

Anexo III

III- Teoría de los reactores tubulares de flujo

Según la teoría cinética molecular, el número de colisiones por segundo, J_s , de moléculas en fase gaseosa sobre una superficie de área A_s se puede estimar como (ecuación III-1):

$$J_s = A_s (N / V) (u_{av} / 4) \quad (\text{III-1})$$

Donde A_s es el área, (N / V) es la concentración del gas, u_{av} es la velocidad media de una molécula de peso molecular M a la temperatura T , dada por la ecuación III-2:

$$u_{av} = (8RT/\pi M)^{1/2} \quad (\text{III-2})$$

siendo $R = 8,134 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. En las condiciones experimentales de este trabajo, $T = 293,16 \text{ K}$ y $M_{\text{ozono}} = 48 \text{ g mol}^{-1}$, la velocidad media de la molécula de ozono, u_{av} , es $355,67 \text{ m s}^{-1}$.

Si se define el grado de captura neta o *uptake* (γ_{net}) como la probabilidad de que una molécula en fase gaseosa colisione sobre la superficie y sea efectivamente removida de la fase gaseosa, entonces el número de moléculas de gas removidas de la fase gaseosa sobre la superficie correspondiente a un tubo de radio r y longitud l , ΔN , será:

$$\Delta N = \gamma_{\text{net}} (N / V) (u_{av} / 4) (2\pi r l) \quad (\text{III-3})$$

La derivada primera de la ecuación III-3 con respecto al tiempo t por unidad de volumen es la variación de la concentración de moléculas en fase gaseosa por segundo:

$$d(N / V)/dt = \gamma_{\text{net}} (N / V) (u_{av} / 4) (2\pi r l) / (\pi r^2 l) = (\gamma_{\text{net}} u_{av} / 2r) (N / V) \quad (\text{III-4})$$

De la ecuación III-4 se define a la constante de velocidad de pseudo-primer orden para una reacción superficial como la relación entre la variación de concentración de la especie en fase gaseosa en el tiempo ($d(N/V)/dt$) y la concentración de la especie en fase gaseosa (N / V):

$$k_s = (\gamma_{\text{net}} u_{\text{av}} / 2r) \quad (\text{III-5})$$

A partir de la ecuación III-5, el grado de captura de una especie en fase gaseosa sobre la superficie de un tubo de radio r queda determinado como:

$$\gamma_{\text{net}} = 2 r k_s / u_{\text{av}} \quad (\text{III-6})$$

La eficiencia de la captura no es necesariamente constante con el tiempo, a menos que la superficie se renueve constantemente. En una reacción heterogénea sobre una superficie sólida se podría dar el fenómeno de adsorción o se podrían acumular los productos de la reacción sobre la superficie. Esto disminuiría el número de sitios reactivos disponibles en la superficie y por lo tanto decrecería la eficiencia de la reacción.

Determinación de las condiciones de flujo en el reactor tubular

El número de Reynolds (Re) es un cociente adimensional que caracteriza el movimiento de un fluido (ecuación III-7). Permite predecir el carácter turbulento o laminar de fluidos en tubos cilíndricos. Para sistemas con números de Reynolds menores que 2100, el flujo será laminar y para mayores de 4000, el flujo será turbulento.

$$\text{Re} = v d / \nu \quad (\text{III-7})$$

donde v es la velocidad del gas (m s^{-1}) en el reactor y se define como la relación entre el flujo ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) y al área de sección transversal del tubo ($ST = \pi (d/2)^2$), d es el diámetro del tubo reactor y ν es la viscosidad cinemática del medio, definida como el cociente entre la viscosidad y la densidad del fluido.

Las condiciones experimentales en este trabajo fueron:

$$T = 20 \text{ C}$$

$$\text{Viscosidad del aire } (\eta) (18 \text{ C}) = 18,27 \mu\text{Pa s } (\mu\text{Kg m}^{-1} \text{s}^{-1})$$

$$\text{Densidad del aire } (\rho) (20 \text{ C}) = 1,204 \text{ Kg. m}^{-3}$$

$$\text{Viscosidad cinemática del aire} = \eta/\rho \text{ (m}^2 \text{s}^{-1}\text{)} = 18,27 \cdot 10^{-6} \text{ Kg. m}^{-1} \text{s}^{-1} / 1,204 \text{ Kg. m}^{-3} = 1,52 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$$

$d = \text{diámetro del reactor} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$

$ST = \text{sección transversal del reactor} = \pi r^2 = \pi \times (5,5 \cdot 10^{-3} \text{ m})^2 = 9,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$

Tabla III-1: Límites superior e inferior de velocidad del gas (v) en las condiciones experimentales de este trabajo y valores respectivos del número de Reynolds.

Rango de v (cm s^{-1})	Re
1,96	14,18
3,70	26,78

En la Tabla III-1 se presenta el rango de velocidades de gas definido por las condiciones experimentales seleccionadas y el correspondiente rango del número de Reynolds. Se demuestra que para todas las experiencias, se cumplen las condiciones de flujo laminar dentro del reactor tubular ($Re < 2100$).

Cálculo del coeficiente de difusión binario de ozono

Fuller et al (1966) desarrollaron una correlación empírica, relativamente simple pero cuya exactitud ha sido ampliamente corroborada, para la estimación de los coeficientes de difusión binarios en fase gaseosa. La ecuación empírica (III-8) es el resultado del análisis por cuadrados mínimos de 153 sistemas binarios utilizando el modelo de esferas rígidas para la descripción moléculas de fase gaseosa, con corrección por temperatura y presión. Se introduce el parámetro empírico volumen de difusión v .

$$D_{AB} = [10^{-3} \times (T)^{1,75} \times (1/M_A + 1/M_B)^{1/2}] / P [(\sum v_a)^{1/3} + (\sum v_b)^{1/3}]^2 \quad (\text{III-8})$$

donde:

T = Temperatura (K)

P = presión (atm)

El sistema binario utilizado en este trabajo esta formado por ozono en aire. En las condiciones experimentales de este trabajo se obtiene:

T = 293,16 K

P = 1 atm

A = ozono

B = aire

M_A y M_B = pesos moleculares de ambos gases, 48,0 y 28,8 g/mol respectivamente.

El volumen de difusión del O_3 (34,0) se calcula como promedio entre CO_2 (26,9) y SO_2 (41,1) (Fuller, 1966).

v_a y v_b = volúmenes de difusión de ambos gases, 34,0 y 20,1 respectivamente.

Por lo tanto:

$$D_{O_3\text{-aire}} = 0,141 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ (20 } ^\circ\text{C, 1 atm)}$$

Correcciones por difusión para el cálculo de la constante de velocidad de pseudo-primer orden, k_s

I- Hanson et al. (1992) desarrollaron una corrección de la constante de velocidad, k_s , basados en la existencia de un gradiente radial de concentración de la especie en fase gaseosa por difusión en un reactor tubular cilíndrico. La constante de velocidad de pseudo-primer orden, k_s , fue definida, según lo ya explicado, como una medida del cambio en la concentración promedio de una especie (c_a) por exposición de un tiempo t sobre una superficie.

Según estos autores, el coeficiente de captura (γ_{net}) es calculado a partir de la teoría cinética de los gases, mediante el cálculo del número de moléculas (N_a) que se adhieren a la superficie después de colisionar con ella por unidad de tiempo y de superficie, como sigue:

$$N_a = \gamma_{net} u_{av} c_s / 4 \quad \text{(III-9)}$$

u_{av} = velocidad molecular promedio

c_s = concentración de la fase gaseosa del reactivo en la superficie.

En esta definición se considera la concentración de la especie en fase gaseosa en íntimo contacto con la superficie, diferenciándola de la concentración promedio (c_a) en el seno de la misma.

En los ensayos de laboratorio, el parámetro medido es k_s , definido por la ecuación III-10:

$$dc_a/dt = - k_s/c_a \quad \text{(III-10)}$$

Multiplicando esta ecuación por la relación volumen/área en un tubo reactor cilíndrico, $r/2$, se obtiene una medida de la disminución del número de moléculas de la fase gaseosa por unidad de tiempo y área. Por lo tanto es posible comparar ambas ecuaciones, de la forma:

$$(r/2) k_s/c_a = \gamma_{\text{net}} u_{\text{av}} c_s/4 \quad (\text{III-11})$$

En condiciones de flujo estacionario se considera c_s igual a c_a , y de esta forma se obtiene la relación expresada anteriormente (ecuación III-6):

$$\gamma_{\text{net}} = 2k_s r / u_{\text{av}} \quad (\text{III-12})$$

Cuando el transporte del reactivo en la fase gaseosa hacia la superficie es limitado por difusión, se forma un gradiente de concentración sustancial, donde $c_s \ll c_a$. La teoría aquí presentada pierde validez y es necesario modificar los cálculos matemáticos, la geometría del reactor tubular o las condiciones del flujo.

Para encarar el problema de la difusión, hay que tener en cuenta que una característica importante de los sistemas de flujo laminar en coordenadas cilíndricas es que los perfiles de concentración radial de las especies en fase gaseosa permanecen constantes a lo largo del eje de flujo tubular tras cortas distancias después del punto de inyección. Considerando esto, una solución para resolver la ecuación de difusión en reactores tubulares de flujo es corregir la constante de velocidad k_s por la relación de concentraciones del reactivo promedio en la fase gaseosa y sobre la superficie de la pared tubular:

$$k_s^{\text{cor}} = k_s c_a / c_s \quad (\text{III-13})$$

entonces

$$\gamma = 2 k_s^{\text{cor}} r / u_{\text{av}} \quad (\text{III-14})$$

La corrección por formación de un gradiente difusional depende fuertemente del valor del coeficiente de difusión binario cuando el grado de captura se aproxima al límite difusional, o sea, $\gamma \rightarrow 1$. El límite de difusión para k_s es definido como $k_{\text{dl}} \approx 3,66 D_{\text{bin}} / r^2$, donde D_{bin} es el coeficiente de difusión binario de la especie reactiva en el gas transportador (Bertram, 2001;

Moise, 2000a). En las condiciones experimentales de este trabajo, ($r = 0,55$ cm, $D_{\text{bin}} = 0,141$ cm² s⁻¹ (20°C, 1 atm)) no se alcanza el valor límite difusional, y se puede afirmar que el grado de pérdida por difusión en nuestros ensayos es despreciable en comparación a los coeficientes medidos en este trabajo (ver sección 3.4).

II- Brown et al. (1978) desarrollaron un modelo matemático para el cálculo de las constantes de velocidad en sistemas tubulares cilíndricos con flujo laminar a partir de los parámetros medidos experimentalmente. En este modelo se considera que la velocidad del gas a lo largo del tubo presenta un perfil radial parabólico, por lo tanto las moléculas en fase gaseosa en el centro del tubo se moverán más rápidamente que las que se encuentren cerca de las paredes del mismo. Esta situación creará un gradiente de concentración radial en fase gaseosa, que será función de la velocidad del gas, de la constante de velocidad de la reacción superficial y del coeficiente de difusión binario. La solución matemática al sistema de ecuaciones diferenciales planteados por estos autores consiste en corregir los parámetros experimentales por un factor que incluye el radio del tubo reactor (r) y la velocidad del gas (v) de la forma:

$k_s^* = k_s(r / v)$ = constante de velocidad de pseudo-primer orden corregida

$D = D_{\text{AB}} / 2 r v$ = coeficiente de difusión binario corregido

La solución matemática es convergente en el siguiente rango de valores: $0 \leq k_s^* \leq 0,68$ y $0,01 \leq D \leq 1,0$.

Todas las constantes de velocidad calculadas en este trabajo fueron corregidas según lo propuesto por Brown et al. (1978).