

ABSORCION SIMULTANEA DE DOS GASES QUE REACCIONAN EN FASE LIQUIDA

SIMULTANEOUS ABSORPTION OF TWO GASES WHICH REACT IN LIQUID PHASE

J. C. GOTTIFREDI*, O. D. QUIROGA*, E. E. GONZO*

Departamento de Ciencias Tecnológicas, Universidad Nacional de Salta, Buenos Aires 177, 4400 Salta, Argentina

- * Miembro de la Carrera de Investigador Científico (CONICET).
- * Members of the Research Career (CONICET)

Resumen

En el presente trabajo se analiza el caso de absorción simultánea de dos gases que reaccionan entre sí en la fase líquida. Se toma el caso general en que la reacción es de orden (n, m) suponiendo que el modelo de la película es válido. Mediante un método de perturbaciones adecuado se obtienen expresiones para el factor de reacción a altos y bajos valores del número de Damköhler. Finalmente estas expresiones se superponen mediante un criterio muy simple. La expresión resultante produce estimas del factor de reacción que tienen, en general, muy pequeñas desviaciones cuando se comparan con los correspondientes valores obtenidos a través de la integración numérica de las ecuaciones diferenciales.

Cabe señalar que se trata del primer trabajo que presenta una expresión explícita del factor de reacción γ , además, es superior en bondad de resultados a cualquiera de las expresiones aproximadas deducidas previamente.

Como consecuencia, se demuestra que es imposible obtener una única curva del factor de reacción en función del parámetro γ independientemente del orden de los reactivos en la reacción.

Introducción

La absorción simultánea de dos gases que reaccionan entre sí en fase líquida es un proceso frecuente en la industria química. Un ejemplo es el proceso Solvay donde se absorben si-

Abstract

In the present work the case of simultaneous absorption of two gases which react in the liquid phase is analyzed. The general case of an (m, n) th order reaction, assuming that the film model is valid, is studied. By a perturbation procedure, analytical expressions for the reaction factor for both small and high values of the Damköhler number are obtained. Finally, these expressions are matched through a simple criterium. The final expression provides values of the reaction factor in fair agreement with the corresponding values obtained by solving numerically the resulting differential equation.

It must be stressed that this is the first contribution that presents an analytical explicit expression for the reaction factor for this case. Furthermore, the produced results are better than those obtained with any of the approximate implicit expressions previously deduced.

Incidentally, it is shown that it is impossible to obtain a unique analytical expression for the reaction factor independent of the reaction orders of the reacting species.

Introduction

The simultaneous absorption of two gases which react between themselves in liquid phase is a frequent process in the chemical industry. A typical example is the Solvay process where

multáneamente en fase líquida dióxido de carbono y amoníaco los que reaccionan entre sí en esta última fase. Actualmente se están realizando serios esfuerzos para desarrollar procesos catalíticos en fase líquida para conseguir la oxidación controlada de ciertas olefinas. En este caso, se trata de la absorción simultánea de oxígeno y olefinas, sustancias que en fase líquida reaccionan entre sí. En este caso, es muy difícil separar los fenómenos químicos y difusionales y, por lo tanto, sería de sumo interés contar con una expresión analítica simple para estimar el factor de reacción en función del orden (m, n) de los reactivos en la cinética química. Esto permitiría correlacionar los resultados experimentales de medida de velocidad de absorción en función de los modelos propuestos.

Recientemente, Hikita y col. (1977) presentan un análisis de este fenómeno considerando que las dos especies reaccionan entre sí de acuerdo con el modelo de la potencia y con órdenes (m, n). Aunque se trata de analizar brevemente el modelo de la penetración casi todas sus conclusiones surgen de suponer como válido el modelo de la película. A su vez, este trabajo está basado en métodos aproximados propuestos por otros autores (Chandhari y Doraiswamy (1974), Juvekar (1974) y Ramachandran y Sharma (1971)). En todos los casos se supone que el perfil de concentraciones viene dado por una expresión matemática más o menos complicada, con ciertos parámetros de ajuste que se determinan en función de las condiciones de contorno. En general, se obtiene una expresión *implícita* para el factor de reacción. Hikita y col. (1977) prueban que, salvo sus resultados, en general las desviaciones entre valores exactos y aproximados no son aceptables.

En el presente trabajo se vuelve a analizar el problema planteado por Hikita y col. (1977). Se obtienen las soluciones asintóticas para el factor de reacción estrictamente válidas para altos y bajos valores del parámetro cinético (número de Damköhler o número de Hatta) y, posteriormente, se realiza una superposición de ambas soluciones que debería ser válida en todo el rango. Finalmente, se comparan los resultados así derivados con los obtenidos por integración numérica del sistema de ecuaciones diferenciales. La desviación es sorprendentemente pequeña, lo que permite contar con un método rápido y sencillo para analizar situaciones aun

ammonia and carbon dioxide are simultaneously absorbed in a liquid phase and they react between themselves in this final phase.

Serious efforts are being made to develop liquid phase controlled reaction of certain olefins and oxygen which react between themselves in liquid phase. In this case it is very difficult to separate chemical and diffusional phenomena. Thus, it would be very important to have a simple analytical expression to estimate the reaction factor as a function of kinetic parameters and the order (m, n) of the reacting species in the kinetic expression. This would allow a typical regression of rate of absorption as a function of a kinetic model in which parameters are to be adjusted.

Recently, Hikita *et al.* (1977) presented an analysis of this phenomenon assuming that the rate of reaction can be expressed in terms of a power law with orders (m, n) for both reacting species. Though a small part of the work is devoted to the analysis of the penetration theory model, most of their conclusions are based on the results obtained with the film model. Their procedure is mainly based on approximate methods previously proposed by other authors such as Chandhari and Doraiswamy (1971), Juvekar (1974) and Ramachandran and Sharma (1971). In all cases, a concentration profile is assumed through a more or less complex expression but with certain parameters that must be adjusted according to boundary conditions. An implicit expression for the reaction factor is usually deduced. However, as Hikita *et al.* (1977) pointed out, the deviation between approximate and numerical results are usually not acceptable except for their own results.

In the present contribution the problem of Hikita *et al.* (1977) is reanalyzed. First, asymptotic solutions for the kinetic parameter (Damköhler or Hatta numbers) are found, and then, by a matching procedure, an approximate expression is deduced which should be valid in all the range of values of the kinetic parameter. Finally, the results so obtained are compared with those found after solving numerically the corresponding differential equations. The deviation among the results is surprisingly small so that it encourages the use of this simple and short method to analyze situations even more complex than the one herein presented. It must

más complejas que la presentada. Es necesario señalar que la expresión final para el factor de reacción es explícita y sólo función de los parámetros independientes. Finalmente, se demuestra que no puede existir una única función del factor de reacción en términos de algún parámetro cinético modificado cualquiera sea el orden (m, n) de la reacción química.

Análisis

Tal como se puntualizó en la Introducción, se supone válido el modelo de la película de tal manera que si dos especies A y B se absorben en forma simultánea en la fase líquida y reaccionan de acuerdo a una estequiometría del tipo:



el balance de materia para cada una de las especies puede ser escrito en forma dimensional de acuerdo al siguiente par de ecuaciones:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = r; \quad D_B \frac{d^2 C_B}{dx^2} = \nu r \quad (1 a, b)$$

donde C' representa la concentración, D el coeficiente de difusión, x la coordenada normal a la interfase limitada entre 0 y δ (espesor de la película) y r es la velocidad de reacción expresada por unidad de volumen.

En la primera etapa supondremos que r viene dada por una expresión del tipo:

$$r = k C_A^m C_B^n \quad (2)$$

donde m se lo supone mayor que cero, mientras que n puede tomar cualquier valor positivo incluyendo $n = 0$. El caso $m = 0$ será tratado al final por razones que surgirán más adelante. De todas maneras, la metodología usada para resolver el sistema de ecuaciones (1 a, b) será también útil para tratar el caso $m > 0$ con $n = 0$ o bien $m = 0$ con $n \neq 0$.

Reemplazando la (2) en las ecuaciones (1, a, b) y adimensionalizando resulta el siguiente par de ecuaciones:

$$\frac{d^2 C_A}{d\xi^2} = D C_A^m C_B^n \quad (3)$$

be stressed that the final expression for the reaction factor is explicit and only function of independent parameters. Incidentally, it is shown that it cannot exist a unique function of a modified kinetic parameter, whatever the order (m, n) of the reaction rate may be.

Analysis

As pointed out in the introduction, the film model will be assumed so that if two species A and B are simultaneously absorbed in the liquid phase and they react according to the following stoichiometry:

mass balance for each of the species may be written in a dimensional form as:

C' being the concentration, D the diffusion coefficient, x the normal coordinate to the interface limited between 0 and δ (film thickness) and r the rate of reaction per unit volume.

In the first stage it will be assumed that r can be given by a power law:

with m being greater than zero while n can take any positive value including $n = 0$. The case $m = 0$ will be dealt with separately for reasons that will arise later. Nevertheless, the methodology used to solve the equation system (1 a, b) will also be useful for the case $m > 0$ with $n = 0$ as well as for $m = 0$ with $n \neq 0$.

After inserting Eq. (2) in equations (1 a, b) the following pair of dimensionless equations result:

$$z \frac{d^2 C_B}{d\xi^2} = D C_A^m C_B^n \tag{4}$$

donde hemos definido al número de Damköhler Where the Damköhler number has been defined:

$$D \equiv (k C_{AS}^{m-1} C_{BS}^n \delta^2 / D_A) \tag{5}$$

y las siguientes variables y parámetros: and the following variables and parameters:

$$z \equiv \left(\frac{D_B}{D_A}\right) \left(\frac{C'_{BS}}{C'_{AS}}\right) \left(\frac{1}{\nu}\right); \quad C_A = \left(\frac{C_A}{C'_{AS}}\right); \quad C_B = \left(\frac{C_B}{C'_{BS}}\right) \quad \xi = (x/\delta) \tag{6a, b, c, d}$$

donde C'_{AS} y C'_{BS} representan el valor de la concentración en la interfase ($x=0$). Por lo tanto las ecuaciones (3) y (4) estarán sujetas a las siguientes condiciones:

Where C'_{AS} and C'_{BS} are the interfacial values of the concentration. Thus, Eqs. (3) and (4) will be subject to the following conditions:

$$\begin{aligned} C_A = C_B = 1 & \quad \text{en } \xi = 0 \\ C_A = C_B = 0 & \quad \text{en } \xi = 1 \end{aligned} \tag{7 a, b}$$

La condición (7b) implica que la concentración de especies A y B es nula en el seno de la solución. Esta restricción podría ser perfectamente eliminada, aunque a riesgo de complicar algebraicamente todo el desarrollo matemático, sin ganar demasiado conceptualmente. Con estas condiciones es fácil establecer la relación entre C_A y C_B , resultando:

Condition (7 b) implies a zero bulk concentration for species A and B. This restriction could be avoided though with the risk of a mathematical complication throughout the analysis without the conceptual counterpart. Under these conditions a relationship between C_A and C_B can be established:

$$C_B = \frac{1}{z} C_A + \left(1 - \frac{1}{z}\right) (1 - \xi) \tag{8}$$

Reemplazando la (8) en la (3):

By replacing Eq. (8) in Eq. (3):

$$\frac{d^2 C_A}{d\xi^2} = D C_A^m \left\{ \frac{1}{z} C_A + \left(1 - \frac{1}{z}\right) (1 - \xi) \right\}^n \tag{9}$$

ecuación diferencial no lineal que trataremos de resolver superponiendo las expresiones asintóticas para el flujo de materia del componente A en los casos que $D \rightarrow 0$ y $D \rightarrow \infty$ respectivamente.

which is a non linear differential equation. It will be solved for the interfacial flux of component A by matching asymptotic expressions when $D \rightarrow 0$ and $D \rightarrow \infty$ respectively.

En el primer caso podemos buscar como solución de la (9) una expansión del tipo:

In the first case Eq. (9) suggests as its solution an expansion series of the type:

$$C_A = \varphi_0(\xi) + D \varphi_1(\xi) + \dots \tag{10}$$

de tal manera que φ_0 y φ_1 deberán satisfacer las siguientes ecuaciones diferenciales:

So that φ_0 and φ_1 must satisfy the following differential equations:

$$\varphi_0'' = 0$$

(11 a, b)

$$\varphi_1'' = \varphi_0^m \left\{ \frac{1}{z} \varphi_0 + \left(1 - \frac{1}{z} \right) (1 - \xi) \right\}^n$$

y además las siguientes condiciones de contorno:

subject to the following boundary conditions:

$$\varphi_0(0) = 1; \quad \varphi_1(0) = 0; \quad \varphi_0(1) = \varphi_1(1) = 0 \quad (12)$$

La solución de las ecuaciones (11 a, b) es inmediata lo que permite calcular el flujo en la interfase líquido gas para el componente A o sea:

Solutions to Eqs. (11 a, b) are trivial and the flux at the liquid-gas interface is easily estimated:

$$E \equiv - \left. \frac{dC_A}{d\xi} \right|_{\xi=0} = 1 + D \left(\frac{1}{m+n+2} \right) + O(D^2) \quad (13)$$

Siendo E el factor de reacción puesto que el flujo físico en este modelo y en forma adimensionalizada es igual a la unidad.

E being the reaction factor since the corresponding dimensionless physical flux is equal to 1 for the film model.

En cambio cuando $D \rightarrow \infty$ conviene introducir como nueva variable independiente:

On the other hand when $D \rightarrow \infty$ it is convenient to introduce a new independent variable

$$\eta \equiv \sqrt{D} \xi \quad (14)$$

que introducida en la Ec. (9) nos permite reescribirla de la siguiente manera:

which after being replaced in Eq. (9) allows it to be rewritten in the following form:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 C_A}{d\eta^2} &= \frac{C_A^m}{z^n} \left\{ C_A + (z-1) - \frac{\eta}{\sqrt{D}} (z-1) \right\}^n = \\ &= \frac{C_A^m}{z^n} \left\{ [C_A + (z-1)]^n - n [C_A + (z-1)]^{n-1} \frac{(z-1)}{\sqrt{D}} + \dots \right\} \quad (15) \end{aligned}$$

lo que sugiere una solución asintótica del tipo:

which itself suggests an asymptotic solution of the following type:

$$C_A = \varphi_{\infty} + \frac{1}{\sqrt{D}} \varphi_{\infty_1} + \dots \quad (16)$$

donde

where:

$$\frac{d^2 \varphi_\infty}{d\eta^2} = \frac{\varphi_\infty^m}{z^n} \left\{ \varphi_\infty + (z - 1) \right\}^n \tag{17}$$

que permite inmediatamente el cálculo del flujo en estas condiciones por el método de Clairaut. Para ello es necesario suponer que el flujo del componente A en $\xi = 1$ es nulo lo que no es compatible con el orden $m = 0, n = 0$. Por este motivo supondremos que $m > 0$ aunque $n \geq 0$. Es fácil demostrar entonces que:

Under these conditions, the flux at the interface can be calculated by the method of Clairaut. However, it is necessary to assume that the flux of component A at $\xi = 1$ vanishes, which is not compatible with orders $m = 0, n = 0$. For this reason it is assumed that $m > 0$ although $n \geq 0$. Then:

$$E \equiv - \left. \frac{dC_A}{d\xi} \right|_{\xi=0} = \sqrt{D} \left\{ \int_0^1 \frac{2\varphi_\infty^m}{z^n} \left\{ \varphi_\infty + (z - 1) \right\}^n d\varphi_\infty \right\}^{1/2} + 0(1) \tag{18}$$

cuando $D \rightarrow \infty$ Claramente la integral de la Ec. (18) depende del valor de n y debe ser evaluada en cada caso. Es posible reescribir la Ec. (18) de la siguiente manera:

when $D \rightarrow \infty$. It is clear that the integral in Eq. (18) depends upon the value of n and must be evaluated in each particular case. Eq. (18) can be rewritten as follows:

$$E = \sqrt{\frac{D}{m+n+2}} (2\alpha_n)^{1/2} = (2\alpha_n)^{1/2} \beta^{1/2} \tag{19}$$

donde cuando $n = 0, 1, 2$ resulta:

where, when $n = 0, 1, 2$:

$$\alpha_0 = \left(\frac{m+2}{m+1} \right); \quad \alpha_1 = \left\{ \frac{1}{z} \frac{(m+3)}{(m+2)} + \left(1 - \frac{1}{z} \right) \frac{(m+3)}{(m+1)} \right\}$$

$$\alpha_2 = \left(\frac{m+4}{m+3} \right) z^{-2} + \frac{2(z-1)}{z^2} \frac{(m+4)}{(m+2)} + \left(1 - \frac{1}{z} \right)^2 \frac{(m+4)}{(m+1)} \tag{20 a, b, c}$$

respectivamente. Teniendo en cuenta la (13) y la (19) podemos proponer como expresión válida en todo el rango de valores del parámetro D (o β) la siguiente expresión:

respectively. An inspection to Eqs. (13) and (19) suggests that the following equation can be assumed as a valid expression for E in the whole range of D values:

$$E = b_1 (b_2 + \beta) / (b_3 + \beta)^{1/2} \tag{21}$$

cuando $\beta \geq b_2; \beta \geq b_3$ se deberá cumplir con la (19) es decir:

and when $\beta \geq b_2; \beta \geq b_3$ Eq. (21) must coincide with Eq. (19). This is accomplished as follows:

$$b_1 = (2\alpha_n)^{1/2} \tag{22}$$

En cambio, cuando $\beta \rightarrow 0$ se puede expandir $(b_3 + \beta)^{-1/2}$, resultando:

On the other hand, when $\beta \rightarrow 0$ the term $(b_3 + \beta)^{-1/2}$ can be expanded resulting:

$$b_1 (b_2 + \beta) (b_3 + \beta)^{-1/2} = b_1 b_2 b_3^{-1/2} + \beta b_1 (b_3^{-1/2} - \frac{1}{2} b_2 b_3^{-3/2}) + O(\beta^2) \quad (23)$$

Comparando la (23) con la (13) se deberá cumplir ahora:

Eq. (23) can now be compared with Eq. (13) so that:

$$b_1 b_2 b_3^{-1/2} = 1; \quad b_1 b_3^{-1/2} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{b_2}{b_3} \right) = 1 \quad (24 a, b)$$

que constituyen un par de ecuaciones algebraicas simultáneas que permite resolver las dos incógnitas b_2 y b_3 . En efecto, resulta:

Eqs. (24 a, b) are a pair of simultaneous algebraic equations which allow b_2 and b_3 to be solved. Thus:

$$b_2 = \frac{1}{2} \left[1 + \sqrt{1 - \left(\frac{1}{\alpha_n} \right)} \right]$$

$$b_3 = \frac{1}{2} \alpha_n \left[1 + \sqrt{1 - \frac{1}{\alpha_n}} \right]^2 \quad (25 a, b)$$

Los valores de E dados por la simple ecuación (21) representan entonces nuestra estimación aproximada del factor de reacción válida en todo el rango de valores de D, aunque desde ya está asegurada su validez en ambas zonas asintóticas. Para poder establecer la validez de la (21) en todo el rango de valores de D, es necesario integrar numéricamente la ecuación diferencial (9) sujeta a las condiciones (7 a, b) y determinar los valores de E para cada juego de parámetros.

Values of E given by Eq. (21) are our approximate estimates for the reaction factor which should be valid in all range of D values though, of course, its validity is ensured in both asymptotic zones. However, to establish the validity of Eq. (21), in all range of D values, it is necessary to solve numerically the differential Eq. (9) subject to conditions (7 a, b) and the corresponding value of E should be calculated for each set of parameters.

Los resultados se presentan en la Tabla 1. En la misma se pueden comparar nuestros resultados para la estima del factor de reacción (E_A) con los obtenidos por integración numérica de la ecuación (9), que podemos considerarlos como exactos (E_N). Asimismo, se presentan los resultados obtenidos usando el método implícito aproximado de Hikita y col. (1977) que en la tabla se presenta como E_H .

Results are presented in Table 1. Our approximate results for the reaction factor (E_A) can be compared with those obtained by numerical integration (E_N), which can be regarded as exact. Results obtained by the Hikita *et al.* (1977) implicit approximate method (E_H) are also presented.

Se demuestra, en primer lugar, que nuestra expresión para el factor de reacción a pesar de ser más simple da mejores resultados que los de Hikita y col. (1977). La razón fundamental es que mientras en este trabajo se superponen con lógica dos expresiones asintóticas, en el otro trabajo se fuerza a la concentración a cum-

It is shown that our expression for the reaction factor, though being simpler than the one of Hikita *et al.* (1977), produces better results. While in our case two asymptotic expressions are logically matched, in the other one the concentration profiles are forced to fit a linear profile which is far from being the actual profile.

TABLA 1

TABLE 1

β	$z = 1$			$z = 3$			$z = 10$			
	E_A	E_N	E_H	E_A	E_N	E_H	E_A	E_N	E_H	
0.0625	1.061	1.061	1.055	1.062	1.062	1.055	1.062	1.062	1.055	$m = 1$ $n = 1$
0.16	1.153	1.153	1.138	1.156	1.156	1.145	1.156	1.156	1.147	
0.25	1.234	1.234	1.213	1.239	1.239	1.226	1.240	1.240	1.230	
0.5625	1.492	1.493	1.457	1.513	1.511	1.504	1.517	1.519	1.520	
1.000	1.807	1.805	1.763	1.858	1.853	1.860	1.869	1.871	1.900	
4.000	3.307	3.304	3.235	3.856	3.566	3.645	3.662	3.668	3.771	
0.075	1.075	1.074	1.062	1.074	1.073	1.062	1.074	1.074	1.063	$m = 2$ $n = 1$
0.192	1.182	1.180	1.155	1.184	1.183	1.158	1.185	1.183	1.161	
0.300	1.276	1.275	1.238	1.282	1.280	1.248	1.283	1.280	1.252	
0.675	1.570	1.568	1.508	1.592	1.587	1.542	1.597	1.594	1.558	
1.20	1.920	1.912	1.844	1.971	1.951	1.920	1.985	1.970	1.947	
4.80	3.533	3.522	3.471	3.770	3.712	3.740	3.840	3.787	3.833	
10.8	5.236	5.228	5.200	5.681	5.679	5.652	5.820	5.797	5.806	

plir con un perfil lineal que está lejos de ser verdadero. Se puede notar que en las tablas no hemos incluido el caso de orden $n = 0$. En efecto, observando la ecuación (9) es fácil ver cuando $z = 1$ el caso de orden (m, n) se reduce en realidad a analizar uno de orden $(m + n, 0)$. Es decir, en nuestra tabla el caso $(m, 0)$ está incluido en la columna $z = 1$.

Cuando $m = 0$ y $n \geq 0$, es necesario recalcar que ya no es válida la expresión asintótica (18), puesto que no podemos suponer que el flujo de A en $\xi = 1$ sea prácticamente nulo aunque $D \rightarrow \infty$. Por este motivo es conveniente resolver directamente, pero con igual procedimiento, la ecuación (4) con $m = 0$ y calcular finalmente E como:

$$E = z \left(- \frac{dc_B}{d\xi} \Big|_{\xi=0} \right) + (1 - z) \tag{26}$$

mientras que de acuerdo a lo demostrado anteriormente

It can be noticed that the case $n = 0$ was not included. In fact, by observing Eq. (9) it is easy to realize that when $z = 1$ the case of (m, n) th orders is reduced to one of $(m + n, 0)$ th orders. In other words, in Table 1 the case $(m, 0)$ th orders are included in the $z = 1$ column.

It must be stressed that the asymptotic expression (18) is not valid when $m = 0$ and $n > 0$ since it cannot be assumed that the flux of component A is almost zero even when $D \rightarrow \infty$. For this reason it is convenient to directly solve, though with the same procedure, Eq. (4) with $m = 0$ and the E can be calculated as:

while according to the method above shown:

$$- \frac{dc_B}{d\xi} \Big|_{\xi=0} = b_1' \frac{(b_2' + \beta')}{(b_3 + \beta')^{1/2}} \tag{27}$$

donde:

where:

$$\beta' \equiv (\beta / z); b_1' = (2 \alpha_n)^{1/2}; \alpha_n = \left(\frac{n + 2}{n + 1} \right)$$

$$b_2' = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{1}{\alpha_n}} \right); b_3' = (b_1' b_2')^2 \quad (28 a, b, c, d, e)$$

En la tabla 2 se presentan los resultados para el caso $n = 1$, donde nuevamente E_A representa el valor estimado por la (26), (27) y (28), E_N , en este caso, puede ser calculado analíticamente, y E_H el dado usando el método de Hikita y col. (1977). En este caso, se demuestra que nuestros valores aproximados concuerdan mucho mejor que los de Hikita y col. (1977) con los resultados exactos. Más aún, a altos valores de β' la divergencia entre los resultados de Hikita y col. (1977) con los valores exactos es notable, pero más debido a un error conceptual que al del método utilizado.

In Table 2 the results for the case $n = 1$ are presented. Again E_A denotes the approximate value calculated with Eqs. (26)-(28), E_N , in this case, can be analytically estimated and E_H is given according to the method of Hikita *et al.* (1977). Under these circumstances it is shown that our approximate values are in better agreement with the exact values than the ones obtained by the Hikita *et al.* (1977) procedure. Moreover, when large values of β' are considered, there exists a remarkable disagreement between the results obtained by the Hikita *et al.* (1977) procedure and the exact values. However, this is mainly due to a conceptual error rather than to a wrong procedure.

TABLA 2

TABLE 2

β'	$n = 1 \quad m = 0 \quad z = 3$		
	E_A	E_N	E_H
0.014	1.042	1.040	1.042
0.0356	1.106	1.110	1.111
0.0556	1.165	1.163	1.177
0.125	1.365	1.364	1.411
0.222	1.635	1.641	1.739
0.50	2.353	2.370	2.543
0.889	3.245	3.288	3.437
2.0	5.370	5.460	5.266
3.556	7.695	7.800	7.095
5.556	10.10	10.25	8.92

La reacción de orden cero, en realidad, no es termodinámicamente consistente con condiciones de concentración nula. Por este motivo hemos querido analizar el caso donde en lugar de la expresión (2) para la velocidad de reacción tenemos:

Zeroth order reaction, actually, is not thermodynamically consistent with conditions of vanishing concentration. For this reason it was planned to analyze the case where instead of expression (2) for the rate of reaction we now have:

$$r = \frac{kC'_A}{(1 + K'C'_A)} \quad (29)$$

que representa mucho más acabadamente la situación de orden de A tendiendo a cero, cuando la constante cinética del denominador tiende a infinito. Lógicamente, el balance de mate-

which much better represents the situation of a reaction order approaching zero when the kinetic constant in the denominator approaches infinite. Clearly, the dimensionless mass balance

ría adimensional depende ahora de dos parámetros. will now depend upon two parameters:

$$\frac{d^2 C_A}{d\xi^2} = D \frac{C_A}{(1 + KC_A)} \tag{30}$$

donde D ya ha sido definido mientras que K viene dado por: where D was already defined while K is now given by

$$K = (K' C_{AS}) \tag{31}$$

El flujo en la interfase para el componente A puede ser calculado nuevamente para $D \rightarrow 0$, resultando: Once again an asymptotic expression for the interfacial flux when $D \rightarrow 0$ can be obtained:

$$E = 1 + D \left\{ \frac{0.5}{K} - \frac{1}{K^2} + \frac{1}{K^3} \ln(1 + K) \right\} = 1 + \alpha_K D \tag{32}$$

mientras que cuando $D \rightarrow \infty$ resulta la siguiente expresión: while when $D \rightarrow \infty$ the following expression is deduced:

$$E = D^{1/2} \left\{ 2 \left(\frac{1}{K} - \frac{\ln(1 + K)}{K^2} \right) \right\}^{1/2} = b_1^* D^{1/2} \tag{33}$$

Proponiendo también para este caso In this case too, it can be assumed that:

$$E = b_1^* \frac{(b_2^* + D)}{(b_3^* + D)^{1/2}} \tag{34}$$

como expresión aproximada válida para todo valor de D, resulta que b_2^* y b_3^* vienen dados por: as an approximate valid expression for all range of D values but where b_2^* and b_3^* will be given by:

$$b_2^* = \frac{1}{2\alpha_K} \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{\alpha_K}{b_1^*}} \right\} \tag{35}$$

$$b_3^* = (b_1^* b_2^*)^2 \tag{36}$$

Nuevamente tendremos que comparar los valores dados por la expresión (34) y los obtenidos de integrar numéricamente el balance diferencial de materia para el presente caso (ecuación (30)). Tal comparación se realiza para tres valores distintos de K en la tabla 3 en donde nuevamente E_A representa el valor obtenido por la (34) y E_N el valor obtenido luego de integrar numéricamente la ecuación (30). Se observa también, en este caso, que la concordancia entre la expresión aproximada y la numérica es aceptable por cuanto la máxima diferencia no supera el 5%. Cabe acotar, también, que aun Once again, values of E estimated by Eq. (34) must be compared with those obtained after numerical integration of the differential mass balance for this case [Eq. (30)]. This comparison is made in Table 3 for three values of K. As before, E_A denotes the values obtained from Eq. (34), and E_N , the values obtained by the numerical integration of Eq. (30). It should be observed that in this case too, the agreement among approximate and numerical values is fair since the maximum deviation is less than 5%. It must be stressed that even in the case of $K \rightarrow \infty$ the results will not describe a zeroth

TABLA 3
TABLE 3

γ	K = 0.1		K = 1		K = 10	
	E_A	E_N	E_A	E_N	E_A	E_N
0.5	1.081	1.081	1.077	1.077	1.070	1.070
0.8	1.202	1.204	1.193	1.195	1.173	1.178
1.0	1.308	1.310	1.295	1.298	1.265	1.275
1.5	1.644	1.650	1.621	1.635	1.566	1.600
2.0	2.050	2.070	2.02	2.058	1.942	2.025
4.0	3.946	4.003	3.91	4.002	3.804	4.001
8.0	7.95	8.00	7.93	8.00	7.84	8.00

haciendo $K \rightarrow \infty$, los resultados no tienden a describir un E correspondiente a una reacción de orden 0. Esto es debido a hecho que el valor de r dado por la ecuación (29) tiende a cero, cualquiera sea el valor de K , cuando $C_A \rightarrow 0$. Es fácil demostrar que cuando $K \rightarrow \infty$ la ecuación (34) se reduce a:

$$E = \sqrt{2} \frac{[1.707 + (D/K)]}{[5.82 + (D/K)]^{1/2}} \quad (37)$$

siendo, por lo tanto, función ahora de un único parámetro (D/K). Para poder usar la ecuación (37) es necesario que $K \geq 50$. Normalmente, es muy difícil que tal relación se cumpla para cinéticas en fase líquida. Es necesario recalcar que la ecuación (37) no corresponde con una reacción de orden cero, puesto que ello nos conduciría asintóticamente a una dependencia de E con D del tipo $E \propto D$ cuando $D \rightarrow \infty$, y no proporcional a $D^{1/2}$ como predice la ecuación (37).

Finalmente, es necesario señalar que este método puede ser igualmente aplicado cuando el orden de ambos reactivos en solución es fraccionario sin ninguna dificultad adicional. Tal no es el caso con la técnica propuesta por Hikita y col. (1977). En futuros trabajos trataremos de extender el procedimiento para considerar otros modelos como el de la difusividad turbulenta, que puede ser equivalente en determinadas circunstancias con el de la penetración o el de la renovación superficial de Danckwerts, tal como se demostró en un reciente trabajo de Gottifredi y Quiroga (1979).

order behaviour. This is due to the fact that r values, as given by Eq. (29), go to zero, whatever the value of K may be, when $C_A \rightarrow 0$. It is easy to show that when $K \rightarrow \infty$ Eq. (34) can be reduced to:

so that E is only function of a unique parameter (D/K). Eq. (37) will be valid when $K \geq 50$. It is very unlikely that such relation would be met in liquid phase kinetics. It must be stressed that Eq. (37) does not fit values of E given for a zeroth order reaction since this kind of reactions would produce an E-D dependence of the type $E \propto D$ when $D \rightarrow \infty$ instead of $D^{1/2}$ as suggested by Eq. (37).

It must be noticed that the method herein presented can be equally applied with no additional difficulty when the kinetic orders of both reactivos are fractionary. This is not the case when the Hikita *et al.* (1977) procedure is used. In future works, results will be extended to consider other fluid dynamics models such as turbulent diffusivity, which, under certain circumstances, can be regarded as equivalent to the penetration or to the Danckwerts surface renewal as shown by Gottifredi and Quiroga (1979).

Conclusiones

En el presente trabajo se ha presentado una técnica general muy simple para el cálculo del factor de reacción en el caso de absorción simultánea de dos reactivos que reaccionan irreversiblemente en la fase líquida usando como base de nuestro análisis el modelo de la película. Los resultados obtenidos para algunos de los órdenes de reacción investigados, se han comparado con los correspondientes valores exactos que surgen de integrar numéricamente el balance de materia para el componente A. Teniendo en cuenta el propósito de este cálculo, podemos concluir que el método puede ser usado con bastante seguridad aun en el caso de cinéticas complejas del tipo de Langmuir, siempre y cuando la constante K no sea muy elevada $K < 10$. Esto advierte que el método puede no ser extremadamente útil para órdenes fraccionarios menores que 0,5, aproximadamente. En este caso, sin embargo, el factor de reacción resulta ser bastante insensible con respecto al orden, excepto en una zona muy estrecha de parámetros cinéticos ($1,0 < \gamma < 4$).

Teniendo en cuenta lo señalado, hasta es posible encontrar una expresión casi única para el factor de reacción en estas condiciones. En efecto, partiendo de la expresión usada [ver ecuación (21)] es posible reescribir la misma de la siguiente manera:

$$E = \frac{(b_2 b_1^2 + \gamma^2)}{[(b_2 b_1^2)^2 + \gamma^2]^{1/2}} \quad (38)$$

teniendo en cuenta la relación que existe entre b_2 y b_3 con b_1 [ver ecuación (24a)], y siendo γ el valor asintótico de E cuando $\beta \rightarrow \infty$. ($\gamma \equiv b_1 \beta^{1/2}$). Un simple cálculo nos muestra que no existe una expresión general única para el factor de reacción, puesto que el parámetro $b_2 b_1^2$ varía entre 1,20 y 1,75 para reacciones de orden (m, n) con $m \geq 1$. Más aún cuando intervienen reacciones del tipo dado por la ecuación (29), el valor de $b_2 b_1^2$ alcanza valores de hasta 3,40, con lo que el espectro se amplía aun más. Sin embargo, algunos cálculos realizados por los autores han demostrado que usando un valor fijo de $b_2 b_1^2$ dentro del modelo de la potencia con $m \geq 1$ se demuestra que los resultados obtenidos no difieren de los exactos en más de un 10%. Es decir, con $b_2 b_1^2 = 1,45$ los resultados que se obtienen son tan buenos como los de Hi-

Conclusions

Based on the film model, a very simple and general technique for the estimate of the reaction factor in the case of simultaneous absorption of two components which react in the liquid phase is herein presented. Results obtained for a discrete number of reaction orders have been compared with the corresponding value calculated after solving numerically the differential mass balance for component A. Taking into account the purpose of estimating E it can be concluded that this method can be safely used even in the case of complex kinetic expressions of the Langmuir type, provided the value of K is not too high ($K < 10$). This suggests that the method could not be extremely useful for kinetic orders less than 0.5 approximately. Fortunately, in this case the reaction factor is rather insensitive with respect to the reaction order except for a small region of kinetic parameters ($1.0 < \gamma < 4$).

Taking into account the previous discussion it is even possible to try to find an almost unique expression for the reaction factor. In fact it can be shown that Eq. (21) can be rewritten in the following form:

after using the relation among b_1 , b_2 and b_3 [see Eq. (24a)] while γ is the asymptotic value of E when $\beta \rightarrow \infty$. ($\gamma \equiv b_1 \beta^{1/2}$). A very simple calculation shows that the parameter $b_2 b_1^2$ varies between 1.20 and 1.75 for reaction orders (m, n) investigated ($m \geq 1$). Thus, a unique general expression does not exist. Moreover, when kinetic expressions of the Langmuir type [Eq. (29)] are involved, values of $b_2 b_1^2$ can reach an order of 3.40 so that the spectrum is expanded. Nevertheless, we carried out some sample calculations giving $b_2 b_1^2$ a fixed value and, with a power law type of kinetic expressions, the maximum deviation between approximate and exact results is not higher than 10%. In other words, with $b_2 b_1^2 = 1.45$, the obtained results can be as good as those estimated by the Hikita *et al.* (1977) procedure but with the

kita y col. (1977), pero con la ventaja que la expresión resultante es sumamente simple. Esto puede ser de suma utilidad para el estudio de determinación de parámetros cinéticos en estos sistemas donde es imposible eliminar el fenómeno difusional. Cuando se está próximo al ajuste de parámetros, se puede usar posteriormente los verdaderos valores de (b_2, b_1^2) .

Es necesario recalcar, una vez más, la simplicidad y exactitud del método aquí presentado para el análisis de este tema que siempre resultó algo complejo. Se demostró, además, que sin necesidad de obtener el factor de reacción en una expresión implícita, nuestros resultados son mucho más exactos que los obtenidos por Hikita y col. (1977) y, por ende, mucho mejores que los dados por otros autores citados en la Introducción. El método presentado es, además, absolutamente general y, por ende, puede ser usado aun en el caso en que los órdenes sean fraccionarios. Sin embargo, cuando $m < 0,5$ se anticipa que el error puede ser importante en un rango limitado de valores de γ ($1 < \gamma < 4$).

En futuros trabajos se estudiará con más detalle el efecto de los coeficientes de difusión, realizando estudios con otros modelos no tan elementales como el de la película.

Agradecimiento

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por el aporte financiero.

Nomenclatura

coeficientes dados por las Ecs. (22) y (25 a, b)
 coeficientes dados por la Ec. (28)
 coeficientes dados por las Ecs. (33), (35) y (36)
 concentración adimensional
 concentración dimensional
 número de Damköhler
 coeficiente de difusión
 factor de reacción
 constante cinética específica para una reacción de orden (m, n)
 constante cinética adimensional
 órdenes de reacción
 velocidad de reacción
 coordenada espacial
 parámetro definido por la Ec. (6a)

advantage that ours is a very simple equation. This finding can be extremely useful for the estimation of kinetic parameters in these systems where it is impossible to eliminate the diffusional phenomena. When the adjustment is near the final point, actual values of b_2, b_1^2 can then be used.

It is necessary to stress the simplicity and exactitude of the method herein presented for the analysis of a rather complex system. It was shown that without the use of implicit expressions, our results for the reaction factor are in much better agreement with the exact values than those produced by the Hikita *et al.* (1977) procedure and so much better than the methods presented by the authors cited in the Introduction. It must be also pointed out that the method is absolutely general and so can be applied even in the case of fractionary kinetic orders. However, some care should be taken, in a limited range of γ values ($1.0 < \gamma < 4.0$) when $m < 0.5$.

In future works the effect of unequal diffusivity coefficients will be investigated by using more realistic mass transfer models.

Acknowledgement

The authors are grateful to Consejo Nacional de Investigaciones Científicas of Argentina for financial support.

Nomenclature

b_1, b_2, b_3 coefficients given by Eqs. (22) and (25 a, b)
 b_1', b_2', b_3' coefficients given by Eq. (28)
 b_1'', b_2'', b_3'' coefficients given by Eqs. (33), (35) and (36)
 C dimensionless concentration
 C' dimensional concentration
 D Damköhler number
 D diffusion coefficient
 E reaction factor
 k specific kinetic constant for (m, n) th order reaction
 K dimensionless kinetic constant
 m, n reaction orders
 r rate of reaction
 x spatial coordinate
 z parameter defined by Eq. (6a)

Letras griegas

parámetro definido por la Ec. (20)
 parámetro definido por la Ec. (32)
 igual a $D/(m+n+2)$
 igual a (β/z)
 valor asintótico de E ($D \rightarrow \infty$)
 espesor de la película
 igual a $\xi\sqrt{D}$
 solución de orden cero ($D \rightarrow 0$)
 solución de orden 1 ($D \rightarrow 0$)
 solución para $D \rightarrow \infty$
 coeficiente estequiométrico
 distancia adimensional (x/δ)

Subfijos

refiere a la especie A
 refiere a la especie B
 indica valor en $x = 0$

Greek letters

α_η parameter defined by Eq. (20)
 α_k parameter defined by Eq. (32)
 β equal to $D/(m+n+2)$
 β^* equal to (β/z)
 γ asymptotic value of E ($D \rightarrow \infty$)
 δ film thickness
 η equal to $\xi\sqrt{D}$
 φ_0 solution of zero th order ($D \rightarrow 0$)
 φ_1 solution of first order ($D \rightarrow 0$)
 φ_∞ solution for $D \rightarrow \infty$
 ν stoichiometric coefficient
 ξ dimensionless distance (x/δ)

Subfixes

A refers to species A
 B refers to species B
 S refers to values at $x = 0$

Referencias

- Chandhari, R. V. y Doraiswamy, L. K. "Simultaneous Absorption of Two Gases which React between Themselves in a Liquid Medium: An Approximate Solution", *Chem. Eng. Sci.* 29: 675 (1974).
 Gottifredi, J. C. y Quiroga, O. D. "Gas Absorption Accompanied by First Order Reversible and Irreversible Reactions in Turbulent Liquid Films", *Int. J. Heat and Mass Transfer* 22: 839 (1979).
 Hikita, H.; Asai, S. and Ishikawa, H. "Simultaneous Absorption of Two Gases which React between Themselves", *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* 16: 215 (1977).
 Jukevar, V. A. "Simultaneous Absorption of Two Gases which React between Themselves in a Liquid", *Chem. Eng. Sci.* 29: 1842 (1974).
 Ramachandran, P. A. y Sharma, M. M. "Simultaneous Absorption of Two Gases", *Trans. Inst. Chem. Eng.* 49: 253 (1971).

References

Recibido: Agosto 8, 1979

Received: August 8, 1979