de esta cantidad, para un intervalo de temperatura considerable, puede servir como guía en cuanto así el grado de asociación se mantiene, o no, constante.

En términos de la teoría molecular, el significado de esta prueba de asociación molecular es bastante oscura.

Por consideraciones cinéticas, es evidente, que además de asociación, la orientación y forma de las moléculas en la superficie, el número de sus grados de libertad para movimientos térmicos y sus atracciones y propiedades derivadas de su forma, tamaño y empaquetamiento, así como el número de moléculas en el espesor de la superficie, pueden afectar el valor constante de Eotvós y, por ello, no es de sorprender que la experiencia halla mostrado que esta constante varía enormemente y no puede usarse para llegar a conclusiones acerca del grado de asociación molecular.

2.4.2. - RELACIONES EMPIRICAS ENTRE TENSION SUPERFICIAL Y TEMPERATURA.

Aunque no exista una sola ecuación que exprese la variación de la tensión superficial de todos los líquidos con la temperatura, hay en muchos casos, ecuaciones que son lo bastante exactas para ser usadas para fines de interpolación.

La más sencilla es la expresión de la variación casi lineal, de la tensión superficial con la temperatura.

$$\gamma = \gamma_0 (1 - bT) \dots\dots\dots (2.30)$$

Como la tensión superficial se desvanece al llegar a la temperatura crítica, la ecuación puede escribirse también como:

$$\gamma = \gamma_0 (1 - T/T_c) \dots\dots\dots (2.31)$$

Donde: γ_0 : Es llamada también como energía de superficie.

La exactitud de esta ecuación está dentro de error experimental, en el caso de muchos líquidos, y, aunque en las proximidades de la temperatura crítica son menos exactas, es usada teóricamente, pues no contiene ninguna constante arbitraria.

La ecuación lineal ha sido modificada siguiendo dos puntos de razonamiento diferente; la primera es: seguir el planteamiento de Eötvoş de introducir el volumen molecular elevado a dos tercios, como en la ecuación (2.26) de Ramsay y Shields, en la modificación de Katayama.

$$\gamma \left(\frac{M}{D-d} \right)^{2/3} = k T_c (1 - T/T_c) \dots \dots \dots (2.32)$$

En donde:

D : Es la densidad del líquido.

d : Es la densidad del vapor.

El segundo punto de razonamiento es elevar el segundo factor $(1 - T/T_c)$ a una potencia poco mayor que la unidad.

$$\gamma = \gamma_0 (1 - T/T_c)^n \dots \dots \dots (2.33)$$

Esta ecuación fue propuesta por Van der Waals a base de una teoría termodinámica, en la que γ_0 tiene el valor de $K_2 T_c^{1/3} P_c^{1/3}$, siendo K_2 una constante universal para todos los líquidos y P_c la presión crítica.

En cuanto a n debía tener el mismo valor para todos líquidos; pero en la práctica las constantes universales de Van der Waals no son iguales, para todos los líquidos, esto es, no son universales.

Finalmente, debe de mencionarse la ecuación de M. Lenz que relaciona la densidad con la tensión superficial.

$$\gamma CD - d^4 = C \dots \dots \dots (2.34)$$

Donde:

C : Es una constante para cada liquido, pero que es válida para la mayoría de los líquidos orgánicos en un gran intervalo de temperatura; la constante puede evaluarse experimentalmente.

El «paracoro» Sugden; desde hace mucho tiempo se sabe que el volumen molecular de un compuesto orgánico depende de su constitución química, y puede usarse, en el caso de líquidos de constitución desconocida, como guía para determinar esta constitución. La base de ello es que diferentes agrupaciones atómicas tienen forma y tamaño característicos y, por ello probablemente, ocupan volúmenes característicos en los líquidos, cuyo volumen total sería así la suma. El problema en la aplicación práctica de este principio era que los volúmenes de los líquidos cambian con la temperatura, a medida que los movimientos térmicos de las moléculas vencen gradualmente las fuerzas de cohesión entre ellas, y que no se disponía de una base satisfactoria para elegir la temperatura a la cual pudiera compararse los volúmenes moleculares, sin embargo Sugden pensó que la relación de McLeod podría servir de base para la comparación de volúmenes moleculares en condiciones en las que el efecto de la temperatura se neutralizará al tener en cuenta la tensión superficial.

La raíz cuarta de la constante de la ecuación de McLeod, multiplicada por el peso molecular,

$$\left(\frac{M}{D} - \frac{2\sigma}{r} \right)^{1/4} \dots \dots \dots (2.35)$$

es un volumen molecular multiplicado por la raíz cuarta de la tensión superficial y no varía con la temperatura, Sugden llamó a este término el paracoro. el paracoro puede obtenerse por adición, a partir de los paracoros de los diferentes átomos y agrupaciones atómicas especiales (como dobles enlaces no polares, enlaces semipolares, triples enlaces, anillo cerrado, etc.), siendo el valor observado, en el caso de sustancias de constitución desconocida, de una exactitud extraordinaria.

2.5. - LA INFLUENCIA DE LA PRESION SOBRE LA TENSION SUPERFICIAL.

Sería lógico de esperar que una presión de vapor alta sobre la superficie de un líquido redujera el valor de la tensión superficial puesto que, al haber más moléculas (gaseosas) sobre la superficie, las atracciones de estas moléculas sobre la superficie del líquido se neutralizan en cierta medida la atracción desde el interior, y ello disminuiría la tensión superficial. Las mediciones de Kundt confirmaron estas ideas y muestran que las disminuciones de tensión superficial de varios líquidos ordinarios aumentan regularmente con el aumento de presión del gas sobre ella, en algunos casos, la disminución llegó a ser del 50% bajo una presión de 150 atmósferas. Además la magnitud de esta disminución por gases a la misma presión aumentó en el orden hidrógeno-aire-dióxido de carbono, como era de esperar, puesto a que las afinidades residuales y la tendencia de estos gases a condensarse, aumentan en este mismo orden si se evacua el aire y el líquido queda solo en contacto con su vapor, la tensión superficial aumenta, aunque normalmente muy poco.

2.6. - ORIENTACION DE LOS COMPUESTOS POLARES EN LAS PELICULAS DE SUPERFICIE.

Cuando se pone una gota de ácido orgánico, como el ácido esteárico, sobre agua, se entiende como película monomolecular sobre el agua.

Como los grupos COOH se disuelven en agua, las moléculas se orientan con estos grupos hacia el agua y con las colas en disposición paralela contra si y verticalmente sobre la capa formada por los grupos COOH.

Así, la cara superior de la película está formada por grupos CH_2 y no hay tendencia a que una nueva gota de ácido vertida sobre la película formada se extienda y forme una segunda capa.

El ácido esteárico es prácticamente insoluble en agua, porque la afinidad de las largas cadenas de hidrocarburos por el agua es menor que su afinidad mutua; si llegan a penetrar en el agua, separan las moléculas de H_2O , pero como estas tienen mayor afinidad entre sí que las cadenas de hidrocarburos, al acercarse por agitación térmica, se unen de nuevo y expulsan a las cadenas de hidrocarburo.

Estas cadenas solo pueden disolverse cuando están unidas a grupos polares muy fuertes.

En cambio los ácidos orgánicos con cadenas cortas, como ácido acético, propiónico y butírico son bastante solubles en agua.

Como se ha visto, la disolución de líquidos polares en agua reduce su tensión superficial y su concentración es mayor en la película de la superficie que en el seno de la solución.

En esta película la cola está orientada hacia la fase vapor y la cabeza hacia el agua.

Como es lógico la película será tanto más estable cuanto más fuerte sean los grupos polares de sus moléculas, pues estos atraen fuertemente el agua, y con ellos se produce un anclamiento firme a las colas.

2.7. - ADSORCION Y TENSION SUPERFICIAL.

A partir del método termodinámico de Gibbs para determinar la adsorción se puede encontrar la relación entre la concentración de un soluto, C , (en rigor debería ser actividad, a) en el interior de la fase (C o a en el seno de la fase) y su concentración o actividad en exceso Γ , en la superficie, en el caso más sencillo de un sistema de dos componentes.

Cuando se adsorbe una pequeña cantidad, dn^s , a V y T constantes $CdV = dT = 0$ el aumento de F es:

$$dF^* = \gamma dA + \mu^* dn^s \dots\dots\dots (2.36)$$

Donde:

μ^* : Potencial químico por mol.

Por lo tanto, se sabe que el exceso de F en la superficie, (con V y T constantes) viene dado por:

$$F^* = \gamma A + n^* \mu^* \quad \dots \dots \dots (2.37)$$

que por diferenciación da:

$$dF^* = \gamma dA + \mu^* dn^* + A d\gamma + n^* d\mu^* \quad \dots \dots \dots (2.38)$$

Las dos expresiones para dF^* han de ser iguales, y de la ecuación (2.36) y (2.38) tenemos:

$$A d\gamma + n^* d\mu^* = 0 \quad \dots \dots \dots (2.39)$$

como en el equilibrio $d\mu^* = d\mu$ y por definición $\Gamma = n^*/A$. Tenemos de la ecuación (2.39).

$$n^*/A = - d\gamma/d\mu \quad \dots \dots \dots (2.40)$$

y $\Gamma = -(d\gamma/d\mu)_T \quad \dots \dots \dots (2.41)$

pero en soluciones sumamente diluidas, en las que c es aproximadamente a (pues $c \rightarrow a$, cuando $c \rightarrow 0$).

$$d\mu = RTc \frac{dc}{c} \quad \dots \dots \dots (2.42)$$

y entonces:

$$\Gamma_L = \frac{1}{du} (-dy)_L = \frac{C}{RT} \left(-\frac{dy}{dc} \right)_L \quad \dots \dots \dots (2.43)$$

$$\Gamma_L = - \frac{C}{RT} \left(\frac{dy}{dc} \right)_L \quad \dots \dots \dots (2.44)$$

Las ecuaciones (2.43) y (2.44) son llamadas isothermas de Gibbs y son fundamentales en todos los procesos de adsorción.

2.7.1. - ESTUDIO DE MONOCAPAS.

Cuando se forma una película en la superficie de un líquido, por ejemplo del agua, con la parte polar $-\text{COOH}$, o OH^- , orientada hacia el agua y, así hay bastante superficie disponible, todas las moléculas se encuentran en una capa molecular, formándose lo que se llama una monocapa.

Si la monocapa es insoluble, se puede conocer directamente la concentración de la película por la cantidad de sustancia extendida y el valor del área.

Con frecuencia las monocapas proporcionan datos acerca del tamaño forma y orientación de las moléculas individuales, por el estudio de sus propiedades.

Pueden existir monocapas en distintos estados físicos, según la magnitud de las fuerzas laterales de adhesión entre las moléculas, de modo muy semejante a lo que ocurre con la materia tridimensional.

Entre las técnicas para estudiar estas monocapas insolubles, son útiles los siguientes puntos:

2.7.2. - PRESION DE SUPERFICIE.

Por definición el descenso de γ_0 de un líquido se debe a la presión de una monocapa en expansión que se opone a la concentración normal de la intercara libre.

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad \dots \dots \dots (2.45)$$

La variación de π con el área disponible para la extensión de la sustancia se representa por curvas Π vs. A (Presión - Área). El área se expresa en general, en $\text{\AA}^2/\text{molecula}$ o en m^2/mg , cuando las moléculas son complejas.

Se pueden considerar estas curvas como el equivalente bidimensional de las curvas P-V en los gases.

Para la obtención de las curvas π -A puede usarse la balanza de

lagmuir-Adam.

La película se extiende entre una barrera móvil y un flotador unido a un sistema de alambres de torsión. Se mide directamente por la fuerza horizontal que ejerce la película sobre el flotador y el área por la distancia a la barrera.

Para que la extensión sea uniforme, se disuelve la sustancia en un disolvente 0.1%.

Se inyecta hasta completar 0.01mm de espesor.

Se mide la fuerza que hay que aplicar al flotador para mantenerlo en una posición fija y se mide esta fuerza por la longitud del flotador.

2.8. - CLASIFICACION DE SURFACTANTES.

La parte hidrófila de los surfactantes solubles más efectivos (jabones, detergentes sintéticos y colorantes) es común un grupo iónico.

Los iones, con fuerte afinidad por el agua, motivada por su atracción electrostática hacia los dipolos de H_2O , pueden arrastrar consigo a la solución cadenas de hidrocarburo.

Por ejemplo el ácido palmítico, prácticamente no ionizable, es insoluble, mientras el palmitato sódico, prácticamente ionizado, es soluble.

Los surfactantes o agentes de superficie activa, se clasifican en aniónicos, cationicos y no iónicos, según la carga que posean en la parte activa de superficie. En la tabla 2.1 se pueden ver algunos ejemplos de las tres clases.

TABLA 2.1.
Surfactantes.

Aniónicos	Formulas con actividad con superficie
Esterato sódico	$CH_3(CH_2)_{16}COO^-$
oleato Sódico.	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COO^-$
Dodecilsulfato sódico	$CH_3(CH_2)_{11}SO_3^-$
Dodecilsulfato sódico	$CH_3(CH_2)_{11}C_6H_4SO_3^-$
CATIONICOS:	
cloruro de laurilamina.	$CH_3(CH_2)_{11}NH_3^+$
NO IONICOS	
Oxido de polietano.	$CH_3(CH_2)_7C_6H_4(COCH_2CH_2)_n$

2.8.1. - PROPIEDADES FISICAS DE SOLUCIONES DE SURFACTANTES.

Formación de micelas. las soluciones de surfactantes tienen propiedades físicas no usuales. En soluciones diluidas se comportan como electrolitos normales, pero a una concentración dada y bien definida ocurren cambios bruscos en su presión osmótica, conductividad eléctrica y tensión superficial.

La figura 2.5 muestra la grafica de presión osmótica, conductividad equivalente y tensión superficial de soluciones de lauril sulfonato de sodio, en función de la concentración.

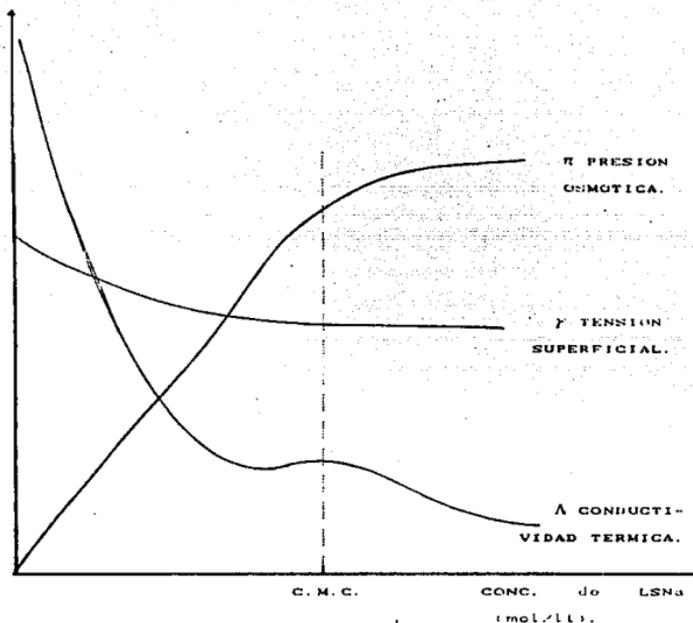


Fig. 2.5.- Propiedades físicas de soluciones de dodecilsulfonato de sodio.

Mc Bain explicó este comportamiento anormal por formación de micelas, agregados de iones de surfactantes, con las cadenas de hidrocarburos hacia dentro y los grupos hidrofílicos hacia afuera, en contacto con el medio acuoso. LA CONCENTRACION A LA CUAL LA FORMACION DE MICELAS ES APRECIABLE SE LLAMA CONCENTRACION MICELAR CRITICA C.M.C. y, como puede verse en la gráfica, es justamente a esta concentración a la cual ocurren los cambios bruscos en las tres propiedades citadas, que por ello pueden citarse para determinar la C.M.C..

La micelación es otro mecanismo, distinto a la adsorción, por el

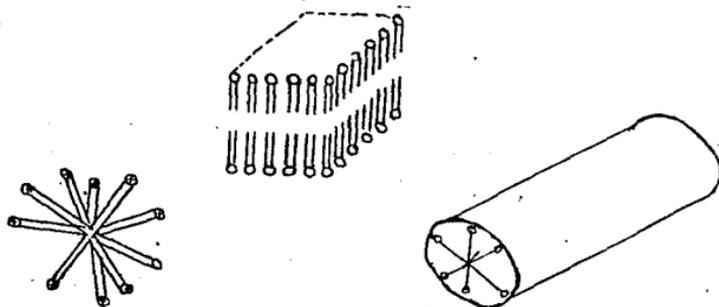
cual podría disminuir la tensión superficial, en la superficie la agitación térmica y repulsión eléctrica entre las cabezas, se opone a este tipo de agregación, por consiguiente una baja C.M.C. estaría favorecida por los siguientes factores :

1.- Aumento de la longitud de la cola de las moléculas surfactantes (en una serie homóloga, cada grupo CH_2 más, reduce la C.M.C. a la mitad de valor).

2.- Descenso de la temperatura (la C.M.C. de LSNa en agua tiene un valor mínimo a la de 25°C).

3.- Adición de sales simples (CaCl_2), que reduce la repulsión, por efecto de la pantalla.

Estructura de micelas, la teoría micelar crítica abierta a discusión y los modelos hoy propuestos son tres. Hardev propone micelas de forma esférica (fig.2.6a), gotitas líquidas dispersas con los grupos cargados en la superficie; la mayoría de las pruebas experimentales favorecen este modelo. Mc Bain; propone micelas de forma laminar (fig.2.6b) y Herkins sboga por el modelo de las micelas cilíndricas (fig.2.6c).



a) Micelas esféricas

b) Micela laminar

c) Micela cilíndrica.

Fig. 2.6. - Representación de los modelos de las micelas.

En favor de la forma esferica proceden a aducirse los siguientes hechos :

1.- La C.M.C. depende extraordinariamente de la naturaleza de las colas.

si hubiera alguna clase de red cristalina, tendrian igual importancia las cabezas.

2.- Tienen tamaño definido, el cual depende también de la naturaleza de las colas.

El radio de las micelas deberian ser, un poco menor de la longitud de las colas, poco de otro modo, si fuera mucho menor estarian muy enrolladas o habria huecos o grupos iónicos en el interior si fuera mucho mayor. Los radios calculados a partir de medidas de difusión y dispersión de la luz concuerdan con ello.

3.- Por encima de la C.M.C., las soluciones de surfactantes pueden solubilizar sustancias insolubles, por incorporarla en el interior de las micelas. El colorante anaranjado de Xilénol se disuelve poco en agua con LSNa da solución roja. Si la micela fuera sólida, esto no sería lógico.

La teoría laminar supone una doble capa con las cabezas polares hacia la fase acuosa, este modelo no es concluyente, pues no aporta un mecanismo por el cual el tamaño sería limitado. Termodinámicamente sería de esperar, por lo contrario que las micelas crecieran indefinidamente pues con ello disminuiría la energía interfacial, en las aristas, si existen micelas láminares, probablemente solo es en soluciones concentradas.

La interpretación de la discontinuidad en la gráfica de presión osmótica, conductividad eléctrica, y tensión superficial en función de la concentración de surfactante.

El aumento regular de la presión osmótica con la concentración se interrumpe bruscamente al llegar a la C.M.C. a causa de la asociación de partículas con agregados micelares, con la cual disminuye el número de partículas reales en la solución.

La tensión superficial cesa de disminuir por la misma causa.

La formación de micelas afecta a la conductividad de la solución por varios conceptos.

1.- La atracción viscosa sobre las moléculas se reducen al formarse agregados (aumento ΔD).

2.- Se adhieren contraiones a la micela por su alta carga de superficie y con ello disminuye el número de contraiones libres para conducción eléctrica (disminución ΔD).

3.- La influencia retardadora de las atmósferas iónicas de los iones aumenta mucho con la agregación (disminución de ΔD).

Los factores 2 y 3 unidos contrarrestan con exceso al factor 1 que aumentaría Δ , así el efecto neto es disminución de la conductividad.

Una teoría explica la brusquedad con que ocurre la micelación a cierta C.M.C.

Por aplicación de la ley de acción de masas al equilibrio de moléculas o iones, y micelas se puede llegar a la siguiente expresión (cálculo simplificado):

(c = concentración de la solución; x = Fracción de unidades agregadas para formar micelas y m = número de monómeros por micela).



$c(1-x)$

cx^m

$$K_{eq} = \frac{(cx^m)}{(c(1-x))^m} \dots \dots \dots (2.46)$$

Con valores relativamente grandes de m , x ha de ser muy pequeño hasta cierto valor de c y luego aumentará muy rápidamente. La brusquedad con que aparece la discontinuidad dependerá del valor de m (m infinito daría discontinuidad perfecta).

2.9. - VISCOSIDAD.

En esta última sección acerca de fenómenos cinéticos en sistemas dispersos trataremos otros fenómenos de transporte, transporte de momento, es decir, los fenómenos que se advierten cuando un sistema disperso fluye.

Procedemos primero a la descripción fenomenológica, o sea, el comportamiento observado experimentalmente, como se mide y se clasifica, y después trataremos de dar una interpretación de este comportamiento en términos de estructura, con atención especial a las mediciones que pueden darnos información acerca de la forma y, en algunos casos, del tamaño de las partículas, que a su vez nos permite conocer sus interacciones.

La viscosidad ó fricción interna durante el movimiento de un líquido se debe al hecho de que las capas de un líquido en movimiento fluyen con diferentes velocidades y por lo tanto se deslizan unas sobre otras, las leyes de fluido viscoso, esto es, las ecuaciones generales de movimiento en el que se tienen en cuenta fricción (Ecuaciones de Navier-Stokes) no se examinarán aquí. En esta exposición utilizaremos la ley de Newton, que permite la descripción de los casos simples.

Todos los líquidos exhiben ciertas resistencias al fluir, que se mide como su coeficiente de viscosidad, o simplemente viscosidad, que se designa por η .

Suponemos que en el seno del líquido hay una superficie plana, que es obligada a moverse con respecto a otra superficie plana de igual área, por aplicación de una fuerza. Fuerza de corte. Se ha observado que la fuerza F , que hay que aplicar para mantener una velocidad relativa constante, u , es proporcional a la superficie, A , e inversamente proporcional a la distancia entre las dos superficies de área A , distancia que llamaremos X .

La constante de proporcionalidad es la viscosidad del líquido.

q:

$$F = \eta C u A / X \dots \dots \dots (2.47)$$

o expresando la velocidad en forma diferencial:

$$F = \eta C d u / d X \dots \dots \dots (2.48)$$

En esta ecuación, A es el área de cada una de las capas que experimentan fricción en dirección del flujo, que sería por ejemplo, en la dirección y, du/dX es el gradiente de velocidad en la dirección perpendicular a y.

En sistemas cegocimales se ve por la ecuación que η es la fuerza en dinas requeridas por centímetro cuadrado para mantener separadas a la distancia de 1 cm, dos planos que se mueven a una velocidad relativa de 1 cm s^{-1} .

A la unidad se le da el nombre de poise, aunque muchas veces se expresa, en η , en centipoises, porque su valor en los líquidos ordinarios es muy pequeño (por ejemplo: $\eta_{\text{H}_2\text{O}}^{25^\circ\text{C}} = 0.00895$ poises). A razón diferencial du/dX cuando es infinita $\Delta u/\Delta X$ se le llama velocidad de corte. Entonces:

$$\eta = F \cdot A / C u \dots \dots \dots (2.49)$$

2.9.1. - CAPACIDAD DE FLUJO.

Esta capacidad es una propiedad de los líquidos y semi sólidos (pastas, polvos y geles) y siempre intervienen en la descripción de sus propiedades. La rama que estudia el flujo de la materia lleva el nombre de reología, y se considera que comprende hidrodinámica, que estudia el flujo de los líquidos puros y la reología propiamente dicha que estudia el comportamiento, más complicado, de soluciones dispersas, geles, pastas, etc. En el estudio de sistemas dispersos, el estudio reológico es, el que les corresponde, pero conviene decir antes algo acerca del flujo de

líquidos puros, aunque su tratamiento riguroso por su complejidad matemática saldría del alcance de esta exposición y, por lo tanto, se recurrirá a simplificar, limitándonos a los conceptos básicos, su aplicación y su interpretación.

APENDICE TRES.

**EXPRESIONES GENERALES QUE DESCRIBEN LA RAPIDEZ DE ABSORCION
CON REACCION QUIMICA.**

APENDICE TRES.

EXPRESIONES GENERALES QUE DESCRIBEN LA RAPIDEZ DE ABSORCION CON REACCION QUIMICA.

3.1. - GENERALIDADES.

La reacción gas-líquido considerada en esta tesis puede ocurrir únicamente en la medida en donde el gas es absorbido por el líquido y el gas puede ser absorbido hacia el interior por el mecanismo de difusión dentro del líquido desde la interfase.

El fenómeno de difusión es así el tema central para la discusión de la reacción gas-líquido.

La difusión de moléculas del soluto en un líquido es casi llevado por los movimientos térmicos de las moléculas. por fortuna. este efecto en general es para redistribuir las moléculas así que hay un transporte neto procedente de regiones de baja a regiones de alta concentración. Es común hablar de una concentración como si fuera "manejando una fuerza", causando esta el transporte.

Sin embargo en las moléculas que se están difundiendo no actúan fuerzas específicas en el sentido del gradiente de concentración.

Una molécula dada en cualquier momento dado tiene una probabilidad de moverse en una dirección como en otra.

Un rearrreglo de moléculas en una región de concentración no uniforme tiende a reducir las diferencias de concentración y así resulta un transporte de materia procedente de regiones de alta a regiones de baja concentración.

La ecuación que describe la difusión será considerada aquí, únicamente para el caso de una dimensión (primera ley de Fick).

La difusión es uniforme a través de un plano perpendicular para la x-axial y el transporte en la difusión únicamente toma lugar para la x-dirección.

El flujo F o rapidez neta de transferencia en la difusión a través de la unidad de área de un plano perpendicular para la

x-axial y en un momento dado es:

$$F = -DC \frac{\partial C}{\partial X} \dots \dots \dots (3.1)$$

Como $(\partial C / \partial X)$ es el gradiente de concentración en x, en un momento dado y D es el coeficiente de difusión o difusividad del soluto cuya concentración es C. Las unidades de C son cantidad de materia por unidad de volumen (gmol/cm³) y de D ((Longitud)²/tiempo), (cm²/s).

En general, la concentración varía con el tiempo como lo será con la posición. La ecuación diferencial parcial relaciona tiempo, concentración y posición es establecida como sigue. Considerando un elemento de espesor diferencial, dX, y de área seccional transversal, para la x-axial disponible perpendicular (figura 3.1), el gradiente de concentración en x (A-B Fig. 3.1) es $(\partial C / \partial X)$, el gradiente de concentración en (x+dx) (C-D Fig. 3.1) es $(\partial C / \partial X + (\partial^2 C / \partial X^2) dx)$. Así el gas se está difundiendo dentro del elemento a una rapidez $-DC \partial C / \partial X$, y afuera del elemento a una rapidez $-D(\partial C / \partial X + (\partial^2 C / \partial X^2) dx)$; la acumulación es la variación de concentración con respecto al tiempo por unidad de volumen.

Así en un balance de materia tenemos:

$$\left\{ \text{Difusión} \right\} - \left\{ \text{Difusión a} \right\} = \left\{ \text{Acumulación} \right\}$$

dentro la salida

o

$$-Dx \left(\frac{\partial C}{\partial X} \right) + D \left[\frac{\partial C}{\partial X} + \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} dx \right] = \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right) dx \dots \dots \dots (3.2)$$

Entonces:

$$Dx \left(\frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \right) = \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right) \dots \dots \dots (3.2a)$$

Esta es la ecuación básica que usaremos para describir los procesos de difusión, en ausencia de reacción química. D no varía con respecto a la posición, concentración y tiempo.

3.2. - ABSORCION CON REACCION QUIMICA.

Quando en la difusion existe desaparicion por alguna reaccion quimica, en la ecuacion 3.2 o 3.2a se adiciona un termino que es la rapidez de reaccion quimica (por unidad de volumen del liquido) en x , y es $r dx$, tenemos:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Difusion} \\ \text{Dentro.} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Difusion} \\ \text{a fuera.} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Ampliacion} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Reaccion} \end{array} \right\}$$

o

$$-D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) + D \left[\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dx \right] = \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right) dx + r dx \dots \dots \dots (3.3)$$

Entonces:

$$\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) = \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right) + r \dots \dots \dots (3.3a)$$

Si en la difusion existen productos por la reaccion, r sera negativa. La ecuacion (3.2a) es un caso especial de la ecuacion (3.3a), con $r=0$, la rapidez de reaccion local, r , en general dependera de C , y de las concentraciones de una o mas de otras sustancias las cuales son tambien transportadas por difusion. Asi en el problema tipico de reaccion-Difusion, r es una funcion de C y de una o mas de otras concentraciones, de cada una, en la cual es gobernada por una ecuacion similar para la ecuacion (3.3a) y es asi una funcion de x y de t . Un numero de problemas son considerados mas adelante.

Sera visto en la ecuacion (3.3) si en esta existe una reaccion infinitamente rapida ($r \rightarrow \infty$) en x y en algun punto de $\partial^2 C / \partial x^2$, en este punto sera infinita. Esto corresponde a una discontinuidad en la pendiente del perfil de la concentracion (Fig. 3.1).

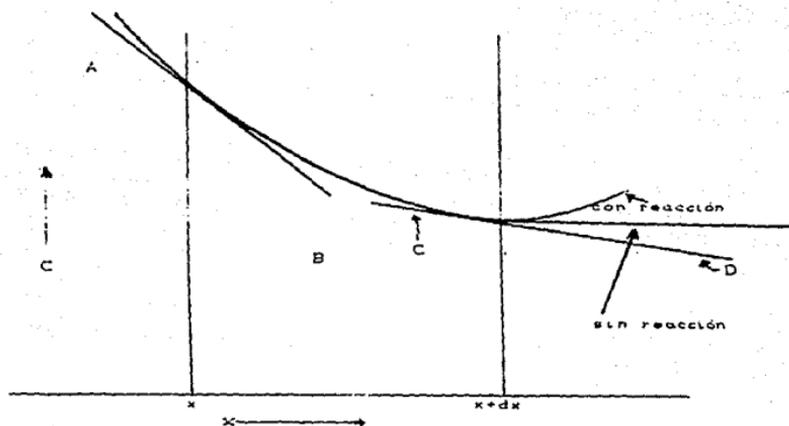


Figura 3.1.- Perfil de concentración del soluto disueltos.

Y esto es únicamente cuando la reacción es instantánea y ocurre en la discontinuidad mencionada.

Similarmente el gradiente de concentración de todas las especies excepto el gas existente absorbido será cero en la superficie, a menos que las especies se estén evaporando o experimentando una reacción instantánea en la superficie. Esto es porque en las especies disueltas (excepto el gas) no existe transferencia a través de la superficie; aquí el flujo y el gradiente de cada una en la superficie es cero. Si una especie es generada o destruida por alguna reacción instantánea en la superficie, esta será una discontinuidad en este gradiente de concentración en la superficie, el gradiente de concentración en la superficie de sí misma será cero, pero el gradiente será finito en todos los puntos abajo de la superficie.

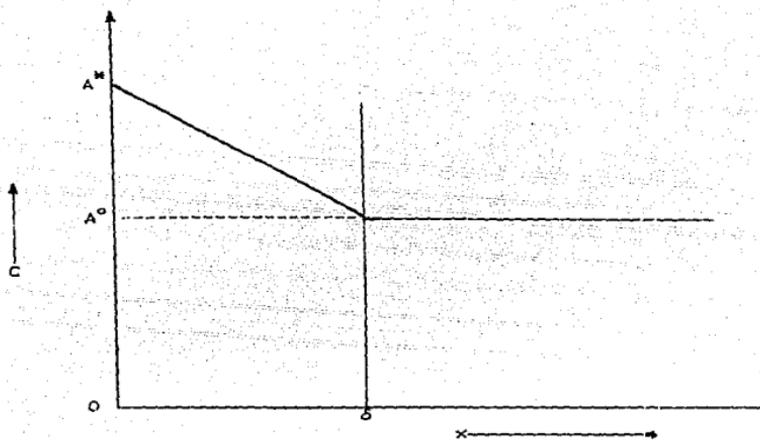


Figura 3.2.- Difusión a través de la película.

A continuación propondremos un mecanismo de transporte del gas hacia el bulto del líquido.

Tomando el mismo elemento de espesor diferencial, tenemos:

Paso 1.- El gas se transporta hacia la interfase, con una rapidez, r .

$$r' = k_g A_g (C_g - C_{lg})$$

Paso 2.- El gas se encuentra en equilibrio con el líquido, relacionado por la ley de Henry:

$$r' = r$$

$$C_{lg} = HXC_{li}$$

Paso 3.- Difusión del gas en el líquido; transferencia de la interfase gas-líquido al seno del líquido.

$$r' = -D(\partial C/\partial X)$$

Paso 4.- El elemento diferencial tiene un volumen dX y dentro de este volumen ocurre la reacción química.

acumulación + reacción química

$$r' = (\partial C/\partial t)dX + r dX$$

Paso 5.- Difusión a la salida del elemento $x+dx$, dado por:

$$r' = -D[(\partial C/\partial X) + (\partial^2 C/\partial X^2)dx]$$

Este mecanismo lo podemos representar por la figura 3.3.

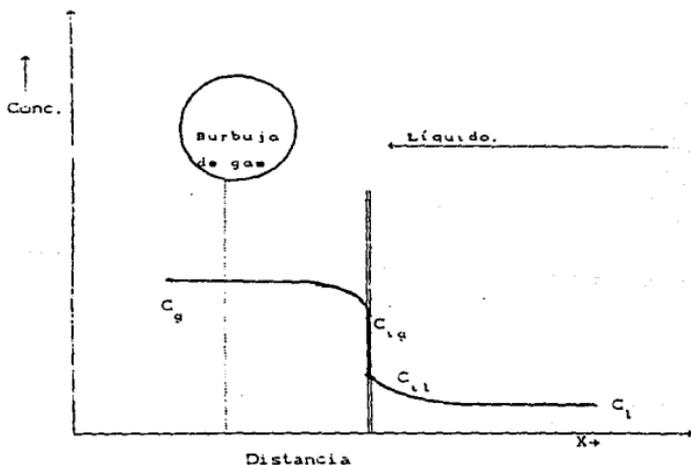


Figura 3.3. - Perfil de concentración.

3.3.- SOLUCION DE LA ECUACION DIFERENCIAL. PARA ABSORCION FISICA Y ABSORCION CON REACCION QUIMICA DENTRO DE UN LIQUIDO ESTATICO.

3.3.1.- ABSORCION FISICA.

Consideramos primero el caso en donde la reacción química no ocurre en el sistema gas-líquido.

La superficie del líquido primero entra en contacto con el gas a un tiempo $t=0$, y esto se asume desde entonces en el plano de la concentración es uniforme e igual a A^* . Esta concentración corresponde a la solubilidad del gas con su presión parcial prevalente sobre la superficie del líquido, y se supone que es constante en la superficie. Si el gas en cuestión, se mezcla con otro gas de diferente coeficiente de solubilidad, o si ofrece una resistencia a la transferencia del gas a través de la interfase, la concentración de la superficie varía con el tiempo.

En la difusión del gas que se disuelve dentro del líquido el efecto de la temperatura no se aprecia u otras propiedades físicas de este. Es probable a ser cierto únicamente cuando la solubilidad del gas no es muy grande, así esta A^* representa una fracción mol que es mucho menor que la unidad.

Sobre estas circunstancias, la variación con el tiempo y espacio de la concentración de a del gas que se disuelve en el líquido en el progreso de la reacción está gobernada por la ecuación de difusión.

$$D_A (\partial^2 a / \partial x^2) = (\partial a / \partial t) \dots\dots\dots (3.4)$$

Y la rapidez de transferencia del gas disuelto a través de la unidad de área de un plano paralelo a la superficie es:

$$R_x = -D_A (\partial a / \partial x) \dots\dots\dots (3.5)$$

Aquí x es la distancia media desde la superficie, cuando $x=0$, D_A

es la difusividad o coeficiente de difusividad del gas disuelto.
Así la rapidez de absorción del gas en algún tiempo es:

$$R = -D_A \left(\frac{\partial a}{\partial x} \right)_{x=0} \dots \dots \dots (3.6)$$

Los términos $\left(\frac{\partial a}{\partial x} \right)_{x=0}$, es el gradiente de concentración en la superficie, y es una función del tiempo.

La concentración inicial es uniforme e igual a A^0 , en el líquido.

La solución de la ecuación (3.4), puede resolverse con las siguientes condiciones a la frontera.

$$\left. \begin{array}{lll} a = A^s, & x = 0, & t > 0 \\ a = A^0, & x > 0, & t = 0 \\ a = A^0, & x = a, & t > 0 \end{array} \right\} \dots \dots \dots (3.7)$$

Con las condiciones anteriores obtenemos una solución (ver apéndice 4), como:

$$(a - A^0) = (A^s - A^0) \operatorname{erfc}(x / 2\sqrt{D_A t}) \equiv (A^s - A^0) (1 - \operatorname{erf}(x / 2\sqrt{D_A t})) \dots \dots \dots (3.8)$$

La distribución de la concentración está dada en el caso donde la concentración inicial es A^0 , la función:

$$\operatorname{erf}(x / 2\sqrt{D_A t}) = 1 - \operatorname{erfc}(x / 2\sqrt{D_A t})$$

y está definida por:

$$\operatorname{erf}(x / 2\sqrt{D_A t}) = (2/\pi) \int_0^{x / 2\sqrt{D_A t}} e^{-z^2} dz \dots \dots \dots (3.9)$$

Los valores de la función error pueden encontrarse en tablas y son mostrados en la figura 3.4, además en el apéndice 4.

Combinando las ecuaciones (3.7) y (3.6) esto da:

$$R = (C_A^* - A^0) \sqrt{D_A / \pi t} \quad \dots \dots \dots \text{CS.10}$$

La rapidez de absorción es infinita cuando el líquido y el gas están primero en contacto, y decrece con el tiempo. La cantidad Q absorbida por unidad de área de superficie en un tiempo t es :

$$Q = \int_0^t R dt = 2(C_A^* - A^0) \sqrt{D_A t / \pi} \quad \dots \dots \dots \text{CS.11}$$

La figura 3.5 muestra perfiles de concentración a varios tiempos para un soluto gaseoso teniendo una difusividad de $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (un valor representativo) existiendo absorción del gas dentro del líquido libre. La cantidad absorbida en 0.01s es equivalente a una capa saturada de casi $5 \times 10^{-4} \text{ cm}$ de espesor y en una hora esto equivale a una capa de 0.25cm de espesor.

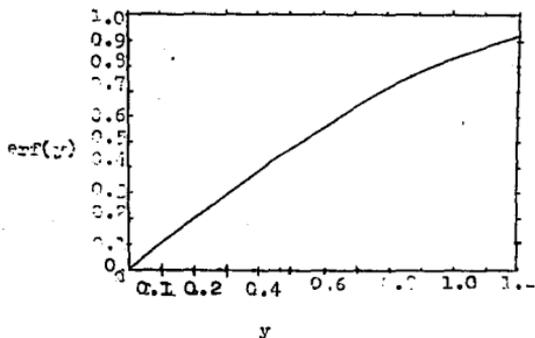


Figura 3.5. - La función $\text{erf}(y) = 2/\sqrt{\pi} \int_0^y e^{-z^2} dz$

3.3.2. -SOLUCION DE LA ECUACION CUANDO LA ABSORCION ESTA ACOMPARA CON UNA REACCION QUIMICA.

Si el gas reacciona con el liquido o con alguna sustancia disuelta en el liquido. La ecuación (3.4) puede ser remplazada por:

$$D_A (\partial^2 c_A / \partial x^2) = \partial c_A / \partial t + r(x,t) \dots \dots \dots (3.12)$$

Donde $r(x,t)$ es la rapidez de reacción química (por unidad de volumen del liquido) en el cual el soluto gaseoso disminuye en un tiempo t y en una distancia x , bajo la superficie.

Esta rapidez en general depende sobre la concentración del gas y otros solutos con el cual puede reaccionar. Las soluciones numéricas o analíticas de las ecuaciones diferenciales de difusión con reacción química, son evaluadas para un gran número de casos.

Es asumido que a través que la temperatura y los valores semejantes de cantidades fisicoquímicas como solubilidades, difusividades y constantes de rapidez de reacción permanecen constantes y uniformes. A menudo hablamos del presente efecto de la reacción química con el factor de aumento E el cual es la relación de la cantidad de gas absorbida en un tiempo dado, Q , dentro de un reactivo liquido, a la cantidad con la cual deberá ser absorbida donde si en esta no reacciona. nombrandola $E(A^* - A^0) / (C_A^* - C_A^0)$.

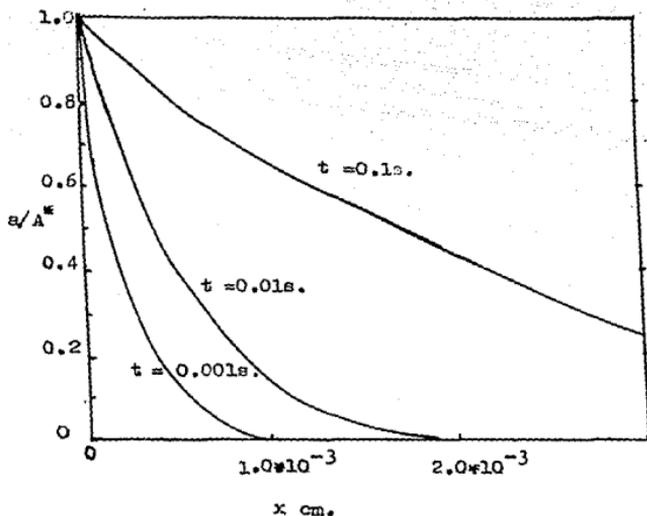


Figura 3.3.-Perfiles de concentración para la absorción de gas de dentro de agua.

3.3.3. - REACCION DE PRIMER ORDEN.

En este caso, $r = k_1 a$

Donde: k_1 es la constante de rapidez de reacción química de primer orden. La rapidez de reacción del gas en un punto es proporcional a la concentración.

La solución para la ecuación (3.12) en esta circunstancia con las condiciones a la frontera, como se mostro en la ecuación (3.8) y con $A^0 = 0$ (ver apéndice B), es:

$$C(a-A^0) = C(1/2) \times \exp(-x\sqrt{k_1/D_A}) \operatorname{erf} / (C(x\sqrt{2\sqrt{k_1/D_A}}) - \sqrt{k_1/D_A}) + (1/2) \times \exp(x\sqrt{k_1/D_A}) \operatorname{erf} / (C(x\sqrt{2\sqrt{k_1/D_A}}) + \sqrt{k_1/D_A}) \dots \dots \dots (3.13)$$

Donde :

$$R = A^* \sqrt{D_A k_1} \left\{ \operatorname{erf} \sqrt{k_1 t} + \exp(-k_1 t) \operatorname{erfc} \sqrt{k_1 t} \right\} \dots (3.14)$$

y

$$Q = A^* \sqrt{D_A k_1} \left\{ k_1 t + 1/2 \operatorname{erf} \sqrt{k_1 t} + \sqrt{k_1 t / \pi} \exp(-k_1 t) \right\} \dots (3.15)$$

En la figura 3.8 muestra la cantidad absorbida como una función del tiempo, en términos dimensionales. Cuando $k_1 t$ es grande la distribución de concentración y la rapidez de absorción tiende a valores límites y no logra cambios con el tiempo.

$$a/A^* = \exp(-x \sqrt{k_1 / D_A}) \dots (3.16)$$

$$R = A^* \sqrt{D_A k_1} \dots (3.17)$$

$$Q = A \sqrt{D_A / k_1} \left\{ t + (1 - 2k_1 t) \right\} \dots (3.18)$$

El error en la ecuación (3.18) es menor del 3% con $k_1 t \geq 2$. Como $k_1 t$ es muy grande, tenemos:

$$Q = t A^* \sqrt{D_A k_1} \dots (3.19)$$

En donde el error es del 5% cuando $k_1 t > 10$.

Para tiempos pequeños de exposición, tenemos:

$$R \approx A^* \sqrt{D_A} \pi (1 + k_1 t) \dots (3.20)$$

$$Q \approx 2 A^* \sqrt{D_A} \pi (1 + k_1 t)^{3/2} \dots (3.21)$$

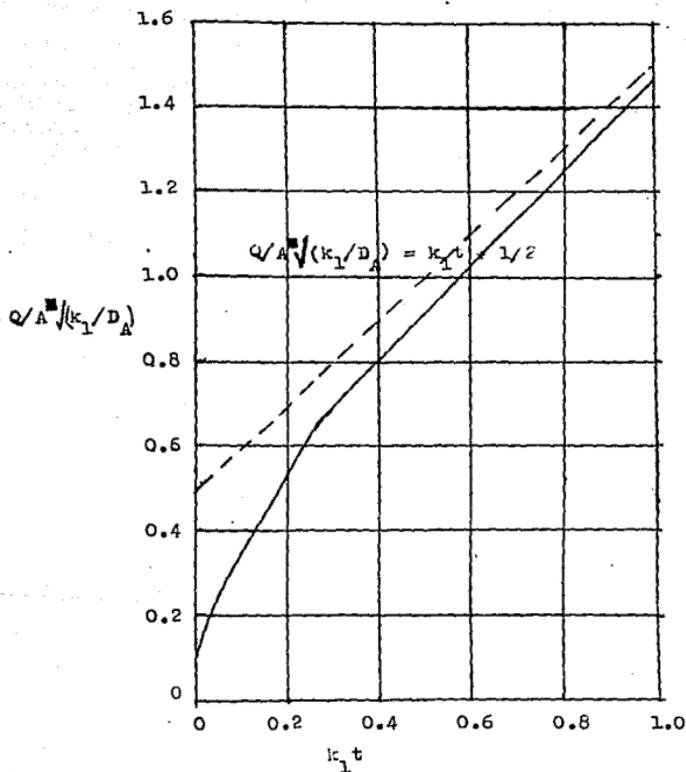


Figura 3.6.- Absorción con reacción de primer orden.

Con un 5% de error, cuando $k_1 t > 0.5$.

La ecuación anterior procede de bases de métodos por medición de k_1 y $A^0 \sqrt{CD_A}$.

Las reacciones irreversibles de primer orden son raramente encontradas en la práctica. Sin embargo el soluto gaseoso experimenta una reacción con un reactivo líquido (disolvente), el cual es de primer orden con respecto a la concentración del gas disuelto, entonces sobre ciertas circunstancias la concentración del reactivo puede ser casi uniforme y la rapidez del gas disuelto será entonces aproximadamente proporcional a esta concentración local.

La reacción es de pseudo-primer orden y la ecuación anterior se puede aplicar. Las condiciones necesarias en el caso de una reacción de segundo orden son discutidas más adelante.

Si el producto de una reacción irreversible de primer orden tiene la misma difusividad a la del gas disuelto. La concentración del producto P^* en la superficie está dada por:

$$\{P^* (YA^*) + 1\} = \exp(-k_1 t / 2D) \times$$

$$\left\{ (1 + k_1 t) I_0(k_1 t / 2) + k_1 t I_1(k_1 t / 2) \right\} = V_A \dots (3.22)$$

Donde:

y : son los moles producidos por la reacción de una mol de gas disuelto.

La función V_A es representada en la figura (3.7), para valores de $k_1 t$ grandes. y esto lo acercamos a $2\sqrt{k_1 / D}$.

3.3.4. - REACCIONES INSTANTANEAS.

En este caso el gas disuelto reacciona instantaneamente con el reactivo líquido. Esto es en un punto por debajo de la superficie donde la concentración de ambas es cero (Figura 3D), y la rapidez de reacción es igual a la rapidez en el cual las dos sustancias pueden difundirse en el plano de la reacción.

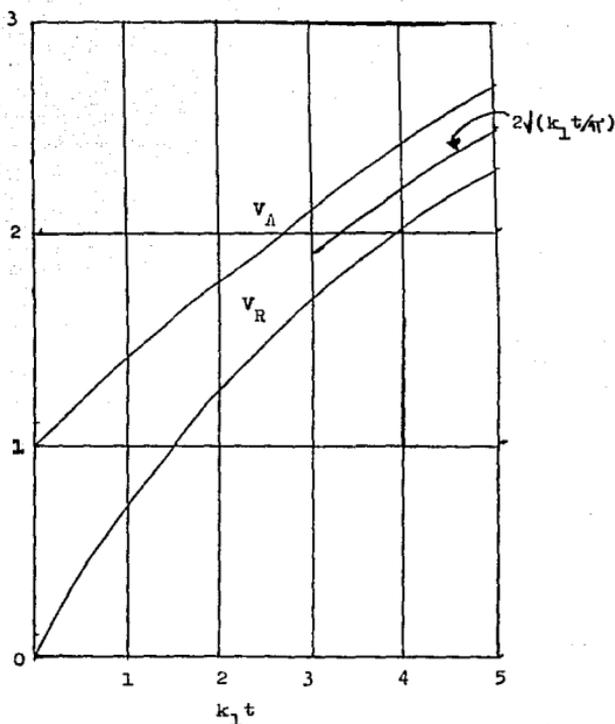


Figura 3.7. -Las funciones.

$$v_A = \exp(-k_1 t/2) \{ (1 + k_1 t) I_0(k_1 t/2) + k_1 t I_1(k_1 t/2) \}$$

$$v_R = (k_1 t) \exp(-k_1 t/2) \{ I_0(k_1 t/2) + I_1(k_1 t/2) \}$$

La concentración inicial del reactivo es uniforme B^0 , y z moles de reactivo reaccionan con cada mol del gas disuelto. El perfil de concentración será similar como se muestra en la figura (3.8).

La solución de la ecuación que gobierna en este caso (fué dada por Danckwerts (1950b)).

$$c_A^* - c_A = \{ \text{erf}(x/2\sqrt{D_A t}) - \text{erfc}(\beta/\sqrt{D_A t}) \} / \text{erfc}(\beta/\sqrt{D_A t}),$$

$$0 < x < 2\beta\sqrt{t} \dots \dots \dots (3.23)$$

$$c_A^* = 0; \quad x > 2\beta\sqrt{t} \dots \dots \dots (3.24)$$

$$b/B^0 = \{ \text{erf}(x/2\sqrt{D_B t}) - \text{erf}(\beta/\sqrt{D_B t}) \} / \{ \text{erfc}(\beta/\sqrt{D_A t}) \} \dots \dots (3.25)$$

$$R = (A^* \text{erf}(\beta/\sqrt{D_A t})) * \sqrt{D_A t} / \pi = 2E_1 A^* \sqrt{D_A t} / \pi \dots \dots (3.26)$$

$$Q = (2A^* \text{erf}(\beta/\sqrt{D_A t})) * \sqrt{D_A t} / \pi \dots \dots \dots (3.27)$$

Donde:

$$E_1 = \{ 1 - \text{erf}(\beta/\sqrt{D_A t}) \} \dots \dots \dots (3.28)$$

y β esta definido por :

$$\exp(c^2/D_B) * \text{erf}(\beta/\sqrt{D_B t}) = \{ (C^0/A^*) * \sqrt{D_B/D_A} \} * \exp(\beta^2/D_A) * \text{erf}(\beta/\sqrt{D_A t}) \dots \dots \dots (3.29)$$

El factor E_1 es una función de D_B/D_A y $B^0/(CzA^*)$.

Aquí a, b son concentraciones del gas disuelto y del reactivo respectivamente, D_A y D_B son sus difusividades. El plano de la reacción es un punto entre x y $2\beta\sqrt{t}$ bajo la superficie.

La cantidad de E_1 es el factor por el cual la reacción aumenta en la cantidad absorbida en un tiempo dado, como comparandola con la absorción sin reacción química.

La concentración P del producto (asumiendo que y moles formadas de cada de gas reaccionante) es:

$$P = yA^* \sqrt{D_A/D_B} \{ \text{erfc}(\beta/\sqrt{D_B t}) / \text{erfc}(\beta/\sqrt{D_A t}) \} * \{ \exp(-\beta^2/D_A) / \exp(-\beta^2/D_B) \} \quad 0 < x < 2\beta\sqrt{t} \dots \dots \dots (3.30)$$

$$P = yA^* \sqrt{D_A D_P} \times \left\{ \operatorname{erfc}(x/z) \sqrt{D_P} \right\} / \operatorname{erfc}(\beta \sqrt{D_A}) \times \left\{ \exp(-\beta^2 D_A / z^2) / \exp(\beta^2 D_P) \right\} ; x = z \beta / t \quad \dots \dots \dots (3.31)$$

Donde:

D_P : es la difusividad del producto.

Cuando las difusividades son todas iguales.

$$P = yB^0 / z ; 0 < x < z \beta / t \quad \dots \dots \dots (3.32)$$

En conclusión, si una mol de reactivo reacciona con una mol de gas para producir una mol de producto, entonces $v=z=1$, y la concentración del producto en la superficie es la misma como la del reactivo en el volumen (esto se muestra en la figura 3.9).

La figura (3.9) se muestra el factor por el cual la reacción incrementa la cantidad absorbida, nombrándola E_1 , como una función de $B^0 / z A^* \sqrt{D_B D_A}$, con $(D_A D_B)$ como parámetros. Cuando E_1 es mucho mayor que la unidad, tenemos:

$$E_1 = \sqrt{D_A D_B} + (B^0 / z A^*) \sqrt{D_B D_A} \quad \dots \dots \dots (3.33)$$

El error sería del orden de $(1/2E_1)$. Cuando $D_A = D_B$, tenemos:

$$E_1 = 1 + B^0 / z A^* \quad \dots \dots \dots (3.34)$$

Para todos los valores de las variables, sobre estas condiciones la rapidez de absorción es igual a la absorción física de un gas de solubilidad: $(A^* + B^0/z)$.

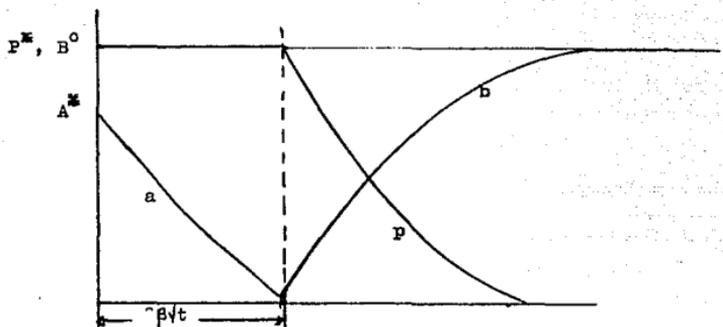
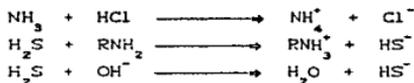
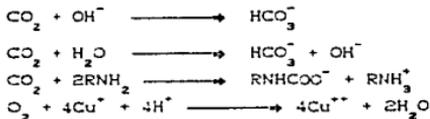


Figura 3.2.- Perfiles de concentración para absorción con reacción química.

En algunas reacciones para un gas disuelto son rápidas, estas pueden ser consideradas como instantáneas sobre todas las circunstancias que hemos mencionado.



Otras reacciones tienen una rapidez finita, en la cual podemos controlar la rapidez de absorción sobre algunas circunstancias.



Sin embargo, las reacciones semejantes como estas pueden ser controladas por difusión, bajo algunas circunstancias, y entonces el paso químico puede ser tratado como si fuera instantáneo.

En general las reacciones irreversibles pueden ser tratadas como reacciones instantáneas si se cumplen las siguientes condiciones.

$$Q_0 / (2A^0) \sqrt{(\pi / D_A t)} \gg 1 + B^0 / zA^0 \dots\dots\dots(3.35)$$

Q_0 : es la cantidad de gas la cual se ha absorbido en un tiempo t , y si ésta no depende del reactivo B, es un factor enteramente dependiente de de la inmediatez de la superficie y la rapidez de reacción es controlada únicamente por difusión.

3.3.5. - REACCION DE SEGUNDO ORDEN.



Si el gas disuelto A, experimenta una reacción de segundo orden de rapidez de reacción finita con algún reactivo en el liquido (B), la distribución de concentraciones será en general similares al de la figura 3.10a. En este caso $r=k_2ab$ y:

$$D_A (\partial^2 a / \partial x^2) = \partial a / \partial t + k_2 ab \dots\dots\dots(3.37)$$

$$D_B (\partial^2 b / \partial x^2) = \partial b / \partial t + zk_2 ab \dots\dots\dots(3.38)$$

Con las condiciones a la frontera (3.7), y con $A^0=0$ para a , mientras que para b :

$$\left. \begin{array}{lll} b=B^0; & x=0; & t=0 \\ b=B^0; & x=a; & t>0 \\ \partial b / \partial x=0; & x=0; & t>0 \end{array} \right\} \dots\dots\dots(3.39)$$

Donde b y D_B son la concentración y la difusividad del reactivo, y B^0 es la concentración inicial y uniforme de b , k_2 es la constante de rapidez de reacción de segundo orden, y z es el número de moles del reactivo del liquido que reaccionan con una mol del gas disuelto.

Estas ecuaciones fueron solucionadas numericamente por Ferry y Pigford.

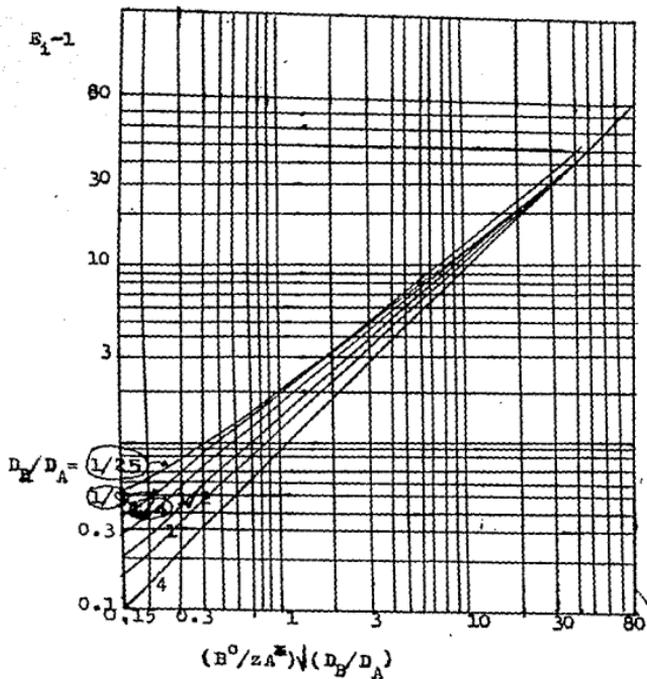


Figura 3.9.- Factor de aumento para reacciones instantáneas.

El número de variables puede ser convenientemente reducido formando los grupos adimensionales.

$$E = C_1 z A^0 \sqrt{C_2 D_B / D_A} \quad M = C_3 \sqrt{C_4} B^0 / C_5 \quad (B^0 / z A^0)^{1/2} (D_B / D_A) \quad \text{y} \quad D_B / D_A$$

La representación de los resultados puede ser grandemente

considerada. usando la observación de Brian y esto se puede representar por:

$$E = \left\{ CM' \frac{E_i - E}{E_i - 1} \right\} / \tanh \left\{ CM' \frac{E_i - E}{E_i - 1} \right\} \dots \dots \dots (3.40)$$

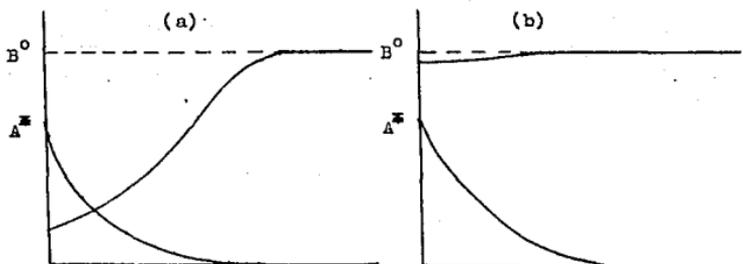


Figura 3.10. - Perfiles de concentración para absorción con reacción de segundo.

Donde E es el factor de aumento y E_i es el valor límite de E para una reacción instantánea, como son dadas por las ecuaciones (3.28) y (3.29). Brian y los demás dieron factores de corrección para la expresión anterior para diferentes rangos de las variables.

El error no excede del 10% si $D_A \cdot D_B \geq 1$ ó $12'$, si $D_B \cdot D_A \geq 1$.

La ecuación (3.40) es representada gráficamente en la figura (3.12) y sobre una gran escala en la figura (3.12) y (3.13). El valor E_i puede ser fundamentado como procede de la figura (3.12), y así E es considerado como una función de $\sqrt{M'}$ procedente de la figura (3.12) ó (3.13). Para valores grandes de E_i , $E_i \approx B^0 / (2A^0 \sqrt{CD_B \cdot D_A})$ (Ecuación (3.93)). Las figuras (3.11) ó (3.12) pueden ser usadas directamente.

Los diferentes tipos del comportamiento limite pueden ser identificados en la figura (3.12).

Cuando $M' \ll 1$, $E \approx 1$; en estas circunstancias el tiempo de contacto entre el gas y el líquido es muy pequeño ó la reacción es muy lenta, así la absorción física es la que predomina y la reacción tiene un insignificante efecto.

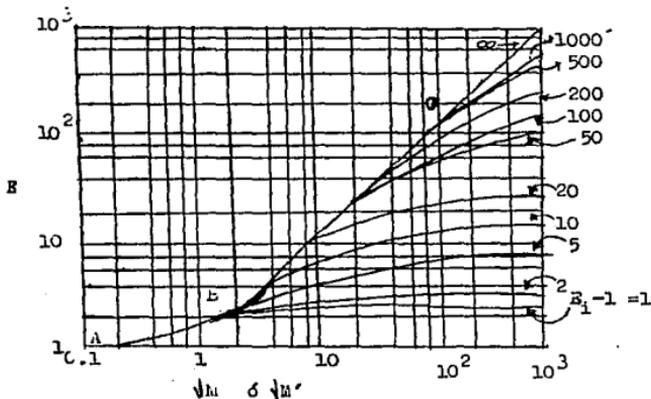


Figura 3.11.- Factores de aumento para una reacción de segundo orden.

Cuando $\sqrt{M} \ll E$, el punto representativo E se confunde en la línea A-B-C formando una envoltura sobre la familia de curvas dentro de la figura 3.12; la reacción es entonces de pseudo-primer orden y Q está dado por la ecuación (3.15), con $k_1 = E^2$. Físicamente en estos puntos el reactivo se difunde hacia la superficie rápidamente y basta con impedir la reacción causando un insignificante

agotamiento de esta (Ver la figura (3.11b)). La concentración del reactivo es en todas partes B^0 , y la rapidez de reacción local del gas al disolverse es $k_2 A B^0$. Cuando $\sqrt{M'} < (1-2)E_1$, la rapidez de absorción sigue el modelo de la ecuación de primer orden y se aproximará a un 10%.

Cuando $1 < \sqrt{M'} < E_1$, los puntos representativos situados sobre la línea (B-C) de la gráfica en la Figura 3.11.

Esto corresponde a un tiempo suficientemente largo de contacto a una reacción rápida obedeciendo la ecuación (3.19), entonces $Q/t = A^0 \sqrt{D} k_2 B^0$ y $E = \sqrt{M'}$. La rapidez de absorción es independiente del tiempo de contacto para este caso.

Cuando $\sqrt{M'} > E_1$, entonces $E = E_1$; esto ocurre cuando la reacción es rápida, el tiempo de contacto largo, o la concentración del reactivo es baja.

El reactivo se agota en la inmediación de la superficie debido a la rapidez de reacción y es determinada por difusión únicamente y las ecuaciones (3.26)-(3.28) se aplican (como se ve en la figura (3.8)). E estará dentro de un bajo porcentaje de E_1 si $\sqrt{M'} > 10E_1$.

Hitita y Asai tuvieron que mostrar una solución aproximada para el factor de aumento, cuando una reacción de segundo orden ocurre. el factor de aumento es:

$$E = (C_1 + \pi/8\gamma) \operatorname{erf}(C_2/\sqrt{M'}) + (1-2E_1) \exp(-4E_1^2/\sqrt{M'}) \dots (3.41)$$

Donde :

$$C_1 = \sqrt{M' (CE_1 - ED_1) (E_1 - E_1)} \dots (3.42)$$

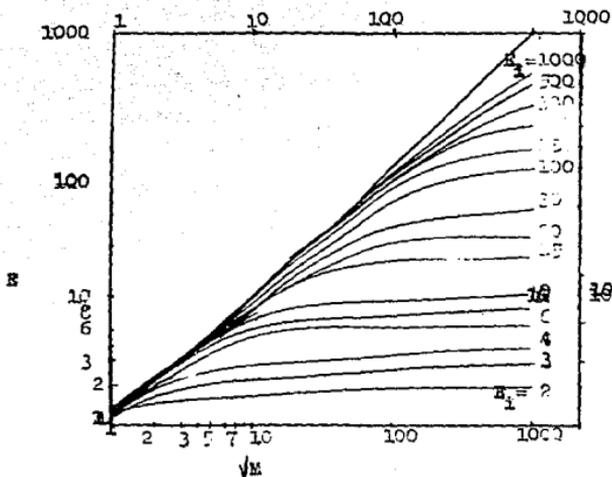


Figura 3.12.- Factor de aumento para una reacción de segundo orden para líquidos estáticos ó agitados. Basada en la ecuación (3.40), correspondiente a la ecuación para M' .

3.2.5.- ABSORCIÓN SIMULTÁNEA DE DOS REACTIVOS GASEOSOS.

Los gases son absorbidos simultáneamente y cada uno experimenta una reacción de segundo orden con el mismo reactivo, líquido disolvente.

Esta situación puede aparecer, por ejemplo, cuando una molécula de CO_2 y H_2S es absorbida por una solución alcalina ó amoníaca. Los dos reactivos gaseosos son A y A', sus concentraciones en la superficie son A^* y A'^* ; sus concentraciones serán diferentes, sus difusividades son D y D'; las constantes de rapidez de

reacción son k_1 y k_2 , controlando la rapidez de reacción, el reactivo B. Las reacciones las supondremos que son de segundo orden, y así la rapidez de reacción, de cada reacción es $k_1 a b$ y $k_2 a b$ respectivamente, haciendo un balance estequiométrico tenemos a las reacciones:

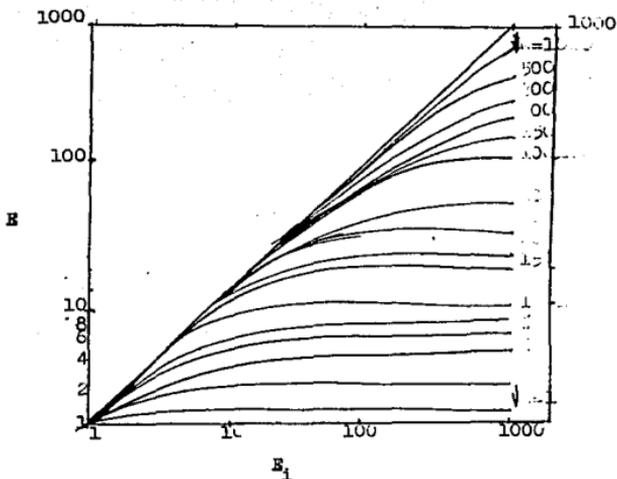


Figura 3.13. - Factor de aumento para reacciones de segundo orden; para líquidos estáticos o agitados basados en la ecuación (3.40), correspondiente a la ecuación para M.

Goettler y Pigford desarrollaron soluciones numericas para este tipo de sistema. Ellos presentaron los resultados en graficas para el factor de aumento, para la absorcion de A (cantidad absorbida por unidad de area de superficie por unidad de tiempo t dividida entre $2A^* \sqrt{(D_A t / \pi)}$) ó en la nomenclatura de Goettler y Pigford k_{LA}^* / k_{LA}^0 contra $\sqrt{(k_2 B^0 t)}$, con k_2 / k_2^0 , A^* / A^0 , D_A / D_A^0 , D_B / D_A , $zA^* E^0$ como parametros.

Ciertas observaciones generales pueden ser hechas aqui acerca de la naturaleza del sistema. Cuando $\sqrt{(k_2 B^0 t)}$ se acerca a un valor infinito (con k_2 / k_2^0 constante), la situacion se asemeja a una reaccion rapida infinita para ambos gases, una solución analitica puede ser usada como se describe a continuación.

El problema se simplifica si todas las difusividades son iguales:

$$\sqrt{(k_2 / k_2^0) B^0 t} = (1 + (B^0 / (zA^* + A^0)))$$

La concentración de B será virtualmente uniforme en toda la interfase, la reacción para A y A será de pseudo primer orden, y la rapidez de absorción de ambos no será afectada por la presencia del otro en el liquido. Vienen dadas por las ecuaciones (3.14) y (3.15).

Si los dos solutos tienen igual difusividades y constantes de rapidez, la suma de rapidez de absorción de A y A es la misma que la de un solo gas de concentración interfacial $(A^* + A^0)$, reaccionando con B como si fuera una reacción de segundo orden y esto se fundamenta con los metodos del punto 3.3.4.

La rapidez de absorcion de A y A será la combinación de la rapidez de absorcion con reacción química multiplicada por $A^* / (A^* + A^0)$ y $A^0 / (A^* + A^0)$ respectivamente.

En general el efecto de la presencia de para reducir la rapidez de absorcion de A y viceversa.

En el caso donde $\sqrt{(k_2 B^0 t)}$, $\sqrt{(k_2 B^0 t)} \gg (1 + B^0 / (zA^* + A^0))$, la reacción para ambos A y A es instantanea, en el sentido que hay una zona de reacción bajo la superficie donde la concentración de A, A y B son todas cero, la rapidez de reaccion es controlada por la difusion de los reactivos en esta zona.

La situación es similar para esta en el cual únicamente un soluto gaseoso está involucrado, y usando las notación de las ecuaciones (3.26)-(3.27) podemos escribir para la absorción de A.

$$R = E_A^* \sqrt{CD_A} \sqrt{\pi t} \quad \dots \dots \dots (3.44)$$

$$Q = 2E_A^* \sqrt{CD_A} t \sqrt{\pi} \quad \dots \dots \dots (3.45)$$

Donde :

$$E_A^* = 1/\text{erfc}(\beta' \sqrt{D_A}) \quad \dots \dots \dots (3.46)$$

y para la absorción de A:

$$R = E_A^* \sqrt{CD_A} \sqrt{\pi t} \quad \dots \dots \dots (3.47)$$

$$Q = 2E_A^* \sqrt{CD_A} t \sqrt{\pi} \quad \dots \dots \dots (3.48)$$

Donde :

$$E_A^* = 1/\text{erfc}(\beta' \sqrt{D_A}) \quad \dots \dots \dots (3.49)$$

Aquí β' está definida por:

$$1 - \text{erfc}(\beta' \sqrt{D_B}) = (zA^* B^0) \times \{ \exp(\beta'^2 (1/D_B + 1/D_A)) \text{erfc}(\beta' \sqrt{D_A}) \} - (zA^* B^0) \times \{ \exp(\beta'^2 (1/D_B + 1/D_A)) \text{erfc}(\beta' \sqrt{D_A}) \} \quad \dots \dots \dots (3.50)$$

Entonces E_A y E_B son mayores uno.

$$E_A \approx \{ 1 + (D_B B^0) / (zA^* D_A + zA^* D_A^0) \} \times \sqrt{D_A / D_B} \quad \dots \dots \dots (3.51)$$

$$E_B \approx \{ 1 + (D_B B^0) / (zA^* D_A + zA^* D_A^0) \} \times \sqrt{D_A / D_B} \quad \dots \dots \dots (3.52)$$

Estas expresiones pueden ser comparadas con la ecuación (3.33), y nos muestra que con la presencia de A disminuye E_A , y por consiguiente la rapidez de absorción de A y viceversa.

Quando $D_A = D_B$, las ecuaciones (3.49) y (3.50) conducen a:

$$E_i = E_j = 1 + \left\{ \frac{B^0}{zA^* + zA^{*0}} \right\} \dots \dots \dots (3.53)$$

Esta expresión la cual puede ser comparada con la ecuación (3.33) de nuevo muestra claramente el sentido en el cual la presencia de cada gas inhibe a la reacción del otro.

Esta ecuación puede aplicarse reacciones instantáneas y son aplicables a un par de reacciones irreversibles entre B y por otro lado entre A y A, independiente de sus cinéticas, así a lo largo de estas circunstancias son semejantes a esta rapidez de ambas reacciones y son determinadas únicamente por difusión en la zona de reacción.

3.3.7 - REACCION IRREVERSIBLE DE ORDEN GENERAL.

En este caso asumiremos que la rapidez de reacción está determinada por la expresión.

$$r = k_{mn} (a)^m (b)^n \dots \dots \dots (3.54)$$

Es de curso, que para reacciones irreversibles tengan cinéticas complicadas y también la rapidez de absorción al ser representada por una expresión de esta manera.

Reacciones de este tipo en las cuales se incluye el caso de primer orden ($m=1, n=0$) y el caso de segundo orden ($m=1, n=1$), los cuales han sido discutidos como el caso de orden cero ($m=0, n=0$).

Los grupos dimensionales de M' están definidas por:

$$M' = [n/2(m+1)] k_{mn} (A^0)^{(m+1)} (B^0)^n \dots \dots \dots (3.55)$$

Si $M' \gg (B^0)/(zA^0) \ll (D_B/D_A)$, la rapidez de absorción es gobernada por la difusión únicamente, y la reacción puede ser considerada como instantánea y los resultados obtenidos en 3.3.3. son aplicables para reacciones instantáneas.

Por otro lado, si $\gamma M' \ll (B^0/ZA^*)\sqrt{CD_B/D_A}$, la concentración del reactivo es virtualmente uniforme en las inmediaciones de la superficie, e igual a B^0 . La reacción es entonces de pseudo-m-orden con $k_m = k_{mn} (B^0)^n$ y $r = k_m (CA)^m$, si calculamos valores para el factor de aumento E, para este caso son en contraste con el argumento $\gamma M'$ para valores de m entre 0 y 3. Es fundamental que esta E es independiente de m (cerca de 3/2). La curva promedio que relaciona E y M' es mostrada en la figura (3.14).

Cuando $\gamma M' > 5$, $E \approx \gamma M'$ y $Q.t = \sqrt{\{2B_A^0 k_{mn} (B^0)^n (CA^0)^{m+1} / C_m \cdot 10\}}$, la relación anterior fue desarrollada por Frank-Kamenetski.

En este régimen la concentración del gas disuelto ha alcanzado un estado constante (de donde en la ecuación (3.19) para el caso de primer orden) y la rapidez de absorción no cambia con el tiempo, así como $\gamma M'$ grande permanece mucho menor que $(B^0/ZA^*)\sqrt{CD_B/D_A}$.

Brian dio un número de resultados calculados para diferentes valores de m, n, B^0/ZA^* , y D_B/D_A .

Hitita y Asai sugirieron las siguientes expresiones aproximadas para E.

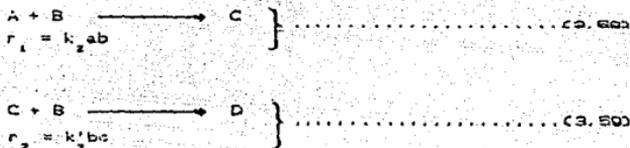
$$E = \{ \gamma' + (n-3)\gamma' \} \text{erfc} / (2) + \gamma n \sqrt{2} + (1/2) \text{erfc} \{ -4(\gamma')^2 \}^{1/2} \dots (3.56)$$

Donde :

$$\gamma' = \gamma M' \sqrt{2} \{ (E_1 - E_2) / (E_1 - 1) \}^{1/2} \dots (3.57)$$

3.3.8. - REACCIONES CONSECUTIVAS.

Brian y Beaverstock consideraron el caso donde el gas absorbido reacciona con un reactivo B, para dar un intermediario C, el cual reacciona con el reactivo A para formar un producto final P.



Ambas reacciones son tomadas a ser consecutivas e irreversibles y de segundo orden, como se indica. Dentro del liquido la concentracion de A es cero. Ellos calcularon los resultados considerando el modelo de la pelicula y con el modelo de penetracion de Higbie, dando el factor de aumento E como una funcion de $M'_2 = (1/2)\sqrt{(k_2 B^0 t)}$. En el caso del modelo de la pelicula, donde los parametros fueron $D_A k'_2 / D_C k_2$ (valores desde 10^0 a 10^{-6}) y $D_A B^0 / D_A A^0$ (valores de 4 y 8).

En el caso del modelo de penetracion, los calculos fueron limitados para el caso $D_A / D_B = D_C / D_A = 1$, los parametros con B^0 / A^0 (valores 4 y 8) y k_2 / k'_2 . Los resultados para los modelos de la pelicula y penetracion son muy similares cuando $D_A / D_B = D_C / D_A = 1$.

Los principales factores del comportamiento de un sistema semejante son discutidos para el caso en el cual todas las difusividades son iguales.

Vamos hacer que $\sqrt{M'_2} = (1/2)\sqrt{(k_2 B^0 t)}$. Con tal que $\sqrt{M'_2} \ll (1 + B^0 / A^0)$, la reaccion (3.59) no ocurre en una apreciable extension de la pelicula, la determinacion para el paso de la rapidez de la reaccion (3.59), y el factor de aumento es el mismo como si fuera una reaccion de segundo orden con constante de rapidez k_2 y un factor estequiométrico de $z=1$ (una mol de B reacciona con cada mol de A, reaccionando en la pelicula). En la figura (3.15) la cual muestra los resultados calculados para $B^0 / A^0 = 4$, estas condiciones corresponde a el limite superior de la curva, con el valor de la asintota $E = 1 + B^0 / A^0 = 5$ (misma que la ec. (3.35)).

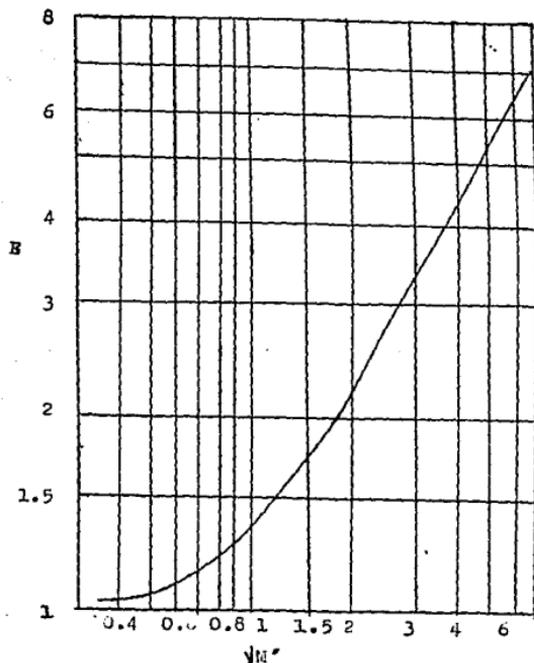


Figura 3.14. Factor de aumento para reacciones de m -ésimo orden (pseudo-orden).

Por otro lado suponemos que $\sqrt{V_2} > (1+B^z/A^z)$, entonces la especie C es consumida instantáneamente conforme se forma, y el factor de aumento es considerado para una reacción de segundo orden, entre A y B con una constante de rapidez de reacción k_2 y con un factor estequiométrico de $z=2$.



Así cuando k_2^1/k_2 es muy grande, para γM_2 se encontrarán condiciones del comportamiento de todos los valores de γM_1 los cuales no son menores que $(1 + B^0/A^0)$; la figura (3.15) cuando $k_2^1/k_2 = 10^6$, $\gamma M_2 \gg (1 + B^0/A^0)$ E varía para valores pequeños de M_1 y después se hace constante. En este caso la relación entre E y γM_1 es dado por debajo del límite de la curva, la cual es la misma como para la reacción (3.59), con $z=2$.

En general para un valor finito de k_2^1/k_2 , a valores bajos de γM_1 , E tiene el valor para la reacción (3.101) con $z=1$, mientras para valores altos de γM_1 , E tiende al valor para la reacción (3.58), con $z=2$.

E pasa a través de un valor máximo, y declina en el valor de la asíndota E_1 para la reacción (3.59). ($E_1 = 1 + B/2C = 3$ en la figura (3.15)).

La figura (3.16) ilustra los perfiles de concentración para el caso donde $\gamma M_1 \gg (1 + B^0/A^0)$ y donde k_2^1/k_2 es cero, finito e infinito, respectivamente.

Este importante tipo de conducta no procede a tener demostración experimental. Brian y Bearvestock sugirieron a esta la observación de CO_2 dentro de una solución de monoetanol amina y de Cl_2 dentro de una solución de $FeCl_2$. son algunos ejemplos, sin embargo parece improbable que la primera sea y es dudoso que la segunda también lo sea.

Un caso de de reacciones consecutivas las cuales son de gran importancia industrial en los procesos de amoniaco-sodio. Dioxido de carbono es absorbido dentro de una solución de NH_3 y $NaCl$.

Una reacción rápida para la formación de carbamato de amonio, acompañando los procesos de absorción para determinar la rapidez de reacción química.

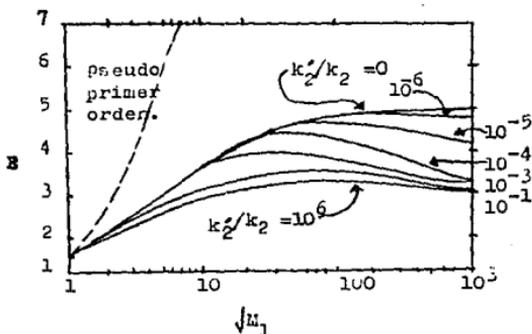


Figura 3.15.- Factor de aumento para reacciones consecutivas de segundo orden ($B^* A^* D = 4$).



Esta reacción es la que seleccionamos para simular nuestro reactor químico.

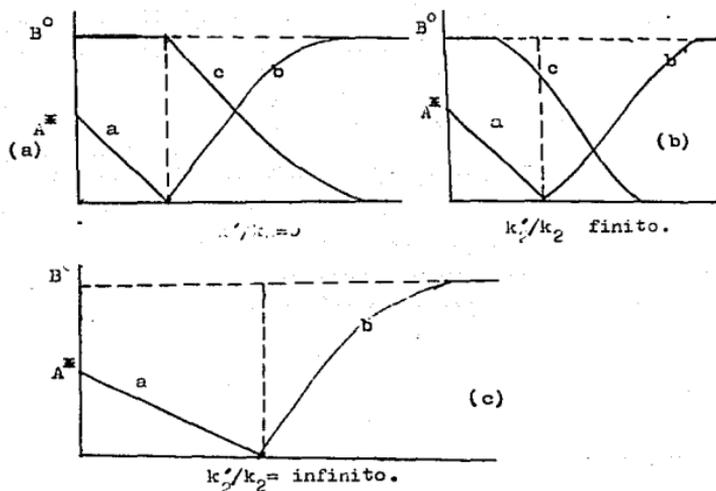


Figura. 3.16.- Perfiles de concentración para reacciones consecutivas.

3.3.9.- AUMENTO DE LA TEMPERATURA EN LA SUPERFICIE DEL ABSORBENTE.

Quando un gas se difunde dentro de un liquido con el cual esta reaccionando, la temperatura en la inmediatez de la superficie tendra aumentar porque es de naturaleza que la absorcion fisica del gas es un proceso exotermico, y el aumento sera mejorado si la subsecuente reaccion es exotermica. Si el aumento de la temperatura es bastante grande este afectara a la rapidez de absorcion, porque esto afecta a la solubilidad, difusividad y rapidez de reaccion quimica. En los siguientes calculos suponemos que el calor no se pierde de la superficie del liquido hacia el gas.

Una pérdida de calor reduce el aumento de temperatura de la superficie, y el cálculo de aumento de temperatura es un poco más grande que el actual aumento de temperatura.

3.3.10. - ABSORCION FISICA.

El aumento de temperatura en este caso es dado unicamente por el calor de absorcion (H_A), del gas. El calor se libera de la superficie a una rapidez $K(t) = RH_A$ (R viene siendo la rapidez de absorcion).

Asi la ecuación (3.10) tenemos :

$$K(t) = (C_A^* - A^0)H_A \gamma (D_A / \pi t) \dots\dots\dots(3.61)$$

Ahora el aumento de temperatura T^* en la superficie debido a un flujo de calor $K(t)$ dentro de la superficie es :

$$T^* = (1 / (\gamma \sigma (\pi r^2))) \int_0^t \{K(t-\theta) / \theta\} d\theta \dots\dots\dots(3.62)$$

Entonces:

$$T^* = \{ (C_A^* - A^0) H_A / \rho \sigma \} \gamma (D_A / \gamma) \dots\dots\dots(3.63)$$

Donde γ es la difusividad térmica del líquido (conductividad térmica dividida entre ρc). ρ es la densidad y σ es el calor específico.

El aumento de temperatura no varia con el tiempo, para soluciones acuosas. D_A es casi del orden de 10^{-5} . Si el CO_2 a 1atm. es absorbido en agua ($c = 1 \text{ g cm}^{-3}$, $\sigma = 1 \text{ cal/gmol}$, $H_A = 500 \text{ cal/gmol}$; $A^* = 4 \times 10^{-5} \text{ gmol/cm}^3$), T^* es casi de orden de $0.02^\circ C$.

Apendice 4. Función error.

Función error de x , se define como:

$$\begin{aligned} \operatorname{erf}(x) &\equiv (2\sqrt{\pi}) \int_0^x e^{-t^2} dt \equiv \\ &\equiv (2\sqrt{\pi}) \left(x - \frac{x^3}{1 \cdot 3} + \frac{x^5}{2 \cdot 15} - \frac{x^7}{3 \cdot 105} + \dots \right) \end{aligned}$$

Tabla de x vs $\operatorname{erf}(x)$.

x	$\operatorname{erf}(x)$
0.0	0.0
0.2	0.2227
0.4	0.4284
0.6	0.6039
0.8	0.7421
1.0	0.8427
1.2	0.9103
1.4	0.9523
1.5	0.9753
1.8	0.9891
2.0	0.9953

Apéndice 5. - Método de la solución de la ecuación diferencial de derivadas parciales.

1. - Absorción Física.

$$D\left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial X^2}\right) = \frac{\partial C_A}{\partial \tau}$$

Y con las condiciones a la frontera:

$$\begin{aligned} a &= C_A^* = A^*; & x &= 0; \tau > 0 \\ a &= C_A^0 = A^0; & x &> 0; \tau = 0 \\ a &= C_A^0 = A^0; & x &= a; \tau > 0 \end{aligned}$$

Formamos los siguientes grupos adimensionales, para homogenizar la ecuación diferencial.

$$\phi(\xi, \eta) = \frac{C_A - C_A^0}{C_A^* - C_A^0}$$

Homogenizamos la ecuación:

$$\phi'' + 2\eta\phi' = 0$$

Y con las siguientes condiciones:

$$\eta = 0; \quad \phi = 1$$

$$\eta = \alpha; \quad \phi = 0$$

La solución es:

$$\phi = 1 - \operatorname{erf}(\zeta/\eta)$$

Sustituyendo, tenemos:

$$(C_A - C_A^0) = (C_A^* - C_A^0) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left[\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right] \right\}$$

BIBLIOGRAFIA.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Chemical Reaction Engineering.
Second Edition.
Octave Levenspiel.
John Wiley and Sons, Inc. New York.

- 2.- Physical Chemistry of surfaces.
Arthur W. Adamson.
A Wiley-Interscience Publication.
John Wiley & Sons.
New York, 1976.

- 3.- Surfactans and interfacial Phenomena.
Milton J. Rosen.
A Wiley Interscience Publication.
John Wiley & Sons.
New York, 1978.

- 4.- Danckwerts.
Gas-Liquid Reactions.
Mc. Graw-Hill. Book Company.
New York, 1970.

- 5.- Perry's Chemical Engineers' Hand Book.
Sixth Edition.
Robert H. Perry.
Don Green.
Mc. Graw-Hill.

6. - Ingeniería de la Cinética Química.
J. M. Smith.
Segunda Nueva Edición.
CECSA.
7. - Fisicoquímica.
Ira N. Levine.
Mc. Graw Hill.
8. - Operaciones de transferencia de masa 2/e.
Robert. E. Treybal.
Mc. Graw-Hill.
9. - Adsorptive bubble.
Separation Techniques.
Edited by Robert Lemlich.
New York and London.
10. - Symposium Foams, 1975.
Organized by the Society of Chemical Industry.
Foams Edited by R. J. Akerl.
Academic Press.
London and New York.
11. - Foams.
J. J. Bikerman.
Springer-Verlag. New York. Heidelberg. Berlin.
1973.

12.- Manual de operación de las plantas de FERTIMEX.

Unidad Pajaritos y Unidad Camargo de 1500 TM/Día. y
1000 TM/Día respectivamente.

Articulos.

1. - Ecuación Cinética para la síntesis del Proceso de Urea.
Autor: Zolotajkin, Maria; Szarawara, Josef;
Piotrowski, Jerzy.
Location: Dep. Inorg. Chem. Technol.
Silesian Tech. Univ., Gliwice, Pol.
Journal: Chem. Stsow. Date: 1986 Volume: 30, Number: 1
Pages: 65-99.

2. - Estudios Cinéticos del proceso de síntesis de urea en un reactor batch.
Autor: Szarawara, Josef; Piotrowski, Jersey; Zolotajkin, Maria.
Location: Inst. Chem. Inorg. Technol., Tech. Univ., Gliwice, Pol.
Journal: Zesz. Nauk. Politech. Slask. Chem. Date: 1980.
volume: 677. Number: 94. pages: 83-97.

3. - Modelos Cinéticos de la Síntesis de la Urea.
Autor: Szarawara, Josef.
Location: Inst. Chem. Inorg. Technol., Gliwice, Pol.
Pages: 372-404.

4. - Estudios sobre la reacción cinética de la síntesis de urea.
Autor: Kuemel, Rolf.; Kuegler, Lothar; Bendel, Horst.
Location: Sekt. Chem. Tech. Hochsch. Carl Schorlemmer.
Leuna-Merseburg. Ger. Dem. Rep.
Journal: Chem. Tech. (Leipzig). Date: 1981, Volume: 33
Number: 3, pages: 363-365.

5.- Relación de la constante de rapidez de la síntesis de la urea con el coeficiente de la transferencia de la absorción del amoníaco dentro de la síntesis.

Autor: Kucheryavyi, V. I.; Gerbushenkov, V. A.

Location: URRS.

Journal: Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) Volume: 46

Number: 8; Pages: 1672-1676.

6.- Constante de rapidez para la síntesis de Urea procedente de amoníaco y Dioxido de carbono.

Autor: Kucheryavyi, V. I.

Location: Dzarzhnsk. Fil.; Gos. Nauchno-Issled. Proekt.

Inst. Azoth. URRS.

Journal: Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) Volume: 47.

Number: 2, Pages: 344-347.

7.- Bubble Size Prediction for rigid and flexible Sprayers.

Autor: Nicholas W. Geary and Richard G. Rice.

Dept. of Chemical Engineering, Louisiana State University.

Baton Rouge, L. A. 70803.

AIChE Journal, February 1991, Vol. 37, pages: 161-168.

8.- Desing Parametres Estimations for bubble Column Reactors.

Autores: Y. T. Shah, B. G. Keltar, and S. P. Godbole.

Department of Chemical and Petroleum Engineering.

University of Pittsburgh, Pittsburgh, PA 15261.

and

W. D. DECKWER.

Fachbereich Chemie, University Oldenburg, Oldenburg,

West Germany.

AIChE. Journal (Vol. 28, No. 3), May, 1982, pages 359-379.

REFERENCIAS.

- 1.- Kohl, A. y F. Riesenfeld: Gas purification: 2da. Edition.
Gulf Publishing: Houston: 1974.
- 2.- Astarita G. Mass Transfer with Chemical Reaction; Elsevier;
Amsterdam, 1958.
- 3.- Danckwerts, P. V.: Gas-liquid Reaction; Mc Graw-Hill;
New York. 1970.
- 4.- Sherwood, T. K. , R. L. Pigford y C. R., Wilke:
Mass Transfer; Mc Graw-Hill; New York, 1963.
- 5.- Lewis, W. K. y G. W. Whitman: Ind. Eng. Chem. 16, 1215
(1924).
- 6.- Whitman, W. G.: Chem. Met. Eng., 29, 147 (1923).
- 7.- Searle, R. y K. F. Gordon: AIChEJ., 4, 439 (1958).
- 8.- Gordon K. F. y T. K. Sherwood: Chem. Engr. Progr. Symp.
Serv., 50 (10), 15 (1954); AIChEJ., 1, 129 (1955).
- 9.- Ball, R. H.: Ind. Eng. Chem. Fundam., 12, 40 (1973).

10. - Searle, R. y K. F. Gordon: AIChEJ. 3, 490 (1957).
11. - Batting, R. and H. L. Clever: Chem. Rev. 60 (1960) 395.
12. - Crank, J.: The Mathematics of Diffusion. Clarendon Press, Oxford, 1956.
13. - Jeans, J.: and introduction to the kinetics theory of gases. Cambridge University Press, 1948, p.219.
14. - Vinograd, J. R. and J. W. Mc. Bain. J. A. C. S. 63 (1941) p.2008.
15. - Wilke, C. R. and P. Chang: AIChEJ. 1 (1955) 264.
16. - Brian P. L. T., J. E. Vivian, and A. G. Habib, AIChEJ. 8 (1962) 205.
17. - Brian P. L. T., AIChEJ. 10 (1964) 1.
18. - Caldin, E. F.: Fast Reaction in solution. Blackwell, Oxford, 1964.
19. - Danckwerts, P. V. and M. M. Sharma: The Chemical Engineer (July-August 1966) C. E. 244.
20. - Hikita, H. and S. Asai: Inst. Chem. Eng. 4 (1964) 322.

21. - Secor, R. M. and J. A. Beutler: AIChEJ. 13 (1963) 365.
22. - Brian, P. L. T., J. F. Hurley, and E. H. Hasseltine: AIChEJ. 7 (1961) 225.
23. - Brian, P. L. T., J. E. Vivian, and A. G. Habib: AIChEJ. 8 (1962) 205.
24. - Brian, P. L. T.: AIChEJ. 10 (1964) 5.
25. - Danckwerts, P. V.: Research 2 (1949) 404.
26. - Danckwerts, P. V.: Transfaraday Soc. 46 (1950a) 300.
27. - Danckwerts, P. V.: Transfaraday Soc. 46 (1950b) 712.
28. - Danckwerts, P. V.: Appl. Sci. Res. A3 (1951-3) 385.
29. - Danckwerts, P. V. and A. M. Kennedy: Trans. Inst. Chem. Engrs. 32 (1954)
30. - Davies, J. T. and E. K. Rideal. Interfacial Phenomena, Academic Press, New York, 1961. p. 33.
31. - Goettler, L. A. and R. L. Pigford: Paper Presented at 57th annual meeting of Amer. Inst. Chem. Engrs., Dec. 1974.

32. - Mc Neil K. M.: Chem. Engr. Sci. 20 (1965) 788.

33. - Pearson, J. R. A.: Appl. Sci. Res. A1 (1963) 321.

34. - Secor, R. M. and J. A. Beuttler: AIChEJ. 13 (1967) 385.

35. - Wall, H.: Ph. D. Thesis, University of Delaware. 1966.