



**“FACTORES DE AUMENTO APROXIMADOS PARA
TRANSPORTE FACILITADO DE CO₂ EN
MEMBRANAS LÍQUIDAS CON AMINAS”**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN
CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)**

Presenta:

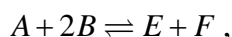
HERMILO ROBLES LÓPEZ

Asesor:

DR. JESÚS ALBERTO OCHOA TAPIA

Resumen

En el presente trabajo, se desarrolla una solución aproximada para el modelo de transporte facilitado de CO_2 en membranas líquidas formadas por una solución de aminas, donde ocurre la reacción reversible definida por la ecuación con la siguiente estequiometría:



donde: A representa al CO_2 , B a la amina (primaria o secundaria), E y F a los productos de la reacción (RNHCOO^- o RNCOO^- , y RNH_3^+ o R_2NH_2^+ , respectivamente).

El método propuesto en el presente trabajo para la solución del modelo, ha sido empleado con éxito para resolver dos casos de transporte facilitado con otras cinéticas, Morales Cabrera (2000). El método de solución se basa en la linealización de la tasa de reacción, mediante su expansión en series de Taylor de primer orden alrededor de las fronteras de las membranas.

Se presenta además el estudio de otro método aproximado basado en suponer que las concentraciones de las especies B , E y F son constantes en toda la membrana.

La evaluación de la solución se lleva a cabo para los casos en que la amina es primaria o secundaria, con una expresión cinética diferente para cada caso. Se compara, la solución obtenida, con otra solución aproximada y con resultados numéricos disponibles en la literatura.

Los resultados obtenidos con la solución propuesta en este trabajo concuerdan satisfactoriamente con los resultados numéricos disponibles en la literatura, pues el error obtenido es menor de 2.7% en todos los casos evaluados. Esto demuestra que el método puede aplicarse a varios sistemas. Los resultados obtenidos permiten afirmar que el método es una buena aproximación del factor de aumento para los casos evaluados.

INDICE

	Pág.
Nomenclatura	i
Índice de Figuras	ii
1. Introducción	1
• Descripción de membranas líquidas	
• Aplicaciones de las membranas líquidas	
• Soluciones para modelos de membranas líquidas con transporte facilitado	
• Resultados obtenidos con la metodología aproximada	
• Objetivos.	
2. Planteamiento del modelo.	9
• Descripción del modelo.	
• Ecuaciones del modelo.	
3. Método de solución.	14
• Características del método de solución.	
• Replanteamiento del modelo.	
• Representación del modelo en forma aproximada.	
• Solución del modelo aproximado.	
• Parámetros adimensionales de la solución aproximada.	
4. Resultados y Discusiones.	27
• Evaluación de la solución aproximada.	
• Efecto del número de Damköhler en el factor de aumento.	
• Perfiles de concentración.	
5. Conclusiones.	70
6. Bibliografía.	72
7. Apéndices.	
A. Metodología Aproximada propuesta por Teramoto (1995).	A-1
B. Solución del modelo aproximado.	B-1

NOMENCLATURA

A	Soluto, especie permeante (CO_2)
A_I, A_{II}	Constantes de integración dadas por las ecuaciones (3.70) y (3.71)
B_I, B_{II}	Constantes de integración dadas por las ecuaciones (3.72) y (3.73)
B	Acarreador (amina)
C_i	Concentración de la especie i , mol/m^3
C_{BT}	Concentración total de acarreador, mol/m^3
D_i	Coefficiente de difusividad de la especie i , m^2/s
E	Complejo acarreador-soluto (carbamato)
F	Amina protonada
F	Factor de aumento, adimensional.
J_A	Flux de la especie A , $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$
J_A^*	Flux adimensional de la especie A
k_1, k_2, k_3, k_4	Constantes de tasa de reacción, $\text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$
K_{eq}	Constante de equilibrio m^3/mol
K	Constante de equilibrio adimensional
r_{EB}	Relación de difusividades entre las especies E y B
R_A	Tasa de reacción de la especie A , $\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$
R	Grupo funcional de la amina
\mathfrak{R}_A	Tasa de reacción adimensional de la especie A
T_{2B}, T_{2E}	Constantes de integración dadas por las ecs. (3.35) a (3.39)
U_i	Concentración adimensional de la especie i
U_{BT}	Concentración adimensional total de acarreador
x	Distancia en el interior de la membrana, cm
X	Distancia adimensional en el interior de la membrana, adimensional.

Letras griegas

α	Constantes de integración dadas por las ecs. (3.50) y (3.51)
β	Constantes de integración dadas por las ecs. (3.52) y (3.53)
δ_i	Difusividad adimensional de la especie i , ecs. (3.14) y (3.15)
Φ^2	Número de Damköhler, ec. (3.13)
φ^2	Número de Damköhler modificados, ecs. (3.48) y (3.49)
κ	Constante adimensional de tasa de reacción ec. (3.17)

Superíndices

I	Región I $-1 \leq X \leq 0$
II	Región II $0 \leq X \leq 1$

Subíndices

I	Región I $-1 \leq X \leq 0$	0	En $X=-1$
II	Región II $0 \leq X \leq 1$	L	En $X=+1$

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1-1. Modelos de membranas líquidas.	2
Figura 1-2. Aparato de separación de gases por membranas, Davis y Sandall (1993).	5
Figura 2-1. Representación esquemática del modelo de transporte facilitado de CO_2 .	10
Figura 3-1. Representación gráfica del modelo aproximado para el transporte facilitado de CO_2 en membranas líquidas con aminas.	17
Figura 3-2. Algoritmo para la evaluación de la solución aproximada.	26
Figura 4-1. Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento, cuando $r_{EB} = 1.0$, y el acarreador es una amina primaria.	32
Figura 4-2. Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento, cuando $r_{EB} \neq 1.0$ y el acarreador es una amina primaria.	33
Figura 4-3. Efecto de la constante de equilibrio adimensional, K , en el factor de aumento, cuando $r_{EB} = 1.0$ y $U_{AL} = 0.0$. La especie B es una amina primaria.	34
Figura 4-4. Efecto de la constante de equilibrio adimensional, K , en el factor de aumento, cuando $r_{EB} = 0.5$ y $U_{AL} = 0.0$. La especie B es una amina primaria.	35
Figura 4-5. Efecto del número de Damköhler, en el perfil de concentración de CO_2 , especie A . $r_{EB} = 1.0$ y $U_{AL} = 0.0$ y la especie B es una amina primaria.	36
Figura 4-6. Comparación entre los perfiles aproximados en el equilibrio y los perfiles en el equilibrio calculados en forma exacta. Para el caso en que $r_{EB} = 1.0$ y $U_{AL} = 0.0$ y la especie B es una amina primaria.	37
Figura 4-7. Efecto del número de Damköhler, en el perfil de concentración de A . $r_{EB} = 1.0$ y $U_{AL} = 0.5$. La especie B es una amina primaria.	38
Figura 4-8. Comparación entre los perfiles aproximados en el equilibrio y los perfiles en el equilibrio calculados en forma exacta. Para el caso en que $r_{EB} = 1.0$ y $U_{AL} = 0.5$ y la especie B es una amina primaria.	39
Figura 4-9. Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento, para diferentes presiones de CO_2 en la alimentación y concentraciones de amina (DEA) en la membrana. $r_{EB} = 1.0$ y $U_{AL} = 0.0$.	42
Figura 4-10 Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento, para diferentes presiones de CO_2 en la alimentación y concentraciones de amina (DIPA) en la membrana. $r_{EB} = 1.0$ y $U_{AL} = 0.0$.	43
Figura 4-11. Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento y de la razón de difusividades, para $\Delta P = 1.0$ atm y $w = 30\%$, concentración de amina (DEA) en la membrana, $U_{AL} = 0.0$.	44
Figura 4-12. Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento y de la razón de difusividades, para $\Delta P = 0.005$ atm y $w = 30\%$, concentración de amina (DEA) en la membrana, $U_{AL} = 0.0$.	45

Figura 4-13. Efecto del número de Damköhler y de la razón de difusividades sobre el factor de aumento, para $\Delta P = 1.0$ atm y $w = 30\%$, concentración de amina (DIPA) $w=30\%$ en la membrana, $U_{AL} = 0.0$.	46
Figura 4-14. Efecto del número de Damköhler y de la razón de difusividades sobre el factor de aumento, para $\Delta P = 0.005$ atm y $w = 30\%$,concentración de amina (DIPA) en la membrana, $U_{AL} = 0.0$.	47
Figura 4-15. Efecto de la constante de equilibrio adimensional, K , en el factor de aumento, para $r_{EB} = 1.0$, $\Delta P = 0.005$ atm , $w = 30\%$, $U_{AL} = 0.0$. La amina secundaria es DEA.	48
Figura 4-16. Efecto de la constante de equilibrio adimensional, K , en el factor de aumento, para $r_{EB} = 1.0$, $\Delta P = 0.005$ atm , $w = 30\%$, $U_{AL} = 0.0$. La amina secundaria es DIPA.	49
Figura 4-17. Efecto del número de Damköhler, en el perfil de concentración de A . $r_{EB} = 1.0$ y $U_{AL} = 0.0$ y la especie B es una amina secundaria (DEA). $\Delta P = 1.0$ atm y $w = 30\%$.	50
Figura 4-18. Comparación entre los perfiles aproximados en el equilibrio y los perfiles en el equilibrio calculados en forma exacta. $r_{EB} = 1.0$ y $U_{AL} = 0.0$ y la especie B es una amina secundaria (DEA). $\Delta P = 1.0$ atm y $w = 30\%$.	51
Figura 4-19. Efecto del número de Damköhler, en el perfil de concentración de A . $r_{EB} = 1.0$, $U_{AL} = 0.0$ y la especie B es una amina secundaria (DEA). $\Delta P = 0.005$ atm y $w = 30\%$.	52
Figura 4-20. Comparación entre los perfiles aproximados en el equilibrio y los perfiles en el equilibrio calculados en forma exacta. $r_{EB} = 1.0$, $U_{AL} = 0.0$ y la especie B es una amina secundaria (DEA). $\Delta P = 0.005$ atm y $w = 30\%$.	53
Figura 4-21. Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento, cuando $r_{EB} = 1.0$, y el acarreador es una amina primaria. Comparación con otra solución aproximada.	57
Figura 4-22. Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento, cuando $r_{EB} \neq 1.0$ y el acarreador es una amina primaria. Comparación con otra solución aproximada.	58
Figura 4-23. Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento, para diferentes presiones de CO_2 en la alimentación y concentraciones de amina (DEA) en la membrana. $r_{EB} = 1.0$, $U_{AL} = 0.0$. Comparación con otra solución aproximada..	59
Figura 4-24. Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento, para diferentes presiones de CO_2 en la alimentación y concentraciones de amina (DIPA) en la membrana. $r_{EB} = 1.0$, $U_{AL} = 0.0$. Comparación con otra solución aproximada.	60
Figura 4-25. Efecto del número de Damköhler y de la razón de difusividades sobre el factor de aumento, para $\Delta P = 1.0$ atm y una concentración amina (DEA), $w = 30\%$ en la membrana. $U_{AL} = 0.0$. Comparación con otra solución aproximada.	61

Figura 4-26. Efecto del número de Damköhler y de la razón de difusividades sobre el factor de aumento, para $\Delta P = 0.005$ atm y una concentración amina (DEA), $w = 30\%$ en la membrana. $U_{AL} = 0.0$. Comparación con otra solución aproximada.	62
Figura 4-27. Efecto del número de Damköhler y de la razón de difusividades sobre el factor de aumento, para $\Delta P = 0.005$ atm y una concentración amina (DIPA), $w = 30\%$ en la membrana. $U_{AL} = 0.0$. Comparación con otra solución aproximada.	63
Figura 4-28. Efecto del número de Damköhler y de la razón de difusividades sobre el factor de aumento, para $\Delta P = 1.0$ atm y una concentración amina (DIPA), $w = 30\%$ en la membrana. $U_{AL} = 0.0$. Comparación con otra solución aproximada.	64
Figura 4-29. Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento, cuando $r_{EB} = 1.0$, y el acarreador es una amina primaria. Comparación con una solución numérica.	66
Figura 4-30. Efecto del número de Damköhler sobre la concentración de A, cuando $r_{EB} = 1.0$, y el acarreador es una amina primaria. Comparación con una solución numérica.	67
Figura A-I. Representación gráfica del modelo de transporte facilitado de CO_2 .	A-3
Fig. A-I. Algoritmo para la evaluación de la solución aproximada propuesta por Teramoto (1995).	A-5

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 4-1. Valores de los parámetros adimensionales de la solución.	29
Tabla 4-2. Valores de los parámetros adimensionales de la solución.	29
Tabla 4-3. Comparación entre la solución aproximada en el equilibrio (este trabajo), la solución del equilibrio exacto y otra solución aproximada (Teramoto).	55, 56
Tabla 4-4. Comparación con una solución numérica y con otra solución aproximada.	69
Tabla 4-5. Comparación con una solución numérica y con otra solución aproximada.	69
Tabla 4-6. Comparación con una solución numérica y con otra solución aproximada.	69

CAPÍTULO 1

Introducción

- *Descripción de membranas líquidas*

Una membrana líquida es una barrera semipermeable que separa dos fases, puede formarse al dispersar una emulsión de dos fases inmiscibles, en una tercera fase (fase continua). La membrana no debe ser miscible en la fase continua ni en la fase dispersa o encapsulada.

Otra forma más simple de formar una membrana líquida es inmovilizando una solución líquida. Esto puede hacerse colocando dos membranas poliméricas muy delgadas a ambos lados de la membrana líquida –a este tipo de membrana líquida se le conoce como membrana líquida estancada – o en los microporos de algún material sólido, generalmente polimérico –membrana líquida soportada –.La Figura 1-1 representa los tres tipos de membranas líquidas, antes mencionados.

En ellas la transferencia de masa se puede llevar a cabo por *transporte facilitado*, mecanismo en el que por medio de una reacción química reversible se aumenta la permeabilidad. Éste ocurre cuando una especie disuelta en la membrana (soluto), reacciona con la especie que se difunde a través de la membrana (especie permeante), para formar una nueva especie (complejo) que también se difunde a través de la membrana. Con esto es posible el aumento en la permeabilidad de la especie permeante.

- *Aplicaciones de las membranas líquidas*

Las membranas líquidas se han empleado industrialmente en la recuperación de metales comerciales como cobre, uranio, níquel y zinc (Cahn et al., 1977; Frankenfeld y Li, 1977; Marr, 1984); en el tratamiento de aguas residuales (Frankenfeld et al., 1978), y ciertas aplicaciones en el área biomédica y bioquímica, como la remoción de toxinas (Halwachs et al., 1981) y oxigenación artificial de la sangre (Li y Asher, 1973; Frankenfeld et al., 1978).

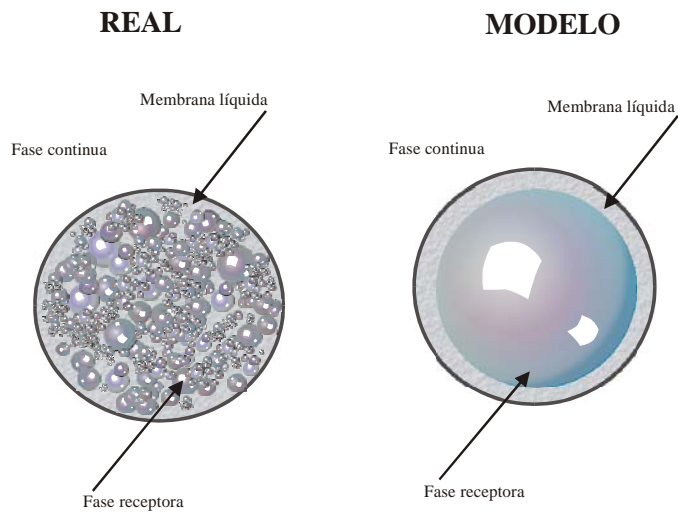
Las membranas líquidas se han empleado en los procesos de separación debido a que representan un menor gasto de energía con relación a otros procesos tradicionalmente empleados. En comparación con otros procesos que utilizan membranas poliméricas o semipermeables, la ventaja que representan se debe a su mayor selectividad (Noble y Way, 1970).

Un ejemplo del empleo de las membranas líquidas en procesos de separación, es la separación del CO_2 de una mezcla gaseosa empleando una solución de bicarbonato en la membrana líquida. Este sistema ha sido estudiado inicialmente por Ward et al. (1967), y por otros autores como Otto y Quinn (1970), y más recientemente por Ochoa et al. (1991).

Se ha estudiado también el empleo de otros acarreadores como las aminas, Guha et al. (1990) simuló la transferencia de CO_2 en una membrana líquida conteniendo una solución acuosa de dietanolamina.

- ***Soluciones para modelos de membranas líquidas con transporte facilitado***

Davis y Sandall (1993) estudiaron la separación de CO_2/CH_4 empleando soluciones de aminas secundarias (dietanolamina y diisopropanolamina) en polietilenglicol de peso molecular promedio de 400; en este trabajo se propone un modelo que es resuelto numéricamente. Las predicciones del modelo se comparan con resultados experimentales. El aparato empleado para verificar las predicciones del modelo, Figura 1-2, está conformado por una celda de flujo donde se encuentra la membrana líquida formada por una solución de amina en polietilenglicol. La membrana se encuentra inmovilizada, soportada, en los poros de una membrana de polipropileno, misma que se encuentra en la celda diseñada para permitir que una corriente de gas de alimentación y una corriente de gas de salida, pasen a ambos lados de la membrana. Ambas corrientes de gas se saturan con el solvente (polietilenglicol), para evitar la evaporación del líquido de la membrana. La corriente de alimentación superior consiste de metano y CO_2 , la corriente inferior, de helio; las composiciones de las corrientes, son determinadas por cromatografía de gases.



Membrana líquida de emulsión.

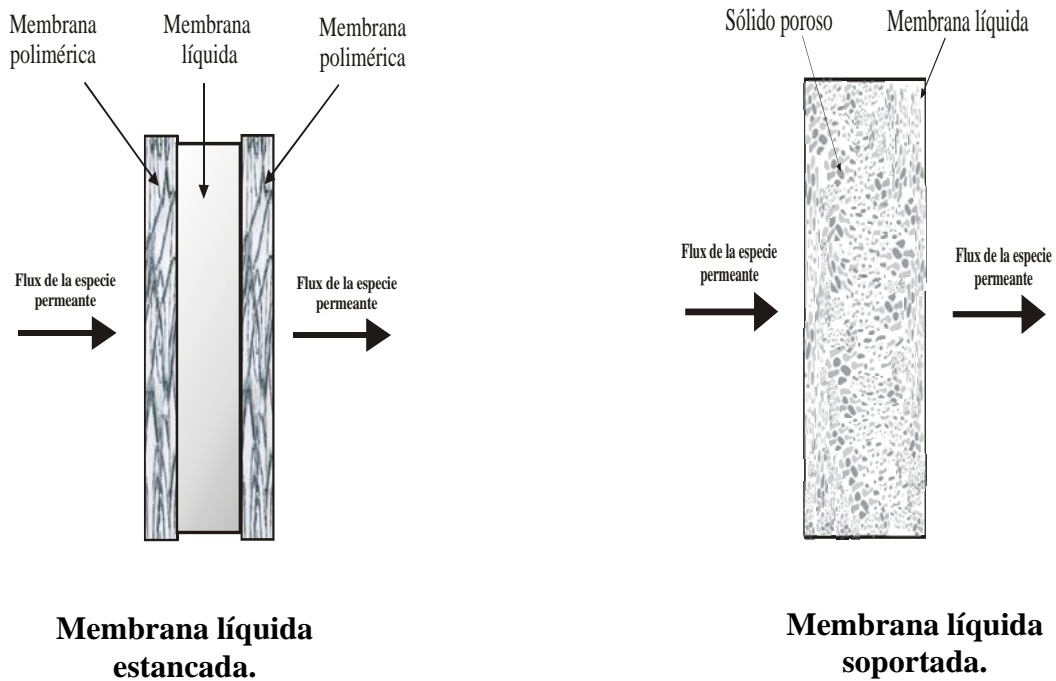


Figura 1-1 Modelos de membranas líquidas.

Los modelos de transferencia de masa a través de membranas líquidas deben considerar difusión y reacción. Esto se traduce en el planteamiento de ecuaciones diferenciales no lineales, donde la no linealidad se encuentra en los términos referentes a la tasa de reacción.

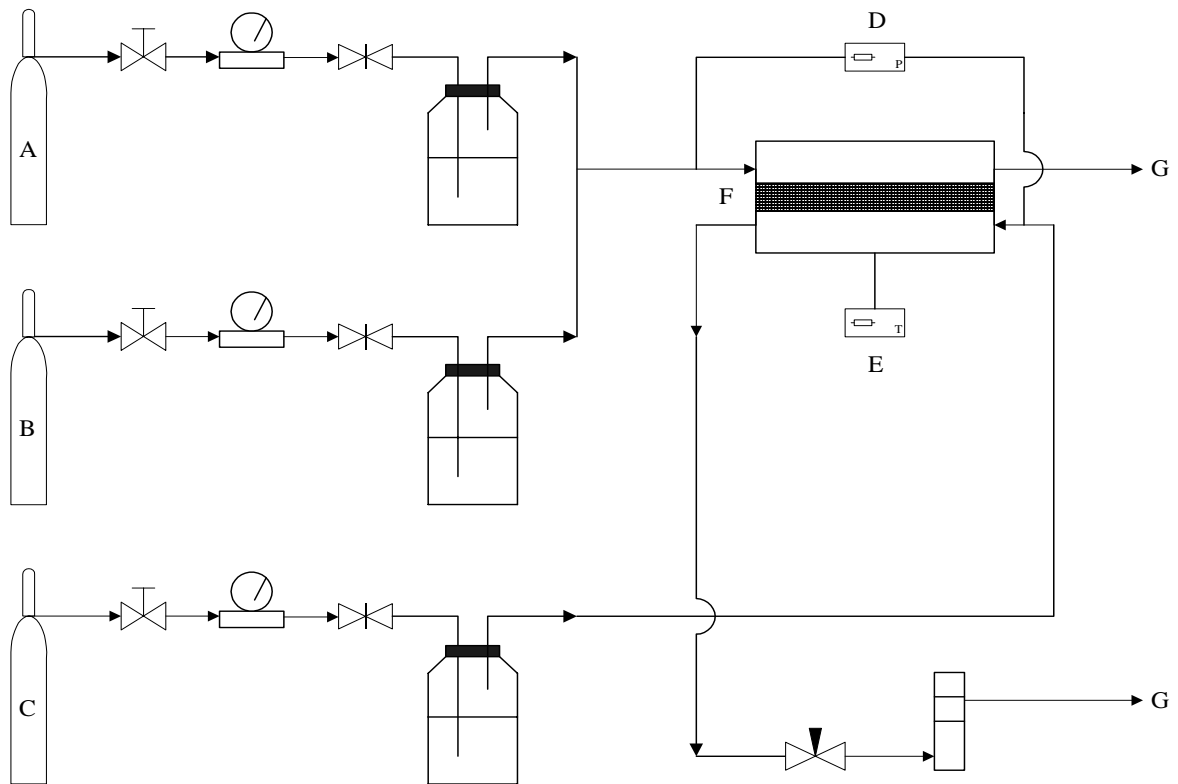
La solución exacta de estos problemas requiere la utilización de métodos numéricos, incluso, la solución numérica para el problema presentado en este trabajo se reportó en la literatura (Davis y Sandall, 1993). Existen algunas soluciones aproximadas empleadas para otros problemas de transporte facilitado, la mayoría sólo funciona para ciertos valores de los parámetros de transporte y cinéticos de la solución (Friedlander y Keler, 1965; Ward, 1970; Goddard et al., 1970; Kreuzer y Hoofd, 1970; Smith y Quinn, 1979; Jemaa y Noble, 1992).

Al emplear métodos aproximados, se obtiene mayor estabilidad cuando se analizan casos cercanos al equilibrio, menor tiempo de cómputo y mayor simplicidad en programación que una solución numérica. Se han desarrollado soluciones aproximadas para problemas de transporte facilitado (Teramoto, 1994); esta solución es adecuada para el rango desde difusión, hasta reacción química en equilibrio. El método está basado en linealizar el término de reacción suponiendo que la concentración del acarreador es constante en toda la membrana, e igual al valor de la misma en uno de los extremos de la membrana. Este método fue empleado para resolver el mismo modelo que se estudia en este trabajo (Teramoto, 1995).

Al-Marzouqi et al. (2002), desarrollaron una solución analítica para el problema de transporte facilitado, representado por la reacción $A_{(g)} + B_{(l)} \rightleftharpoons E_{(l)}$, y resolviendo el problema cuando la reacción domina sobre el transporte difusivo.

Morales Cabrera et al. (2002) desarrollaron una solución basada en la expansión en series de Taylor del término de reacción; este método se había utilizado previamente para el cálculo de factores de efectividad (Marroquín et al., 1998). El problema resuelto por Morales Cabrera et al. (2002), es el caso de transporte facilitado con la cinética más simple, la reacción que ocurre en el sistema está representada por la ecuación siguiente:





- A - Tanque de CO₂
- B - Tanque de CH₄
- C - Tanque de He
- D - Medidor de presión
- E - Medidor de Temperatura
- F - Celda con Membrana Líquida
- G A Cromatografía de Gases

Figura 1-2. Aparato de separación de gases por membranas, Davis y Sandall (1993).

donde A , representa el gas que se difunde a través de la membrana o especie permeante, B es el acarreador y E el complejo formado por el acarreador y la especie permeante. La tasa de reacción R_A para este sistema esta definida por:

$$R_A = kC_A C_B - k' C_E \quad (1.2)$$

En la expresión anterior k y k' son las constantes cinéticas de las reacciones directa e inversa respectivamente. C_A , C_B y C_E , son las concentraciones de las especies A, B y E .

Morales Cabrera comparó sus resultados con soluciones numéricas disponibles en la literatura y con los resultados por Teramoto (1994). La solución mostró ser adecuada para cualquier valor del número de Damköhler, además de poseer una mayor exactitud que la solución propuesta por Teramoto, especialmente cuando se analiza el caso donde las difusividades del complejo y el acarreador, ello hace pensar que debe poderse aplicar a cualquier otro problema de transporte facilitado. Dicho método ha sido aplicado con éxito al problema de separación de CO_2 , a través de una membrana líquida, formada por una solución de bicarbonato. En este trabajo se analiza el sistema donde ocurre la reacción:



En la anterior expresión, A es la especie permeante, B el acarreador, E es el complejo.

Con la siguiente expresión general para la tasa de reacción (R_A):

$$R_A = \frac{k_1 \left(C_A C_B - \frac{C_E C_F}{K_{eq} C_B} \right)}{\left(1 + \frac{k_2}{k_3 C_B} \right)} \quad (1.4)$$

Donde C_A , C_B , C_E y C_F son las concentraciones de las especies participantes. k_1 , k_2 y k_3 , son las constantes cinéticas del sistema (el mecanismo se detalla en el Capítulo 2). Y K_{eq} es la constante de equilibrio.

Se utiliza el método desarrollado por Morales Cabrera para evaluar la solución del problema de transporte facilitado de CO_2 en membranas líquidas formadas por soluciones

de aminos, a través de la evaluación del factor de facilitación, que se define de la siguiente forma:

$$F = \frac{J_A^*}{J_{A \text{ Difusivo}}^*} = \frac{\text{flux de } A}{\text{flux de } A \text{ difusivo}} \quad (1.5)$$

Se compara la solución con la obtenida por Teramoto y con las obtenidas en forma numérica por Guha (1990) y por Davis y Sandall (1993).

Objetivo General

Resolver el problema de transporte facilitado de CO_2 en membranas líquidas donde se emplean aminas como acarreador, empleando un método aproximado.

Objetivos particulares

- Obtener una solución aproximada para el problema de transporte facilitado de CO_2 en membranas líquidas con aminas, a través de la evaluación del factor de facilitación aproximado.
- Comparar los resultados obtenidos en forma aproximada con los casos de equilibrio.
- Comparar la solución obtenida en este trabajo con la solución aproximada de Teramoto (1995) y determinar cuál es la más adecuada para este tipo de problemas.
- Comparar la solución obtenida en este trabajo esta con la solución numérica del problema y determinar en que casos es adecuada la solución aproximada.

CAPÍTULO 2

Planteamiento del modelo

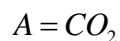
- *Descripción del modelo*

El modelo considera una membrana que separa dos fases gaseosas que contienen CO_2 (especie A), una región de alta presión y otra de baja presión. En el extremo izquierdo de la membrana ($x=0$) la concentración de A es mayor que en el extremo derecho de la membrana ($x=L$); de igual forma la presión parcial de A en la fase gas a la izquierda de la membrana es mayor que al otro lado de la membrana. En este modelo no se presenta resistencia a la transferencia de masa entre la membrana y la fase gaseosa, por lo que la relación entre la presión parcial de A en la fase gaseosa y la concentración de A en la superficie de la membrana está dada por la ley de Henry. En la Figura 2-1 representa gráficamente el modelo.

En el interior de la membrana, existe transporte por difusión. El transporte difusivo es aumentado por la reacción reversible existente entre la especie A y la especie B o acarreador, formando dos productos, uno de ellos se denomina complejo (especie E), porque contiene al CO_2 , la siguiente ecuación representa la expresión general de la reacción presente en el interior de la membrana:



donde las especies participantes son:



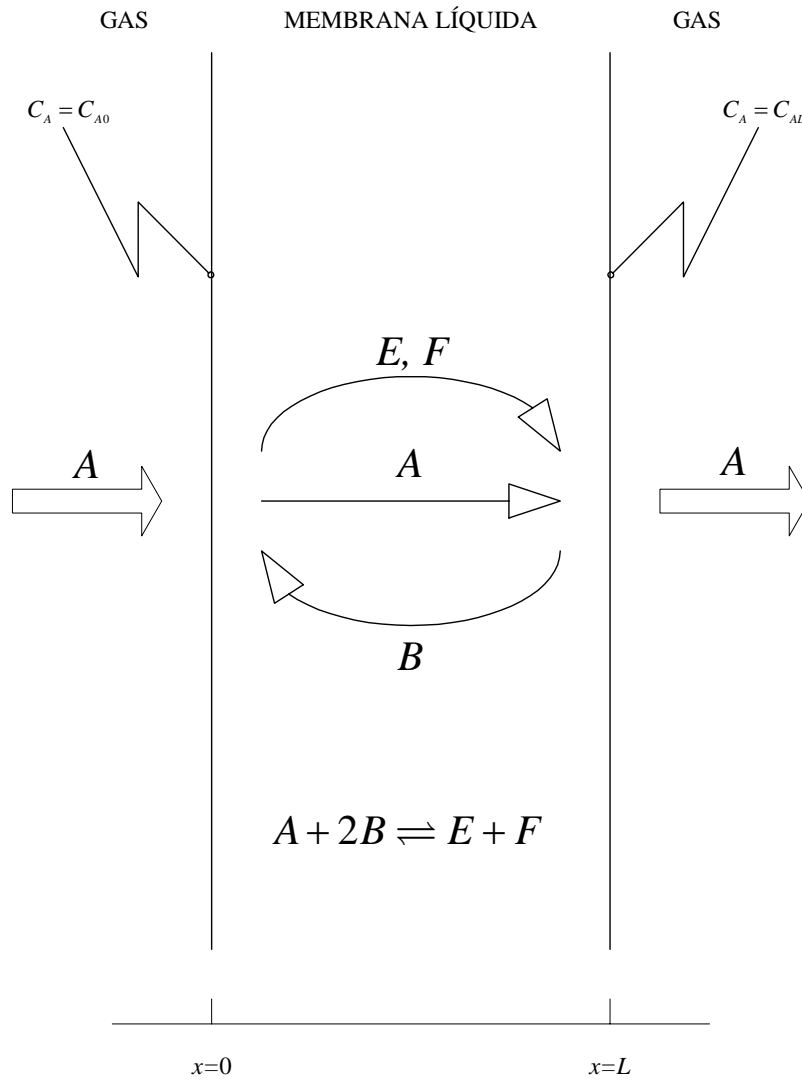


Figura 2-1. Representación esquemática del modelo de transporte facilitado de CO₂.

Cuando el acarreador es una amina secundaria ($B = R_2NH$), se considera el mecanismo de reacción propuesto por Danckwerts (1979), mismo que involucra dos que corresponden a las reacciones:



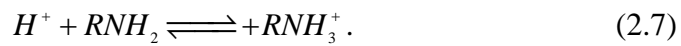
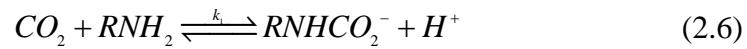
La reacción general está representada por:



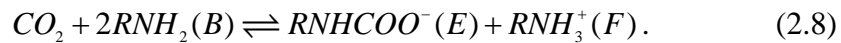
La tasa de reacción, de acuerdo con Laddha y Dankwerts (1981), se expresa de la siguiente forma:

$$R_A = \frac{k_1 \left(C_A C_B - \frac{C_E C_F}{K_{eq} C_B} \right)}{\left(1 + \frac{k_2}{k_3 C_B} \right)} \quad (2.5)$$

Si el acarreador es una amina primaria ($B = RNH_2$), el mecanismo a considerar es el que se presenta en las siguientes reacciones (Danckwerts y McNeil, 1967):



La reacción total se expresa de la siguiente forma:



Si la reacción (2.7) se supone en equilibrio, la tasa de reacción puede expresarse de la siguiente forma:

$$R_A = k_1 \left(C_A C_B - \frac{C_E C_F}{K_{eq} C_B} \right) \quad (2.9)$$

La ecuación anterior corresponde a un caso particular de la ecuación (2.5), cuando $k_2/k_3 C_B \ll 1$.

- *Ecuaciones del modelo*

Las ecuaciones del modelo pueden obtenerse a partir de balances de masa en los extremos de la membrana para cada componente. La transferencia de masa se lleva a cabo en una forma unidimensional, en dirección perpendicular a la superficie de la membrana. El transporte de masa es únicamente difusivo y la ley de Fick puede emplearse para describir el proceso de transporte debido a que la fase líquida está inmovilizada y se consideran soluciones diluidas. De esta forma se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = R_A \quad (2.10)$$

$$D_B \frac{d^2 C_B}{dx^2} = 2R_A \quad (2.11)$$

$$D_E \frac{d^2 C_E}{dx^2} = -R_A \quad (2.12)$$

$$D_F \frac{d^2 C_F}{dx^2} = -R_A \quad (2.13)$$

Sujetas a las siguientes condiciones de frontera:

$$\text{En } x = 0 \quad C_A = C_{A0} = \frac{P_A^0}{H_A} \quad (2.14)$$

$$\text{En } x = L \quad C_A = C_{AL} = \frac{P_A^L}{H_A} \quad (2.15)$$

$$\text{En } x = 0 \quad \frac{dC_B}{dx} = \frac{dC_E}{dx} = \frac{dC_F}{dx} = 0 \quad (2.16)$$

$$\text{En } x = L \quad \frac{dC_B}{dx} = \frac{dC_E}{dx} = \frac{dC_F}{dx} = 0 \quad (2.17)$$

En las ecuaciones (2.14) y (2.15), H_A representa la constante de Henry y se ha supuesto que A está en equilibrio en la interfase gas-líquido.

De acuerdo con las condiciones de frontera representadas por las ecs. (2.16) y (2.17), las especies B , E , F , están confinadas dentro de la membrana. El flux de estas especies no volátiles en la superficie de la membrana debe valer cero.

Como ha sido demostrado por Goddard et al. (1970), una de las anteriores condiciones de frontera no es independiente, por lo que además se debe considerar la restricción representada por la siguiente integral

$$\frac{1}{L} \int_0^L (C_B + C_E + C_F) dx = C_{BT}, \quad (2.18)$$

donde C_{BT} la concentración inicial del acarreador (B). Al estar confinada al interior de la membrana, la concentración del acarreador debe mantenerse constante, la ecuación anterior representa esta condición.

Además de las ecuaciones anteriores, debe considerarse la condición de electroneutralidad local entre las especies E y F en ausencia de campos eléctricos externos. Por ello, debe cumplirse la siguiente expresión:

$$C_E = C_F \quad (2.19)$$

Las ecuaciones (2.10) a la (2.19), definen el modelo para el problema de transporte facilitado de CO_2 en membranas líquidas con aminas, tanto primarias ($B = \text{RNH}_2$) como secundarias ($B = \text{R}_2\text{NH}$).

CAPÍTULO 3

Método de solución

En este capítulo se describe aproximación realizada para linealizar el modelo plantado en el capítulo anterior, la solución del modelo aproximado y el algoritmo empleado para la evaluación de la misma.

El método de solución empleado en el presente trabajo, fue desarrollado por Morales Cabrera et al. (2002), para un problema de transporte facilitado en membranas líquidas, está basado en la metodología desarrollada por Marroquín et al. (1998) que su vez ha sido empleada en el cálculo de factores de efectividad en partículas catalíticas.

- *Linealización del modelo*

La linealización del modelo, se realiza mediante la expansión en series de Taylor de la tasa de reacción; utilizando únicamente los términos lineales. Así, la tasa de reacción puede ahora aproximarse de la siguiente manera:

$$R_A \cong R_A|_s + \sum_{i=1}^n \frac{\partial R_A}{\partial C_i} \Big|_s (C_i - C_i|_s) \quad (3.1)$$

En donde R_A es la tasa de reacción, $R_A|_s$ es la tasa de reacción evaluada en la superficie de la membrana, C_i la concentración de la especie i , $C_i|_s$ representa la concentración de la especie i en la superficie de la membrana, y n representa el número de especies participantes.

El flux de A tiene el mismo valor a la entrada y a la salida de la membrana y este flux es necesario para el cálculo del factor de aumento. Así la expansión se realizará entonces, alrededor de las dos superficies de la membrana, lo que hará necesario replantear las ecuaciones del modelo.

- **Replanteamiento de las ecuaciones del modelo.**

Se proponen ahora las siguientes variables adimensionales:

$$U_A = \frac{C_A}{C_{A0}}, U_B = \frac{C_B}{C_{BT}}, U_E = \frac{C_E}{C_{BT}}, X = \frac{x}{L/2} \quad (3.2)$$

Utilizando la condición de electro neutralidad local, se considera entonces que:

$$U_E = U_F \quad (3.3)$$

$$\frac{d^2 U_A}{dX^2} = \Phi^2 \mathfrak{R}_A \quad (3.4)$$

$$\delta_B \frac{d^2 U_B}{dX^2} = 2\Phi^2 \mathfrak{R}_A \quad (3.5)$$

$$\delta_E \frac{d^2 U_E}{dX^2} = -\Phi^2 \mathfrak{R}_A \quad (3.6)$$

$$\text{En } X = -1 \quad U_A = 1 \quad (3.7)$$

$$\frac{dU_B}{dX} = \frac{dU_E}{dX} = 0 \quad (3.8)$$

$$\text{En } X = +1 \quad U_A = U_{AL} \quad (3.9)$$

$$\frac{dU_B}{dX} = \frac{dU_E}{dX} = 0 \quad (3.10)$$

La restricción en la concentración total de acarreador toma la forma adimensional:

$$\frac{1}{2} \int_0^1 (U_B' + 2U_E') dX = 1 \quad (3.11)$$

En las ecuaciones anteriores, se han utilizado las siguientes definiciones:

$$\Phi^2 = \frac{k_1 C_{BT} L^2}{4D_A} \quad (3.12)$$

$$\mathfrak{R}_A = \frac{U_A U_B - \frac{U_E^2}{KU_B}}{1 + \frac{\kappa}{U_B}} \quad (3.13)$$

$$\delta_B = \frac{D_B C_{BT}}{D_A C_{A0}} \quad (3.14)$$

$$\delta_E = \frac{D_E C_{BT}}{D_A C_{A0}} \quad (3.15)$$

$$K = K_{eq} C_{A0} \quad (3.16)$$

$$\kappa = \frac{k_2}{k_3 C_{BT}} \quad (3.17)$$

El dominio ahora, $-1 \leq X \leq +1$, debe dividirse en dos regiones, de acuerdo con la Figura 3-1 generando dos grupos de ecuaciones. Esto facilita el desarrollo de la solución.

- **Representación del modelo en forma aproximada.**

Ahora se tienen dos problemas y las ecuaciones están definidas por las siguientes ecuaciones de transporte:

Para $-1 \leq X \leq 0$ (Región I):

$$\frac{d^2 U_A^I}{dX^2} = \Phi^2 \mathfrak{R}_A^I \quad (3.18I)$$

$$\delta_B \frac{d^2 U_B^I}{dX^2} = 2\Phi^2 \mathfrak{R}_A^I \quad (3.19I)$$

$$\delta_E \frac{d^2 U_E^I}{dX^2} = -\Phi^2 \mathfrak{R}_A^I \quad (3.20I)$$

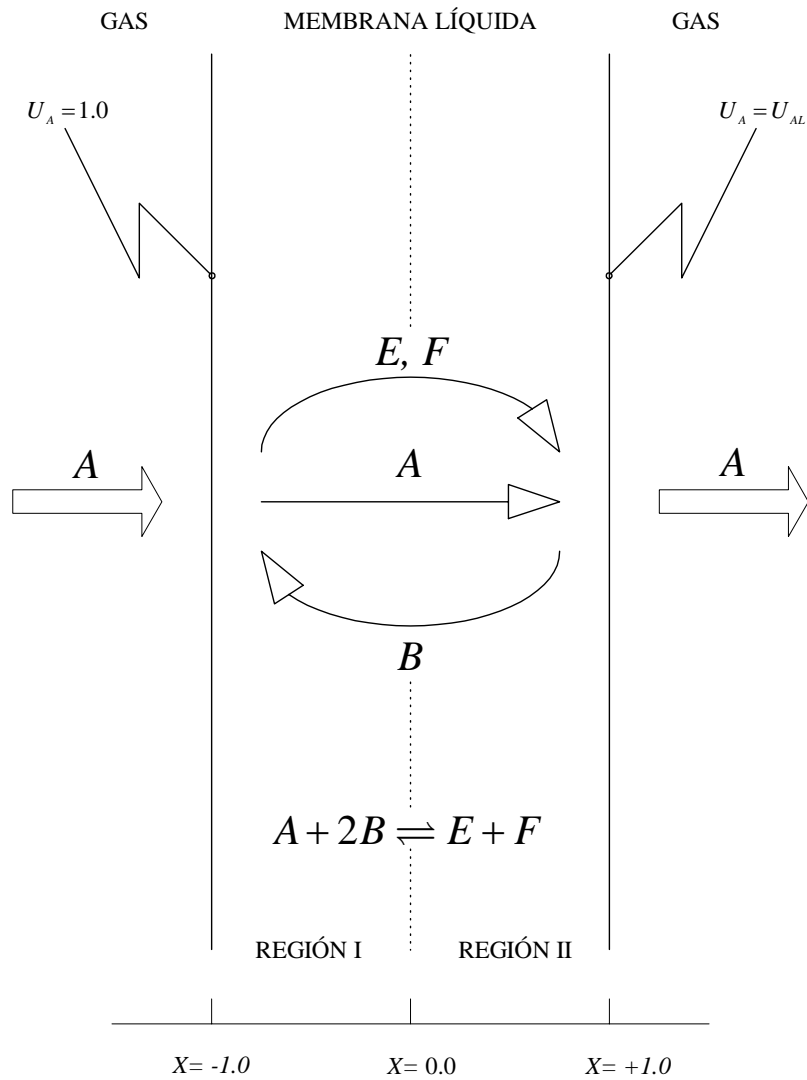


Figura 3-1. Representación gráfica del modelo aproximado para el transporte facilitado de CO₂ en membranas líquidas con aminas.

Para $0 \leq X \leq +1$ (Región II):

$$\frac{d^2 U_A''}{dX^2} = \Phi^2 \mathfrak{R}_A'' \quad (3.18\text{II})$$

$$\delta_B \frac{d^2 U_B''}{dX^2} = 2\Phi^2 \mathfrak{R}_A'' \quad (3.19\text{II})$$

$$\delta_E \frac{d^2 U_E''}{dX^2} = -\Phi^2 \mathfrak{R}_A'' \quad (3.20\text{II})$$

Sujetas a las siguientes condiciones de frontera:

$$\text{En } X = -1 \quad U_A' = 1 \quad (3.21)$$

$$\frac{dU_B'}{dX} = \frac{dU_E'}{dX} = 0 \quad (3.22)$$

$$\text{En } X = +1 \quad U_A'' = U_{AL} \quad (3.23)$$

$$\frac{dU_B''}{dX} = \frac{dU_E''}{dX} = 0 \quad (3.24)$$

Las condiciones anteriores, son resultado de las definidas por las ecuaciones (3.7) a la (3.10). Además, es necesario imponer las condiciones que implican la continuidad en la concentración y en los fluxes de las especies participantes. Esto último deber ser cierto en cualquier punto del dominio, pero en particular en donde entran en contacto la región I y la región II.

$$\text{En } X = 0 \quad U_A' = U_A'', \quad U_B' = U_B'', \quad U_E' = U_E'' \quad (3.25)$$

$$\frac{dU_A'}{dX} = \frac{dU_A''}{dX}, \quad \frac{dU_B'}{dX} = \frac{dU_B''}{dX}, \quad \frac{dU_E'}{dX} = \frac{dU_E''}{dX} \quad (3.26)$$

La introducción de las dos regiones lleva a que la restricción en la concentración total de acarreador en forma adimensional, queda:

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^0 (U_B' + 2U_E') dX + \frac{1}{2} \int_0^{+1} (U_B'' + 2U_E'') dX = 1 \quad (3.27)$$

Los términos de reacción \mathfrak{R}_A^I y \mathfrak{R}_A^{II} son:

$$\mathfrak{R}_A^I = \frac{U_A^I U_B^I - \frac{U_E^I{}^2}{KU_B^I}}{1 + \frac{\kappa}{U_B^I}} \quad (3.28)$$

$$\mathfrak{R}_A^{II} = \frac{U_A^{II} U_B^{II} - \frac{U_E^{II}{}^2}{KU_B^{II}}}{1 + \frac{\kappa}{U_B^{II}}} \quad (3.29)$$

A partir de la integración del resultado de la combinación de las ecuaciones (3.18) a (3.20) y de la aplicación de sus condiciones de frontera, se obtiene:

$$U_B^I = \frac{2}{\delta_B} U_A^I + \frac{2}{\delta_B} J_A^* X - \frac{2}{\delta_B} T_{2B} \quad (3.30)$$

$$U_E^I = -\frac{1}{\delta_E} U_A^I - \frac{1}{\delta_E} J_A^* X + \frac{1}{\delta_E} T_{2E} \quad (3.31)$$

$$U_B^{II} = \frac{2}{\delta_B} U_A^{II} + \frac{2}{\delta_B} J_A^* X - \frac{2}{\delta_B} T_{2B} \quad (3.32)$$

$$U_E^{II} = -\frac{1}{\delta_E} U_A^{II} - \frac{1}{\delta_E} J_A^* X + \frac{1}{\delta_E} T_{2E} \quad (3.33)$$

En las ecuaciones anteriores:

$$J_A^* = J_A \Big|_{X=\pm 1} \quad (3.34)$$

$$T_{2B}^I = -\frac{\delta_B}{2} U_{B0} + 1 - J_A^* \quad (3.35)$$

$$T_{2E}^I = \delta_E U_{E0} + 1 - J_A^* \quad (3.36)$$

$$T_{2B}^{II} = -\frac{\delta_B}{2} U_{BL} + U_{AL} + J_A^* \quad (3.37)$$

$$T_{2E}^{II} = \delta_E U_{EL} + U_{AL} + J_A^* \quad (3.38)$$

$$T_{2B}^I = T_{2B}^{II} = T_{2B} \quad (3.39)$$

$$T_{2E}^I = T_{2E}^{II} = T_{2E} \quad (3.40)$$

J_A^* representa al flux de A evaluado en la superficie de la membrana. Las ecuaciones anteriores se han obtenido sin emplear ninguna aproximación

Es importante recordar que U_{B0} , U_{BL} , U_{E0} y U_{EL} no se conocen, ya que las condiciones de frontera únicamente establecen que las derivadas de U_B y U_E en $X = \pm 1$. Linealizando ahora la tasa de reacción usando una serie de Taylor, en la que se desprecian los términos de segundo orden y superiores, y sustituyendo las ecuaciones (3.30) a la (3.33) en las ecuaciones (3.18)-I y (3.18)-II, se obtiene:

$$\mathfrak{R}_A = \mathfrak{R}_A|_s + \sum_{i=1}^n \frac{\partial \mathfrak{R}_A}{\partial U_i} \Big|_s (U_i - U_i|_s) \quad (3.41)$$

Ésta toma la siguiente forma explícita, para la región I:

$$\mathfrak{R}_A^I = \mathfrak{R}_A^I|_{X=-1} + \frac{\partial \mathfrak{R}_A^I}{\partial U_A^I} \Big|_{X=-1} (U_A^I - 1) + \frac{\partial \mathfrak{R}_A^I}{\partial U_B^I} \Big|_{X=-1} (U_B^I - U_{B0}) + \frac{\partial \mathfrak{R}_A^I}{\partial U_E^I} \Big|_{X=-1} (U_E^I - U_{E0}) \quad (3.42)$$

De manera similar para la región II:

$$\mathfrak{R}_A^{II} = \mathfrak{R}_A^{II}|_{X=+1} + \frac{\partial \mathfrak{R}_A^{II}}{\partial U_A^{II}} \Big|_{X=+1} (U_A^{II} - U_{AL}) + \frac{\partial \mathfrak{R}_A^{II}}{\partial U_B^{II}} \Big|_{X=+1} (U_B^{II} - U_{BL}) + \frac{\partial \mathfrak{R}_A^{II}}{\partial U_E^{II}} \Big|_{X=+1} (U_E^{II} - U_{EL}) \quad (3.43)$$

Sustituyendo (3.30) y (3.31) en (3.42), la ecuación de para la región I, queda:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 U_A^I}{dX^2} = & \Phi^2 \mathfrak{R}_A^I|_{X=-1} + \Phi^2 \frac{\partial \mathfrak{R}_A^I}{\partial U_A^I} \Big|_{X=-1} (U_A^I - 1) + \Phi^2 \frac{\partial \mathfrak{R}_A^I}{\partial U_B^I} \Big|_{X=-1} \left(\frac{2}{\delta_B} U_A^I + \frac{2}{\delta_B} J_A^* X - \frac{2}{\delta_B} T_{2B} - U_{B0} \right) \\ & + \Phi^2 \frac{\partial \mathfrak{R}_A^I}{\partial U_E^I} \Big|_{X=-1} \left(-\frac{1}{\delta_E} U_A^I - \frac{1}{\delta_E} J_A^* X + \frac{1}{\delta_E} T_{2E} - U_{E0} \right) \end{aligned} \quad (3.44)$$

De forma análoga con (3.32), (3.33) y (3.43) se obtiene para la región II:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 U_A''}{dX^2} = & \Phi^2 \mathfrak{R}_A'' \Big|_{X=+1} + \Phi^2 \frac{\partial \mathfrak{R}_A''}{\partial U_A''} \Big|_{X=+1} (U_A'' - U_{AL}) + \Phi^2 \frac{\partial \mathfrak{R}_A''}{\partial U_B''} \Big|_{X=+1} \left(\frac{2}{\delta_B} U_A'' + \frac{2}{\delta_B} J_A^* X - \frac{2}{\delta_B} T_{2B} - U_{BL} \right) \\ & + \Phi^2 \frac{\partial \mathfrak{R}_A''}{\partial U_E''} \Big|_{X=+1} \left(-\frac{1}{\delta_E} U_A^{EI} - \frac{1}{\delta_E} J_A^* X + \frac{1}{\delta_E} T_{2E} - U_{EL} \right) \end{aligned} \quad (3.45)$$

Reordenando las ecuaciones anteriores, se obtiene:

$$\frac{d^2 U_A'}{dX^2} = \varphi_I^2 U_A' + \alpha_I X + \beta_I \quad (3.46)$$

$$\frac{d^2 U_A''}{dX^2} = \varphi_{II}^2 U_A'' + \alpha_{II} X + \beta_{II} \quad (3.47)$$

En donde se han definido las siguientes constantes:

$$\varphi_I^2 = \Phi^2 \left[\frac{\partial \mathfrak{R}_A'}{\partial U_A'} \Big|_{X=-1} + \frac{2}{\delta_B} \frac{\partial \mathfrak{R}_A'}{\partial U_B'} \Big|_{X=-1} - \frac{1}{\delta_E} \frac{\partial \mathfrak{R}_A'}{\partial U_E'} \Big|_{X=-1} \right] \quad (3.48)$$

$$\varphi_{II}^2 = \Phi^2 \left[\frac{\partial \mathfrak{R}_A''}{\partial U_A''} \Big|_{X=+1} + \frac{2}{\delta_B} \frac{\partial \mathfrak{R}_A''}{\partial U_B''} \Big|_{X=+1} - \frac{1}{\delta_E} \frac{\partial \mathfrak{R}_A''}{\partial U_E''} \Big|_{X=+1} \right] \quad (3.49)$$

$$\alpha_I = \Phi^2 \left[-\frac{2}{\delta_B} \frac{\partial \mathfrak{R}_A'}{\partial U_B'} \Big|_{X=-1} + \frac{1}{\delta_E} \frac{\partial \mathfrak{R}_A'}{\partial U_E'} \Big|_{X=-1} \right] (-J_A^*) \quad (3.50)$$

$$\alpha_{II} = \Phi^2 \left[-\frac{2}{\delta_B} \frac{\partial \mathfrak{R}_A''}{\partial U_B''} \Big|_{X=+1} + \frac{1}{\delta_E} \frac{\partial \mathfrak{R}_A''}{\partial U_E''} \Big|_{X=+1} \right] (-J_A^*) \quad (3.51)$$

$$\beta_I = \Phi^2 \left[\mathfrak{R}_A' \Big|_{X=-1} - \frac{\partial \mathfrak{R}_A'}{\partial U_A'} \Big|_{X=-1} \left(\frac{2}{\delta_B} T_{2B} + U_{B0} \right) + \frac{\partial \mathfrak{R}_A'}{\partial U_E'} \Big|_{X=-1} \left(\frac{1}{\delta_E} T_{2E} - U_{E0} \right) \right] \quad (3.52)$$

$$\beta_{II} = \Phi^2 \left[\mathfrak{R}_A'' \Big|_{X=+1} - \frac{\partial \mathfrak{R}_A''}{\partial U_A''} \Big|_{X=+1} U_{AL} - \frac{\partial \mathfrak{R}_A''}{\partial U_B''} \Big|_{X=+1} \left(\frac{2}{\delta_B} T_{2B} + U_{BL} \right) + \frac{\partial \mathfrak{R}_A''}{\partial U_E''} \Big|_{X=+1} \left(\frac{1}{\delta_E} T_{2E} - U_{EL} \right) \right] \quad (3.53)$$

Las derivadas de la tasa de reacción adimensional son:

$$\left. \frac{\partial \mathfrak{R}'_A}{\partial U'_A} \right|_{X=-1} = \frac{U_{B0}^2}{(U_{B0} + \kappa)} \quad (3.54)$$

$$\left. \frac{\partial \mathfrak{R}''_A}{\partial U''_A} \right|_{X=+1} = \frac{U_{BL}^2}{(U_{BL} + \kappa)} \quad (3.55)$$

$$\left. \frac{\partial \mathfrak{R}'_A}{\partial U'_B} \right|_{X=-1} = \frac{KU_{A0}U_{B0}^2 + 2\kappa U_{A0}U_{B0} - U_{E0}^2}{K(U_{B0} + \kappa)^2} \quad (3.56)$$

$$\left. \frac{\partial \mathfrak{R}''_A}{\partial U''_B} \right|_{X=+1} = \frac{KU_{AL}U_{BL}^2 + 2\kappa U_{AL}U_{BL} - U_{EL}^2}{K(U_{BL} + \kappa)^2} \quad (3.57)$$

$$\left. \frac{\partial \mathfrak{R}'_A}{\partial U'_E} \right|_{X=-1} = \frac{-2U_{E0}}{K(U_{B0} + \kappa)} \quad (3.58)$$

$$\left. \frac{\partial \mathfrak{R}''_A}{\partial U''_E} \right|_{X=+1} = \frac{-2U_{EL}}{K(U_{BL} + \kappa)} \quad (3.59)$$

Las condiciones de frontera para las ecuaciones (3.46) y (3.47) son:

$$\text{En } X = -1 \quad U'_A = 1 \quad (3.60)$$

$$\text{En } X = +1 \quad U''_A = U_{AL} \quad (3.61)$$

$$\text{En } X = 0 \quad U'_A = U''_A \quad (3.62)$$

$$\frac{dU'_A}{dX} = \frac{dU''_A}{dX} \quad (3.63)$$

Además debe considerarse la restricción representada por la ecuación (3.27).

- **Solución del modelo aproximado.**

Las soluciones de las ecuaciones (3.46) y (3.47) utilizando las condiciones de frontera anteriores son:

$$U'_A = A_I \sinh(\varphi_I X) + B_I \cosh(\varphi_I X) - \frac{\alpha_I}{\varphi_I^2} X - \frac{\beta_I}{\varphi_I^2} \quad (3.64)$$

$$U''_A = A_{II} \sinh(\varphi_{II} X) + B_{II} \cosh(\varphi_{II} X) - \frac{\alpha_{II}}{\varphi_{II}^2} X - \frac{\beta_{II}}{\varphi_{II}^2} \quad (3.65)$$

$$U'_B = \frac{2}{\delta_B} \left[A_I \sinh(\varphi_I X) + B_I \cosh(\varphi_I X) - \frac{\alpha_I}{\varphi_I^2} X - \frac{\beta_I}{\varphi_I^2} \right] + \frac{2}{\delta_B} J_A^* X - \frac{2}{\delta_B} T_{2B}^I \quad (3.66)$$

$$U'_E = -\frac{1}{\delta_E} \left[A_I \sinh(\varphi_I X) + B_I \cosh(\varphi_I X) - \frac{\alpha_I}{\varphi_I^2} X - \frac{\beta_I}{\varphi_I^2} \right] - \frac{1}{\delta_E} J_A^* X + \frac{1}{\delta_E} T_{2E}^I \quad (3.67)$$

$$U''_B = \frac{2}{\delta_B} \left[A_{II} \sinh(\varphi_{II} X) + B_{II} \cosh(\varphi_{II} X) - \frac{\alpha_{II}}{\varphi_{II}^2} X - \frac{\beta_{II}}{\varphi_{II}^2} \right] + \frac{2}{\delta_B} J_A^* X - \frac{2}{\delta_B} T_{2B}^{II} \quad (3.68)$$

$$U''_E = -\frac{1}{\delta_E} \left[A_{II} \sinh(\varphi_{II} X) + B_{II} \cosh(\varphi_{II} X) - \frac{\alpha_{II}}{\varphi_{II}^2} X - \frac{\beta_{II}}{\varphi_{II}^2} \right] - \frac{1}{\delta_E} J_A^* X + \frac{1}{\delta_E} T_{2E}^{II} \quad (3.69)$$

Las constantes A y B para ambas regiones de la membrana, que se obtienen de aplicar las condiciones de frontera (3.60) a (3.61) en (3.64) y (3.65), están representadas por:

$$A_I = \left[\frac{\varphi_{II}}{\varphi_I \tanh(\varphi_{II}) - \varphi_{II} \tanh(\varphi_I)} \right] \left[\left(U_{AL} + \frac{\alpha_{II}}{\varphi_{II}^2} + \frac{\beta_{II}}{\varphi_{II}^2} \right) \frac{1}{\cosh(\varphi_{II})} - \left(1 - \frac{\alpha_I}{\varphi_I^2} + \frac{\beta_I}{\varphi_I^2} \right) \frac{1}{\cosh(\varphi_I)} + \left(\frac{\alpha_I}{\varphi_I^2} - \frac{\alpha_{II}}{\varphi_{II}^2} \right) \frac{\tanh(\varphi_{II})}{\varphi_{II}} + \frac{\beta_I}{\varphi_I^2} - \frac{\beta_{II}}{\varphi_{II}^2} \right] \quad (3.70)$$

$$A_{II} = \frac{1}{\varphi_I} \left[A_I \varphi_I - \frac{\alpha_I}{\varphi_I^2} + \frac{\alpha_{II}}{\varphi_{II}^2} \right] \quad (3.71)$$

$$B_I = \frac{1}{\cosh(\varphi_I)} \left[A_I \sinh(\varphi_I) + \left(1 - \frac{\alpha_I}{\varphi_I^2} + \frac{\beta_I}{\varphi_I^2} \right) \right] \quad (3.72)$$

$$B_{II} = \frac{1}{\cosh(\varphi_{II})} \left[-A_{II} \sinh(\varphi_{II}) + \left(U_{AL} + \frac{\alpha_{II}}{\varphi_{II}^2} + \frac{\beta_{II}}{\varphi_{II}^2} \right) \right] \quad (3.73)$$

La restricción de la concentración total de acarreador queda expresada de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{\delta_B} - \frac{1}{\delta_E} \right) \left\{ \frac{1}{\varphi_I} \left[A_I (1 - \cosh(\varphi_I)) + B_I \sinh(\varphi_I) \right] + \frac{1}{\varphi_{II}} \left[A_{II} (\cosh(\varphi_{II}) - 1) + B_{II} \sinh(\varphi_{II}) \right] \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha_I}{\varphi_I^2} - \frac{\alpha_{II}}{\varphi_{II}^2} \right) + \left(\frac{\beta_I}{\varphi_I^2} - \frac{\beta_{II}}{\varphi_{II}^2} \right) \right\} - \frac{2}{\delta_B} T_{2B} + \frac{2}{\delta_E} T_{2E} = 1 \end{aligned} \quad (3.74)$$

- **Parámetros adimensionales de la solución.**

La solución analítica, depende de los siguientes parámetros adimensionales, el número de Damköhler definido por la ecuación (3.12), los coeficientes de difusividad adimensionales –ecuaciones (3.14) y (3.15)–, la relación de éstos, definida por:

$$r_{EB} = \frac{D_E}{D_B} = \frac{\delta_E}{\delta_B} \quad (3.75)$$

La constante de equilibrio adimensional y el parámetro κ , que involucra la cinética de la reacción –ecuaciones (3.16) y (3.17)–. Fijando, estos parámetros, puede evaluarse la solución aproximada, calculando los factores de aumento.

La solución obtenida, si se expresa en forma general, contiene la solución obtenida por Morales Cabrera et al. (2002). La diferencia más importante, entre el problema estudiado en el presente trabajo se encuentra en la expresión de la tasa de reacción. La evaluación de la solución involucra un parámetro (κ), el cual es la relación adimensional entre las constantes cinéticas k_2 y k_3 .

En general, se busca una solución aproximada para un problema de transporte facilitado en membranas líquidas, definido por una cinética específica, que pueda llevar a la elaboración de un método general aproximado para la solución de problemas de transporte facilitado en membranas líquidas.

- ***Evaluación de la solución aproximada.***

La solución obtenida, se encuentra en términos de J_A^* y de las constantes T_{2B} y T_{2E} . No se puede evaluar la solución aproximada de manera directa debido a que las constantes dependen del flux de A y de las concentraciones de B y E en las fronteras de la membrana, mismas que no se conocen. Y que están contenidas dentro de las expresiones de las constantes φ_I y φ_{II} . Por lo anterior, debe emplearse un método iterativo para encontrar los valores correspondientes de J_A^* , T_{2B} y T_{2E} . La Figura 3-I muestra el algoritmo utilizado, el cual consiste en fijar los parámetros correspondientes a la solución, suponer entonces los valores de J_A^* , T_{2B} y T_{2E} , con estos valores se evalúa el valor del flux de A en las fronteras de la membrana ($X = \pm 1$); mismo que se encuentra evaluando la derivada de la concentración, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$J_A^* = - \left. \frac{dU_A^I}{dX} \right|_{X=-1} = - \left. \frac{dU_A^{II}}{dX} \right|_{X=+1} \quad (3.76)$$

Cuando se encuentran los valores de las constantes T_{2B} y T_{2E} , que cumplen la condición de igualdad de fluxes en los extremos de la membrana, se evalúa la restricción para la cantidad total de acarreador dada por la ecuación (3.74), si ésta se cumple se ha encontrado el valor del flux que corresponde a la solución del problema con los parámetros fijados anteriormente. Este flux se utilizará para evaluar el factor de aumento, definido por:

$$F = \frac{J_A^*}{J_{A \text{ Difusivo}}^*} \quad (3.77)$$

Este algoritmo es el mismo utilizado por Ochoa (1998), para encontrar la solución numérica para el problema de transporte facilitado. A su vez, este mismo algoritmo se emplea para la solución numérica desarrollada en este trabajo, y ha sido empleado previamente por Ochoa (1976) para resolver numéricamente el problema de transporte facilitado de CO₂ en medios porosos.

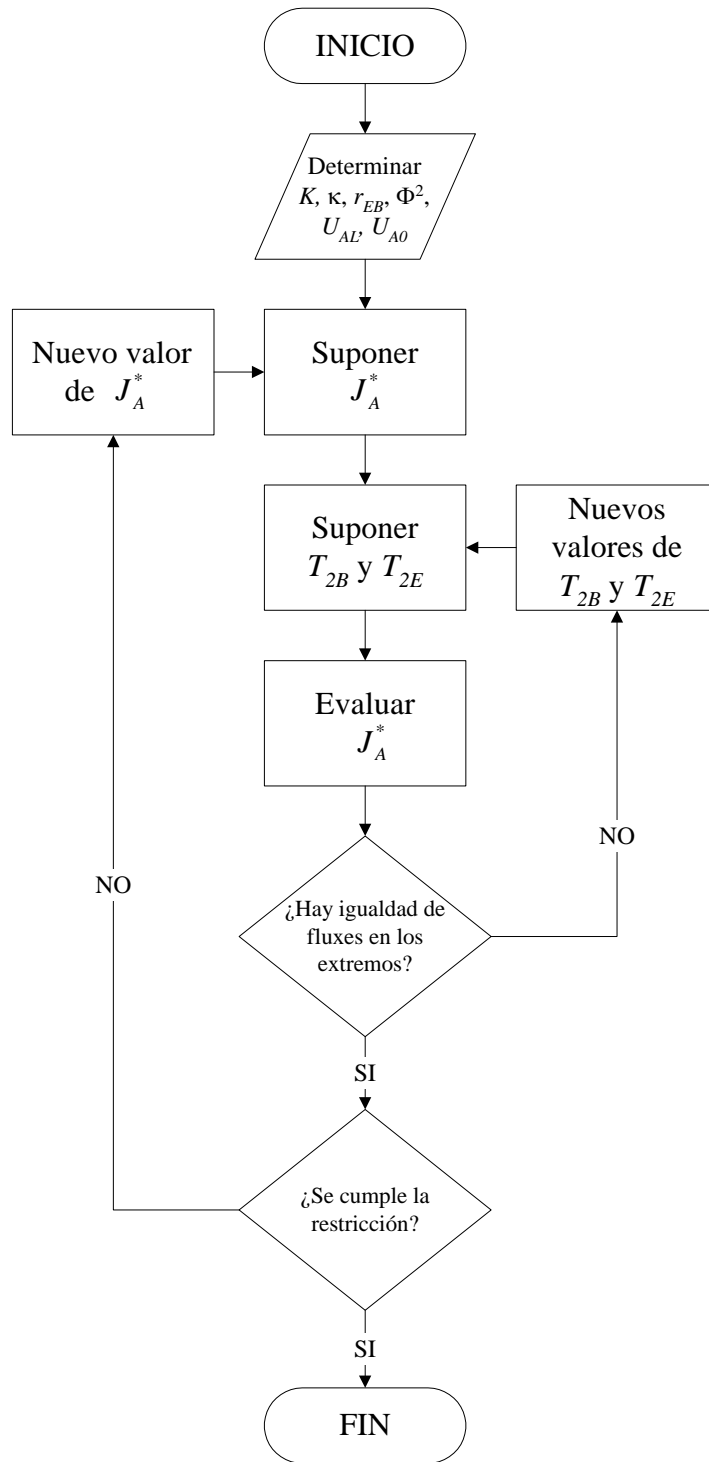


Figura 3- 2. Algoritmo para la evaluación de la solución aproximada.

CAPÍTULO 4

Resultados y discusiones.

La evaluación de la solución se realizó para dos casos de κ ($\kappa = 0$ y $\kappa \neq 0$), lo que es equivalente a utilizar una solución de amina primaria y secundaria, respectivamente.

En cada caso existen parámetros, cuyo valor ha sido fijado con base en los reportados por Teramoto (1995) y previamente por Davis et al. (1993).

Los resultados presentados en este capítulo corresponden a los siguientes casos:

1. Amina primaria ($\kappa = 0$). Se realizaron las siguientes evaluaciones:
 - a. El efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento, cuando las difusividades del complejo y del acarreador son iguales ($r_{EB} = 1.0$).
 - b. El efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento, cuando las difusividades del complejo y del acarreador son diferentes ($r_{EB} \neq 1.0$).
 - c. El efecto de la constante adimensional de equilibrio (K), en el factor de aumento.
 - d. Efecto del número de Damköhler en los perfiles de concentración.

2. Amina secundaria ($\kappa \neq 0$). Se evaluaron dos aminas dietilamina (DEA) y diisopropilamina (DIPA). La evaluación de la solución se llevó a cabo para los siguientes casos.
 - a. El efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento, cuando las difusividades del complejo y del acarreador son iguales; y la amina secundaria es DEA o DIPA ($r_{EB} = 1.0$).

 - b. El efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento, cuando las difusividades del complejo y del acarreador son diferentes; y la amina secundaria es DEA o DIPA ($r_{EB} \neq 1.0$).

- c. El efecto de la constante de equilibrio adimensional sobre el factor de aumento cuando $r_{EB} = 1.0$ y cuando $r_{EB} \neq 1.0$ y la amina secundaria es DEA o DIPA.
 - d. El efecto del número de Damköhler en los perfiles de concentración de las especies A , B y E . Cuando $r_{EB} = 1.0$.
3. La comparación de la solución presentada en este trabajo con los resultados obtenidos al emplear la aproximación propuesta por Teramoto (1995) ^{*}, para los casos descritos en los puntos anteriores.
 4. La comparación de la solución obtenida en este trabajo con los resultados obtenidos al resolver el problema en forma exacta (numérica), para los casos descritos en los puntos 1 y 2.
 5. La comparación de los resultados presentados en este trabajo con los resultados previamente reportados en la literatura y que corresponden a soluciones numéricas del mismo problema.

Para los casos antes mencionados, las tablas 4-I y 4-II, presentan los valores de los parámetros adimensionales empleados en dichas evaluaciones. Los valores de U_{AL} , δ_B y K en la tabla 4-I, son los mismos utilizados por Teramoto (1995) para resolver de manera aproximada el mismo modelo. El valor de κ , significa que la amina empleada es una amina primaria. Los valores de los parámetros se han escogido para facilitar la comparación de la solución aproximada presentada en el siguiente trabajo, con las soluciones existentes en la literatura. Los valores del parámetro r_{EB} , fueron utilizados para probar la solución cuando las difusividades del complejo y el acarreador son diferentes.

En la tabla 4-II se presentan los valores de los parámetros adimensionales para los que se llevó a cabo la evaluación de la solución, cuando la amina empleada es una amina secundaria. Los valores de los parámetros adimensionales U_{AL} , δ_B y K , son los mismos que los empleados por Teramoto (1994) y previamente por Davis y Sandall (1993). De igual manera que para el caso en que $\kappa = 0$ (amina primaria), se realizó la evaluación de la solución para $r_{EB} \neq 1.0$, lo que implica que las difusividades del acarreador y del complejo sean diferentes. La difusividad depende del volumen molecular de cada especie, y es de

* Ver apéndice A.

esperarse que el mayor volumen molecular sea el del complejo, eso hace pensar que $r_{EB} (D_E/D_B)$, será igual o menor a uno. Davis y Sandall (1993), basados en una comparación de los volúmenes y pesos moleculares de las especies participantes, aproximan el valor de la razón de difusividades a la unidad. Basándose en un argumento similar, Teramoto (1995) evalúa su solución, tanto para aminas primarias como para aminas secundarias, solo cuando las difusividades son iguales ($r_{EB} = 1.0$).

Tabla 4-I. Valores de los parámetros adimensionales de la solución.

Amina Primaria ($\kappa = 0$)				
κ	K	δ_B	r_{EB}	U_{AL}
0	1	50	1, 0.75, 0.5, 0.25	0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5

Tabla 4-II. Valores de los parámetros adimensionales de la solución.

Amina Secundaria ($\kappa \neq 0$)					
DEA					
ΔP (atm)	w (%)	δ_B	r_{EB}	κ	K
1	10	1.914	1	2.066	93.86
1	20	6.619	1	1.036	65.67
1	30	21.50	1, 0.75, 0.50, 0.25	0.6923	40.12
0.005	10	382.9	1	2.066	0.4693
0.005	20	1324	1	1.036	0.3284
0.005	30	4300	1, 0.75, 0.50, 0.25	0.6923	0.2006
Amina Secundaria ($\kappa \neq 0$)					
DIPA					
ΔP (atm)	w (%)	δ_B	r_{EB}	κ	K
1	10	1.265	1	1.226	58.08
1	20	3.866	1	0.6204	41.95
1	30	11.60	1, 0.75, 0.50, 0.25	0.4184	25.62
0.005	10	253.1	1	1.226	0.2904
0.005	20	773.3	1	0.6204	0.2097
0.005	30	2320.0	1, 0.75, 0.50, 0.25	0.4184	0.1281

I.a. La Figura 4- 1, muestra el efecto del número de Damköhler en el factor de aumento, cuando $r_{EB} = 1.0$ y U_{AL} varía de 0.0 a 0.5. Los valores del número del número de Damköhler representan el rango comprendido entre un proceso dominado por la difusión hasta el valor en que se alcanza el equilibrio, dichos valores fueron obtenidos al modificar la longitud de la membrana, ya que de acuerdo con la ecuación (3.12):

$$\Phi^2 = \frac{k_1 C_{BT} L^2}{4D_A} \quad (4.1)$$

el número de Damköhler está definido por la constante de tasa de reacción de la reacción 1, la concentración inicial del acarreador y la difusividad de la especie A; estos valores quedan fijos al establecer los parámetros adimensionales de la solución, por lo que la variación en el número de Damköhler se realiza modificando la longitud de la membrana (L) Puede observarse que la solución aproximada reproduce adecuadamente el comportamiento sigmoideal esperado y predicho para otros problemas similares. Además reproduce el valor del factor de aumento en los extremos representados por los casos puramente difusivo y en equilibrio. Los valores del factor de aumento en el equilibrio, fueron calculados en forma exacta.

I.b. La Figura 4-2, representa el efecto de Φ^2 en el factor de aumento cuando la difusividad del complejo es menor que la del acarreador y la concentración adimensional de la especie A en $X = +1.0$ es 0.0. Puede observarse que el comportamiento es similar al de la Figura 4-1, y que se reproducen los casos en los que se presenta solamente difusión y el equilibrio donde domina la reacción. El equilibrio, de igual manera es calculado en forma exacta.

I.c. Las Figuras 4-3 y 4-4, representan el efecto de la constante de equilibrio adimensional K , sobre el factor de aumento; para el caso en el que $\kappa = 0$ (amina primaria), y el número de Damköhler toma diferentes valores. Para cada valor de Φ^2 , se obtiene un valor máximo del factor de aumento; además se muestra el efecto de K , para el equilibrio. El problema en el equilibrio se resolvió en forma exacta. La Figura 4-3, corresponde al caso en el que $r_{EB} = 1.0$ y $U_{AL} = 0.0$. Y para la Figura 4-4, $r_{EB} = 0.5$ y $U_{AL} = 0.0$.

1.d La Figura 4-5, presenta el perfil de concentración para la especie A para diferentes números de Damköhler, desde $\Phi^2 = 1.0$ hasta $\Phi^2 = 1 \times 10^{21}$. Se puede observar que el perfil de concentración no sufre variaciones relevantes para valores del Damköhler mayores a 1×10^{10} , de la misma forma en que es posible apreciar en la Figura 4-1 y en la Figura 4-2, que el factor de aumento no sufre variaciones relevantes a partir del mismo valor para el número de Damköhler. Cuando $\Phi^2 \geq 1 \times 10^4$, aparecen valores negativos para la concentración de A .

La Figura 4-6, muestra la comparación entre los perfiles de concentración aproximados de las tres especies (A , B y E), y los obtenidos al resolver el problema en equilibrio en forma exacta. En la zona central de la membrana ($X = 0.0$), se aprecia una diferencia importante en el perfil de U_A aproximado y el perfil de U_A en equilibrio resuelto en forma exacta. Esta diferencia y la existencia de valores negativos en la concentración de U_A cuando $\Phi^2 \geq 1 \times 10^4$, se deben a que la aproximación empleada en este trabajo está basada en la expansión en series de Taylor de la tasa de reacción, alrededor de los extremos de la membrana; esto produce un error mayor al calcular el perfil de concentración de la especie A . No así para el factor de aumento, esto último ocurre porque el factor de aumento se define empleando el flux en los extremos de la membrana. En la misma Figura 4-6, es apreciable que la diferencia para los perfiles de concentración de las especies B y E no es tan grande como para la especie A . Incluso para la Región II ($0 \leq X \leq +1$), el error en la solución aproximada disminuye considerablemente.

La Figura 4-7, es similar a la Figura 4-5; la diferencia radica en el valor de la concentración de U_A en $X = +1.0$. En este caso $U_{AL} = 0.5$. El perfil de concentración en este caso no presenta valores negativos. En este caso, la variación en el perfil de concentración de A , prácticamente desaparece para valores del número de Damköhler mayores a 1×10^6 .

En la Figura 4-8, se presenta la comparación de los perfiles de concentración en el equilibrio obtenidos de manera aproximada y los perfiles en el equilibrio obtenidos al resolver el problema en equilibrio de manera exacta. En este caso la diferencia entre el perfil obtenido en forma exacta y el perfil aproximado no es tan grande como en el caso donde $U_{AL} = 0.0$. Y para las especies B y E , no se observa un error importante en todo el dominio de la membrana. Se puede afirmar que el método funciona mejor cuando $U_{AL} \neq 0.0$; y la solución mejora al aumentar el valor de U_{AL} .

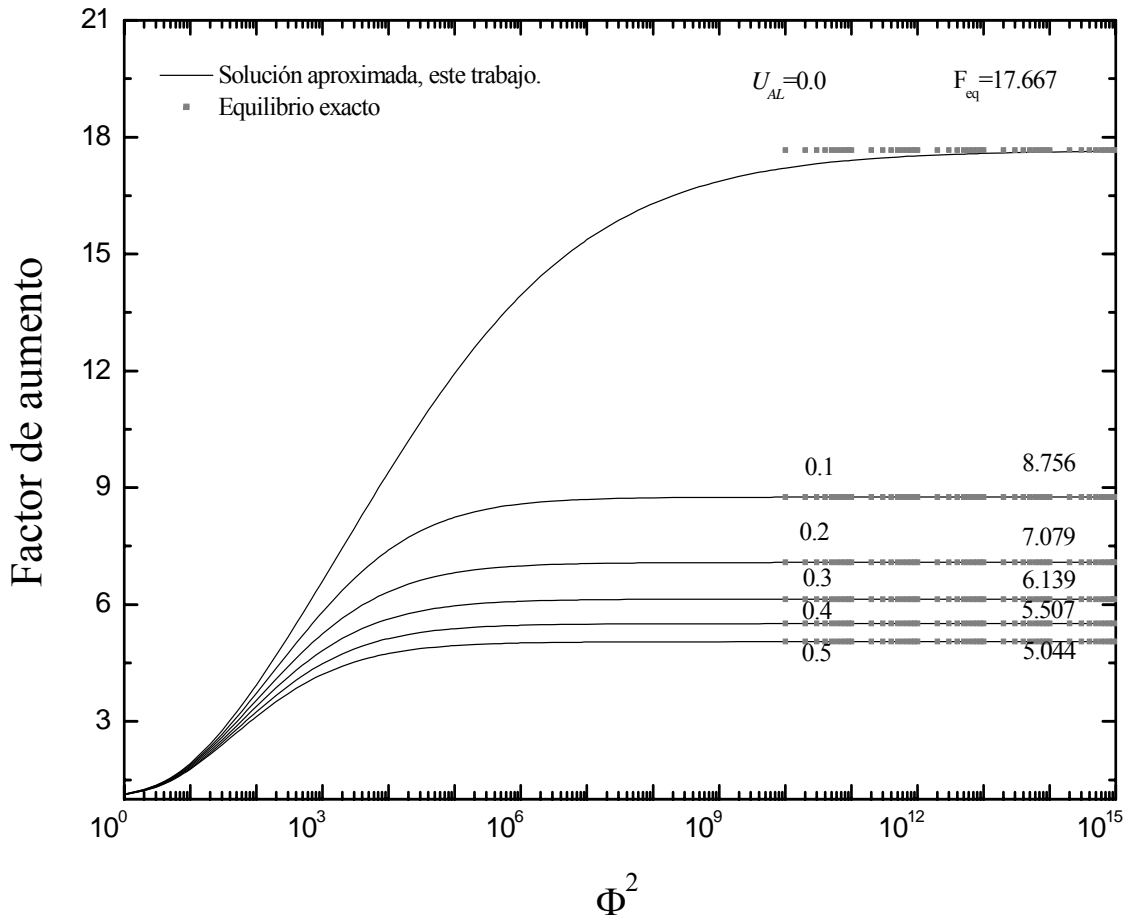


Figura 4-1. Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento, cuando $r_{EB} = 1.0$, y el acarreador es una amina primaria.

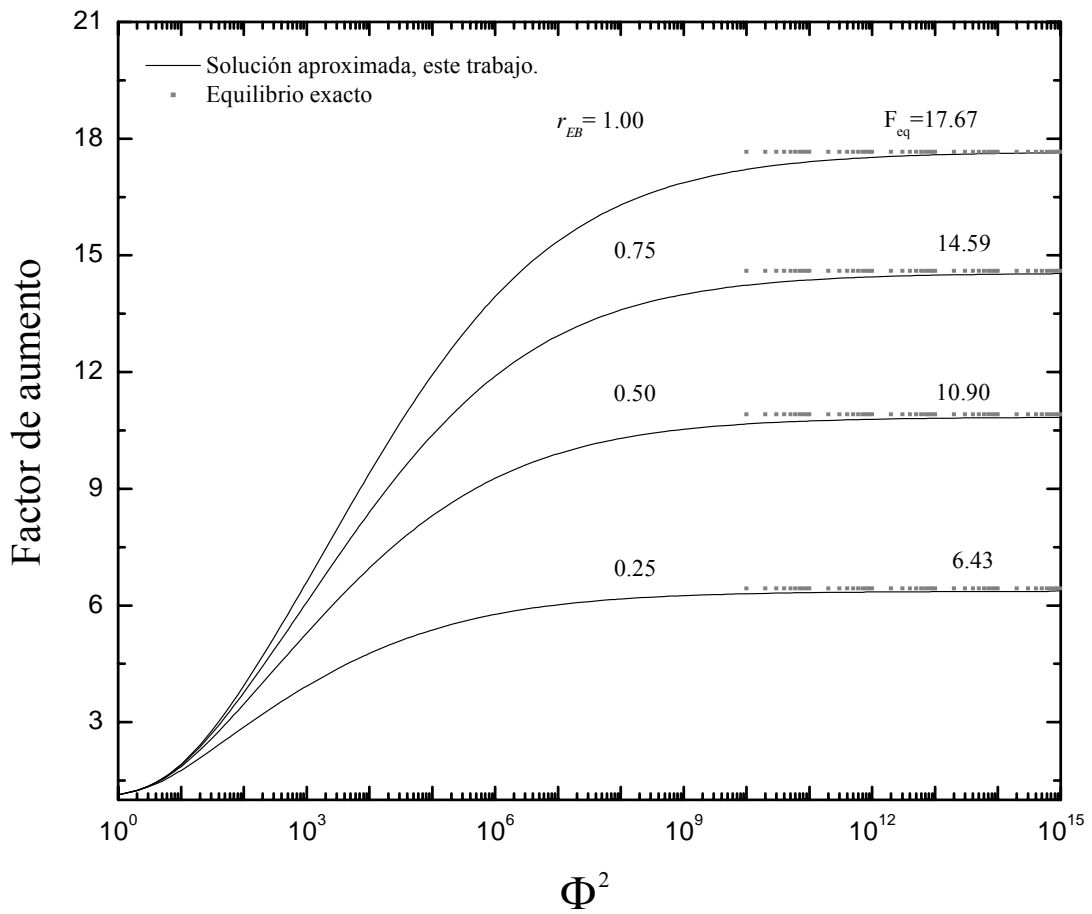


Figura 4-2. Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento, cuando $r_{EB} \neq 1.0$ y el acarreador es una amina primaria.

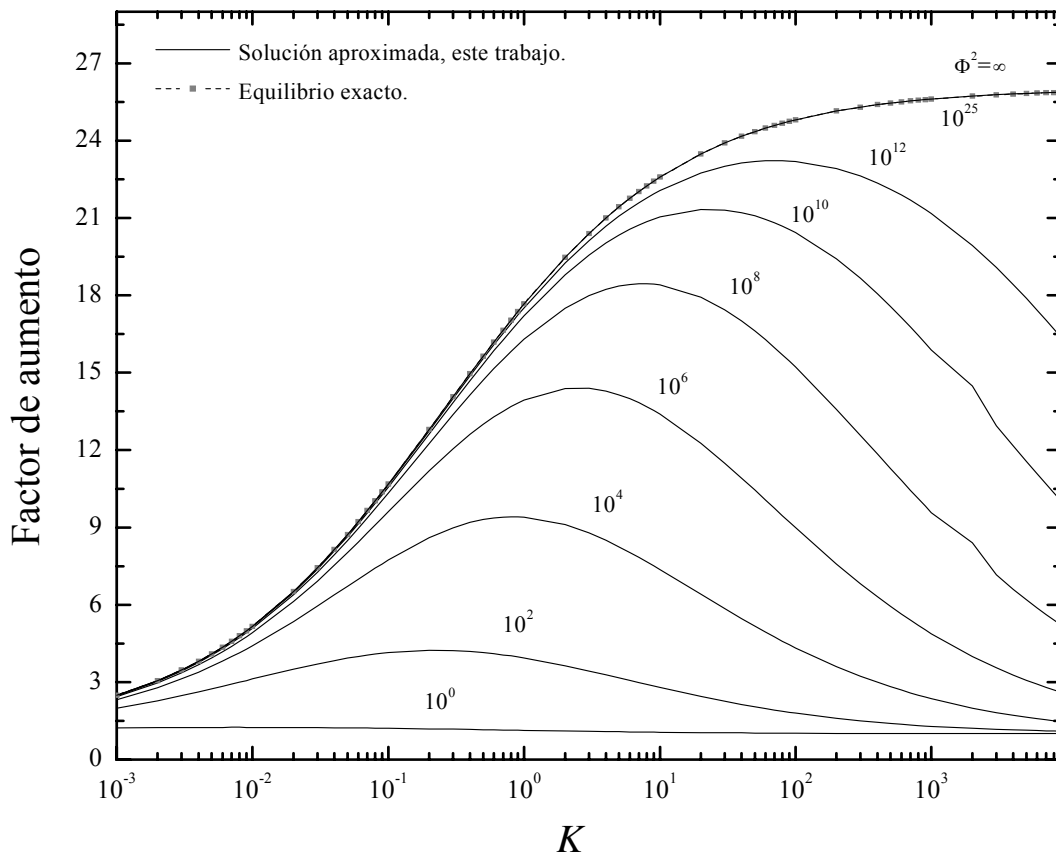


Figura 4-3. Efecto de la constante de equilibrio adimensional, K , en el factor de aumento, cuando $r_{EB} = 1.0$ y $U_{AL} = 0.0$. La especie B es una amina primaria.

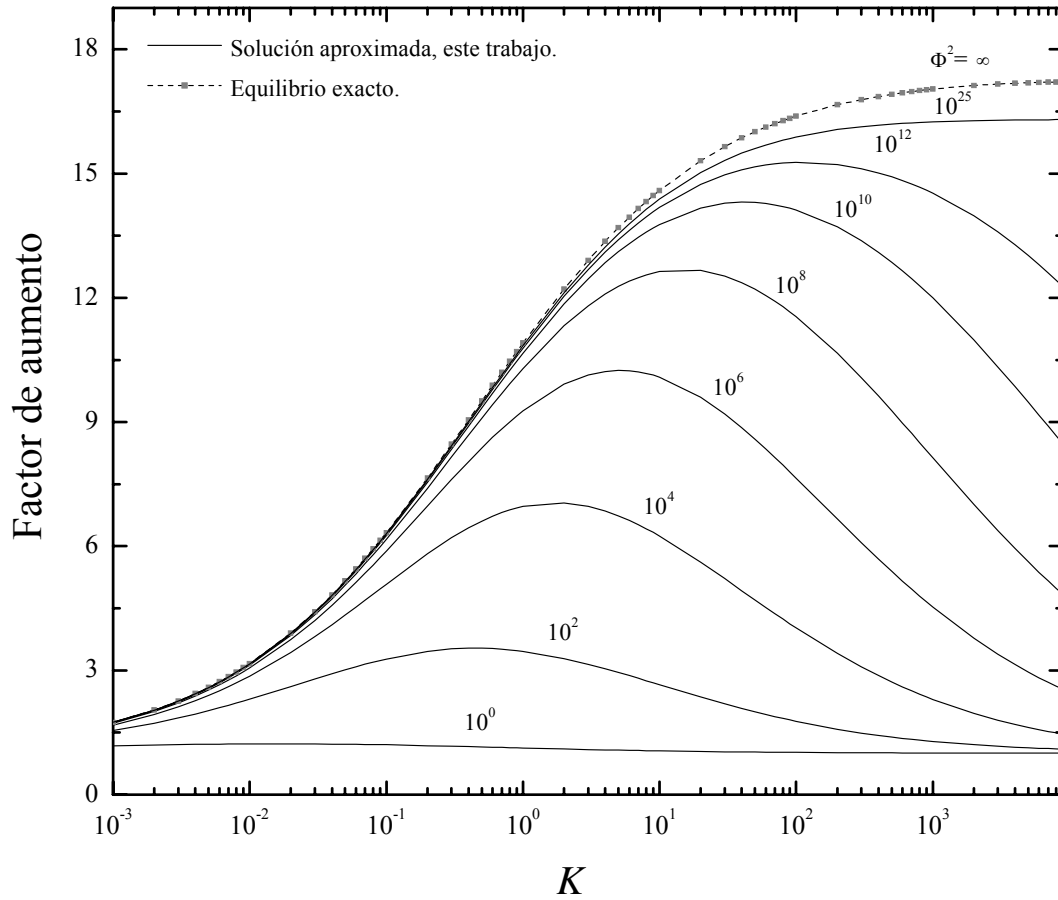


Figura 4-4. Efecto de la constante de equilibrio adimensional, K , en el factor de aumento, cuando $r_{EB} = 0.5$ y $U_{AL} = 0.0$. La especie B es una amina primaria.

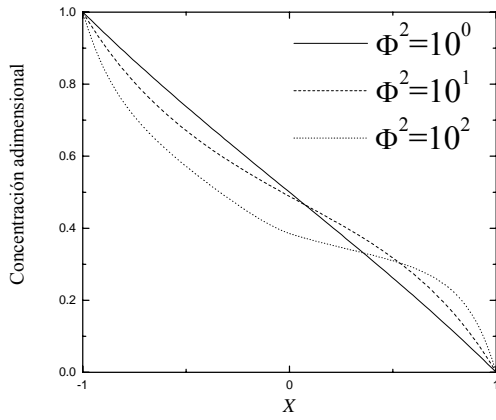


Figura 4-V-a

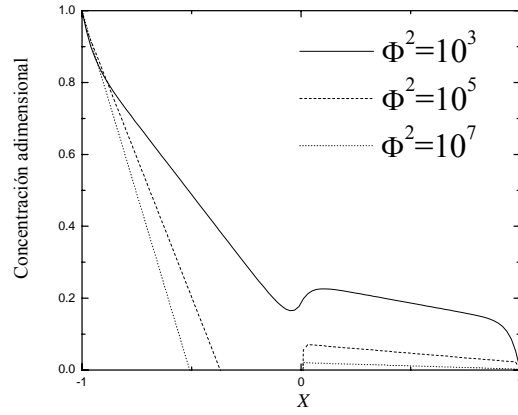


Figura 4-V-b

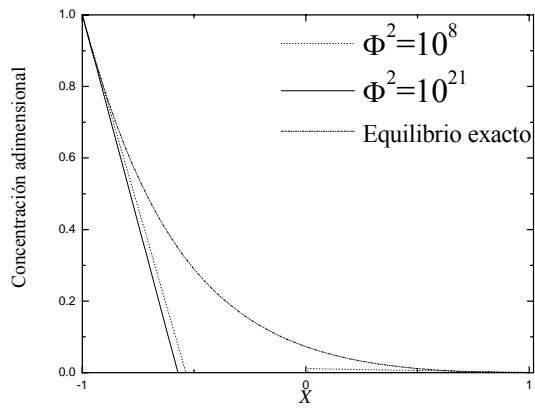


Figura 4-V-c

Figura 4-5. Efecto del número de Damköhler, en el perfil de concentración de CO_2 , especie A. $r_{EB} = 1.0$ y $U_{AL} = 0.0$ y la especie B es una amina primaria.

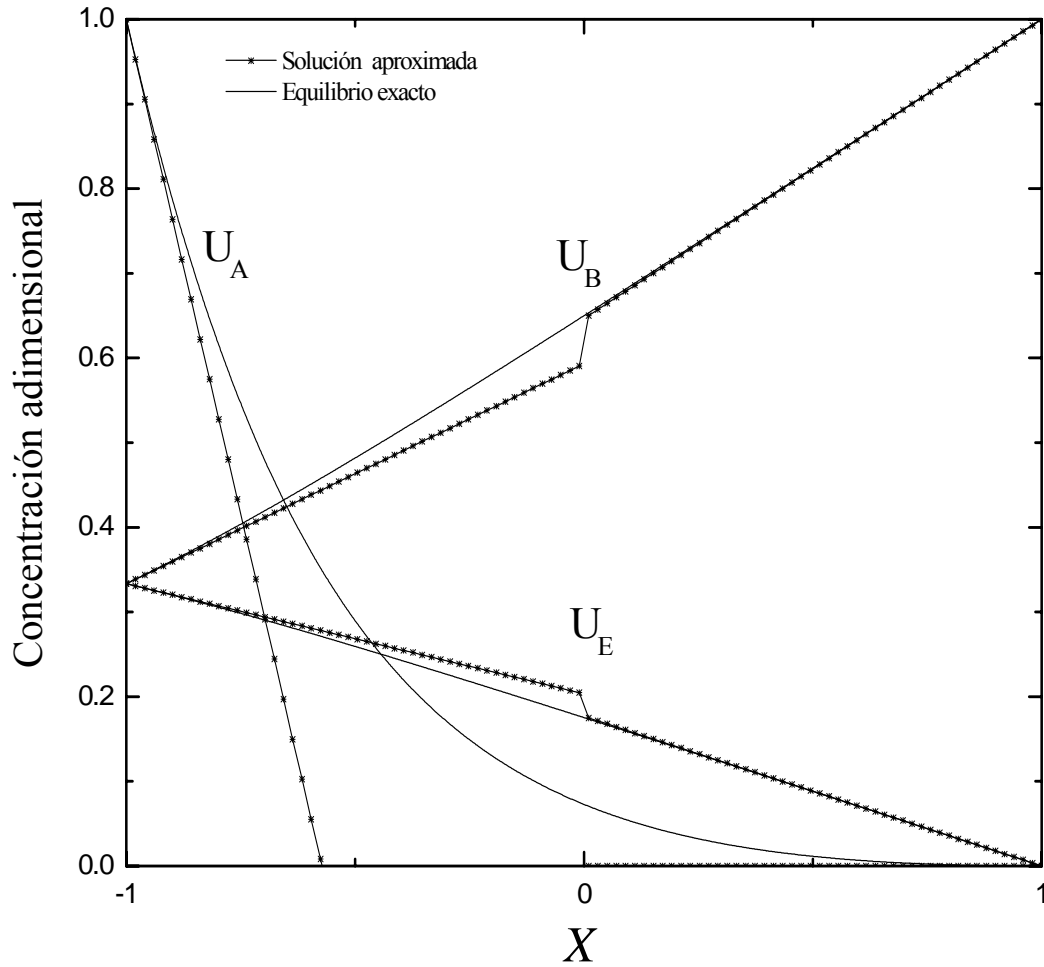


Figura 4-6. Comparación entre los perfiles aproximados en el equilibrio y los perfiles en el equilibrio calculados en forma exacta. Para el caso en que $r_{EB} = 1.0$ y $U_{AL} = 0.0$ y la especie B es una amina primaria.

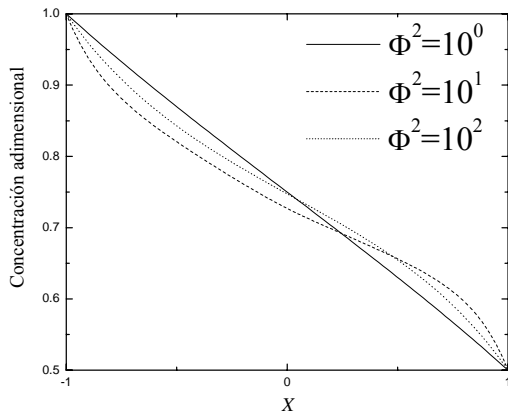


Figura 4-7-a

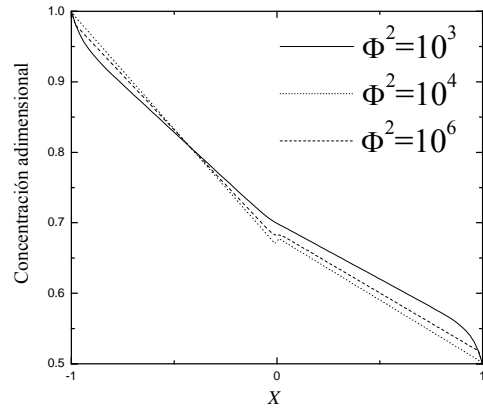


Figura 4-7-b

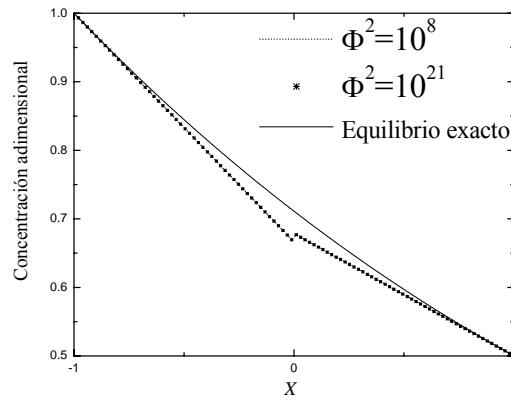


Figura 4-7-c

Figura 4-7. Efecto del número de Damköhler, en el perfil de concentración de A.
 $r_{EB} = 1.0$ y $U_{AL} = 0.5$. La especie B es una amina primaria.

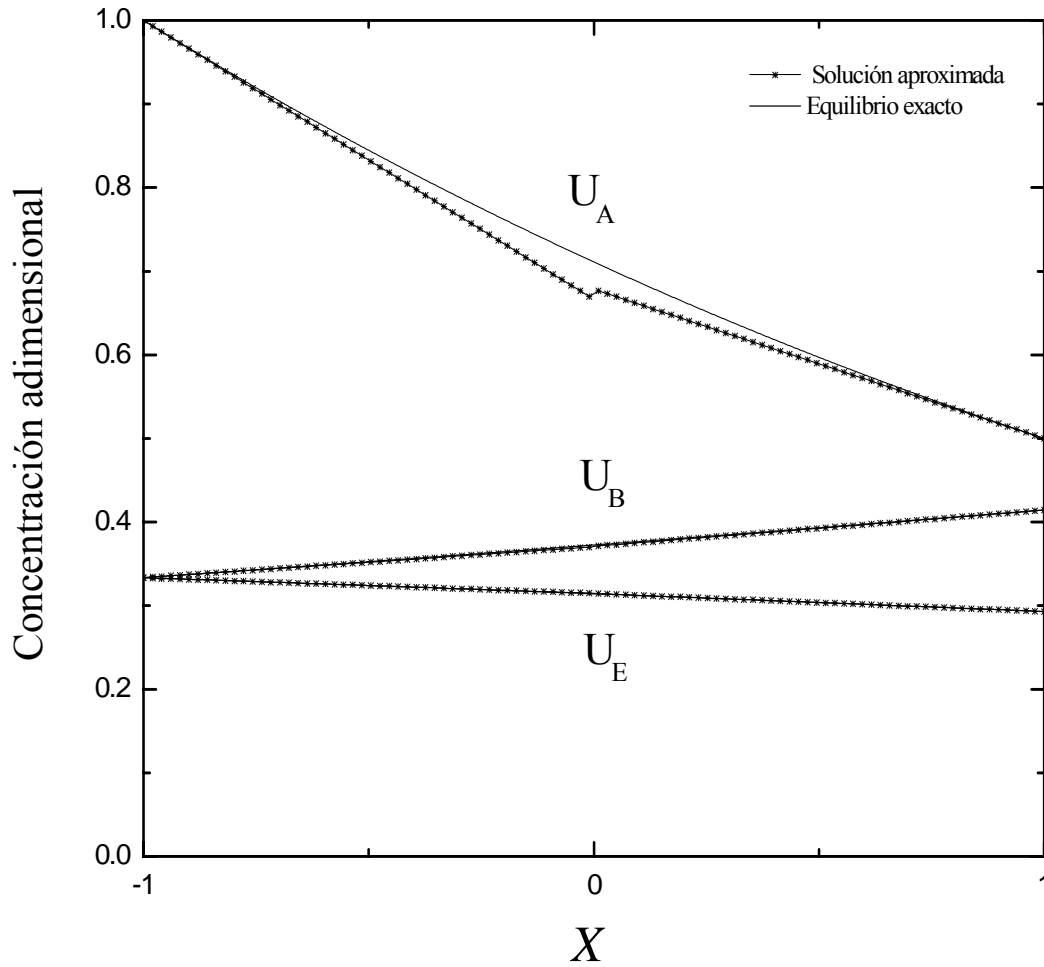


Figura 4-8. Comparación entre los perfiles aproximados en el equilibrio y los perfiles en el equilibrio calculados en forma exacta. Para el caso en que $r_{EB} = 1.0$ y $U_{AL} = 0.5$ y la especie B es una amina primaria.

2.a. Las Figuras 4-9 y 4-10, muestran el comportamiento del factor de aumento y su variación con respecto al número de Damköhler, para dos aminas diferentes, dietanolamina (DEA) y diisopropanolamina (DIPA), respectivamente, para dos valores diferentes de la presión parcial del CO₂ en la alimentación, 1.0atm y 0.005atm. Otro parámetro que se varía en esta figura es el porcentaje en peso de la amina en la solución que forma la membrana líquida. El valor más alto del factor de aumento, se obtiene cuando es mayor la cantidad de acarreador en la membrana, y cuando la diferencia de presión a los lados de la membrana es menor, es decir cuando la presión parcial de CO₂ en la alimentación es igual a 0.005 atm. Es apreciable que el factor de aumento se ve favorecido por valores bajos de la presión parcial de CO₂, este resultado ha sido reportado previamente por Davis y Sandall (1993), quienes establecieron, mediante un modelo, que el factor de aumento crece de manera importante cuando la presión parcial se encuentra por debajo de 0.1 atm aproximadamente. Tanto en la Figura 4-9, como en la Figura 4-10 se comparan los valores obtenidos para el factor de aumento desde un régimen casi completamente difusivo hasta el equilibrio, donde domina la reacción. Se observa que la solución aproximada desarrollada en el presente trabajo reproduce ambos estados, así como el comportamiento sigmoidal esperado para la solución. Los resultados para el equilibrio se obtuvieron de forma exacta. De manera similar a las Figuras presentadas en el apartado **1.a.**, el número de Damköhler se hace variar fijando los parámetros establecidos en la Tabla 4-II, y aumentando la longitud de la membrana.

2.b. En las Figuras 4-11 a la 4-14, se observa el efecto de la variación de la razón de difusividades r_{EB} , se evaluaron los casos para r_{EB} igual a 1 y menores (0.75, 0.50, 0.25), debido a que la difusividad depende del volumen molecular de cada especie, y es de esperarse que el mayor volumen molecular sea el del complejo, eso hace pensar que la relación D_E/D_B , será igual o menor a uno. Davis y Sandall (1993), basados en una comparación de los volúmenes y pesos moleculares de las especies participantes, aproximan el valor de la razón de difusividades a la unidad. De cualquier forma, la solución propuesta en este trabajo proporciona la posibilidad de calcular el factor de aumento cuando las difusividades no son iguales, por lo que se evalúan dos casos, para cada una de las aminas (DEA y DIPA) y se observa que se cumple el comportamiento esperado para la gráfica del factor de aumento, y que además se reproducen los valores esperados del factor, para los

casos límite correspondientes al caso puramente difusivo y el de reacción química en equilibrio.

2.c. Las Figuras 4-15 y 4-16, representan el efecto de la constante de equilibrio adimensional K , sobre el factor de aumento; para el caso en que la constante κ es diferente de cero (amina secundaria), para diferentes valores del número de Damköhler. La Figura 4-15, presenta caso en el que la amina secundaria es DEA, $w = 30\%$ y $\Delta P = 0.005$ atm. La Figura 4-16, presenta el mismo caso cuando la amina secundaria es DIPA. Se observa que para ambos casos, se reproduce el equilibrio calculado en forma exacta; esta comparación se realiza con el afán de demostrar que el método de solución puede emplearse para evaluar valores de la constante K en un amplio rango, de manera similar a la evaluación realizada en el apartado **1.c.**

2.d. En la Figura 4-17, se observa el efecto del número de Damköhler sobre el perfil de concentración de la especie A , cuando la amina secundaria es DEA, $r_{EB} = 1.0$, $w = 30\%$ y $\Delta P = 1.0$ atm. En la Figura 4-18, se comparan los perfiles de las especies A , B y E ; obtenidos en forma aproximada y los obtenidos al resolver el equilibrio en forma exacta. Los valores de los parámetros adimensionales son los mismos que para la Figura 4-17. La Figura 4-19, presenta un caso similar a la Figura 4-17, siendo DIPA la amina secundaria empleada como acarreador. De igual manera la Figura 4-20 es similar a la Figura 4-20, cambiando la amina secundaria por DIPA.

En las gráficas de las Figuras 4-17 y 4-19, se observa que la concentración de la especie A en la membrana, prácticamente no se observa modificación a partir de un número de Damköhler superior a 1×10^{15} . Además se observa que existen valores negativos para la concentración de A . En las Figuras 4-18 y 4-20, se observa que en los extremos de la membrana, el perfil de A en el equilibrio es reproducido satisfactoriamente en ambos casos. En los perfiles de B y E , se observa menos error que en el perfil de A ; incluso no existen valores negativos para estas especies en todo el dominio. Para el caso en que la amina es DIPA (Figura 4-20), no es posible notar una diferencia entre los perfiles de B y E , en el equilibrio, obtenidos en forma exacta y los perfiles calculados en forma aproximada.

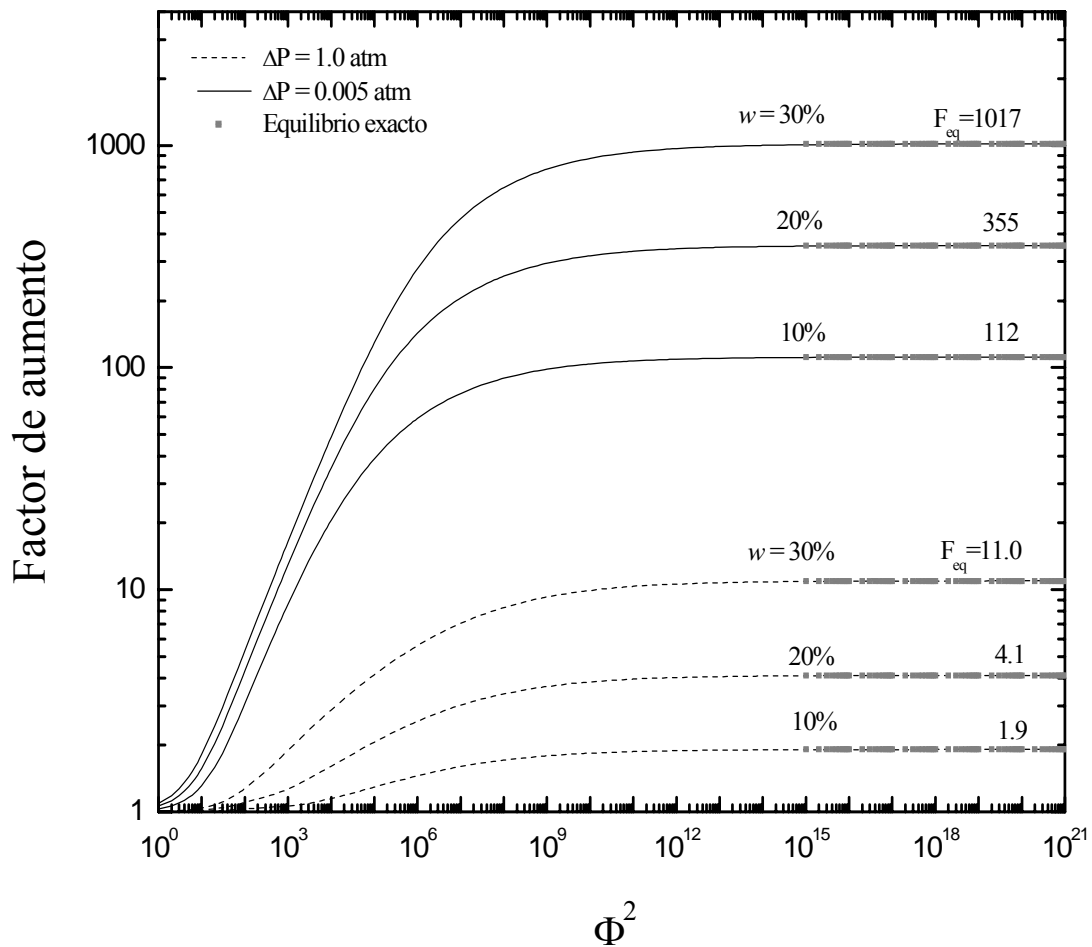


Figura 4-9. Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento, para diferentes presiones de CO_2 en la alimentación y concentraciones de amina (DEA) en la membrana. $r_{EB} = 1.0$ y $U_{AL} = 0.0$.

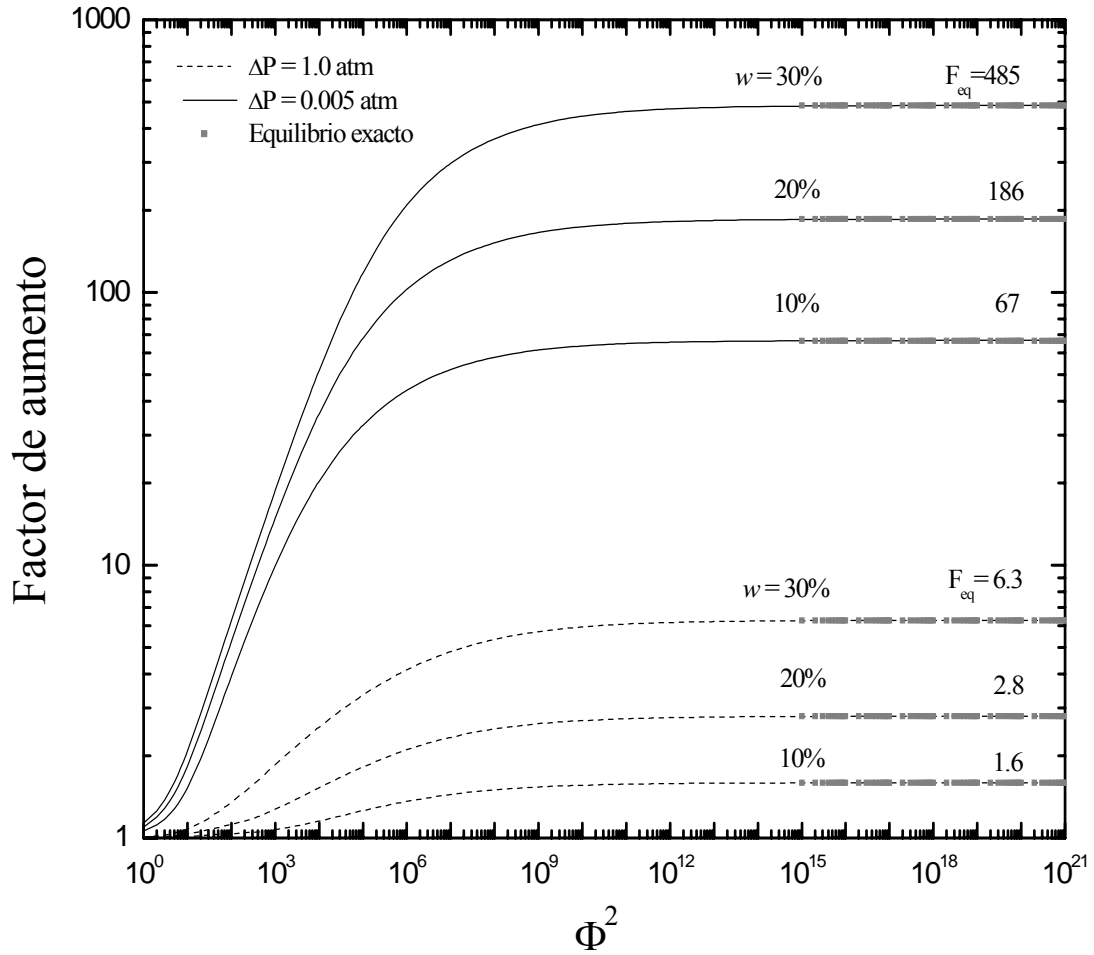


Figura 4-10 Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento, para diferentes presiones de CO_2 en la alimentación y concentraciones de amina (DIPA) en la membrana. $r_{EB} = 1.0$ y $U_{AL} = 0.0$.

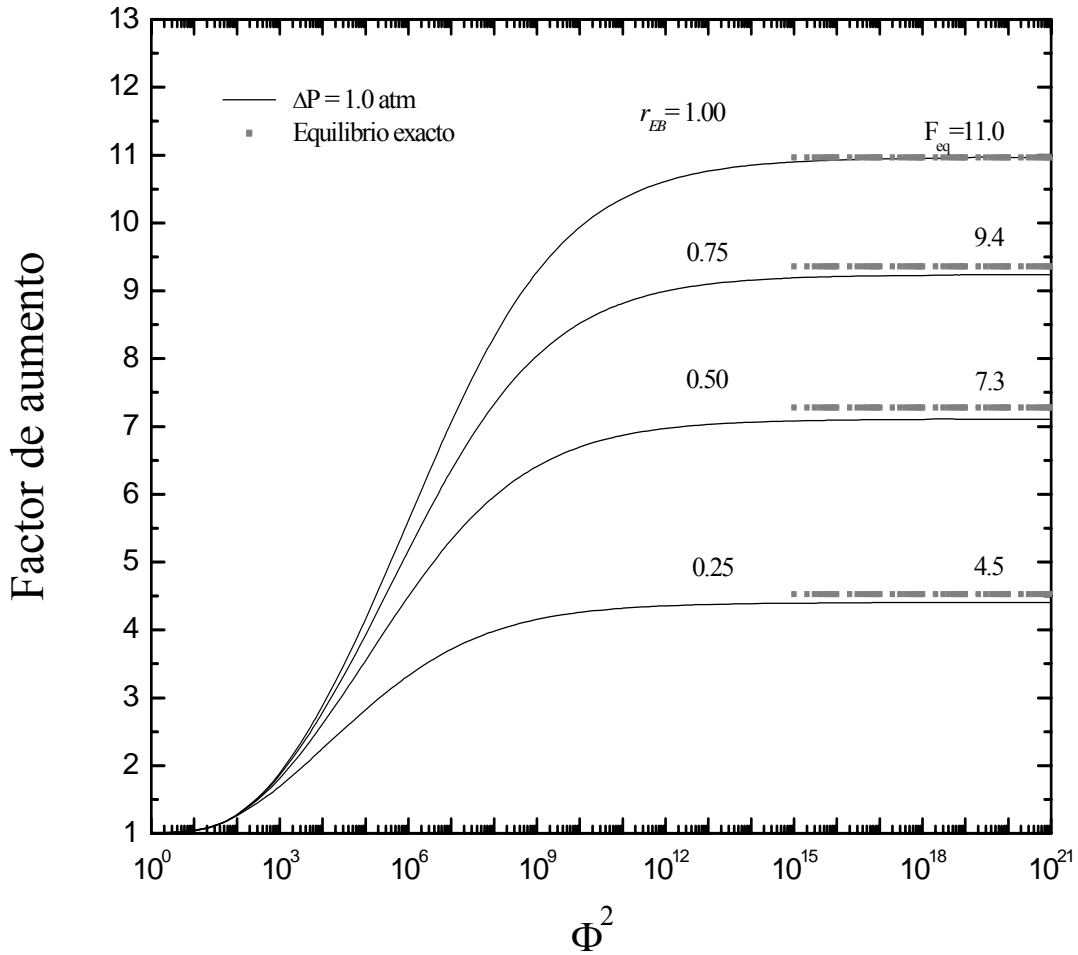


Figura 4-11. Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento y de la razón de difusividades, para $\Delta P = 1.0 \text{ atm}$ y $w = 30\%$, concentración de amina (DEA) en la membrana, $U_{AL} = 0.0$.

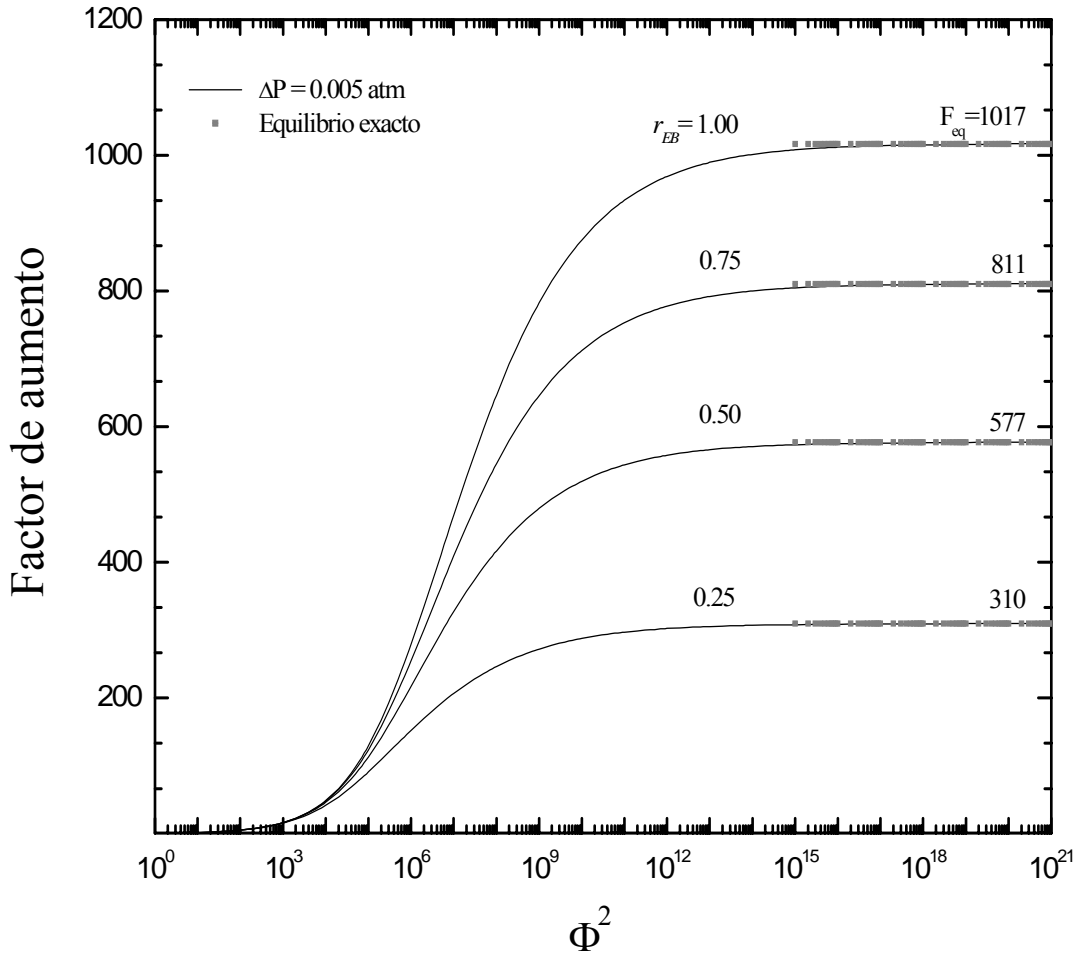


Figura 4-12. Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento y de la razón de difusividades, para $\Delta P = 0.005 \text{ atm}$ y $w = 30\%$, concentración de amina (DEA) en la membrana, $U_{AL} = 0.0$.

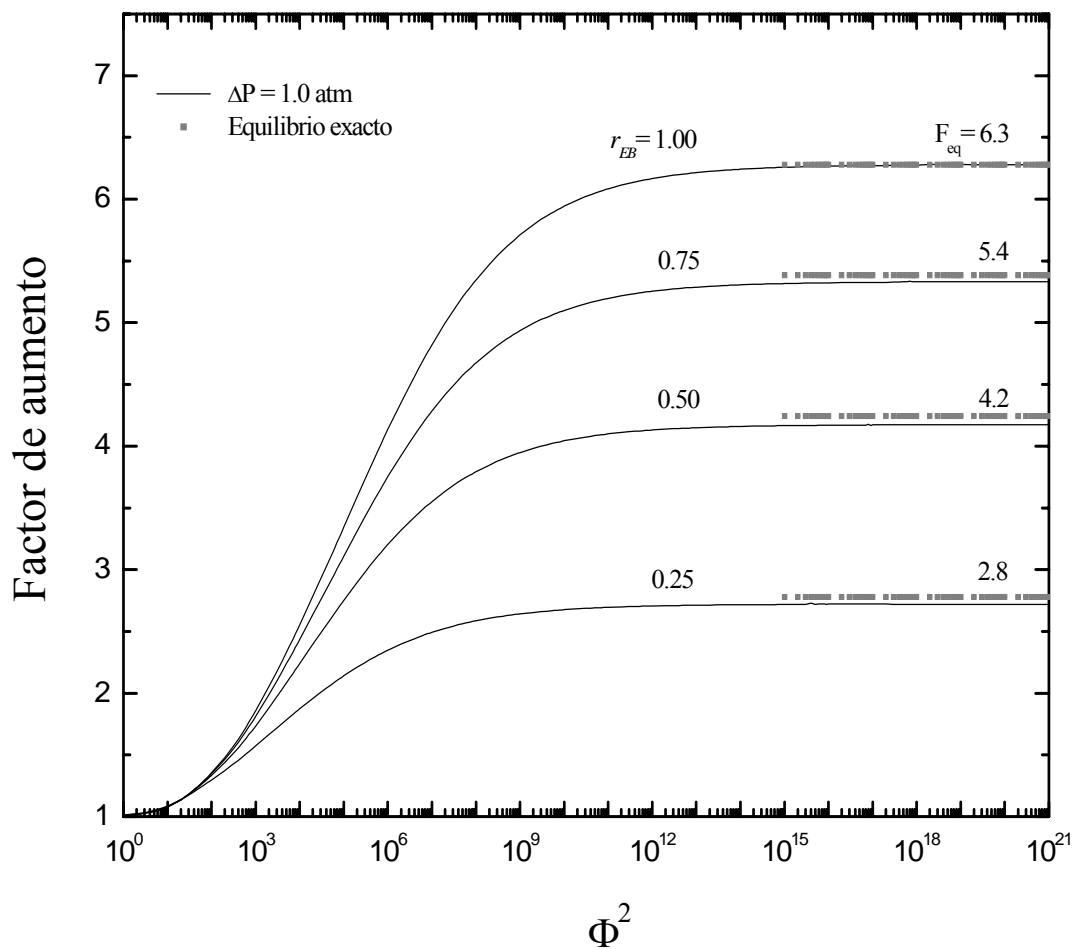


Figura 4-13. Efecto del número de Damköhler y de la razón de difusividades sobre el factor de aumento, para $\Delta P = 1.0 \text{ atm}$ y $w = 30\%$, concentración de amina (DIPA) $w = 30\%$ en la membrana, $U_{AL} = 0.0$.

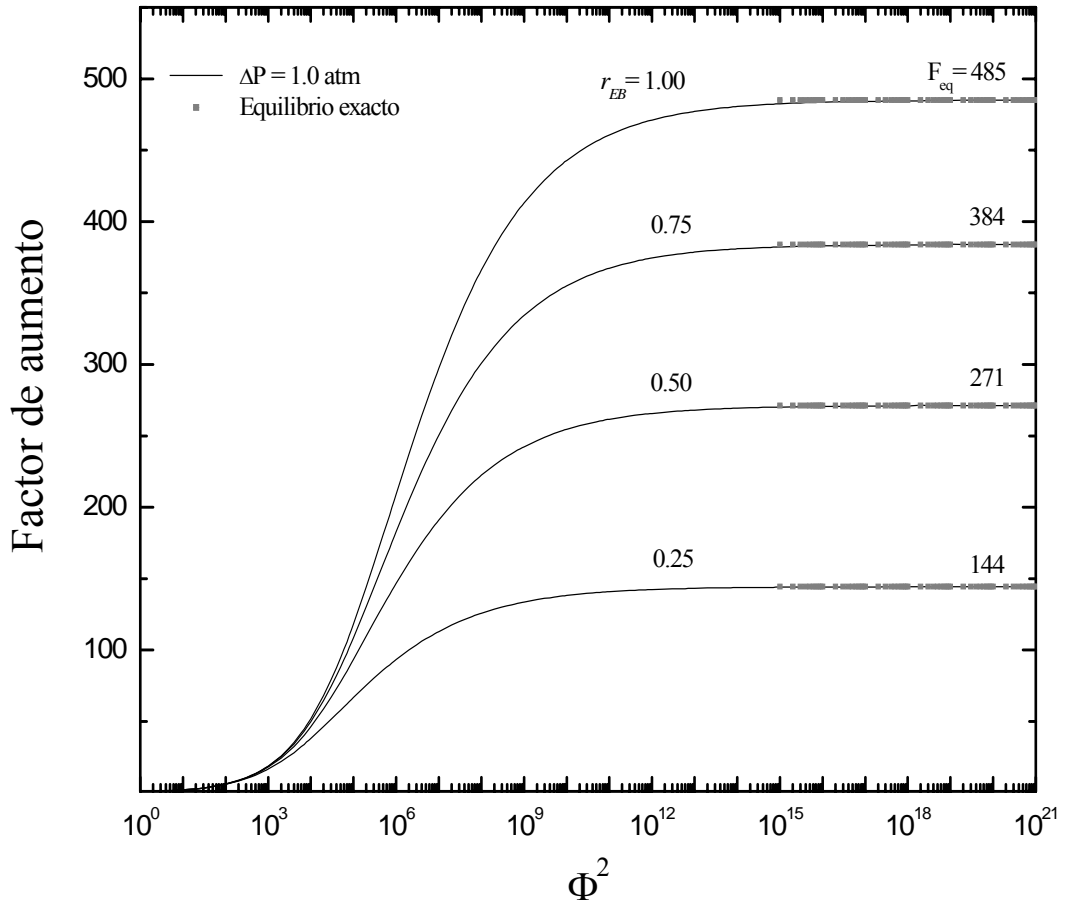


Figura 4-14. Efecto del número de Damköhler y de la razón de difusividades sobre el factor de aumento, para $\Delta P = 0.005 \text{ atm}$ y $w = 30\%$, concentración de amina (DIPA) en la membrana, $U_{AL} = 0.0$.

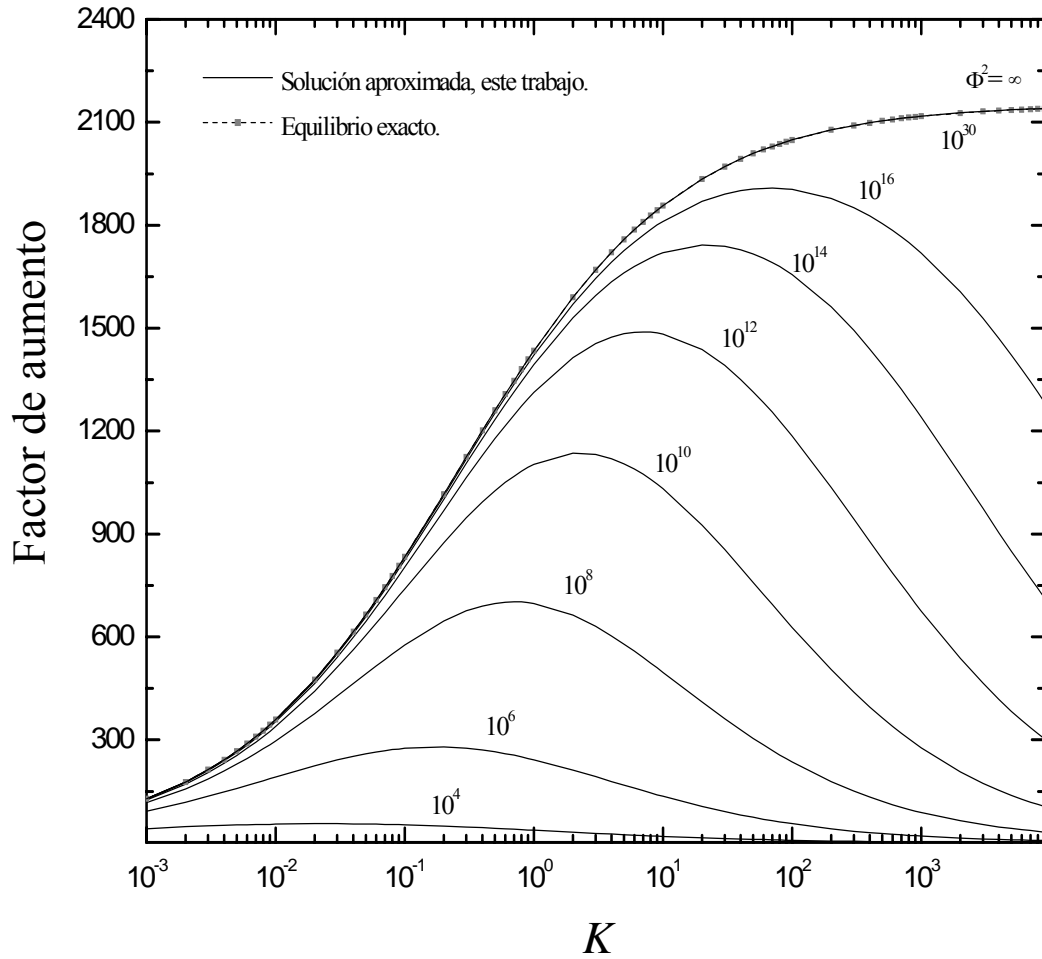


Figura 4-15. Efecto de la constante de equilibrio adimensional, K , en el factor de aumento, para $r_{EB} = 1.0$, $\Delta P = 0.005$ atm, $w = 30\%$, $U_{AL} = 0.0$. La amina secundaria es DEA.

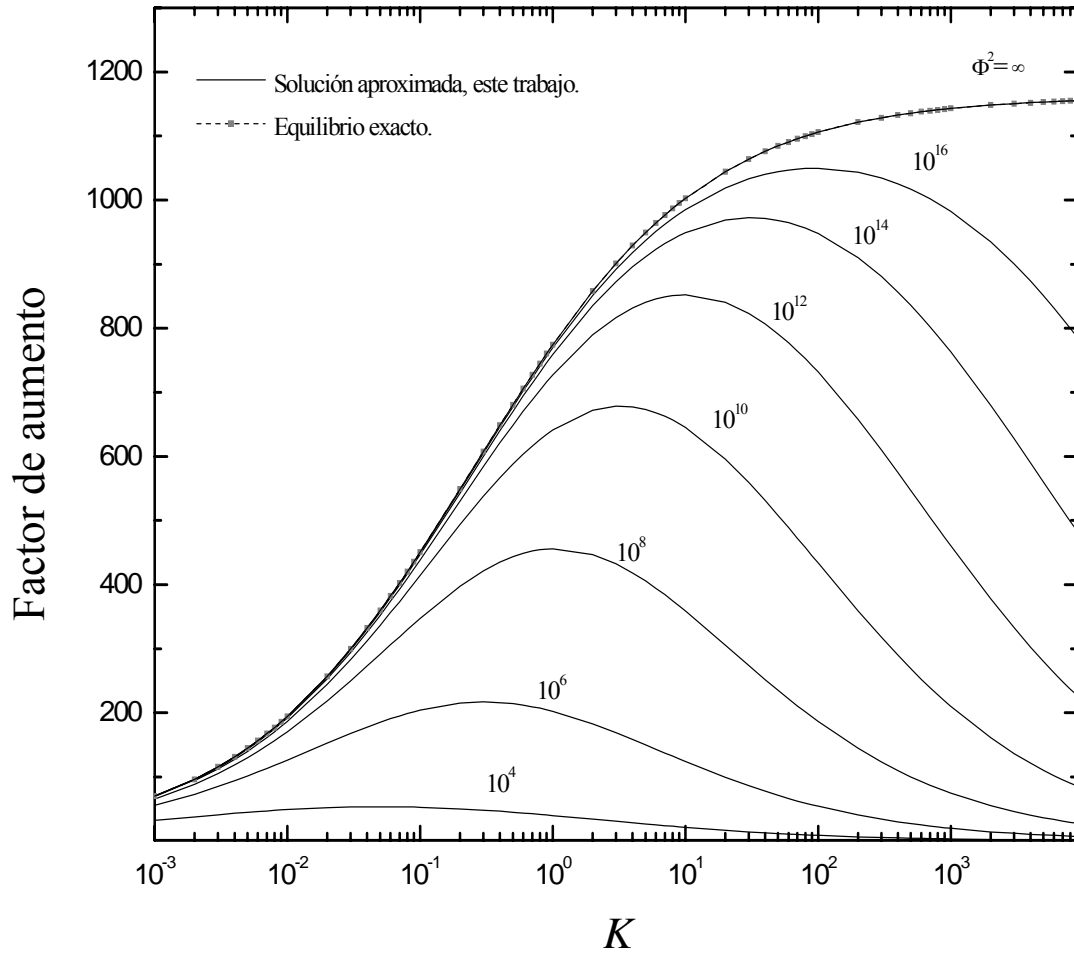


Figura 4-16. Efecto de la constante de equilibrio adimensional, K , en el factor de aumento, para $r_{EB} = 1.0$, $\Delta P = 0.005$ atm, $w = 30\%$, $U_{AL} = 0.0$. La amina secundaria es DIPA.

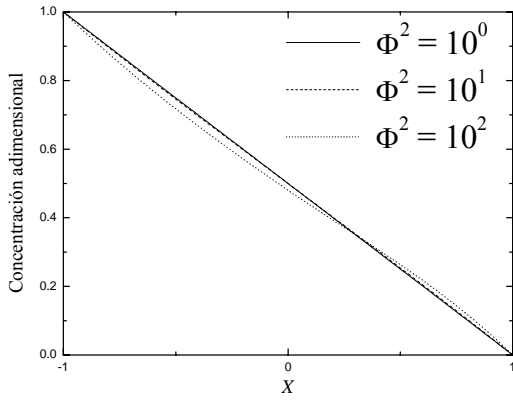


Figura 4-17-a

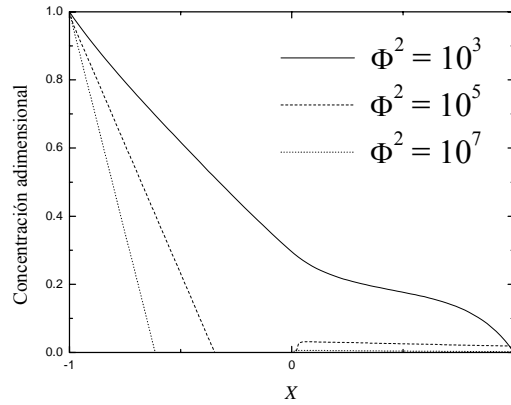


Figura 4-17-b

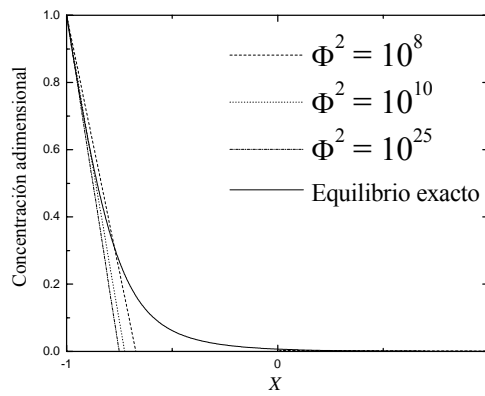


Figura 4-17-c

Figura 4-17. Efecto del número de Damköhler, en el perfil de concentración de A. $r_{EB}=1.0$ y $U_{AL}=0.0$ y la especie B es una amina secundaria (DEA). $\Delta P=1.0$ atm y $w=30\%$.

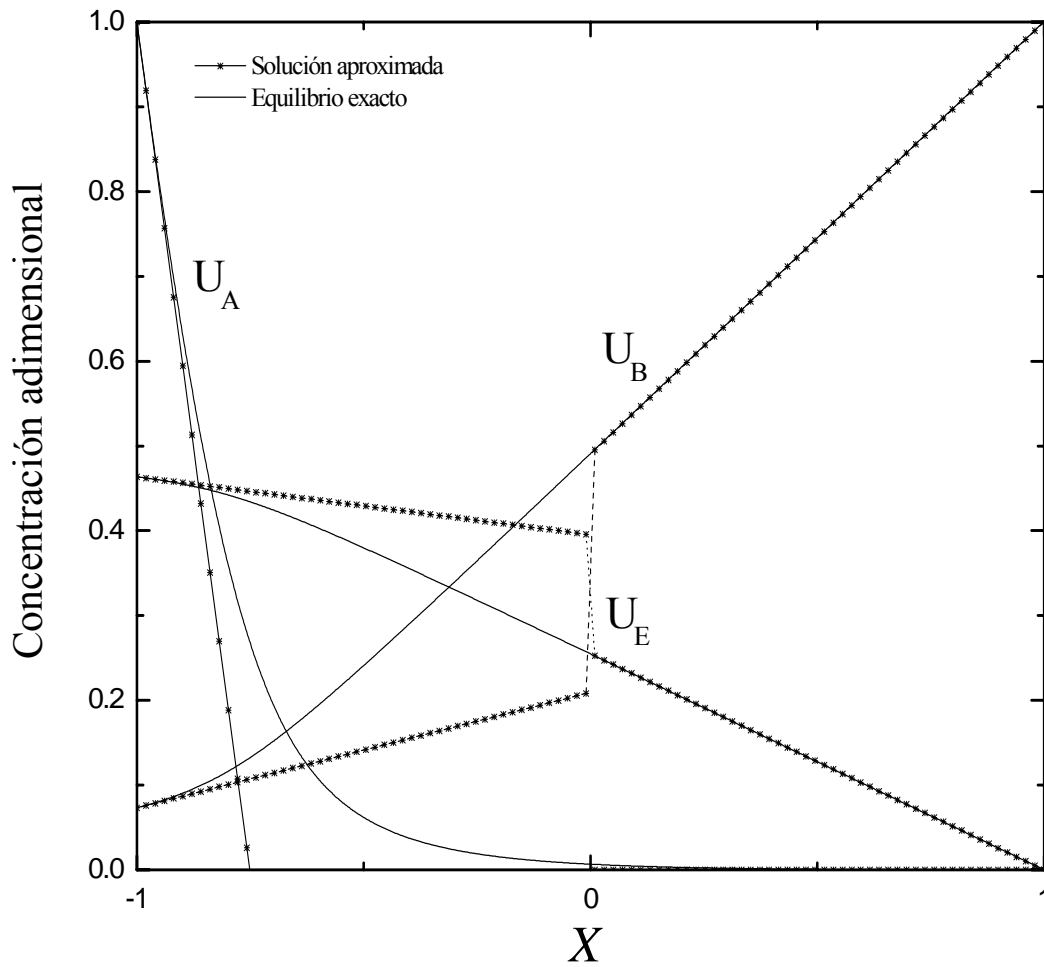


Figura 4-18. Comparación entre los perfiles aproximados en el equilibrio y los perfiles en el equilibrio calculados en forma exacta. $r_{EB} = 1.0$ y $U_{AL} = 0.0$ y la especie B es una amina secundaria (DEA). $\Delta P = 1.0$ atm y $w = 30\%$.

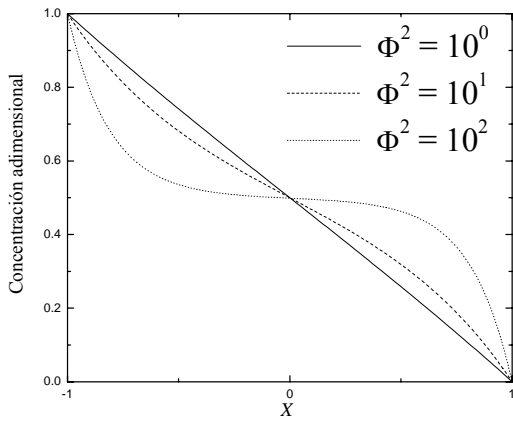


Figura 4-19-a

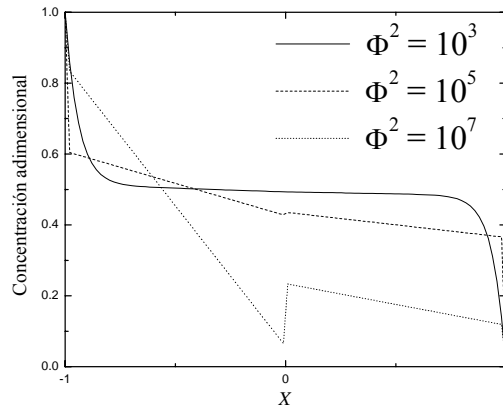


Figura 4-19-b

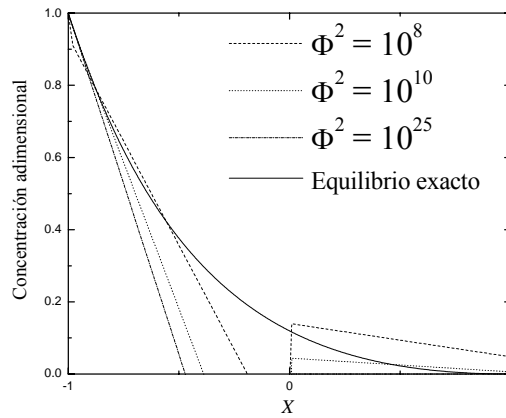


Figura 4-19-c

Figura 4-19. Efecto del número de Damköhler, en el perfil de concentración de A. $r_{EB} = 1.0$, $U_{AL} = 0.0$ y la especie B es una amina secundaria (DEA). $\Delta P = 0.005$ atm y $w = 30\%$.

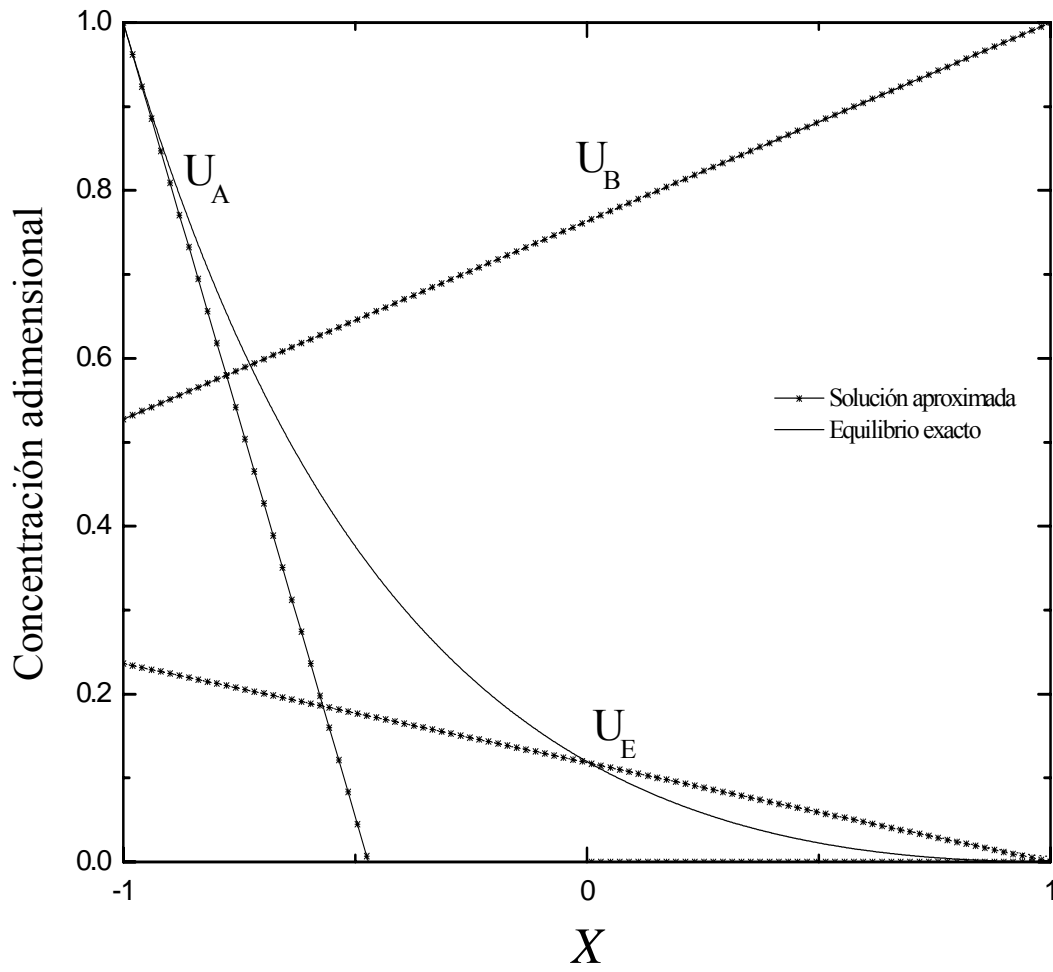


Figura 4-20. Comparación entre los perfiles aproximados en el equilibrio y los perfiles en el equilibrio calculados en forma exacta. $r_{EB} = 1.0$, $U_{AL} = 0.0$ y la especie B es una amina secundaria (DEA). $\Delta P = 0.005$ atm y $w = 30\%$.

3.a La Figura 4-21, presenta el mismo caso que la Figura 4-1, comparando los resultados obtenidos con una solución aproximada propuesta por Teramoto (1995). Los resultados presentados en esta figura, fueron obtenidos al emplear la metodología de solución de Teramoto, con el algoritmo utilizado en este trabajo (ver Apéndice A).

3.b. La Figura 4-22, presenta la comparación entre la solución aproximada obtenida en este trabajo y los resultados obtenidos con la metodología de Teramoto. Para el caso en que el acarreador es una amina primaria, $U_{AL} = 0.0$ y r_{EB} varía entre 0.25 y 1.0. La gráfica es similar a la Figura 4-2. Los resultados obtenidos con la solución de Teramoto en este caso, no fueron reportados por el autor en su trabajo previo (1995). En la Tabla 4-III, se comparan los resultados obtenidos para el caso anterior, resolviendo el equilibrio exacto, el equilibrio con la metodología de Teramoto y el equilibrio aproximado en este trabajo. Se observa que en todos los casos en que $r_{EB} \neq 1.0$, el error es mayor para la solución de Teramoto, que para la solución aproximada presentada en este trabajo. En ambos casos el error aumenta al disminuir el valor de r_{EB} .

3.c. Las Figuras 4-23 y 4-24, presentan la comparación de los resultados obtenidos para los casos expuestos en el inciso **2.a.**, con los obtenidos con la metodología propuesta por Teramoto. En la gráfica 4-23, se presenta el caso en que la amina secundaria es DEA y la Figura 4-24 corresponde al caso en que la amina es DIPA.

En ambas figuras, se observa una diferencia importante en los valores del factor de aumento, cuando $\Delta P = 1.0$ atm y $\Phi^2 \leq 1 \times 10^6$. La solución de Teramoto presentó problemas de convergencia para dichos valores de estos parámetros.

Las Figuras 4-25 a la 4-28, muestran la comparación con la solución aproximada propuesta por Teramoto, cuando la razón de difusividades es menor a 1.0. La Figura 4-25 corresponde al caso en que el acarreador es una amina secundaria (DEA), $\Delta P = 1.0$ atm, $w = 30\%$ y $U_{AL} = 0.0$. El caso evaluado en la Figura 4-26, es en el que la amina secundaria es DEA, $\Delta P = 0.005$ atm, $w = 30\%$ y $U_{AL} = 0.0$.

En las Figuras 4-27 y 4-28 se evalúa la solución cuando el acarreador es DIPA, en la Figura 4-27, $\Delta P = 1.0 \text{ atm}$, $w = 30\%$ y $U_{AL} = 0.0$; en la Figura 4-28, $\Delta P = 0.005 \text{ atm}$, $w = 30\%$ y $U_{AL} = 0.0$.

En la Tabla 4-III, se incluye la comparación de los valores obtenidos en el equilibrio, empleando la solución propuesta en este trabajo y los obtenidos mediante el método de Teramoto con los resultados obtenidos al resolver el equilibrio exacto, para los casos presentados en las Figuras 4-25 a la 4-28.

Tabla 4-III. Comparación entre la solución aproximada en el equilibrio (este trabajo), la solución del equilibrio exacto y otra solución aproximada (Teramoto).

<i>Amina primaria</i>				
	$r_{EB} = 1.0$	$r_{EB} = 0.75$	$r_{EB} = 0.50$	$r_{EB} = 0.25$
Equilibrio Real	17.6667	14.5858	10.9020	6.4267
Equilibrio Teramoto	17.6667	14.6363	11.0000	6.5556
% Error	0.00 %	0.35 %	0.90 %	1.97 %
Equilibrio (este trabajo)	17.6667	14.5472	10.8433	6.3653
% Error	0.00 %	0.26 %	0.54 %	0.96 %
DEA, $\Delta P = 1.0 \text{ atm}$, $w = 30\%$ y $U_{AL} = 0.0$.				
	$r_{EB} = 1.0$	$r_{EB} = 0.75$	$r_{EB} = 0.50$	$r_{EB} = 0.25$
Equilibrio Real	10.9635	9.3604	7.2796	4.5242
Equilibrio Teramoto	10.9615	9.4503	7.4833	4.8175
% Error	0.02%	0.96%	2.72%	6.09 %
Equilibrio (este trabajo)	10.9636	9.2346	7.1060	4.4015
% Error	0.001%	1.34%	2.38%	2.71%
DEA, $\Delta P = 0.005 \text{ atm}$, $w = 30\%$ y $U_{AL} = 0.0$.				
	$r_{EB} = 1.0$	$r_{EB} = 0.75$	$r_{EB} = 0.50$	$r_{EB} = 0.25$
Equilibrio Real	1016.8949	810.6666	576.9811	309.6580
Equilibrio Teramoto	1016.6164	810.5576	576.8788	309.6267
% Error	0.03%	0.01%	0.02%	0.01%
Equilibrio (este trabajo)	1016.8949	810.7068	576.8971	309.6580
% Error	0.00%	0.005%	0.01%	0.00%

Tabla 4-III. Comparación entre la solución aproximada en el equilibrio (este trabajo), la solución del equilibrio exacto y otra solución aproximada (Teramoto). [CONTINUACIÓN]

DIPA, $\Delta P = 1.0 \text{ atm}$, $w = 30\%$ y $U_{AL} = 0.0$.				
	$r_{EB} = 1.0$	$r_{EB} = 0.75$	$r_{EB} = 0.50$	$r_{EB} = 0.25$
Equilibrio Real	6.2786	5.3833	4.2430	2.7789
Equilibrio Teramoto	6.2779	5.4667	4.4169	3.0033
% Error	0.01%	1.55%	4.10%	8.08%
Equilibrio (Este trabajo)	6.2786	5.3305	4.1731	2.7201
% Error	0.00%	0.98%	1.65%	2.12%
DIPA, $\Delta P = 0.005 \text{ atm}$, $w = 30\%$ y $U_{AL} = 0.0$.				
	$r_{EB} = 1.0$	$r_{EB} = 0.75$	$r_{EB} = 0.50$	$r_{EB} = 0.25$
Equilibrio Real	484.9388	384.0077	271.1929	144.4148
Equilibrio Teramoto	484.8595	383.8693	271.1143	144.4114
% Error	0.02%	0.04%	0.03%	0.00%
Equilibrio (Este trabajo)	484.9436	384.0077	271.1929	144.4149
% Error	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%

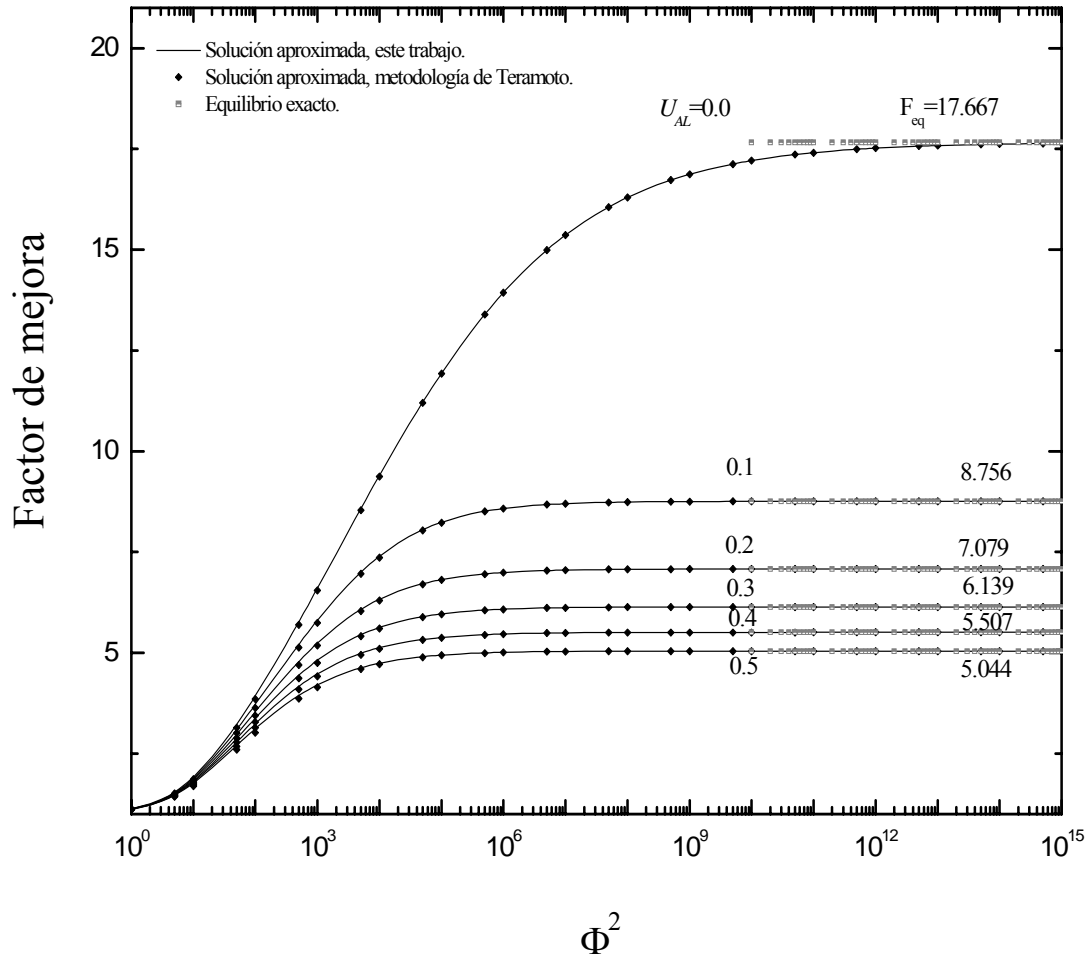


Figura 4-21. Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento, cuando $r_{EB} = 1.0$, y el acarreador es una amina primaria. Comparación con otra solución aproximada.

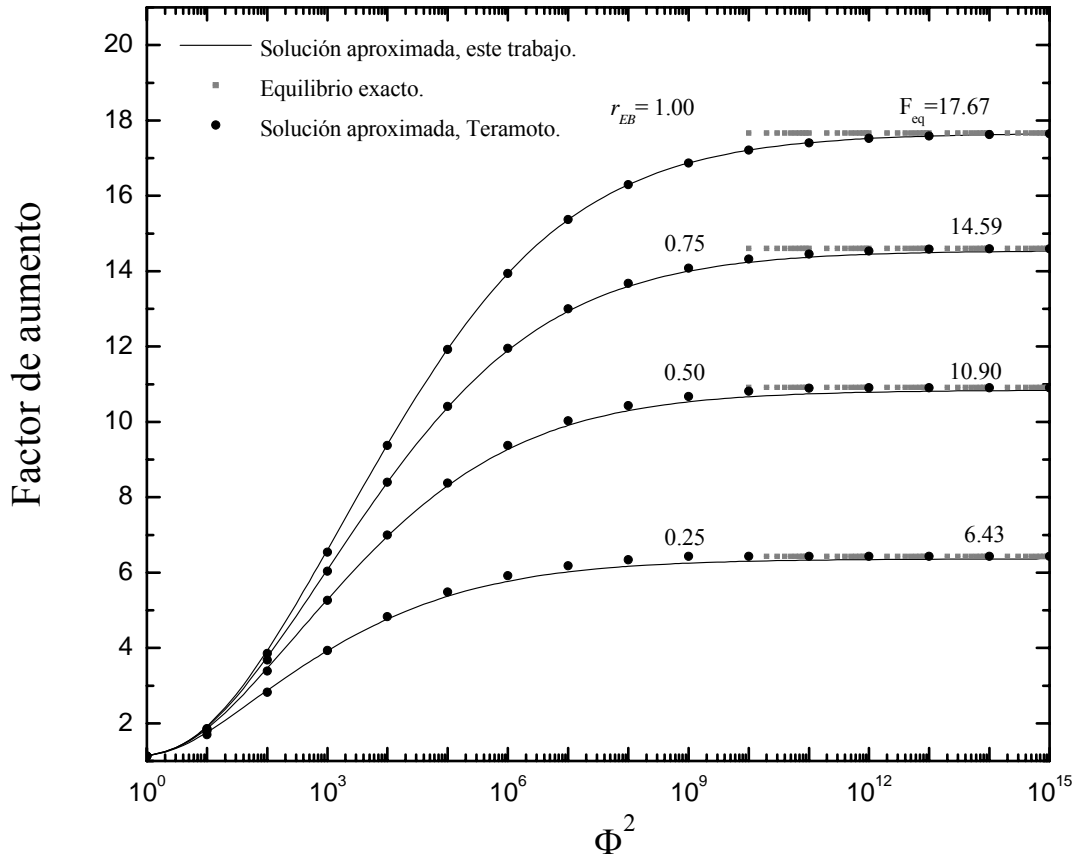


Figura 4-22. Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento, cuando $r_{EB} \neq 1.0$ y el acarreador es una amina primaria. Comparación con otra solución aproximada.

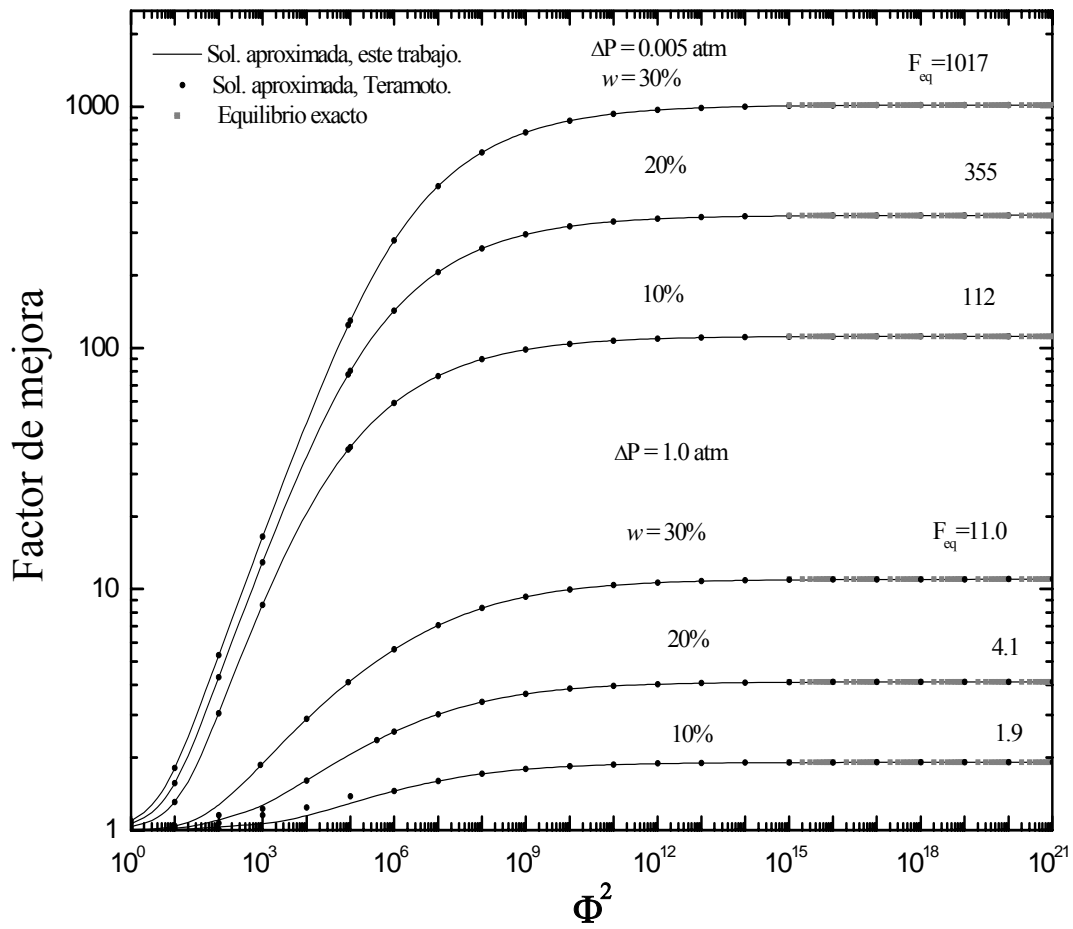


Figura 4-23. Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento, para diferentes presiones de CO_2 en la alimentación y concentraciones de amina (DEA) en la membrana. $r_{EB} = 1.0$, $U_{AL} = 0.0$. Comparación con otra solución aproximada.

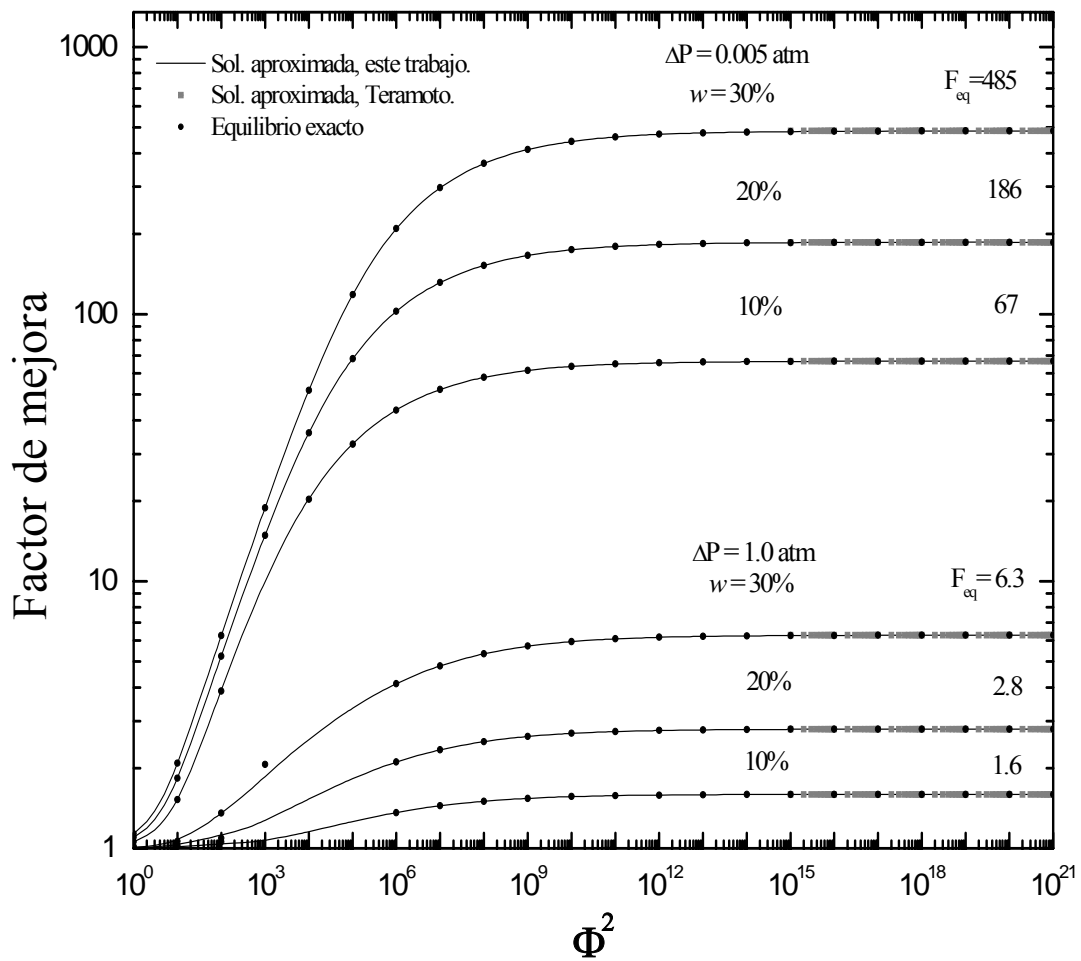


Figura 4-24. Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento, para diferentes presiones de CO_2 en la alimentación y concentraciones de amina (DIPA) en la membrana. $r_{EB} = 1.0$, $U_{AL} = 0.0$. Comparación con otra solución aproximada.

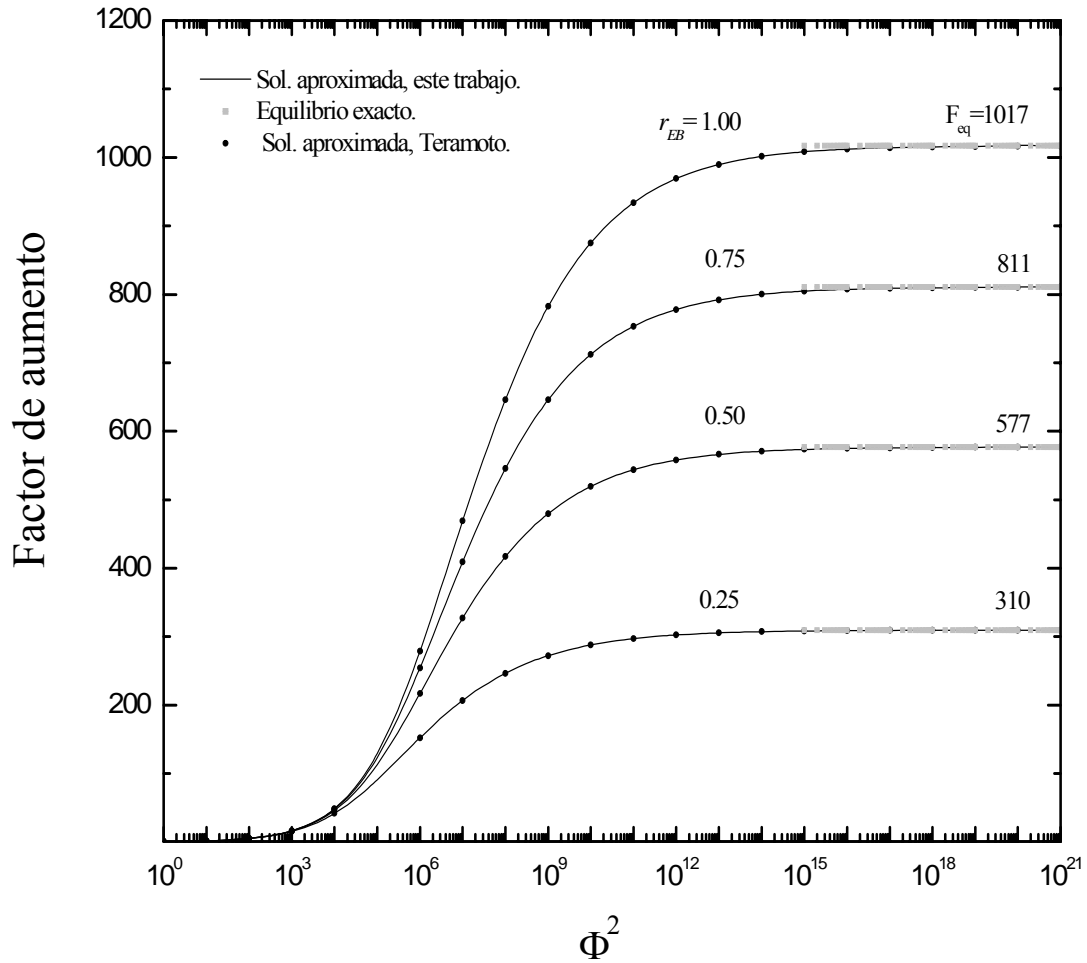


Figura 4-25. Efecto del número de Damköhler y de la razón de difusividades sobre el factor de aumento, para $\Delta P=1.0$ atm y una concentración amina (DEA), $w=30\%$ en la membrana. $U_{AL}=0.0$. Comparación con otra solución aproximada.

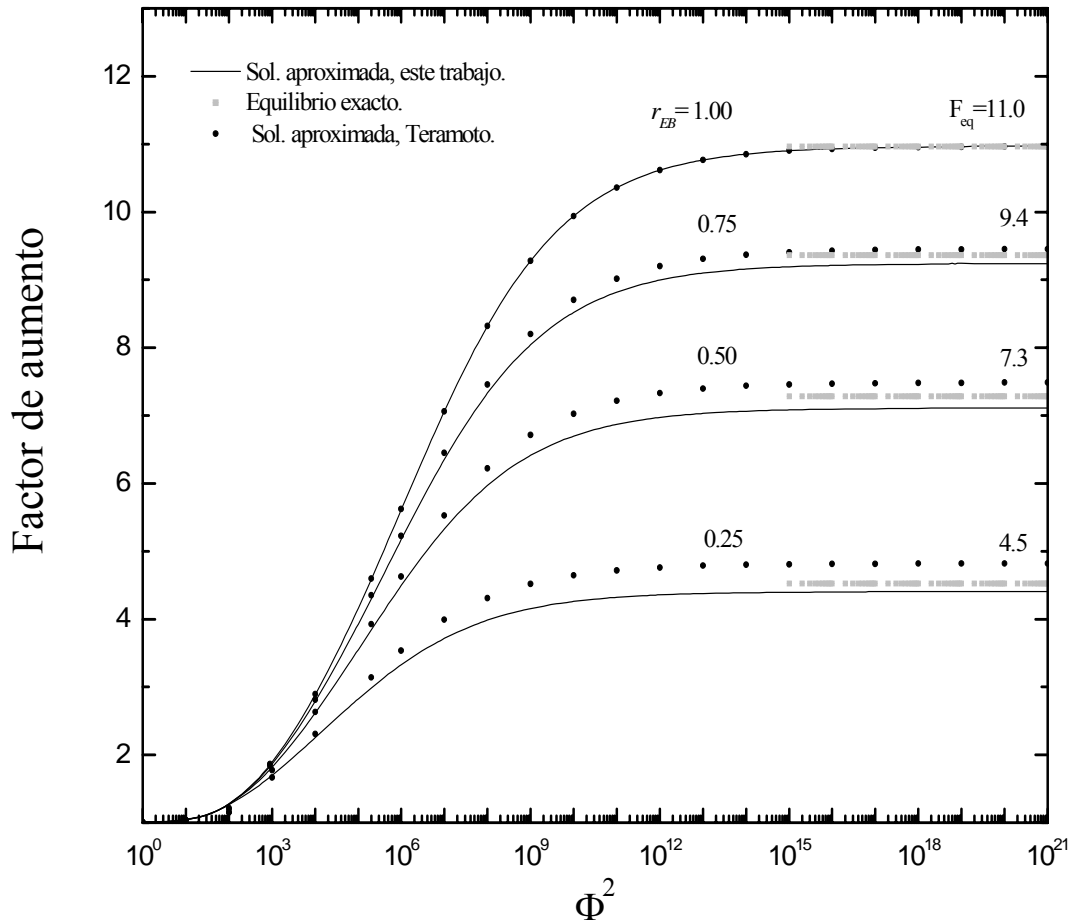


Figura 4-26. Efecto del número de Damköhler y de la razón de difusividades sobre el factor de aumento, para $\Delta P = 0.005$ atm y una concentración amina (DEA), $w = 30\%$ en la membrana. $U_{AL} = 0.0$. Comparación con otra solución aproximada.

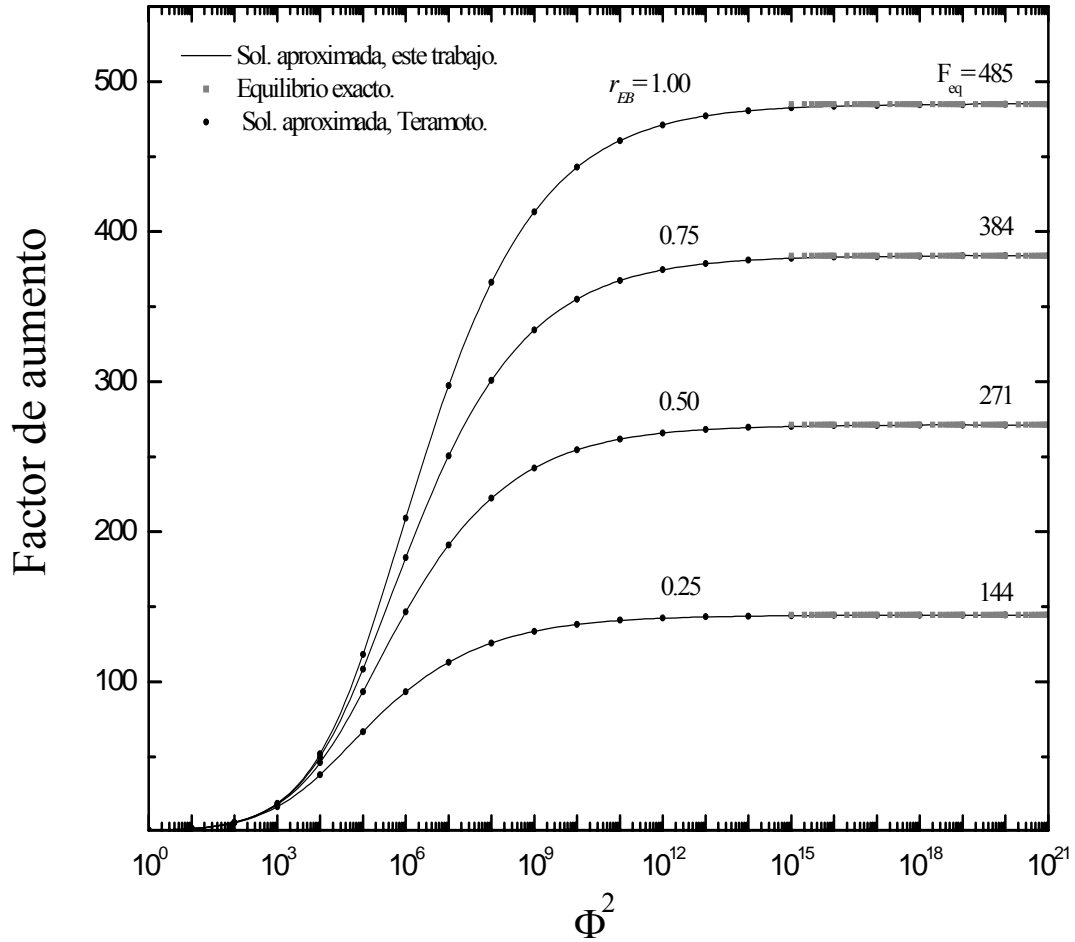


Figura 4-27. Efecto del número de Damköhler y de la razón de difusividades sobre el factor de aumento, para $\Delta P = 0.005$ atm y una concentración amina (DIPA), $w = 30\%$ en la membrana. $U_{AL} = 0.0$. Comparación con otra solución aproximada.

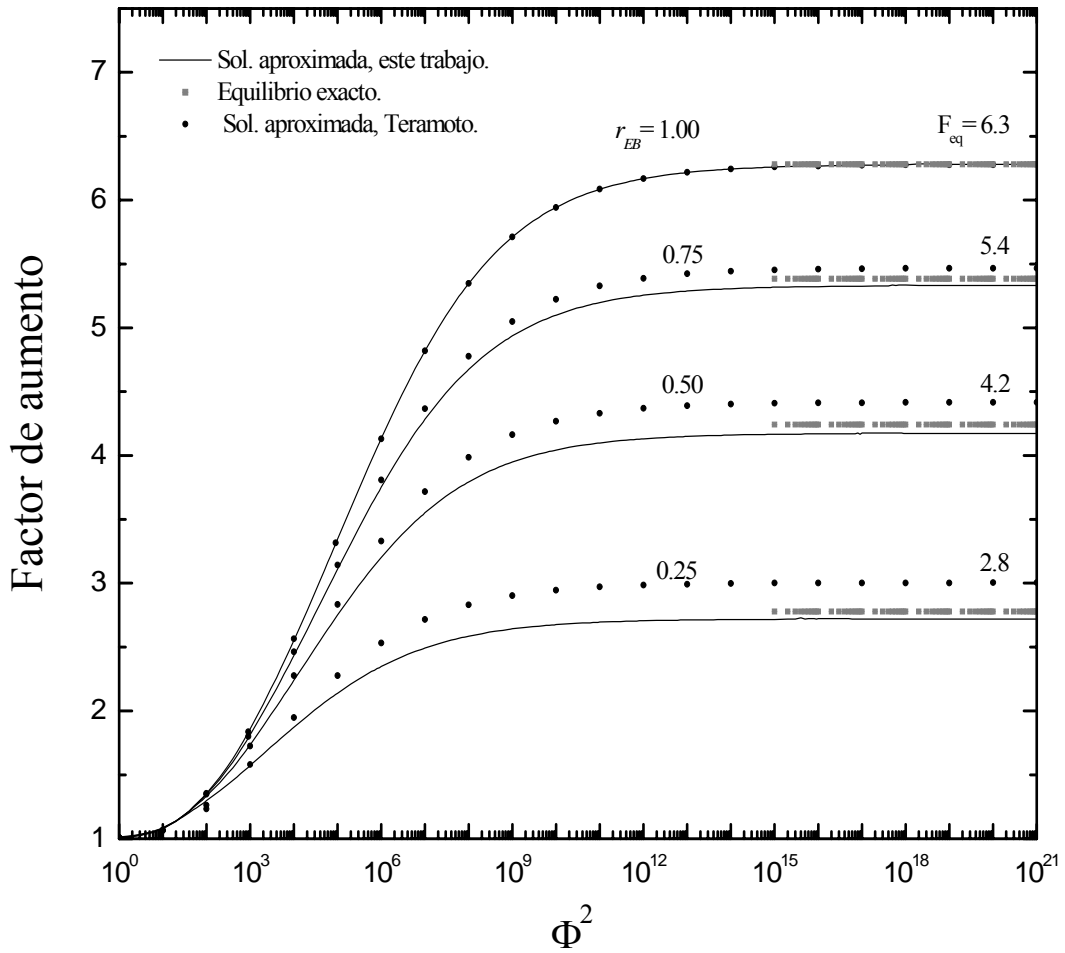


Figura 4-28. Efecto del número de Damköhler y de la razón de difusividades sobre el factor de aumento, para $\Delta P = 1.0$ atm y una concentración amina (DIPA), $w = 30\%$ en la membrana. $U_{AL} = 0.0$. Comparación con otra solución aproximada.

4.a. La Figura 4-25, compara los resultados obtenidos en el caso presentado en el inciso *1.a.*, con la solución numérica desarrollada en el presente trabajo, para esta última solución no se obtuvo convergencia para valores de número de Damköhler superiores a 1×10^3 .

Con los valores obtenidos se observa que la solución aproximada propuesta en el presente trabajo, provee valores satisfactorios para el factor de aumento para el rango del número de Damköhler comprendido entre $1 \times 10^0 \leq \Phi^2 \leq 1 \times 10^3$.

4.a. La Figura 4-30, presenta la comparación entre los perfiles de concentración de las tres especies (*A*, *B* y *E*), obtenido en forma exacta (solución numérica), y el obtenido mediante la solución aproximada presentada en este trabajo. Se presentan los perfiles de concentración correspondientes al valor de $\Phi^2 = 1 \times 10^0, 1 \times 10^1, 1 \times 10^2, 1 \times 10^3$.

Es posible observar como al aumentar el valor del número de Damköhler, aumenta el error existente al calcular la concentración de *A*, en las zonas alejadas de los extremos de la membrana; sin embargo los perfiles de *B* y *E* no presentan, para los valores de Φ^2 evaluados, una gran diferencia entre los valores aproximados y los obtenidos al resolver el problema en forma numérica.

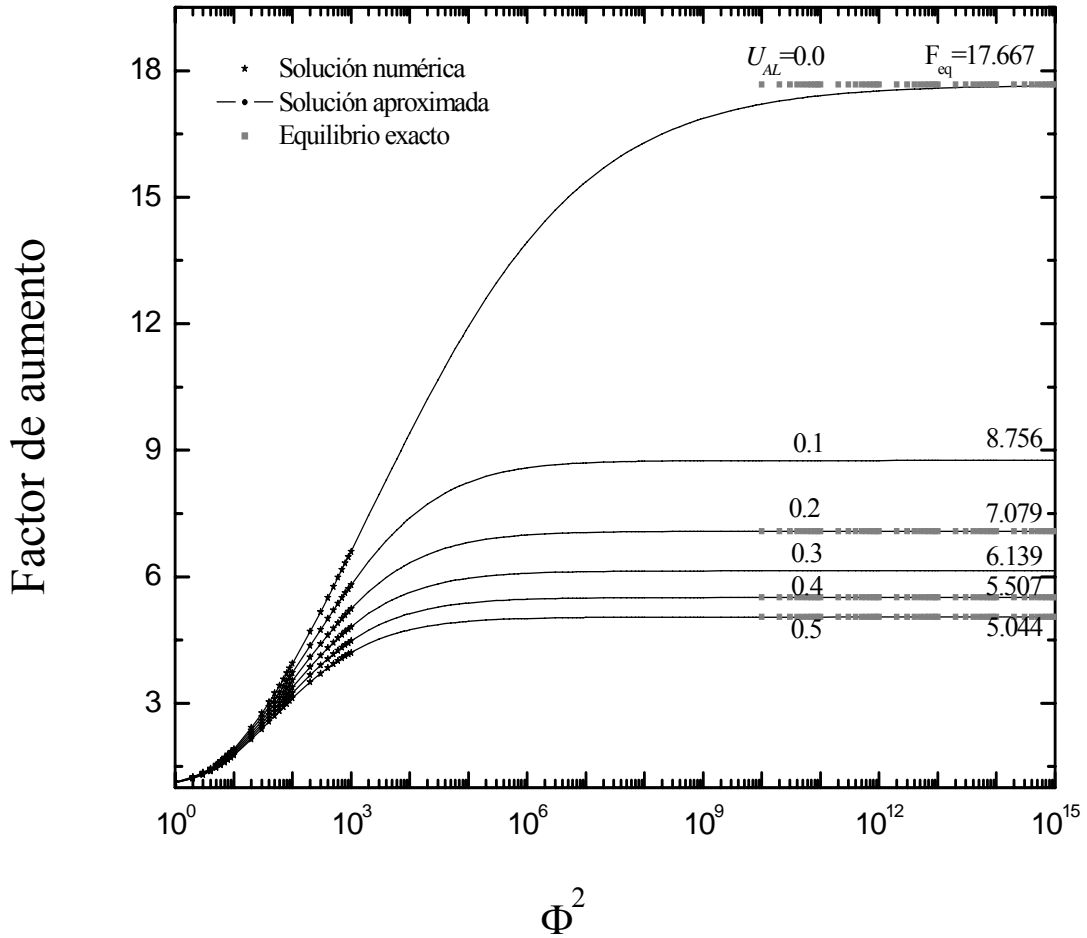


Figura 4-29. Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento, cuando $r_{EB} = 1.0$, y el acarreador es una amina primaria. Comparación con una solución numérica.

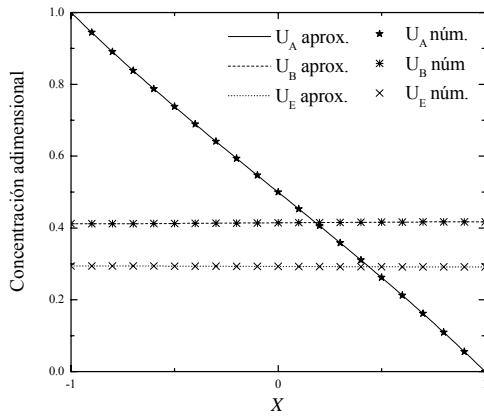


Figura 4-30-a.
 $\Phi^2 = 1 \times 10^0$

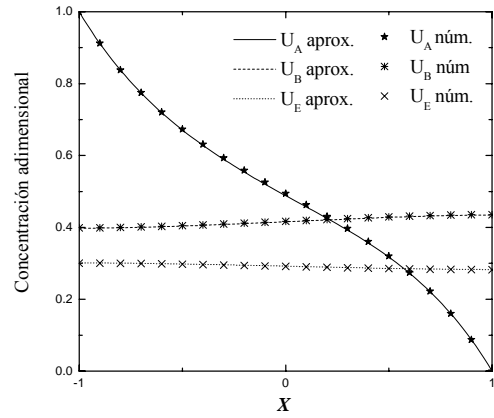


Figura 4-30-b.
 $\Phi^2 = 1 \times 10^1$

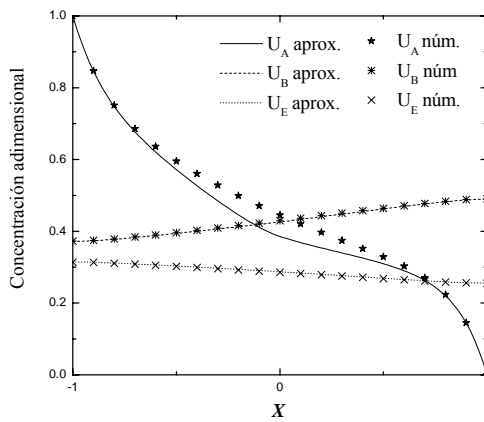


Figura 4-30-c.
 $\Phi^2 = 1 \times 10^2$

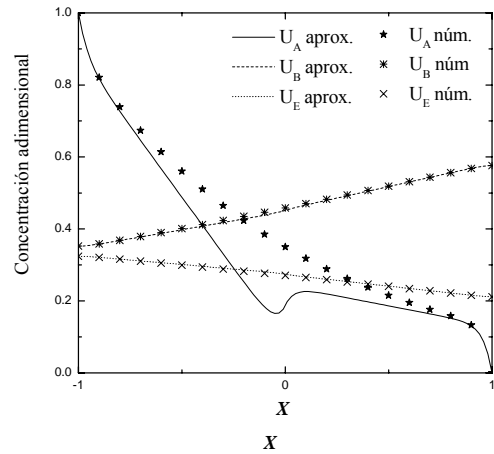


Figura 4-30-d.
 $\Phi^2 = 1 \times 10^3$

Figura 4-30. Efecto del número de Damköhler sobre la concentración de A, cuando $r_{EB} = 1.0$, y el acarreador es una amina primaria. Comparación con una solución numérica.

5.a. En la Tabla 4-IV, se comparan los datos de la solución aproximada obtenida en este trabajo y una solución numérica disponible en la literatura (Guha et al., 1990), además también contiene resultados obtenidos por Teramoto (1995); solo se compara con una solución numérica para difusividades iguales porque no existe en la literatura una solución numérica para difusividades diferentes.

En dicha tabla se observa el porcentaje de error de la solución de Teramoto y de la obtenida por este trabajo. El valor máximo del error obtenido por este trabajo es de 1.13%, el máximo del error obtenido con la solución de Teramoto, es de 1.42%.

Los valores de los parámetros presentados en la tabla 4-I, son los mismos empleados por Teramoto (1995), para evaluar su solución; fueron empleados en esta solución para poder hacer una comparación entre ambas soluciones. Los valores empleados en la tabla fueron tomados del trabajo de Guha et al. (1990), donde se emplea una membrana líquida compuesta por una solución acuosa de dietanolamina y se supone que la tasa de reacción es representada por la ecuación [2.3] o la ecuación [2.2], con el parámetro $\kappa = 0$.

Para el caso $\kappa \neq 0$, se evalúan dos aminas secundarias distintas, la tabla siguiente presenta los valores utilizados para la evaluación de la solución.

5.b. En las tablas 4-V y 4-VI, se presenta una comparación de la solución realizada en este trabajo, con la solución numérica obtenida por Davis & Sandall (1993) y con la solución aproximada desarrollada por Teramoto (1995). El error máximo por esta solución, comparada con los datos numéricos, es igual a 1.16%.

En este caso, tampoco se presenta una comparación con una solución numérica para diferentes difusividades, debido a que no existe ninguna disponible. Los valores presentados para los parámetros adimensionales, fueron tomados del trabajo de Davis y Sandall (1993). De igual manera, los valores correspondientes a la solución numérica, presentados en las Tablas 4-III y 4-IV. Los valores aproximados, no pertenecientes a este trabajo, fueron tomados del trabajo de Teramoto(1995).

Tabla 4-IV. Comparación con una solución numérica y con otra solución aproximada.

K	δ_B	U_{AL}	Φ^*	F_{Guha}	$F_{Teramoto}$	$\%Error_{Teramoto}$	F	$\%Error$
22.3	152.0	0.0848	117.0	6.98	6.91	-1.00	6.97	0.12
22.3	92.8	0.0848	92.4	4.94	4.87	-1.42	4.96	-0.36
28.4	120.0	0.0660	117.0	6.01	6.02	0.17	6.09	-1.31
28.4	72.9	0.0660	92.4	4.29	4.25	-0.93	4.34	-1.07
34.5	98.3	0.0543	117.0	5.39	5.34	-0.93	5.39	-0.07
34.5	60.0	0.0543	92.4	3.85	3.80	-1.30	3.87	-0.50
40.6	83.6	0.0461	117.0	4.82	4.82	0.00	4.87	-1.06
40.6	50.9	0.0461	92.4	3.47	3.45	-0.58	3.51	-1.14
101	33.6	0.0457	117.0	2.41	2.39	-0.83	2.42	-0.58
101	20.4	0.0457	92.4	1.86	1.84	-1.08	1.87	-0.39
124	27.4	0.0395	117.0	2.16	2.13	-1.39	2.16	0.11
124	16.7	0.0395	92.4	1.70	1.68	-1.18	1.70	-0.02
158	21.5	0.0250	117.0	1.96	1.95	-0.51	1.97	-0.23
158	13.1	0.0250	92.4	1.58	1.56	-1.27	1.58	-0.09
191	17.7	0.0207	117.0	1.79	1.77	-1.12	1.79	0.01
191	10.8	0.0207	92.4	1.47	1.45	-1.36	1.45	1.05
225	15.0	0.0183	117.0	1.65	1.64	-0.61	1.66	-0.39
225	8.94	0.0183	92.4	1.38	1.37	-0.72	1.38	0.26

* $\Phi = \Phi_{Este\ trabajo} / 2$

Tabla 4-V. Comparación con una solución numérica y con otra solución aproximada.

ΔP (atm)	w (%)	δ_B	κ	K	Φ^2 **	F_{num}^1	F	$F_{Este\ trabajo}$
1	20	6.619	1.0360	65.6700	62360	1.71	1.68	1.69
1	30	21.50	0.6923	40.1200	141900	3.57	3.54	3.55
0.005	10	382.90	2.0660	0.4693	2 160	17.09	17.00	17.08
0.005	20	1,324	1.0360	0.3284	62360	42.17	42.10	42.15
0.005	30	4,300	0.6923	0.2006	14 900	85.17	85.10	85.15

Tabla 4-VI. Comparación con una solución numérica y con otra solución aproximada.

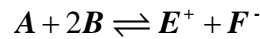
ΔP (atm)	w (%)	δ_B	κ	K	Φ^2 **	F_{num}^1	F	$F_{Este\ trabajo}$
1	30	11.6	0.4184	25.6200	27270	2.44	2.41	2.43
0.005	10	253.1	1.2260	0.2904	5245	11.00	10.90	10.99
0.005	20	773.3	0.6204	0.2097	12830	23.91	23.80	23.90
0.005	30	2320.0	0.4184	0.1281	27270	44.27	44.20	44.26

1 Davis, R. A. & Sandall O. C. (1993).

** $\Phi_{Davis\ \&\ Sandall}^2 = 4\Phi_{Este\ trabajo}^2$

Conclusiones

Se desarrolló una solución aproximada para el problema de transporte facilitado de CO₂ en membranas líquidas, con la reacción representada por:



y la tasa de reacción adimensional representada por:

$$\mathfrak{R}_A = \frac{U_A U_B - \frac{U_E^2}{K U_B}}{1 + \frac{\kappa}{U_B}}$$

Se evaluaron dos casos generales, cuando el parámetro cinético κ , era igual a cero y cuando éste es distinto de cero, para cada uno de éstos casos, se evaluó la solución para difusividades iguales y difusividades diferentes. Para el primer caso, con difusividades iguales, se evaluó la solución para diferentes valores de la concentración de la especie permeante A, en el extremo de baja concentración de la membrana ($X = +1.0$). La solución obtenida predice satisfactoriamente los valores al equilibrio

Cuando las difusividades son diferentes, no se tienen resultados numéricos que permitan una comparación para todo el rango del número de Damköhler, ya que no existe ninguna solución en la literatura y la que se desarrollaría en este trabajo aun no está disponible. Pero puede al comparar las dos soluciones aproximadas, la de Teramoto y la propuesta en este trabajo, con los valores obtenidos resolviendo el problema al equilibrio. Se observa que la solución de Teramoto, lleva a obtener factores de facilitación aproximados, en el equilibrio, mayores al valor obtenido resolviendo el problema sin aproximaciones. El error obtenido por dicha metodología es del 2.0%, la solución aproximada obtenida en este trabajo predice mejor el valor del factor de facilitación en el equilibrio, ya que el error obtenido es igual o menor al 1.0%.

Cuando $\kappa \neq 0$, de igual manera, se evaluaron los casos correspondientes a $r_{EB} = 1.0$. Los resultados obtenidos por la solución desarrollada en este trabajo, son muy buenos, el máximo error es menor al 1.0%, comparados con los obtenidos resolviendo el problema en equilibrio real, y con los obtenidos por Davis y Sandall (1993), en forma numérica, y al solución es convergente para todo el rango estudiado. La solución de Teramoto, para este caso, también proporciona buenos resultados, el error máximo obtenido, haciendo las mismas comparaciones es menor al 2.0%.

Para el caso definido por $\kappa \neq 0$ y $r_{EB} \neq 1.0$, no se compara con ninguna solución numérica, debido a que no se tiene disponible alguna solución que permita la comparación con los resultados obtenidos. Sin embargo puede decirse algo acerca de la precisión del método, ya que se cuenta con la solución exacta al equilibrio y al comparar estos resultados con los obtenidos en forma aproximada, se obtiene errores menores o iguales al 1.0%. Debido a esto y a que el comportamiento de la solución es similar al que se obtiene para difusividades iguales es de esperarse que si se comparan con una solución numérica, se concluya que la solución también es adecuada para este caso.

El método aproximado que resulta mejor para evaluar el factor de facilitación en el transporte facilitado de CO_2 en membranas líquidas con aminas, es el desarrollado en este trabajo. Se obtiene una precisión mayor que la obtenida con el método de Teramoto, y además a diferencia de éste, no se recurre a una suposición sobre las concentraciones de las especies, sino que se emplea una representación lineal de la tasa de reacción que es válida en los alrededores de las fronteras de la membrana, lo que permite evaluar el flux de entrada y salida de la especie permeante, que a su vez, lleva a la obtención del factor de aumento. El hecho que el máximo error obtenido en las evaluaciones realizadas en este trabajo, sea del 2.0%, con respecto a los datos numéricos y de equilibrio real, permiten proponer el método como una alternativa efectiva a la utilización de un método numérico, cuando se requiere evaluar el factor de facilitación; debido a que es más fácil de programar que una solución numérica.

Bibliografía.

1. **Al-Marzouqui, M.H., Hogendoorn, K.J.A., Versteeg, G.F.**, “Analytical solution for facilitated transport across a membrane”, Chem. Eng. Sci., 57, 4817-4829, 2002.
2. **Dankwerts, P. V.**, “Reaction of CO₂ with Ethanolamines”, Chem. Eng. Sci., 34, 443, 1979.
3. **Cahn, R.P., Frankenfeld, J. W., Li, N. N., Naden, D. and Subramanian, K. N.**, in N. N. Li (Ed.), “Recent Developments in Separation Science”, Vol. VI, CRC Press, Boca Raton, FL., 1981
4. **Dankwerts, P. V., McNeil, K. M.**, “The Adsorption of carbon Dioxide into Aqueous Amine Solutions and the Effects of Catalysis”, Trans. Inst. Chem. Eng., 45, T32, 1967.
5. **Davis, R. A. and Sandall, O. C.**, “CO₂/CH₄ Separation by Facilitated Transport in Amine-Polyethylene Glycol Mixtures”, AIChE Journal, 39, 7, 1993.
6. **Frankenfeld, J. W. and Li, N. N.**, in N. N. Li (Ed.), “Recent Developments in Separation Science”, Vol. II, CRC Press, Boca Raton, FL., 1977.
7. **Frankenfeld, J. W. and Li, N. N.**, in C. Calmon, H. Gold and R. Prober (Eds.), “Ion Exchange for Pollution Control”, Vol. II, CRC Press, Boca Raton, FL, 1978.
8. **Friedlander S. K. and Keller, K. H.**, “Mass Transfer in Reacting Near Equilibrium, Use of Affinity Function”, Chem. Eng. Sci., 20, 121, 1965
9. **Goddard, J. D., Schultz, J. S. and Basset, R. J.**, “On Membrane Diffusion with Near Equilibrium Reaction”, Chem. Eng. Sci., 25, 665, 1970.
10. **Guha, A. K., Majumdar, and Sirkar, K. K.**, “Facilitated Transport of CO₂ Through an Immobilized Liquid Membrane of Aqueous Diethanolamine”, Ind. Eng. Chem. Res., 29, 2093, 1990.
11. **Halwachs, W., Vokel, W. and Schügerl, K.**, Proc. Ind. Solv. Ext. Conf., paper 80-88, Liege, Belgium, 1980
12. **Kreuzer, F. and Hoofd, L. J.**, “Facilitated Diffusion of Oxygen in the Presence of Hemoglobin and Myoglobin”, Respr. Physiol., 8, 380, 1970
13. **Marr, R.**, “Pilot Plant Studies of Liquid Membrane Separations”, Presented at Eng. Found. Conf. on New Directions in Separations Technology”, Davos, Switzerland, October, 1984.

14. **Marroquin de la Rosa, J. O., Viveros García, T. And Ochoa Tapia, J. A.**, “Evaluation of Isothermal Effectiveness Factors for Nonlinear Kinetics Using an Approximate Method”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 3780-3781,1998.
15. **Morales Cabrera, M. A.**, “Factores de Mejora en Membranas Líquidas”, Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana, 2000.
16. **Morales-Cabrera,M.A., Pérez-Cisneros, E.S., and Ochoa-Tapia J.A.**, “Approximate Method for the Solution of Facilitated Transport Problems in Liquid Membranes”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 4626-4631, 2002.
17. **Ochoa, J. A., Stroeve, P., Whitaker, S.**, “Facilitated Transport in Porous Media”, *Chem. Eng. Sci.*,46,477,1991.
18. **Ochoa, J. A.**, **PhD thesis**, Department of Chemical Engineering, University of California, Davis, CA.
19. **Smith, D. R. and Quinn, J. A.**, “The Prediction of Facilitation Factors for Reaction Augmented Membrane Transport”, *AIChE J.*, 25, 197, 1979.
20. **Teramoto, M.** “Approximate Solution of Facilitation Factors for the Transport of CO₂ through a Liquid Membrane of Amine Solution”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34,1267-1272,1995.
21. **Teramoto, M.** “Approximate Solution of Facilitation Factors in Facilitated Transport”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33,2161-2167,1994.
22. **Ward, W. J. and Robb, W. L.**, “Carbon dioxide-oxygen Separation: Facilitated Transport of CO₂ across a Liquid Film”, *Science*, 156, 1481, 1967.
23. **Ward, W. J.**, “Analitical and Experimental Studies of Facilitated Transport”, *AIChE J.*, 16, 405, 1970.

APÉNDICE A

Metodología aproximada propuesta por Teramoto (1995).

El siguiente apéndice contiene la solución del modelo estudiado, empleando una metodología para resolver problemas de transporte facilitado que el autor mencionado ha propuesto. Su método se basa en suponer que el valor del flux evaluado en uno de los extremos de la membrana, depende fuertemente de las concentraciones del acarreador y del complejo; esto se supone a partir de que en un proceso de adsorción de gas, acompañado de una reacción química, la tasa de adsorción está determinada principalmente por las concentraciones de los reactantes en la interfase líquido-gas.

Retomando lo expuesto en el Capítulo 2, las siguientes ecuaciones adimensionales representan la transferencia de masa para cada especie. El modelo se representa gráficamente en la Figura A-I.

$$\frac{d^2U_A}{dX^2} = \Phi^2 \mathfrak{R}_A \quad [\text{A.1}]$$

$$\delta_B \frac{d^2U_B}{dX^2} = 2\Phi^2 \mathfrak{R}_A \quad [\text{A.2}]$$

$$\delta_E \frac{d^2U_E}{dX^2} = -\Phi^2 \mathfrak{R}_A \quad [\text{A.3}]$$

$$\delta_F \frac{d^2U_F}{dX^2} = -\Phi^2 \mathfrak{R}_A \quad [\text{A.4}]$$

Sujetas a:

$$\text{En } X = -1 \quad U_A = 1 \quad [\text{A.5}]$$

$$\frac{dU_B}{dX} = \frac{dU_E}{dX} = \frac{dU_F}{dX} = 0 \quad [\text{A.6}]$$

$$\text{En } X = +1 \quad U_A = U_{AL} \quad [\text{A.7}]$$

$$\frac{dU_B}{dX} = \frac{dU_E}{dX} = \frac{dU_F}{dX} = 0 \quad [\text{A.8}]$$

Y a la restricción:

$$\int_0^1 (U_B + U_E + U_F) dX = 1 \quad [\text{A.9}]$$

Recordando que:

$$\Phi^2 = \frac{k_1 C_{BT} L^2}{4D_A} \quad [\text{A.10}]$$

$$\mathfrak{R}_A = \frac{U_A U_B - U_E^2 / K U_B}{1 + \kappa / U_B} \quad [\text{A.11}]$$

$$\delta_B = \frac{D_B C_{BT}}{D_A C_{A0}} \quad [\text{A.12}]$$

$$\delta_E = \frac{D_E C_{BT}}{D_A C_{A0}} \quad [\text{A.13}]$$

$$K = K_{eq} C_{A0} \quad [\text{A.14}]$$

$$\kappa = \frac{k_2}{k_3 C_{BT}} \quad [\text{A.15}]$$

Ahora, se linealizan las ecuaciones del modelo suponiendo que las concentraciones de las especies B y F son constantes en toda la membrana en U_{B0} y U_{F0} , para evaluar el flux de entrada a la membrana, e iguales a U_{BL} y U_{FL} , para evaluar el flux de salida.

Sustituyendo, entonces, U_{B0} y U_{F0} , en la expresión para U_A y U_E , y empleando las siguientes condiciones de frontera:

$$\text{En } X = 0 \quad U_A = 1 \quad [\text{A.16}]$$

$$\frac{dU_E}{dX} = 0 \quad [\text{A.17}]$$

$$U_E = U_{E0} \quad [\text{A.18}]$$

Obteniendo los perfiles respectivos, derivando entonces la expresión del perfil de A , se puede evaluar el factor de facilitación, el cual está definido por:

$$F = - \left. \frac{dU_A}{dX} \right|_{X=0,1} \quad [\text{A.19}]$$

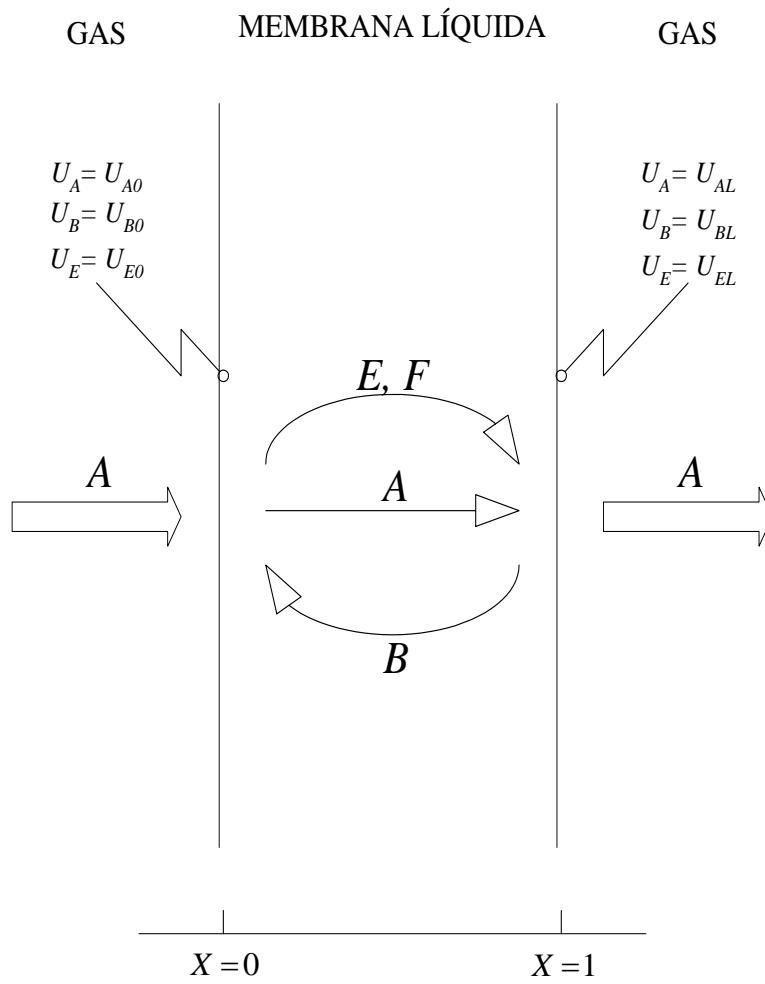


Figura A-I. Representación gráfica del modelo de transporte facilitado de CO_2 .

De igual forma, sustituyendo U_{BL} y U_{FL} , en la expresión para U_A y U_E , con las siguientes expresiones como condiciones de frontera:

$$\text{En } X = 1 \quad U_A = U_{AL} \quad [\text{A.20}]$$

$$\frac{dU_E}{dX} = 0 \quad [\text{A.21}]$$

$$U_E = U_{EL} \quad [\text{A.22}]$$

Derivando el perfil de A , obtenido y evaluando en $X=1$, se obtiene:

$$F_L = -\frac{dU_A}{dX} \Big|_{X=1} = \varphi_{II} \frac{\left(1 + \frac{U_{FL}}{\delta_E K U_{BL}^2}\right)(1 - U_{AL}) + (\cosh(\varphi_{II}) - 1) \left(1 - \frac{U_{FL}}{K U_{BL}^2}\right)}{\sinh(\varphi_{II}) + \frac{\varphi_{II} U_{FL}}{\delta_E K U_{BL}^2}} \quad [\text{A.23}]$$

$$\text{Donde } \varphi_{II} = \sqrt{\Phi^2 \frac{(U_{BL} + U_{FL}/\delta_E K U_{BL})}{(1 + \kappa/U_{BL})}} \quad [\text{A.24}]$$

La membrana no está expuesta a campos eléctricos o magnéticos, por lo que es posible emplear la condición de electroneutralidad local que implica que las concentraciones de las especies E y F sean iguales en cualquier punto de la membrana, esto puede expresarse de la siguiente manera:

$$U_E = U_F \quad [\text{A.25}]$$

por lo que las ecuaciones [A.23] a la [A.25], quedan ahora expresadas de la siguiente manera:

$$F_0 = -\frac{dU_A}{dX} \Big|_{X=0} = \varphi_I \frac{\left(1 + \frac{U_{E0}}{\delta_E K U_{B0}^2}\right)(1 - U_{AL}) + (\cosh(\varphi_I) - 1) \left(1 - \frac{U_{E0}}{K U_{B0}^2}\right)}{\sinh(\varphi_I) + \frac{\varphi_I U_{E0}}{\delta_E K U_{B0}^2}} \quad [\text{A.26}]$$

$$\text{Donde } \varphi_I = \sqrt{\Phi^2 \frac{(U_{B0} + U_{E0}/\delta_E K U_{B0})}{(1 + \kappa/U_{B0})}} \quad [\text{A.27}]$$

$$F_L = -\frac{dU_A}{dX} \Big|_{X=1} = \varphi_{II} \frac{\left(1 + \frac{U_{EL}}{\delta_E K U_{BL}^2}\right)(1 - U_{AL}) + (\cosh(\varphi_{II}) - 1) \left(1 - \frac{U_{EL}}{K U_{BL}^2}\right)}{\sinh(\varphi_{II}) + \frac{\varphi_{II} U_{EL}}{\delta_E K U_{BL}^2}} \quad [\text{A.28}]$$

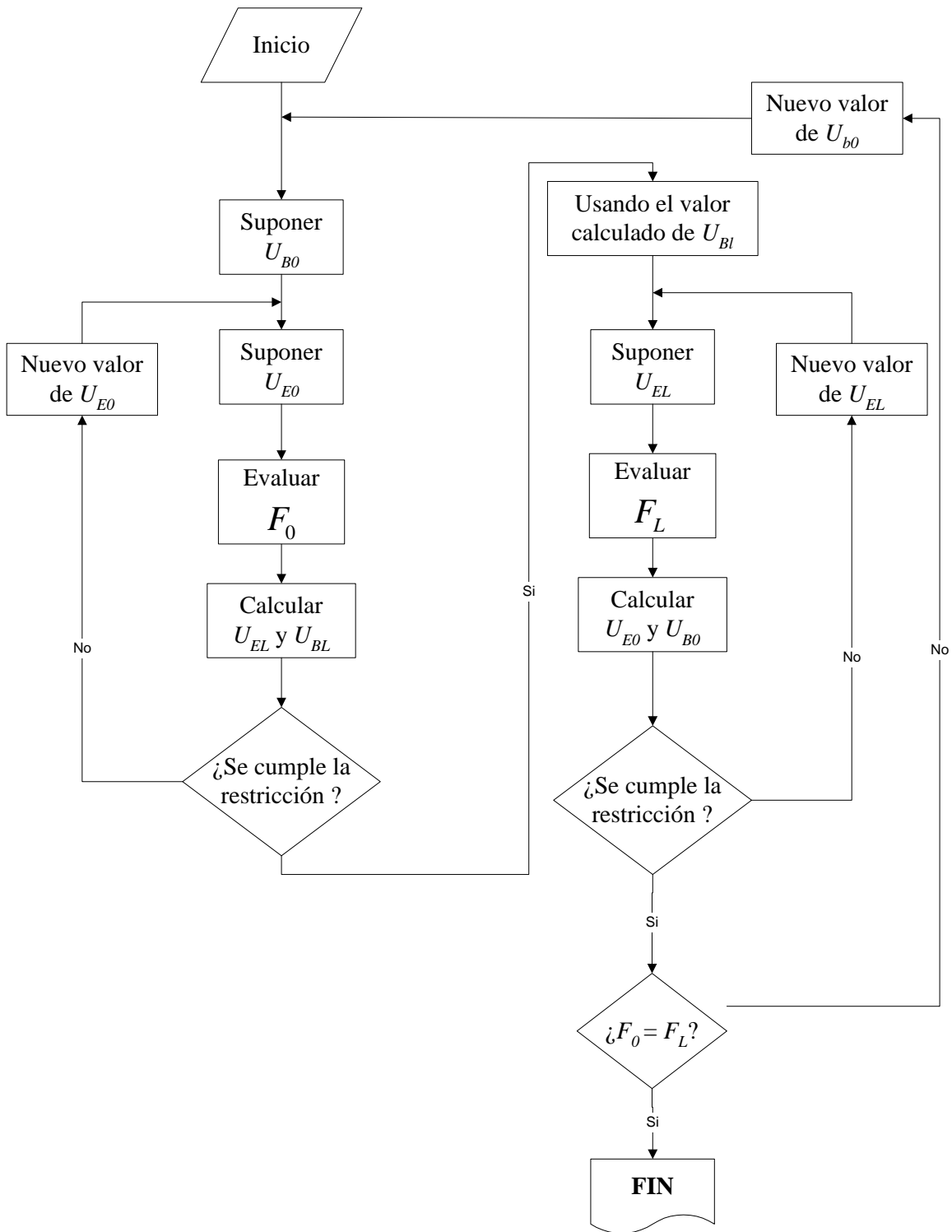


Fig. A-I. Algoritmo para la evaluación de la solución aproximada propuesta por Teramoto (1995).

APÉNDICE B

Solución del modelo aproximado.

El siguiente apéndice contiene la solución del modelo aproximado del transporte facilitado de CO₂ en membranas líquidas con aminas.

El modelo en forma adimensional está definido por las siguientes ecuaciones, previamente presentadas en el Capítulo 3 de este trabajo

$$\frac{d^2 U_A^I}{dX^2} = \varphi_I^2 U_A^I + \alpha_I X + \beta_I \quad [\text{B.1}]$$

$$\frac{d^2 U_A^{II}}{dX^2} = \varphi_{II}^2 U_A^{II} + \alpha_{II} X + \beta_{II} \quad [\text{B.2}]$$

Las condiciones de frontera para las ecuaciones [B.1] y [B.2] son:

$$\text{En } X = -1 \quad U_A^I = 1 \quad [\text{B.3}]$$

$$\text{En } X = +1 \quad U_A^{II} = U_{AL} \quad [\text{B.4}]$$

$$\text{En } X = 0 \quad U_A^I = U_A^{II} \quad [\text{B.5}]$$

$$\frac{dU_A^I}{dX} = \frac{dU_A^{II}}{dX} \quad [\text{B.6}]$$

Además de la restricción sobre la concentración máxima de acarreador:

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^0 (U_B^I + 2U_E^I) dX + \frac{1}{2} \int_0^{+1} (U_B^{II} + 2U_E^{II}) dX = 1 \quad [\text{B.7}]$$

Las constantes φ_I^2 , φ_{II}^2 , α_I , α_{II} , β_I , β_{II} están definidas por las siguientes ecuaciones.

$$\varphi_I^2 = \Phi^2 \left[\frac{\partial \mathfrak{R}_A^I}{\partial U_A^I} \Big|_{X=-1} + \frac{2}{\delta_B} \frac{\partial \mathfrak{R}_B^I}{\partial U_B^I} \Big|_{X=-1} - \frac{1}{\delta_E} \frac{\partial \mathfrak{R}_E^I}{\partial U_E^I} \Big|_{X=-1} \right] \quad [\text{B.8}]$$

$$\varphi_{II}^2 = \Phi^2 \left[\frac{\partial \mathfrak{R}'_A}{\partial U'_A} \Big|_{X=+1} + \frac{2}{\delta_B} \frac{\partial \mathfrak{R}'_A}{\partial U'_B} \Big|_{X=+1} - \frac{1}{\delta_E} \frac{\partial \mathfrak{R}'_A}{\partial U'_E} \Big|_{X=+1} \right] \quad [\text{B.9}]$$

$$\alpha_I = \Phi^2 \left[-\frac{2}{\delta_B} \frac{\partial \mathfrak{R}'_A}{\partial U'_B} \Big|_{X=-1} + \frac{1}{\delta_E} \frac{\partial \mathfrak{R}'_A}{\partial U'_E} \Big|_{X=-1} \right] (-J_A^*) \quad [\text{B.10}]$$

$$\alpha_{II} = \Phi^2 \left[-\frac{2}{\delta_B} \frac{\partial \mathfrak{R}''_A}{\partial U''_B} \Big|_{X=+1} + \frac{1}{\delta_E} \frac{\partial \mathfrak{R}''_A}{\partial U''_B} \Big|_{X=+1} \right] (-J_A^*) \quad [\text{B.11}]$$

$$\beta_I = \Phi^2 \left[\mathfrak{R}'_A \Big|_{X=-1} - \frac{\partial \mathfrak{R}'_A}{\partial U'_A} \Big|_{X=-1} - \frac{\partial \mathfrak{R}'_A}{\partial U'_B} \Big|_{X=-1} \left(\frac{2}{\delta_B} T_{2B} + U_{B0} \right) + \frac{\partial \mathfrak{R}'_A}{\partial U'_E} \Big|_{X=-1} \left(\frac{1}{\delta_E} T_{2E} - U_{E0} \right) \right] \quad [\text{B.12}]$$

$$\beta_{II} = \Phi^2 \left[\mathfrak{R}''_A \Big|_{X=+1} - \frac{\partial \mathfrak{R}''_A}{\partial U''_A} \Big|_{X=+1} U_{AL} - \frac{\partial \mathfrak{R}''_A}{\partial U''_B} \Big|_{X=+1} \left(\frac{2}{\delta_B} T_{2B} + U_{BL} \right) + \frac{\partial \mathfrak{R}''_A}{\partial U''_E} \Big|_{X=+1} \left(\frac{1}{\delta_E} T_{2E} - U_{EL} \right) \right] \quad [\text{B.13}]$$

$$\frac{\partial \mathfrak{R}'_A}{\partial U'_A} \Big|_{X=-1} = \frac{U_{B0}^2}{(U_{B0} + \kappa)} \quad [\text{B.14}]$$

$$\frac{\partial \mathfrak{R}''_A}{\partial U''_A} \Big|_{X=+1} = \frac{U_{BL}^2}{(U_{BL} + \kappa)} \quad [\text{B.15}]$$

$$\frac{\partial \mathfrak{R}'_A}{\partial U'_B} \Big|_{X=-1} = \frac{KU_{A0} U_{B0}^2 + 2\kappa U_{A0} U_{B0} - U_{E0}^2}{K(U_{B0} + \kappa)^2} \quad [\text{B.16}]$$

$$\frac{\partial \mathfrak{R}''_A}{\partial U''_B} \Big|_{X=+1} = \frac{KU_{AL} U_{BL}^2 + 2\kappa U_{AL} U_{BL} - U_{EL}^2}{K(U_{BL} + \kappa)^2} \quad [\text{B.17}]$$

$$\frac{\partial \mathfrak{R}'_A}{\partial U'_E} \Big|_{X=-1} = \frac{-2U_{E0}}{K(U_{B0} + \kappa)} \quad [\text{B.18}]$$

$$\frac{\partial \mathfrak{R}''_A}{\partial U''_E} \Big|_{X=+1} = \frac{-2U_{EL}}{K(U_{BL} + \kappa)} \quad [\text{B.19}]$$

La solución de la ecuación [B.1] puede obtenerse mediante el método de variación de parámetros. Para lo cual se debe expresar la ecuación diferencial de la siguiente forma general:

$$y'' + ay' + by = r(x) \quad [B.20]$$

La solución estará determinada por la siguiente expresión:

$$y = c_1 e^{m_1 x} + c_2 e^{-m_2 x} - m_1 \int \frac{m_2 r(x) dx}{W} + m_2 \int \frac{m_1 r(x) dx}{W} \quad [B.21]$$

donde $W = y_1 y_2' - y_2 y_1'$, es el Wronskiano de y_1, y_2 .

Sustituyendo en la ecuación [B.21], los valores de la ecuación [B.1], se obtiene el siguiente resultado:

$$U_A' = a_1 e^{\varphi_1 X} + b_1 e^{-\varphi_1 X} + \frac{e^{\varphi_1 X}}{2\varphi_1} \int e^{-\varphi_1 X} (\alpha_1 X + \beta_1) dx - \frac{e^{-\varphi_1 X}}{2\varphi_1} \int e^{\varphi_1 X} (\alpha_1 X + \beta_1) dx \quad [B.22]$$

La ecuación anterior puede expresarse en términos de funciones trigonométricas empleando las siguientes expresiones:

$$\sinh(\varphi_1 X) = \frac{e^{\varphi_1 X} - e^{-\varphi_1 X}}{2} \quad [B.23]$$

$$\cosh(\varphi_1 X) = \frac{e^{\varphi_1 X} + e^{-\varphi_1 X}}{2} \quad [B.24]$$

De las ecuaciones anteriores se obtienen las siguientes expresiones:

$$e^{\varphi_1 X} = \sinh(\varphi_1 X) + \cosh(\varphi_1 X) \quad [B.25]$$

$$e^{-\varphi_1 X} = \cosh(\varphi_1 X) - \sinh(\varphi_1 X) \quad [B.26]$$

Sustituyendo en la ecuación [B.22] las últimas dos ecuaciones, resolviendo las integrales y reagrupando términos se obtiene:

$$U'_A = (a_l - b_l) \sinh(\varphi_l X) + (a_l + b_l) \cosh(\varphi_l X) - \frac{\alpha_l}{\varphi_l^2} X - \frac{\beta_l}{\varphi_l^2}, \quad [\text{B.27}]$$

y debido a que a_l y b_l son constantes, la ecuación anterior puede ser reescrita como:

$$U'_A = A_l \sinh(\varphi_l X) + B_l \cosh(\varphi_l X) - \frac{\alpha_l}{\varphi_l^2} X - \frac{\beta_l}{\varphi_l^2} \quad [\text{B.28}]$$

Siguiendo un procedimiento similar para la ecuación [B.2], se obtiene que:

$$U''_A = A_{II} \sinh(\varphi_{II} X) + B_{II} \cosh(\varphi_{II} X) - \frac{\alpha_{II}}{\varphi_{II}^2} X - \frac{\beta_{II}}{\varphi_{II}^2} \quad [\text{B.29}]$$

Las expresiones de las constantes A_l , A_{II} , B_l y B_{II} se encuentran al sustituir las condiciones de frontera dadas por las ecuaciones [B.3] a la [B.6], en las ecuaciones [B.28] y [B.29].

$$1 = A_l \sinh(-\varphi_l) + B_l \cosh(-\varphi_l) + \frac{\alpha_l}{\varphi_l^2} - \frac{\beta_l}{\varphi_l^2} \quad [\text{B.30}]$$

$$U_{AL} = A_{II} \sinh(\varphi_{II}) + B_{II} \cosh(\varphi_{II}) - \frac{\alpha_{II}}{\varphi_{II}^2} - \frac{\beta_{II}}{\varphi_{II}^2} \quad [\text{B.31}]$$

$$B_l - \frac{\beta_l}{\varphi_l^2} = B_{II} - \frac{\beta_{II}}{\varphi_{II}^2} \quad [\text{B.32}]$$

$$\varphi_l A_l - \frac{\alpha_l}{\varphi_l^2} = \varphi_{II} A_{II} - \frac{\alpha_{II}}{\varphi_{II}^2} \quad [\text{B.33}]$$

De las ecuaciones anteriores se obtienen las siguientes expresiones para las constantes:

$$A_l = \left[\frac{\varphi_{II}}{\varphi_l \tanh(\varphi_{II}) - \varphi_{II} \tanh(\varphi_l)} \right] \left[\left(U_{AL} + \frac{\alpha_{II}}{\varphi_{II}^2} + \frac{\beta_{II}}{\varphi_{II}^2} \right) \frac{1}{\cosh(\varphi_{II})} - \left(1 - \frac{\alpha_l}{\varphi_l^2} + \frac{\beta_l}{\varphi_l^2} \right) \frac{1}{\cosh(\varphi_l)} \right. \\ \left. + \left(\frac{\alpha_l}{\varphi_l^2} - \frac{\alpha_{II}}{\varphi_{II}^2} \right) \frac{\tanh(\varphi_{II})}{\varphi_{II}} + \frac{\beta_l}{\varphi_l^2} - \frac{\beta_{II}}{\varphi_{II}^2} \right] \quad [\text{B.34}]$$

$$A_{II} = \frac{1}{\varphi_{II}} \left[A_l \varphi_l - \frac{\alpha_l}{\varphi_l^2} + \frac{\alpha_{II}}{\varphi_{II}^2} \right] \quad [\text{B.35}]$$

$$B_I = \frac{1}{\cosh(\varphi_I)} \left[A_I \sinh(\varphi_I) + \left(1 - \frac{\alpha_I}{\varphi_I^2} + \frac{\beta_I}{\varphi_I^2} \right) \right] \quad [\text{B.36}]$$

$$B_{II} = \frac{1}{\cosh(\varphi_{II})} \left[-A_{II} \sinh(\varphi_{II}) + \left(U_{AL} + \frac{\alpha_{II}}{\varphi_{II}^2} + \frac{\beta_{II}}{\varphi_{II}^2} \right) \right] \quad [\text{B.37}]$$

Al sustituir las ecuaciones [B.28] y [B.29] en las expresiones (3.30) a la (3.33), se obtiene:

$$U_B^I = \frac{2}{\delta_B} \left[A_I \sinh(\varphi_I X) + B_I \cosh(\varphi_I X) - \frac{\alpha_I}{\varphi_I^2} X - \frac{\beta_I}{\varphi_I^2} \right] + \frac{2}{\delta_B} J_A^* X - \frac{2}{\delta_B} T_{2B}^I \quad [\text{B.38}]$$

$$U_E^I = -\frac{1}{\delta_E} \left[A_I \sinh(\varphi_I X) + B_I \cosh(\varphi_I X) - \frac{\alpha_I}{\varphi_I^2} X - \frac{\beta_I}{\varphi_I^2} \right] - \frac{1}{\delta_E} J_A^* X + \frac{1}{\delta_E} T_{2E}^I \quad [\text{B.39}]$$

$$U_B^{II} = \frac{2}{\delta_B} \left[A_{II} \sinh(\varphi_{II} X) + B_{II} \cosh(\varphi_{II} X) - \frac{\alpha_{II}}{\varphi_{II}^2} X - \frac{\beta_{II}}{\varphi_{II}^2} \right] + \frac{2}{\delta_B} J_A^* X - \frac{2}{\delta_B} T_{2B}^{II} \quad [\text{B.40}]$$

$$U_E^{II} = -\frac{1}{\delta_E} \left[A_{II} \sinh(\varphi_{II} X) + B_{II} \cosh(\varphi_{II} X) - \frac{\alpha_{II}}{\varphi_{II}^2} X - \frac{\beta_{II}}{\varphi_{II}^2} \right] - \frac{1}{\delta_E} J_A^* X + \frac{1}{\delta_E} T_{2E}^{II} \quad [\text{B.41}]$$

Al sustituir éstas últimas cuatro ecuaciones en la restricción dada por la ecuación [B.7], e integrando, podemos escribir la restricción para concentración inicial de acarreador de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{\delta_B} - \frac{1}{\delta_E} \right) \left\{ \frac{1}{\varphi_I} \left[A_I (1 - \cosh(\varphi_I)) + B_I \sinh(\varphi_I) \right] + \frac{1}{\varphi_{II}} \left[A_{II} (\cosh(\varphi_{II}) - 1) + B_{II} \sinh(\varphi_{II}) \right] \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha_I}{\varphi_I^2} - \frac{\alpha_{II}}{\varphi_{II}^2} \right) + \left(\frac{\beta_I}{\varphi_I^2} - \frac{\beta_{II}}{\varphi_{II}^2} \right) \right\} - \frac{2}{\delta_B} T_{2B} + \frac{2}{\delta_E} T_{2E} = 1 \end{aligned} \quad [\text{B.42}]$$



Casa abierta al tiempo

Fecha : 05/12/2005
Página : 1/1

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO

La Universidad Autónoma Metropolitana extiende la presente CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO de MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA) del alumno HERMILO ROBLES LOPEZ, matrícula 099380659, quien cumplió con los 141 créditos correspondientes a las unidades de enseñanza aprendizaje del plan de estudio. Con fecha nueve de diciembre del 2005 presentó la DEFENSA de su EXAMEN DE GRADO cuya denominación es:

**FACTORES DE AUMENTO
APROXIMADOS PARA
TRANSPORTE FACILITADO
DE CO₂ EN MEMBRANAS
LIQUIDAS CON AMINAS**

Cabe mencionar que la aprobación del Examen de Grado tiene un valor de 60 créditos y el programa consta de 201 créditos.

El jurado del examen ha tenido a bien otorgarle la calificación de:

— Aprobar —

JURADO

Presidente

DR. RICARDO ALBERTO LOBO OEHMICHEN

Secretario

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

Vocal

M. EN C. CARLOS MARTINEZ VERA

Vocal

DR. ALEJANDRO ESTRADA BALTAZAR

UNIDAD IZTAPALAPA

Coordinación de Sistemas Escolares

Av. San Rafael Atlixco 186 Col. Vicentina, México DF, 09340 Apdo. Postal 555-320-9000

Tels. 5804-4880 y 5804-4883 fax 5804-4876