



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN DE UN REACTOR INDUSTRIAL DE PELÍCULA DESCENDENTE PARA LA PRODUCCIÓN DE SURFACTANTES ANIÓNICOS**

## **MODELING AND SIMULATION OF AN INDUSTRIAL FALLING FILM REACTOR FOR ANIONIC SURFACTANTS PRODUCTION**

**Noel Andrés Gómez Mendoza**

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

2013



# **Modelamiento y Simulación de un Reactor Industrial de Película Descendente Para la Producción de Surfactantes Aniónicos**

**Noel Andrés Gómez Mendoza**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

**Magister en Ingeniería - Ingeniería Química**

Director:

Ph. D. Miguel Ángel Gómez García

Codirector:

Ph. D. Javier Fontalvo Alzate



Línea de Investigación:

**Intensificación de Procesos**

Grupo de Investigación:

**Grupo de Investigación en Aplicación de Nuevas Tecnologías (G.I.A.N.T)**

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Química

Manizales, Colombia

2013



*Dedicatoria*

*A mi familia y amigos*



## **Agradecimientos**

A mi director Miguel Ángel Gómez García y codirector Javier Fontalvo Alzate, por su apoyo académico y personal durante el desarrollo de esta tesis; sus aportes fueron fundamentales para el buen término de la misma.

A Colciencias y la Universidad Nacional de Colombia que a través de su programa de Jóvenes Investigador, apoyaron económicamente la realización de este trabajo.

A las diferentes personas que de una u otra forma estuvieron involucradas, desde la idea o consejo más pequeño, hasta el más revolucionario de los aportes.



## Resumen

La capacidad de la industria de los surfactantes alrededor del mundo supera las 20 millones de toneladas/año (que representan más de 24000 millones de dólares/año). De hecho, en el mundo existen instaladas y funcionando alrededor de 1000 plantas de sulfonación. La tecnología más utilizada emplea los llamados reactores de película descendente: una estructura tipo intercambiador de coraza y tubos posicionada de manera vertical, en donde por las paredes internas de los tubos fluye la película de líquido orgánico que se quiere sulfonar (v.g., tridecilbeceno); por el interior, fluye el agente sulfonador ( $\text{SO}_3$  diluido en un gas inerte) y por el exterior de los tubos, en la coraza, fluye el fluido de enfriamiento. La fenomenología del proceso de sulfonación es bastante compleja, caracterizada por: Alta velocidad de reacción; alta exotermicidad (380 kJ/kg de  $\text{SO}_3$  convertido) y grandes cambios en las condiciones hidrodinámicas. En asocio con una empresa local, se vislumbró la utilidad de contar con una herramienta informática versátil que permitiese analizar las condiciones de operación del reactor de película descendente de sus instalaciones, así como su respuesta diferentes eventualidades dentro del proceso.

Así, en este trabajo de tesis se estudian el modelamiento, la simulación y la operación de un reactor industrial de película descendente, tomando como caso la sulfonación de tridecilbenceno. En el primer Capítulo se compila información general sobre el proceso de sulfonación, el mercado y el impacto que tienen los surfactantes en la industria, así como también la descripción del proceso de sulfonación bajo estudio; adicionalmente, se delimitan los objetivos y alcances de la tesis. Posteriormente, en el Capítulo 2 se realiza un análisis de los modelos matemáticos propuestos en la literatura para este tipo de sistemas. Esto conduce al planteamiento de un nuevo modelo el cual incluye condiciones más coherentes con la fenomenología del sistema. Como resultado, se obtiene un modelo más preciso que los otros, pero computacionalmente más exigente. Para solucionar el modelo, se utilizó el método de las líneas con malla

adaptativa; esto con el fin de tener en cuenta la variación en el espesor de la película líquida a lo largo del reactor. Luego, en el Capítulo 3, se realiza un estudio del comportamiento dinámico del reactor, analizando tanto la estabilidad del punto de operación normal del reactor, determinado en el Capítulo 2, como también el comportamiento del reactor en los procesos de arranque y apagado, además de perturbaciones eventuales en el proceso. Finalmente, en el Capítulo 4 se presentan las conclusiones y perspectivas de la Tesis.

La herramienta computacional fue desarrollada en MatLab<sup>®</sup> y puede ser utilizada para diferentes tipos de reactantes, de condiciones de proceso y configuraciones de reactores de película descendente. Esta es un instrumento útil para el análisis y optimización de procesos de sulfonación.

**Palabras clave:** *Reactor de película descendente, Modelamiento, Tridecibenceno, Surfactantes, Método de las líneas.*

## Abstract

The global surfactants industry has an installed capacity of ca. 20 million metric tons per year (which represent more than 24000 millions of dollars annum). In fact, about 1000 sulfonation plants are currently installed and working around the world. The most used technology in this industry is the so called falling film reactors: a shell and tube heat exchanger type structure, vertically positioned; in which, on the inner walls inside the tubes, flows the organic liquid to be sulfonated (e. g. tridecylbenzene), and the sulfonation agent ( $\text{SO}_3$  diluted in an inert gas) in the annular section of the tubes and outside of them, in the shell, the cooling service fluid passes through dissipating the heat produced by the reaction. The sulfonation process' phenomenology is complex; it is characterized by: high reaction rate; high exothermicity (380 kJ/kg of converted  $\text{SO}_3$ ); and noticeable changes in the hydrodynamic conditions. In a partnership with a local company, the utility of developing a computational tool for analyzing the operational conditions of their falling film reactor was foreseen. It could be useful to analyze its performance as well as the response to eventual disturbances inside the process..

Therefore, this work is focused on the modeling, simulation and operation of an industrial falling film reactor, taking as case study the sulfonation of tridecylbenzene. In the first chapter, a general review of surfactants is shown; the production process, the market and their impact upon the general industrial fields are also presented. Besides, a description of the falling film reactor and its main operational characteristics, when it comes to sulfonation processes, are explained; finally, the objectives and goals of this thesis are described. In chapter 2, the most common mathematical models of falling film reactors are analyzed. Then, a new model is proposed. It includes new conditions that make it more realistic of the system's phenomena. As a result, a more accurate model was obtained; nevertheless, more demanding in computer processing terms. The method

of lines with adaptive mesh is used to solve the model. It allows considering the liquid's film thickness variation along the reactor. Then, in chapter 3, a study of the reactor's dynamic behavior is presented. The steady state of the regular operational point (chapter 2) is analyzed. Moreover, the reactor's 'turn on' and 'turn off' processes are studied; also, regular disturbances are simulated in order to analyze the reactor's response. Finally, the conclusions and perspectives of this thesis are described in chapter 4.

The computational tool was developed in MatLab<sup>®</sup>, and can be used for different types of reactants, process conditions and different arrangements of falling film reactors. This tool is an useful one for analysis and optimization of sulfonation processes.

**Keywords:** *Falling film reactor, tridecylbenzene, sulfur trioxide, surfactants, simulation, model, method of lines.*

# Contenido

	Pág.
<b>Resumen</b> .....	<b>IX</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>XI</b>
<b>Contenido</b> .....	<b>XIII</b>
<b>Lista de figuras</b> .....	<b>XV</b>
<b>Lista de tablas</b> .....	<b>XIX</b>
<b>Lista de Símbolos y abreviaturas</b> .....	<b>XXI</b>
<b>1. Producción de Surfactantes Aniónicos en Reactores de Película Descendente.</b>	<b>3</b>
1.1    Introducción .....	4
1.2    Sulfonación.....	6
1.3    Reactor de sulfonación .....	8
1.4    Objetivos y alcances de esta tesis.....	13
<b>2. Modelamiento y Simulación del Reactor de Película Descendente</b> .....	<b>15</b>
2.1    Introducción .....	16
2.2    Modelos Matemáticos .....	19
2.2.1    Modelo Simplificado en 1 Dimensión (M1D).....	20
2.2.2    Modelo Simplificado en 2 Dimensiones (M2Ds) .....	22
2.2.3    Modelo en 2 Dimensiones (M2D) – Propuesto en Esta Tesis.....	25
2.3    Caso de estudio: Sulfonación de Tridecibenceno.....	29
2.4    Métodos de Solución y Resultados .....	29
2.4.1    Modelo Simplificado en 1 Dimensión (M1D).....	29
2.4.2    Modelo Simplificado en 2 Dimensiones (M2Ds) .....	33
2.4.3    Modelo en 2 Dimensiones (M2D) – Propuesto en Esta Tesis.....	40
2.5    Conclusiones .....	49
<b>3. Estudio del Comportamiento Dinámico del Reactor de Película Descendente</b> .	<b>53</b>
3.1    Introducción .....	54
3.2    Modelo Matemático del Sistema Dinámico .....	55
3.3    Método de Solución .....	57
3.4    Casos de estudio y Resultados.....	59
3.4.1    Análisis del Estado Operación Normal (estado estable).....	59
3.4.2    Arranque del Reactor .....	63
3.4.3    Apagado del Reactor.....	67
3.4.4    Perturbaciones en la Presión Total del Reactor.....	68
3.5    Conclusiones .....	70
<b>4. Conclusiones y Perspectivas</b> .....	<b>73</b>
<b>Bibliografía</b> .....	<b>77</b>



## Lista de figuras

	Pág.
<b>Figura 1-1</b> Distribución de la producción mundial de los surfactantes más importantes en el mercado. LAS: Sulfonato de alquilbenceno lineal; FAS: Sulfatos de alcoholes grasos; FES: Sulfatos de éteres de alcoholes grasos ; AE: Etoxylatos de alcoholes grasos. Adaptado de Brackmann & Hager (2004) .....	5
<b>Figura 1-2</b> Reactor de película descendente Ballestra S.p.A. para la producción de surfactantes. El reactor industrial bajo estudio, de esta tecnología, cuenta con 19 tubos de 10 pies. Figura tomada de Roberts (2003).....	8
<b>Figura 1-3</b> Esquema conceptual del proceso de sulfonación dentro de los tubos del FFR. LAS: Sulfonato de alquilbenceno lineal; G.I: Gas Inerte; LAB: Alquilbenceno lineal; SO <sub>3</sub> : Trióxido de azufre; H <sub>2</sub> O: Agua; Q: Calor liberado .....	10
<b>Figura 1-4</b> Ejemplo de perfil de temperaturas dentro de un reactor de sulfonación. Figura tomada a partir de simulaciones hechas en esta tesis .....	11
<b>Figura 1-5</b> Ejemplo de perfil de espesor de película líquida a través del reactor. Figura tomada de los resultados de esta tesis .....	12
<b>Figura 2-1</b> Esquema de los balances diferenciales para el M1D.....	20
<b>Figura 2-2</b> Esquema de los balances diferenciales en la película líquida para el M2Ds .....	23
<b>Figura 2-3</b> Esquema de solución de las ecuaciones diferenciales del modelo 1D.....	31
<b>Figura 2-4</b> Perfiles de temperatura del líquido, gas y del fluido de enfriamiento en el FFR obtenidos con el M1D. El símbolo corresponde al dato de planta de la temperatura de salida del líquido .....	32
<b>Figura 2-5</b> Perfil de conversión de SO <sub>3</sub> a lo largo del FFR obtenido con el M1D. El símbolo corresponde al dato de planta de la conversión de salida del SO <sub>3</sub> .....	33
<b>Figura 2-6</b> Esquema de discretización en nodos por diferencias finitas del balance de energía en la película líquida, con espesor de película constante .....	34
<b>Figura 2-7</b> Esquema de discretización en nodos por diferencias finitas del balance de energía en la película líquida, con espesor de película variable .....	35
<b>Figura 2-8</b> Distribución de temperaturas en la película líquida del FFR .....	36
<b>Figura 2-9</b> Perfiles de temperatura para el líquido en la interfase, para la fase líquida y para la fase gas a lo largo del FFR obtenidos con el M2Ds. El símbolo corresponde al dato de planta de la temperatura de salida del líquido .....	37
<b>Figura 2-10</b> Perfil de conversión de SO <sub>3</sub> a lo largo del FFR obtenidos con el M2Ds. El símbolo corresponde al dato de planta de la conversión de salida del SO <sub>3</sub> .....	38

<b>Figura 2-11</b> Valores de viscosidad media de la película líquida a lo largo del FFR. El símbolo corresponde al valor medido al producto de sulfonación de TDB en una empresa local .....	38
<b>Figura 2-12</b> Comparación de los perfiles de temperatura media de la película líquida tomando valores de espesor de película constantes, y espesor variable. El símbolo corresponde al dato de planta de la temperatura de salida del líquido.....	39
<b>Figura 2-13</b> Perfil de conversión de $SO_3$ a lo largo del FFR obtenidos con el M2D. El símbolo corresponde al valor de planta .....	44
<b>Figura 2-14</b> Perfiles de concentración del TDB y $SO_3$ en la película líquida a una distancia $z/L=0.2$ en el FFR .....	44
<b>Figura 2-15</b> Distribución de concentración de TDB a lo largo y ancho de la película líquida calculado con el M2D .....	45
<b>Figura 2-16</b> Distribución de temperaturas en la película líquida del FFR calculada con el M2D .....	46
<b>Figura 2-17</b> Perfiles de temperatura para el líquido en la interfase, para la fase líquida y para la fase gas a lo largo del FFR obtenidos con el M2D. El símbolo corresponde al dato de planta de la temperatura de salida del líquido.....	47
<b>Figura 2-18</b> Comparación de los 3 modelos estudiados en términos de perfil de temperatura media del líquido. El símbolo corresponde al valor de planta.....	47
<b>Figura 3-1</b> Esquema de coordenadas usado en el modelamiento transiente del reactor de película descendente.....	56
<b>Figura 3-2</b> Esquema de discretización de la película líquida, la fase gas y el fluido de servicio. Cada punto sobre la malla corresponde a un nodo en la posición $i$ (coordenada $z$ ) y $j$ (coordenada $y$ ) .....	58
<b>Figura 3-3</b> Algoritmo de cálculo seguido para la simulación en estado transiente del FFR .....	59
<b>Figura 3-4</b> Izquierda – Representación matemática de la matriz Jacobiana. Derecha: Representación gráfica de la matriz Jacobiana del modelo M2Ds transiente (5 nodos en la dirección $z$ y 3 en la dirección $y$ ).....	60
<b>Figura 3-5</b> Esquema de distribución de las ecuaciones diferenciales sobre cada uno de los nodos de la discretización. Los puntos grises corresponden a las ecuaciones diferenciales utilizadas.....	61
<b>Figura 3-6</b> Esquema de arranque del reactor. Izquierda – Perfil de la concentración másica de $SO_3$ ( $W$ ), en la corriente gaseosa respecto al tiempo. Derecha – Perfil del flujo total de gas respecto al tiempo.....	63
<b>Figura 3-7</b> Izquierda - Perfiles de temperatura media del líquido a lo largo del reactor respecto al tiempo. Derecha – Perfil de la temperatura media de salida del líquido respecto al tiempo .....	64
<b>Figura 3-8</b> Superficies de distribución de temperatura en la película líquida durante el arranque del reactor.....	65
<b>Figura 3-9</b> Perfiles de temperatura gas a lo largo del reactor respecto al tiempo .....	66

---

<b>Figura 3-10</b> Perfiles de conversión de TDB a lo largo del reactor respecto al tiempo .....	66
<b>Figura 3-11</b> Esquema de apagado del reactor. Izquierda – Perfil de la concentración másica de $\text{SO}_3$ ( $W$ ), en la corriente gaseosa respecto al tiempo. Derecha – Perfil del flujo total de gas respecto al tiempo ( $t_0 = 200\text{ s} - t_f = 800\text{ s}$ ).....	67
<b>Figura 3-12</b> Perfil de la temperatura media del líquido a la salida durante el proceso de apagado.....	68
<b>Figura 3-13</b> Esquema de perturbación sobre la presión del sistema ( $t_0 = 50\text{ s} - t_m = 80\text{ s} - t_f = 110\text{ s}$ ) .....	69
<b>Figura 3-14</b> Perfil de la temperatura media de salida del líquida respecto al tiempo – Respuesta a las alteraciones sobre la presión .....	70



## Lista de tablas

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 2-1</b> Parámetros utilizados en la simulación del reactor de película descendente (Datos proporcionados por la empresa para la que se realiza este estudio) .....	30
<b>Tabla 2-2</b> Tiempos de rutina empleados por los modelos estudiados en el capítulo, M1D, M2Ds y M2D - Para el caso de los modelos bidimensionales M2D y M2Ds, los cálculos se llevaron a cabo utilizando una discretización de 60 nodos en el coordenada radial (y).....	48
<b>Tabla 3-1</b> Lista de valores propios del estado estable de operación normal (para 16 ecuaciones diferenciales).....	62
<b>Tabla 3-2</b> Criterios de estabilidad del sistema teniendo en cuenta los valores propios del modelo .....	62



## Lista de Símbolos y abreviaturas

### Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI
$A$	Factor pre-exponencial - ecuación de Arrhenius	$\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$
$C_p$	Capacidad calorífica	$\text{kJ}/\text{kg}\cdot\text{K}$
$C$	Concentración	$\text{m}^3/\text{kmol}$
$D$	Diámetro del tubo	$\text{m}$
$D_{AB}$	Difusividad másica	$\text{m}^2/\text{s}$
$E_A$	Energía de activación	$\text{kJ}/\text{kmol}\cdot\text{K}$
$f$	Factor de fricción	---
$F$	Factor de corrección	---
$F_1$	Factor de corrección 1	---
$F_2$	Factor de corrección 2 – Ackermann	---
$g$	Gravedad	$\text{m}/\text{s}^2$
$G_M$	Velocidad molar por unidad de presión	$\text{kmol}/\text{s}\cdot\text{kPa}$
$h$	Distancia entre nodos	$\text{m}$
$h_G$	Coefficiente corregido de transferencia de calor en el gas	$\text{kJ}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{K}$
$h_G^*$	Coefficiente de transferencia de calor sin corregir	$\text{kJ}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{K}$

<b>Símbolo</b>	<b>Término</b>	<b>Unidad SI</b>
$h_y$	Distancia entre nodos del eje radial	m
$h_z$	Distancia entre nodos del eje longitudinal	m
$I$	Matriz identidad	---
$J$	Coeficiente de dirección de flujo (Cap. 2)	---
$J$	Matriz Jacobiana (Cap. 3)	---
$k$	Constante de velocidad de reacción	$\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{s}$
$k_G$	Coeficiente de transferencia de masa corregido	$\text{kmol}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{kPa}$
$K_c$	Conductividad térmica	$\text{kJ}/\text{s}\cdot\text{m}\cdot\text{K}$
$L$	Longitud del reactor	m
$m$	Coeficiente de reparto de la ley de Raoult	---
$MM$	Masa molecular	$\text{kg}/\text{kmol}$
$N_{SO_3}$	Flux de $SO_3$	$\text{kmol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$
$P$	Presión total	kPa
$p_e$	Perímetro	m
$Pp_{SO_3}$	Presión parcial de $SO_3$	kPa
$Pr$	Número de Prandtl	---
$Q$	Calor generado	kJ
$r$	Velocidad de reacción	$\text{kmol}/\text{m}^3\cdot\text{s}$
$R$	Constante universal de los gases	$\text{kPa}\cdot\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{K}$
$Re$	Número de Reynolds	---
$Sc$	Número de Schmidt	---
$t$	Tiempo	s
$T$	Temperatura	K
$u_G$	Velocidad del gas	m/s

<b>Símbolo</b>	<b>Término</b>	<b>Unidad SI</b>
$u_W$	Velocidad del fluido de servicio	m/s
$u_z$	Velocidad de en la dirección longitudinal	m/s
$U_W$	Coefficiente global de transferencia de calor	$\text{kJ/m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{K}$
$V_A$	Volumen molecular	$\text{m}^3/\text{kmol}$
$W$	Flujo molar por unidad de perímetro mojado	$\text{kmol/m}^2\cdot\text{s}$
$x$	Composición molar	---
$y$	Coordenada radial	---
$z$	Coordenada longitudinal	---

### Símbolos con letras griegas

<b>Símbolo</b>	<b>Término</b>	<b>Unidad SI</b>
$\alpha$	Difusividad térmica	$\text{m}^2/\text{s}$
$\delta$	Espesor de película	m
$\omega$	Flujo volumétrico de líquido por unidad de perímetro	$\text{m}^2/\text{s}$
$\tau_G$	Esfuerzo cortante	---
$\pi$	Parámetro o propiedad	---
$\mu$	Viscosidad	Pa.s
$\rho$	Densidad	$\text{kg/m}^3$
$\lambda$	Valor propio	---
$\phi_B$	Parámetro de asociación de solvente	---
$\phi_H$	Parámetro de la ecuación de corrección del coeficiente de transferencia de calor	---
$\phi_M$	Parámetro de la ecuación de corrección del coeficiente de transferencia de masa	---
$\Delta H_{rxn}$	Calor de reacción	$\text{kJ/kmol}$

## Subíndices

Subíndice	Término
<i>G</i>	Gas
<i>i</i>	Posición en la coordenada longitudinal
<i>j</i>	Posición en la coordenada radial
<i>L</i>	Líquido reaccionante
<i>m</i>	Media
<i>o</i>	Inicial o de entrada
<i>W</i>	Fluido de servicio
<i>y</i>	Coordenada radial
<i>z</i>	Coordenada longitudinal

## Superíndices

Superíndice	Término
<i>I</i>	Interfase
<i>B</i>	Seno del fluido
<i>o</i>	Inicial o de entrada

## Abreviaturas

Abreviatura	Término
<i>SO<sub>3</sub></i>	Trióxido de Azufre
<i>FFR</i>	Reactor de película descendente
<i>TDB</i>	Tridecibenceno
<i>TDBs</i>	Sulfonato de tridecibenceno





# **Producción de Surfactantes Aniónicos en Reactores de Película Descendente**

## **RESUMEN**

En este capítulo se presentan las generalidades de la producción de surfactantes aniónicos mediante la sulfonación de compuestos orgánicos, *v. g.* los alquilbencenos lineales. Se muestran además las reacciones involucradas en el proceso reactivo así como las características generales del reactor de película descendente industrial que se estudia en esta tesis de maestría. Dicho reactor cuenta con ciertas características que lo convierten en un caso especial de la ingeniería de las reacciones químicas. El hecho que el proceso reactivo sea altamente exotérmico, su carácter heterogéneo (gas-líquido) y los cambios importantes en las propiedades físicas del producto durante el proceso de reacción hacen de éste un sistema complejo de modelar y simular. Así, su solución mediante una herramienta de software se convierte en un instrumento valioso para la industria a la hora de tomar decisiones sobre la operación y optimización del reactor. Al final del capítulo se exponen los objetivos, metodología y alcances de esta tesis, proyectando lo que el lector encontrará en el resto del documento.

## 1.1 Introducción

Los surfactantes o tensoactivos son agentes químicos que, al estar en contacto con otras sustancias de afinidad química similar, afectan la tensión superficial de un líquido, de una interfase entre dos líquidos o entre un líquido y un sólido. Esto con el fin de formar emulsiones (dos fases), humedecer, solubilizar o dispersar, a su vez pueden favorecer la formación de espuma, o al contrario, evitarla según las características del surfactante.

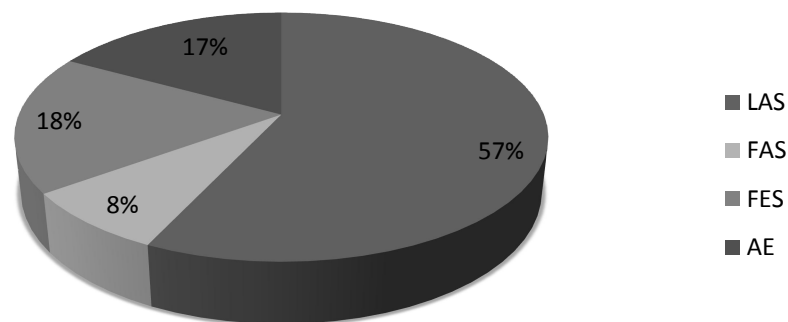
Los surfactantes, debido a su naturaleza anfipática, son capaces de unirse, en una interfase, por un lado con moléculas de agua y por el otro con moléculas orgánicas no polares creando emulsiones o estructuras micelares. De ahí su gran utilidad como agentes de limpieza (detergentes y jabones) tanto en el campo industrial como doméstico y, recientemente, como solventes para realizar extracciones. (Bi *et al.*, 2011; Cheng & Sabatini, 2011; Kakoi *et al.*, 1997; Taechangam *et al.*, 2009; Weschayanwiwat *et al.*, 2008).

La industria mundial de surfactantes, al año 2009, alcanzó los 20 millones de toneladas, con un valor equivalente a ca. 24330 millones de dólares/año. De esa producción, cerca de 7 millones de toneladas/año corresponden a surfactantes aniónicos, como por ejemplo el sulfonato de alquilbenceno lineal (3.5 millones toneladas/año) o el sulfonato de dodecilbenceno (1.3 millón de toneladas/año) (Acmite Intelligence Market, 2010), siendo el primero de ellos el más usado del mundo debido a su bajo costo. En el mundo existen instaladas y funcionando alrededor de 1000 plantas de sulfonación (Rubio, 2007).

En Colombia existen 4 plantas de sulfonación, 2 dedicadas a la fabricación del sulfonato para su comercialización, las demás son para producción "*in-house*", es decir para su propio consumo, como la planta de P&G (Procter & Gamble) en Medellín que usa toda su producción de sulfonato para sus detergentes como el *Ariel* o *ACE*.

Colombia importa algo de sulfonato de alquilbenceno, no por falta de capacidad de producción interna sino por condiciones de mercado (como precios muy bajos desde algunos países asiáticos). Al mismo tiempo exporta, principalmente a la región Andina y algunos volúmenes al caribe. De la misma manera, los productores de detergentes exportan a la región Andina. La capacidad total instalada en Colombia podría estimarse, como sulfonato de alquilbenceno, en alrededor de 120000 MTon/año<sup>1</sup>.

Según Brackmann & Hager (2004), el sulfonato de alquilbenceno lineal (LAS por sus siglas en inglés) es el surfactante más usado en el mundo, cubriendo aproximadamente el 57% del mercado (ver Figura 1-1), superando a otros como los etoxylatos de alcoholes grasos (AE por sus siglas en inglés), sulfatos de alcoholes grasos (FAS por sus siglas en inglés) y sulfatos de éteres de alcoholes grasos (FES por sus siglas en inglés). Esto debido en mayor medida al bajo costo del sulfonato de alquilbenceno lineal.



**Figura 1-1** Distribución de la producción mundial de los surfactantes más importantes en el mercado. LAS: Sulfonato de alquilbenceno lineal; FAS: Sulfatos de alcoholes grasos; FES: Sulfatos de éteres de alcoholes grasos ; AE: Etoxylatos de alcoholes grasos.  
Adaptado de Brackmann & Hager (2004)

De acuerdo con Gavilán (2007) la importancia de los surfactantes aniónicos, en especial del sulfonato de alquilbenceno lineal, radica en la versatilidad del producto final, enlistando además otras características que justifican su alta demanda:

---

<sup>1</sup> Información suministrada por el Ingeniero Marcelo Rubio, Stepan - Colombia

- Buen comportamiento ambiental, ya que su biodegradabilidad es alta y su toxicidad baja.
- Muy baja relación costo/rendimiento.
- Facilidad de procesado.
- Estabilidad del producto sulfonado y neutralizado sin alterar su pH con el tiempo.

Para la producción de surfactantes aniónicos, el alquilbenceno más usado es el lineal. Este es una mezcla que contiene principalmente dodecibenceno; sin embargo, también tiene cadenas alquílicas desde C8 (máximo 1%) hasta C14 (máximo 1%). Con el ácido resultante de la sulfonación se produce posteriormente el alquilbencen-sulfonato de sodio, que es el principal material activo encontrado en detergentes en polvo y líquido.<sup>2</sup>

Existen otro tipo de surfactantes tales como los no-iónicos y los catiónicos. Los no-iónicos son utilizados como agentes activos de los detergentes destinados a la limpieza de máquinas. Este es un mercado joven y aún de baja expansión debido a los altos costos de producción y a la tecnología de vanguardia que se necesita para producirlos; sólo en algunos países del hemisferio norte se están produciendo tales sustancias. Los surfactantes catiónicos son destinados a la producción de jabones de limpieza doméstica y cosméticos. Estos productos son de gran importancia en la industria, así como en el sector doméstico y de la salud; es por ello que merecen un espacio importante dentro del campo de investigación de la ingeniería química.

## 1.2 Sulfonación

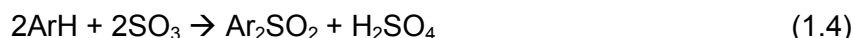
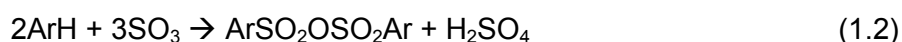
La sulfonación es un proceso en el cual una molécula de SO<sub>3</sub> (trióxido de azufre) se une químicamente a una cadena orgánica para formar un sulfonato. En el caso de la sulfonación de un alquilbenceno, una molécula de SO<sub>3</sub> se une al anillo aromático formándose sulfonato de alquilbenceno; estos productos también son llamados surfactantes aniónicos. Este conjunto de reacciones se caracterizan por ser altamente exotérmicas: a condiciones estándar, ca. 380 kJ/kg de SO<sub>3</sub> convertido (Gutiérrez-

---

<sup>2</sup> Información suministrada por el Ingeniero Marcelo Rubio, Stepan - Colombia

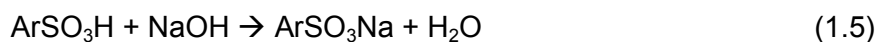
González *et al.*, 1988) y por ser prácticamente instantáneas. Esto último genera enormes dificultades al momento de ajustar leyes de velocidad para este tipo de reacciones, lo que conlleva a ser un tema investigativo en continuo desarrollo.

En general, el proceso de sulfonación de un compuesto aromático (ArH) está conformado por 4 reacciones en fase líquida (Roberts, 2004):



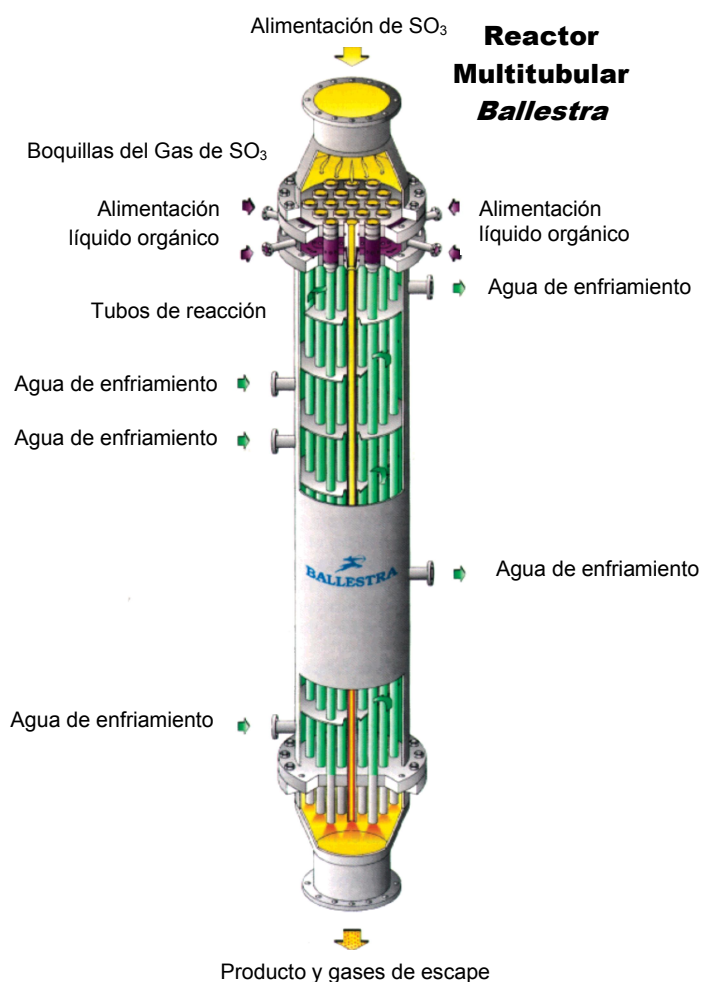
La reacción (1.1) es la principal, ya que en esta se produce el ácido sulfónico ( $\text{ArSO}_3\text{H}$ ) a partir del  $\text{ArH}$  y  $\text{SO}_3$ . Este es el producto que es usado como componente activo de jabones y detergentes. Simultáneamente, en el sistema se producen las otras 3 reacciones en las cuales se forman co-productos contaminantes ( $\text{ArSO}_2\text{OSO}_2\text{Ar}$  y  $\text{Ar}_2\text{SO}_2$ ); sin embargo, en general, su presencia es mínima. Dentro de los estándares de calidad de producto se encuentra el porcentaje de ácido sulfúrico en la mezcla final luego de reacción, dicho porcentaje no debe superar el 0.5% w/w en el caso de la sulfonación de alquilbenceno lineales, lo cual implica una baja influencia de las reacciones secundarias (Rubio, 2007).

En un proceso posterior, si es requerido por el cliente, el ácido sulfónico puede ser neutralizado con el fin de obtener una sal, la cual es más estable que el ácido reactante. Por ejemplo, en la reacción (1.5) se puede observar que el hidrógeno ácido de la molécula puede ser reemplazado por un metal, en general y en este caso sodio, produciendo además agua.



### 1.3 Reactor de sulfonación

El proceso de producción de ácidos sulfónicos se puede llevar a cabo en diferentes tipos/esquemas de reactores. Sin embargo, el tipo de reactor más usado en la actualidad es el de película de descendente (FFR por sus siglas en inglés). Este reactor consiste en un equipo vertical similar a un intercambiador de calor de coraza y tubos, en donde por los tubos se lleva a cabo la reacción y por la coraza se hace pasar un fluido de servicio, para refrigerar la mezcla reactiva. Dentro de los tubos, una película delgada de líquido (de ArH) cae por las paredes mientras por el espacio anular fluye, en paralelo, una corriente gaseosa de  $\text{SO}_3$ , ambos fluidos reaccionan y el producto sale por el fondo del reactor (ver Figura 1-2).



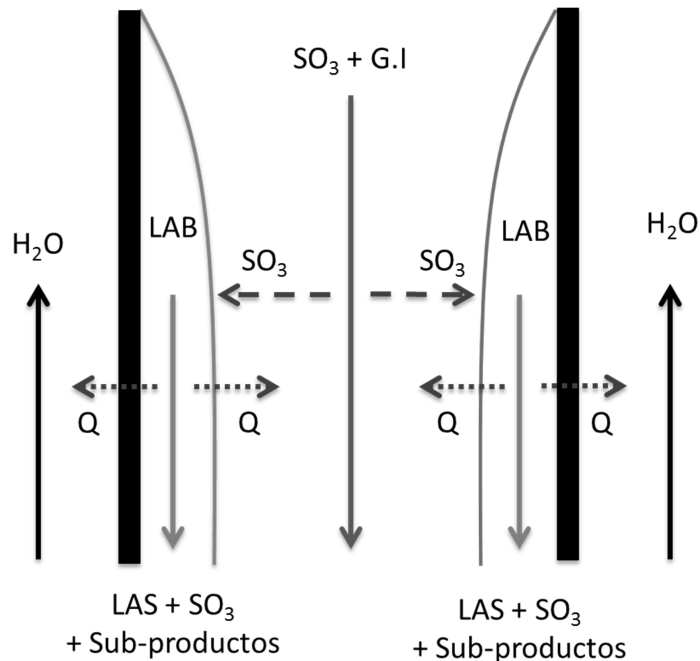
**Figura 1-2** Reactor de película descendente Ballestra S.p.A. para la producción de surfactantes. El reactor industrial bajo estudio, de esta tecnología, cuenta con 19 tubos de 10 pies. Figura tomada de Roberts (2003)

En los FFR, el flujo es descendente aprovechando la gravedad. Se reportan reactores instalados de muchos tamaños y configuraciones, desde equipos piloto de 1 solo tubo y pocos centímetros de largo hasta reactores con 144 tubos, de 6 metros de largo y con capacidad de hasta 5.5 ton/h (Roberts, 2003). Este tipo de reactores también es usado para las reacciones de sulfatación en donde se produce ácido alcohol sulfúrico a partir alcoholes láuricos con o sin moles de etoxilación (Rubio, 2007). Bajo las condiciones comunes de operación para las reacciones de sulfonación de alquilbencenos ramificados (concentración de  $\text{SO}_3$  de alimentación: 5% v/v en aire, Temperatura del refrigerante: 30°C, Temperatura de salida del reactor: 45-55°C) en el reactor se puede llegar a conversiones de  $\text{SO}_3$  que sobrepasan el 90 %; sin embargo, para otro tipo de alquilbencenos (lineales) destinados a la sulfonación tales como dodecilbenceno (DDB) y tridecilbenceno (TDB) existen reportes experimentales en los que se obtienen conversiones hasta del 98.5% (Knaggs *et al.*, 1965).

En el proceso de producción de ácidos sulfúnicos de alquilbencenos, se alcanzan conversiones altas, cercanas al 100% debido a la condición irreversible de las reacciones (Johnson & Crynes, 1974); sin embargo, a nivel industrial no es conveniente llevar a conversión completa o cercana al 100% ya que se corre riesgo de afectar los parámetros de calidad del producto en términos de color (generando trazas de color café y/o negro) y viscosidad. De hecho, en los tanques de reposo donde se recibe el producto sulfonado es posible que continúe el proceso de sulfonación aunque en menor magnitud debido a la presencia de pequeñas cantidades de ácido sulfúrico, agente sulfonante, aunque es mucho más lento que en presencia de  $\text{SO}_3$ . Durante el proceso reactivo también se generan gases residuales ( $\text{SO}_3$  que no reaccionó más aire u otro gas inerte utilizado).

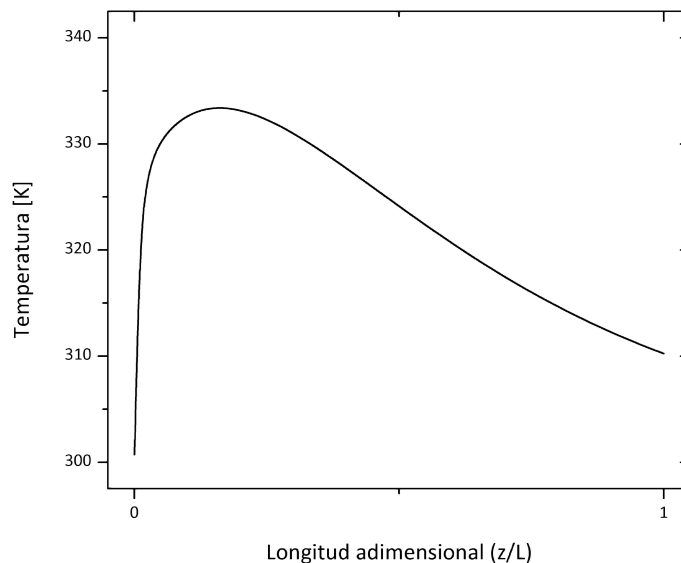
La viscosidad es un parámetro de gran importancia en el control del funcionamiento del reactor, ya que desde la entrada hasta la salida del mismo la viscosidad de la mezcla reaccionante puede aumentar hasta en 100 veces respecto a su valor inicial. Este valor puede ser aún mayor si “aguas-abajo” del reactor los efluentes siguen reaccionando (Zaïd *et al.*, 2000). Este efecto tiene enormes repercusiones en el manejo (bombeo y almacenamiento) del producto, convirtiendo este parámetro en uno de gran importancia en términos operacionales.

El proceso de sulfonación en un FFR se caracteriza por ser altamente dependiente de las condiciones dinámicas del fluido. En la Figura 1-3 se presenta el esquema conceptual del FFR para la producción de surfactantes. La corriente gaseosa que pasa por el espacio libre anular está compuesta por  $\text{SO}_3$  diluido en un gas inerte. El  $\text{SO}_3$  difunde a través de este medio hacia la interfase con el líquido en donde reacciona de manera “instantánea”, liberando calor al medio. El fluido que viaja por el exterior de los tubos, agua de servicio, en sentido contrario o contra-corriente al flujo de gas y el líquido orgánico reaccionante dentro de los tubos, actúa como un refrigerante para la mezcla disipando el calor producido por la reacción.



**Figura 1-3** Esquema conceptual del proceso de sulfonación dentro de los tubos del FFR.  
 LAS: Sulfonato de alquilbenceno lineal; G.I: Gas Inerte; LAB: Alquilbenceno lineal;  
 $\text{SO}_3$ : Trióxido de azufre;  $\text{H}_2\text{O}$ : Agua; Q: Calor liberado

Debido al carácter exotérmico del proceso reactivo, la temperatura dentro del reactor puede superar los 330 K en el primer cuarto del reactor. Un ejemplo del perfil de temperaturas dentro de un reactor de sulfonación se puede observar en la Figura 1-4: la temperatura inicialmente aumenta debido a que la generación de calor es mayor que la remoción, luego ésta desciende hasta casi la misma temperatura de alimentación, esto gracias a la acción del fluido refrigerante y además de la disminución en la velocidad de reacción lo cual hace que se libere una menor cantidad de calor al sistema.



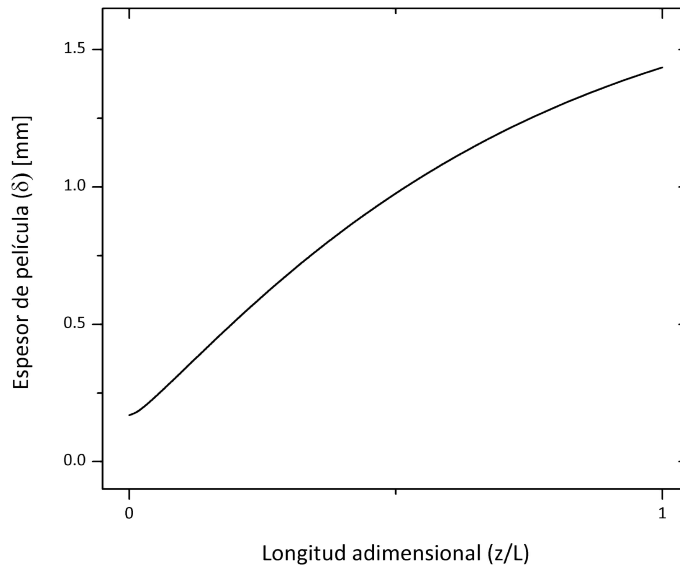
**Figura 1-4** Ejemplo de perfil de temperaturas dentro de un reactor de sulfonación. Figura tomada a partir de simulaciones hechas en esta tesis

Los perfiles de temperatura dependen de muchos factores: p.e., la concentración del  $\text{SO}_3$  en el gas inerte, del diámetro de los tubos, velocidad de flujo, etc. Entre mayor sea la concentración de  $\text{SO}_3$  en el gas de alimentación, mayor cantidad de este va a difundir hacia la interfase, provocando que más cantidad de éste reaccione liberando más calor al sistema. Por otro lado, el diámetro de los tubos influye en el área de contacto que tiene el gas con la película: entre más grande sea el tubo, mayor área de contacto va a existir, por lo que más cantidad de materia va a reaccionar; pero este punto tiene ciertas consideraciones: p.e., si el tubo es muy ancho, mayor distancia tendrá que recorrer o difundir el  $\text{SO}_3$ , por lo que el proceso se vería altamente controlado por la velocidad de transferencia de masa, resultando en que la transferencia de calor como de masa son proporcionales a la velocidad de flujo. De hecho, si el gas y el líquido circulan con una alta velocidad a través del reactor, se tendrá flujo en régimen turbulento lo cual disminuye la resistencia a la transferencia de calor y masa. Sin embargo, una velocidad de flujo alta disminuirá el tiempo de residencia en el reactor.

Diferentes autores (por ejemplo Knaggs, 2004 y Roberts, 2004) afirman que la película de líquido que desciende por las paredes internas de los tubos se encuentra en

régimen turbulento en gran parte del reactor debido a la “violencia de la reacción” que se lleva a cabo; por otro lado, la fricción en la superficie de la película del líquido con el gas puede ayudar para que el régimen turbulento en la fase líquida se alcance considerablemente rápido. La velocidad de flujo para el gas dentro del reactor industrial se estima entre 25 y 30 m/s ( $Re > 30000$ ) y para el líquido orgánico entre 0.5 y 1 m/s (Torres, 2009).

Una característica de los productos de la reacción de sulfonación es su alta viscosidad y tensión superficial. Es por ello que el espesor de película de fluido aumenta a medida que baja a través del reactor, ayudado además por la cantidad de  $SO_3$  que se transfiere desde la fase gas que aunque es baja, contribuye al aumento del espesor. A la entrada del equipo, el líquido orgánico (LAB, DDB, TDB, etc.) tiene un espesor de película promedio de 0.2 mm, a medida que se lleva a cabo la reacción y la concentración del producto (ácido sulfónico) va aumentando y con ello la viscosidad, la película puede alcanzar espesores de 1 mm o incluso un poco más dependiendo de la materia prima (Figura 1-5) aumentando la resistencia a la transferencia de masa y calor (Torres, 2009).



**Figura 1-5** Ejemplo de perfil de espesor de película líquida a través del reactor. Figura tomada de los resultados de esta tesis

## 1.4 Objetivos y alcances de esta tesis

El objetivo principal de este trabajo es el desarrollo de una herramienta computacional que permita simular el comportamiento de un reactor de sulfonación industrial de película descendente. Como caso base de estudio se presenta la producción de ácido sulfónico de tridecibenceno (TDB). Los aspectos mínimos involucrados incluyen el desarrollo de un modelo coherente y representativo del fenómeno reactivo bajo estudio así como datos de planta los cuales sirven para verificar los alcances del modelo. Así, la herramienta desarrollada en el software MatLab<sup>®</sup> debe permitir evaluar operacionalmente la unidad industrial y servir para la evaluación de otras condiciones de proceso (v.g., evaluación de otras condiciones de operación, etc...).

Justamente, en el capítulo 2 se realiza el modelamiento y simulación del reactor. Se estudian diferentes variables que afectan su operación en la sulfonación del TDB, comparando diferentes modelos que incluyen los diferentes fenómenos de transferencia de masa y calor involucrados. Se incluyen modelos uni- y bidimensionales con el objetivo de estudiar la precisión de los mismos validando los resultados con datos de planta. Además se plantea un modelo basado en anteriores, en el cual se incluyen interacciones entre las fases más coherentes con los fenómenos que ocurren en el sistema.

Posteriormente, a partir de los resultados obtenidos previamente, en el capítulo 3 se plantea un análisis dinámico del sistema, mostrando los procesos de arranque y parada del reactor, así como la respuesta de éste a perturbaciones en las variables de proceso. Esto con el fin de comprender el comportamiento del FFR en dichas condiciones y poder determinar la estabilidad del sistema y minimizar los inconvenientes de producto fuera de especificación durante dichos periodos. Para ello se plantean los balances de conservación en estado transiente, cuya solución se obtiene a partir de métodos numéricos de integración.

Finalmente, en el capítulo 4 se recopilan las conclusiones de la tesis y se plantean las perspectivas para trabajos futuros en el tema.



# Modelamiento y Simulación del Reactor de Película Descendente

## RESUMEN

En este capítulo se presentan tres modelos matemáticos para el reactor de película descendente destinado a la sulfonación de tridecibenceno (TDB). El primer modelo, unidimensional en la coordenada longitudinal, incluye los balances de materia y energía de la fase gas, así como el de energía del líquido reaccionante y el balance de energía del fluido de enfriamiento. El segundo modelo incluye el balance de energía en dos dimensiones para el líquido reaccionante y un balance de momento, que permiten calcular, a medida que avanza en el reactor, los perfiles de temperatura dentro de la película líquida y su espesor, respectivamente. Por último, el tercer modelo, se planteó también en dos dimensiones para la película de líquido reaccionante, adiciona al sistema balances materia en dos dimensiones con el fin de determinar los perfiles de concentración de las especies involucradas en la reacción en la fase líquida, además de nuevas condiciones de frontera que lo hacen más coherente con la naturaleza del sistema. Los modelos se validaron con datos de planta en términos de temperatura de salida del líquido reaccionante y conversión del  $\text{SO}_3$  en el gas. Para resolver los modelos matemáticos, se implementaron en el software MatLab<sup>®</sup> métodos de integración numérica del tipo Runge-Kutta y, en el caso de los dos modelos en dos dimensiones, el Método de las Líneas. Se lograron predicciones de la temperatura de salida del líquido por debajo del 0.5% de error para ambos modelos bidimensionales; siendo un poco más preciso el modelo que incluye los balances de materia de la fase líquida (0.1% de error respecto al valor de planta). Por otro lado, el modelo unidimensional predice una temperatura final del líquido cerca de 4 K por encima del valor de planta (1.3% de desviación). En términos de conversión, el error en la predicción de los 3 modelos varía entre el 1% y 2%, siendo el modelo con los balances de materia en dos dimensiones el de mayor desviación.

## 2.1 Introducción

El modelamiento de un reactor de película descendente (FFR de su acrónimo en inglés) involucra los balances de materia, de energía y de cantidad de movimiento en las 2 fases presentes al interior de sus tubos. Estos deben incluir los modelos de difusión en las fases gaseosa y líquida así como las consideraciones cinéticas de las reacciones que se llevan a cabo en el sistema. Además, se debe considerar el balance correspondiente al fluido de servicio que recorre el exterior de los tubos. Todo esto hace que su modelamiento y su solución mediante simulación sea bastante complejo.

En la literatura abierta se han presentado varias aproximaciones para el modelamiento y simulación del FFR (Johnson & Crynes, 1974; Davis *et al.*, 1978; Gutiérrez-González *et al.*, 1988; Dabir *et al.*, 1996; Talens-Alesson, 1999; Zaïd *et al.*, 2000; Akanksha *et al.*, 2007). Cada una de ellas implicó ciertas suposiciones o simplificaciones como se detalla a continuación.

En el trabajo más antiguo del que se dispuso en esta investigación, Johnson & Crynes (1974) desarrollaron un modelo del reactor en el cual se tenían las siguientes consideraciones:

- La temperatura del fluido de servicio se asumió constante lo largo del reactor.
- No hay difusión del gas inerte en el líquido.
- No existe condensación de  $\text{SO}_3$ .
- 20 parámetros de diseño del reactor (propiedades físicas y químicas de los fluidos) se asumieron constantes en los cálculos.
- Reacción instantánea. Debido a que la reacción es considerablemente más rápida que la velocidad de difusión del  $\text{SO}_3$  en el gas inerte (p.e., aire seco), todo el  $\text{SO}_3$  que llega a la interfase reacciona.
- La reacción se da solamente en la interfase.
- No tiene en cuenta las variaciones del espesor de la película líquida a lo largo del reactor.

En ese artículo los autores presentan los resultados de varias corridas con diferentes condiciones: temperatura del fluido de alimentación, relación de alimento (fluido orgánico/SO<sub>3</sub>); comparando los resultados de la simulación con datos experimentales a la salida del reactor, originalmente reportados en una patente por Knaggs *et al.*, (1965). Los porcentajes de error del modelo reportados superan el 10%.

Posteriormente, Davis *et al.* (1979) también plantearon en su modelo que la velocidad de transferencia de masa controla el proceso debido a que es muy lenta respecto a la velocidad de reacción. Pero en este caso, el modelo si incluyó la variación del espesor de película a lo largo del reactor aunque asumieron que esta se encuentra en régimen turbulento totalmente desarrollado ( $Re > 70000$ ). Los autores no reportan una comparación con datos de planta o experimentales.

Luego, Gutiérrez-González *et al.* (1988) determinaron que suponer que la velocidad de reacción es instantánea sólo aplica al inicio del reactor, pero que en el resto del equipo, en donde la viscosidad aumenta considerablemente, las conversiones son altas y la temperatura disminuye gracias al sistema de transferencia de calor. Sugieren que se deben tener en cuenta tanto la velocidad de transferencia de masa como la cinética de todas las reacciones que se llevan a cabo (esto explicaría la presencia de subproductos como el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Sin embargo, el modelo no corrigió la suposición del régimen del fluido líquido. Al igual que los modelos anteriores, los autores lo asumieron como totalmente desarrollado en todo el reactor. Los porcentajes de error son de aproximadamente 5% en la mayoría de casos analizados; sin embargo, este sistema asume la concentración del agente sulfonante en la fase gas como constante y por lo tanto no plantearon los balances para dicha fase, concepto no aplicable a un FFR industrial.

Los tres modelos mencionados anteriormente utilizaron la ecuación de Gilliland & Sherwood (1934) para calcular, dentro del reactor, los coeficientes de transferencia de masa tanto en la fase gas como en la líquida. Dabir *et al.*, (1996) incluyeron al modelo el parámetro de difusividad de eddy propuesto por Lamourelle & Sandall (1972) para la parte exterior de la película y por van Driest (1956) para la parte interior de la película (cerca de la pared del tubo); este cambio se realizó con el fin de incluir el efecto de ondas que sobre la superficie del líquido genera el rozamiento de la película con el flujo de gas,

el cual viaja aproximadamente 50 veces más rápido. Comentan también que este modelo, a diferencia de los anteriores, no cuenta con ajuste de parámetros en las ecuaciones del modelo por lo que éste se podría aplicar a cualquier FFR. Una de las mayores contribuciones que los autores hicieron es que el modelo es válido tanto para régimen laminar como para régimen turbulento.

Talens-Alesson (1999) propuso acoplar las teorías de difusión de Maxwell-Stefan (Taylor & Krishna, 1993) con los modelos matemáticos del FFR. El autor analiza un reactor para la sulfonación de dodecibenceno (DDB) y demuestra que existe un efecto de arrastre o fricción entre las moléculas que difunden en el medio, confirmando la validez del modelo aunque bajo ciertos supuestos:

- El DDB no difunde hacia el gas.
- Los efectos convectivos no son tomados en cuenta.
- Asume un espesor de película constante (promedio) en todo el reactor.

El autor modela el comportamiento de la temperatura y concentración en la capa límite tanto de la película descendente como del gas que viaja por el centro de los tubos. Al igual que otros autores, Talens-Alesson (1999) compara los resultados de su modelo con los de modelos anteriores, obteniendo perfiles de temperatura y conversión menos pronunciados a lo largo del reactor y llegando a la conclusión que los efectos de las resistencias a la transferencia de calor y masa son considerables, incluso más de los que se creía. Bajo este panorama, se sugiere replantear el esquema de enfriamiento del reactor.

La solución de los modelos que son representados por ecuaciones diferenciales parciales (balances de materia, energía y cantidad de movimiento) ha avanzado desde las soluciones matemáticas “sencillas” de los modelos simplificados, como el planteado por Johnson & Crynes (1974), pasando por aplicaciones del método de diferencias finitas variables para resolver el sistema en dos dimensiones, que les permite obtener perfiles de temperatura radiales y longitudinales en todo el reactor (Akanksha *et al.*, 2007) hasta el desarrollo de modelos por medio de CFD (Computational Fluid Dynamics). Este último se basa en la solución numérica de las ecuaciones de *Navier-Stokes* que representan el

sistema obteniendo resultados en 2 y 3 dimensiones además de comportamientos dinámicos. *gPROMS* es una herramienta de simulación de procesos industriales desarrollada por Process System Enterprise (PSE) la cual utiliza este método para simular, entre otras cosas, reactores de película descendente.

A continuación se presentan y analizan tres modelos diferentes, en orden ascendente de complejidad, para el FFR. Estos se desarrollaron con base a la metodología presentada en Bird *et al.* (2006). La importancia implícita en la rigurosidad, de tomar en cuenta los múltiples efectos descritos anteriormente, se hace manifiesta al comparar los resultados obtenidos por simulación con los datos disponibles del proceso industrial para la producción de tridecibenceno (TDB).

## 2.2 Modelos Matemáticos

Los modelos que fueron recopilados de la literatura incluyen efectos de transferencia de masa y calor. Para su evaluación, se utilizaron ecuaciones empíricas reportadas en la literatura. Así, el coeficiente de transferencia de masa ( $k_G$ ) se calculó a partir de la ecuación de Gilliland-Sherwood (1934) (ecuación (2.1)), incluyendo el factor corrección ( $F = 2$ ) adicionado por Johnson & Crynes (1974), el cual, empíricamente, contiene el efecto de ondas en la superficie líquida producidas por el carácter exotérmico de las reacciones de sulfonación y corrige los inconvenientes de baja velocidad de transferencia de masa y calor. Dicha ecuación empírica está en función del número de Reynolds ( $Re_G$ ) y el número de Schmidt ( $Sc_G$ ), cuyo rango de aplicación es  $2500 > Re_G > 30000$  y  $0.6 > Sc_G > 2.5$ .

$$k_G = 0.023 \cdot F \cdot \frac{G_M}{P} \cdot Re_G^{-0.17} \cdot Sc_G^{-0.56} \quad (2.1)$$

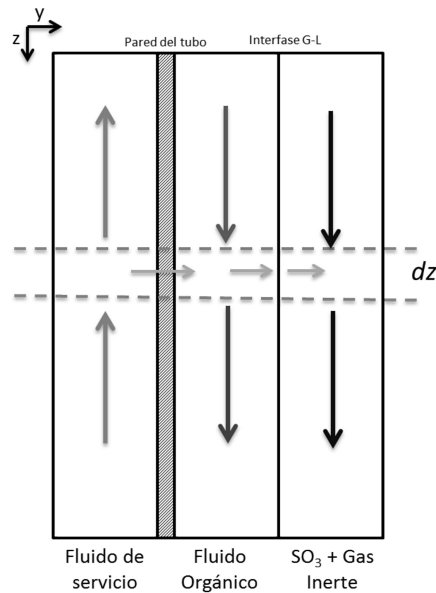
El coeficiente de transferencia de calor en el gas ( $h_G$ ) se calculó con la ecuación de Dittius-Boelter, ecuación (2.2), (Johnson & Crynes (1974)), la cual está en función de los números adimensionales Reynolds ( $Re_G$ ) y Prandtl ( $Pr_G$ ) y es aplicable en el rango de  $Re_G > 10000$  y  $0.6 > Pr_G > 100$ .

$$h_G = 0.023 \cdot F \cdot \frac{K_{c,G}}{D} \cdot Re_G^{0.8} \cdot Pr_G^{0.4} \quad (2.2)$$

Esta ecuación fue desarrollada para flujos de gas turbulentos dentro de tubos, similar al sistema del FFR. En esta, el parámetro de corrección  $F = 2$  como lo plantearon Johnson & Crynes (1974), como medida para corregir las bajas velocidades de transferencia.

### 2.2.1 Modelo Simplificado en 1 Dimensión (M1D)

El M1D se basa en el modelo propuesto por Johnson & Crynes (1974) (sección 2.1). Los balances de materia y de energía para los tres dominios presentes en el sistema (película líquida, gas y líquido de enfriamiento) se plantean en la dirección longitudinal del reactor ( $z$ ), sobre un elemento diferencial en esa coordenada, como se esquematiza en la Figura 2-1.



**Figura 2-1** Esquema de los balances diferenciales para el M1D

#### Balances de Materia y Energía – FLUJO DE GAS

Para el gas que viaja por el centro de los tubos, el cual contiene el  $\text{SO}_3$  que reacciona con la película líquida, se plantearon los balances macroscópicos de calor y masa en el elemento diferencial de volumen ( $dz$ ) que se indica en la Figura 2-1. En el flujo de gas, se asume que no hay gradientes radiales, partiendo de la suposición que el flujo de gas está en régimen turbulento ( $\text{Re} > 10000$  para flujo dentro de tuberías). Así, el balance molar en términos de conversión ( $X_{\text{SO}_3}$ ) queda de la siguiente forma:

$$\frac{dX_{SO_3}}{dz} = \frac{k_G \cdot P}{W_G} \cdot (1 - X_{SO_3}) \quad (2.3)$$

El balance de energía depende del flujo de calor generado por la diferencia entre la temperatura del gas ( $T_G$ ) y la temperatura de la interfase líquida ( $T_{Li}$ ), que para este caso es la temperatura del seno del fluido ( $T_L$ ), controlado por un coeficiente de transferencia de calor calculado para el flujo de gas bajo las condiciones de presión, temperatura y composición en el elemento diferencial. La expresión final se muestra en la ecuación (2.4). Este modelo no tiene en cuenta la entalpía del gas que cruza la interfase y reacciona. La masa molecular promedio del gas ( $MM_G$ ) se calcula en cada punto del reactor de acuerdo al cambio de concentración en el gas.

$$\frac{dT_G}{dz} = \frac{h_G \cdot (T_L - T_G)}{W_G \cdot Cp_G \cdot MM_G} \quad (2.4)$$

#### **Balance de Energía – FLUJO DE LÍQUIDO REACCIONANTE**

Para esta fase, el balance de energía se planteó con el mismo procedimiento anterior aplicando un balance de conservación sobre el elemento diferencial ( $dz$ ) de la Figura 2-1. Este se presenta en la ecuación (2.5). En ella se puede observar la dependencia de la temperatura de esta fase ( $T_L$ ) respecto a la temperaturas del gas ( $T_G$ ) y del fluido de enfriamiento ( $T_W$ ) así como el calor generado por la reacción ( $\Delta H_{rxn}$ ).

$$\frac{dT_L}{dz} = \frac{-\Delta H_{rxn} \cdot k_G \cdot P p_{SO_3} - h_G \cdot (T_L - T_G) - U_W \cdot (T_L - T_W)}{W_L \cdot Cp_L \cdot MM_L} \quad (2.5)$$

#### **Balance de Energía – FLUJO DE LÍQUIDO DE ENFRIAMIENTO**

Para el líquido de enfriamiento se plantea el balance de energía de manera análoga a los dos anteriores. Cabe anotar que este fluido puede encontrarse en co-corriente o en contra-corriente, por lo tanto se debe incluir un parámetro  $J$  en la ecuación (2.6), el cual toma valor 1 si el sistema es en co-corriente, o -1 si es en contra-corriente.

$$\frac{dT_W}{dz} = \frac{J \cdot U_W \cdot (T_L - T_W)}{W_W \cdot Cp_W \cdot MM_W} \quad (2.6)$$

El líquido de enfriamiento que usualmente se utiliza en este tipo de sistemas es agua. Como especificación de diseño, se estima que el diferencial de temperatura entre entrada y salida debe ser máximo cuatro grados centígrados (Rubio, 2007). Este valor se toma como base para el cálculo del flujo de agua de enfriamiento.

### 2.2.2 Modelo Simplificado en 2 Dimensiones (M2Ds)

El M2Ds incluye los balances de energía y cantidad de movimiento para la fase líquida, materia y energía para la fase gaseosa y de energía para el sistema de enfriamiento. Algunos modelos similares fueron propuestos por Davis *et al.* (1978) y Akanksha *et al.* (2007). En este trabajo, el M2Ds incluye las siguientes suposiciones:

- No existen gradientes radiales de concentración en la película líquida ni en el gas.
- No se tienen en cuenta los efectos de la entalpía del gas que migra desde la fase gas hacia el líquido en los balances de energía tanto del gas como del líquido reaccionante.
- La reacción es instantánea y se lleva a cabo en la superficie, por lo que no hay difusión de  $SO_3$  en la fase líquida. Tampoco hay difusión de aire en la fase líquida ni del alquilbenceno lineal ni el sulfonato en la fase gaseosa.
- Se asume densidad del líquido constante a lo largo de la película líquida.

Los balances de materia y energía en la fase gaseosa se mantienen iguales a los planteados en el M1D; de este modo, el balance molar en términos de conversión ( $X_{SO_3}$ ) es el siguiente:

$$\frac{dX_{SO_3}}{dz} = \frac{k_G \cdot P}{W_G} \cdot (1 - X_{SO_3}) \quad (2.7)$$

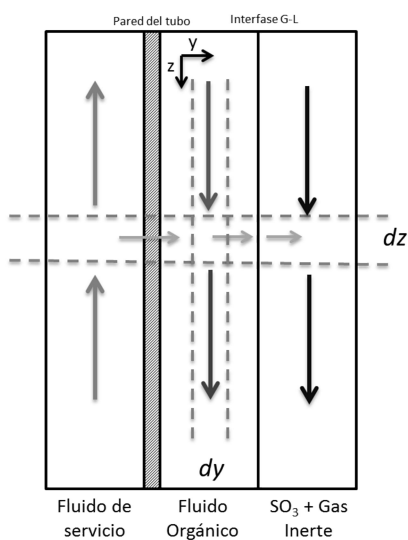
$$\frac{dT_G}{dz} = \frac{h_G \cdot (T_L - T_G)}{W_G \cdot Cp_G \cdot MM_G} \quad (2.8)$$

Así como el balance del fluido de enfriamiento.

$$\frac{dT_W}{dz} = \frac{J \cdot U_W \cdot (T_L - T_W)}{W_W \cdot Cp_W \cdot MM_W} \quad (2.9)$$

Cabe anotar que en la ecuación (2.7), balance de energía del gas, la temperatura del líquido corresponde a la de la interfase líquida; así como en la ecuación (2.9), la temperatura del líquido corresponde a la zona colindante con el tubo del reactor.

Así, los fenómenos de transferencia de cantidad de movimiento y energía en la fase líquida son modelados a partir de balances microscópicos sobre los elementos diferenciales de volumen tanto en la coordenada longitudinal ( $z$ ) y radial ( $y$ ) que se muestran en la Figura 2-2. Este permite incluir la variación del espesor de la película de líquido.



**Figura 2-2** Esquema de los balances diferenciales en la película líquida para el M2Ds

### Balances de energía y cantidad de movimiento – *PELÍCULA LÍQUIDA*

Para el líquido reaccionante, el balance de energía planteado es:

$$u_z \cdot \frac{\partial T_L}{\partial z} = \alpha \cdot \frac{\partial^2 T_L}{\partial y^2} + Q \quad (2.10)$$

La ecuación (2.10) representa el balance microscópico en el seno del fluido líquido, incluye los términos difusivos ( $\alpha$ ) y el término de generación de calor ( $Q$ ). Una de las suposiciones de este modelo es que la reacción se lleva a cabo en la interfase gas-líquido; por lo tanto, el término de generación ( $Q$ ) en el seno del líquido es igual a 0.

Para considerar el cambio del espesor de la película líquida a lo largo del reactor, se realiza un balance de cantidad de movimiento (Bird *et al.*, 2006) medido desde la pared del tubo. Este conduce a las ecuaciones (2.11) – (2.14).

$$u_z = \frac{\rho_L \cdot g}{\mu_L} \cdot \left( \delta \cdot y - \frac{y^2}{2} \right) + J \cdot \frac{\tau_G \cdot y}{\mu_L} \quad (2.11)$$

$$\omega = \int_0^{\delta} u_z \cdot dy \quad (2.12)$$

Reemplazando la ecuación (2.11) en la (2.12):

$$\omega = \frac{\rho_L \cdot g}{3 \cdot \mu_L} \cdot \delta^3 + \frac{\tau_G}{2 \cdot \mu_L} \cdot \delta^2 \quad (2.13)$$

$$\tau_G = f \cdot \rho_G \cdot u_G^2 \quad (2.14)$$

A través de un proceso iterativo en la ecuación (2.13), es posible hallar el espesor de película correspondiente a una posición  $z$ , estimando que el flujo volumétrico de líquido sobre el perímetro ( $\omega$ ) es constante (conocido a partir de las condiciones de entrada). Así, la velocidad de la película líquida ( $u_z$ ) puede calcularse por medio de la ecuación (2.11) en diferentes puntos sobre la coordenada radial ( $y$ ) medido desde la pared interna del tubo. El flujo volumétrico de líquido sobre unidad de perímetro depende tanto del espesor de película como de las propiedades físicas del líquido y del esfuerzo cortante producido en la interfase gas-líquido ( $\tau_G$ ). Para el análisis se desestimaron los esfuerzos producidos en la dirección longitudinal ( $z$ ); por lo tanto, es posible calcular el espesor de película ( $\delta$ ) a partir de la ecuación (2.13). El factor de fricción ( $f$ ) puede calcularse mediante la ecuación (2.15), como lo sugieren Gutiérrez-González *et al.* (1988). Para este desarrollo se desestimaron los efectos esfuerzo cortante en la dirección  $z$  en el balance de cantidad de movimiento.

$$f = 0.04 \cdot Re_G^{-0.25} \cdot (14 - 0.06 \cdot z) \quad (2.15)$$

### Condiciones de frontera

Las condiciones de frontera dictan cómo la película líquida interactúa con los dominios colindantes: el gas en el interior de los tubos y el líquido de enfriamiento en el exterior de los mismos. Dichas condiciones están descritas a continuación:

$$\text{En } z = 0 \quad T_L = T_{Lo} \quad (2.16)$$

$$\text{En } y = 0 \quad K_{c,L} \cdot \left. \frac{\partial T_L}{\partial y} \right|_0 = J \cdot U_W \cdot (T_L|_0 - T_W) \quad (2.17)$$

$$\text{En } y = \delta \quad K_{c,L} \cdot \left. \frac{\partial T_L}{\partial y} \right|_\delta = -\Delta H_{rxn} \cdot k_G \cdot Pp_{SO_3} - h_G \cdot (T_L|_\delta - T_G) \quad (2.18)$$

### 2.2.3 Modelo en 2 Dimensiones (M2D) – Propuesto en Esta Tesis

Este modelo se basa en lo planteado por Gutiérrez-González *et al.* (1988). Además del balance de energía en dos dimensiones y el balance de cantidad de movimiento para la fase líquida, se incluyen los balances de materia en dos dimensiones para la fase líquida, análogos al balance de energía. Adicionalmente, se involucraron los siguientes aspectos (simplificadas en el modelo propuesto por Gutiérrez-González *et al.*, 1988):

- Se corrigen las condiciones de frontera, con el fin de incluir los efectos de la reacción tanto en la interfase como dentro de la película, eliminando la suposición de reacción instantánea sobre la interfase.
- Se plantea un nuevo balance de energía para la fase gas, el cual incluye la entalpía correspondiente al gas que va de esta fase hacia la película líquida.
- En este modelo, a diferencia de lo supuesto en las ecuaciones (2.1) y (2.2), el factor de corrección  $F$  depende de las condiciones puntuales de composición de la fase gas a lo largo del reactor, manteniendo su aplicabilidad en los rangos de  $Re_G$ ,  $Pr_G$  y  $Sc_G$  de las ecuaciones originales. Así, en el caso de la ecuación para calcular el coeficiente de transferencia de masa (ecuación (2.1)), el factor  $F$  fue cambiado a  $F1$  (ver ecuación (2.19)), el cual se calcula a partir de una relación entre las composiciones en la fase gas ( $x_{I,G}^B$ : composición del gas inerte en el

seno del gas -  $x_{I,G}^I$ : composición del gas inerte en la interfase), de esta manera se involucran las condiciones puntuales del sistema a lo largo del reactor. En las ecuaciones (2.20) y (2.21) se muestra el modo de cálculo del factor  $F2$  descrito por Taylor & Krishna, (1993).

$$k_G = 0.023 \cdot F1 \cdot \frac{G_M}{P} \cdot Re_G^{-0.17} \cdot Sc_G^{-0.56} \quad (2.19)$$

En donde:

$$F1 = \frac{\Phi_M}{e^{\Phi_M} - 1} \quad (2.20)$$

$$\Phi_M = \ln \left( \frac{x_{I,G}^B}{x_{I,G}^I} \right) \quad (2.21)$$

El factor de corrección para el coeficiente de transferencia de calor del gas ( $h_G$ ), fue reemplazado por  $F2$  (ver ecuación (2.22)). Este término, conocido como el factor de corrección de Ackermann (Ackermann, 1937), corrige la ecuación empírica para altas velocidades de transferencia de calor dependiendo de las condiciones locales del gas, característica importante para este tipo de reactores (Taylor & Krishna, 1993). En las ecuaciones (2.23) a (2.25) se presentan las ecuaciones para calcular este factor.

$$h_G = 0.023 \cdot F2 \cdot \frac{K_{c,G}}{D} \cdot Re_G^{0.8} \cdot Pr_G^{0.4} \quad (2.22)$$

en donde:

$$F2 = \frac{\Phi_H}{e^{\Phi_H} - 1} \quad (2.23)$$

$$\Phi_H = \frac{N_{SO_3} \cdot Cp_{SO_3} \cdot MM_{SO_3}}{h_G^*} \quad (2.24)$$

siendo:

$$h_G^* = 0.023 \cdot \frac{K_{c,G}}{D} \cdot Re_G^{0.8} \cdot Pr_G^{0.4} \quad (2.25)$$

El M2D se presenta en las ecuaciones (2.26) a (2.37). Este modelo, se consta de tres ecuaciones diferenciales parciales (ecuaciones (2.29), (2.30) y (2.31)), correspondientes a los balances de materia y energía en la fase líquida. Los balances de materia del gas y de energía del fluido de servicio se mantienen iguales a los modelos anteriores, así como las ecuaciones del balance de momento (ecuaciones (2.11) a (2.14)).

#### Balances de energía – *FLUJO DE GAS*

$$\frac{dT_G}{dz} = \frac{h_G \cdot (T_L|_\delta - T_G) - N_{SO_3} \cdot Cp_{SO_3}^G \cdot MM_{SO_3} \cdot (T_L|_\delta - T_G)}{W_G \cdot Cp_G \cdot MM_G} \quad (2.26)$$

#### Balances de materia – *FLUJO DE GAS*

$$\frac{dX_{SO_3}}{dz} = \frac{k_G \cdot P}{W_G} \cdot (1 - X_{SO_3}) \quad (2.27)$$

#### Balances de energía – *FLUIDO DE SERVICIO*

$$\frac{dT_W}{dz} = \frac{J \cdot U_W \cdot (T_L|_o - T_W)}{W_W \cdot Cp_W \cdot MM_W} \quad (2.28)$$

#### Balances de energía – *PELÍCULA LÍQUIDA*

$$u_z \cdot \frac{\partial T_L}{\partial z} = \alpha \cdot \frac{\partial^2 T_L}{\partial y^2} - \frac{\Delta H_{rxn} \cdot r}{\rho_L \cdot Cp_L} \quad (2.29)$$

### Balances de materia – PELÍCULA LÍQUIDA

$$u_z \cdot \frac{\partial C_{SO_3}}{\partial z} = D_{SO_3} \cdot \frac{\partial^2 C_{SO_3}}{\partial y^2} - r \quad (2.30)$$

$$u_z \cdot \frac{\partial C_{TDB}}{\partial z} = D_{TDB} \cdot \frac{\partial^2 C_{TDB}}{\partial y^2} - r \quad (2.31)$$

### Condiciones de frontera

Las condiciones de frontera de las PDEs fueron modificadas respecto a modelos similares anteriormente descritos, incluyendo el término de reacción química en la interfase, así como el calor generado por la misma. También se incluyó la entalpía del  $SO_3$  proveniente del seno del gas. Dichas condiciones de frontera hacen que del modelo uno más complejo en términos matemáticos, pero más real y coherente con la naturaleza del sistema reaccionante.

### MATERIA – PELÍCULA LÍQUIDA

$$\text{En } z = 0 \quad C_{TDB} = C_{TDB0} \quad \& \quad C_{SO_3} = 0 \quad (2.32)$$

$$\text{En } y = 0 \quad \left. \frac{\partial C_{TDB}}{\partial y} \right|_0 = 0 \quad \& \quad \left. \frac{\partial C_{SO_3}}{\partial y} \right|_0 = 0 \quad (2.33)$$

$$\text{En } y = \delta \quad \left. \frac{\partial C_{TDB}}{\partial y} \right|_\delta = -\frac{r}{D_{TDB}} \quad \& \quad \left. \frac{\partial C_{SO_3}}{\partial y} \right|_\delta = \frac{N_{SO_3} - r}{D_{SO_3}} \quad (2.34)$$

$$\text{donde: } N_{SO_3} = k_G \cdot (Pp_{SO_3}^G - Pp_{SO_3}^L) \quad \& \quad Pp_{SO_3}^L = m \cdot C_{SO_3}|_\delta \cdot R \cdot T_L|_\delta$$

### ENERGÍA – PELÍCULA LÍQUIDA

$$\text{En } z = 0 \quad T_L = T_{L0} \quad (2.35)$$

$$\text{En } y = 0 \quad K_{c,L} \cdot \left. \frac{\partial T_L}{\partial y} \right|_0 = J \cdot U_W \cdot (T_L|_0 - T_W) \quad (2.36)$$

$$\begin{aligned} \text{En } y = \delta \quad K_{c,L} \cdot \left. \frac{\partial T_L}{\partial y} \right|_\delta \\ = -\Delta H_{rxn} \cdot r \cdot p_e - h_G \cdot (T_L|_\delta - T_G) + N_{SO_3} \cdot C_{p_{SO_3}}^G \cdot MM_{SO_3} \\ \cdot (T_L|_\delta - T_G) \end{aligned} \quad (2.37)$$

Cabe anotar que este modelo sugiere que la reacción no es instantánea, por lo que existirá difusión de  $\text{SO}_3$  en la fase líquida, por ende, gradientes de concentración en dicha fase. En la interfase se asume un equilibrio termodinámico, por lo tanto el parámetro  $m$  de la ecuaciones (2.34) y (2.37), embebido en el término de flux de  $\text{SO}_3$  ( $N_{\text{SO}_3}$ ) corresponde al coeficiente de reparto del equilibrio gas-líquido del  $\text{SO}_3$  calculado con una relación de equilibrio tipo Raoult.

## 2.3 Caso de estudio: Sulfonación de Tridecibenceno

En la empresa que colaboró en este estudio se utilizan diferentes tipos de alquilbencenos lineales. Los más comunes son el dodecibenceno (DDB) y el tridecibenceno (TDB). En este documento, las simulaciones se limitan en especial a la sulfonación del TDB. Se cuenta con datos de planta para este proceso (conversión de  $\text{SO}_3$  y temperaturas del líquido a final de tubo) los cuales servirán para validar la simulación del mismo. Sin embargo, la información acerca de las propiedades físicas es limitada, en especial para las propiedades de transporte del líquido. En la Tabla 2-1 se encuentran consignadas las propiedades físicas de los flujos de proceso, las condiciones de operación del reactor industrial y sus características dimensionales.

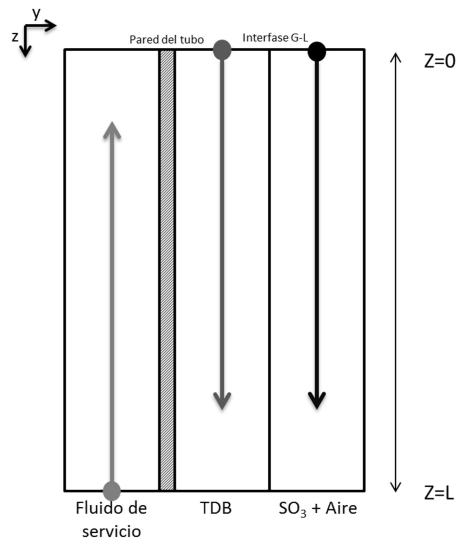
## 2.4 Métodos de Solución y Resultados

### 2.4.1 Modelo Simplificado en 1 Dimensión (M1D)

El modelo en una sola dimensión está compuesto por cuatro ecuaciones diferenciales principales, correspondientes a los balances de materia y energía del gas, y el balance de energía del fluido de reacción y del fluido de enfriamiento (ecuaciones (2.3) – (2.6)), además de la información de apoyo de propiedades (ver Tabla 2-1), así como las ecuaciones para calcular los coeficientes de transferencia de masa y calor (ecuaciones (2.1) y (2.2)). La solución del modelo se llevó a cabo en el software MatLab® (en el cual se utilizaron métodos de integración numérica del tipo Runge-Kutta – ODE23S).

**Tabla 2-1** Parámetros utilizados en la simulación del reactor de película descendente  
(Datos proporcionados por la empresa para la que se realiza este estudio)

	<b>Parámetro o propiedad</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidades</b>
<b>Diseño</b>	Diámetro de tubo	1.575	cm
	Longitud del reactor	3.048	m
	Coefficiente global de transferencia calor a través de la pared	0.3	kW/m <sup>2</sup> ·K
<b>Condiciones de operación</b>	Flujo de alimentación de líquido	8.922	kg/h
	Flujo de alimentación de aire	33.98	m <sup>3</sup> /h
	Flujo de alimentación de SO <sub>3</sub>	2.884	Kg/h
	Temperatura de entrada del gas	310.95	K
	Temperatura de entrada del líquido	299.15	K
	Temperatura de entrada del fluido de servicio	299.85	K
	Diferencial de temperatura entrada - salida del fluido de servicio.	4	K
	Presión del reactor	142.665	kPa
<b>Propiedades</b>	Capacidad calorífica del gas	1046	J/kg·K
	Capacidad calorífica del líquido	2510.4	J/kg·K
	Capacidad calorífica del líquido de enfriamiento (Agua)	$92.053 - 0.039953 \cdot T - 0.00021103 \cdot T^2 + 5.3469 \cdot 10^{-7} \cdot T^3$	J/mol·K
	Conductividad térmica del gas	$2.765 \cdot 10^{-2}$	J/s·m·K
	Conductividad térmica del líquido	$2.765 \cdot 10^{-1}$	J/s·m·K
	Difusividad SO <sub>3</sub> /Aire	0.076	cm <sup>2</sup> /s
	Calor de reacción	-380	kJ/kg
	Viscosidad del SO <sub>3</sub>	$-1.204 \cdot 10^{-4} + 5.43 \cdot 10^{-5} \cdot T - 1.6 \cdot 10^{-8} \cdot T^2$	cP
	Viscosidad del Aire	$1.512 \cdot 10^{-3} \cdot T^3 / (T + 120)$	cP
	Viscosidad del tridecilbenceno	$1.0319 \cdot 10^{-2} \cdot e^{\frac{3481.7}{1.8 \cdot T}}$	cP
	Viscosidad del sulfonato de tridecilbenceno	$2.2928 \cdot 10^{-7} \cdot e^{\frac{11958.2}{1.8 \cdot T}}$	cP
	Densidad del Gas	Gas ideal	kg/m <sup>3</sup>
	Densidad del tridecilbenceno	$0.2457 \cdot 0.2349^{-\left(1 - \frac{T}{783}\right)^{0.3198}}$	kg/m <sup>3</sup>
	Densidad del sulfonato de tridecilbenceno	1042	kg/m <sup>3</sup>
Regla de mezclado líquido	$Ln(\pi_M) = (1 - X_{SO_3}) \cdot Ln(\pi_{TDB}) + X_{SO_3} \cdot Ln(\pi_{TDBS})$	-----	



**Figura 2-3** Esquema de solución de las ecuaciones diferenciales del modelo 1D

El fluido de enfriamiento trabaja en contracorriente a los flujos del sistema reaccionante; por lo tanto, el sistema se convierte en un problema de valor final. Esto se muestra esquemáticamente en la Figura 2-3.

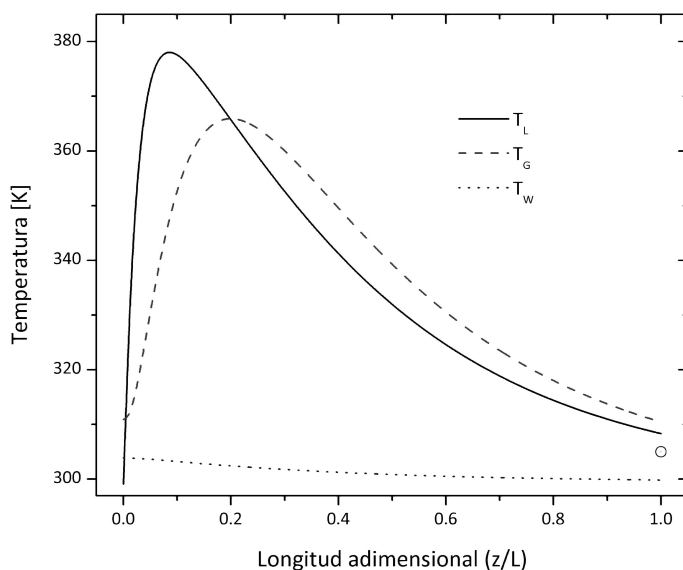
Los problemas de valor final se pueden solucionar numéricamente por medio del método del disparo o *shooting* (Chapra, 2011). Dicho método consiste en suponer un valor 'inicial' (en  $z = 0$ ) para la temperatura del líquido de enfriamiento ( $T_W$ ), resolver en conjunto las ecuaciones diferenciales hasta  $z = L$ , comparar si el valor de  $T_W$  en  $z = L$  corresponde al valor de entrada del fluido, fijado por especificación de diseño. Si éste es menor a una tolerancia dada por el usuario, entonces el valor inicial en  $z = 0$  suministrado es correcto, si no, entonces se vuelve a suponer un valor. Esta secuencia de pasos se puede hacer automáticamente por medio de un método de solución de ecuaciones no lineales del tipo Newton-Raphson (Chapra, 2011).

### Resultados del M1D

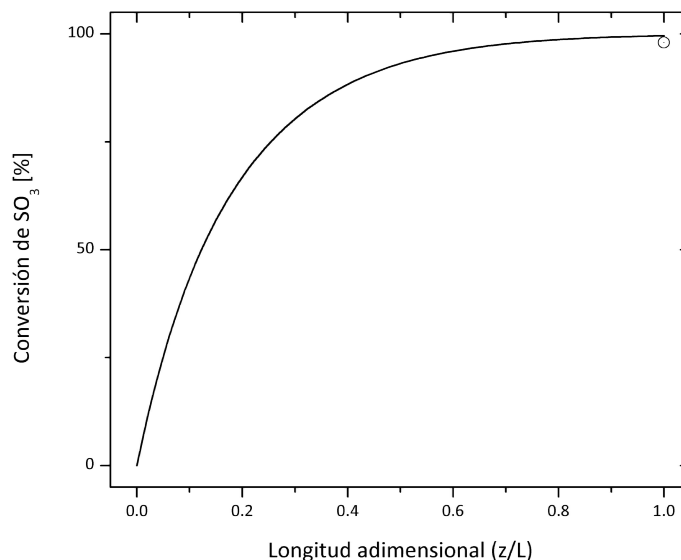
Los perfiles de temperaturas en el sistema de sulfonación presentan características de un sistema altamente exotérmico. A pesar que el sistema cuenta con fluido de enfriamiento, la película líquida, así como el gas, aumentan considerablemente de temperatura antes de llegar al 50% del reactor (ver Figura 2-4), alcanzando un

máximo para el líquido de 378 K. El balance de energía de la película líquida (ecuación (2.5)) dicta que el calor desprendido por la reacción está ligado a un coeficiente de transferencia de masa y la presión parcial del  $\text{SO}_3$ . De ahí que al inicio del reactor, cuando la presión parcial es más alta, se libere más calor provocando que los perfiles de temperatura se eleven rápidamente. Igual pasa con la conversión, la cual llega al 90% en el 50% del recorrido en el reactor (Figura 2-5). Así, a medida que la conversión de  $\text{SO}_3$  sigue aumentando, la cantidad de calor liberado al sistema es menor y comienza a predominar la transferencia de calor hacia el fluido de enfriamiento. De ahí que los perfiles de temperatura del gas y del líquido tiendan a emparejarse y enfriarse. La película líquida al final del reactor tiene una temperatura de salida de 309 K, 69 grados más baja que en su punto más alto.

Por otro lado, se puede observar que justo a la entrada del reactor ( $z/L \rightarrow 0$ ), en el perfil de temperatura del gas existe una disminución pequeña de temperatura, cerca de 1K (ver Figura 2-4) propiciado por un efecto de enfriamiento debido a las temperaturas más bajas del fluido de enfriamiento y del TDB (a la entrada) que están en contacto con el gas, que luego se ve superado por el calentamiento debido a la reacción, consecuente con el aumento posterior de la temperatura del gas.



**Figura 2-4** Perfiles de temperatura del líquido, gas y del fluido de enfriamiento en el FFR obtenidos con el M1D. El símbolo corresponde al dato de planta de la temperatura de salida del líquido



**Figura 2-5** Perfil de conversión de SO<sub>3</sub> a lo largo del FFR obtenido con el M1D. El símbolo corresponde al dato de planta de la conversión de salida del SO<sub>3</sub>

De acuerdo a los datos de planta, representado por un símbolo en las Figuras 2-4 y 2-5, la desviación del modelo respecto a este punto en términos de temperatura es de 1.3%. En términos de conversión se obtiene un valor de error del 1% respecto al valor de planta. Estos valores son inferiores a los encontrados en la literatura, sin embargo, el error encontrado para la temperatura de salida, aunque bajo en porcentaje, sí representa una variación de 4K en términos absolutos.

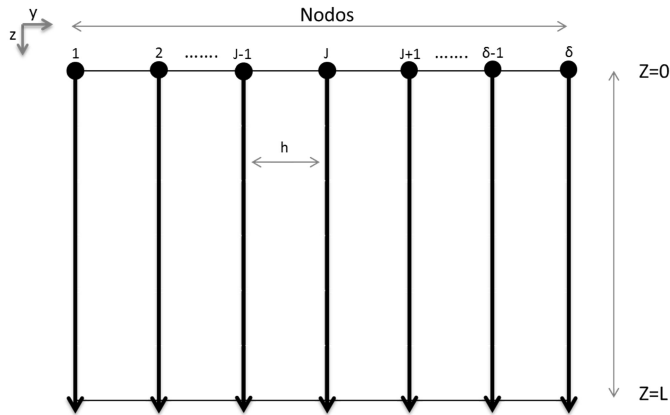
## 2.4.2 Modelo Simplificado en 2 Dimensiones (M2Ds)

El modelo en dos dimensiones simplificado incluye 3 ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden (ecuaciones (2.4), (2.5) y (2.6)) y una ecuación diferencial parcial de segundo orden correspondiente al balance de energía en la fase líquida (ecuación (2.10)). Ésta última se representa por una ecuación diferencial parcial parabólica, acoplada (por las fronteras) con los otros dos dominios del sistema: el gas y el fluido de enfriamiento.

Para resolver el modelo se utilizó el método de las líneas (Schiesser, 1991; Vande Wouwer *et al.*, 2001; Hamdi *et al.*, 2007; Schiesser & Griffiths, 2009). Éste consiste en discretizar, por diferencias finitas, la ecuación diferencial parcial sobre una coordenada, en este caso la coordenada radial ( $y$ ). Cada nodo se convierte en una ecuación

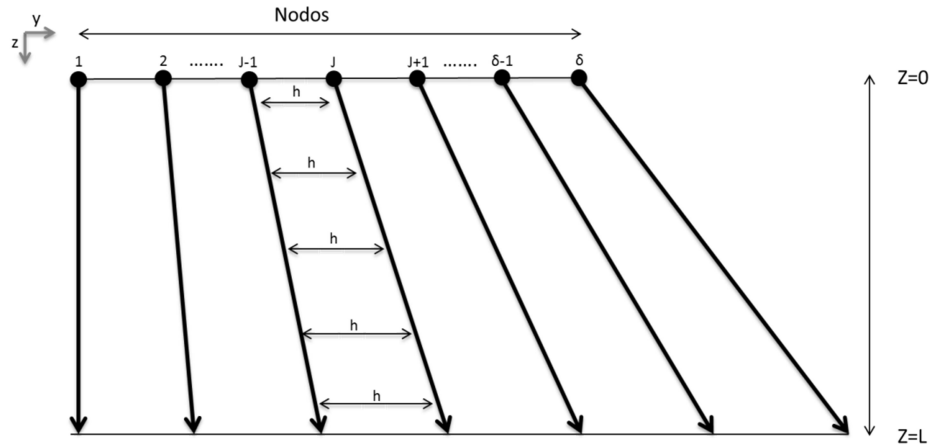
diferencial ordinaria que dependiente de la coordenada longitudinal ( $z$ ) y que está acoplada con los nodos colindantes. Luego se integran numéricamente por medio de un método de Runge-Kutta, al igual que en el M1D, junto con las ecuaciones diferenciales del gas y del líquido de enfriamiento, aplicando de igual manera el método del disparo. En la Figura 2-6 se representa esquemáticamente el concepto del método de las líneas; la ecuación (2.38) muestra la forma discretizada (por diferencias finitas centradas) del balance de energía en la fase líquida.

$$u_z \cdot \frac{\partial T_j}{\partial z} = \alpha \cdot \left( \frac{T_{j+1} - 2 \cdot T_j + T_{j-1}}{h^2} \right) \quad (2.38)$$



**Figura 2-6** Esquema de discretización en nodos por diferencias finitas del balance de energía en la película líquida, con espesor de película constante

Sin embargo, se debe tener en cuenta que el espesor de película ( $\delta$ ) cambia a medida que avanza la película líquida en el reactor. Por ello, la distancia entre nodos ( $h$ ) debe ser recalculada iterativamente, a la vez que se calcula el nuevo  $\delta$ . En la Figura 2-7 se observa el esquema de los nodos sobre la película líquida a lo largo del reactor, teniendo en cuenta la variación de la distancia entre nodos (Häfele *et al.*, 2005). Para esto, se desarrolló un código en MatLab<sup>®</sup> con el fin de llevar a cabo estos cálculos de manera secuencial.



**Figura 2-7** Esquema de discretización en nodos por diferencias finitas del balance de energía en la película líquida, con espesor de película variable

Al igual que el balance de energía, las condiciones de frontera (ecuaciones (2.16) – (2.18)), también se discretizaron sobre la coordenada radial ( $y$ ) con el fin de acoplar los nodos frontera a los otros dominios (gas y líquido de enfriamiento).

$$\text{En } z = 0 \quad T_L = T_{L0} \quad (2.39)$$

$$\text{En } y = 0 \quad K_{c,L} \cdot \left( \frac{T_2 - T_1}{h} \right) = -U_W \cdot (T_1 - T_W) \quad (2.40)$$

$$\text{En } y = \delta \quad K_{c,L} \cdot \left( \frac{T_\delta - T_{\delta-1}}{h} \right) = -\Delta H_{rxn} \cdot k_G \cdot P p_{SO_3} - h_G \cdot (T_\delta - T_G) \quad (2.41)$$

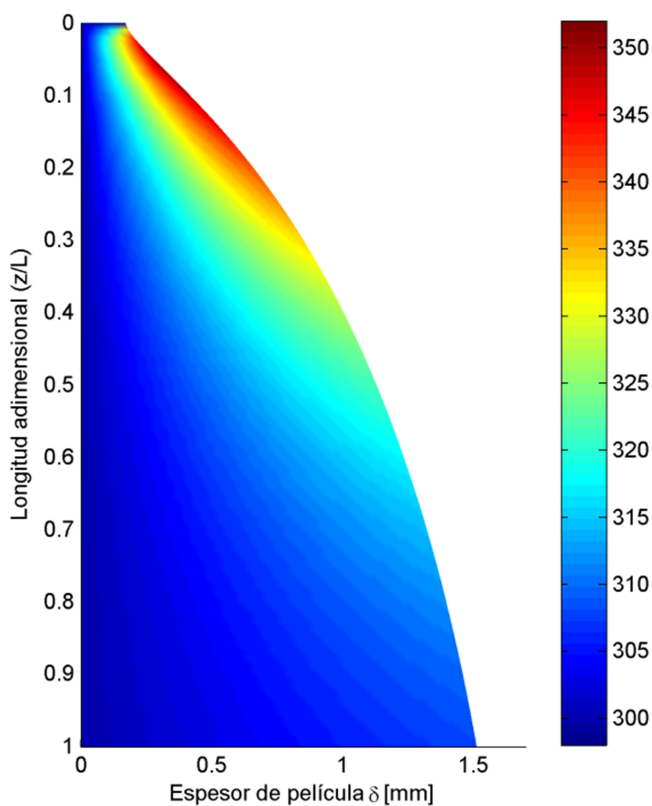
Los nodos se escogieron después de realizar ensayos de prueba y error con el fin de obtener una buena resolución en los resultados sin comprometer en mayor medida el tiempo de cómputo.

**Resultados del M2Ds**

**Nota:** Los resultados presentados a continuación, fueron obtenidos tomando como base 60 nodos en la coordenada radial ( $y$ ).

En la Figura 2-8 se presenta la variación de la temperatura y del espesor en la película líquida a lo largo del reactor. En ella se puede observar que la película sufre un calentamiento casi inmediatamente después de entrar en contacto con el gas, generando un gradiente de cerca de 49 K en su punto más alto ( $z/L = 0.1$ ), entre la interfase líquido-

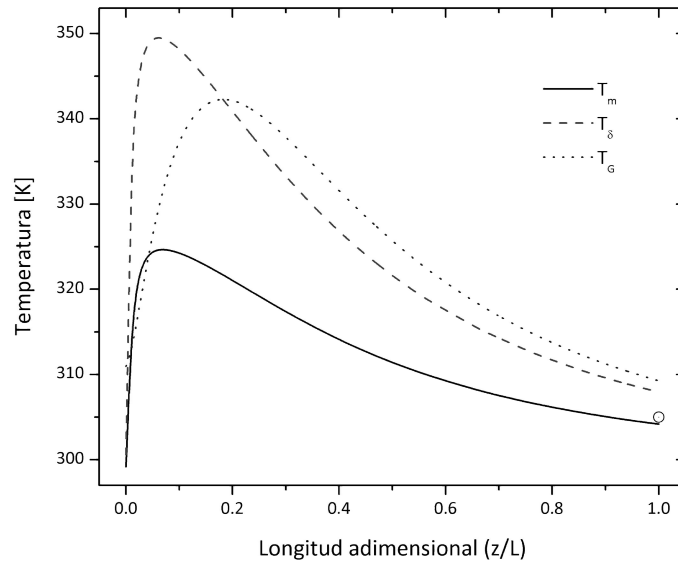
gas ( $y = \delta$ ) y la zona que está en contacto con el tubo ( $y = 0$ ). El cambio en el espesor de la película (ver Figura 2-8) es debido al efecto de la gravedad junto con el cambio en la viscosidad de la mezcla, que su vez es consecuencia de la composición de la mezcla líquida y la temperatura (ver Tabla 2-1). Cabe resaltar de nuevo que dicho gradiente de temperatura que se presenta en la película de líquido, cuyo espesor varía entre 0.25 y 1.45 mm debido a los cambios hidrodinámicos en la película (aumento de viscosidad), tiene efectos importantes en la calidad del producto en especial en el color del mismo.



**Figura 2-8** Distribución de temperaturas en la película líquida del FFR

Para efectos prácticos, el análisis de la variación de la temperatura en la película líquida se puede definir en términos del perfil que entrega el cálculo de la temperatura media en cada segmento longitudinal del reactor. Estas fueron calculadas a partir de la ecuación (2.42). Estos valores medios de temperatura en la fase líquida se comparan con las temperaturas de la interfase gas-líquido y de la fase gas en la Figura 2-9.

$$\pi_M = \frac{1}{(\delta)} \int_0^{\delta} \pi(y) \cdot dy \quad (2.42)$$

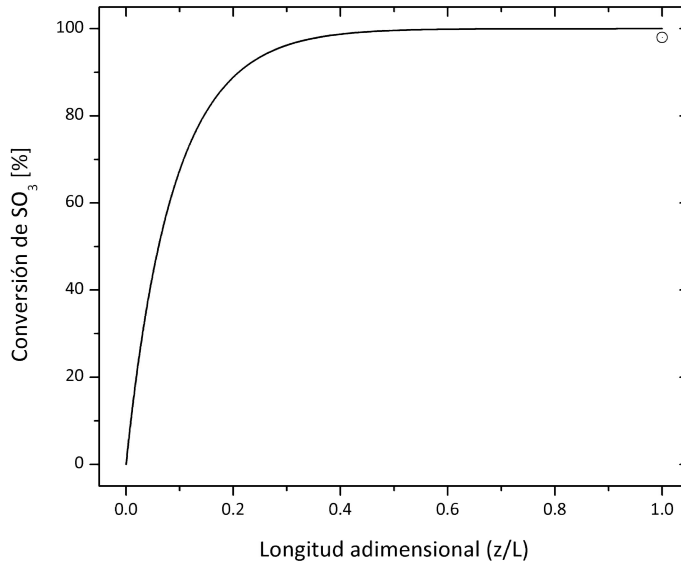


**Figura 2-9** Perfiles de temperatura para el líquido en la interfase, para la fase líquida y para la fase gas a lo largo del FFR obtenidos con el M2Ds. El símbolo corresponde al dato de planta de la temperatura de salida del líquido

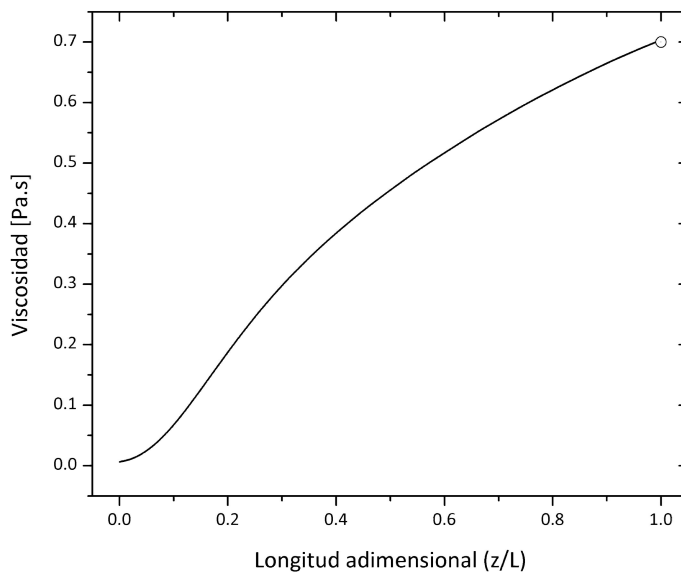
Aunque los perfiles de temperatura simulados en Figura 2-9 siguen un patrón similar, la diferencia entre la temperatura media de la película y la temperatura en la interfase alcanza los 25 K en su punto más alto, en el primer tramo del reactor. El carácter exotérmico de la reacción de sulfonación, sumado al hecho que la conversión del  $\text{SO}_3$  llega a valores cercanos al 85% al haber recorrido sólo el 20% de la longitud del reactor (Figura 2-10), hace que el calor absorbido tanto por la película líquida así como el gas sea bastante mayor en esta sección que en el resto del reactor. De hecho, el transporte de especies en el gas se ve beneficiado por el aumento de la temperatura en esa fase, promoviendo aún más el arribo de  $\text{SO}_3$  desde el seno del gas hasta la interfase (zona de reacción). Cabe anotar que el calor liberado por la reacción es directamente proporcional a la presión parcial de  $\text{SO}_3$  en el gas; por lo tanto, en el primer tramo del reactor, donde aún hay una alta concentración de  $\text{SO}_3$ , es de esperarse que la temperatura aumente rápidamente.

Finalmente, es remarcable la diferencia de 1 K (0.33% de desviación) entre el valor de planta de la temperatura del líquido y el valor correspondiente calculado con el

M2Ds, inferior a la desviación presentada con el M1D (1.3%). En términos de conversión de  $\text{SO}_3$ , la diferencia con los valores de planta (ver Figura 2-10) es de 1.9% por encima del valor de planta, obteniéndose 99.9% de conversión al final del reactor.



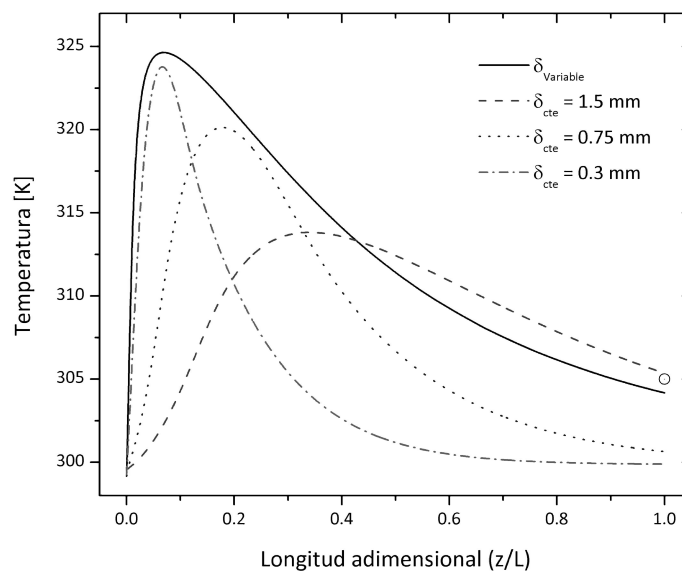
**Figura 2-10** Perfil de conversión de  $\text{SO}_3$  a lo largo del FFR obtenidos con el M2Ds. El símbolo corresponde al dato de planta de la conversión de salida del  $\text{SO}_3$



**Figura 2-11** Valores de viscosidad media de la película líquida a lo largo del FFR. El símbolo corresponde al valor medido al producto de sulfonación de TDB en una empresa local

Una de las características especiales de este sistema reactivo es el cambio, a lo largo del reactor, del espesor de película debido en mayor medida a un gran aumento en la viscosidad del líquido. En la Figura 2-11 se pueden observar los valores de viscosidad media conforme avanza la película en el reactor (calculados con una expresión análoga a la ecuación (2.42)). Se evidencia un aumento considerable en la viscosidad de la mezcla reactiva. De hecho, a la salida del FFR, ésta tiene un valor de ~100 veces mayor al de entrada. Esto se explica de su dependencia de la temperatura y de la conversión de  $\text{SO}_3$  (inversa y directamente proporcional, respectivamente). Es de notar que la diferencia de la simulación con el valor reportado para el producto de planta es prácticamente despreciable, denotando una gran precisión en la predicción de este parámetro de calidad del producto.

El efecto de incluir la variación del espesor de la película de líquido en la simulación del FFR se presenta en la Figura 2-12. En ella se comparan los perfiles de la temperatura media de la película líquida calculados a diferentes espesores de película constantes junto al caso en el cual se tiene en cuenta su variación.



**Figura 2-12** Comparación de los perfiles de temperatura media de la película líquida tomando valores de espesor de película constantes, y espesor variable. El símbolo corresponde al dato de planta de la temperatura de salida del líquido

Tomando como referencia los resultados obtenidos considerando el espesor de película variable, cuando el espesor de la película a la entrada del reactor se asume constante y menor al valor de referencia, v.g.  $\delta_{cte} = 0.3$  mm, el modelo predice un aumento de la temperatura y un máximo similar al predicho considerando un espesor de película variable; sin embargo, considerando la capacidad de disipación de calor por medio del sistema de enfriamiento, la temperatura disminuye más rápido. Ahora, cuando se toma un espesor de película a la entrada del reactor es cercano al de referencia (v.g.,  $\delta_{cte} = 0.75$  mm), la temperatura sube más lentamente teniendo un máximo cerca del primer tercio del reactor, aunque su valor es ligeramente menor que el de los otros dos casos analizados. Cuando el espesor de la película de líquido a la entrada del reactor es mayor al de referencia (v.g.  $\delta_{cte} = 1.5$  mm), el calor generado por la reacción se dispersa en una película más ancha, provocando una temperatura media menor en la primera mitad del reactor. Ya en la segunda parte del mismo, el efecto de enfriamiento sobre la película no es tan efectivo debido al mayor espesor de la capa de líquido lo que hace que la transferencia de calor entre el punto generador de calor (interfase) y el sistema de enfriamiento (pared del tubo) tenga mayor resistencia.

### 2.4.3 Modelo en 2 Dimensiones (M2D) – Propuesto en Esta Tesis

Este modelo, descrito por las ecuaciones (2.26) a (2.37), corresponde a un modelo en dos dimensiones en la fase líquida, incluyendo balances de materia y el balance de energía, además de los balances unidimensionales del gas y el fluido de servicio. En total, para la fase líquida, son tres ecuaciones diferenciales parciales de segundo orden que se deben solucionar simultáneamente. Para ello se utilizó el mismo método descrito para el modelo M2Ds. El método de las líneas se planteó para las tres ecuaciones diferenciales parciales de segundo orden, siguiendo el mismo proceso de discretización de las ecuaciones planteado anteriormente. En las ecuaciones (2.43) a (2.45) se puede observar la forma discretizada de los balances de materia y el de energía para la fase líquida.

$$u_z \cdot \frac{\partial T_j}{\partial z} = \alpha \cdot \left( \frac{T_{j+1} - 2 \cdot T_j + T_{j-1}}{h^2} \right) - \frac{\Delta H_{rxn} \cdot k \cdot C_{SO_3 j} \cdot C_{TDB j}}{\rho_L \cdot Cp_L} \quad (2.43)$$

$$u_z \cdot \frac{\partial C_{SO_3j}}{\partial z} = D_{SO_3j} \cdot \left( \frac{C_{SO_3j+1} - 2 \cdot C_{SO_3j} + C_{SO_3j-1}}{h^2} \right) - k \cdot C_{SO_3j} \cdot C_{TDBj} \quad (2.44)$$

$$u_z \cdot \frac{\partial C_{TDBj}}{\partial z} = D_{TDBj} \cdot \left( \frac{C_{TDBj+1} - 2 \cdot C_{TDBj} + C_{TDBj-1}}{h^2} \right) - k \cdot C_{SO_3j} \cdot C_{TDBj} \quad (2.45)$$

Así como en el M2Ds, las condiciones de frontera del el sistema del M2D que son presentadas en las ecuaciones (2.32) a (2.37) se discretizaron para poder acoplarlas al sistema de ecuaciones del método de líneas. La forma discretizada de las ecuaciones de frontera se presenta en las ecuaciones (2.46) a (2.51).

### Condiciones de frontera

#### ENERGÍA:

$$En \ z = 0 \quad T_L = T_{Lo} \quad (2.46)$$

$$En \ y = 0 \quad K_{c,L} \cdot \left( \frac{T_2 - T_1}{h} \right) = -U_W \cdot (T_1 - T_W) \quad (2.47)$$

$$\begin{aligned} En \ y = \delta \quad K_{c,L} \cdot \left( \frac{T_\delta - T_{\delta-1}}{h} \right) \\ = -h_G \cdot (T_\delta - T_G) - \Delta H_{rxn} \cdot k \cdot C_{SO_3\delta} \cdot C_{TDB\delta} \cdot p_e + k_G \\ \cdot (Pp_{SO_3}^G - m \cdot C_{SO_3\delta} \cdot R \cdot T_\delta) \cdot Cp_{SO_3}^G \cdot MM_{SO_3} \cdot (T_\delta - T_G) \end{aligned} \quad (2.48)$$

#### MATERIA:

$$En \ z = 0 \quad C_{TDB} = C_{TDB0} \quad \& \quad C_{SO_3} = 0 \quad (2.49)$$

$$En \ y = 0 \quad \left( \frac{C_{TDB2} - C_{TDB1}}{h} \right) = 0 \quad \& \quad \left( \frac{C_{SO_32} - C_{SO_31}}{h} \right) = 0 \quad (2.50)$$

En  $y = \delta$

$$\left( \frac{C_{TDB\delta} - C_{TDB\delta-1}}{h} \right) = - \frac{k \cdot C_{SO_3\delta} \cdot C_{TDB\delta}}{D_{TDB}} \quad \& \quad (2.51)$$

$$\left( \frac{C_{SO_3\delta} - C_{SO_3\delta-1}}{h} \right) = \frac{k_G}{D_{SO_3}} \cdot (Pp_{SO_3}^G - m \cdot C_{SO_3\delta} \cdot R \cdot T_\delta) - \frac{k \cdot C_{SO_3\delta} \cdot C_{TDB\delta}}{D_{SO_3}}$$

La ecuación de Wilkie & Chang (1955) (ver ecuación (2.52)) fue utilizada para calcular las difusividades del  $SO_3$  y del TDB en la fase líquida. Dicha ecuación predice las difusividades en función de la temperatura con un porcentaje de error aproximado al 10% (Betancourt, 2003). Para dicha ecuación es necesario calcular el volumen ( $V_A$ ) de las moléculas involucradas. Para ello se utilizó el método aditivo de Le Bas (1915), el cual tiene en cuenta los volúmenes individuales de cada átomo y grupo funcional en la molécula estudiada. Por otro lado, el parámetro de asociación del solvente ( $\phi_B$ ) fue asumido como 1 (solvente no asociado) al no tener información relacionada con el sistema. Dicha ecuación es sugerida en diferentes referencias (Gutiérrez-González *et al.*, 1988; Talens-Alesson, 1999; Zaïd *et al.*, 2000) para el cálculo de difusividades en este tipo de sistemas.

$$D_{AB} = 7.4 \cdot 10^{-13} \cdot T \cdot \frac{(\phi_B \cdot MM_B)^{1/2}}{\mu \cdot V_A^{0.6}} \quad [m^2/s] \quad (2.52)$$

Por otro lado, el modelo cinético para la sulfonación de TDB se presenta en las ecuaciones (2.53) a (2.55), como lo sugirieron Mann *et al.* (1982) y de acuerdo a la reacción de sulfonación (Ver capítulo 1, ecuación 1.1) presentada a continuación.



$$r = k \cdot C_{SO_3} \cdot C_{TDB} \quad (2.54)$$

$$k = 1.24 \cdot 10^{19} \cdot e^{-\frac{103.41 \text{ kJ/kmol}}{R \cdot T}} \quad (2.55)$$

Este modelo cinético considera que la reacción en la fase líquida es elemental, dependiente de las concentraciones de TDB y  $\text{SO}_3$  y se presenta en función de la temperatura según la ley de Arrhenius, fundamental para la evaluación del efecto de la temperatura en estos sistemas altamente exotérmicos.

Los valores iniciales de concentración para la película líquida se tomaron a partir de las densidades de los compuestos. Teniendo en cuenta que al ingresar al reactor la película líquida es esencialmente TDB, la concentración inicial es la misma densidad molar de dicho compuesto.

El M2D fue resuelto utilizando las mismas herramientas que el M2Ds; utilizando un código escrito en MatLab®, se plantearon las ecuaciones diferenciales ordinarias y luego resueltas usando el método Runge-Kutta, acoplado con el método Newton-Raphson (solución del sistema en contra-corriente, y la iteración del cálculo del espesor de película).

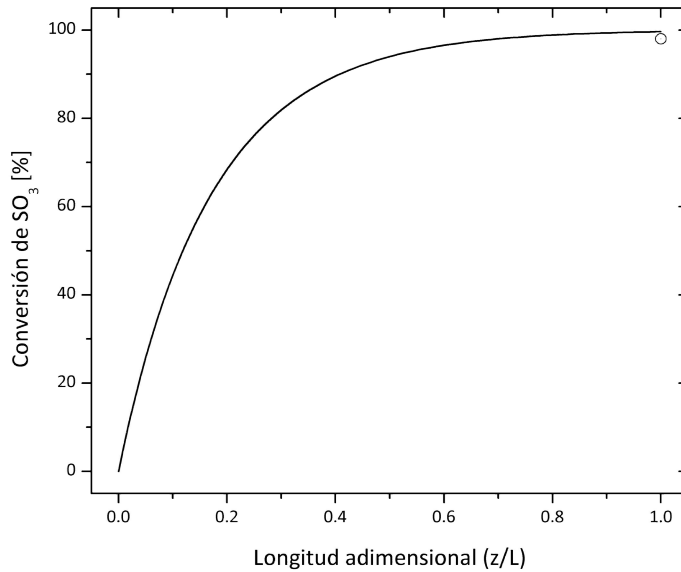
### **Resultados M2D**

***Nota:*** Los resultados presentados a continuación, fueron llevados a cabo tomando como base 60 nodos en la coordenada radial ( $y$ ).

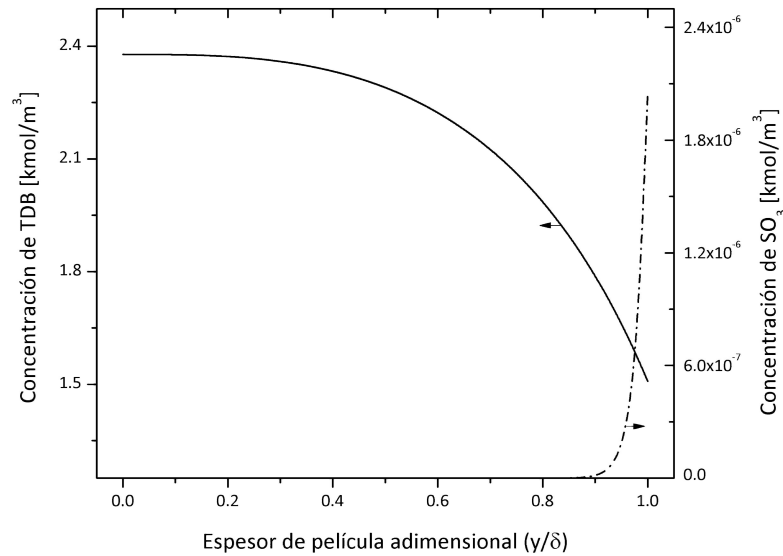
En la Figura 2-13 se puede observar el comportamiento de la conversión a lo largo del FFR, mostrando un incremento más rápido que en los otros modelos alcanzando valores cercanos al 73% en la primera sección del reactor (20% inicial). La conversión final predicha por el modelo se desvía cerca del 1% al valor de planta, elevándose a un valor de 99.1%.

Este resultado indica una velocidad de difusión del  $\text{SO}_3$  a través del gas hacia la interfase menor a la del M2Ds. El factor de corrección  $F$  de la ecuación (2.1) influye directamente en estos resultados, ya que al considerar dicho factor de corrección constante para el M2Ds, implica una velocidad mayor de difusión a la que realmente correspondería a las condiciones en dicho punto del reactor, provocando una mayor migración de  $\text{SO}_3$  a la interfase representada en una conversión más alta en las primeras secciones del reactor. La conversión final no difiere mucho entre un modelo y otro, pero

con el M2D se debe tener en cuenta que parte del  $\text{SO}_3$ , aunque mínima, difunde a través del líquido. Esta cantidad pequeña de  $\text{SO}_3$  en la fase líquida hace parte del valor calculado de conversión en el gas, que en realidad corresponde a la cantidad transferida hacia la interfase (convertida + difundida).

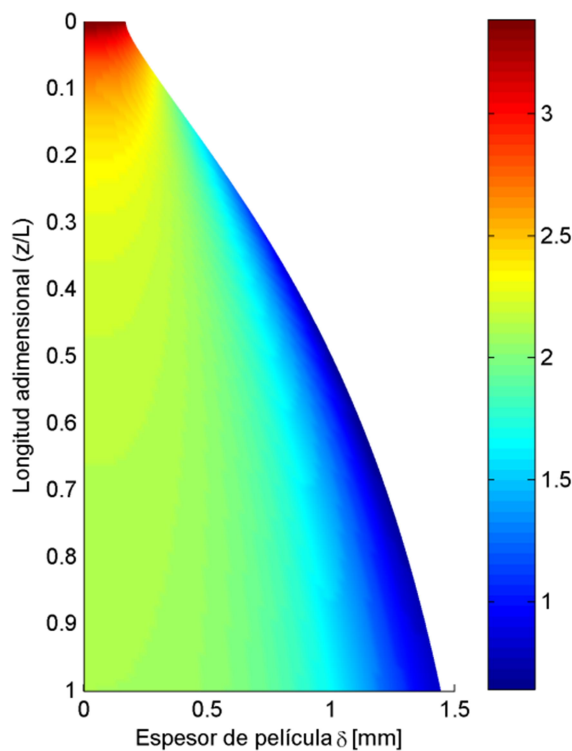


**Figura 2-13** Perfil de conversión de  $\text{SO}_3$  a lo largo del FFR obtenidos con el M2D. El símbolo corresponde al valor de planta



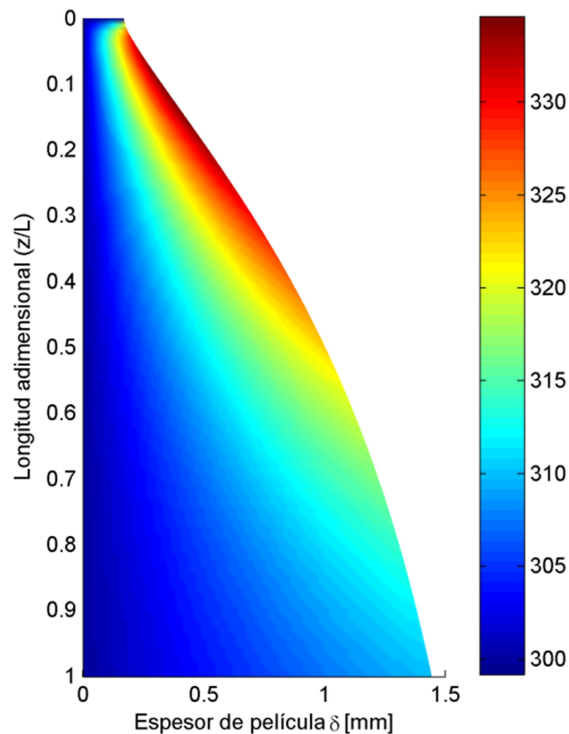
**Figura 2-14** Perfiles de concentración del TDB y  $\text{SO}_3$  en la película líquida a una distancia  $z/L=0.2$  en el FFR

En la Figura 2-15 se puede observar la distribución de la concentración de TDB en la película líquida. Al inicio del reactor existe una disminución importante de la concentración debido a que la presencia tanto de TDB y  $\text{SO}_3$  es alta, provocando una velocidad de reacción elevada. Es por ello que la concentración de TDB se estabiliza cuando la conversión de  $\text{SO}_3$  llega a valores cercanos al 100% (en la segunda mitad del reactor).



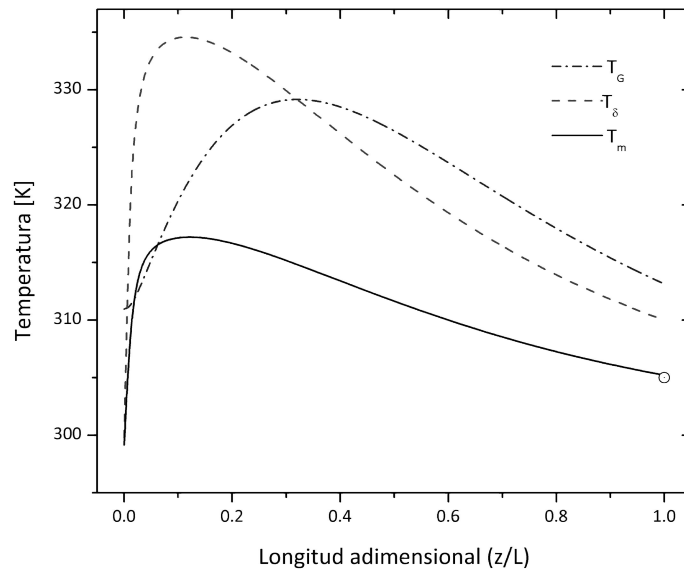
**Figura 2-15** Distribución de concentración de TDB a lo largo y ancho de la película líquida calculado con el M2D

Por otro lado, la distribución de temperaturas en la película líquida (ver Figura 2-16) predice una zona caliente cerca a la entrada del reactor al igual que con los modelos anteriores. Es posible predecir temperaturas cercanas a los 335 K, promovidas por la alta conversión de  $\text{SO}_3$ , en la primera sección del reactor la cual está directamente relacionada con la liberación de calor que eleva la temperatura en la película.

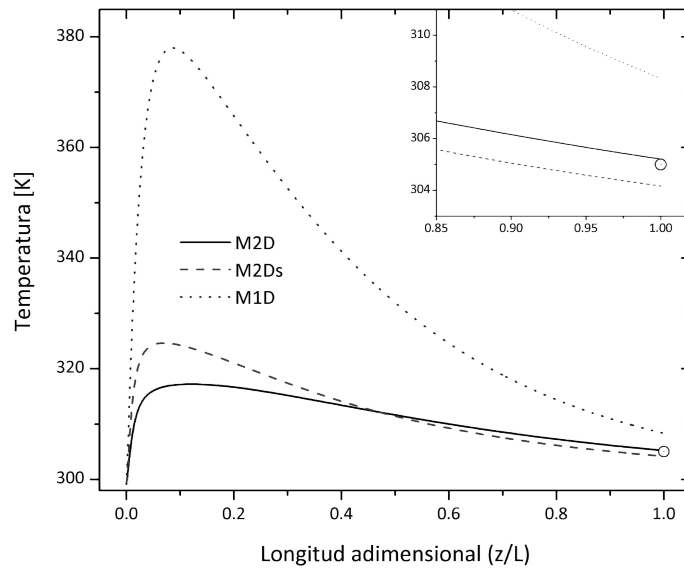


**Figura 2-16** Distribución de temperaturas en la película líquida del FFR calculada con el M2D

En la Figura 2-17 se observan los perfiles de temperaturas característicos de la película líquida así como la temperatura del gas. Este modelo predice temperaturas más bajas que el M2Ds en la primera sección del reactor, alcanzando la interfase una temperatura de 335 K y la media (calculada con la ecuación (2.42)) de 317 K. Sin embargo, la temperatura media de salida de la película líquida se aproxima al valor experimental en 0.1 K (0.03%) (El modelo M2Ds se aproxima en un 1 K por debajo), siendo una predicción más precisa que los otros modelos estudiados. Debido a que no se dispone de información de temperaturas internas del reactor, no es posible validar los picos internos.



**Figura 2-17** Perfiles de temperatura para el líquido en la interfase, para la fase líquida y para la fase gas a lo largo del FFR obtenidos con el M2D. El símbolo corresponde al dato de planta de la temperatura de salida del líquido



**Figura 2-18** Comparación de los 3 modelos estudiados en términos de perfil de temperatura media del líquido. El símbolo corresponde al valor de planta

El perfil de la temperatura media del líquido es el parámetro más importante en lo que al reactor de película destinado a la sulfonación conlleva. Es por eso que en la Figura 2-18 se expone una comparación final entre los perfiles obtenidos con los 3 modelos estudiados. En dicha Figura se observa la diferencia entre el M1D con los 2 modelos bidimensionales. Por otro lado se observa como el perfil descrito por el M2Ds alcanza mayores temperaturas que el descrito por el M2D, pero teniendo este último un mejor resultado comparándolo con el valor de planta, validando de esta forma las consideraciones e inclusiones del modelo propuesto (M2D).

No obstante, la inclusión de más ecuaciones diferenciales y aritméticas en el M2D en relación al M2Ds y M1D, implica un gasto computacional mayor. Se realizaron pruebas de tiempo de cálculo, basados en una misma estructura en el código hecho en Matlab®, usando un equipo estándar de procesador Intel Core i5 con 2.3 GHz de velocidad de reloj, y 4 Gb de memoria ram. En la Tabla 2-2 se exponen los resultados de dichas pruebas en términos de tiempo de rutina en los cálculos.

**Tabla 2-2** Tiempos de rutina empleados por los modelos estudiados en el capítulo, M1D, M2Ds y M2D - Para el caso de los modelos bidimensionales M2D y M2Ds, los cálculos se llevaron a cabo utilizando una discretización de 60 nodos en el coordenada radial (y).

<b>Modelo</b>	<b>Tiempo de rutina</b>
M1D	1.02 segundos
M2Ds	19.42 segundos
M2D	159.3 segundos

Es claro que el M2D al ser más complejo cuenta con una precisión mayor; no obstante, después de hacer la discretización por nodos, las ecuaciones diferenciales del M2D son aproximadamente el triple en número que las del M2Ds, requiriendo gran capacidad de procesamiento, evidenciado en el tiempo de cálculo tomado por las rutinas.

## 2.5 Conclusiones

Se estudiaron tres modelos para la simulación de un reactor industrial de película descendente, tomando como caso de estudio la sulfonación de tridecilbenceno. El primero de ellos, M1D, corresponde a un modelo unidimensional que tiene en cuenta los efectos de transferencia de masa y calor entre las fases involucradas, sin embargo, debido a que no considera efectos radiales en la película líquida, introduce errores en la predicción de las variables estudiadas. El segundo, M2Ds, es un modelo bidimensional que permitió estudiar la distribución de temperaturas sobre la película líquida, así como el cambio en el espesor de película, parámetros de calidad importantes en la producción de ácidos sulfónicos.

Además, se planteó un nuevo modelo, M2D, basado en modelos anteriores que, no obstante, incluyó modificaciones en las correlaciones empíricas para el cálculo de los coeficientes de transferencia de calor y masa en el gas, que aproximaron el sistema a condiciones más reales al tener en cuenta las condiciones puntuales en cada segmento del reactor. Por otro lado, también se plantearon condiciones de frontera o interacción entre fases nuevas, con el fin de tener en cuenta los efectos de la entalpía del  $\text{SO}_3$  que migraba desde el seno del gas hacia la interfase, así como la continuidad de la reacción en la interfase y la película de líquido; dando como resultado un modelo más complejo matemáticamente hablando, pero más real y preciso.

Se utilizó una adaptación del método de las líneas para la solución de los modelos bidimensionales, el cual permitió acoplar un método de discretización como las diferencias finitas con un método de integración numérica, predictor-corrector como el Runge-Kutta, permitiendo a su vez, tener en cuenta el cambio en el espesor de película.

Al comparar los resultados de los modelos con datos de planta, se encontró que el M2Ds así como el M2D se acercan, en términos de temperatura, al valor real con una desviación menor a 1 K (0.33%) para ambos casos, siendo más acertado el M2D; a su vez, en términos de conversión de  $\text{SO}_3$ , en el M2Ds se presentó la mayor desviación (aproximadamente 1.9 %), no obstante, es un error que se puede considerar bajo. Esto es una ventaja en términos computacionales porque, cuanto más precisa requiera ser la solución, más nodos se deben tomar en la fase líquida, y por cada nodo en esta fase,

para el M2Ds hay una ecuación diferencial, para el caso M2D hay tres. Esto implica un mayor costo y tiempo de cómputo en el M2D en comparación a los otros modelos. Cabe anotar que el M1D predice acertadamente la conversión de salida del reactor con desviación de aproximadamente 1 %; sin embargo, la temperatura difiere en 4 K (1.3%) lo que lo convierte el modelo con mayor desviación aunque con el menor requerimiento computacional (solución más rápida).

El M2Ds se presenta como un modelo matemático, computacionalmente más eficiente que el M2D, obteniendo resultados similares de acuerdo a los datos de planta disponibles. Cabe anotar que no existen datos *'de mitad de tubo'* de planta, por lo cual no se puede validar los perfiles internos de temperaturas (gas, líquido y fluido de enfriamiento) y concentraciones.





# Estudio del Comportamiento Dinámico del Reactor de Película Descendente

## RESUMEN

La operación dinámica del reactor industrial de película descendente, en el caso de la sulfonación de tridecibenceno, se estudia en este Capítulo. Se utiliza como base el modelo matemático en dos dimensiones simplificado (M2Ds) presentado en el Capítulo 2. Primero, se plantea la modificación al M2Ds con el fin de transformarlo a un modelo tipo transiente, incluyendo los términos dependientes del tiempo para los balances de energía de la película líquida, el gas y del fluido de servicio, así como el balance de materia de la corriente gaseosa. Luego, se presentan los resultados del estudio de estabilidad del punto de operación normal planteado en el Capítulo 2. Para ello se utiliza el método de los valores propios de la matriz Jacobiana. Como resultado se encontró que los valores propios son negativos, lo que significa que dicho punto de operación es estable. Por otro lado, se presenta el proceso de arranque del reactor, basado en información de una empresa local. Se puede observar el comportamiento de la película líquida así como de la corriente del gas a medida que en el reactor se inicia la reacción de sulfonación. Se encontró que la película líquida aumenta 900% su espesor inicial durante el proceso de arranque (medido a la salida del reactor) y que el sistema tiene una poca inercia (manifestada en un sobre-impulso en la respuesta de la temperatura media de salida del líquido; sin embargo, dicho sobre-impulso es de alrededor de 0.1 K, lo cual lo hace despreciable para efectos prácticos y, por tanto, se puede asumir que el sistema tiene una respuesta de primer orden. Por otro lado, se simuló perturbaciones al sistema con cambios de presión total del gas, con el fin de observar la respuesta en la temperatura de salida del líquido. Se encontró que el sistema se demora 21 segundos en estabilizarse, aunque en otro punto de operación diferente al original; sin embargo, sin retraso en la respuesta.

### 3.1 Introducción

El análisis dinámico de reactores químicos es un campo de estudio importante para la industria. Permite predecir su estabilidad además de brindar información importante acerca de la respuesta del sistema ante perturbaciones en la operación, e incluso en los procesos de arranque y parada del reactor.

Los reactores tubulares, dentro de los cuales se encuentra el reactor de película descendente (FFR), han sido objeto de estudios de estabilidad, por lo general de manera paramétrica (Morud & Skogestad, 1998; Winkin *et al.*, 2000; Wu & Peng, 2011; Peralta & Córdona, 2007; Ajbar *et al.*, 2001; Alopaeus *et al.*, 2008; Parvasi *et al.*, 2009; Amariei *et al.*, 2007; Van Elk *et al.*, 2000; Manenti *et al.*, 2013; Xu & Weisner, 2012; Coselli Vasco de Toledo *et al.*, 2001; Rahimpour *et al.*, 2009; Rezaie *et al.*, 2005; Van Elk *et al.*, 2001; Bahroun *et al.*, 2010; Koc *et al.*, 2011). En dichos estudios se analizan las condiciones de operación en las cuales el reactor puede ser inestable: *v. g.*, elevaciones súbitas de temperatura, productos fuera de especificación, subproductos no deseados, o apagados del sistema. Es común encontrar estudios sobre casos reales de accidentes en reactores industriales, en especial para sistemas altamente exotérmicos (Morud & Skogestad, 1998). Sin embargo, hasta nuestro conocimiento, no se han presentado en la literatura estudios dinámicos sobre sulfonaciones, como tampoco en reactores de película descendente. Existen estudios de estabilidad en reactores tubulares heterogéneos (dos o más fases) (Bahroun *et al.*, 2010; Van Elk *et al.*, 2000; Van Elk *et al.*, 2001; Alopaeus *et al.*, 2008; Bayat *et al.*, 2013a; Bayat *et al.*, 2013b) como por ejemplo para la hidrogenación de benceno (la cual es una reacción gas-líquido igual que la de sulfonación), los cuales dan pautas para el análisis de este tipo de sistemas.

Otro punto a considerar es el análisis dinámico multidimensional. En las simulaciones de los FFR es importante tener en cuenta los efectos radiales de temperatura y concentración en la película líquida. En el Capítulo 2, se estudió la operación de este reactor en la sulfonación de tridecilbenceno y se explicó la importancia de tener en cuenta el cambio en el espesor de película. Tal característica de la película está sujeta a otras variables y parámetros de operación del reactor. Por lo tanto, en un análisis dinámico la variación de la película debe ser tomada en cuenta.

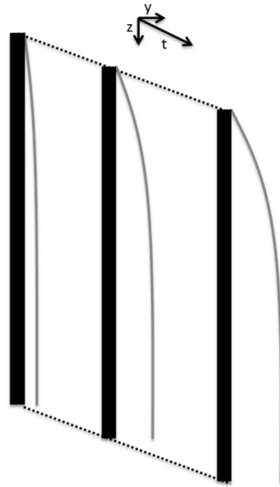
En este Capítulo se solucionará el sistema transiente del FFR utilizando el modelo en 2 dimensiones simplificado (M2Ds) presentado en el Capítulo 2, usando el método de las líneas como herramienta de solución, pero ahora adaptado al sistema transiente (Manenti *et al.*, 2013; Häfele *et al.*, 2005). Se presenta el comportamiento del sistema ante diferentes casos de proceso como lo son el “arranque” y el “apagado” del reactor, así como perturbaciones de tipo operacional, en donde se altera un parámetro importante en reactores que tienen gases como corrientes principales: la presión. Vale la pena recordar que la reacción de sulfonación es altamente exotérmica. Por tanto, alteraciones inesperadas en las condiciones de operación pueden generar elevaciones indeseadas de temperatura sobre la película líquida y el gas. El estudio que se presenta a continuación da una muestra de la dinámica del reactor de película descendente, convirtiéndose en una herramienta predictiva importante para conocer la respuesta del sistema ante la variación de condiciones de proceso.

### 3.2 Modelo Matemático del Sistema Dinámico

En el Capítulo 2 se estudiaron diferentes modelos del FFR (M1D, M2Ds y M2D) y se implementaron para la simulación de la sulfonación de tridecibenceno (TDB). Las simulaciones arrojaron resultados acertados en términos de temperatura de salida del líquido y de conversión de  $\text{SO}_3$ , tanto para el M2Ds así como para M2D, diferenciándose únicamente por décimas en el porcentaje de error; sin embargo, el M2D ofrece más información del sistema al incluir dos balances de materia en la fase líquida pero a costa de un mayor gasto de computacional (mayor número de ecuaciones diferenciales). Este último detalle es importante tenerlo en cuenta para los análisis de operación de un equipo. Es por ello que se decidió tomar el M2Ds como modelo base para el estudio dinámico ya que, incluso al contar con menos ecuaciones diferenciales, la predicción de los datos de planta es acertada tomando sólo un 30% aproximadamente del tiempo de cómputo que toma la solución del M2D (Tabla 2-1).

Los modelos M2Ds y M2D están compuestos de ecuaciones diferenciales ordinarias (gas y líquido de enfriamiento) y ecuaciones diferenciales parciales de segundo orden (líquido reaccionante). Estas ecuaciones ((2.4) a (2.6) y (2.26) a (2.37)) están presentadas en estado estable (no hay términos dependientes del tiempo); sin

embargo, dichos balances son simplificaciones de un modelo más completo, basado en las ecuaciones de Navier-Stokes, el cual incluye un término dependiente del tiempo. Este término se puede adaptar a los balances de materia y calor del FFR. En este caso al sistema se le suma una variable independiente: el tiempo ( $t$ ), elevando la complejidad del proceso de solución. En la Figura 3-1 se puede observar el esquema de coordenadas usado en el sistema, tomando como ejemplo la fase líquida reaccionante y el cambio del espesor de película con el tiempo.



**Figura 3-1** Esquema de coordenadas usado en el modelamiento transiente del reactor de película descendente

#### Balances de energía – PELÍCULA LÍQUIDA

$$\frac{\partial T_L}{\partial t} = -u_z \cdot \frac{\partial T_L}{\partial z} + \alpha \cdot \frac{\partial^2 T_L}{\partial y^2} \quad (3.1)$$

#### Balances de materia y energía – FASE GAS

$$\frac{\partial T_G}{\partial t} = -u_G \cdot \frac{\partial T_L}{\partial z} + \frac{u_G \cdot h_G \cdot (T_L - T_G)}{W_G \cdot C_{pG} \cdot MM_G} \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial X_{SO_3}}{\partial t} = -u_G \cdot \frac{\partial X_{SO_3}}{\partial z} + \frac{u_G \cdot k_G \cdot P_{pSO_3}}{W_G} \quad (3.3)$$

**Balances de energía – FLUIDO DE SERVICIO**

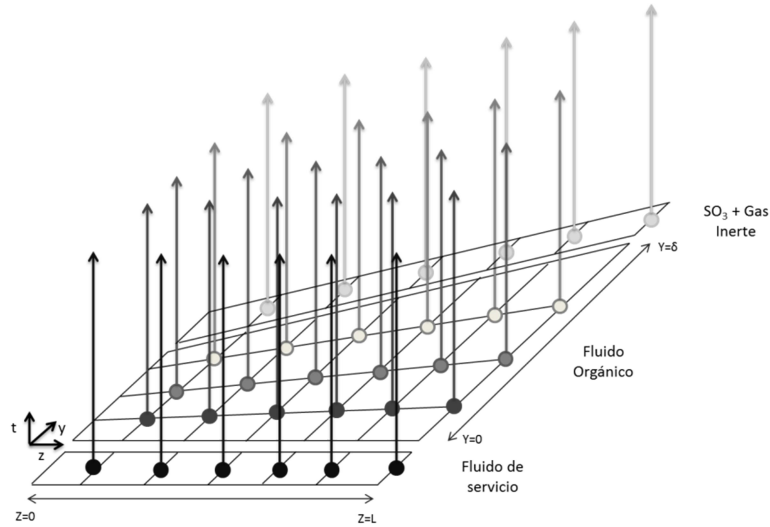
$$\frac{\partial T_W}{\partial t} = -u_W \cdot \frac{\partial T_L}{\partial z} - \frac{u_W \cdot U_W \cdot (T_L - T_W)}{W_G \cdot C_{p_G} \cdot MM_G} \quad (3.4)$$

En las ecuaciones (3.1) a (3.4) se presentan los balances del M2Ds modificados, incluyendo la dependencia del tiempo. Estos cambios no implican alteraciones en las condiciones de frontera para el sistema presentadas en el Capítulo 2 (ver ecuaciones (2.16) a (2.18)). El set de ecuaciones para calcular el espesor de película (ecuaciones (2.11) a (2.14)), correspondientes al balance de momento, también permanecen inalterables. Las correlaciones empíricas utilizadas en la solución del M2Ds en el Capítulo 2, tampoco cambian (ecuaciones (2.1) y (2.2)).

Cabe anotar que la inserción de términos dependientes del tiempo agrega un nivel de complejidad a la solución del sistema; en estado estable (sin términos dependientes del tiempo), el sistema correspondía a un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden (balances en el gas y el líquido de enfriamiento), más las ecuaciones diferenciales parciales (2 coordenadas) de segundo orden; ahora, con el tiempo como variable independiente, existen 3 coordenadas en las cuales el sistema se desenvuelve.

### 3.3 Método de Solución

En el Capítulo 2 se presentó el método de las líneas para solucionar los modelos M2Ds y M2D. Dicho método puede ser adaptado para la solución del sistema transiente agregando un término en función del tiempo. El procedimiento que se utilizó para la solución del sistema en estado no estacionario es una adaptación del método de las líneas (Figura 3-2), en donde la discretización de las PDEs, junto con las ODEs correspondientes a los balances unidimensionales de las demás fases del sistema, se realiza tanto en dirección  $z$  como en dirección  $y$ . Resultando una maya de nodos sobre la superficie de la película líquida, así como sobre el gas y el líquido de enfriamiento. Cada uno de esos nodos se convierte en una ecuación diferencial ordinaria dependiente del tiempo.



**Figura 3-2** Esquema de discretización de la película líquida, la fase gas y el fluido de servicio. Cada punto sobre la malla corresponde a un nodo en la posición  $i$  (coordenada  $z$ ) y  $j$  (coordenada  $y$ )

Las fórmulas matemáticas de los balances discretizados son presentados en las ecuaciones (3.5) a (3.8). Para dicha transformación se usaron diferencias finitas en direcciones  $z$  y  $y$  para el líquido reaccionante, y en  $z$  para los balances del gas y del fluido de servicio; siendo  $h_z$  el tamaño de la discretización en la dirección  $z$ , y  $h_y$  en la dirección  $y$ .

**Balance de energía de la película líquida:**

$$\frac{\partial T_{i,j}}{\partial t} = -u_z \cdot \frac{(T_{i,j} - T_{i-1,j})}{h_z} + \alpha \cdot \left( \frac{T_{i,j+1} - 2 \cdot T_{i,j} + T_{i,j-1}}{h_y^2} \right) \quad (3.5)$$

**Balances de energía y masa del gas:**

$$\frac{\partial T_{G_i}}{\partial t} = -u_G \cdot \left( \frac{T_{G_i} - T_{G_{i-1}}}{h_z} \right) + \frac{u_G \cdot h_G \cdot (T_{i,\delta} - T_{G_i})}{W_G \cdot C p_G \cdot MM_G} \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial X_{SO3_i}}{\partial t} = -u_G \cdot \left( \frac{X_{SO3_i} - X_{SO3_{i-1}}}{h_z} \right) + \frac{u_G \cdot k_G \cdot P p_{SO3_i}}{W_G} \quad (3.7)$$

**Balances de energía del fluido de servicio:**

$$\frac{\partial T_{W_i}}{\partial t} = -u_W \cdot \left( \frac{T_{W_i} - T_{W_{i-1}}}{h_z} \right) - \frac{u_W \cdot U_W \cdot (T_{i,\delta} - T_{W_i})}{W_W \cdot C p_W \cdot MM_W} \quad (3.8)$$

Debido a que el dominio de la película líquida cambia según las condiciones de operación del reactor (la película líquida cambia de tamaño y forma debido a los cambios de temperatura, composición y por ende la viscosidad), se planteó un algoritmo de solución para el sistema (ver Figura 3-3). Dicho algoritmo consiste en utilizar un método de Runge-Kutta (ODE23S) para solucionar el conjunto de ecuaciones diferenciales; sin embargo, en cada paso del integrador es necesario recalculer las condiciones de la película líquida para llevar en consideración las dimensiones de la película líquida.

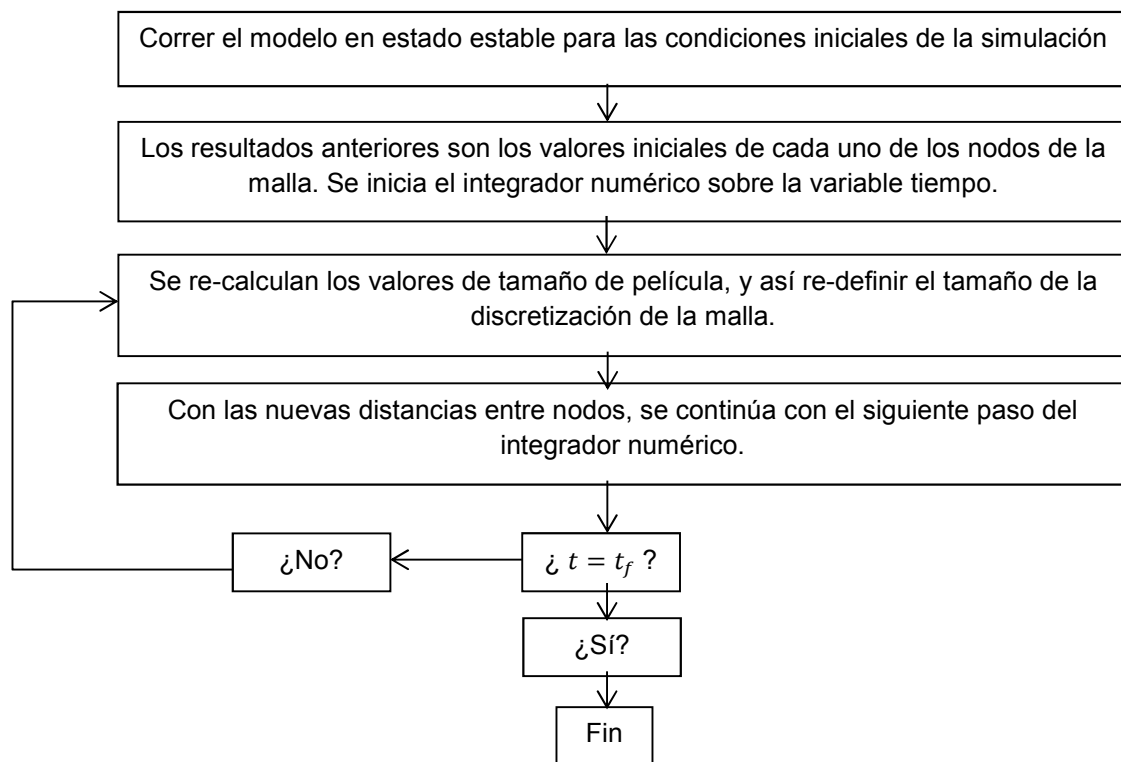


Figura 3-3 Algoritmo de cálculo seguido para la simulación en estado transiente del FFR

## 3.4 Casos de estudio y Resultados

### 3.4.1 Análisis del Estado Operación Normal (estado estable)

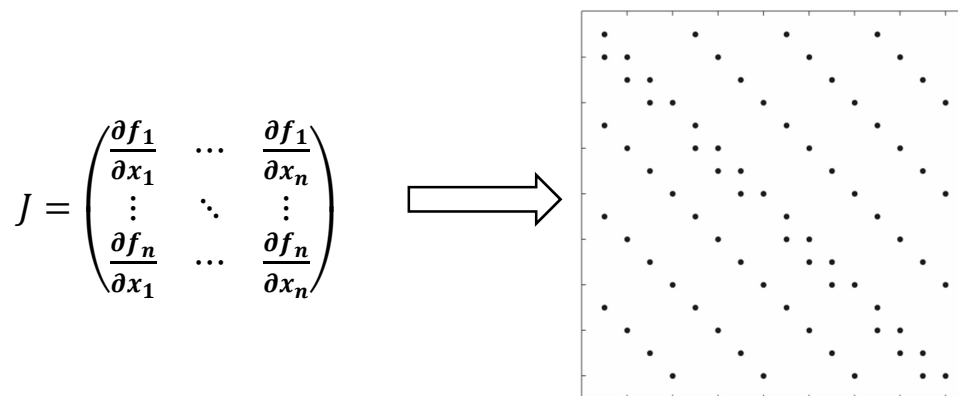
Con el fin de determinar matemáticamente la estabilidad del punto de operación normal del reactor (Capítulo 2), se realizó un estudio matemático para determinar a partir de los valores propios de la matriz Jacobiana conformada por las ecuaciones

diferenciales de cada uno de los nodos involucrados, tanto en la malla de la película líquida como los que conforman la malla del flujo de gas y del fluido de servicio.

El procedimiento utilizado está basado en los análisis de estabilidad de reactores de mezcla continua (Padmanabhan & Lapidus, 1977; Perlmutter, 1972; Bequette, 1998), y se adaptó para el caso del FFR en operación normal:

- Obtener la matriz Jacobiana ( $J$ ) del modelo del sistema en estado estacionario.
- Calcular los valores propios de la matriz Jacobiana
- Aplicar los criterios de caracterización del estado estacionario

La Jacobiana se define como la matriz de las derivadas parciales de las funciones del modelo respecto a las variables involucradas en cada nodo. En el caso del FFR y el M2Ds, se tomaron las ecuaciones diferenciales de cada nodo en estado estable ( $df/dt = 0$ ), y se le calcularon las derivadas parciales de cada una de ellas cuyas variables en este caso son los valores puntuales de temperatura (en el caso del líquido reaccionante, fluido de servicio y gas), así como de conversión (gas), organizándolas en una matriz (Figura 3-4). Dicho cálculo se realizó de manera numérica usando diferencias finitas centradas, con un tamaño de paso de  $1 \times 10^{-5}$ .

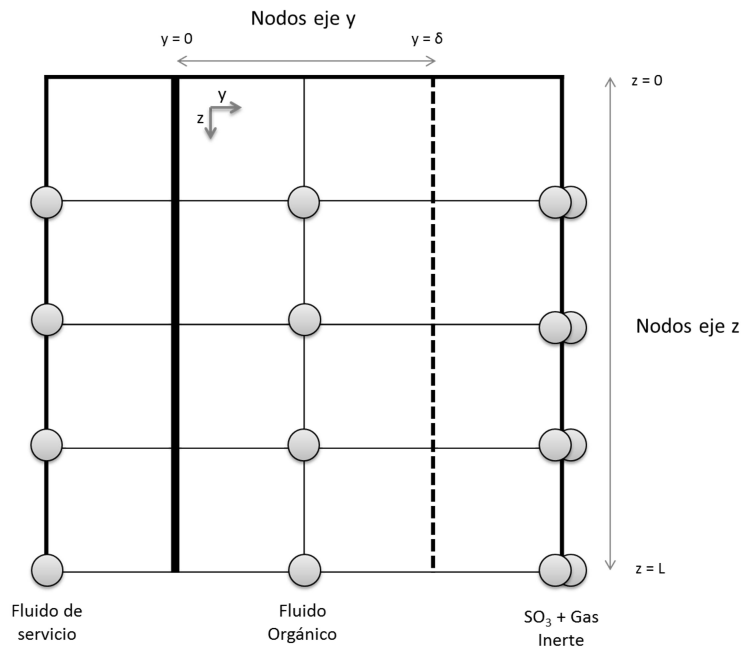


**Figura 3-4** Izquierda – Representación matemática de la matriz Jacobiana. Derecha: Representación gráfica de la matriz Jacobiana del modelo M2Ds transiente (5 nodos en la dirección  $z$  y 3 en la dirección  $y$ ).

Cabe anotar que el tamaño de la matriz Jacobianda depende del número de nodos escogido para cada una de las coordenadas ( $z$  y  $y$ ), ya que este número determina la cantidad de ecuaciones diferenciales (ecuaciones (3.5) a (3.8)). Para el caso del estudio de la estabilidad del sistema en el punto de operación se tomaron como base 5 nodos sobre el eje  $z$ , y 3 sobre el eje  $y$ , representativos de una malla más fina (mayor número de nodos), la cual implicaría un mayor tiempo de cálculo y, a su vez, una Jacobiana más grande y más valores propios. En la Figura 3-4 se puede observar la incidencia de las variables sobre las ecuaciones diferenciales que conforman el sistema demostrándose el acoplamiento secuencial de los nodos.

Los valores propios ( $\lambda$ ) de la matriz Jacobiana se calculan por medio de la ecuación (3.9), en donde  $I$  es la matriz identidad de igual tamaño a la matriz Jacobiana.

$$\det(J - \lambda \cdot I) = 0 \quad (3.9)$$



**Figura 3-5** Esquema de distribución de las ecuaciones diferenciales sobre cada uno de los nodos de la discretización. Los puntos grises corresponden a las ecuaciones diferenciales utilizadas

Los nodos donde se encuentran repartidas las ecuaciones diferenciales se pueden visualizar en la Figura 3-5; están repartidos en las 3 fases que componen el sistema, 4 ODEs correspondientes a la fase del fluido de servicio, 4 a la película líquida y 8 al gas (esto debido a que cuenta con balance de energía y materia – por cada nodo son dos ecuaciones diferenciales-). En dicha Figura, se debe tener en cuenta que los nodos de la fase líquida que están ubicados en la pared del tubo ( $y = 0$ ) y los que están sobre la interfase ( $y = \delta$ ), ya se encuentran acoplados a los nodos colindantes por medio de las condiciones de frontera, por ende no representan una ecuación diferencial aparte. Por otro lado, los nodos ubicados a la entrada del reactor ( $z = 0$ ) tampoco se tienen en cuenta ya que son las condiciones de alimentación al reactor.

**Tabla 3-1** Lista de valores propios del estado estable de operación normal (para 16 ecuaciones diferenciales)

$\lambda$							
-116,7153	-105,5394	-100,0102	-96,4592	-4,3233	-0,2509	-0,2673	-0,3045
$\lambda$							
-0,4932	-2,7362	-2,2400	-2,3329	-2,1176	-1,3863	-1,1876	-1,0813

En la Tabla 3-1 se pueden observar los valores propios resultantes; para este punto de operación del reactor, todos los valores propios son negativos y no tienen parte imaginaria, que según las tablas de criterios (Gómez García *et al.*, 2012, Smith & Corripio, 1991; Ogata, 1998), demuestra estabilidad en el modelo. En la tabla 3-2 se muestra un resumen de los criterios de estabilidad usados en esta tesis.

**Tabla 3-2** Criterios de estabilidad del sistema teniendo en cuenta los valores propios del modelo

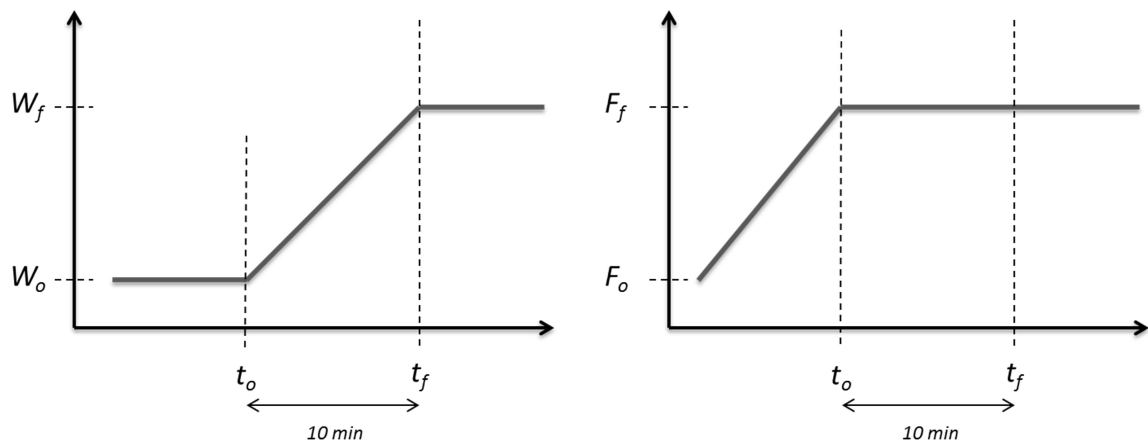
Valores propios ( $\lambda$ )	Carácter del estado estacionario
$\text{Re}(\lambda_i) < 0$ y $\text{Re}(\lambda_j) < 0$	Estable
$\text{Re}(\lambda_i) < 0$ y $\text{Re}(\lambda_j) > 0$	Inestable tipo silla
$\text{Re}(\lambda_i) > 0$ y $\text{Re}(\lambda_j) > 0$	Inestable
$\text{Re}(\lambda_i) = \text{Re}(\lambda_j) < 0$ , $\lambda_i$ y $\lambda_j$ complejos conjugados	Espiral estable
$\text{Re}(\lambda_i) = \text{Re}(\lambda_j) > 0$ , $\lambda_i$ y $\lambda_j$ complejos conjugados	Espiral inestable
$\text{Re}(\lambda_i) = \text{Re}(\lambda_j) = 0$ , $\lambda_i$ y $\lambda_j$ complejos conjugados	Ciclo límite

### 3.4.2 Arranque del Reactor

**Nota:** La simulación del arranque del reactor se llevó a cabo usando 20 nodos sobre el eje  $y$ , y 40 sobre el eje  $z$ .

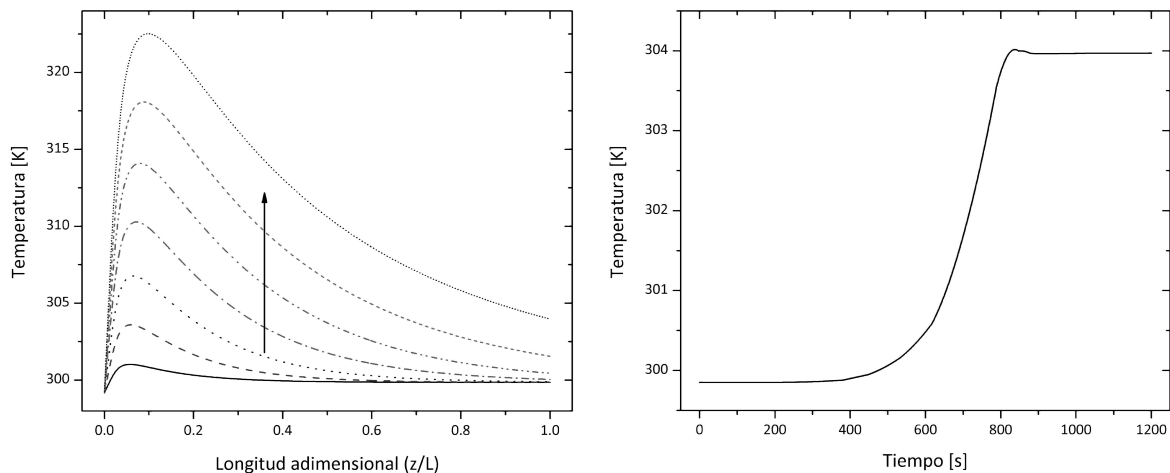
Dentro de los análisis dinámicos que se realizan para estudiar la estabilidad de un sistema se encuentra el arranque del reactor. De acuerdo con la información suministrada por una empresa local, la cual cuenta con un FFR para la producción de ácidos sulfónicos, el encendido del reactor se lleva a cabo de la siguiente forma (ver Figura 3-6):

- Se inicia la corriente de líquido de enfriamiento.
- Se inicia la corriente de líquido reaccionante, llevándola hasta su valor de operación normal (Tabla 2-1).
- Se inicia el flujo de gas, pero sin presencia alguna de  $\text{SO}_3$ . Se lleva hasta el valor total de operación como si estuviera fluyendo  $\text{SO}_3$  + gas inerte por el sistema.
- Se eleva la concentración de  $\text{SO}_3$  en la corriente de gas durante 10 minutos hasta alcanzar el valor de operación de estado estable. ( $t_o = 200 \text{ s} - t_f = 800 \text{ s}$ ).



**Figura 3-6** Esquema de arranque del reactor. Izquierda – Perfil de la concentración másica de  $\text{SO}_3$  ( $W$ ), en la corriente gaseosa respecto al tiempo. Derecha – Perfil del flujo total de gas respecto al tiempo ( $t_o = 200 \text{ s} - t_f = 800 \text{ s}$ )

Uno de los parámetros más importantes en el análisis de FFRs destinados a la sulfonación es la temperatura media del líquido. Siguiendo el esquema de la Figura 3-6, en la Figura 3-7 se puede ver el progreso de este parámetro respecto al tiempo. En dicha gráfica, el proceso de arranque se inicia cuando han transcurrido 200 segundos de la simulación, esto con el fin de asegurar estabilidad en el modelo antes de iniciar la perturbación (incremento de la concentración de  $\text{SO}_3$  en el gas). La temperatura media de salida (derecha) incrementa su valor lentamente, hasta alcanzar su valor de estado estable; sin embargo, se puede observar que el modelo presenta un sobre-impulso pequeño en el final del proceso de arranque, sugiriendo un efecto de inercia de la película líquida lo cual significaría una respuesta de segundo orden a alteraciones de este tipo, claro que dicho sobre-impulso es de alrededor de 0.1 K y por tanto despreciable para efectos prácticos, pudiéndose aproximar a una respuesta de primer orden.

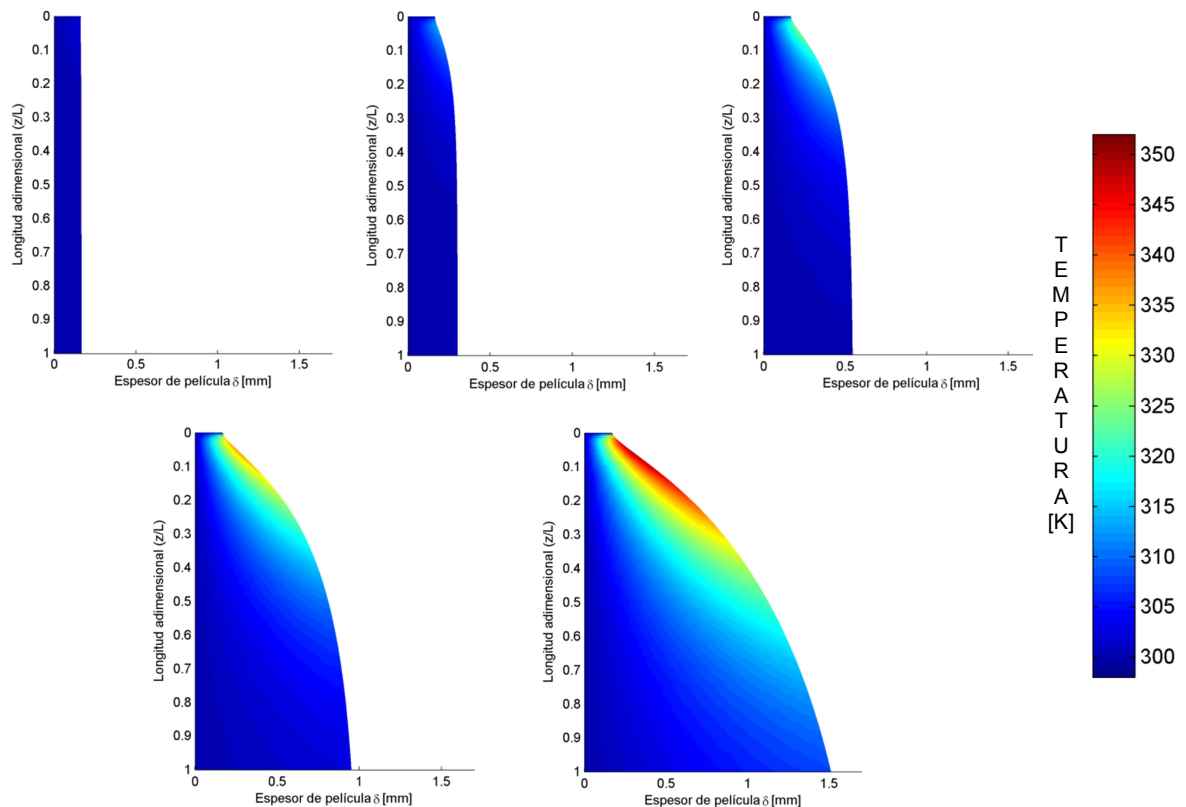


**Figura 3-7** Izquierda - Perfiles de temperatura media del líquido a lo largo del reactor respecto al tiempo. Derecha – Perfil de la temperatura media de salida del líquido respecto al tiempo ( $t_o = 200 \text{ s} - t_f = 800 \text{ s}$ )

El perfil de temperatura media a lo largo del reactor presenta una leve subida a la entrada del equipo, incluso cuando no hay presencia de  $\text{SO}_3$  en el gas (no hay reacción), esto se debe a que el gas entra a una temperatura mayor que la del líquido, provocando tal variación.

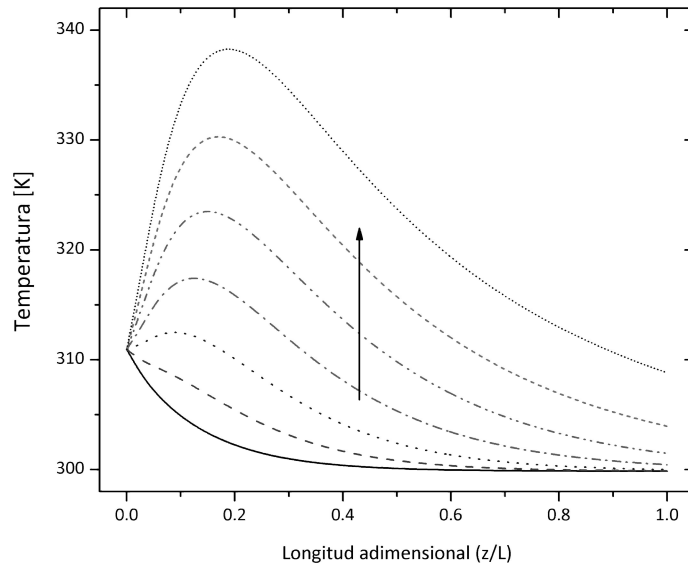
## Descendente

En el set de Figuras 3-8 se puede observar la progresión de la película líquida en diferentes momentos del arranque del reactor. Cada Figura corresponde a un instantánea de la película en intervalos de tiempo de 2.5 minutos. Es posible observar como la temperatura aumenta, generando los gradientes analizados en el Capítulo 2, comenzando en la entrada del reactor. Por otro lado, en éstas se observa cómo el espesor de la película va aumentando a medida que la concentración de  $\text{SO}_3$  va en aumento, hasta llegar al valor de operación.



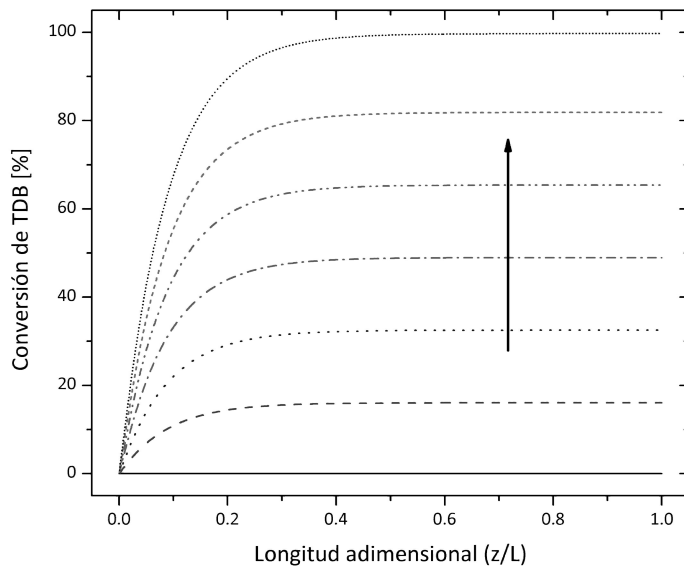
**Figura 3-8** Superficies de distribución de temperatura en la película líquida durante el arranque del reactor

Respecto a la fase gas, al iniciar el proceso, como no hay reacción, este es enfriado por la película líquida; sin embargo, una vez comienza el proceso reactivo, la temperatura va en aumento (Figura 3-9), hasta conseguir el perfil característico de operación, con un máximo cercano a los 340 K.



**Figura 3-9** Perfiles de temperatura gas a lo largo del reactor respecto al tiempo

Por otro lado, se calcularon los perfiles de conversión de TDB (Figura 3-10), evidenciándose su aumento progresivo según avanza el tiempo, debido a la mayor presencia de  $\text{SO}_3$ . Dicho comportamiento implica un aumento de la viscosidad y de temperatura, en especial dentro del 20% inicial del reactor, provocando un incremento en el espesor de película de alrededor de 900% su valor inicial (Figura 3-8).



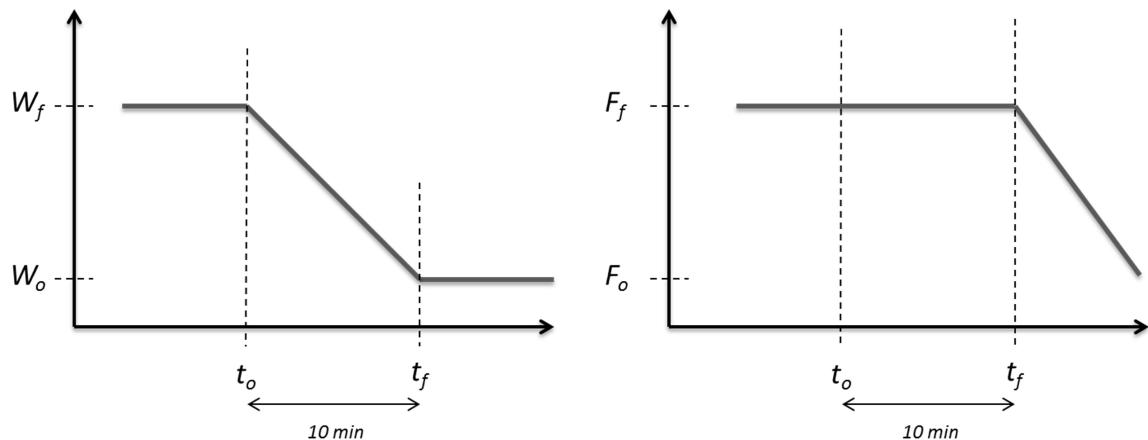
**Figura 3-10** Perfiles de conversión de TDB a lo largo del reactor respecto al tiempo

### 3.4.3 Apagado del Reactor

**Nota:** La simulación del apagado del reactor se llevó a cabo usando 20 nodos sobre el eje  $y$ , y 40 sobre el eje  $z$ .

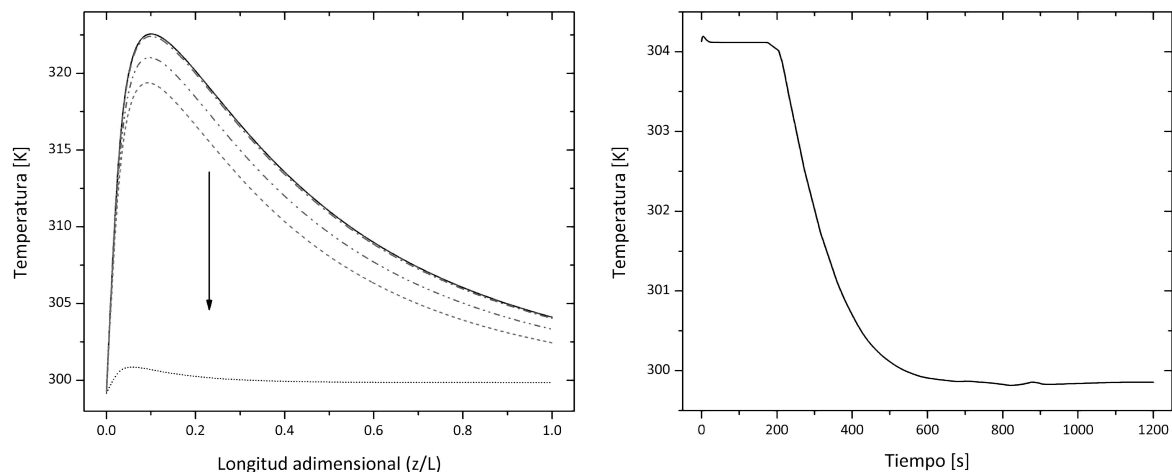
El procedimiento de apagado del reactor es inverso al de encendido, siguiendo los pasos descritos a continuación (Figura 3-11):

- Se disminuye la concentración de  $\text{SO}_3$  en la corriente gaseosa desde el valor de operación normal (10% w/w) hasta llegar a 0, manteniendo el flujo total de gas constante.
- Una vez que en la corriente gaseosa sólo haya gas inerte, se comienza a disminuir el flujo de total de gas ( $t_o = 200 \text{ s} - t_f = 800 \text{ s}$ ).
- Luego, se procede a bajar el flujo de líquido orgánico, hasta que el reactor quede vacío.
- Se interrumpe el flujo de servicio para enfriamiento.



**Figura 3-11** Esquema de apagado del reactor. Izquierda – Perfil de la concentración másica de  $\text{SO}_3$  ( $W$ ), en la corriente gaseosa respecto al tiempo. Derecha – Perfil del flujo total de gas respecto al tiempo ( $t_o = 200 \text{ s} - t_f = 800 \text{ s}$ )

En la Figura 3-12 se pueden observar los perfiles de la temperatura media del líquido y a la salida del reactor respecto al tiempo. La temperatura sufre una caída pronunciada al inicio de la perturbación, para luego suavizar la respuesta hasta el valor de estado estable en el punto de apagado. Los perfiles a lo largo del reactor (Figura 3-12 izquierda) son instantáneas tomadas en los mismos tiempos que fueron tomadas las del proceso de arranque (Figura 3-7 izquierda); sin embargo, debido a la caída pronunciada en los primeros segundos de la perturbación, el perfil cae rápidamente a diferencia del proceso de arranque.



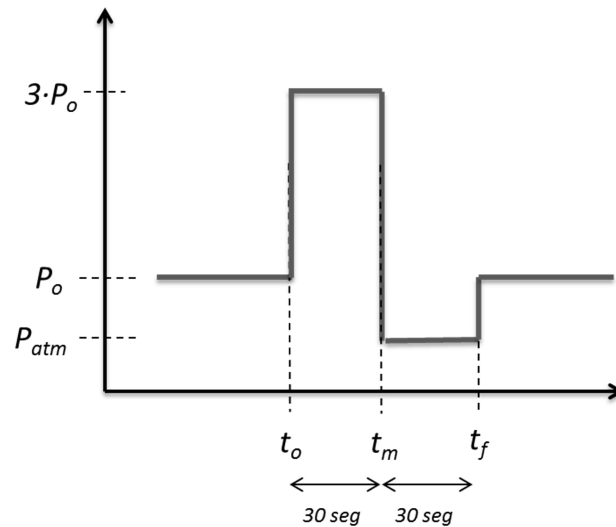
**Figura 3-12** Perfil de la temperatura media del líquido a la salida durante el proceso de apagado ( $t_o = 200\text{ s} - t_f = 800\text{ s}$ )

El modelo, a diferencia del proceso de arranque, no presentó signos de inercia sobre la respuesta representada en un sobre-impulso sobre la respuesta. Al ser ésta más suave, al llegar hacia el valor final se reduce dicho efecto. En el perfil de respuesta contra el tiempo es posible ver ciertas alteraciones luego de 800 s, debido a errores numéricos del integrador (se hicieron pruebas disminuyendo el tamaño de paso del integrador; resultando en que el perfil se hace más suave en esta sección).

### 3.4.4 Perturbaciones en la Presión Total del Reactor

**Nota:** La simulación de las perturbaciones en el reactor se llevó a cabo usando 20 nodos sobre el eje  $y$ , y 40 sobre el eje  $z$ .

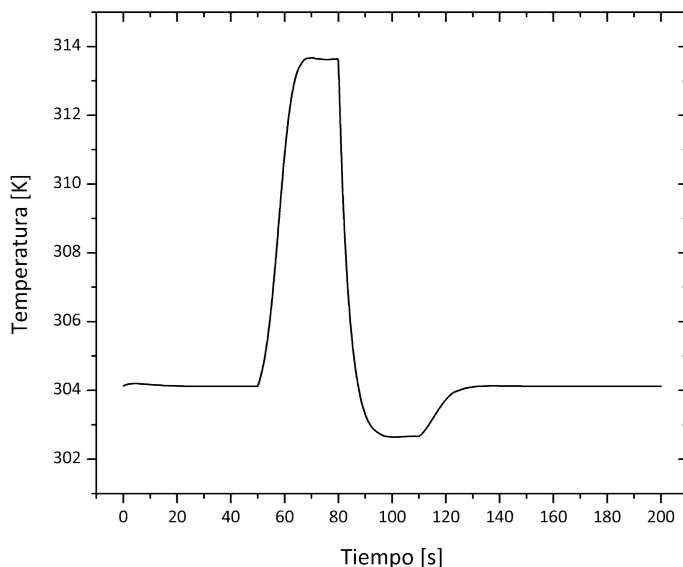
Eventualidades durante los procesos químicos se presentan cotidianamente, por ello es necesario conocer la respuesta de los sistemas a estas perturbaciones. Una de las más comunes en los procesos que manejan gases como flujos de proceso es el cambio en la presión, sean compresiones o descompresiones, así como oscilaciones. En algunas empresas dedicadas a la sulfonación, el gas usado para la reacción ( $\text{SO}_3$ ) proviene de otra planta y enlaza directamente al proceso de producción, como en el caso de la empresa local que colabora con este trabajo; por ende, cualquier variación en las condiciones de operación en la empresa proveedora del gas incide directamente, como perturbaciones, en el funcionamiento del reactor de película descendente. Es por ello que en esta sección se estudió el efecto que tiene una variación de la presión del flujo gaseoso (Figura 3-13) sobre el desempeño del reactor.



**Figura 3-13** Esquema de perturbación sobre la presión del sistema ( $t_o = 50s$ –  $t_m = 80s$   $t_f = 110s$ )

Dicho esquema simula condiciones de compresión y descompresión súbita en el sistema, con el fin de observar la respuesta del modelo a dichas perturbaciones. Para la simulación, se partió del reactor en el estado estable de operación normal; cuando el tiempo supera los 50 segundos, la presión fue aumentada hasta 3 veces su valor original. Pasados 30 segundos, la presión disminuyó hasta el valor de presión atmosférica, para luego de otros 30 segundos, retornar al valor de operación normal.

En la Figura 3-14 se observa la respuesta del modelo en la temperatura media de salida del líquido. Se observa como al aumentar la presión, la temperatura se incrementa; esto se debe a que la presión parcial del  $SO_3$  en el gas aumenta, provocando que la fuerza guía para la difusión de  $SO_3$  hacia la interfase aumenta (es directamente proporcional). La temperatura aumenta cerca de 10 K, afectando las características del producto ya que la viscosidad es función de la temperatura así como el color.



**Figura 3-14** Perfil de la temperatura media de salida del líquido respecto al tiempo – Respuesta a las alteraciones sobre la presión

Se encontró que la respuesta del modelo a la perturbación, tanto en aumento como en disminución de la presión, tiene una respuesta característica de un sistema de primer orden, no se encontraron sobre-impulsos, ni oscilaciones en las respuestas. Por otro lado, el sistema toma 21 segundos en estabilizarse luego de las perturbaciones sobre la presión. Dicho comportamiento se observó tanto en las compresiones, como en la descompresión. Por último, se pudo observar que a pesar de las grandes perturbaciones sobre la presión, el reactor volvió a trabajar sobre el punto original de operación a pesar de los grandes cambios en la presión y temperatura media de salida del líquido, la cual durante proceso de perturbaciones varió cerca de 11K.

### 3.5 Conclusiones

Se planteó un modelo transiente basado en el M2Ds estudiado en el Capítulo 2; a éste se le incluyeron los términos dependientes del tiempo. Para solucionarlo se aplicó el método de las líneas con malla adaptativa, pudiéndose observar el comportamiento del sistema con el tiempo. Estudios dinámicos de este estilo no han sido encontrados en la literatura hasta la fecha.

Se estudió la estabilidad del punto de operación normal del reactor por medio de la metodología de los valores propios. Se calculó la Jacobiana del sistema de ecuaciones diferenciales resultante de la discretización de la película líquida, así como de la corriente de gas y de fluido de servicio. Como resultado se encontró que el sistema en el punto de operación es estable no-oscilatorio debido a que los valores propios calculados son negativos.

Como parte del análisis dinámico del FFR en el proceso de sulfonación de tridecibenceno, se estudiaron los procesos de arranque y apagado del reactor, así como el comportamiento del sistema a perturbaciones en la presión total del gas. Los procesos de arranque y apagado siguieron el protocolo señalado por una empresa local, encontrándose una respuesta de primer orden a las perturbaciones.



## Conclusiones y Perspectivas

En el desarrollo de esta Tesis de Maestría en Ingeniería Química, se estudiaron las características de los reactores de película descendente, así como su uso en la producción de surfactantes aniónicos por medio de la sulfonación de alquilbencenos lineales (específicamente la sulfonación de tridecilbenceno). Por iniciativa de una empresa local, se encontró la necesidad de contar con una herramienta versátil para la simulación de este tipo de procesos; de manera que se represente un modelo fenomenológico coherente con las condiciones especiales del sistema reaccionante, tales como: su carácter altamente exotérmico, su alta velocidad de reacción y el cambio de las características hidrodinámicas del líquido reaccionante.

Se estudiaron tres diferentes modelos matemáticos para un reactor de película descendente. Dos de estos modelos (M1D y M2Ds) se basan en trabajos propuestos en la literatura abierta. El tercero (M2D), desarrollado en este trabajo, aunque se planteó usando información de los otros dos modelos, se incluyeron condiciones más reales a la hora de modelar las interacciones entre las fases involucradas del sistema reaccionante.

La solución de los modelos matemáticos permitió analizar las condiciones de operación de las fases involucradas en el sistema de sulfonación de tridecilbenceno. Se estudió el comportamiento de la temperatura y de la conversión del gas a lo largo del reactor; así como la temperatura del fluido de servicio. Se pudo observar cómo variaban a lo largo y ancho de la película líquida los perfiles de temperatura, concentración, viscosidad, entre otros. Se detectaron la presencia de puntos calientes sobre la interfase y sus alrededores, en especial a la entrada del reactor; información importante para establecer su efecto sobre la calidad del producto (viscosidad y color).

Para la solución de los modelos bidimensionales (M2Ds y M2D) se utilizó el método de la líneas con malla adaptativa. Este método de solución de ecuaciones diferenciales parciales permitió tomar en cuenta las variaciones en el espesor de película debido a los cambios en las condiciones hidrodinámicas del fluido, siendo una solución sencilla de plantear y reduciendo los porcentajes de error de trabajos anteriores que usaron diferentes métodos de solución para el M2Ds (modelo recopilado de la literatura) en términos de temperatura media de salida del líquido.

Con el modelo propuesto en esta tesis, se obtuvieron los porcentajes de error más bajos reportados en términos de temperatura media de salida de líquido y de conversión de  $\text{SO}_3$ . Dichos porcentajes error fueron de 0.3% para la temperatura y de 1% para la conversión, mejorando porcentajes de error de trabajos anteriores, e incluso superando los resultados del M2Ds. Sin embargo, el M2D al tener más ecuaciones diferenciales y aritméticas que los otros modelos, requiere un mayor gasto computacional, aunque suministra más información sobre el sistema, en especial relacionada con la película líquida.

Se analizó el comportamiento del reactor en estado transiente para el caso de estudio de la sulfonación de tridecibenceno. Se aplicaron los mismos conceptos del método de las líneas con malla variable para solucionar el sistema en función del tiempo. Para ello se tomó como base el modelo M2Ds que permite un análisis bidimensional, con porcentajes de error bajos, y que es eficiente en términos de costo computacional. Se estudió la estabilidad del punto de operación normal por medio de una adaptación del método de los valores propios, concluyendo que es un proceso reactivo estable no-oscilatorio.

También se simularon las condiciones de operación del reactor durante el arranque y apagado del mismo basados en protocolos de la empresa local. El sistema presentó una respuesta de primer orden, pudiéndose descartar grandes efectos de inercia en la película líquida (no se encontraron sobre-impulsos significativos) evidenciándose gran estabilidad en el sistema.

Los modelos y métodos de análisis desarrollados en esta tesis se constituyen en un instrumento de análisis versátil para la industria. Poder analizar la operación del reactor, obteniendo información detallada sobre perfiles de temperatura, conversión y concentración, permitirán evitar problemas de producción, realizar una programación más efectiva de la misma, entre otras.

Por otro lado, la implementación de la malla adaptativa al método de las líneas permite estudiar sistemas de ecuaciones diferenciales parciales de dominio variable de un modo sencillo. Es de notar que usando este método se pudo analizar en estado transiente el reactor de película descendente, un sistema heterogéneo y con consideraciones hidrodinámicas importantes, abriendo una oportunidad para avanzar en el entendimiento del funcionamiento de este reactor.

Además, el modelo propuesto, así como la metodología de solución y análisis usados, son de carácter general; lo que quiere decir que se pueden usar para otro tipo de sulfonaciones, e incluso, otro tipo de procesos llevados a cabo en reactores de película descendente como adsorciones y sulfataciones, entre otros. Esto permite abrir el espectro de aplicaciones de este trabajo de tesis de maestría a numerosas industrias.

La producción académica de la tesis de maestría incluye un artículo sometido a *Computer & Chemical Engineering Journal* en el 2013 (Gómez *et al.* (2013)) el cual incluye el modelo propuesto en esta tesis (M2D). Igualmente, el capítulo 3 de la tesis, correspondiente al análisis transiente del reactor de película, está siendo tratado para ser publicado en un nuevo artículo.



## Bibliografía

- Ackermann, G. (1937). Wärmeübergang und Molekulare Stoffübertragung im gleichen Feld bei grossen Temperatur- und Partialdruckdifferenzen. *Forschungsheft V.D.L.*, 382, 1-16.
- Acmite Intelligence Market. (2010). World of Surfactant Market. Markets, Products, Applications, Innovations, Chances & Risks, Competition, Prospects to 2018.
- Aigner, R., & Reuner, H. (2011). Method and device for the sulfonation or sulfation of sulfonatable or sulfatable organic substances and for performing faster, strongly exothermic gas/liquid reactions. *US Patent 7,968,742*, 2(12).
- Ajbar, A., Alhumazi, K., & Elnashaie, S. S. E. H. (2001). Classification of static and dynamic behavior in a fluidized-bed catalytic reactor. *Chemical Engineering Journal*, 84(3), 503–516.
- Akanksha, K. K., & Srivastava, V. K. (2007). Modeling of sulphonation of tridecylbenzene in a falling film reactor. *Mathematical and Computer Modelling*, 46(9-10), 1332–1344.
- Alopaeus, V., Laavi, H., & Aittamaa, J. (2008). A dynamic model for plug flow reactor state profiles. *Computers & Chemical Engineering*, 32(7), 1494–1506.
- Amariei, D., Courthéoux, L., Rossignol, S., & Kappenstein, C. (2007). Catalytic and thermal decomposition of ionic liquid monopropellants using a dynamic reactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46(2), 165–174.
- Bayat, M., Dehghani, Z., Hamidi, M., & Rahimpour, M. R. (2013). Dynamic mathematical modeling of a novel dual-type industrial ethylene oxide (EO) reactor. *Chemical Engineering Research and Design*, 91(6), 1123–1132.
- Bayat, M., Hamidi, M., Dehghani, Z., & Rahimpour, M. R. (2013). Dynamic optimal design of an industrial ethylene oxide (EO) reactor via differential evolution algorithm. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 12, 56–64.
- Bequette, B. W. (1998). Computer applications in process dynamics and control courses. *Computer Applications in Engineering Education*, 6: 193–200.
- Betancourt, R. (2008) *Transferencia molecular de calor, masa y/o cantidad de movimiento*. Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales, Manizales, Colombia

- Bi, W., Tian, M., & Row, K. H. (2011). Extraction and concentration of tanshinones in *Salvia miltiorrhiza* Bunge by task-specific non-ionic surfactant assistance. *Food Chemistry*, 126(4), 1985–1990.
- Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N. (1992). *Fenómenos de Transporte 2da Edición*. John Wiley & Sons, Inc. New York.
- Brackmann, B., & Hager, C. (2004). The statistical world of raw materials, fatty alcohols and surfactants. *Proceedings 6th World Surfactant Congress, Cesio, 2004*.
- Cheng, H., & Sabatini, D. (2001). Reverse-micellar extraction for micellar-solubilized contaminant and surfactant removal. *Separation and purification technology*, 24, 437–449.
- Coselli Vasco de Toledo, E., Leite de Santana, P., Regina Wolf Maciel, M., & Maciel Filho, R. (2001). Dynamic modelling of a three-phase catalytic slurry reactor. *Chemical Engineering Science*, 56(21-22), 6055–6061.
- Dabir, B., Riazi, M., & Davoudirad, H. (1996). Modelling of falling film reactors. *Chemical engineering science*, 51(11), 2553–2558.
- Davis, E. J., Van Ouwkerk, M., & Venkatesh, S. (1979). An analysis of the falling film gas-liquid reactor. *Chemical Engineering Science*, 34, 539 – 550.
- Elk, E. Van, & Borman, P. (2001). Modelling of gas-liquid reactors—stability and dynamic behaviour of a hydroformylation reactor, influence of mass transfer in the kinetics controlled regime. *Chemical Engineering Science*, 56, 1491–1500.
- Foster, N. (1996). Sulfonation and sulfation processes. *Soap and Detergents: A Theoretical and Practical Review*, (206).
- Gilliland, E. R., & Sherwood, T. K. (1934). Diffusion of Vapors into Air Streams. *Industrial & Engineering Chemistry*, 26(5), 516–523.
- Gómez, M. A., Fontalvo, J., Osorio, W., (2012). *Elementos para el análisis y diseño de reactores químicos*. Universidad Nacional de Colombia – Sede Manizales, Manizales, Colombia.
- Gómez, N. A., Fontalvo, J. Gómez, M. A. (2013). Modeling and Simulation of an Industrial Falling Film Reactor Using the Method of Lines with Adaptive Mesh. Study Case: Sulfonation of Tridecylbenzene. *Computers & Chemical Engineering*. Submitted.
- Gutierrez-Gonzalez, J. (1988). Improved mathematical model for a falling film sulfonation reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 27, 1701–1707.

- Häfele, M., Kienle, a., Boll, M., Schmidt, C.-U., & Schwibach, M. (2005). Dynamic simulation of a tubular reactor for the production of low-density polyethylene using adaptive method of lines. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 183(2), 288–300.
- Hamdi, S., W. E. Schiesser & G. W. Griffiths. (2007). Method of lines. *Scholarpedia*, 2(7), 2859.
- Johnson, G., & Crynes, B. (1974). Modeling of a thin-film sulfur trioxide sulfonation reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 13(1), 6 – 14.
- Kakoi, T., Nishiyori, T., Oshima, T., Kubota, F., Goto, M., Shinkai, S., & Nakashio, F. (1997). Extraction of rare-earth metals by liquid surfactant membranes containing a novel cyclic carrier. *Journal of Membrane Science*, 136(1-2), 261–271.
- Knaggs, E. A., Deerfield, & Nussbaum, M. L. (1965) Method for sulfonation and sulfation of organic compounds. *U.S. Patent 3,169,142*.
- Knaggs, E. A. (2004). Comment on “Optimisation of the Linear Alkyl Benzene Sulfonation Process for Surfactant Manufacture” and “Sulfonation Technology for Anionic Surfactant Manufacture”: Falling Film SO<sub>3</sub> Sulfonation - Laminar or Turbulent Flow Controversy. *Organic Process Research & Development*, 8(6), 1079 – 1080.
- Koc, R., Kazantzis, N. K., & Hua Ma, Y. (2011). A process dynamic modeling and control framework for performance assessment of Pd/alloy-based membrane reactors used in hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(8), 4934–4951.
- Lamourelle, A. P., & Sandall, O. C. (1972). Gas absorption into a turbulent liquid. . *Chemical Engineering Science*, 27(5), 1035-1043.
- Li, S., Bahroun, S., Valentin, C., Jallut, C., & De Panthou, F. (2010). Dynamic model based safety analysis of a three-phase catalytic slurry intensified continuous reactor. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 23(3), 437–445.
- Manenti, F., Cieri, S., Restelli, M., & Bozzano, G. (2013). Dynamic modeling of the methanol synthesis fixed-bed reactor. *Computers & Chemical Engineering*, 48, 325–334.
- Mann, R, Knysh, P., & Allan, J. (1982). Exothermic gas absorption with complex reaction: sulfonation and discoloration in the absorption of sulfur trioxide in dodecylbenzene. *ACS Symp. Ser*, 441 – 456.
- Mann, Reginald, & Moyes, H. (1977). Exothermic gas absorption with chemical reaction. *AIChE Journal*, 23(1), 17–23.

- Morud, J. C., & Skogestad, S. (1998). Analysis of instability in an industrial ammonia reactor. *AIChE Journal*, 44(4), 888–895.
- Ogata, K. (1998). *Ingeniería de Control Moderna 3ra edición*. Prentice Hall.
- Padmanabhan, L & Lapidus L. (1997) Chapter 13. Control of Chemical Reactors, in *Chemical Reactor Theory. A review*. L. Lapidus & N. R. Amundson Eds. Prentice Hall.
- Parvasi, P., Khosravanipour Mostafazadeh, a., & Rahimpour, M. R. (2009). Dynamic modeling and optimization of a novel methanol synthesis loop with hydrogen-permselective membrane reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(9), 3717–3733.
- Peralta, H. A., & Córdoba, L. F. (2007). Análisis de estabilidad del reactor PFTR para una reacción con cinética de primer orden utilizando la funcional de Lyapunov Stability analysis of a PFTR reactor for a first order kinetic reaction. *Ingeniería e Investigación*, 27, 115–122.
- Rahimpour, M. R., Parvasi, P., & Setoodeh, P. (2009). Dynamic optimization of a novel radial-flow, spherical-bed methanol synthesis reactor in the presence of catalyst deactivation using Differential Evolution (DE) algorithm. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(15), 6221–6230.
- Rezaie, N., Jahanmiri, a., Moghtaderi, B., & Rahimpour, M. R. (2005). A comparison of homogeneous and heterogeneous dynamic models for industrial methanol reactors in the presence of catalyst deactivation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 44(8), 911–921.
- Roberts, D. (1998). Sulfonation technology for anionic surfactant manufacture. *Organic Process Research & Development*, 6160(2), 194 – 202.
- Roberts, D. (2003). Optimisation of the linear alkyl benzene sulfonation process for surfactant manufacture. *Organic process research & development*, 7, 172 – 184.
- Roberts, D. (2004). Linear Alkyl Benzene Sulfonation Process for Surfactant Manufacture” and “Sulfonation Technology for Anionic Surfactant Manufacture”: Falling Film SO<sub>3</sub> Sulfonation-. *Organic Process Research & Development*, 8(6), 1081–1082.
- Rubio, M. (2007). Análisis y propuestas de mejoramiento para el proceso de generación de residuos en la producción de ácidos sulfónicos. *Trabajo de Grado*. Universidad Nacional de Colombia – Sede Manizales, Manizales, Colombia.
- Schiesser, W. E. (1991). *The Numerical Method of Lines*. Academic Press.

- Schiesser, W. E. & Griffiths, G. W. (2009). A Compendium of Partial Differential Equation Models: Method of Lines Analysis with Matlab. *Cambridge University Press*.
- Smith, C., & Corripio, A. (1991). *Control Automático de Procesos*. John Wiley & Sons, Inc. New York.
- Taechangam, P., Scamehorn, J. F., Osuwan, S., & Rirksomboon, T. (2009). Effect of nonionic surfactant molecular structure on cloud point extraction of phenol from wastewater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 347(1-3), 200–209.
- Talens-Alesson, F. I. (1999). The modelling of falling film chemical reactors. *Chemical Engineering Science*, 54(12), 1871–1881.
- Taylor, R., & Krishna, R. (1993). *Multicomponent mass transfer*. John Wiley & Sons, Inc. 1<sup>a</sup> ed.
- Torres Ortega, J. A. (2009). Producción de alfa sulfo-estearato de metilo en un reactor de película descendente. *Tesis de doctorado*. Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá, Bogotá, Colombia.
- Van Driest, E. R. (1956). On turbulent flow near a wall. *Journal of the Aeronautical Sciences*, 23(11), 1007-1015.
- Van Elk, E. P., Borman, P. C., Kuipers, J. a. M., & Versteeg, G. F. (2000). Modelling of gas–liquid reactors — implementation of the penetration model in dynamic modelling of gas–liquid processes with the presence of a liquid bulk. *Chemical Engineering Journal*, 76(3), 223–237.
- Weschayanwiwat, P., Kunanupap, O., & Scamehorn, J. F. (2008). Benzene removal from waste water using aqueous surfactant two-phase extraction with cationic and anionic surfactant mixtures. *Chemosphere*, 72(7), 1043–8.
- Wilke, C. R., & Chang, P. (1955). Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, 1(2), 264–270.
- Winkin, J., Dochain, D., & Ligarius, P. (2000). Dynamical analysis of distributed parameter tubular reactors. *Automatica*, 36, 349–361.
- Wu, W., & Peng, J.-J. (2011). Linear control of electrochemical tubular reactor system— Removal of Cr(VI) from wastewaters. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42(3), 498–505.
- Xu, R., & Wiesner, T. F. (2012). Dynamic model of a solar thermochemical water-splitting reactor with integrated energy collection and storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(3), 2210–2223.

Zaid, T., Benmaza, K., & Chitour, C. (2000). Sulfonation of linear alkyl benzene (LAB) in a corrugated wall falling film reactor. *Chemical Engineering Journal*, 76, 99–1.