



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00002

ALCANCES DE UN METODO APROXIMADO PARA LA SOLUCION DE PROBLEMAS DE TRANSPORTE Y REACCION.

En México, D.F., se presentaron a las 12:00 horas del día 14 del mes de diciembre del año 2004 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana los suscritos miembros del jurado:

- DR. HECTOR FELIPE LOPEZ ISUNZA
- DR. JOSE DE JESUS ALVAREZ RAMIREZ
- DR. FERNANDO TISCAREÑO LECHUGA
- DR. RAFAEL HERRERA NAJERA
- DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, a la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: MIGUEL ANGEL MORALES CABRERA



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
DIRECCIÓN DE SISTEMAS ESCOLARES



Casa abierta al tiempo

de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

MIGUEL ANGEL MORALES CABRERA
FIRMA DEL ALUMNO

REVISÓ

LIC. GERMEN LLORENS FABREGAT
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. TOMAS VIVEROS GARCÍA

PRESIDENTE

DR. HECTOR FELIPE LOPEZ ISUNZA

VOCAL

DR. JOSE DE JESUS ALVAREZ RAMIREZ

VOCAL

DR. FERNANDO TISCAREÑO LECHUGA

VOCAL

DR. RAFAEL HERRERA NAJERA

SECRETARIO

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

**ALCANCES DE UN MÉTODO APROXIMADO
PARA LA SOLUCIÓN DE PROBLEMAS DE
TRANSPORTE Y REACCIÓN**

TESIS QUE PRESENTA
Miguel Ángel Morales Cabrera
PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

DICIEMBRE 2004

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA – IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ESTA TESIS SE DESARROLLÓ EN EL ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS E HIDRÁULICA, BAJO LA DIRECCIÓN DEL DR. JESÚS ALBERTO OCHOA TAPIA

EL EXAMEN DE GRADO SE LLEVÓ A CABO EL DÍA 14 DE DICIEMBRE DE 2004 A LAS 12:00 HRS. EN LA SALA CUICACALLI DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA – IZTAPALAPA.

EL JURADO ESTUVO FORMADO POR LOS SIGUIENTES SINODALES:

DR. FELIPE LÓPEZ ISUNZA	(PRESIDENTE)
DR. JOSÉ DE JESÚS ÁLVAREZ RAMÍREZ	(VOCAL)
DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA	(VOCAL)
DR. FERNANDO TISCAREÑO LECHUGA	(VOCAL)
DR. JESÚS ALBERTO OCHOA TAPIA	(SECRETARIO)

Resumen

En el presente trabajo se evalúan los alcances de un método aproximado que permite resolver analíticamente problemas de transporte y reacción química con cinéticas no lineales. La evaluación del método aproximado se realiza tomando como referencia los resultados de las soluciones numéricas de los problemas.

El método se basa en expandir en series de Taylor el término de velocidad de reacción de las ecuaciones de conservación de materia, alrededor de un punto de referencia en donde la mayoría de las condiciones del sistema son conocidas. La aproximación se introduce cuando se simplifica la expansión en series de Taylor hasta el término de primer orden, quedando una expresión de velocidad de reacción linealizada.

En particular, se eligieron dos casos de estudio y de interés actual en la ingeniería química. Uno es el problema de transporte aumentado por reacción química reversible en membranas líquidas y el otro es el problema de difusión con reacción química en partículas catalíticas contemplando desactivación por deposición de coque.

Para la evaluación de los alcances del método aproximado se consideraron varias cinéticas no lineales en cada uno de los problemas, y con esto se determinó la capacidad del método y su eficiencia al variar el grado de no linealidad de las expresiones cinéticas.

Por un lado, se encontró que el método aproximado tiene potencial como una herramienta matemática para la solución de problemas de transporte y reacción, ya que ofrece varias ventajas entre las cuales se pueden mencionar

que: a) provee una forma directa y rápida para obtener expresiones analíticas de los perfiles de concentración de todas las especies que participan en el sistema, y como consecuencia también se obtiene una estimación directa y rápida de propiedades globales del sistema; y b) las expresiones analíticas obtenidas para un problema específico se pueden extender fácilmente y sin mayores complicaciones para evaluar diferentes tipos de expresiones cinéticas.

Por otro lado, en la estimación de propiedades globales, los resultados de las simulaciones realizadas para cada problema demostraron que el método aproximado reproduce con diferencias aceptables los resultados de las soluciones numéricas. Pero, su eficiencia disminuye cuando se tratan expresiones cinéticas de mayor complejidad.

Agradecimientos

A Dios

Por darme la oportunidad de vivir y lograr una meta más en mi vida.

A mi familia

Por todo su apoyo incondicional y comprensión.

Al Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia

Por fungir como asesor de la investigación que se reporta en esta tesis. Además, por el gran apoyo profesional y moral que siempre me brindó.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)

Por la beca No. 130429

Al Instituto Mexicano del Petróleo (IMPE)

Por el financiamiento otorgado a parte del proyecto de investigación.

Contenido

Resumen	i
Agradecimientos	iii
Lista de figuras	xi
Lista de tablas	xix
I. Introducción	1
I. 1. Objetivos del trabajo	5
I. 1. 1. Objetivo general	5
I. 1. 2. Objetivos particulares	5
II. Metodología	
II. 1. Descripción del método aproximado	7
II. 2. Antecedentes del método aproximado	10
III. Transporte aumentado por reacción química reversible en membranas líquidas	
III. 1. Introducción	15
III. 1. 1. Definición de una membrana	17
III. 1. 2. Clasificación de membranas líquidas	18
III. 1. 3. Mecanismos de transporte en procesos de separación con membranas líquidas	23
III. 1. 4. Transporte aumentado en membranas líquidas	24
III. 2. Revisión de estudios sobre el modelado del transporte aumentado por reacción química en membranas líquidas	25

III. 3. Descripción del problema de transporte aumentado donde ocurre una reacción de la forma $A + B \rightleftharpoons P$	31
III. 3. 1. Ecuaciones del modelo	32
III. 3. 2. Definición de variables, parámetros y números adimensionales	33
III. 3. 3. Ecuaciones del modelo adimensionales	33
III. 3. 4. Simplificación de las ecuaciones del modelo adimensionales	35
III. 4. Descripción del problema de transporte de CO_2 en soluciones de bicarbonato de sodio acuoso soportadas en un medio poroso	38
III. 4. 1. Ecuaciones del modelo	41
III. 4. 2. Definición de variables, parámetros y números adimensionales	42
III. 4. 3. Ecuaciones del modelo adimensionales	43
III. 4. 4. Simplificación de las ecuaciones del modelo adimensionales	45
III. 5. Desarrollo de la solución aproximada	49
III. 6. Resultados y discusión	57
III. 6. 1. Evaluación de la solución aproximada para el problema de transporte aumentado donde ocurre una reacción de la forma $A + B \rightleftharpoons P$	57
III. 6. 1.1. Valores de los parámetros fisicoquímicos	57
III. 6. 1.2. Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento para el caso de difusividades iguales	58
III. 6. 1.3. Efecto de la constante de equilibrio sobre el factor de aumento para el caso de difusividades iguales	61
III. 6. 1.4. Efecto de la constante de equilibrio sobre el factor de aumento para el caso de difusividades diferentes	62
III. 6. 1.5. Perfiles de concentración en la membrana líquida	64
III. 6. 2. Evaluación de la solución aproximada para el problema de transporte de CO_2 en soluciones de bicarbonato de sodio acuoso soportadas en un medio poroso	68
III. 6. 2.1. Valores de los parámetros fisicoquímicos	68

III. 6. 2.3. Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento para el caso de difusividades iguales	70
III. 6. 2.2. Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento para el caso de difusividades diferentes	74
III. 6. 2.4. Efecto de la concentración de Na^+ sobre el factor de aumento en medios homogéneos	78
III. 6. 2.5. Efecto de la concentración de Na^+ sobre el factor de aumento en medios heterogéneos	80
III. 6. 2.6. Perfiles de concentración en la membrana líquida	81
III. 6. 3. Evaluación del error del método aproximado	84
IV. Difusión y reacción química en una partícula catalítica con desactivación por deposición de coque	
IV. 1. Introducción	89
IV. 1. 1. Difusión y reacción química en catalizadores porosos	91
IV. 1. 2. Desactivación por deposición de coque	93
IV. 1. 3. Mecanismos de formación de coque	95
IV. 1. 4. Cinética de la desactivación de catalizadores por deposición de coque	98
IV. 2. Revisión de estudios sobre el modelado de la difusión y reacción química con desactivación por deposición de coque	101
IV. 3. Descripción del problema	104
IV. 3. 1. Ecuaciones del modelo	105
IV. 3. 2. Definición de variables, parámetros y números adimensionales	106
IV. 3. 3. Ecuaciones del modelo adimensionales	108
IV. 4. Desarrollo de la solución aproximada	111
IV. 5. Resultados y discusión	119
IV. 5. 1. Evaluación de la solución aproximada	120

IV. 5. 2. Comparación de la solución aproximada con resultados numéricos considerando funciones de desactivación lineales	121
IV. 5. 2.1. Factores de efectividad para desactivación en paralelo	121
IV. 5. 2.2. Factores de efectividad para desactivación en serie	124
IV. 5. 2.3. Perfiles de concentración	125
IV. 5. 3. Comparación de la solución aproximada con resultados numéricos considerando funciones de desactivación exponenciales	127
IV. 5. 3.1. Factores de efectividad para desactivación en paralelo	128
IV. 5. 3.2. Factores de efectividad para desactivación en serie	129
IV. 5. 4. Simulación de un reactor de lecho fijo isotérmico	130
IV. 5. 5. Evaluación del error del método aproximado	137
Conclusiones	141
Perspectivas del trabajo	145
Nomenclatura	147
Bibliografía	153
Apéndices	
A. Expresiones analíticas de las derivadas del término de velocidad de reacción del problema planteado en el capítulo III.	163
B. Solución en el equilibrio para el problema planteado en el capítulo III.	169
C. Algoritmo para la evaluación de la solución aproximada del problema planteado en el capítulo III.	177
D. Solución numérica del problema planteado en capítulo III.	179
E. Desarrollo matemático de la solución aproximada del problema planteado en el capítulo IV, para el caso de una geometría esférica ($m=2$).	183

F. Algoritmo para la evaluación de la solución aproximada del problema planteado en el capítulo IV.	197
G. Expresiones analíticas de las derivadas de los términos de velocidad reacción del problema planteado en el capítulo IV.	199
H. Caso especial de la solución aproximada del problema planteado en el capítulo IV.	203
I. Solución numérica del problema planteado en capítulo IV.	207

Lista de figuras

- Figura II.1** Factor de efectividad isotérmico en función del modulo de Thiele. Curva I: — Solución numérica; Curva II: ---- Solución aproximada. Marroquín de la Rosa y col. (1998). 11
- Figura II.2** Factor de efectividad no isotérmico en función del modulo de Thiele. — Solución numérica; ---- Solución aproximada. Sales-Cruz y Ochoa-Tapia (2003). 12
- Figura III.1** Diagrama esquemático de un sistema de membrana de doble emulsión para la recuperación de amonio (Norman, 1981). 19
- Figura III.2** Diagrama esquemático de un sistema de membrana líquida inmovilizada. 20
- Figura III.3** Diagrama esquemático de una membrana líquida soportada del tipo PP. 21
- Figura III.4** Diagrama esquemático de un sistema membrana líquida soportada del tipo FH . 22
- Figura III.5** Difusión unidireccional a través de una solución líquida reactiva homogénea. 31
- Figura III.6** Difusión unidireccional a través de una solución líquida reactiva soportada en un medio poroso. 40

- Figura III.7** Esquema de la membrana líquida dividida en dos regiones. 49
- Figura III.8** Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento para diferentes concentraciones de A en la frontera de baja concentración. • Solución numérica (Kutchai y col., 1970); — Solución aproximada (Este trabajo); ---- Solución en el equilibrio (Este trabajo).. 59
- Figura III.9** Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento para el caso $U_{Ac} = 0$. • 4 elementos y 8 puntos de colocación; ▲ 3 elementos y 5 puntos de colocación; ■ 2 elementos y 1 punto de colocación; — Solución aproximada (Este trabajo); ---- Solución en el equilibrio (Este trabajo). 60
- Figura III.10** Efecto de la constante de equilibrio sobre el factor de aumento para $\mathcal{D}_B = \mathcal{D}_P$. • Solución numérica (Basaran y col., 1989); — Solución aproximada (Este trabajo). 62
- Figura III.11** Efecto de la constante de equilibrio sobre el factor de aumento. • Solución numérica (Basaran y col., 1989); — Solución aproximada (Este trabajo).
a) $\mathcal{D}_P / \mathcal{D}_B = 0.5$. b) $\mathcal{D}_P / \mathcal{D}_B = 2$. 63
- Figura III.12** Perfiles de concentración en la membrana líquida. — Solución numérica (Este trabajo); ---- Solución aproximada (Este trabajo).
a) $\Phi^2 = 0.0001$; $F+1(\text{num.}) = 1.012$; $F+1(\text{aprox.}) = 1.012$; 0 % de error.
b) $\Phi^2 = 1$; $F+1(\text{num.}) = 1.5532$; $F+1(\text{aprox.}) = 1.5518$; 0.09 % de error.
c) $\Phi^2 = 100000$; $F+1(\text{num.}) = 1.8030$; $F+1(\text{aprox.}) = 1.8036$; 0.03 % de error. 66

Figura III.13 Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento para diferentes concentraciones de Na^+ , $p_{A0} = 36.2$ mmHg, $p_{Ac} = 2.0$ mmHg, $T = 23$ °C, $\varepsilon_\beta = 1$ y $\mathcal{D}_B = \mathcal{D}_C = 0.52\mathcal{D}_A$. • Solución numérica (Ochoa-Tapia, 1988); — Solución aproximada (Este trabajo); --- Solución en el equilibrio (Este trabajo). **a)** Número de Damköhler de la reacción 1. **b)** Número de Damköhler de la reacción 3 72

Figura III.14 Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento para diferentes concentraciones de Na^+ , $p_{A0} = 36.2$ mmHg, $p_{Ac} = 2.0$ mmHg, $T = 23$ °C, $\varepsilon_\beta = 1$, $\mathcal{D}_B = 0.52\mathcal{D}_A$ y $\mathcal{D}_C = 0.43\mathcal{D}_A$. • Solución numérica (Ochoa-Tapia, 1988); — Solución aproximada (Este trabajo); --- Solución en el equilibrio (Este trabajo). **a)** Número de Damköhler de la reacción 1. **b)** Número de Damköhler de la reacción 3. 76

Figure III.15 Efecto de la concentración de Na^+ inicial sobre el factor de aumento, para $p_{A0} = 96$ mmHg, $p_{Ac} = 10$ mmHg, $T = 25$ °C, $\ell = 0.075$ cm, $\mathcal{D}_B = 0.52\mathcal{D}_A$ y $\mathcal{D}_C = 0.43\mathcal{D}_A$. ○ Datos experimentales (Meldon y col., 1977); ◆ Solución aproximada (Hoofd y col., 1986); — Solución aproximada (Este trabajo). 79

Figure III.16 Perfiles de concentración en la membrana líquida para $p_{A0} = 36.2$ mmHg, $p_{Ac} = 2.0$ mmHg, $T = 23$ °C, $\varepsilon_\beta = 1$, $\bar{C}_M = 70$ mM y $\mathcal{D}_B = \mathcal{D}_C = 0.52\mathcal{D}_A$. — Solución numérica (Ochoa-Tapia, 1988); ---- Solución aproximada (Este trabajo).
a) $\Phi_1^2 = 3.51$, $\Phi_3^2 = 59$; $F+1(\text{num.}) = 1.42$; $F+1(\text{aprox.}) = 1.45$; 2.1 % de error.
b) $\Phi_1^2 = 35.1$, $\Phi_3^2 = 590$; $F+1(\text{num.}) = 2.46$; $F+1(\text{aprox.}) = 2.55$; 3.7 % de error.
c) $\Phi_1^2 = 351$, $\Phi_3^2 = 5900$; $F+1(\text{num.}) = 3.10$; $F+1(\text{aprox.}) = 3.12$; 0.6 % de error. 83

Figura III.17 Porcentaje de error de las predicciones aproximadas del factor de aumento con respecto a los resultados numéricos, para diferentes concentraciones adimensionales de la especie permeante en la frontera $X = +1$, U_{Ac} . 86

Figura III.18 Porcentaje de error de las predicciones aproximadas del factor de aumento con respecto a los resultados numéricos, para diferentes concentraciones de Na^+ , $p_{A0} = 36.2$ mmHg, $p_{Ac} = 2.0$ mmHg, $T = 23$ °C, $\varepsilon_\beta = 1$ y $\mathcal{D}_B = \mathcal{D}_C = 0.52\mathcal{D}_A$. 87

Figura III.19 Porcentaje de error de las predicciones aproximadas del factor de aumento con respecto a los resultados numéricos, para diferentes concentraciones de Na^+ , $p_{A0} = 36.2$ mmHg, $p_{Ac} = 2.0$ mmHg, $T = 23$ °C, $\varepsilon_\beta = 1$, $\mathcal{D}_B = 0.52\mathcal{D}_A$ y $\mathcal{D}_C = 0.43\mathcal{D}_A$. 88

Figura IV.1 Diagrama esquemático de gradientes de concentración externo e interno de un reactivo A y un producto B debido a la resistencia difusional intrapartícula. 92

Figura IV.2 Diagrama esquemático de un poro catalítico desactivado, donde q es la fracción de la longitud (L) del poro desactivada.. 94

Figura IV.3 Sección transversal de un catalizador de alúmina-boria después de 10 minutos de reacción de desproporción de tolueno. Murakami y col. (1968). 97

Figura IV.4 Sección transversal de un catalizador empleado en la hidrogenación de alcoholes primarios. Murakami y col. (1968). 97

- Figura IV.5** Diagrama esquemático de una partícula catalítica donde ocurre difusión y reacción química con desactivación por deposición de coque. 104
- Figura IV.6** Factores de efectividad en función del tiempo y el módulo de Thiele considerando desactivación en paralelo y funciones de desactivación lineales, $\theta_B = 1$, $\varepsilon = 1$ y $\alpha_A = \alpha_C = 1$. — Massamune y Smith (1966); --- Solución aproximada (Este trabajo). 122
- Figura IV.7** Factores de efectividad en función del tiempo y el módulo de Thiele considerando desactivación en paralelo y funciones de desactivación lineales, $\theta_B = 1$, $\varepsilon = 1$, $\alpha_A = 0.5$ y $\alpha_C = 1$. — Solución numérica (Este trabajo); --- Solución aproximada (Este trabajo). 123
- Figura IV.8** Factores de efectividad en función del tiempo y el módulo de Thiele considerando desactivación en serie y funciones de desactivación lineales, $\theta_B = 1$, $\varepsilon = 1$ y $\alpha_A = \alpha_C = 1$. — Massamune y Smith (1966); --- Solución aproximada (Este trabajo). 124
- Figura IV.9** Factores de efectividad en función del tiempo y el módulo de Thiele considerando desactivación en serie y funciones de desactivación lineales, $\theta_B = 1$, $\varepsilon = 1$, $\alpha_A = 0.5$ y $\alpha_C = 1$. — Solución numérica (Este trabajo); --- Solución aproximada (Este trabajo). 125
- Figura IV.10** Perfiles de concentración de A , B y C considerando desactivación en serie y funciones de desactivación lineales, para $\tau = 0$ y 2 , $\Phi_0 = 5$, $\theta_B = 1$, $\varepsilon = 1$ y $\alpha_A = \alpha_C = 1$. — Massamune y Smith (1966); --- Solución aproximada (Este trabajo). **a)** Perfiles de concentración del reactivo y el producto. **b)** Perfiles de concentración del coque. 126

Figura IV.11 Factores de efectividad en función del tiempo y el módulo de Thiele considerando desactivación en paralelo y funciones de desactivación exponenciales, $\theta_B = 1$, $\varepsilon = 1$ y $\alpha_A = \alpha_C = 1$. — Solución numérica (Este trabajo); --- Solución aproximada (Este trabajo). 128

Figura IV.12 Factores de efectividad en función del tiempo y el módulo de Thiele considerando desactivación en serie y funciones de desactivación exponenciales, $\theta_B = 1$, $\varepsilon = 1$ y $\alpha_A = \alpha_C = 1$. — Solución numérica (Este trabajo); --- Solución aproximada (Este trabajo). 129

Figura IV.13 Conversiones en un reactor de lecho fijo, considerando desactivación en serie y funciones de desactivación lineales, para $\Phi_0 = 10$, $\alpha_A = \alpha_C = 1$, $\theta_B = 1$ y $\varepsilon = 1$. — Solución numérica (Este trabajo); --- Solución aproximada (Este trabajo). 132

Figura IV.14 Conversiones en un reactor de lecho fijo, considerando desactivación en paralelo y funciones de desactivación lineales, para $\Phi_0 = 10$, $\alpha_A = \alpha_C = 1$, $\theta_B = 1$ y $\varepsilon = 1$. Massamune y Smith (1966). 133

Figura IV.15 Conversiones en un reactor de lecho fijo obtenidas con la solución aproximada y considerando funciones de desactivación exponenciales, para $\Phi_0 = 10$, $\alpha_A = \alpha_C = 1$, $\theta_B = 1$ y $\varepsilon = 1$. — Desactivación en paralelo; --- Desactivación en serie. 134

Figura IV.16 Conversiones en un reactor de lecho fijo obtenidas con la solución aproximada y considerando desactivación en serie y funciones de desactivación exponenciales, para $\Phi_0 = 10$, $\alpha_A = \alpha_C = 1$, $\theta_B = 1$ y $\varepsilon = 1$. 135

-
- Figura IV.17** Conversiones en un reactor de lecho fijo considerando desactivación en paralelo y funciones de desactivación exponenciales, para $\Phi_0 = 10$, $\alpha_A = \alpha_C = 1$, $\theta_B = 1$ y $\varepsilon = 1$. 136
- Figura IV.18** Porcentaje de error de las predicciones aproximadas del factor de efectividad con respecto a los resultados exactos, para desactivación en serie y funciones de desactivación lineales, $\theta_B = 1$, $\varepsilon = 1$ y $\alpha_A = \alpha_C = 1$. 137
- Figura IV.19** Porcentaje de error de las predicciones aproximadas del factor de efectividad con respecto a los resultados exactos, para desactivación en serie y funciones de desactivación exponenciales, $\theta_B = 1$, $\varepsilon = 1$ y $\alpha_A = \alpha_C = 1$. 138
- Figura C.1** Diagrama de flujo del algoritmo para la evaluación de la solución aproximada del problema planteado en el capítulo III. 177
- Figura F.1** Diagrama de flujo del algoritmo para la evaluación de la solución aproximada del problema planteado en el capítulo IV. 197

Lista de tablas

- Tabla III.1** Parámetros fisicoquímicos empleados para la evaluación del problema de transporte aumentado donde ocurre una reacción $A + B \rightleftharpoons P$. Kutchai y col. (1970). 58
- Tabla III.2** Correlaciones de parámetros fisicoquímicos en función de la concentración de Na^+ inicial \bar{C}_M y la temperatura T ó $\Delta T = T - 298$ °K. Hoofd y col. (1986). 69
- Tabla III.3** Comparación de las predicciones aproximadas del factor de aumento con resultados numéricos y aproximados, para la difusión de CO_2 en soluciones de bicarbonato de sodio acuoso. $T = 23$ °C, $\bar{C}_M = 1.0$ M, $\varepsilon_\beta = 1$ y $\mathcal{D}_B = \mathcal{D}_C = 0.52\mathcal{D}_A$. 73
- Tabla III.4** Comparación de las predicciones aproximadas del factor de aumento con resultados numéricos y aproximados, para la difusión de CO_2 en soluciones de bicarbonato de sodio acuoso. $T = 23$ °C, $\bar{C}_M = 1.0$ M, $\varepsilon_\beta = 1$, $\mathcal{D}_B = 0.52\mathcal{D}_A$ y $\mathcal{D}_C = 0.43\mathcal{D}_A$. 77
- Tabla III.5** Comparación de las predicciones aproximadas del factor de aumento con datos experimentales y resultados teóricos para la difusión de CO_2 en soluciones de bicarbonato de sodio acuoso. $T = 23$ °C, $\mathcal{D}_B = 0.52\mathcal{D}_A$ y $\mathcal{D}_C = 0.43\mathcal{D}_A$. 78
- Tabla III.6** Comparación de resultados experimentales y teóricos para la difusión de CO_2 en soluciones de bicarbonato de sodio acuoso dispersadas en partículas de poliestireno. $T = 23$ °C, $\mathcal{D}_B = 0.52\mathcal{D}_A$ y $\mathcal{D}_C = 0.43\mathcal{D}_A$. 81

I

Introducción

El inicio del procedimiento metodológico fundamental para resolver problemas en ingeniería consiste en representarlos de una manera adecuada. Por lo general, las herramientas lógico matemáticas nos brindan un marco útil para representar, mediante un sistema de símbolos y reglas, el comportamiento de los sistemas reales. En otras palabras, se logra construir un nuevo sistema del que conocemos sus reglas de juego y símbolos, como un resultado de un proceso de abstracción de la realidad. Obviamente, dado la enorme complejidad de los fenómenos físicos y químicos, estas construcciones abstractas, conocidas genéricamente como modelos, son sólo aproximaciones de la realidad.

La interacción de los fenómenos de transporte y las reacciones químicas ha sido un campo de gran interés para los ingenieros químicos, ya que existen factores físicos y químicos que determinan la rapidez global de las reacciones químicas. El conocimiento de estos factores ayuda a diseñar y operar óptimamente procesos de reacción química o procesos de separación y reacción química. Pero su estudio no es una tarea fácil, ya que la representación de estos factores conduce rápidamente a expresiones matemáticas complejas. Comúnmente, en la solución de problemas de transporte y reacción generalmente se emplean métodos numéricos, debido a que estos son capaces de manejar no linealidades, modelos asociados a geometrías complejas y sistemas de ecuaciones acopladas que son necesarios para el modelado eficiente de muchos sistemas físicos y químicos.

En la práctica, relativamente pocas veces se consideran enfoques analíticos a los problemas de transporte y reacción debido a la complejidad de los sistemas a resolver. Los métodos analíticos, en su mayoría, son empleados para resolver situaciones sencillas o simplificadas donde se consideran esquemas de reacción con cinéticas lineales. Sin embargo, las soluciones analíticas son deseables porque proporcionan relaciones explícitas entre varios parámetros que pueden ayudar al entendimiento de la física del problema, o bien pueden usarse para propósitos de optimización de los sistemas. Además, las soluciones analíticas son también preferidas por el ahorro en tiempo de cómputo que requieren para su evaluación respecto a las soluciones numéricas, y porque las soluciones analíticas difícilmente presentan problemas de convergencia, situación que es muy frecuente cuando se emplean los métodos numéricos.

En este trabajo, se pretende evaluar los alcances de un método aproximado para la solución de problemas de transporte y reacción no lineales, tomando como referencia los resultados de las soluciones numéricas de los problemas. Este método inicialmente fue implementado para resolver el problema de difusión y reacción en una partícula sólida porosa, considerando varios tipos de reacciones con cinéticas no lineales. La solución analítica aproximada obtenida con este método fue aplicable en un margen amplio del dominio paramétrico, debido a que el método no impone restricciones ni simplificaciones a parámetros de operación del sistema, obteniéndose predicciones con un margen de error aceptable respecto a los resultados de la solución numérica del problema.

En el capítulo II se describe la metodología de solución, la cual se basa en la linealización del término de velocidad de reacción a través de una expansión en series de Taylor. La linealización del término de velocidad de reacción se obtiene truncando la expansión al despreciar los términos de segundo orden y superiores. Esta metodología fue implementada por el grupo de trabajo con el cual participo (Marroquín y col., 1998 y 1999) y su aplicación se ha extendido a la solución de varios problemas de transporte y

reacción (Morales-Cabrera, 2000; Cordero Sánchez, 2002; Sales-Cruz y Ochoa-Tapia, 2003; Valdés-Parada, 2004).

Sin embargo, el método sólo ha sido aplicado a problemas donde sólo ocurre una reacción. En el presente trabajo se propone estudiar dos problemas que incluyen fenómenos de transporte de masa y reacción química, que consideran sistemas en donde se presentan simultáneamente varias reacciones químicas.

En el capítulo III se estudia el problema de transporte aumentado por reacción química reversible en membranas líquidas. El transporte aumentado es un fenómeno que está caracterizado por el incremento de la transferencia de masa de una especie permeante a través de una membrana líquida, debido a la presencia de una o varias reacciones químicas reversibles entre la especie permeante y una especie que se encuentra disuelta en el medio líquido, comúnmente llamada acarreador. El método aproximado se aplicó a dos sistemas diferentes, el primero de ellos es un sistema sencillo donde ocurre una reacción química reversible de la forma A (solute) + B (acarreador) $\rightleftharpoons P$. Este trabajo lo inicié durante mi tesis de maestría (Morales-Cabrera, 2000) y lo continué estudiando como parte de esta tesis. El segundo sistema es el transporte del dióxido de carbono a través de soluciones de bicarbonato de sodio soportadas en un lecho polimérico impermeable, donde cuatro reacciones químicas reversibles ocurren simultáneamente en la fase membrana. En ambos sistemas, el método aproximado permitió obtener expresiones analíticas de los perfiles de concentración y, como consecuencia, también permitió obtener una expresión analítica del factor de aumento de la especie permeante, el cual está definido como la relación del flux de la especie permeante con presencia de reacción química y el flux de la especie permeante puramente difusivo. El factor de aumento se evaluó en función del número de Damköhler, que es un parámetro que relaciona la rapidez de la reacción química respecto a las resistencias difusionales. Las predicciones aproximadas fueron comparadas con resultados numéricos, con resultados de otras soluciones aproximadas y con datos experimentales reportados en la literatura. La aplicación del método

aproximado a ambos sistemas sirvió para analizar la capacidad del método para resolver problemas de transporte aumentado cada vez más complejos.

En el capítulo IV se estudia el problema de difusión y reacción en una partícula catalítica donde se considera formación de coque en el catalizador. El método aproximado también permitió obtener en forma directa expresiones analíticas de los perfiles de concentración de todas las especies reaccionantes que participan en la reacción principal y en la reacción de formación de coque. Estas expresiones se emplearon para obtener también una expresión analítica del factor de efectividad. El factor de efectividad aproximado se evaluó en función del tiempo y del módulo de Thiele, que es el parámetro que representa la relación que existe entre la rapidez de la reacción y el proceso de difusión. Las predicciones aproximadas se compararon con resultados de la solución numérica del problema. Los resultados se presentan para dos tipos de desactivación: desactivación en paralelo, donde el reactivo es el precursor de la formación de coque, y desactivación en serie, donde el producto es el precursor de la formación de coque. Se consideraron funciones de desactivación con dependencia lineal y exponencial de la concentración de coque. En este caso, esto sirvió para evaluar la capacidad del método aproximado, ya que las funciones de desactivación al formar parte del término cinético alteran la no linealidad de la expresión del término de reacción. Además, el factor de efectividad aproximado fue empleado para la simulación de un reactor de lecho fijo isotérmico. La solución aproximada proporcionó predicciones aceptables de las conversiones y redujo drásticamente el tiempo de simulación del reactor, comparado con la simulación donde el factor de efectividad se calculó numéricamente.

Finalmente, en el capítulo V se describen las conclusiones obtenidas en cada uno de los problemas estudiados, así como también conclusiones generales acerca de la capacidad del método aproximado para la solución de problemas de transporte y se describen perspectivas sobre trabajo que puede realizarse en un futuro.

I.1. Objetivos del trabajo

1.1.1. Objetivo general

- Evaluar la capacidad de un método aproximado para la solución de problemas de transporte y reacción, tomando como referencia las soluciones numéricas de los problemas.

1.1.2. Objetivos particulares

- Desarrollar soluciones analíticas de problemas de transporte y reacción en sistemas multifásicos, donde se consideran esquemas de reacción con cinéticas no lineales.
 - Transporte aumentado por reacción química reversible en membranas líquidas.
 - Difusión y reacción en una partícula catalítica con desactivación por deposición de coque.
- Desarrollar soluciones numéricas de los problemas descritos anteriormente.
- Comparar los resultados analíticos aproximados con los resultados numéricos.
- Comparar los resultados analíticos aproximados con datos experimentales disponibles en la literatura.
- Determinar bajo que condiciones los resultados aproximados son adecuados.

II

Metodología

II.1. Descripción del método aproximado

El método analítico aproximado se basa en la linealización de la ecuación de velocidad de reacción incluida en las ecuaciones del transporte y reacción. Para ello, se parte de expandir en series de Taylor el término de velocidad de reacción (Marroquín de la Rosa y col., 1998). Esta expansión en series de Taylor, se puede representar como:

$$\begin{aligned} \mathcal{R}(U) = & \mathcal{R}(U)|_s + \sum_{i=1}^{nc} \left. \frac{\partial \mathcal{R}(U)}{\partial U_i} \right|_s (U_i - U_i|_s) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} \left. \frac{\partial^2 \mathcal{R}(U)}{\partial U_i \partial U_j} \right|_s (U_i - U_i|_s)(U_j - U_j|_s) + \dots, \end{aligned} \quad (\text{II.1})$$

donde \mathcal{R} es la expresión cinética de la velocidad de reacción, U es la variable concentración, nc es el número de especies participantes en el sistema reactante y s es un punto en el cual se evalúa dicha expansión, o una superficie donde la mayoría de las concentraciones de las especies son conocidas.

La linealización del término de velocidad de reacción se obtiene truncando la expansión en series de Taylor, ec. (II.1), mediante la eliminación de los términos de segundo orden y superiores:

$$\mathcal{R}(U) \approx \mathcal{R}(U)|_s + \sum_{i=1}^{nc} \left. \frac{\partial \mathcal{R}(U)}{\partial U_i} \right|_s (U_i - U_i|_s). \quad (\text{II.2})$$

Los cambios de concentración, descritos por el segundo término de la ec. (II.2), se reverencian a una sola especie k , que Marroquín de la Rosa y col. (1998) denominan “*componente clave*”, y se relacionan con las demás especies mediante expresiones algebraicas obtenidas a partir de la estequiometría. Para el caso de problemas de difusión y reacción en partículas catalíticas estudiados por Marroquín de la Rosa y col. (1998), estas expresiones algebraicas se representaron, en forma general, como:

$$(U_i - U_i|_s) = \frac{v_i}{v_k} \frac{1}{\theta_i} (U_k - U_k|_s) \quad \text{en donde} \quad \theta_i = \frac{\mathcal{D}_i}{\mathcal{D}_k}. \quad (\text{II.3})$$

\mathcal{D}_i y \mathcal{D}_k son los coeficientes de difusividad de las especies i y del componente clave, respectivamente; v_i y v_k son los coeficientes estequiométricos de las especies i y del componente clave, respectivamente.

Las expresiones algebraicas representadas por la ec. (II.3) se obtienen al relacionar las ecuaciones de conservación de las especies participantes en el sistema con respecto a la del “*componente clave*”.

Sustituyendo la ec. (II.3) en la ec. (II.2) se obtiene

$$\mathcal{R}(U) = \mathcal{R}(U)|_s + \frac{1}{v_k} \left(\sum_{i=1}^{nc} \frac{v_i}{\theta_i} \left. \frac{\partial \mathcal{R}(U)}{\partial U_i} \right|_s \right) (U_k - U_k|_s). \quad (\text{II.4})$$

La ec. (II.4) es la expresión aproximada del término cinético original de velocidad de reacción. Esta expresión es válida para cualquier cinética no lineal que se desee considerar en un problema de difusión y reacción en una partícula catalítica y lo

único que se requiere es calcular las derivadas de la expresión de velocidad de reacción con respecto a las concentraciones de todas las especies participantes en el sistema.

En la ec. (II.4) pueden identificarse claramente un término cinético de primer orden más términos de orden cero. Esta expresión linealizada es la que se sustituye por el término de velocidad de reacción original en la ecuación de conservación del componente clave, dando como resultado una ecuación de conservación diferencial lineal no homogénea. Esta ecuación en conjunto con las ecs. (II.3) representan el modelo aproximado y su solución se denomina solución analítica aproximada.

El método aproximado únicamente linealiza los términos de velocidad de reacción y no restringe parámetros ni condiciones de operación. Por ello, se considera que el método aproximado presenta mayores ventajas que otros métodos analíticos propuestos en la literatura donde se limitan los parámetros y condiciones de operación de los sistemas, provocando con esto una aplicabilidad restringida de las soluciones aproximadas de los problemas.

II.2. Antecedentes del método aproximado

El método aproximado ha sido empleado en la solución de problemas de transporte y reacción en estado estacionario y considerando la presencia de sólo una reacción química.

Marroquín de la Rosa y col. (1998), quienes implementaron este método, lo emplearon para la estimación de factores de efectividad isotérmicos. Para ilustrar la capacidad del método consideraron una reacción con una cinética no lineal de segundo orden. El ejemplo consiste en la oxidación catalítica de ácido fórmico en agua, reportada por Baldi y col. (1974).

La estequiometría de la reacción es



donde los coeficientes estequiométricos son $\nu_A = -2$, $\nu_B = -1$, $\nu_C = +2$ y $\nu_D = +2$. La especie B se seleccionó como *componente clave* y la expresión cinética de la reacción se representó como

$$r_B = kC_A C_B. \quad (\text{II.6})$$

La expansión en series de Taylor del término cinético se evaluó alrededor de las condiciones de la superficie externa de la partícula catalítica, debido a que en esa superficie las concentraciones de todas las especies son conocidas. Sin embargo, puede darse el caso en que no todas las concentraciones sean conocidas en esa superficie, y esto conduce a emplear métodos iterativos para la evaluación de la solución aproximada.

La Fig. II.1 muestra una comparación entre las predicciones aproximadas y la solución numérica del factor de efectividad isotérmico. Marroquín de la Rosa y col. (1998) encontraron que el método aproximado es más eficiente y provee errores más

pequeños en las predicciones, que otros métodos aproximados propuestos en la literatura (Bischoff, 1965; Wedel y Luss, 1980).

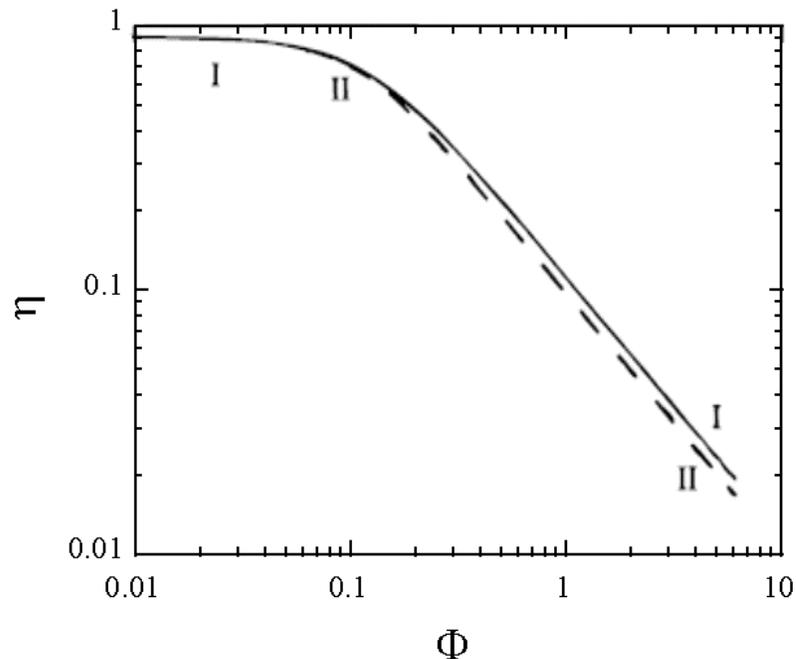


Figura II.1. Factor de efectividad isotérmico en función del módulo de Thiele. Curva I: — Solución numérica; Curva II: ---- Solución aproximada. Marroquín de la Rosa y col. (1998).

El método aproximado también ha sido empleado para la estimación de factores de efectividad no isotérmicos (Cordero-Sánchez, M. E., 2002; Sales-Cruz y Ochoa-Tapia, 2003). En este caso, el método también funcionó aceptablemente aunque produjo errores mayores que en el caso isotérmico.

El estudio lo realizaron considerando un sistema donde ocurre una reacción irreversible de la forma



En este caso, el *componente clave* fue la especie permeante A y la cinética de la reacción se consideró como

$$r_A = kC_A^m, \quad (\text{II.8})$$

donde m es el orden de la reacción y

$$k = A_0 e^{\frac{-E_a}{R_g T}}. \quad (\text{II.9})$$

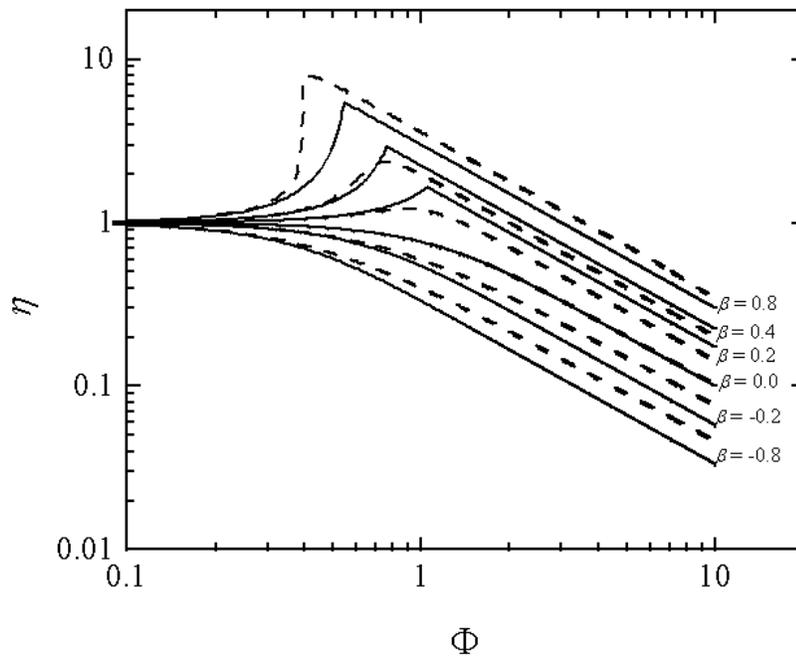


Figure II.1. Factor de efectividad no isotérmico en función del modulo de Thiele. — Solución numérica; ---- Solución aproximada. Sales-Cruz y Ochoa-Tapia (2003).

La Fig. II.2 muestra una comparación entre resultados de la solución numérica del problema y resultados de las predicciones que se obtuvieron resolviendo el problema con el método aproximado. Como puede apreciarse, las predicciones aproximadas son satisfactorias sólo para módulos de Thiele pequeños, y únicamente para $\beta = 0$, que representa el caso isotérmico, las predicciones son excelentes en todo el dominio de módulos de Thiele.

Los resultados obtenidos en los problemas resueltos con la aplicación del método aproximado nos han alentado a seguir explorando la capacidad de esta herramienta para la solución de problemas de transporte y reacción, pero estudiando problemas cada vez más complejos, como considerar cinéticas más complejas, sistemas multireaccionantes y casos transitorios.

III

Transporte aumentado por reacción química reversible en membranas líquidas

III.1. Introducción

En años recientes, las membranas y las técnicas de separación mediante membranas han tenido un crecimiento significativo, debido a la trascendencia de emplearse como simples herramientas en laboratorios a procesos de separación industriales, produciendo un impacto técnico y comercial considerable.

Aunque los procesos de separación con membranas son muy distintos en sus modos de operación, en las estructuras empleadas como barreras de separación y en las fuerzas impulsoras empleadas para el transporte de diferentes especies químicas, ellos tienen varias características en común que hacen de éstos una herramienta de separación atractiva. En muchos casos, los procesos de separación con membranas son más rápidos, eficientes y económicos que otros procesos de separación convencionales.

En la actualidad, las membranas son empleadas en gran escala para producir agua potable a partir de aguas saladas por medio de ósmosis inversa, para limpiar efluentes industriales y recuperar componentes en la industria alimenticia y farmacéutica por medio de ultrafiltración, para eliminar urea y otras toxinas de la corriente sanguínea por medio de diálisis, entre otras aplicaciones.

Aunque distintos materiales poliméricos han sido empleados como membranas, tales como la goma de silicón y el acetato de celulosa, en general, los materiales poliméricos no son deseables debido a la baja selectividad que presentan. La mayoría de los materiales poliméricos son relativamente impermeables a todos los gases y líquidos, es decir, la velocidad de transporte de un soluto a través de estos materiales es muy baja.

Una alternativa para mejorar la velocidad de permeabilidad y la selectividad, ha sido el uso del transporte aumentado en membranas líquidas.

El transporte aumentado ha recibido gran atención debido a su importancia en diversas ramas de la ciencia como la fisiología, la bioquímica y la ingeniería química (Scholander, 1960; Ward y Robb, 1967; Goddard, 1977) y su aplicación potencial en procesos de separación a escala industrial. Como ejemplos de algunas aplicaciones son: transporte de CO a través de soluciones de cloruro cuproso (Smith y Quinn, 1980); CO₂ a través de membranas líquidas con soluciones de bicarbonato de sodio soportadas con material polimérico (Hoofd y col., 1986; Ochoa-Tapia, 1988, Ochoa-Tapia y col., 1991); CO₂ a través de membranas líquidas con varias soluciones de amina (Teramoto y col., 1997); CO₂ a través de soluciones de amina/polímero (Yamaguchi y col., 1995); CO₂ a través de soluciones de carbonato con aditivos (Park y col., 2000); separación y transporte de mezclas de CO₂/N₂ a través de membranas líquidas con di etanol amina (Guha y col. 1990); CO₂/CH₄ a través de una membrana líquida de soluciones de amina (Teramoto y col., 1996); y, separación de CH₄ de una mezcla ternaria de CO₂, H₂S y CH₄ (Way y Noble, 1989). El transporte aumentado es reconocido también como una tecnología potencialmente valiosa para la separación selectiva de iones de metales preciosos (Fu y col., 1997) y metales tóxicos (Chaudry y col., 1994).

Ahora, cuando se estudian procesos de separación en los cuales están involucradas las membranas y se pretende un mejor funcionamiento, el diseño y la optimización de estos procesos requieren de la solución de las ecuaciones que representan los fenómenos que ocurren dentro de las membranas para determinar su capacidad de transporte. En un proceso de transferencia de masa a través de membranas líquidas donde ocurre transporte aumentado, necesariamente se deben considerar fenómenos difusivos acompañados de reacción química.

En este capítulo se presenta una solución semianalítica para el problema de transporte aumentado en donde el método de solución descrito en el capítulo II se aplicó a dos sistemas distintos. El primer sistema es un caso donde ocurre una reacción de la forma $A + B \rightleftharpoons P$ en un medio homogéneo. Este problema lo empecé a estudiar en la

tesis de maestría (Morales-Cabrera, 2000), y el desarrollo de la solución lo continué explorando como parte de esta tesis doctoral con el objeto de demostrar que las expresiones analíticas obtenidas para un caso sencillo pueden ser fácilmente extendidas a casos más complicados. El segundo sistema es el del transporte de CO_2 en soluciones de bicarbonato de sodio, soportadas en un lecho poroso impermeable. En este caso se presenta un sistema multireaccionante, el cual genera un término cinético más altamente no lineal que el del sistema $A + B \rightleftharpoons P$. Con estos dos sistemas, y tomando como referencia las soluciones numéricas de los modelos matemáticos correspondientes, se evaluó la capacidad del método aproximado para la predicción del factor de aumento, que es una propiedad global que define la capacidad de transporte de las membranas líquidas.

III.1.1. Definición de una membrana

Una definición precisa y completa de una membrana que contenga todos sus aspectos es difícil, incluso cuando la discusión se limita a la estructura. En general, una membrana es una barrera que separa dos fases y restringe el transporte de varias especies químicas de una manera específica. Una membrana puede ser homogénea o heterogénea, simétrica o asimétrica en estructura; puede ser sólida o líquida; puede ser neutral, contener cargas positivas o negativas, o ser bipolar. Por lo tanto, el término membrana incluye una gran variedad de materiales y estructuras, así que, puede tener una mejor descripción en términos de su función más que por su constitución.

Una membrana líquida es una película constituida de un líquido y presenta varias características particulares, por ejemplo, una de ellas es que son altamente selectivas y otra es que con la adición de acarreadores se puede elevar la eficacia en el mecanismo de transporte de una especie permeante. Por ello, las membranas líquidas representan una alternativa atractiva para su uso en procesos de separación.

Construir una película líquida es relativamente fácil, pero mantener y controlar sus propiedades durante un proceso de separación es muy complicado. Las membranas líquidas requieren ser estables para tener mayor eficacia.

III.1.2. Clasificación de membranas líquidas

Las membranas líquidas se clasifican en dos tipos básicos: membranas líquidas de emulsión y membranas líquidas inmovilizadas, estas últimas también son llamadas membranas líquidas soportadas.

Las membranas líquidas de emulsión son membranas que se construyen mediante la mezcla de dos fases inmiscibles, la cual se dispersa en una tercera fase, la fase continua. Frecuentemente, la fase encapsulada y la fase continua son miscibles, pero la fase membrana no debe ser miscible con ninguna de ellas. Una representación esquemática de esta configuración se muestra en la Fig. III.1.

Para mantener la integridad de la emulsión durante el proceso de separación, la fase membrana comúnmente contiene surfactantes, agentes estabilizantes y un material base, que es un solvente para todos los componentes. El soluto se mueve desde la fase continua pasando por la fase membrana hacia el interior de la fase receptora, y una vez que el soluto entra a la fase receptora, éste debe ser retenido para impedir su regreso a la fase continua. Esto se lleva a cabo mediante una reacción que produzca una especie que sea insoluble en la fase membrana.

La principal ventaja de los procesos de separación con membranas líquidas de emulsión es la creación de grandes áreas superficiales que conducen a una rápida transferencia de masa del soluto. Las desventajas están asociadas con la estabilidad de la emulsión y el proceso de desemulsificación para la recuperación de la fase encapsulada.

Una membrana líquida inmovilizada es muy simple de visualizar, es un medio líquido homogéneo estancado que comúnmente contiene en su interior un acarreador disuelto en un solvente (ver Fig. III.2). El agente acarreador reacciona reversiblemente con la especie que se intenta separar, provocando con ello el aumento la permeabilidad del soluto a través del medio líquido. Este líquido, generalmente, está soportado en los extremos con un material polimérico de espesor muy delgado respecto a la película líquida, de tal modo que su resistencia a la transferencia de masa de la especie permeante sea despreciable.

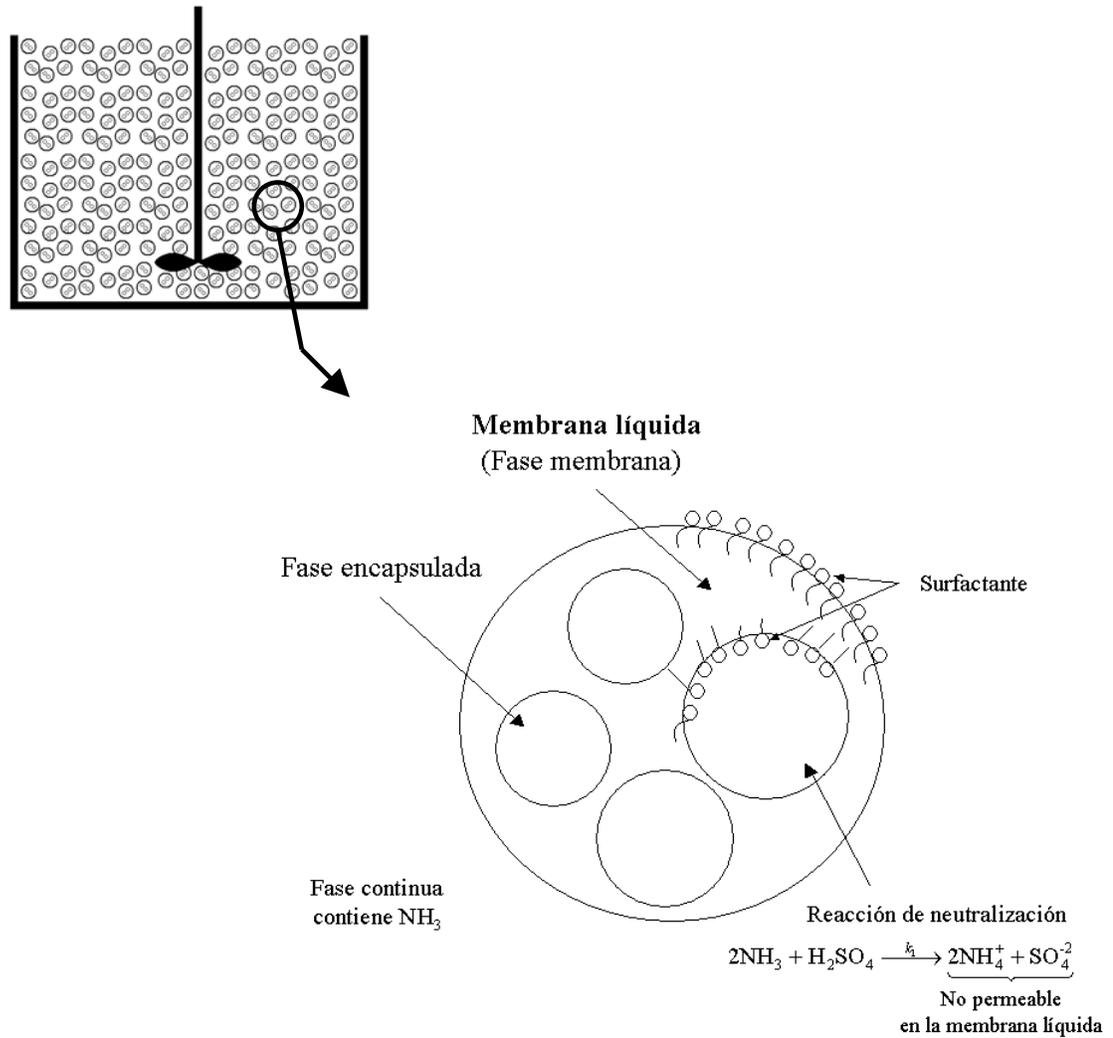


Figura III.1 Diagrama esquemático de un sistema de membrana de doble emulsión para la recuperación de amonio (Norman, 1981).

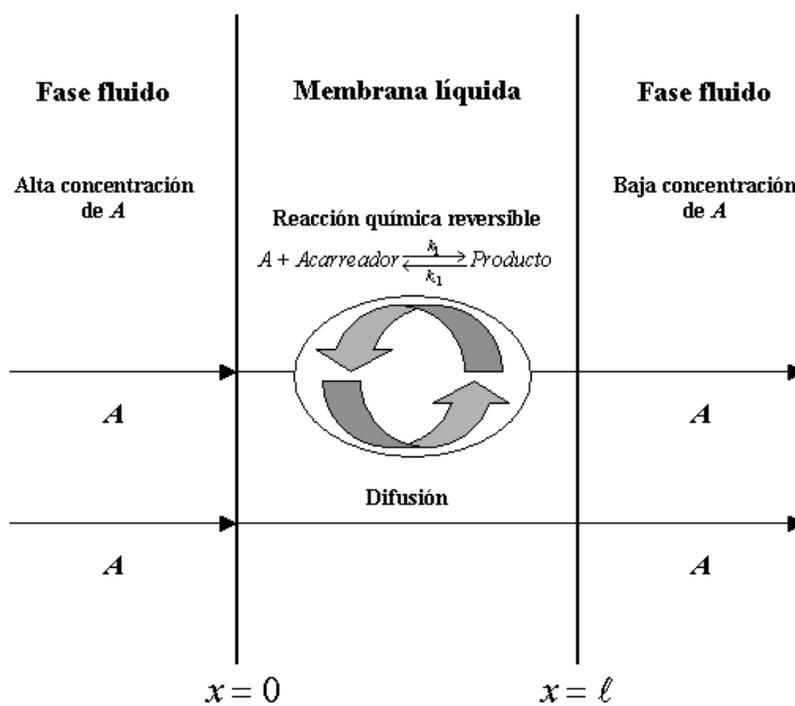


Figura III.2 Diagrama esquemático de un sistema de membrana líquida inmovilizada.

Para casos más prácticos, se emplean membranas líquidas soportadas, las cuales contienen estructuras de materiales poliméricos como medio para retener el líquido y existen diferentes configuraciones: placas planas (PP) y fibras huecas (FH).

Las PP son el diseño más simple y, en su mayoría, son utilizadas a escala laboratorio. Esencialmente, este diseño consta de una membrana polimérica porosa que se interpone entre la fase de alimentación y la fase receptora, esta membrana se llena con un líquido orgánico y un acarreador. Usualmente, en diseños experimentales, este tipo de membranas consiste de celdas de dos compartimientos como se muestra en la Fig. III.3, aunque también son comunes las celdas de tres compartimientos (Zuo y col., 1996).

La principal ventaja de estas membranas líquidas soportadas es que el diseño del proceso es simple. Entre las desventajas, especialmente en la separación de gases, se encuentran la pérdida por evaporación del solvente y el acarreador.

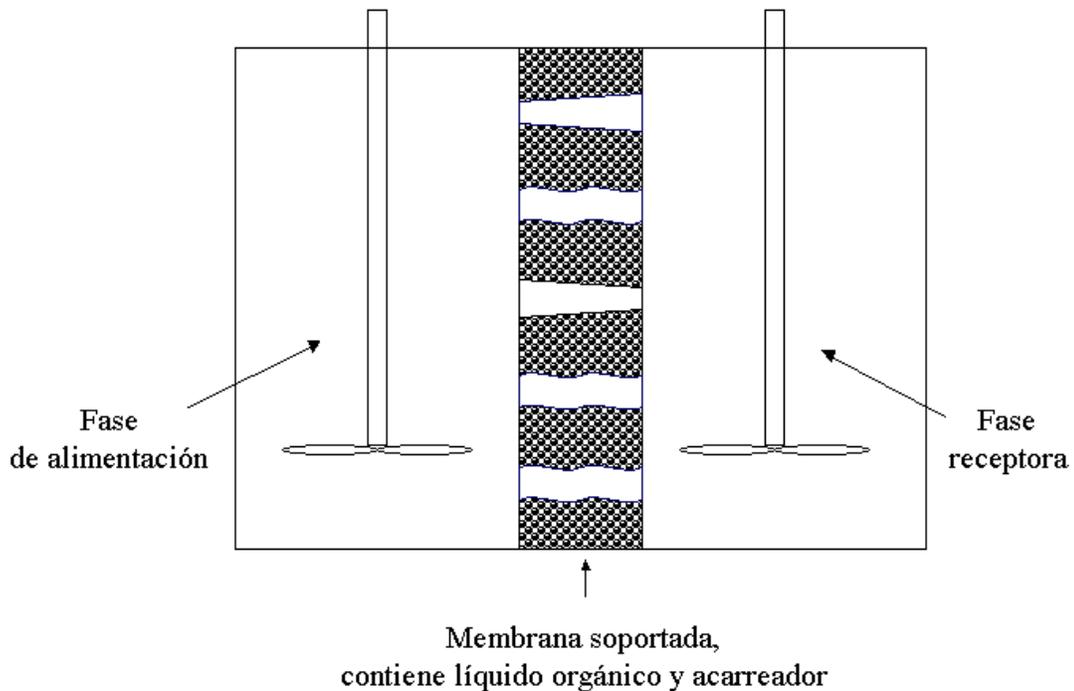


Figura III.3 Diagrama esquemático de una membrana líquida soportada del tipo PP.

Las membranas líquidas soportadas del tipo FH existen en diferentes configuraciones. En la Fig. III.4 se muestra una representación esquemática de una de ellas, donde el medio acuoso es impregnado en las paredes de fibra microporosa que funge como soporte.

En esta configuración, la velocidad de difusión del soluto, el acarreador y el complejo a través del soporte microporoso afectan en gran medida a la velocidad de transferencia de masa (Noble y col., 1989). Los soportes de las membranas líquidas se

seleccionan con base en diferentes parámetros, incluyendo las propiedades químicas del soporte, tamaño de poro, porosidad y espesor. El material del soporte debe ser químicamente compatible con todas las fases que estén presentes en la aplicación, esto incluye la fase alimentación, la membrana líquida (solvente y acarreador) y la fase receptora.

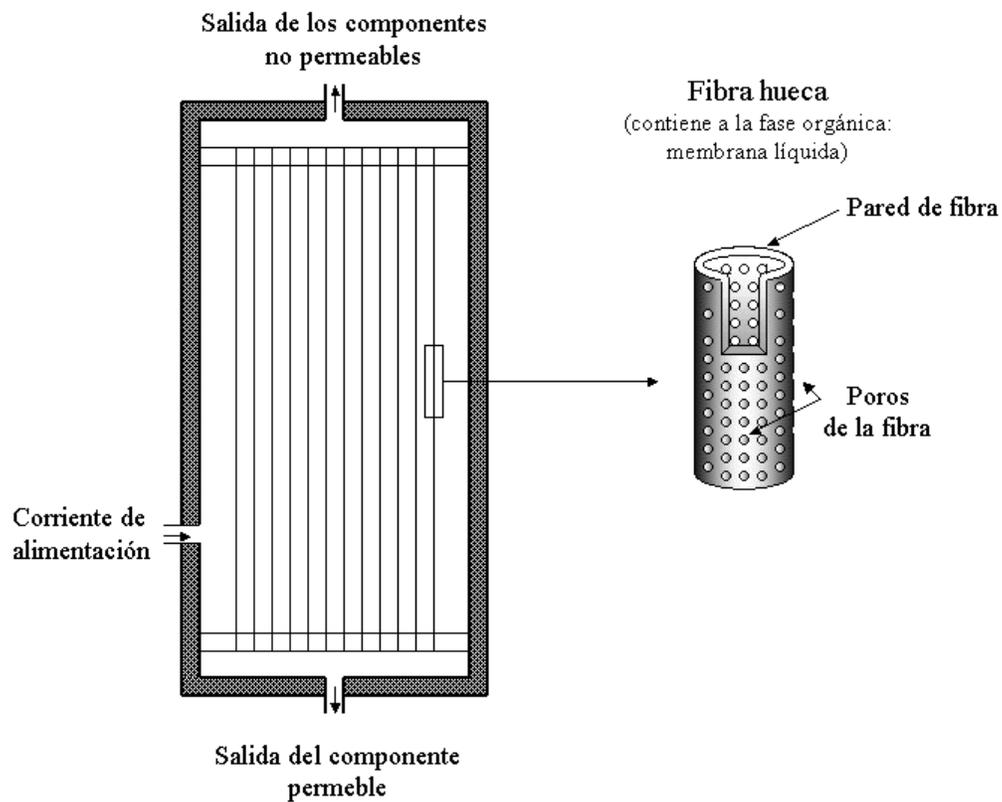


Figura III.4 Diagrama esquemático de un sistema membrana líquida soportada del tipo FH .

Las ventajas que presentan este tipo de sistemas son: el área superficial y espesor de la membrana proveen una rápida transferencia de masa de la especie permeante; las corrientes de alimentación y salidas son más fácilmente recuperables en comparación con los sistemas de emulsión. Entre las desventajas se pueden citar las siguientes: se requieren solventes hidrofóbicos, es decir, repelentes al agua para mantener la integridad de la membrana líquida; el sistema de FH debe limpiarse entre aplicaciones, ya que siempre habrá residuos acuosos y acumulación de contaminantes; el sistema de FH requiere un alto costo de capital para su construcción.

III.1.3. Mecanismos de transporte en procesos de separación con membranas líquidas

El transporte de masa a través de una membrana puede ser causado por convección o por difusión, inducida por un campo eléctrico o un gradiente de concentración, de presión o de temperatura. Existen tres formas básicas de transporte de masa.

La más simple es el transporte pasivo, en la cual las membranas actúan como una barrera física, a través de la cual un componente es transportado únicamente por difusión debido a la fuerza motriz de un gradiente de sus potenciales electroquímicos. Los gradientes de potencial electroquímico de un componente en la interfase de la membrana pueden ser causados por diferencias en la presión hidrostática, la concentración, la temperatura o el potencial eléctrico entre las dos fases separadas por la membrana.

La segunda forma de transporte de masa es el transporte aumentado, en la cual el transporte de masa de un componente a través de la membrana también ocurre a causa de un gradiente de sus potenciales electroquímicos. Pero además, el componente está acoplado a un acarreador específico que se encuentra disuelto en la membrana líquida con el cual reacciona reversiblemente, y la presencia de esta reacción incrementa aún más la velocidad de transporte. Por lo tanto, el transporte pasivo es un caso especial del transporte aumentado, es decir, cuando no hay reacción.

La tercer forma de transporte es el transporte activo y es completamente distinta a las descritas anteriormente. Aquí, varios componentes pueden ser transportados en contra del gradiente de sus potenciales electroquímicos. La fuerza motriz para el transporte de los componentes es suministrada por una reacción química en la interfase de la membrana. El transporte activo ha sido empleado para explicar fenómenos de transporte másico en sistemas fisiológicos (Duffey y col., 1978).

III.1.4. Transporte aumentado en membranas líquidas

Como se mencionó anteriormente, el transporte aumentado es un fenómeno que está caracterizado por el incremento de la transferencia de masa de una especie permeante a través de una membrana líquida, debido a la presencia de una o varias reacciones químicas reversibles entre la especie permeante y una especie que se encuentra disuelta en el medio líquido, comúnmente llamada acarreador. El agente acarreador reacciona con la especie permeante cerca de la frontera de la alimentación de la membrana y el producto formado se difunde hacia la frontera la salida de productos donde ocurre la reacción reversible para expulsar a la especie permeante. Entonces, el acarreador es reformado en esta frontera y se difunde de regreso a la frontera de la alimentación de la membrana y así, el acarreador actúa selectivamente como un medio de transporte para trasladar a la especie permeante de la frontera de alimentación a la frontera de salida de productos de la membrana. La dirección del transporte difusivo de los componentes está dada por un gradiente de concentraciones que existe en las fronteras de la membrana.

La capacidad de transporte a través de las membranas líquidas se representa mediante el factor de aumento o de mejora, el cual se define como el flux de la especie permeante con presencia de reacción química entre el flux de la especie en ausencia de reacción química o puramente difusivo:

$$\text{Factor de aumento} = \frac{\text{Flux total de la especie permeante}}{\text{Flux de la especie permeante puramente difusivo}}. \quad (\text{III.1})$$

III.2. Revisión de estudios sobre el modelado del transporte aumentado por reacción química en membranas líquidas

El transporte de masa en una membrana es convencionalmente descrito por ecuaciones fenomenológicas tales como la ley de Fick, la cual relaciona los fluxes másicos a las fuerzas motrices correspondientes. Sin embargo, en el transporte aumentado, además de los fenómenos difusivos, también existe reacción química y esto provoca que las ecuaciones diferenciales resultantes para representar este fenómeno sean comúnmente no lineales.

En la literatura se encuentran reportados una gran cantidad de trabajos que muestran soluciones numéricas y soluciones aproximadas para el problema de transporte aumentado en membranas. Las soluciones numéricas ofrecen resultados exactos, sin embargo, éstas no son preferidas debido a la gran cantidad de tiempo computacional que gastan para su evaluación y a problemas de convergencia que comúnmente presentan. Aunque el tiempo de cálculo ya no es un factor relevante debido a los avances de la tecnología computacional, los problemas de convergencia de las soluciones numéricas para el problema de transporte aumentado siguen presentándose a medida que la evaluación se realiza para números de Damköhler grandes, es decir, cerca del régimen de reacción química en equilibrio.

Las soluciones aproximadas, que en su mayoría son soluciones semianalíticas, son ampliamente favoritas, pero para obtenerlas, la mayoría de los autores han empleado métodos de solución que proveen soluciones restringidas a casos particulares debido a la complejidad del problema. Por ejemplo, existen soluciones semianalíticas que sólo son válidas para operar en regiones cercanas al régimen puramente difusivo (Smith y col., 1973; Noble y col., 1986) o al régimen de reacción química en equilibrio (Olander, 1960; Goddard y col., 1970; Ward, 1970, Smith y col., 1973; Al-Marzouqi y col., 2002).

También se reportan soluciones semianalíticas más generales que son capaces de operar en todo el régimen, desde difusión hasta reacción química en equilibrio, pero éstas también presentan inconvenientes debido a que restringen parámetros de operación

para poder llevar a cabo la linealización del término de velocidad de reacción y así poder obtener la solución analítica aproximada (Teramoto, 1994; Teramoto, 1995).

La gran mayoría de las soluciones semianalíticas han sido desarrolladas para un sistema de reacción química de la forma $A + B \rightleftharpoons P$, considerando siempre membranas líquidas homogéneas. Algunos de estos trabajos reportados en la literatura se describen a continuación.

Olander (1960), fue el primero en realizar un análisis matemático para un problema donde la transferencia de masa y reacción química están presentes. Este autor realizó un análisis de la difusión unidimensional para varios tipos de reacción sobre un sistema gas-líquido. Entre ellos, analizó una reacción como la anteriormente descrita, pero considerando la posibilidad de ocurrir en forma irreversible debido a que la reacción se llevaba a cabo en una película teórica de la fase líquida, que estaba cercana a la interfase gas-líquido. Los reactivos y productos no estaban restringidos a permanecer en la película líquida sino que también podían estar presentes la fase gas. Olander (1960) consideró que las especies reaccionantes estaban en equilibrio en todos los puntos a lo largo de la película líquida; esto le permitió evaluar los perfiles de concentración y el factor de aumento de la especie permeante, al que llamó coeficiente de transferencia de masa, y encontró que éste era función de la magnitud de la constante de equilibrio, de la fuerza motriz causado por un gradiente de concentraciones y de las difusividades de las especies reaccionantes.

Goddard y col. (1970), presentaron por primera vez una solución semianalítica para el problema de transporte aumentado. Consideraron que la reacción química ocurría rápidamente, es decir, cerca del régimen de equilibrio químico. Para obtener la solución aproximada emplearon técnicas de análisis asintótico y sus resultados fueron comparados con resultados de una solución numérica desarrollada por Kutchai y col. (1970). Encontraron que las predicciones de la solución aproximada eran adecuadas únicamente para altos números de Damköhler. Esto es razonable, debido a que un número de Damköhler grande significa que el sistema se encuentra en el régimen de equilibrio químico.

Ward (1970), propuso un método aproximado cuya simplificación consiste en que la reacción química reversible se considera suficientemente lenta como para que las concentraciones de B y P puedan considerarse constantes a través de toda la membrana. Esto le permitió linealizar el término de velocidad de reacción y, de esta forma, obtuvo expresiones analíticas para los perfiles de concentración y para el factor de aumento de la especie permeante. A diferencia de la solución semianalítica de Goddard y col. (1970), la solución semianalítica desarrollada por Ward (1970) no está limitada para reacción química en equilibrio, pero sólo es válida para cuando las concentraciones del acarreador B y el complejo P sean grandes con respecto a la del soluto A .

Smith y col. (1973), desarrollaron dos soluciones semianalíticas que corresponden a casos en los que: a) sólo existe pura difusión (membranas de espesor delgado); y b) la reacción se encuentra en equilibrio (membranas de espesor grueso). Las soluciones se desarrollaron empleando técnicas matemáticas diferentes. Smith y col. (1973) demostraron que en el caso límite, cuando el espesor de la película es muy grueso, la suposición de que la reacción está en equilibrio en cualquier punto dentro de la película se cumple, y en el caso de cuando el espesor de película es delgado, la suposición de que ocurre sólo difusión también se cumple. Considerando estas dos soluciones, se obtiene una estimación razonable del factor de aumento para membranas de cualquier espesor dentro del régimen puramente difusivo a reacción química en equilibrio. Los resultados de estas soluciones también fueron comparados con los resultados de la solución numérica desarrollada por Kutchai y col. (1970) y encontraron que para películas de espesor intermedio las soluciones no reproducen satisfactoriamente los resultados de la solución numérica. Sin embargo, estas soluciones semianalíticas funcionan mejor que las propuestas por Goddard y col. (1970) y Ward (1970), ya que amplían el rango de condiciones de operación en las que pueden ser empleadas.

Los análisis previamente reportados se han restringido a situaciones en las cuales las difusividades del acarreador y del complejo son iguales. Este caso particular es frecuentemente considerado porque reduce el número de ecuaciones a resolver. La ecuación que representa la restricción de cantidad total de acarreador es originalmente

una integral de la suma de las concentraciones del acarreador y del complejo, pero con la consideración de difusividades iguales se reduce simplemente a la suma de dichas concentraciones igualada a la cantidad inicial de acarreador que es un dato conocido. Sin embargo, hay estudios que consideran el caso de difusividades del acarreador y del complejo diferentes, los cuales se describen en los siguientes párrafos.

Basaran y col. (1989), desarrollaron una solución semianalítica empleando análisis de perturbación. El análisis y los resultados obtenidos son una extensión del trabajo de Smith y col. (1973). Basaran y col. (1989) también desarrollaron una solución numérica empleando la técnica del elemento finito; para casos en los que estas difusividades son iguales demostraron que sus resultados numéricos reproducen los resultados encontrados por Smith y col. (1973).

Teramoto (1994), desarrolló una solución semianalítica más general que las anteriores, incluyendo además de los casos en los que las difusividades del acarreador y del complejo son diferentes, casos en los que la concentración de la especie permeante en la frontera de baja concentración de la membrana es distinta de cero. Para el desarrollo de la solución aproximada, supuso que podía conocer el flux de la especie permeante en una de las fronteras de la membrana, considerando constante la concentración del acarreador e igual al valor de su concentración evaluada en la frontera. Los valores de las concentraciones consideradas constantes fueron determinados posteriormente basándose en un método iterativo. Sin embargo, su método no permitió resolver de manera exacta la restricción de cantidad total de acarreador, por lo que los autores la representaron y resolvieron de manera aproximada.

Recientemente, Al-Marzouqi y col. (2002), desarrollaron una solución semianalítica que también es aplicable al caso de difusividades distintas del acarreador y complejo, pero la solución aproximada fue obtenida basándose en los resultados de Olander (1960) quien consideró reacción química en equilibrio a lo largo de toda la película líquida. Este trabajo es una extensión de uno de los casos particulares estudiados por Olander (1960), pero considerando reacción química reversible porque en

el problema de transporte aumentado si existe la restricción de que algunas especies químicas deben permanecer dentro de la película líquida.

Ahora, en el caso del transporte de CO₂ a través de membranas líquidas se encuentra que este fenómeno ha sido muy estudiado a nivel experimental desde hace varias décadas (Hill, 1928) y los sistemas biológicos son los que han recibido mayor énfasis, particularmente el transporte de CO₂ en soluciones de proteínas homogéneas (Enns, 1967; Gros y Moll, 1974; Longmuir y col., 1966; Meldon y col., 1978; Stroeeve y col., 1985).

Ward y Robb (1967) propusieron un sistema para la separación CO₂/O₂ que fue estudiado en un medio líquido homogéneo. Para sistemas prácticos, se sugirió que el medio líquido reactivo estuviera soportado con un material polimérico poroso, y varios estudios que han considerando este tipo de sistema se han enfocado a aplicaciones industriales (Kimura y col., 1979; Johnson y col., 1987). El transporte aumentado de CO₂ ha sido un proceso de separación de gases de gran interés debido a que el CO₂ es un compuesto químico que está presente en una gran variedad de corrientes de gas de procesos industriales tales como la producción de amonio, metano y otros productos. Además, el CO₂ es uno de los compuestos químicos más significativos causantes del calentamiento global de la tierra, ya que se produce en cantidades masivas. Así, los procesos de separación de CO₂ siguen siendo materia de continuo interés (Park y col., 2000, Mandal y col., 2001, Aboudheir y col., 2003, Teramoto y col., 2004).

Por otro lado, existen también trabajos teóricos, donde se han propuesto soluciones semianalíticas para el problema del transporte aumentado del CO₂, considerado membranas líquidas homogéneas (Otto y Quinn, 1971; Suchdeo y Schutz, 1974; Gallagher y col., 1986) y heterogéneas (Teramoto y col., 1996; Park y col., 2000). En todos estos casos, los métodos empleados para obtener las soluciones semianalíticas han sido previamente aplicados al problema de transporte aumentado donde ocurre una reacción $A + B \rightleftharpoons P$. Cabe destacar que para el caso de medios heterogéneos, las ecuaciones que se han empleado para representar el fenómeno de transporte aumentado son las mismas que para el caso homogéneo (Teramoto y col., 1996; Park y col., 2000).

Ochoa-Tapia y col. (1991), demostraron mediante la técnica del promedio volumétrico, que emplear ecuaciones puntuales en el estudio de transporte aumentado en un medio heterogéneo no es correcto, debido a que los coeficientes de transporte efectivos se ven afectados por la estructura del medio heterogéneo. Ellos estudiaron el transporte aumentado del CO_2 en soluciones de bicarbonato de sodio soportadas en un lecho poroso impermeable, obtuvieron un modelo de ecuaciones que representan el fenómeno en términos de concentraciones promedio y coeficientes de transporte efectivos y lo resolvieron numéricamente empleando el método de diferencias finitas.

En los siguientes apartados se presentan las descripciones de cada uno de los sistemas estudiados, primero se describe el sistema donde se presenta una reacción química de la forma $A + B \rightleftharpoons P$ en un medio homogéneo y posteriormente se describe el sistema del transporte de CO_2 en soluciones de bicarbonato de sodio soportadas en un lecho polimérico poroso.

III.3. Descripción del problema del problema del transporte aumentado donde ocurre una reacción de la forma $A + B \rightleftharpoons P$

Se considera una película líquida estancada de espesor ℓ (ver Fig. III.5) a través de la cual se transporta un soluto A . Las fases adyacentes a la película líquida son gaseosas y la presión parcial de la especie A en la fase gas del lado izquierdo es mayor que en la fase gas del lado derecho. Esto conduce a que el transporte de masa del soluto A se lleve a cabo de izquierda a derecha. Las concentraciones de A en las fronteras de la membrana se pueden conocer mediante la ley de Henry.

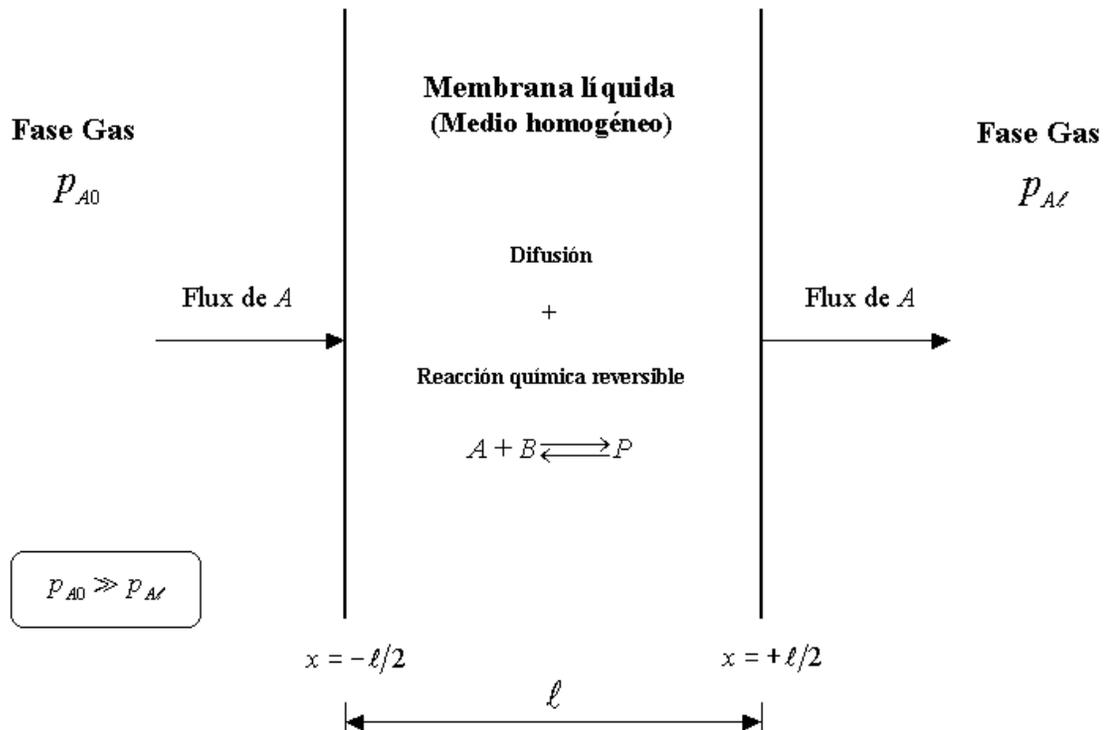


Figura III.5 Difusión unidireccional a través de una solución líquida reactiva homogénea.

La película líquida es una solución diluida y se emplea la ley de Fick para describir el transporte difusivo. Dentro de la película líquida se encuentra disuelta una especie B , comúnmente llamada acarreador. Esta especie reacciona reversiblemente con A para formar un producto P , que es un complejo de A y B . La reacción química y el transporte difusivo ocurren simultáneamente en la membrana líquida.

Así, la reacción que se lleva a cabo dentro de la membrana es



Con una tasa de reacción de segundo orden de la forma

$$R = k_1 C_A C_B - k_{-1} C_P, \quad (\text{III.3})$$

donde k_1 y k_{-1} son las constantes de velocidad de reacción directa e inversa, respectivamente. C_A , C_B y C_P son las concentraciones de la especie permeante, el acarreador y el complejo, respectivamente.

III.3.1. Ecuaciones del modelo

La forma general de las ecuaciones de conservación de masa en estado transitorio, considerando los fenómenos de difusión y reacción química, se puede representar como

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathcal{D}_i \cdot \nabla C_i) + \nu_i R \quad \text{en donde } i = A, B, P, \quad (\text{III.4})$$

donde \mathcal{D}_i y ν_i son los coeficientes de difusividad y los coeficientes estequiométricos de las especies i , respectivamente. R es la expresión de velocidad de reacción.

III.3.2. Definición de variables, parámetros y números adimensionales

Definiendo las siguientes variables y parámetros adimensionales:

$$U_i = \frac{C_i}{\alpha p_{A0}}, \quad X = \frac{x}{\ell/2}, \quad (\text{III.5,6})$$

$$\theta_i = \frac{\mathcal{D}_i}{\mathcal{D}_A}, \quad \mathcal{K} = \frac{k_1}{k_{-1}} \alpha p_{A0}, \quad (\text{III.7,8})$$

donde α y p_{A0} son el coeficiente de solubilidad y la presión parcial de A , respectivamente; θ_i es una relación adimensional de coeficientes de difusividad entre la especie i y la especie permeante A ; y \mathcal{K} es una constante de equilibrio adimensional.

Y definiendo el número adimensional

$$\Phi^2 = \frac{k_1 \ell^2}{4 \mathcal{D}_A}, \quad (\text{III.9})$$

donde Φ^2 es el número de Damköhler y representa una relación entre los efectos de la reacción química y las resistencias de difusión que ocurren en la membrana líquida.

III.3.3. Ecuaciones del modelo adimensionales

Considerando estado estacionario, que el transporte de masa se lleva a cabo en una sola dirección y substituyendo las ecs. (III.5-III.9) en las ecs. (III.4), se obtienen las ecuaciones de conservación de materia adimensionales

$$\frac{d}{dX} \left(\theta_i \frac{dU_i}{dX} \right) = -\nu_i \mathcal{R}, \quad \text{en donde } i = A, B, P, \quad (\text{III.10})$$

donde la expresión de velocidad de reacción en términos de variables y parámetros adimensionales, es

$$\mathcal{R} = \Phi^2 \left(U_A U_B - U_P / \mathcal{K} \right). \quad (\text{III.11})$$

Las ecs. (III.10) están sujetas a:

$$\text{en } X = -1, \quad U_A = 1, \quad (\text{III.12})$$

$$\text{en } X = +1, \quad U_A = U_A|_{X=+1}, \quad (\text{III.13})$$

$$\text{y en } X = \mp 1, \quad \frac{dU_i}{dX} = 0 \quad \text{para } i = B, P. \quad (\text{III.14})$$

Las ecs. (III.12) y (III.13) establecen que las concentraciones de la especie permeante, A , son conocidas en las fronteras de la membrana; mientras que las ecs. (III.14) implican que el acarreador y el complejo que se encuentran disueltos en la película líquida están restringidas a permanecer dentro y es por ello que sus fluxes valen cero en las fronteras de la membrana. De estas últimas condiciones, hay una ecuación que no es independiente (Goddard y col., 1970), por lo que es necesario introducir una condición adicional. Para este problema, esta condición se deriva del principio de conservación de cantidad total de acarreador, \bar{U}_M , la cual se expresa como

$$\bar{U}_M = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} (U_B + U_P) dX. \quad (\text{III.15})$$

Cuando las difusividades de B y P son iguales, la ec. (III.15) se reduce a

$$\bar{U}_M = U_B + U_P. \quad (\text{III.16})$$

Esta expresión simplificada ha sido empleada en la mayoría de los trabajos reportados en la literatura donde se presentan soluciones aproximadas. La ventaja de considerar la ec. (III.16) es que facilita el tratamiento matemático del problema, ya que se elimina una ecuación diferencial del modelo al obtenerse una relación entre la concentración de B y P , puesto que la concentración M es un dato conocido. Pero, la desventaja es que limita la aplicabilidad de la solución, ya que restringe a que las difusividades de las especies B y P sean iguales, lo cual difícilmente ocurre en un caso real.

III.3.3. Simplificación de las ecuaciones del modelo dimensionales

Adicionando las ecs. (III.10) con el propósito de cancelar el término de reacción e integrando el resultado dos veces, se obtienen las siguientes expresiones

$$U_A - \theta_B U_B = -J_A X + T_1 \quad (\text{III.17})$$

y

$$U_A + \theta_P U_P = J_A X + T_2. \quad (\text{III.18})$$

En las ecs. (III.17) y (III.18) se puede observar que la constante de integración que resulta de la primera integración, de la expresión resultante de la adición de las ecs. (III.10), es el flux de la especie A , J_A , evaluado en las fronteras de la membrana. La definición de esta constante de integración se obtiene al evaluar las condiciones de frontera representadas por las ecs (III.14). En estado estacionario, y como consecuencia de las condiciones de frontera establecidas por la ec. (III.14), se encuentra que el valor del flux de A es el mismo en ambas fronteras de la membrana:

$$J_A = -\frac{dU_A}{dX}\Big|_{X=-1} = -\frac{dU_A}{dx}\Big|_{X=+1}. \quad (\text{III.19})$$

Así, las ecs. (III.19) son también condiciones que deben satisfacerse junto con la restricción de cantidad total de acarreador representada por la ec. (III.10).

Por otro lado, T_1 y T_2 también son constantes de integración, y se definen como

$$T_1 = 1 - J_A - \theta_B U_B\Big|_{X=-1} = U_{Ac} + J_A - \theta_B U_B\Big|_{X=+1} \quad (\text{III.20})$$

y

$$T_2 = 1 + J_A + \theta_P U_P\Big|_{X=-1} = U_{Ac} - J_A + \theta_P U_P\Big|_{X=+1}. \quad (\text{III.21})$$

Las tres constantes de integración, J_A , T_1 y T_2 , fueron obtenidas evaluando las condiciones de frontera dadas por las ecs. (III.12) a (III.14). También, fue necesario involucrar las concentraciones de B y P evaluadas en las fronteras de la membrana. Aunque los valores de dichas concentraciones no son conocidos, mediante las ecs. (III.20) y (III.21) se puede apreciar que también dependen de J_A , T_1 y T_2 . Los valores de las tres constantes de integración se determinarán con la restricción de cantidad total de acarreador, ec. (III.15), y las ecs. (III.19) que representan la condición de igualdad de fluxes de A en las fronteras de la membrana.

De esta manera, los perfiles de concentración de B y P pueden obtenerse una vez conocida la concentración de A y las constantes de integración J_A , T_1 y T_2

$$U_B = \frac{1}{\theta_B} U_A + \frac{1}{\theta_B} J_A X - \frac{1}{\theta_B} T_1 \quad (\text{III.22})$$

y

$$U_P = -\frac{1}{\theta_P} U_A + \frac{1}{\theta_P} J_A X + \frac{1}{\theta_P} T_2. \quad (\text{III.23})$$

Con el empleo de las ecuaciones algebraicas (III.22) y (III.23) y las consideraciones tomadas en cuenta para su deducción, el modelo matemático representado por tres ecuaciones diferenciales, ecs. (III.10), puede expresarse solamente en términos de una sola ecuación diferencial que continúa siendo no lineal

$$\frac{d^2 U_A}{dX^2} - \mathcal{R} = 0, \quad (\text{III.24})$$

sujeta a:

$$\text{en } X = -1, \quad U_A = 1, \quad (\text{III.25})$$

$$\text{y en } X = +1 \quad U_A = U_{A\ell}. \quad (\text{III.26})$$

Que además debe cumplir con:

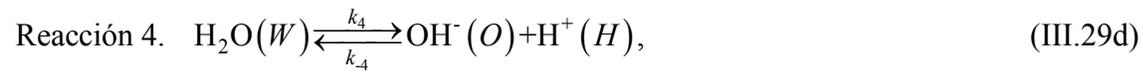
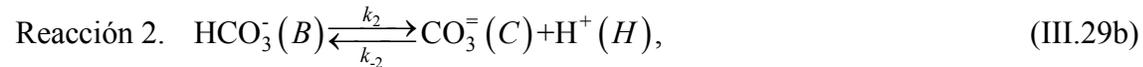
$$\bar{U}_M = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} (U_B + U_P) dX \quad (\text{III.27})$$

y

$$J_A = -\left. \frac{dU_A}{dX} \right|_{X=-1} = -\left. \frac{dU_A}{dX} \right|_{X=+1}. \quad (\text{III.28})$$

III.4. Descripción del problema de transporte de CO₂ en soluciones de bicarbonato de sodio acuoso soportadas en un medio poroso

El mecanismo del transporte aumentado del CO₂ a través de soluciones de bicarbonato de sodio considera que varias reacciones químicas reversibles ocurren simultáneamente en un medio acuoso que se encuentra en un rango de $5 \leq \text{pH} \leq 9$. Las reacciones principales son las que se muestran a continuación [Meldon y col., 1982]:



donde k_i y k_{-i} son constantes de velocidad de reacción directa e inversa, respectivamente. En los paréntesis aparecen las letras que se usarán en el modelo matemático para representar a cada una de las especies químicas.

Las expresiones cinéticas de las reacciones químicas reversibles, ecs. (III.29), se definen como:

$$R_1 = k_1 \left(C_A - \frac{1}{K_1} C_B C_H \right), \quad (\text{III.30a})$$

$$R_2 = k_2 \left(C_B - \frac{1}{K_2} C_C C_H \right), \quad (\text{III.30b})$$

$$R_3 = k_3 \left(C_A C_O - \frac{1}{K_3} C_B \right), \quad (\text{III.30c})$$

y

$$R_4 = k_4 \left(C_W - \frac{1}{K_4} C_H C_O \right), \quad (\text{III.30d})$$

donde K_i es una relación entre las constantes de velocidad de reacción directa e inversa para la reacción i y se define como $K_i = k_i / k_{-i}$.

Las reacciones químicas junto con el fenómeno de difusión se llevan a cabo en una membrana de espesor ℓ que contiene a la solución acuosa de bicarbonato de sodio soportada en un medio polimérico impermeable a todas las especies.

La Fig. III.6 representa un esquema de este sistema donde la fase σ representa al medio polimérico y la fase β representa el medio acuoso, que es donde se llevan a cabo las reacciones químicas, ecs. (III.29a a III.29d).

La región cercana a la frontera de la membrana que está expuesta a la fase donde la presión parcial del CO_2 es mayor, es la región donde las reacciones 1 y 3 ocurren en forma directa, es decir, el CO_2 se consume para producir bicarbonato. Mientras tanto, en esa misma región, las reacciones 2 y 4 ocurren en forma inversa. Ahora, en la región cercana a la otra frontera, la cual está expuesta a la fase donde la presión parcial del CO_2 es menor, las reacciones 2 y 4 ocurren en forma directa y las reacciones 1 y 3 ocurren en forma inversa, es decir, se lleva a cabo la descomposición del bicarbonato para producir CO_2 .

Por lo tanto, el transporte del CO_2 es causado por su difusión a través de la membrana debido a su gradiente de presiones parciales que existe entre las fases gaseosas adyacentes a la membrana, la dirección del transporte va desde la fase de alta

presión a la fase de baja presión. Además, el transporte del CO_2 también puede ser causado por la formación del bicarbonato y su difusión a través de la membrana. Por lo tanto, el transporte del CO_2 dentro de la membrana se incrementa con la presencia de las reacciones químicas, dando lugar al fenómeno de transporte aumentado.

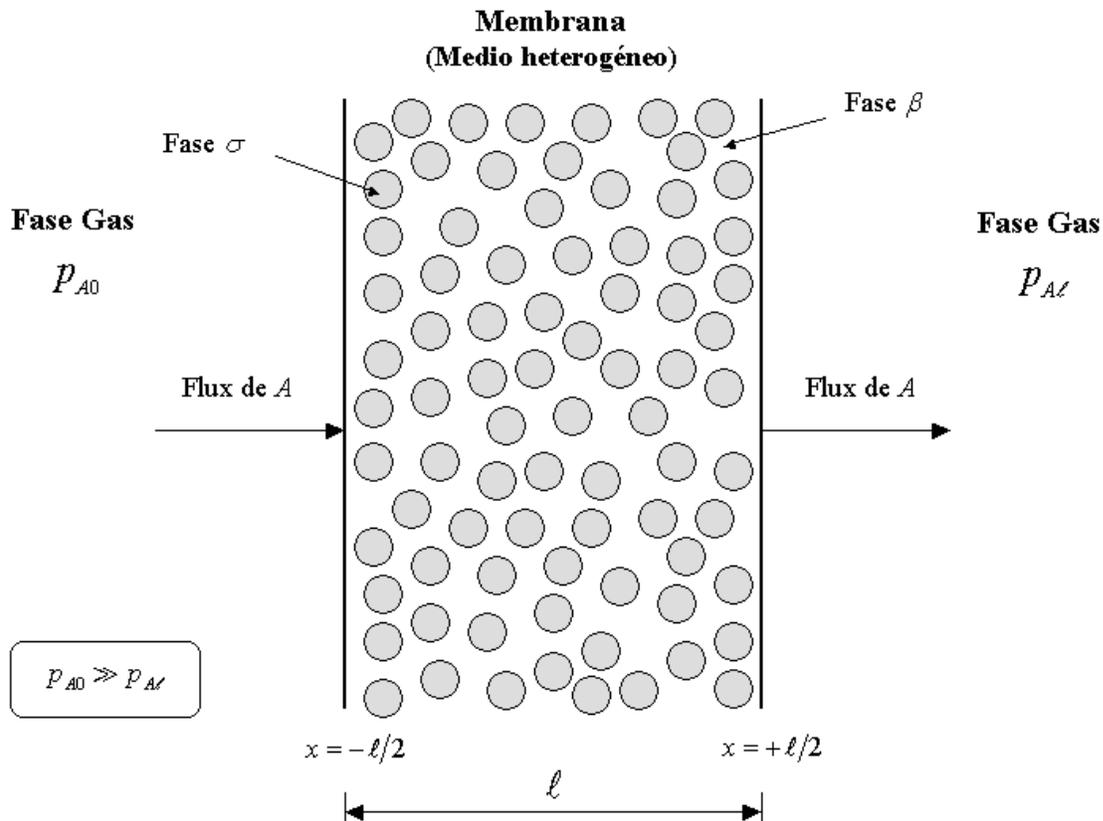


Figura III.6 Representación esquemática de la difusión unidireccional a través de una solución líquida reactiva soportada en un medio poroso.

Ahora bien, de las cuatro reacciones descritas, la disociación del bicarbonato, ec. (III.29b), y la disociación del agua, ec. (III.29d), ocurren instantáneamente y se consideran en equilibrio (Meldon y col., 1982). Por lo tanto, las reacciones de

hidratación, ecs. (III.2a - III.2c), son las etapas limitantes del proceso de transporte del CO_2 .

Además, las concentraciones del CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ y OH^- son suficientemente bajas a modo que se puede considerar al medio acuoso como una solución diluida donde el solvente es el H_2O .

III.4.1. Ecuaciones del modelo

Considerando un sistema isotérmico y aplicando la técnica del promedio volumétrico, Ochoa-Tapia y col. (1991) encontraron que la forma de la ecuación de conservación para cada una de las especies reaccionantes es

$$\varepsilon_\beta \frac{\partial \langle C_i \rangle^\beta}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon_\beta \mathcal{D}_i \cdot \nabla \langle C_i \rangle^\beta) + \nu_i \varepsilon_\beta \langle R \rangle^\beta + \sum_{j=1}^{j=nc} \nabla \cdot (\varepsilon_\beta H_{ij} \cdot \nabla \langle C_j \rangle^\beta), \quad (\text{III.31})$$

donde $i = A, B, C, H, O$ y W , $\langle C_i \rangle^\beta$ es la concentración de la especie i en la fase líquida, \mathcal{D}_i es la difusividad efectiva de la especie i , R es la expresión de velocidad de reacción, ν_i es el coeficiente estequiométrico de la especie i , ε_β es la fracción hueca del medio líquido, nc se refiere al número total de especies químicas en el sistema. El último término de la ec. (III.31) es un flux difusivo interactivo (Ochoa-Tapia y col., 1991), el cual es generado por la presencia de una fase sólida inerte en la película líquida y H_{ij} es un coeficiente de transporte interactivo generado por las fases del medio heterogéneo.

Ochoa-Tapia y col. (1991) incluyeron consideraciones adicionales para el desarrollo de la solución numérica de las ecuaciones del modelo, y estas son similares a las del problema $A + B \rightleftharpoons P$: estado estacionario y transporte de masa unidireccional.

III.4.2. Definición de variables, parámetros y números adimensionales

Definiendo las siguientes variables y parámetros adimensionales:

$$U_i = \frac{\langle C_i \rangle^\beta}{\alpha p_{A0}}, \quad (\text{III.32})$$

$$X = \frac{x}{\ell/2}, \quad (\text{III.33})$$

$$\theta_i = \frac{\mathcal{D}_i}{\mathcal{D}_A}, \quad (\text{III.34})$$

$$h_{ij} = \frac{H_{ij}}{\mathcal{D}_A}, \quad (\text{III.35})$$

$$\mathcal{K}_1 = \frac{K_1}{\alpha p_{A0}}, \quad (\text{III.36})$$

$$\mathcal{K}_2 = \frac{K_2}{\alpha p_{A0}}, \quad (\text{III.37})$$

$$\mathcal{K}_3 = K_3(\alpha p_{A0}), \quad (\text{III.38})$$

$$\mathcal{K}_4 = \frac{K_4}{(\alpha p_{A0})^2}, \quad (\text{III.39})$$

$$\Phi_1^2 = \frac{\varepsilon_\beta k_1 \ell^2}{4\mathcal{D}_A} \quad (\text{III.40})$$

y

$$\Phi_3^2 = \frac{\varepsilon_\beta k_3 \ell^2}{4 \mathcal{D}_A} \alpha p_{A0}. \quad (\text{III.41})$$

Es muy importante señalar que para un medio homogéneo la fracción de espacios vacíos en el medio líquido, ε_β , es igual a la unidad y cuando esta fracción hueca sea menor a la unidad se estará considerando un medio heterogéneo.

III.4.3. Ecuaciones del modelo adimensionales

Las ecuaciones del modelo matemático para el problema de CO_2 , en términos de variables adimensionales, se representan como

$$\frac{d}{dX} \left(\theta_A \frac{dU_A}{dX} \right) + \frac{d}{dX} \left(\sum_{j=1}^{j=nc} h_{Aj} \frac{dU_j}{dX} \right) - \mathcal{R} = 0, \quad (\text{III.42})$$

$$\frac{d}{dX} \left(\theta_B \frac{dU_B}{dX} \right) + \frac{d}{dX} \left(\theta_C \frac{dU_C}{dX} \right) + \frac{d}{dX} \left(\sum_{j=1}^{j=nc} (h_{Bj} + h_{Cj}) \frac{dU_j}{dX} \right) + \mathcal{R} = 0, \quad (\text{III.43})$$

y

$$\begin{aligned} \frac{d}{dX} \left(\theta_H \frac{dU_H}{dX} \right) - \frac{d}{dX} \left(\theta_C \frac{dU_C}{dX} \right) - \frac{d}{dX} \left(\theta_O \frac{dU_O}{dX} \right) \\ + \frac{d}{dX} \left(\sum_{j=1}^{j=nc} (h_{Hj} + h_{Cj} + h_{Oj}) \frac{dU_j}{dX} \right) + \mathcal{R} = 0. \end{aligned} \quad (\text{III.44})$$

Este procedimiento fue desarrollado por Gallagher y col. (1986) y adoptado por Ochoa-Tapia y col. (1991). La finalidad de representar así las ecuaciones de conservación es que el término de reacción es el mismo en todas las ecuaciones.

La expresión cinética en términos de variables adimensionales que comprende a ambas reacciones de hidratación, ecs. (III.29a y III.29c), se define como

$$\mathcal{R} = \Phi_1^2 \mathcal{R}_1 + \Phi_3^2 \mathcal{R}_3 = \Phi_1^2 \left(U_A - \frac{1}{\mathcal{K}_1} U_B U_H \right) + \Phi_3^2 \left(U_A U_O - \frac{1}{\mathcal{K}_3} U_B \right). \quad (\text{III.45})$$

Las relaciones de equilibrio adimensionales generadas por las reacciones instantáneas, ecs. (III.29b) y (III.29d), son:

$$U_B \mathcal{K}_2 = U_C U_H \quad \text{y} \quad \mathcal{K}_4 = U_O U_H. \quad (\text{III.46, 47})$$

Las condiciones de frontera a las que están las ecs. (III.42) - (III.44) son:

$$\text{en } X = -1 \quad U_A = 1, \quad (\text{III.48})$$

$$\text{en } X = +1 \quad U_A = U_{A\ell}, \quad (\text{III.49})$$

$$\text{y en } X = \mp 1 \quad \frac{dU_i}{dX} + \sum_{j=1}^{j=nc} h_{ij} \left(\frac{dU_j}{dX} \right) = 0 \quad \text{para } i \neq A. \quad (\text{III.50})$$

Estas condiciones de frontera son similares a las del caso $A+B \rightleftharpoons P$. Sin embargo, para el presente problema la condición adicional debido a la ec. (III.50) involucra a la restricción de electroneutralidad global [Meldon y col., 1982]. Además, considerando que el medio acuoso se encuentra en un rango $5 \leq \text{pH} \leq 9$, esta resulta ser

$$\bar{U}_M = \int_{-1}^{+1} (U_B + 2U_C) dX. \quad (\text{III.51})$$

Cuando las difusividades de B y C son iguales, la restricción se reduce a:

$$\bar{U}_M = U_B + 2U_C, \quad (\text{III.52})$$

donde \bar{U}_M es la concentración global del ion sodio agregada al sistema como bicarbonato de sodio (NaHCO_3). Park y col. (2000) emplearon la ec. (III.52) en el caso del transporte de CO_2 en soluciones de carbonato con aditivos.

III.4.3. Simplificación de las ecuaciones del modelo adimensionales

Siguiendo un procedimiento similar al descrito en III.3.3. para el caso $A + B \rightleftharpoons P$, la integración sucesiva de las ecuaciones del resultantes, después de la adición de la ec. (III.42) con las ecs. (III.43) y (III.44), conduce a los siguientes resultados:

$$U_A + \theta_B U_B + \theta_C U_C = -J_A X + T_1 \quad (\text{III.53})$$

y

$$U_A + \theta_H U_H - \theta_C U_C - \theta_O U_O = -J_A X + T_2. \quad (\text{III.54})$$

Aquí, se puede notar que el término del flux interactivo se despreció, y esto es debido a que en los resultados reportados por Ochoa-Tapia y col. (1991) encontraron que el valor de los coeficientes H_{ij} fue muy pequeño y del orden de 10^{-4} , respecto a los coeficientes \mathcal{D}_i .

La restricción impuesta sobre el rango de pH del sistema permite también despreciar las concentraciones de H y O en la ec. (III.54) [Ochoa-Tapia y col., 1991].

Por lo tanto, la ec. (III.54) puede ser reescrita como

$$U_A - \theta_C U_C = -J_A X + T_2. \quad (\text{III.55})$$

La constante de integración J_A es el flux del CO_2 adimensional evaluado en las fronteras de la membrana, que en estado estacionario es el mismo

$$J_A = -\left. \frac{dU_A}{dX} \right|_{X=-1} = -\left. \frac{dU_A}{dx} \right|_{X=+1}. \quad (\text{III.56})$$

Por otro lado, T_1 y T_2 se definen como

$$T_2 = 1 - J_A - \theta_C U_C \Big|_{X=-1} = U_{Ac} + J_A - \theta_C U_C \Big|_{X=+1} \quad (\text{III.57})$$

y

$$T_1 = 1 - J_A + \theta_B U_B \Big|_{X=-1} + \theta_C U_C \Big|_{X=-1} = U_{Ac} + J_A + \theta_B U_B \Big|_{X=+1} + \theta_C U_C \Big|_{X=+1}. \quad (\text{III.58})$$

En este caso, fue necesario involucrar las concentraciones de B y C evaluadas en las fronteras de la membrana, pero pueden ser calculadas si se conoce la concentración de A , J_A , T_1 y T_2 :

$$U_C = \frac{1}{\theta_C} U_A + \frac{1}{\theta_C} J_A X - \frac{1}{\theta_C} T_2, \quad (\text{III.59})$$

y

$$U_B = -\frac{2}{\theta_B} (U_A + J_A X) + \frac{1}{\theta_B} T_1 + \frac{1}{\theta_B} T_2. \quad (\text{III.60})$$

Finalmente, con el empleo de las ecuaciones algebraicas (III.59) y (III.60) y las consideraciones tomadas en cuenta para su deducción, el modelo matemático representado por tres ecuaciones diferenciales, ecs. (III.42) – (III.44), puede expresarse solamente en términos de una sola ecuación diferencial no lineal

$$\frac{d^2 U_A}{dX^2} - \mathcal{R} = 0, \quad (\text{III.61})$$

sujeta a

$$\text{en } X = -1, \quad U_A = 1, \quad (\text{III.62})$$

$$\text{y en } X = +1, \quad U_A = U_{A\ell}, \quad (\text{III.63})$$

que además debe cumplir

$$\bar{U}_M = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} (U_B + 2U_C) dX \quad (\text{III.64})$$

y

$$J_A = - \left. \frac{dU_A}{dX} \right|_{X=-1} = - \left. \frac{dU_A}{dX} \right|_{X=+1}. \quad (\text{III.65})$$

La expresión de velocidad de reacción, ec. (III.45), puede describirse como

$$\mathcal{R} = \Phi_1^2 \mathcal{R}_1 + \Phi_3^2 \mathcal{R}_3 = \Phi_1^2 \left(U_A - \frac{\mathcal{K}_2}{\mathcal{K}_1} \frac{(U_B)^2}{U_C} \right) + \Phi_3^2 \left(\frac{\mathcal{K}_4}{\mathcal{K}_2} \frac{U_A U_C}{U_B} - \frac{1}{\mathcal{K}_3} U_B \right), \quad (\text{III.66})$$

donde las concentraciones de H y O se substituyeron en términos de las concentraciones de B y C , empleando las relaciones de equilibrio, ecs. (III.46) y (III.47).

A continuación se presenta de manera general la solución analítica aproximada para el problema del transporte aumentado, y finalmente los resultados obtenidos para cada uno de los sistemas propuestos.

III.5. Desarrollo de la solución aproximada

Como se mencionó en el capítulo II, para obtener la solución aproximada se empleará un método que consiste linealizar el término de velocidad de reacción de las ecuaciones del modelo de transporte y reacción. La expansión en series de Taylor del término de velocidad de reacción se evaluó alrededor de las fronteras de la membrana, es decir en $X = \mp 1$, ya que en esas fronteras la concentración de la especie permeante es conocida. Esto, conduce a dividir artificialmente a la membrana en dos regiones simétricas en cuanto a su espesor, tal como se muestra en la Fig. III.7, teniendo ecuaciones válidas para cada una de ellas, las cuales se relacionan mediante condiciones de continuidad que se deben imponer en el centro de la membrana.

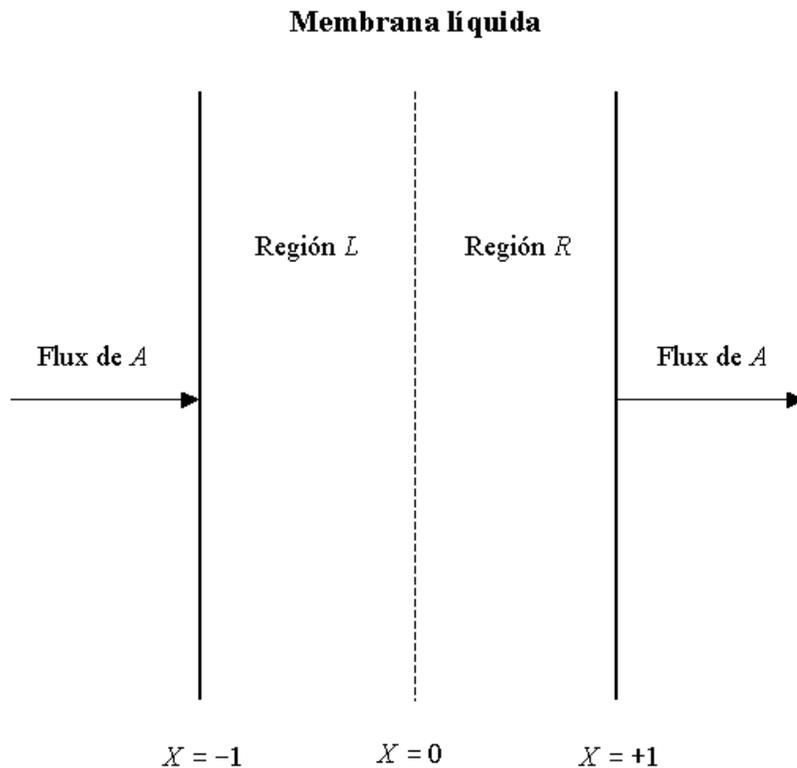


Figura III.7 Esquema de la membrana líquida dividida en dos regiones.

La representación de la expansión en series de Taylor del término de velocidad de reacción, despreciando los términos de segundo orden y superiores, se describe como:

$$\mathcal{R}_k \approx \mathcal{R}|_{X=\mp 1} + \sum_{i=1}^{i=nc} \left. \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial U_i} \right|_{X=\mp 1} (U_{i,k} - U_i|_{X=\mp 1}), \quad (\text{III.67})$$

donde el subíndice k indica la región donde se considera que es válida la representación lineal del término de velocidad de reacción: $k = L$ para $-1 \leq X \leq 0$ y $k = R$ para $0 \leq X \leq +1$, con las concentraciones y derivadas evaluadas en $X = -1$ y en $X = +1$, respectivamente.

El segundo término de la ec. (III.67) sugiere establecer relaciones de concentraciones de todas las especies reactantes respecto a la de una sola especie, que Marroquín y col. (1998) llaman “*componente clave*”. Para los sistemas considerados aquí, se eligió como “*componente clave*” a la especie permeante, A .

En las secciones anteriores se derivaron las expresiones analíticas que relacionan a las concentraciones de B y P con respecto a la de A , ecs. (III.22) y (III.23), para el caso $A + B \rightleftharpoons P$, y de B y C con respecto a la de A , ecs. (III.59) y (III.60), para el caso del transporte de CO_2 . Sustituyendo esas expresiones en la ec. (III.67) se obtiene la representación aproximada del término de velocidad de reacción correspondiente a cada problema, que resulta ser una expresión lineal de la forma,

$$\mathcal{R}_k = \varphi_k^2 U_{A,k} + \alpha_k X + \beta_k, \quad (\text{III.68})$$

donde φ_k^2 es un número de Damköhler modificado que agrupa al número o números de Damköhler generados por las reacciones químicas; α_k y β_k son constantes que representan términos cinéticos de orden cero. Estos parámetros y coeficientes se definen a continuación para cada uno de los sistemas considerados.

Para el sistema $A + B \rightleftharpoons P$:

$$\varphi_k^2 = \Phi^2 \left[\frac{\partial \mathcal{R}}{\partial U_A} \Big|_{X=\mp 1} + \frac{1}{\theta_B} \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial U_B} \Big|_{X=\mp 1} - \frac{1}{\theta_P} \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial U_P} \Big|_{X=\mp 1} \right], \quad (\text{III.69})$$

$$\alpha_k = \Phi^2 \left(\frac{1}{\theta_B} \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial U_B} \Big|_{X=\mp 1} - \frac{1}{\theta_P} \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial U_P} \Big|_{X=\mp 1} \right) \quad (\text{III.70})$$

y

$$\begin{aligned} \beta_k = -\Phi^2 \left[\mathcal{R} \Big|_{X=\mp 1} + \left(\frac{\partial \mathcal{R}}{\partial U_A} \Big|_{X=\mp 1} \right) (U_A \Big|_{X=\mp 1}) \right. \\ \left. - \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial U_B} \Big|_{X=\mp 1} \left(\frac{\Gamma_1}{\theta_B} + U_B \Big|_{X=\mp 1} \right) + \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial U_P} \Big|_{X=\mp 1} \left(\frac{\Gamma_2}{\theta_P} - U_P \Big|_{X=\mp 1} \right) \right]. \end{aligned} \quad (\text{III.71})$$

Para el sistema de transporte de CO_2 :

$$\begin{aligned} \varphi_k^2 = \Phi_1^2 \left[\frac{\partial \mathcal{R}_1}{\partial U_A} \Big|_{X=\mp 1} - \frac{2}{\theta_B} \frac{\partial \mathcal{R}_1}{\partial U_B} \Big|_{X=\mp 1} + \frac{1}{\theta_C} \frac{\partial \mathcal{R}_1}{\partial U_C} \Big|_{X=\mp 1} \right] \\ + \Phi_3^2 \left[\frac{\partial \mathcal{R}_3}{\partial U_A} \Big|_{X=\mp 1} - \frac{2}{\theta_B} \frac{\partial \mathcal{R}_3}{\partial U_B} \Big|_{X=\mp 1} + \frac{1}{\theta_C} \frac{\partial \mathcal{R}_3}{\partial U_C} \Big|_{X=\mp 1} \right], \end{aligned} \quad (\text{III.72})$$

$$\alpha_k = \Phi_1^2 \left[\left(-\frac{2}{\theta_B} \frac{\partial \mathcal{R}_1}{\partial U_B} \Big|_{X=\mp 1} + \frac{1}{\theta_C} \frac{\partial \mathcal{R}_1}{\partial U_C} \Big|_{X=\mp 1} \right) J_A \right]$$

$$+ \Phi_3^2 \left[\left(-\frac{2}{\theta_B} \frac{\partial \mathcal{R}_3}{\partial U_B} \Big|_{X=\mp 1} + \frac{1}{\theta_C} \frac{\partial \mathcal{R}_3}{\partial U_C} \Big|_{X=\mp 1} \right) J_A \right] \quad (\text{III.73})$$

y

$$\begin{aligned} \beta_k = & \Phi_1^2 \mathcal{R}_1 \Big|_{X=\mp 1} + \Phi_3^2 \mathcal{R}_3 \Big|_{X=\mp 1} - \left(\Phi_1^2 \frac{\partial \mathcal{R}_1}{\partial U_A} \Big|_{X=\mp 1} + \Phi_3^2 \frac{\partial \mathcal{R}_3}{\partial U_A} \Big|_{X=\mp 1} \right) (U_A \Big|_{X=\mp 1}) \\ & + \left(\Phi_1^2 \frac{\partial \mathcal{R}_1}{\partial U_B} \Big|_{X=\mp 1} + \Phi_3^2 \frac{\partial \mathcal{R}_3}{\partial U_B} \Big|_{X=\mp 1} \right) \left(\frac{T_1}{\theta_B} + \frac{T_2}{\theta_B} - U_B \Big|_{X=\mp 1} \right) \\ & + \left(\Phi_1^2 \frac{\partial \mathcal{R}_1}{\partial U_C} \Big|_{X=\mp 1} + \Phi_3^2 \frac{\partial \mathcal{R}_3}{\partial U_C} \Big|_{X=\mp 1} \right) \left(-\frac{T_2}{\theta_C} - U_C \Big|_{X=\mp 1} \right). \end{aligned} \quad (\text{III.74})$$

Las derivadas de las velocidades de reacción respecto a las concentraciones se obtuvieron sin mayores complicaciones y en el **Apéndice A** pueden consultarse las expresiones analíticas para cada uno de los sistemas en estudio.

Ahora, substituyendo la ec. (III.68) en las ecs. (III.24) ó (III.61) se obtiene el modelo aproximado que resulta ser una ecuación diferencial lineal para cada región.

Región *L*

$$\frac{d^2 U_{A,L}}{dX^2} - \varphi_L^2 U_{A,L} = \alpha_L X + \beta_L \quad \text{válida en: } -1 \leq X \leq 0. \quad (\text{III.75})$$

Región *R*

$$\frac{d^2 U_{A,R}}{dX^2} - \varphi_R^2 U_{A,R} = \alpha_R X + \beta_R \quad \text{válida en: } 0 \leq X \leq +1. \quad (\text{III.76})$$

Las ecs. (III.75) y (III.76) están sujetas a las siguientes condiciones de frontera y condiciones de continuidad de concentraciones y fluxes de la especie permeante

$$\text{en } X = -1, \quad U_{A,L} = 1, \quad (\text{III.77})$$

$$\text{en } X = +1, \quad U_{A,L} = U_{A\ell}, \quad (\text{III.78})$$

$$\text{en } X = 0, \quad U_{A,L} = U_{A,R}, \quad (\text{III.79})$$

$$\text{y en } X = 0, \quad \frac{dU_{A,L}}{dX} = \frac{dU_{A,R}}{dX}. \quad (\text{III.80})$$

Además, la solución debe satisfacer las siguientes restricciones, de las cuales una de ellas es particular de cada sistema

$$\left. \frac{dU_{A,L}}{dX} \right|_{X=-1} = \left. \frac{dU_{A,R}}{dX} \right|_{X=+1}. \quad (\text{III.81})$$

Para el sistema $A + B \rightleftharpoons P$:

$$\bar{U}_M = \frac{1}{2} \int_{-1}^0 (U_{B,L} + U_{P,L}) dX + \frac{1}{2} \int_0^{+1} (U_{B,R} + U_{P,R}) dX. \quad (\text{III.82})$$

Para el sistema de transporte de CO_2 :

$$\bar{U}_M = \frac{1}{2} \int_{-1}^0 (U_{B,L} + 2U_{C,L}) dX + \frac{1}{2} \int_0^{+1} (U_{B,R} + 2U_{C,R}) dX. \quad (\text{III.83})$$

Como se puede apreciar, las ecuaciones del modelo aproximado descritas anteriormente son útiles tanto para el sistema donde ocurre una reacción de la forma $A + B \rightleftharpoons P$ como para el problema de transporte de CO_2 . La diferencia radica en las

definiciones de los parámetros y constantes del modelo aproximado, y en la restricción que debe satisfacer cada uno de los sistemas, ecs. (III.82) y (III.83).

La solución de las ecs. (III.75) y (III.76) conduce a obtener directamente las expresiones analíticas de los perfiles de concentración de la especie permeante, A , para cada región.

Región L

$$U_{A,L} = A_L \sinh\left(\left(\sqrt{\varphi_L^2}\right)X\right) + B_L \cosh\left(\left(\sqrt{\varphi_L^2}\right)X\right) - \frac{\alpha_L}{\varphi_L^2} X - \frac{\beta_L}{\varphi_L^2}. \quad (\text{III.84})$$

Región R

$$U_{A,R} = A_R \sinh\left(\left(\sqrt{\varphi_R^2}\right)X\right) + B_R \cosh\left(\left(\sqrt{\varphi_R^2}\right)X\right) - \frac{\alpha_R}{\varphi_R^2} X - \frac{\beta_R}{\varphi_R^2}. \quad (\text{III.85})$$

Donde A_L , A_R , B_L y B_R son constantes de integración que se evalúan con las condiciones de frontera y de continuidad, ecs. (III.77) a (III.80), y sus definiciones son:

$$A_L = \left(\frac{\varphi_R}{\varphi_L \tanh(\varphi_R) + \varphi_R \tanh(\varphi_L)} \right) \left[\left(U_{Ac} + \frac{1}{\varphi_R^2} (\alpha_R + \beta_R) \right) \left(\frac{1}{\cosh(\varphi_R)} \right) - \left(1 - \frac{1}{\varphi_L^2} (\alpha_L - \beta_L) \right) \left(\frac{1}{\cosh(\varphi_L)} \right) + \left(\frac{\alpha_L}{\varphi_L^2} - \frac{\alpha_R}{\varphi_R^2} \right) \left(\frac{\tanh(\varphi_R)}{\varphi_R} \right) + \frac{\beta_L}{\varphi_L^2} - \frac{\beta_R}{\varphi_R^2} \right], \quad (\text{III.86})$$

$$A_R = \frac{\varphi_L}{\varphi_R} A_L - \frac{\alpha_L}{\varphi_R \varphi_L^2} + \frac{\alpha_R}{\varphi_R^3}, \quad (\text{III.87})$$

$$B_L = \left(\frac{1}{\cosh(\varphi_L)} \right) \left(A_L \sinh(\varphi_L) + 1 - \frac{1}{\varphi_L^2} (\alpha_L - \beta_L) \right), \quad (\text{III.88})$$

y

$$B_R = \left(\frac{1}{\cosh(\varphi_R)} \right) \left(A_R \sinh(\varphi_R) + U_{Ac} - \frac{1}{\varphi_L^2} (\alpha_R - \beta_R) \right), \quad (\text{III.89})$$

Una vez obtenidas las expresiones de los perfiles de concentración de la especie permeante, A , se puede calcular el factor de aumento. En la sección III.1.4. se describió la definición de este factor, ec. (III.1), que es una relación entre el flux de la especie permeante que considera los efectos de la reacción química y el flux de la especie permeante en ausencia de reacción química o puramente difusivo

$$F + 1 = \frac{2J_A}{(1 - U_{Ac})}, \quad (\text{III.90})$$

donde el flux J_A se obtiene fácilmente al derivar la ec. (III.84) ó (III.85) respecto a la variable X y evaluar dicha expresión en la frontera de la membrana correspondiente.

También es posible obtener una expresión analítica de las restricciones descritas por las ecs. (III.82) y (III.83).

Para el sistema $A + B \rightleftharpoons P$:

$$\begin{aligned} \bar{U}_M = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\theta_B} - \frac{1}{\theta_P} \right) & \left\{ \left[\frac{A_L}{\varphi_L} \left(1 - \frac{1}{\cosh(\varphi_L)} \right) + \left(1 - \frac{\alpha_L}{\varphi_L^2} + \frac{\beta_L}{\varphi_L^2} \right) \left(\frac{\tanh(\varphi_L)}{\varphi_L} \right) + \frac{\alpha_L}{2\varphi_L^2} - \frac{\beta_L}{\varphi_L^2} \right] \right. \\ & \left. - \left[\frac{A_R}{\varphi_R} \left(1 - \frac{1}{\cosh(\varphi_R)} \right) - \left(U_A|_{X=+1} + \frac{\alpha_R}{\varphi_R^2} + \frac{\beta_R}{\varphi_R^2} \right) \left(\frac{\tanh(\varphi_R)}{\varphi_R} \right) + \frac{\alpha_R}{2\varphi_R^2} + \frac{\beta_R}{\varphi_R^2} \right] \right\} \\ & - \frac{T_1}{\theta_B} + \frac{T_2}{\theta_P}. \end{aligned} \quad (\text{III.91})$$

Para el sistema de transporte de CO₂:

$$\begin{aligned} \bar{U}_M = & \left(-\frac{1}{\theta_B} + \frac{1}{\theta_C} \right) \left\{ \left[\frac{A_L}{\varphi_L} \left(1 - \frac{1}{\cosh(\varphi_L)} \right) + \left(1 - \frac{\alpha_L}{\varphi_L^2} + \frac{\beta_L}{\varphi_L^2} \right) \left(\frac{\tanh(\varphi_L)}{\varphi_L} \right) + \frac{\alpha_L}{2\varphi_L^2} - \frac{\beta_L}{\varphi_L^2} \right] \right. \\ & \left. - \left[\frac{A_2}{\varphi_R} \left(1 - \frac{1}{\cosh(\varphi_R)} \right) - \left(U_{Ae} + \frac{\alpha_R}{\varphi_R^2} + \frac{\beta_R}{\varphi_R^2} \right) \left(\frac{\tanh(\varphi_R)}{\varphi_R} \right) + \frac{\alpha_R}{2\varphi_R^2} + \frac{\beta_R}{\varphi_R^2} \right] \right\} \\ & + \frac{T_1}{\theta_B} + \frac{T_2}{\theta_B} - \frac{2T_2}{\theta_C}. \end{aligned} \quad (\text{III.92})$$

Este resultado es posible debido a que el método permite obtener expresiones analíticas de los perfiles de concentración.

En general, en los trabajos reportados en la literatura, esta restricción que originalmente es establecida como una integral no se resuelve analíticamente, se emplean métodos de integración numéricos o simplificaciones (Teramoto, 1994; Park y col., 2002).

Finalmente, también cabe mencionar que de manera independiente al desarrollo matemático presentado anteriormente, en este trabajo se desarrolló una solución analítica exacta para obtener el factor de aumento cuando la reacción química o reacciones químicas reversibles se encuentran en equilibrio (**ver Apéndice B**). El factor de aumento en equilibrio es el máximo que se puede alcanzar y su valor varía dependiendo del gradiente de concentración de *A*, de la concentración de acarreador, \bar{U}_M , y de los valores de los parámetros fisicoquímicos.

Por lo tanto, las predicciones de la solución aproximada deben tender hacia el límite de equilibrio a medida que el módulo de Thiele tienda a infinito.

III.6. Resultados y discusión

La validación de la solución aproximada se llevó a cabo a través de la predicción de perfiles de concentración y factores de aumento, y su comparación con resultados de soluciones numéricas, resultados de otras soluciones aproximadas y datos experimentales reportados en la literatura.

III.6.1. Evaluación de la solución aproximada para el problema del transporte aumentado donde ocurre una reacción de la forma $A + B \rightleftharpoons P$

Para la evaluación es necesario conocer los valores las concentraciones de A en las fronteras de la membrana, C_{A0} y C_{Al} , así como el espesor de la membrana, ℓ , la concentración inicial de acarreador, \bar{C}_M , y los valores de los parámetros fisicoquímicos: \mathcal{D}_A , \mathcal{D}_B , \mathcal{D}_P , k_1 y k_{-1} .

Pero, esta información no es suficiente debido a que en las expresiones analíticas de los perfiles de concentración aparecen parámetros que no se conocen, J_A , T_1 y T_2 . Así que, se implementó un método iterativo para la solución de un conjunto de ecuaciones algebraicas no lineales, porque T_1 y T_2 están presentes de manera implícita en los números de Damköhler modificados, ec. (III.69), y estos son parte de los argumentos de las funciones hiperbólicas que aparecen en las expresiones analíticas de los perfiles de concentración de la especie permeante, ecs. (III.84) y (III.85).

El algoritmo para la evaluación de la solución aproximada se reporta en el **Apéndice C**. Con ese algoritmo se desarrolló un programa de cómputo usando el compilador DIGITALTM Visual Fortran.

III.6.1.1. Valores de los parámetros fisicoquímicos

Para el análisis de resultados, se emplearon parámetros fisicoquímicos reportados en el estudio de la difusión de oxígeno en soluciones de hemoglobina (Kutchai y col., 1970). Los valores de estos parámetros describen en la Tabla III.1.

Tabla III.1 Parámetros fisicoquímicos empleados para la evaluación del problema de transporte aumentado donde ocurre una reacción $A + B \rightleftharpoons P$. Kutchai y col. (1970).

Parámetro	Unidades
$C_{A0} = 1.7 \times 10^{-4}$	M
$C_{Ac} = 0, 6.8 \times 10^{-5}$	M
$\bar{C}_M = 2.0 \times 10^{-2}$	M
$k_1 = 1.8 \times 10^{+6}$	$M^{-1} s^{-1}$
$k_{-1} = 67.3$	s^{-1}
$\mathcal{D}_A = 6.0 \times 10^{-6}$	$cm^2 s^{-1}$
$\mathcal{D}_B = 5.0 \times 10^{-8}$	$cm^2 s^{-1}$

III.6.1.2. Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento para el caso de difusividades iguales

La Fig. III.8, muestra el efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento para diferentes concentraciones de A en la frontera de baja concentración de la membrana y considerando difusividades iguales del acarreador y complejo ($\mathcal{D}_B = \mathcal{D}_P$).

Las predicciones de la solución aproximada se compararon con resultados de la solución numérica del problema no lineal desarrollada por Kutchai y col. (1970) para los casos en los que la concentración adimensional de A en la frontera de baja concentración es 0 y 0.4. Se puede apreciar que la solución aproximada reproduce satisfactoriamente los resultados de la solución numérica en todo el dominio de números de Damköhler. También se presentan predicciones aproximadas para cuando la concentración de A en la frontera de baja concentración es 0.1, 0.2, 0.3, y 0.5, de esto lo único que se puede

apreciar es que a números de Damköhler grandes, las predicciones aproximadas del factor de aumento reproducen la asíntota de equilibrio.

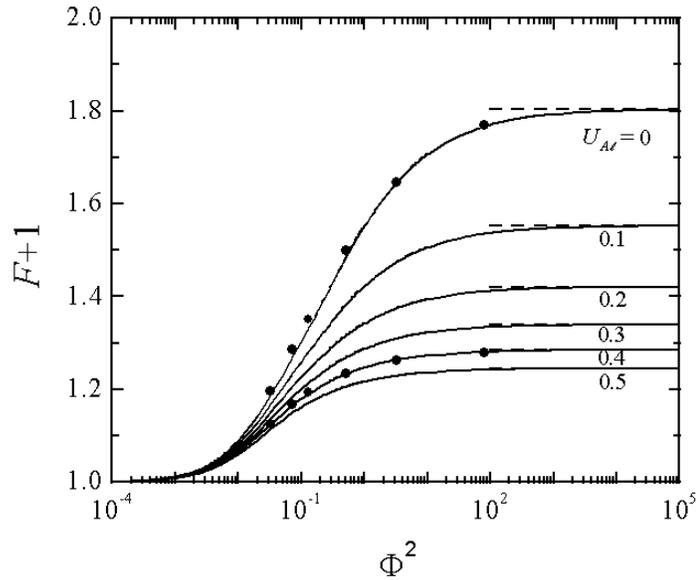


Figura III.8 Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento para diferentes concentraciones de A en la frontera de baja concentración. • Solución numérica (Kutchai y col., 1970); — Solución aproximada (Este trabajo); ---- Solución en el equilibrio (Este trabajo).

Es importante mencionar que en la solución de este problema empleando métodos numéricos, frecuentemente se presentan problemas de convergencia cuando se requieren cálculos cercanos al régimen de equilibrio, es decir, a medida que se incrementa el número de Damköhler. Además, para obtener resultados numéricos adecuados se requieren pasos de integración muy pequeños, lo cual causa mayor gasto de tiempo computacional cuando se compara con el tiempo que requiere la evaluación de una solución analítica o semianalítica.

En este trabajo se desarrolló una solución numérica empleando el método de diferencias finitas y se encontró que la solución numérica solo fue convergente hasta con

números de Damköhler de alrededor de 2, que para el caso de $U_{Ac} = 0$ mostrado en la Fig. III.8 se puede constatar que corresponde a un factor de aumento de 1.6. Este valor se encuentra muy cerca del régimen de equilibrio ya que el factor de aumento en equilibrio es 1.8036.

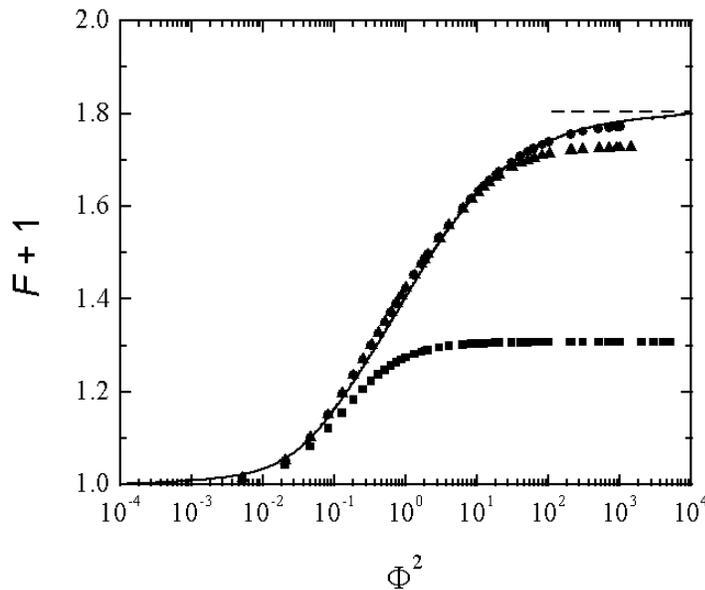


Figura III.9 Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento para el caso $U_{Ac} = 0$. • 4 elementos y 8 puntos de colocación; ▲ 3 elementos y 5 puntos de colocación; ■ 2 elementos y 1 punto de colocación; — Solución aproximada (Este trabajo); ---- Solución en el equilibrio (Este trabajo).

Recientemente, en este trabajo también se desarrolló una solución numérica empleando el método de colocación ortogonal en elemento finito. Aquí, también se encontró que los problemas de convergencia se presentan cuando se consideran números de Damköhler grandes en la evaluación de la solución, tal como se muestra en la Fig. III.9. Es importante mencionar es que los problemas de convergencia se reducen al disminuir los elementos y puntos de colocación en la evaluación de la solución. Sin embargo, los resultados que se obtienen no son los adecuados debido a que, a medida

que el número de Damköhler se incrementa, estos no reproducen la asíntota del equilibrio (ver Fig. III.9).

Algunas similitudes que se encontraron entre los métodos de colocación ortogonal y el método aproximado empleado en este trabajo es que, su aplicación al problema de transporte aumentado que originalmente está descrito por un conjunto de ecuaciones diferenciales lo reduce a un conjunto de ecuaciones algebraicas no lineales.

La principal ventaja que presenta el método aproximado respecto al método de colocación ortogonal es que la solución que se obtiene con el método aproximado no presenta problemas de convergencia cuando se evalúan números de Damköhler grandes. Además, con el método de colocación ortogonal se presenta un incremento de tiempo computacional al considerarse un mayor número de elementos y puntos de colocación en la evaluación de la solución numérica, respecto al tiempo requerido para la evaluación de la solución aproximada. Entre las desventajas del método aproximado respecto al método de colocación ortogonal se puede mencionar que en el método de colocación ortogonal no hay necesidad de resolver analíticamente ninguna ecuación diferencial. Sin embargo, es importante recordar que con el método aproximado, una vez obtenida la solución aproximada para un problema específico, ésta puede extenderse fácilmente a otros casos para evaluar distintas expresiones cinéticas sin la necesidad de resolver nuevamente ecuaciones diferenciales.

III.6.1.3. Efecto de la constante de equilibrio sobre el factor de aumento para el caso de difusividades diferentes

En la Fig. III.9 se muestra cómo varía el factor de aumento con la constante de equilibrio adimensional, cuando la relación de difusividades del complejo y del acarreador es igual a la unidad.

En la Fig. III.9 se puede apreciar que los resultados de la solución aproximada reproducen satisfactoriamente los resultados de la solución numérica desarrollada por Basaran y col. (1989). Los resultados numéricos fueron leídos de la Fig. 7 del trabajo de Basaran y col. (1989), empleando un software llamado Didger[®] 2.

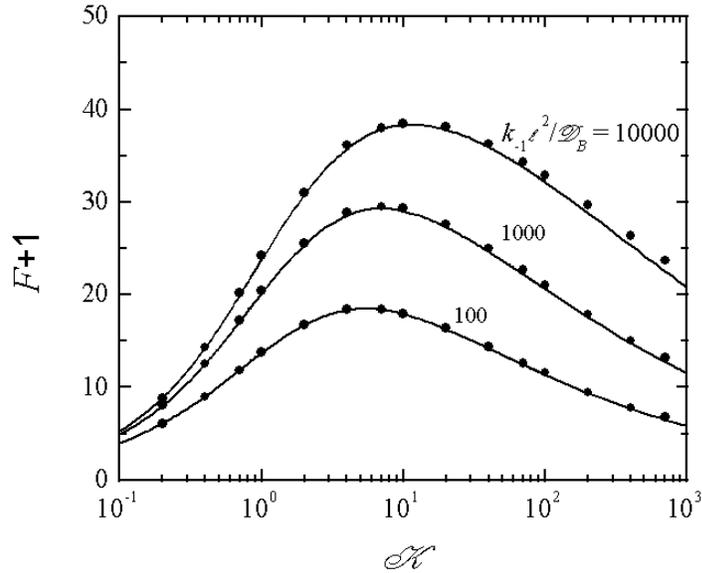


Figura III.10 Efecto de la constante de equilibrio sobre el factor de aumento para $\mathcal{D}_B = \mathcal{D}_P$. • Solución numérica (Basaran y col., 1989); — Solución aproximada (Este trabajo).

III.6.1.4. Efecto de la constante de equilibrio sobre el factor de aumento para el caso de difusividades diferentes

Las Figs. III.11 muestran la variación del factor de aumento con la constante de equilibrio adimensional, para dos casos en los que $\mathcal{D}_B \neq \mathcal{D}_P$. En estos casos, las predicciones aproximadas también reproducen satisfactoriamente los resultados exactos.

La presencia de factores de aumento óptimos para cada una de las relaciones $k_{-1} \ell^2 / \mathcal{D}_B$ en las Figs. III.10 y III.11, tiene una explicación física (Basaran y col., 1989). Cuando la constante de equilibrio adimensional, $\mathcal{K} = k_1 / k_{-1}(\alpha p_{A0})$, es pequeña, significa que la velocidad de reacción directa es lenta, por lo tanto el acarreador se utiliza poco. En otras palabras, el acarreador no puede unirse al gas A lo suficientemente rápido en la frontera de alta concentración de la membrana y esto se refleja en bajos factores de aumento.

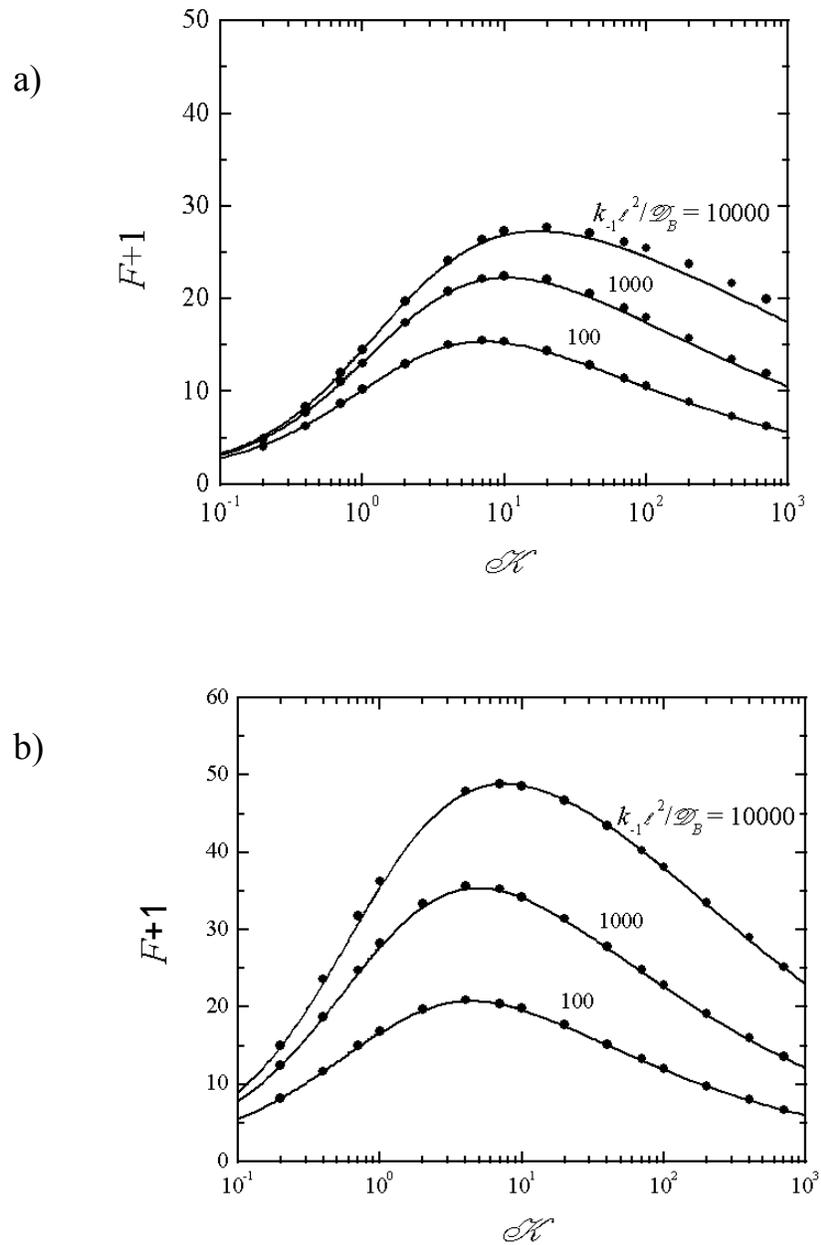


Figura III.11 Efecto de la constante de equilibrio sobre el factor de aumento. • Solución numérica (Basaran y col., 1989); — Solución aproximada (Este trabajo). **a)** $\mathcal{D}_p/\mathcal{D}_B = 0.5$. **b)** $\mathcal{D}_p/\mathcal{D}_B = 2$.

Ahora bien, cuando \mathcal{N} es muy grande, la velocidad de reacción inversa es lenta, lo que produce que el complejo se sature, es decir, que no puede disociarse lo suficientemente rápido en la frontera de baja concentración de la membrana para que el acarreador retorne al otro extremo de la membrana y siga reaccionando con el gas A que se está alimentando. Esto también inhibe el incremento de la transferencia de masa de A a través de la membrana, de tal forma que el factor de aumento óptimo se encuentra entre estos dos extremos, donde las condiciones de operación son factibles.

III.6.1.5. Perfiles de concentración en la membrana líquida

Los perfiles de concentración para el dióxido de carbono (A), el bicarbonato (B) y el carbonato (P), se obtuvieron directamente con las expresiones analíticas derivadas en este trabajo, ecs (III.84), (III.85), (III.22) y (III.23).

La Fig. III.12a muestra las predicciones de los perfiles de concentración de la especie permeante A , el acarreador B y el complejo P , obtenidos con la solución aproximada para un número de Damköhler cercano al régimen puramente difusivo, $\Phi^2 = 10^{-4}$. Estas predicciones se compararon con resultados de una solución numérica desarrollada en este trabajo que sólo fue convergente para números de Damköhler pequeños. Aquí, se puede observar que la solución aproximada reproduce excelentemente los resultados de la solución numérica.

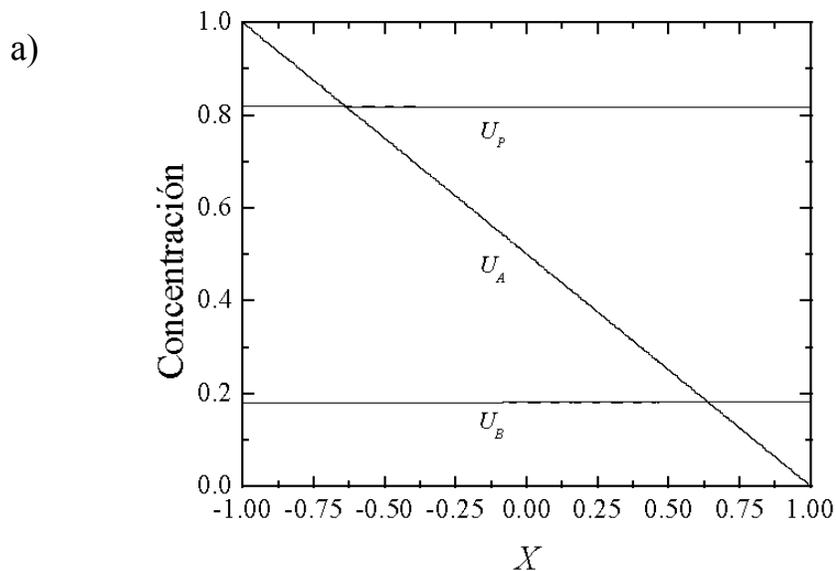
La Fig. III.12b muestra también una comparación de las predicciones aproximadas de los perfiles de concentración de las especies A , B y P con resultados de la solución numérica desarrollada en este trabajo, pero para un número de Damköhler que se encuentra alejado tanto del régimen difusivo como del régimen de reacción química en equilibrio, $\Phi^2 = 1$. La predicción aproximada del factor de aumento obtenida con este número de Damköhler es de 1.5518, mientras que, los factores de aumento para los casos límite de este caso específico son: 1.0 para el régimen de difusión y 1.8036 para el régimen de reacción química en equilibrio.

En este caso, se puede apreciar que la solución aproximada no reproduce satisfactoriamente los resultados numéricos en todo el dominio de la membrana, excepto

en las fronteras. Esto ocurre porque es una consecuencia del método aproximado, ya que la evaluación de la expansión en series de Taylor del término de velocidad de reacción se realizó en las fronteras de la membrana, lo cual conduce a tener el menor error posible alrededor de esas regiones.

El problema de no predecir adecuadamente los perfiles de concentración a números de Damköhler altos no afecta al cálculo del factor de aumento, ya que este se relaciona con el flux de A evaluado en las fronteras de la membrana, lugar donde se tiene la mayor precisión. Es por ello que las predicciones de los factores de aumento son satisfactorias en todo el régimen desde difusión hasta reacción química en equilibrio.

La Fig. III.12c también muestra los perfiles de concentración de las especies A , B y P , obtenidos con la solución aproximada, pero para un número de Damköhler cercano al equilibrio ($\Phi^2 = 10^5$). Las predicciones aproximadas se compararon con los perfiles de concentración obtenidos de la solución del equilibrio exacto, ya que con la solución numérica desarrollada en este trabajo no fue posible obtenerlos por problemas de convergencia.



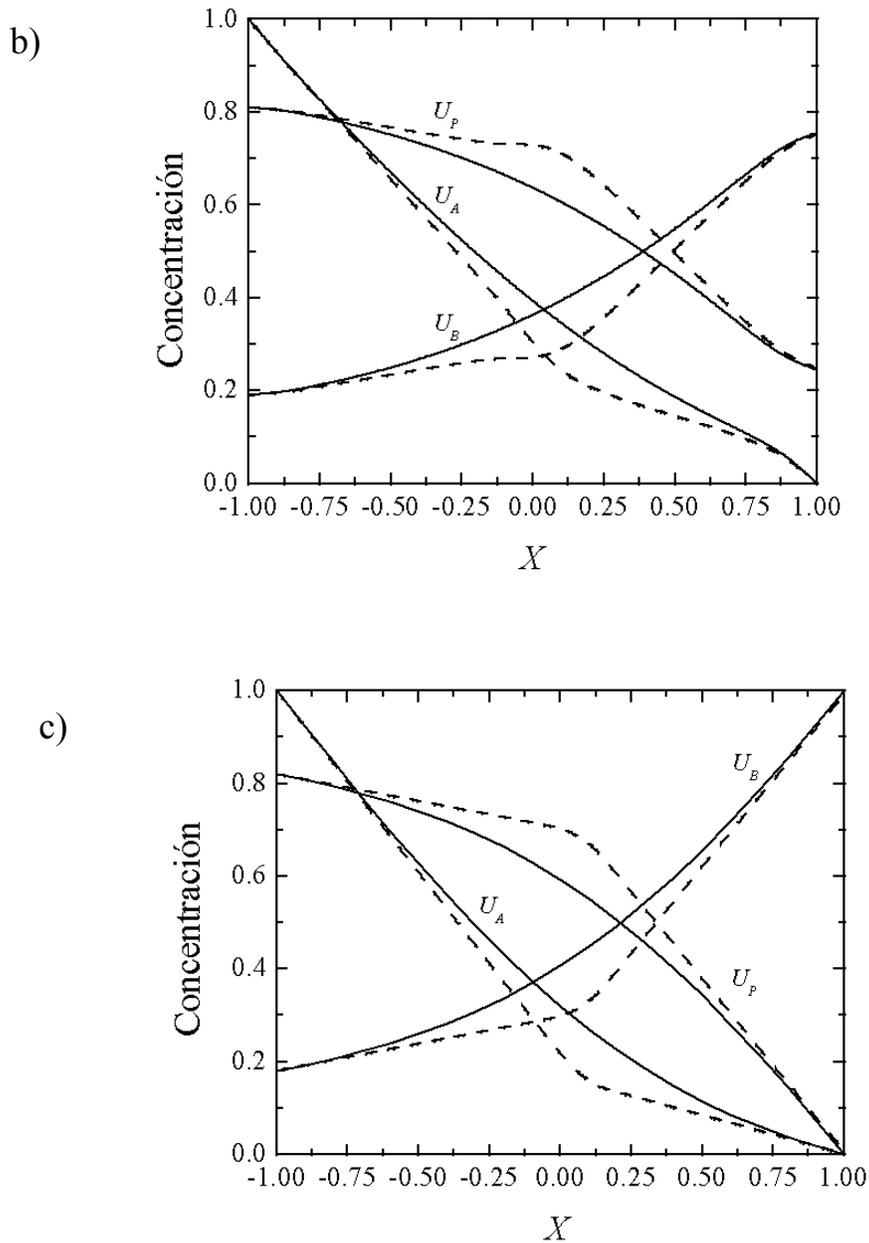


Figura III.12 Perfiles de concentración en la membrana líquida. — Solución numérica (Este trabajo); ---- Solución aproximada (Este trabajo).

a) $\Phi^2 = 0.0001$; $F+1(\text{num.}) = 1.012$; $F+1(\text{aprox.}) = 1.012$; 0 % de error.

b) $\Phi^2 = 1$; $F+1(\text{num.}) = 1.5532$; $F+1(\text{aprox.}) = 1.5518$; 0.09 % de error.

c) $\Phi^2 = 100000$; $F+1(\text{num.}) = 1.8030$; $F+1(\text{aprox.}) = 1.8036$; 0.03 % de error.

Aquí, se observa una situación similar que en el caso $\Phi^2 = 1$, donde la solución aproximada no reproduce satisfactoriamente los resultados exactos, excepto en las regiones cercanas a las fronteras de la membrana.

En todos los casos anteriores, los valores de las concentraciones adimensionales de B y P se mostraron en una escala de 0 a 1 porque sus valores se dividieron entre el valor de la concentración adimensional de M .

III.6.2. Evaluación de la solución aproximada para el problema de transporte de CO₂ en soluciones de bicarbonato de sodio acuoso soportadas en un medio poroso

Siguiendo un procedimiento similar al empleado en el caso anterior, para calcular los perfiles de concentración y el factor de aumento es necesario conocer las concentraciones de la especie permeante en las fronteras de la membrana, las cuales también pueden estimarse mediante la ley de Henry si los valores de las presiones parciales del CO₂ en la fases adyacentes a la membrana, p_{A0} y p_{Al} , y su coeficiente de solubilidad, α , son conocidos, además de considerar como medios diluidos a las fases adyacentes a la membrana. También es necesario conocer el espesor de la membrana, ℓ , la concentración inicial de Na⁺ agregada como NaHCO₃, \bar{C}_M , y los valores de los parámetros fisicoquímicos: \mathcal{D}_A , \mathcal{D}_B , \mathcal{D}_C , k_1 , k_3 y K_i .

Sin embargo, al igual que en el caso $A+B \rightleftharpoons P$ estos datos no son suficientes debido a que las expresiones analíticas de los perfiles de concentración de A están en términos de parámetros que no se conocen: J_A , T_1 y T_2 .

El algoritmo para la evaluación de la solución aproximada es el mismo que se emplea para el sistema $A+B \rightleftharpoons P$, el cual se encuentra descrito en el **Apéndice C**.

III.6.2.1. Valores de los parámetros fisicoquímicos

En la tabla III.2 se reportan las correlaciones que se emplearon para el cálculo de los parámetros fisicoquímicos, las cuales se encuentran reportadas en el trabajo de Hoofd y col. (1986).

Tabla III.2 Correlaciones de parámetros fisicoquímicos en función de la concentración de Na^+ inicial, \bar{C}_M , y la temperatura, T ó $\Delta T = T - 298$ °K. Hoofd y col. (1986)

Parámetro	Unidades
$pK_1 = \frac{3404.7}{T} - 14.843 + 0.03279T - 0.45(\bar{C}_M)^{0.275}$	K_1 en M
$pK_2 = \frac{2902.4}{T} - 6.498 + 0.02380T - \frac{2.02\sqrt{\bar{C}_M}}{1+1.7\sqrt{\bar{C}_M}} + 0.18\bar{C}_M$	K_2 en M
$pK_4 = \frac{4463.4}{T} - 6.021 + 0.01693T - \frac{\sqrt{\bar{C}_M}}{1+1.49\sqrt{\bar{C}_M}} + 0.055\bar{C}_M$	K_4 en M^2
$pK_3 = \frac{pK_1}{pK_4}$	K_3 en M^{-1}
$\log k_1 = 329.85 - 110.541 \log T - \frac{17265.4}{T}$	k_1 en s^{-1}
$\log k_3 = 13.635 - \frac{2985}{T} + 0.26\bar{C}_M$	k_3 en $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\log \alpha = \frac{1140}{T} - 8.18 + 0.10\bar{C}_M$	α en M mmHg^{-1}
$\mathcal{D}_A = 1.92 \times 10^{-5} \times \exp(0.023\Delta T - 0.182\bar{C}_M)$	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
$\mathcal{D}_B = 0.62\mathcal{D}_A$ para $\bar{C}_M = 0$, ó $0.52\mathcal{D}_A$ para $\bar{C}_M \geq 0.01 \text{ M}$	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
$\mathcal{D}_C = 0.48\mathcal{D}_A$ para $\bar{C}_M = 0$, ó $0.43\mathcal{D}_A$ para $\bar{C}_M \geq 0.01 \text{ M}$	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

Las unidades son: \bar{C}_M en M y T en °K

III.6.2.2. Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento para el caso de difusividades iguales

La Fig. III.13 muestra la dependencia del factor de aumento en función de los números de Damköhler de las reacciones 1 y 3, para diferentes soluciones acuosas de bicarbonato de sodio, conteniendo 35, 70, 105 y 150 mM de Na^+ , respectivamente, agregado como NaHCO_3 .

Se consideraron soluciones acuosas homogéneas representando el valor de la fracción hueca, ε_β , con la unidad. También se consideró que las difusividades de las especies B y C son iguales y su valor es de 0.52 veces el valor de la difusividad de A .

En todos los casos presentados en la Fig. III.13, se puede apreciar que para números de Damköhler pequeños el valor del factor de aumento empieza en la unidad, es decir, en el régimen puramente difusivo. Para números de Damköhler muy grandes el valor del factor de aumento se estabiliza por debajo de una asíntota que representa al factor de aumento en equilibrio. El valor de este factor de aumento varía con respecto a la cantidad de Na^+ presente en el sistema, a medida que la concentración de Na^+ adicionada se incrementa, el valor del factor de aumento en equilibrio también se incrementa. Esto ocurre porque la adición de Na^+ provoca la existencia de gradientes de concentración más grandes del ion bicarbonato en la membrana, y esto hace que el flux total de la especie A se vea incrementado (Hoofd y col., 1985).

La Fig. III.13 también muestra una comparación de las predicciones de la solución analítica aproximada (líneas sólidas) desarrollada en este trabajo con los resultados de una solución numérica (puntos) desarrollada por Ochoa-Tapia (1988).

Nótese, en todos los casos, que las predicciones aproximadas cuando son comparadas con los resultados numéricos son satisfactorias en todo el dominio de los números de Damköhler. No obstante en un rango de números de Damköhler intermedios el error incrementa ligeramente tal como ocurrió cuando se estudió el problema de transporte aumentado con una reacción $A + B \rightleftharpoons P$.

Más adelante se discuten los porcentajes de error de la solución aproximada respecto a la solución numérica.

Los resultados numéricos empleados para la comparación mostrada en la Fig. III.13 están reportados gráficamente en la tesis de Ochoa-Tapia (1988). Sin embargo, en este trabajo los datos fueron recalculados mediante la ejecución del programa de la solución numérica, cuyos detalles pueden consultarse en el **Apéndice D**.

La Tabla III.3 compara las predicciones aproximadas del factor de aumento con resultados numéricos para distintos casos donde se varía el gradiente de presiones parciales de la especie permeante A . En esta misma tabla también se muestran resultados de una solución aproximada desarrollada por Hoofd y col. (1986), quienes emplearon una técnica llamada “*Número de Damköhler Combinado*”.

En la comparación de los factores de aumento obtenidos con la solución aproximada que se desarrolló en este trabajo y los resultados numéricos, se puede observar que existe una diferencia considerable y que esta se reduce a medida que el número de Damköhler incrementa, lo cual también se observa en la Fig. III.13.

Ahora bien, comparando las predicciones aproximadas con los resultados de la solución aproximada de Hoofd y col. (1986) se puede apreciar que la diferencia entre los resultados disminuye considerablemente y ésta es más evidente cuando los números de Damköhler son grandes.

Cabe señalar que la evaluación de la solución aproximada de Hoofd y col. (1986) es similar a la evaluación de la solución aproximada desarrollada en el presente trabajo, debido a que también requiere de un método iterativo para calcular el factor de aumento. Además, la solución aproximada de Hoofd y col. (1986) también funciona en todo el dominio de los números de Damköhler, pero no puede extenderse fácilmente a otros problemas de transporte aumentado con cinéticas diferentes. Este aspecto es una clara ventaja que tiene el método aproximado empleado en este trabajo porque como se ha podido constatar, las expresiones analíticas de los perfiles de concentración para el problema en estudio son similares tanto para el caso $A + B \rightleftharpoons P$ como para el presente caso del transporte de CO_2 .

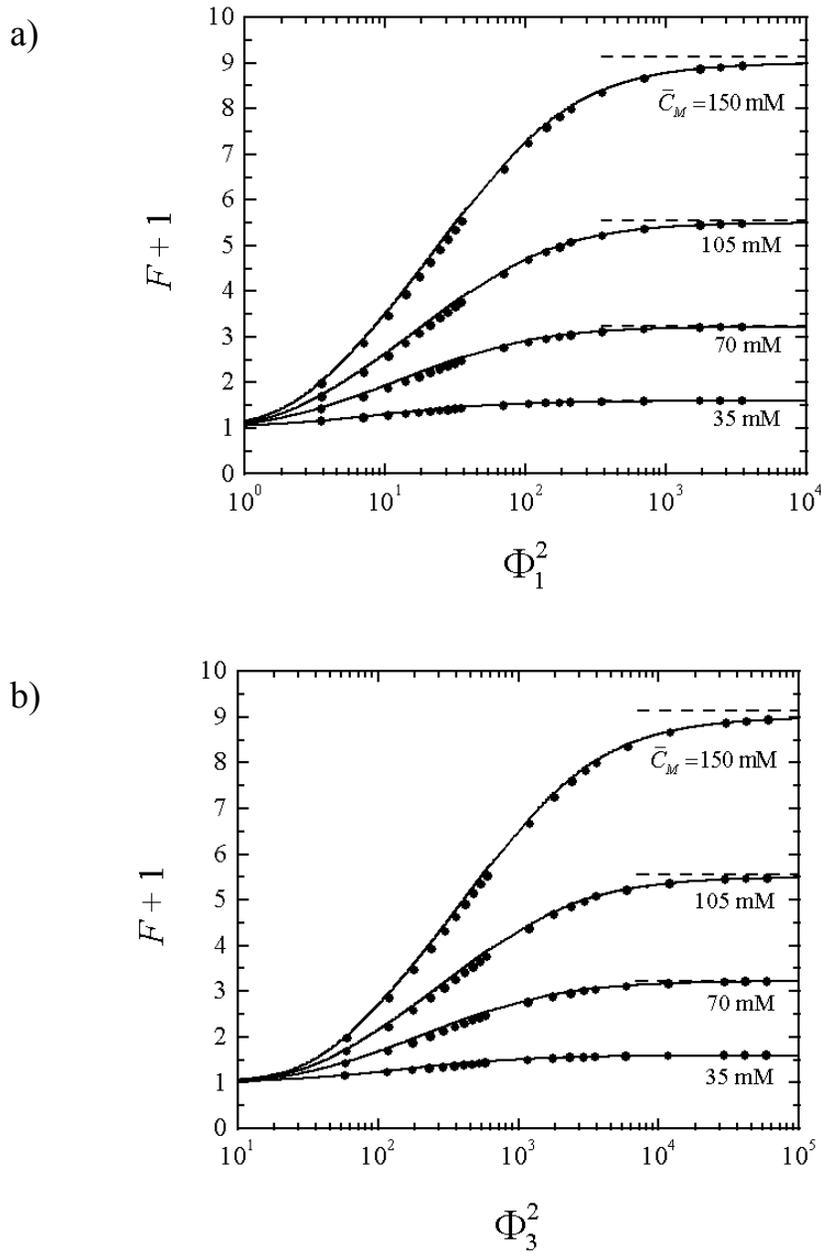


Figura III.13 Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento para diferentes concentraciones de Na^+ , $p_{A0} = 36.2$ mmHg, $p_{Ac} = 2.0$ mmHg, $T = 23$ °C, $\varepsilon_\beta = 1$ y $\mathcal{D}_B = \mathcal{D}_C = 0.52\mathcal{D}_A$. • Solución numérica (Ochoa-Tapia, 1988); — Solución aproximada (Este trabajo); --- Solución en el equilibrio (Este trabajo). **a)** Número de Damköhler de la reacción 1. **b)** Número de Damköhler de la reacción 3.

Tabla III.3 Comparación de las predicciones aproximadas del factor de aumento con resultados numéricos y aproximados, para la difusión de CO₂ en soluciones de bicarbonato de sodio acuoso. $T = 23$ °C, $\bar{C}_M = 1.0$ M, $\varepsilon_\beta = 1$ y $\mathcal{D}_B = \mathcal{D}_C = 0.52\mathcal{D}_A$.

Φ_1^2 x 10 ²	Φ_3^2 x 10 ²	$F+1$			p_A	
		Num. Ochoa-Tapia, 1988	Aprox. Hoofd y col. 1986	Aprox. Este trabajo	$x = -\ell/2$ mmHg	$x = +\ell/2$ mmHg
.0382	3.470	1.582	1.579	1.673	760	7.6
.3822	34.78	3.477	3.518	3.699	760	7.6
3.822	347.8	5.291	5.323	5.374	760	7.6
38.22	3478	5.708	5.719	5.713	760	7.6
.0382	2.829	1.909	1.917	2.017	503	5.03
.3822	28.29	-	5.000	5.232	503	5.03
3.822	282.9	8.322	8.057	8.189	503	5.03
38.22	2829	9.142	8.792	8.855	503	5.03
.0382	1.10	4.471	4.611	4.656	76	0.76
.3822	10.10	22.93	23.49	23.66	76	0.76
3.822	110.0	49.67	50.44	50.54	76	0.76
38.22	1100	59.89	60.21	60.08	76	0.76

Las características del sistema físico del caso estudiado en la Tabla III.3 son similares a las del caso presentado en la Fig. III.13 porque la solución de bicarbonato de sodio también se consideró homogénea ($\varepsilon_\beta = 1$) y los valores de las difusividades de las especies B y C se consideraron iguales. Pero, en este caso la concentración de Na^+ agregada inicialmente se mantuvo constante ($\bar{C}_M = 1 \text{ M}$).

El efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento mostrado en la Tabla III.3 se estudió para varios casos donde se varió el gradiente de presión parcial de la especie A que existe entre las fases adyacentes a la membrana. Nótese que a medida que el gradiente de presión parcial disminuye, sorprendentemente, los valores del factor de aumento incrementan. Sin embargo, esto ocurre porque no se mantiene constante la presión parcial de A en $x = -\ell/2$. Los factores de aumento incrementan cuando p_{A0} disminuye porque el valor de este parámetro afecta directamente a los valores de las constantes de equilibrio adimensionales y al número de Damköhler de la reacción 3, tal como lo describen las ecs. (III.47 - III.52). Aunque el valor del número de Damköhler de la reacción 3 disminuye cuando el valor de p_{A0} es más chico, los valores de las constantes de equilibrio adimensionales hacen que la expresión cinética de la reacción 3, ec. (III.66), cobre mayor importancia y esto incrementa el transporte de A en la membrana líquida.

III.6.2.3. Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento para el caso de difusividades diferentes

En esta sección se presentan resultados similares a los mostrados en la sección anterior, pero considerando difusividades diferentes de las especies B y C .

La Fig. III.14 muestra la dependencia del factor de aumento en función de los números de Damköhler de las reacciones 1 y 3, donde se consideró que los valores de las difusividades de B y C son 0.52 y 0.43 veces la difusividad de A , respectivamente. Como puede apreciarse, en este caso las predicciones aproximadas también reprodujeron muy bien los resultados numéricos y muestran un comportamiento similar al del caso de

difusividades iguales (ver Fig. III.13). Esto, en el sentido de que las predicciones aproximadas presentan una ligera discrepancia respecto a los resultados numéricos para números de Damköhler intermedios ($10^1 \leq \Phi_1^2 \leq 10^3$ ó $10^2 \leq \Phi_3^2 \leq 10^4$).

Comparando los resultados de las Figs. III.13 y III.14 también se puede apreciar que una disminución en el valor de la difusividad de una de las especies que se forman dentro de la membrana líquida provoca que el factor de aumento sea menor, y esto es más obvio en el régimen de equilibrio y cuando la cantidad de Na^+ agregada es más alta. Por ejemplo, para una cantidad de Na^+ de 150 mM en el caso donde se consideraron difusividades de B y C idénticas (ver Fig. III.13), el valor del factor de aumento en equilibrio es de 9.13. Mientras tanto, en el caso donde se consideraron difusividades de B y C diferentes (ver Fig. III.14), el valor del factor de aumento en equilibrio es de 8.10. La diferencia es más apreciable en el régimen de equilibrio debido a que en este régimen las reacciones son más importantes que la difusión y las reacciones son las que propician la formación de B y C . Las cantidades de estas especies son proporcionales a la cantidad de Na^+ agregada inicialmente.

En la Tabla III.4, nuevamente, se reporta una comparación entre las predicciones aproximadas del factor de aumento con resultados numéricos y resultados de la solución aproximada de Hoofd y col. (1986) para diferentes gradientes de presión parcial de A , pero ahora considerando difusividades de B y C diferentes. Aquí, podemos observar que las predicciones aproximadas muestran un comportamiento similar al mostrado en el caso de difusividades iguales respecto a los resultados numéricos (ver Tabla III.3).

Durante las simulaciones realizadas para la obtención de resultados de los casos de difusividades iguales y diferentes se pudo apreciar que la solución aproximada presenta varias ventajas respecto a la solución numérica. Una de ellas es la diferencia del tiempo de cómputo que se requiere para realizar los cálculos del factor de aumento, ya que el tiempo necesario para obtener un solo factor de aumento numérico es mayor que el que requiere la solución aproximada para calcular los factores de aumento de todo un conjunto de números de Damköhler.

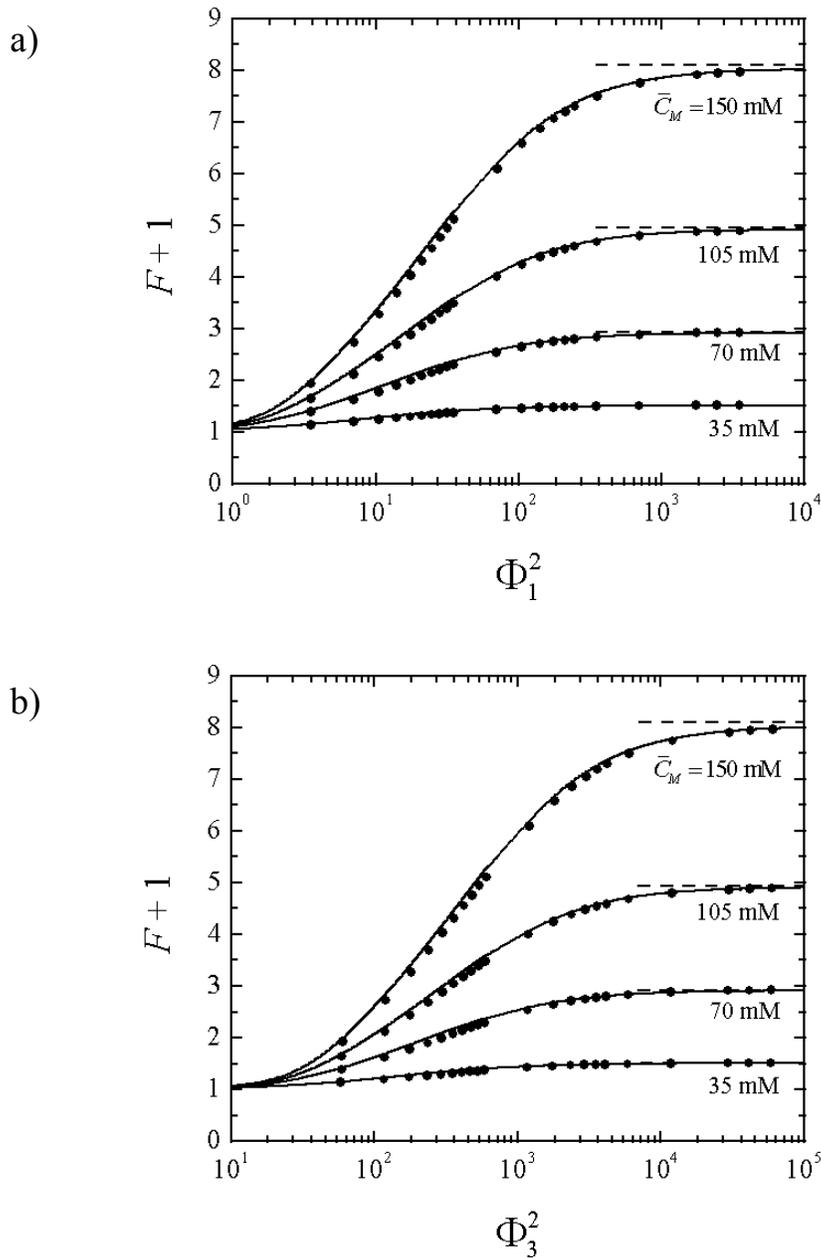


Figura III.14 Efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento para diferentes concentraciones de Na^+ , $p_{A0} = 36.2 \text{ mmHg}$, $p_{Ac} = 2.0 \text{ mmHg}$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, $\varepsilon_\beta = 1$, $\mathcal{D}_B = 0.52\mathcal{D}_A$ y $\mathcal{D}_C = 0.43\mathcal{D}_A$. • Solución numérica (Ochoa-Tapia, 1988); — Solución aproximada (Este trabajo); --- Solución en el equilibrio (Este trabajo). **a)** Número de Damköhler de la reacción 1. **b)** Número de Damköhler de la reacción 3.

Tabla III.4 Comparación de las predicciones aproximadas del factor de aumento con resultados numéricos y aproximados, para la difusión de CO_2 en soluciones de bicarbonato de sodio acuoso. $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, $\bar{C}_M = 1.0 \text{ M}$, $\varepsilon_\beta = 1$, $\mathcal{D}_B = 0.52\mathcal{D}_A$ y $\mathcal{D}_C = 0.43\mathcal{D}_A$.

Φ_1^2 x 10^2	Φ_3^2 x 10^2	$F+1$			p_A	
		Num. Ochoa-Tapia, 1988	Aprox. Hoofd y col. 1986	Aprox. Este trabajo	$x = -\ell/2$ mmHg	$x = +\ell/2$ mmHg
.0382	3.470	1.532	1.527	1.626	760	7.6
.3822	34.78	3.259	3.288	3.470	760	7.6
3.822	347.8	4.882	4.876	4.928	760	7.6
38.22	3478	5.238	5.213	5.212	760	7.6
.0382	2829	1.847	1.859	1.959	503	5.03
.3822	282.9	-	4.695	4.900	503	5.03
3.822	28.29	7.590	7.429	7.499	503	5.03
38.22	2829	8.281	8.068	8.061	503	5.03
.0382	1.10	4.430	4.560	4.614	76	0.76
.3822	10.10	21.03	22.43	22.64	76	0.76
3.822	110.0	46.37	47.17	47.17	76	0.76
38.22	1100	55.41	55.97	55.55	76	0.76

La otra ventaja radica en la convergencia de las soluciones, causada por el establecimiento de los valores iniciales para los parámetros y constantes que no se conocen. La solución numérica tarda en converger o no lo hace, si el valor inicial del flux de A , J_A , supuesto no está lo más cercano posible del valor real. En cambio, la solución aproximada siempre converge si se le proporcionan como valores iniciales el flux de A puramente difusivo o el flux obtenido de la solución del equilibrio. Estos casos límite se pueden calcular independientemente de la evaluación de la solución aproximada.

Además, la solución numérica no sólo requiere conocer los valores iniciales de J_A , T_1 y T_2 , sino que también requiere conocer valores iniciales de las concentraciones de A dentro de la membrana.

III.6.2.4. Efecto de la concentración de Na^+ sobre el factor de aumento en medios homogéneos

En la tabla III.5 se muestra una comparación de las predicciones aproximadas del factor de aumento con datos experimentales obtenidos por Ochoa-Tapia (1988) y con resultados de su solución numérica.

Tabla III.5 Comparación de las predicciones aproximadas del factor de aumento con datos experimentales y resultados teóricos para la difusión de CO_2 en soluciones de bicarbonato de sodio acuoso. $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, $\mathcal{D}_B = 0.52\mathcal{D}_A$ y $\mathcal{D}_C = 0.43\mathcal{D}_A$.

\bar{C}_M	ℓ	P_{A0}	P_{At}	$F+1$		
				Exp.	Num.	Aprox.
mM	cm	mmHg	mmHg	Ochoa-Tapia, 1988	Ochoa-Tapia, 1988	(Este trabajo)
150	0.1	60.6	3.5	1.49 +/- 0.13	1.59	1.62
350	0.1	60.6	5.1	2.26 +/- 0.14	2.32	2.45

En los experimentos se varió la cantidad de Na^+ manteniendo fijo el espesor de la membrana. La fracción volumétrica, ε_β , fue igual a la unidad porque se consideró un medio homogéneo.

La comparación muestra que las predicciones aproximadas se encuentran dentro del rango de porcentaje de error que incluyen los resultados experimentales y, con respecto a los resultados numéricos, éstas siguen conservando un comportamiento similar al presentado en los casos anteriores.

La Fig. III.15 compara las predicciones aproximadas con datos experimentales obtenidos por Meldon y col. (1977) donde variaron la concentración de Na^+ , que en este caso fue agregada como NaOH, en una membrana líquida de 0.075 cm. de espesor.

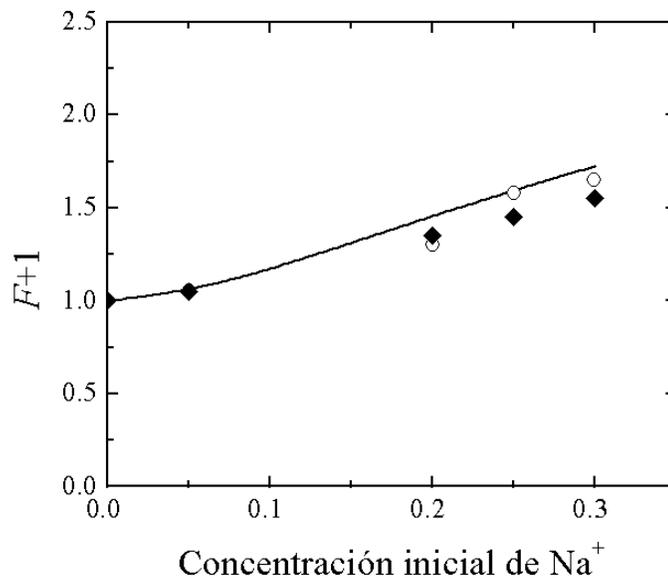


Figure III.15 Efecto de la concentración de Na^+ inicial sobre el factor de aumento, para $p_{A0} = 96$ mmHg, $p_{Ac} = 10$ mmHg, $T = 25$ °C, $\ell = 0.075$ cm, $\mathcal{D}_B = 0.52\mathcal{D}_A$ y $\mathcal{D}_C = 0.43\mathcal{D}_A$. \circ Datos experimentales (Meldon y col., 1977); \blacklozenge Solución aproximada (Hoofd y col., 1986); — Solución aproximada (Este trabajo).

En la Fig. III.15 también se muestran predicciones de la solución aproximada de Hoofd y col. (1986).

Aquí, se puede observar nuevamente que los resultados aproximados reproducen satisfactoriamente los datos experimentales. Además, las predicciones de solución aproximada desarrollada en este trabajo son más adecuados que las de la solución aproximada de Hoofd y col. (1986). A bajas concentraciones de NaOH el error entre los datos experimentales y las predicciones teóricas es prácticamente nulo debido a que en la Fig. III.15, aunque no es claro apreciar, éstas predicciones se encuentran sobrepuestas.

III.6.2.5. Efecto de la concentración de Na^+ sobre el factor de aumento en medios heterogéneos

Como se mencionó en el planteamiento del problema, las ecuaciones de conservación del modelo matemático se desarrollaron para un sistema de membrana líquida soportada (Ochoa-Tapia, 1988).

La Tabla III.6 muestra la comparación de los factores de aumento aproximados con datos de un sistema experimental desarrollado por Ochoa-Tapia (1988) donde se varió la fracción volumétrica, $\varepsilon_\beta = 0.875$ y $\varepsilon_\beta = 0.789$, y la concentración inicial de Na^+ . También se muestran resultados obtenidos con la solución numérica. En este caso, la comparación de las predicciones aproximadas con los datos experimentales demuestra una vez mas que la solución aproximada provee muy buenos resultados.

En la Tabla III.6 es apreciable que la presencia de un medio heterogéneo con una fracción volumétrica menor reduce la rapidez de transporte de masa de la especie permeante, y para incrementar esta rapidez es necesario agregar una concentración de Na^+ más alta.

Esta última observación es importante porque si se estudia un proceso de separación en un sistema de membrana líquida soportada y se emplean ecuaciones puntuales para representar el fenómeno, los resultados de la simulación contendrán errores debido que en un medio homogéneo la rapidez del transporte de masa es más alto.

Tabla III.6 Comparación de resultados experimentales y teóricos para la difusión de CO₂ en soluciones de bicarbonato de sodio acuoso dispersadas en partículas de poliestireno. $T = 23$ °C, $\mathcal{D}_B = 0.52\mathcal{D}_A$ y $\mathcal{D}_C = 0.43\mathcal{D}_A$.

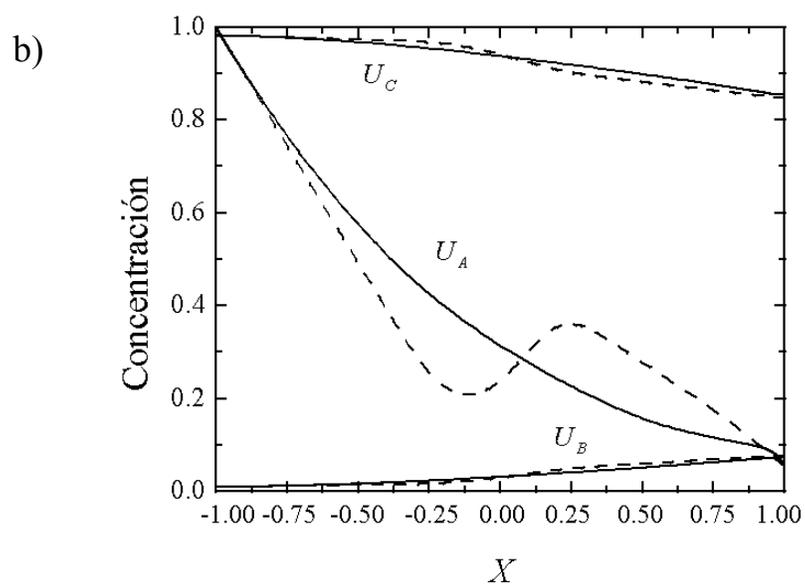
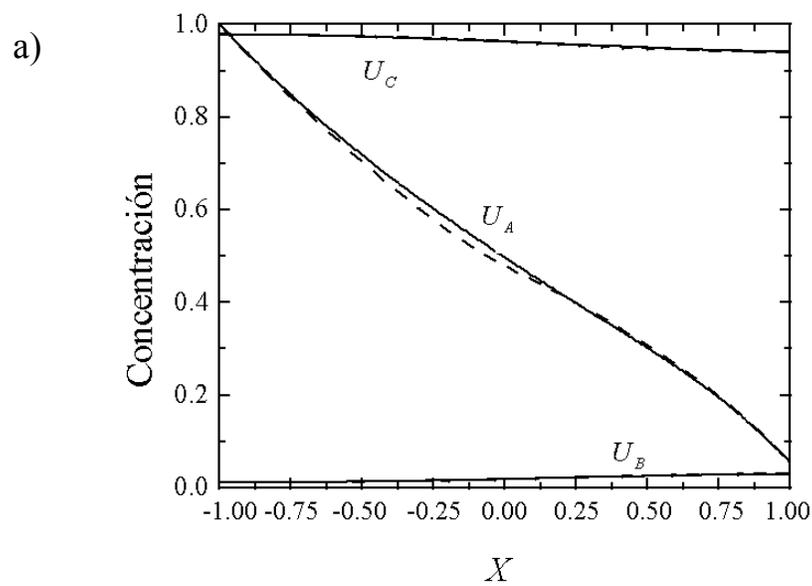
ε_β	Na ⁺ mM	ℓ cm	P_{A0} mmHg	$P_{A\ell}$ mmHg	$F+1$		
					Exp. Ochoa-Tapia, 1988	Num. Ochoa-Tapia, 1988	Aprox. (Este trabajo)
0.875	105	0.1	61.0	2.6	1.38 +/- 0.11	1.40	1.38
0.875	150	0.1	61.0	2.9	1.71 +/- 0.12	1.64	1.59
0.789	105	0.1	61.0	1.9	1.31 +/- 0.14	1.41	1.37
0.789	150	0.1	61.0	2.3	1.67 +/- 0.17	1.66	1.57

III.6.2.6. Perfiles de concentración en la membrana líquida

Los perfiles de concentración para el dióxido de carbono (A), el bicarbonato (B) y el carbonato (C), se obtuvieron directamente con las expresiones analíticas derivadas en este trabajo, ecs (III.84), (III.85), (III.59) y (III.60).

En la Fig. III.16 se presenta una comparación de las predicciones aproximadas con resultados numéricos, para diferentes números de Damköhler que representan casos desde el régimen puramente difusivo hasta el régimen de equilibrio químico.

Es claro apreciar que las predicciones aproximadas de los perfiles de concentración presentan mayor error a medida que los números de Damköhler se incrementan. Sin embargo, en las regiones cercanas a las fronteras de la membrana estas predicciones son excelentes y esto es consistente con lo que se presentó en el caso donde ocurre una reacción de la forma $A + B \rightleftharpoons P$.



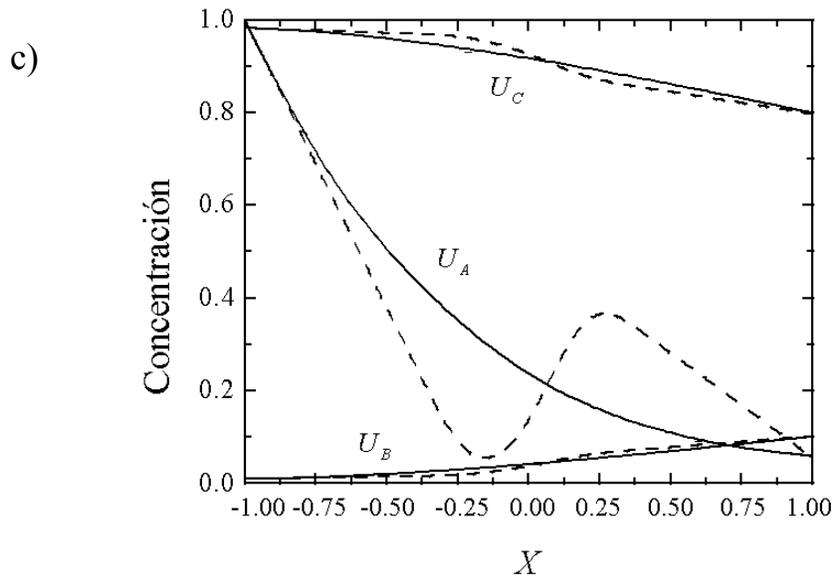


Figura III.16 Perfiles de concentración en la membrana líquida para $p_{A0} = 36.2$ mmHg, $p_{Ac} = 2.0$ mmHg, $T = 23$ °C, $\varepsilon_\beta = 1$, $\bar{C}_M = 70$ mM y $\mathcal{D}_B = \mathcal{D}_C = 0.52 \mathcal{D}_A$. — Solución numérica (Ochoa-Tapia, 1988); ---- Solución aproximada (Este trabajo).

- a) $\Phi_1^2 = 3.51$, $\Phi_3^2 = 59$; $F+1(\text{num.}) = 1.42$; $F+1(\text{aprox.}) = 1.45$; 2.1 % de error.
 b) $\Phi_1^2 = 35.1$, $\Phi_3^2 = 590$; $F+1(\text{num.}) = 2.46$; $F+1(\text{aprox.}) = 2.55$; 3.7 % de error.
 c) $\Phi_1^2 = 351$, $\Phi_3^2 = 5900$; $F+1(\text{num.}) = 3.10$; $F+1(\text{aprox.}) = 3.12$; 0.6 % de error.

También es claro observar que para números de Damköhler altos las predicciones aproximadas de los perfiles de concentración de A son las que presentan mayor error respecto a los resultados numéricos. Esto sucede porque en las evaluaciones de las expresiones analíticas de las concentraciones de C y B , ecs. (III.59) y (III.60), el efecto del valor de la concentración de A es despreciable en comparación con los valores de J_A , T_1 y T_2 , situación que no se presentó en el caso $A + B \rightleftharpoons P$. Además, el flux de la especie permeante es una propiedad que la solución aproximada predice con un error mínimo respecto al resultado numérico.

Los valores de las concentraciones adimensionales de B y C se muestran en una escala de 0 a 1 porque los resultados fueron divididos entre la concentración adimensional de M . Los perfiles de concentración de las especies H y O no se muestran pero pueden ser calculados fácilmente con las ecs. (III.36) y (III.37), una vez conocidas las concentraciones de B y C .

Los resultados presentados para el problema de transporte aumentado muestran que la solución aproximada no es viable para predecir perfiles de concentración para números de Damköhler grandes. Sin embargo, es ahí donde se obtienen las mejores predicciones de los factores de aumento, tal como se señala en el inciso c) de las Figs. III.12 y III.16.

La explicación a esto se encuentra en que si observamos esas figuras se puede apreciar que las predicciones aproximadas de los perfiles de concentración en las regiones cercanas a las fronteras de la membrana son excelentes y esto es lo que hace que las predicciones de los factores de aumento también sean excelentes. Pero otro punto importante es que cuando los números de Damköhler son grandes, el flux total de la especie A es producido principalmente por la presencia de las reacciones químicas, que en esas condiciones se llevan a cabo en regiones muy cercanas a las fronteras de la membrana.

III.6.3. Evaluación del error del método aproximado

El método aproximado se aplicó a dos problemas de transporte aumentado donde se varió la no linealidad del término de reacción. El primer problema que se estudió fue un caso donde ocurre una sola reacción $A+B \rightleftharpoons P$. El segundo problema fue el del transporte de CO_2 en soluciones de bicarbonato de sodio acuosas soportadas en un medio poroso.

En esta sección se muestran los porcentajes de error de las predicciones de la solución aproximada con respecto a los resultados de la solución numérica, para los dos problemas. Con ello se demuestra la sensibilidad del método de solución al grado de no

linealidad y, a su vez, la capacidad para resolver analíticamente cualquier problema de transporte aumentado.

La evaluación del error se realizó únicamente para las predicciones de los factores de aumento, ya que la determinación de este factor es el objetivo principal en los problemas de transporte aumentado. De acuerdo con la definición adoptada del factor de aumento, ec. (III.90), una vez conocido el valor del factor de aumento es fácil determinar el flux total de la especie permeante a través de la membrana, el cual contiene los efectos de la presencia de las reacciones químicas. El flux total de la especie permeante se puede conocer si multiplicamos el factor de aumento por el flux de la especie permeante puramente difusivo.

El error relativo mostrado como porcentaje de error se calculó con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Error} = \frac{\text{Predicción aproximada} - \text{Resultado numérico}}{\text{Resultado numérico}} * 100 \%. \quad (\text{III.93})$$

Primero presentamos los porcentajes de error para el problema más sencillo, el sistema donde ocurre una reacción de la forma $A + B \rightleftharpoons P$.

Los porcentajes de error se calcularon de la gráfica donde se muestra el efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento que se presentó en la Fig. III.8. Ahí, se realizaron diferentes simulaciones variando la concentración de la especie permeante en la frontera de baja concentración y los resultados de la solución aproximada se compararon con resultados numéricos (Kutchai y col., 1970).

En la Fig. III.17 se puede apreciar que el máximo error obtenido es de aproximadamente 1.6 % y corresponde al caso donde se consideró $U_{Ac} = 0$, el máximo gradiente de concentración posible para la especie permeante. El otro caso, donde se consideró $U_{Ac} = 0.4$ presenta un error máximo de 0.3 %. Este error es muy pequeño porque los factores de aumento que se obtienen con $U_{Ac} = 0.4$ son más bajos que los que se obtienen con $U_{Ac} = 0$ (ver Fig. III.8).

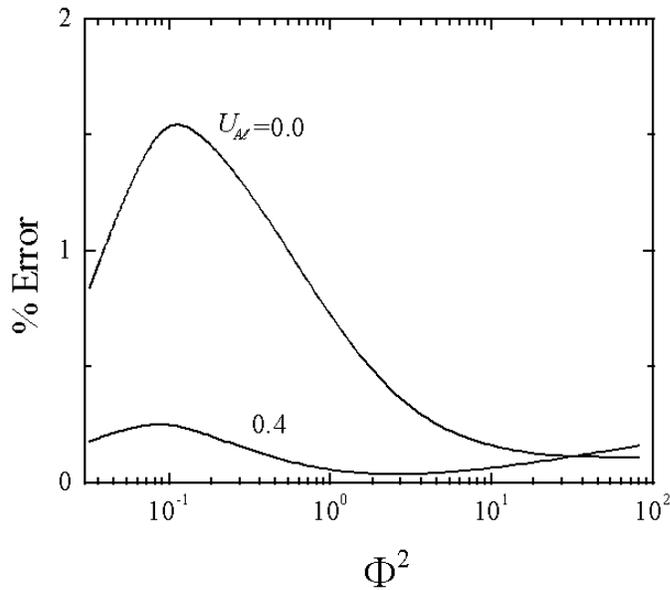


Figura III.17 Porcentaje de error de las predicciones aproximadas del factor de aumento con respecto a los resultados numéricos, para diferentes concentraciones adimensionales de la especie permeante en la frontera $X = +1$, U_{Ac} .

También es importante notar, en la Fig. III.17, que en ambos casos los errores máximos se obtienen con números de Damköhler bajos ($\Phi^2 \approx 10^{-1}$); sin embargo, en la Fig. III.8 se puede observar que, aún siendo bajos, producen factores de aumento alejados del régimen puramente difusivo.

Ahora bien, se presentan los porcentajes de error para el problema del transporte aumentado del CO_2 a través de soluciones acuosas de bicarbonato de sodio donde el sistema de reacción es mucho más complejo debido a que ocurren cuatro reacciones simultáneamente.

Los porcentajes de error también se calcularon de las gráficas donde se muestra el efecto del número de Damköhler sobre el factor de aumento, Figs. III.13 y III.14, que son casos donde se consideraron difusividades iguales y diferentes de las especies B y C .

En ambos casos se realizaron varias simulaciones donde se modificó la concentración inicial de Na^+ , \bar{C}_M , y los resultados aproximados se compararon con resultados numéricos (Ochoa-Tapia, 1988). Debido a la presencia de dos reacciones limitantes en el sistema, la reacción 1 y la reacción 3, se generaron dos números de Damköhler; los porcentajes de error se muestran en función del número de Damköhler de la reacción 1.

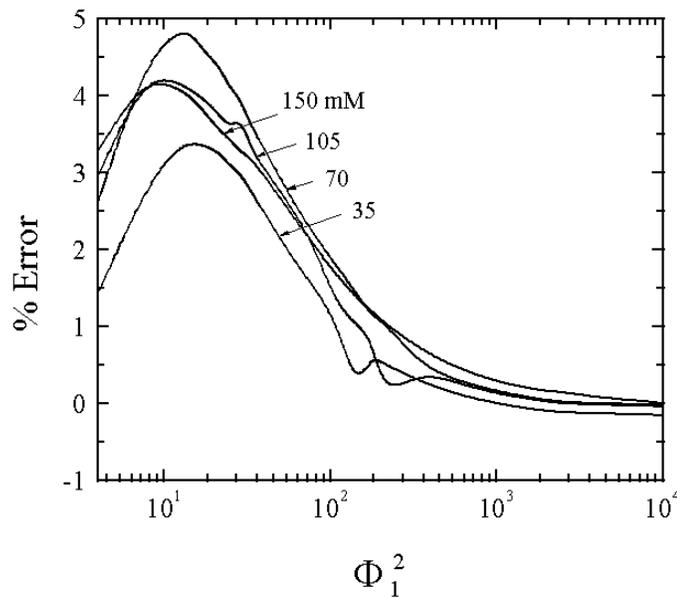


Figura III.18 Porcentaje de error de las predicciones aproximadas del factor de aumento con respecto a los resultados numéricos, para diferentes concentraciones de Na^+ , $p_{A0} = 36.2$ mmHg, $p_{Ac} = 2.0$ mmHg, $T = 23$ °C, $\varepsilon_\beta = 1$ y $\mathcal{D}_B = \mathcal{D}_C = 0.52\mathcal{D}_A$.

Para el caso de difusividades iguales, los porcentajes de error obtenidos al comparar los resultados aproximados con los resultados numéricos son menores del 5 %, tal como se muestra en la Fig. III.18, y los máximos errores para cada caso donde se varió la cantidad inicial de Na^+ corresponden de nuevo a un rango de números de Damköhler relativamente bajos.

Para el caso de difusividades diferentes los porcentajes de error obtenidos se muestran en la Fig. III.19, donde se puede apreciar que los errores también son menores del 5 % y que el variar los valores de los coeficientes difusivos de B y C no influye en la forma de predecir el factor de aumento.

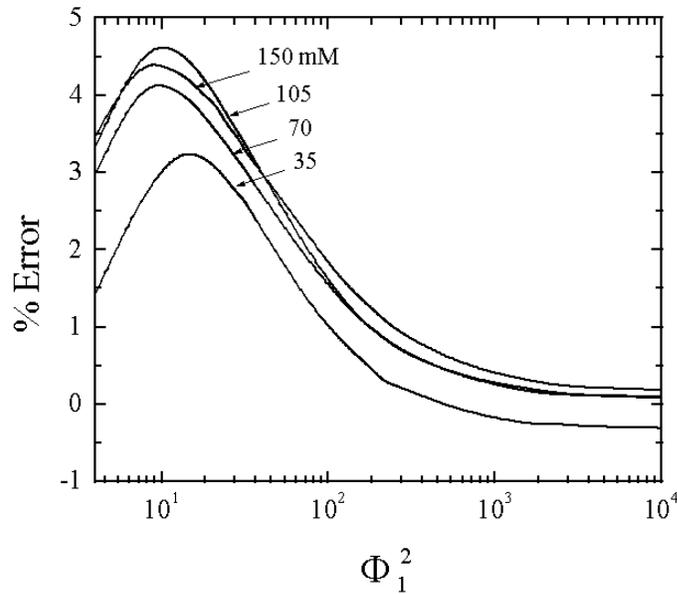


Figura III.19 Porcentaje de error de las predicciones aproximadas del factor de aumento con respecto a los resultados numéricos, para diferentes concentraciones de Na^+ , $p_{A0} = 36.2$ mmHg, $p_{Ac} = 2.0$ mmHg, $T = 23$ °C, $\varepsilon_\beta = 1$, $\mathcal{D}_B = 0.52\mathcal{D}_A$ y $\mathcal{D}_C = 0.43\mathcal{D}_A$.

Los resultados presentados en este capítulo demuestran que la eficiencia del método aproximado disminuye a medida que el término de reacción es más complejo.

IV

Difusión y reacción química en una partícula catalítica con desactivación por deposición de coque

IV.1. Introducción

El uso de catalizadores se ha extendido a un gran número de procesos en la industria química. Desafortunadamente, muchos de los catalizadores sufren una pérdida de su actividad a medida que éstos van siendo utilizados. Este problema ha sido materia de continuo interés debido a que el estudio cuantitativo de la relación tiempo-actividad del catalizador es importante para el diseño y operación óptima de un reactor químico.

La pérdida de actividad de un catalizador es un fenómeno conocido como desactivación y puede ser ocasionada por diferentes mecanismos como el sinterizado, el envenenamiento o la formación de coque (Levenspiel, 1972). El sinterizado causa transformaciones en la estructura del catalizador y, generalmente, toma lugar cuando las condiciones de operación son extremas. El envenenamiento involucra especies que están presentes en la corriente de alimentación y se adsorben irreversiblemente sobre los sitios activos o los modifican a través de reacciones químicas. La formación de coque resulta de la presencia de reacciones químicas indeseables que afectan intrínsecamente la actividad porque el coque cubre los sitios activos y bloquea los poros del catalizador.

A pesar de que las causas de la desactivación son diversas, el efecto observado sobre los catalizadores es similar en todos los casos, la actividad del catalizador varía con el transcurso del tiempo en línea del proceso. El tiempo para que la actividad de un catalizador disminuya hasta valores inaceptables depende de varios factores: condiciones de operación, mecanismo de desactivación, la reacción principal y la propia constitución del catalizador.

En el presente capítulo nos enfocaremos únicamente a la desactivación por deposición de coque. Este tipo de desactivación se presenta frecuentemente en procesos de conversión de hidrocarburos tales como el cracking catalítico del gasóleo, la reformación catalítica del nafta y los procesos de hidrotratamiento.

Voorhies (1945) fue la primer persona que reportó un estudio acerca de la desactivación de catalizadores causada por la formación de coque, la cual observó en procesos de refinamiento del petróleo.

El coque formado se adsorbe y deposita sobre la superficie del catalizador bloqueando los sitios activos y en ocasiones también los poros, esto causa una disminución de la actividad del catalizador que se ve reflejada en una baja conversión de los productos de interés. El concepto de desactivación por deposición de coque ha sido abordado desde varias perspectivas y es ahí donde radica la principal diferencia de los trabajos reportados en la literatura. Por un lado se encuentran trabajos donde la actividad es relacionada únicamente al tiempo del proceso (Voorhies, 1945; Szépe y Levenspiel, 1968; Khang y Levenspiel, 1973; Krishnaswamy y Kritell, 1981; Krishna y Kritell, 1990) y por otro lado, trabajos donde se considera al contenido de coque como la variable verdadera de la desactivación (Froment y Bischoff, 1961; Massamune y Smith, 1966; Ozawa y Bischoff, 1968; De Pauw y Froment, 1975; Gottifredi y Froment, 1997).

Para el problema estudiado en este capítulo se consideró que la actividad depende del contenido de coque y esto complica más el problema en comparación con el caso donde la actividad sólo depende del tiempo. En la mayoría de los problemas donde se ha considerado que la actividad es función de contenido de coque, generalmente, se han empleado métodos numéricos para su solución.

En este capítulo se empleó un método aproximado que permite resolver analíticamente este problema. Se consideraron funciones de desactivación lineales y exponenciales dependientes de la cantidad de coque, con las cuales se demostró que el método aproximado puede ser fácilmente extendido a problemas con cualquier expresión cinética. Las predicciones de la solución aproximada se compararon con resultados de la solución numérica del problema. Además, los resultados de la solución

aproximada se emplearon para simular un reactor de lecho fijo isotérmico donde se demostró la ventaja de contar con un método rápido para el cálculo del factor de efectividad, el cual redujo drásticamente el tiempo de simulación del reactor.

IV.1.1. Difusión y reacción química en catalizadores porosos

En un reactor catalítico, los reactantes son transportados desde la fase fluida a la superficie externa del catalizador, éstos se difunden dentro de los poros y los productos de la reacción son transportados de regreso a la fase fluida. Dentro de los poros de las partículas catalíticas se producen gradientes de concentración de reactivos y productos, como se describe en la Fig. IV.1. La disminución en la concentración del reactante dentro del catalizador es causada por los efectos combinados de difusión y reacción. Dependiendo de las magnitudes relativas de la velocidad de difusión y de la velocidad de reacción química, una molécula de reactante podrá penetrar hasta el centro de la partícula antes de reaccionar o podrá reaccionar cerca de la superficie externa del catalizador. En el primer caso, el perfil de concentración será relativamente profundo comparado con el último caso, donde en situaciones extremas la concentración del reactivo puede caer a cero en un punto muy cercano a la superficie externa del catalizador.

El balance de masa que describe el fenómeno de difusión y reacción en una partícula catalítica isotérmica y en estado estacionario, se representa como

$$\frac{1}{r^m} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^m \mathcal{D}_i \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + R(C_i) = 0, \quad (\text{IV.1})$$

en la cual, m es un parámetro que determina la geometría de la partícula catalítica y puede tomar valores de 0, 1 ó 2 para describir coordenadas cartesianas, cilíndricas ó esféricas, \mathcal{D}_i es un coeficiente de difusividad efectiva y $R(C_i)$ es la velocidad de reacción expresada en términos generales como función de la concentración para una temperatura determinada.

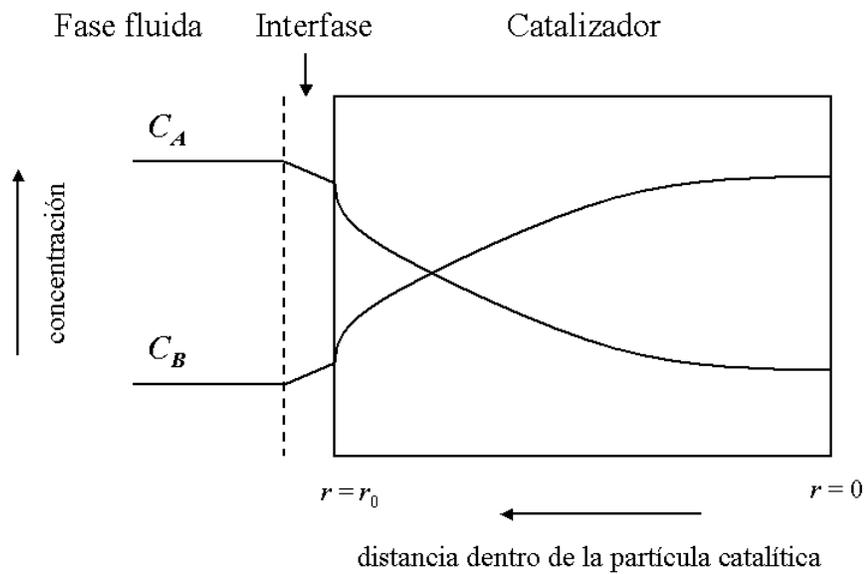


Figura IV.1 Diagrama esquemático de gradientes de concentración externo e interno de un reactivo A y un producto B debido a la resistencia difusional intrapartícula.

La ec. (IV.1) puede resolverse para calcular los perfiles de concentración y entonces determinar la velocidad de reacción global en la partícula catalítica. Esto conduce al concepto de factor de efectividad, η , para la partícula catalítica que se define como

$$\eta = \frac{\text{Velocidad de reacción observada en la partícula catalítica}}{\text{Velocidad de reacción si toda la superficie de la partícula catalítica correspondiera a las condiciones de la fase fluida}}. \quad (\text{IV.2})$$

La ventaja de emplear este concepto es que las velocidades de reacción pueden ser definidas en la forma

$$R(C_i) = R(C_{is})\eta, \quad (\text{IV.3})$$

donde C_{is} se refiere a las concentraciones de la fase fluida .

Si el factor de efectividad es conocido se obtiene una considerable simplificación en el diseño de reactores catalíticos, ya que el factor de efectividad incluye las limitaciones difusionales y, por lo tanto, evita resolver las ecuaciones diferenciales de transporte de masa para cada partícula catalítica dentro del reactor. La limitación de difusión intrapartícula en catalizadores porosos con presencia de reacción química es un fenómeno que fue reconocido por primera vez por Thiele (1939).

IV.1.2. Desactivación por deposición de coque

Este tipo de desactivación, también llamado ensuciamiento, es comúnmente asociado con la reacción principal del proceso catalítico. Por lo tanto, es imposible eliminar completamente la formación de depósitos de coque, pero ésta puede ser reducida considerablemente con el simple hecho de modificar las condiciones de operación.

Los procesos industriales donde se presenta la deposición de coque son numerosos, cualquier proceso que incluya átomos de carbono en las moléculas de alimentación o producto puede, bajo condiciones apropiadas, formar depósitos de coque. Sin embargo, el tiempo para que los niveles de cantidad de coque sean excesivos y la actividad del catalizador disminuya a niveles muy bajos varía con el tipo de reacciones presentes en el proceso. Por ejemplo, desactivaciones muy rápidas del orden de segundos, ocurren en catalizadores empleados en procesos de desintegración catalítica industrialmente conocido como FCC (por sus siglas en inglés, *Fluid Catalytic Cracking*), incluso en estos procesos es requerida una regeneración continua de los catalizadores. Otras reacciones de importancia industrial, donde la formación de coque también se presenta, son: la reformación catalítica de naftas que sirve para producir un alto octanaje en las gasolinas, la síntesis de amoníaco y la hidrogenación de acetileno. En la reformación catalítica y la síntesis de amoníaco, el ciclo de vida de los catalizadores es de varios años, aunque durante este periodo pueden también ser necesarias algunas regeneraciones.

La desactivación por deposición de coque involucra usualmente grandes cantidades de este material depositadas sobre el área superficial del catalizador. Frecuentemente, se obtienen cantidades superiores al rango de 10 a 20% del peso del catalizador (Hughes, 1984), las cuales además de cubrir los sitios activos también pueden llegar a producir un bloqueo de los poros de las partículas catalíticas, tal como se muestra en la Fig. IV.2.

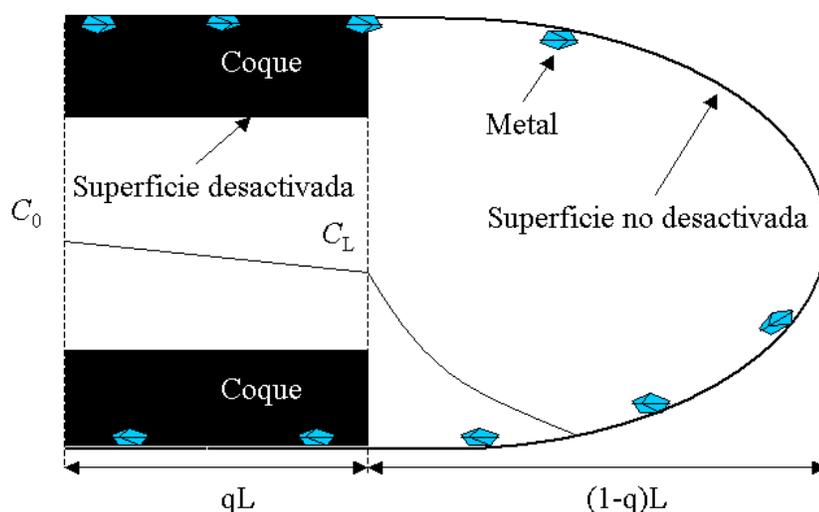


Figura IV.2 Diagrama esquemático de un poro catalítico desactivado, donde q es la fracción de la longitud (L) del poro desactivada.

El coque es producido por la descomposición o condensación de hidrocarburos sobre el área superficial de los catalizadores y está conformado principalmente por carbono, cantidades significativas de hidrógeno y trazas de oxígeno, sulfuro y nitrógeno (Hughes, 1984).

Existe una gran cantidad de libros y artículos donde se discute la desactivación por deposición de coque (Levenspiel, 1972; Hughes, 1984; Bartholomew, 2001; Froment, 2001; Birtill, 2003).

IV.1.3. Mecanismos de la formación de coque

El precursor de la formación del coque es otro aspecto que también ha sido materia de discusión. Un gran número de investigadores ha examinado la naturaleza de los depósitos de coque para responder a esta problemática (Hughes, 1984). Varios análisis microscópicos y estudios de rayos X han establecido que aproximadamente el 50% de los depósitos de coque se encuentran en forma de estructura pseudografítica y el resto como sistemas aromáticos condensados no identificables. Debido a esto, se cree que los precursores inmediatos de la formación de coque son los compuestos aromáticos. Sin embargo, existen otras propuestas donde se establece, basándose en experimentos, que el precursor inmediato del coque son las olefinas (Hughes, 1984).

Froment y Bischoff (1961) examinaron el problema de la distribución del coque dentro de un lecho catalítico de un reactor flujo pistón considerando que el coque podía formarse por una reacción en paralelo o en serie respecto a la reacción principal. Ellos demostraron la existencia de un perfil del coque depositado dentro del reactor. Este perfil del coque fue descendente para el caso de un mecanismo en paralelo y ascendente para un mecanismo en serie.

La demostración experimental más explícita de los diferentes efectos de la desactivación en paralelo y en serie fue reportada por Murakami y col. (1968). Ellos consideraron dos reacciones en las que son típicos estos mecanismos de desactivación.

Para la desactivación en paralelo consideraron la desproporción del tolueno, la cual se describe por el siguiente esquema:



Una reacción representativa para la desactivación en serie es la hidrogenación de alcoholes primarios. En este tipo de reacciones, el producto aldehído puede ser

hidrogenado y condensado sobre los sitios activos del catalizador y así convertirse finalmente en coque. Este mecanismo se puede describir con el siguiente esquema



Para la desproporción del tolueno, Murakami y col. (1968) emplearon un catalizador de alúmina-boria conteniendo 10% de boria. Los resultados fueron obtenidos a dos temperaturas y cortes de sección transversal de los catalizadores se muestra en la Fig. IV.3. En un proceso de desactivación en paralelo el reactivo A tiene la concentración más alta en la región cercana a la superficie externa del catalizador. Para el caso de un módulo de Thiele muy grande ($T = 530$ °C), cuando las resistencias difusionales son importantes, se puede observar claramente una capa de coque cerca de la superficie del catalizador conservándose el centro de la partícula sin depósitos de coque. Mientras tanto, para un módulo de Thiele chico ($T = 440$ °C), cuando las resistencias difusionales son despreciables, la deposición de coque es uniforme en todo el catalizador. En estos casos la dirección de la formación de coque va desde la superficie externa al interior del catalizador.

Para el caso de desactivación en serie, donde el coque es formado a partir del producto, se encontró que para módulos de Thiele moderados la concentración de B es más grande en el centro del catalizador y, por lo tanto, la formación de coque debe empezar en esa región y propagarse hacia la superficie externa del catalizador. Sin embargo, a módulos de Thiele muy grandes las restricciones difusionales impiden que los reactivos lleguen hasta el centro del catalizador y los productos se concentran en una región cercana a la superficie externa. A 400 °C el valor del módulo de Thiele es pequeño y claramente se puede distinguir en la Fig. IV.4 una región con coque depositado en el centro del catalizador, pero a 480 °C cuando las resistencias difusionales son el proceso controlante la formación de coque sólo se observa en las regiones cercanas a la superficie externa del catalizador.

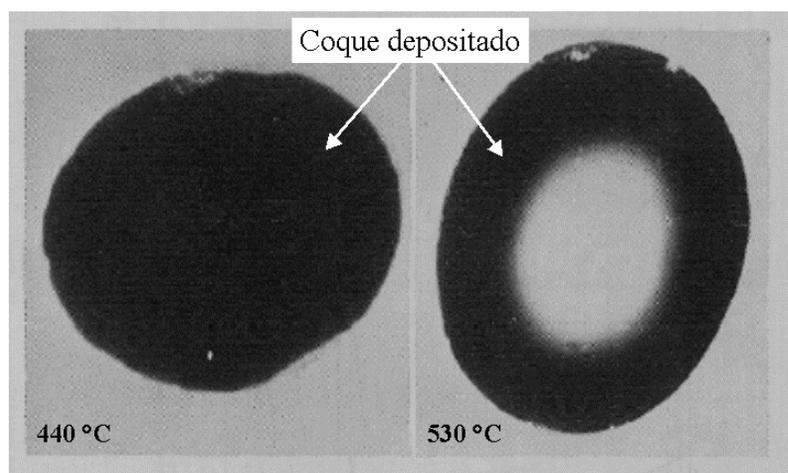


Figura IV.3 Sección transversal de un catalizador de alumina-boria después de 10 minutos de reacción de desproporción de tolueno. Murakami y col. (1968).

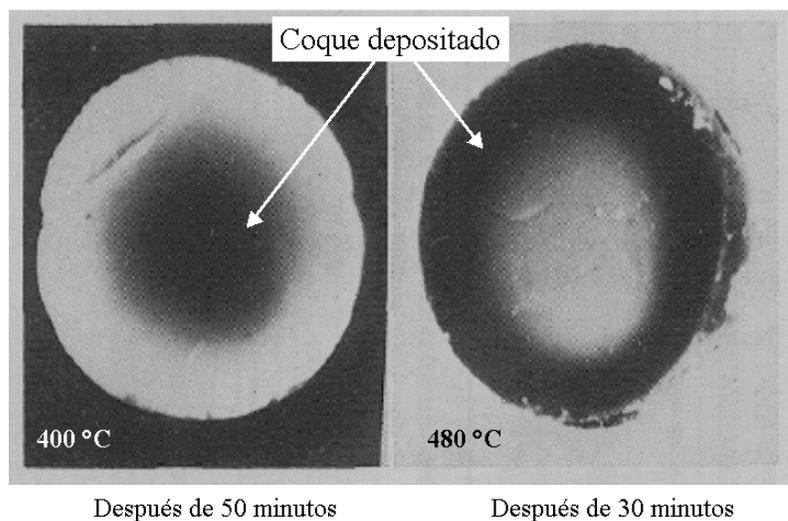


Figura IV.4 Sección transversal de un catalizador empleado en la hidrogenación de alcoholes primarios. Murakami y col. (1968).

IV.1.4. Cinética de la desactivación de catalizadores por deposición de coque

La desactivación de catalizadores ha sido estudiada a tres niveles: empírico, semiempírico y fundamental. En la práctica, muchos estudios de desactivación de catalizadores son empíricos y semiempíricos.

La mayoría de los trabajos reportados en décadas pasadas son empíricos debido a las necesidades imperantes de las plantas industriales por saber cuánto tiempo debe emplearse un catalizador en un proceso. Así, el tiempo fue el parámetro principal empleado en las correlaciones para el decrecimiento de la actividad de un catalizador. Vorhies (1945) fue el primer autor que en sus resultados expresó la actividad de un catalizador mediante una expresión empírica de ley de potencias.

Levenspiel (1972) introdujo el principio de separabilidad, el cual consiste en representar a la velocidad de reacción principal, a cualquier tiempo, como dos términos separables

$$R_t = f_1(C, T) f_2(a), \quad (\text{IV.6})$$

donde f_1 describe la cinética de la reacción catalítica y es independiente del tiempo y f_2 describe la actividad del catalizador y es dependiente del tiempo. La base física de este principio es que el acoplamiento entre f_1 y f_2 es despreciable, ya que la función de actividad reduce el número de sitios activos para la reacción principal pero no causa ningún cambio sobre su cinética.

Siguiendo la aproximación de Levenspiel (1972), la cinética de desactivación de un catalizador puede ser descrito por una simple expresión de ley de potencias, que de forma general se representa como

$$-\frac{da}{dt} = k_d \{C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots C_i^{n_i}\} a^m \quad \text{donde } i = 1, 2, 3 \dots \infty, \quad (\text{IV.7})$$

donde k_d es la constante de velocidad de desactivación, a es la actividad al tiempo t relativa al catalizador fresco, m es el orden de desactivación, C_i es la concentración de los componentes de la fase fluida y ni es el orden de la dependencia de la concentración.

El principio de separabilidad ha sido aplicado a un gran número de estudios de desactivación (Khang y Levenspiel, 1973; Krishnaswamy y Kritell, 1981; Krishna y Kritell, 1990; Monzón y col., 2003). En general, los autores concuerdan con que este principio es adecuado para muchos casos, pero hay circunstancias donde esta suposición no es justificada. Los sitios activos no son equivalentes físicamente ya que estos pueden tener una gama significativa de actividad y como consecuencia habrá distintas velocidades de desactivación. En estos casos se requieren expresiones más complejas para ajustar los datos observados, como incluir la cantidad de coque depositado en el catalizador.

Froment y Bischoff (1961) propusieron correlaciones entre el contenido de coque del catalizador y el tiempo de proceso. Ellos prefirieron incluir a la concentración del coque como una variable más del proceso, así como las concentraciones de los reactivos y productos, argumentando que el tiempo no es una variable verdadera en el progreso de la desactivación. Froment y Bischoff (1961) también introdujeron una función de desactivación, ϕ , para incluir los efectos del coque sobre la reacción principal. Esta función es un parámetro empírico que correlaciona las constantes de velocidad de reacción no desactivadas a aquellas cuando la desactivación se presenta,

$$k_i = k_i^0 \phi_i (C_C), \quad (\text{IV.8})$$

donde k_i^0 es el valor de la constante de la velocidad de reacción cuando el contenido de coque es cero y C_C es el contenido de coque. La forma específica de la función de desactivación depende de las condiciones del proceso. Una posibilidad es una relación lineal

$$\phi_i(C_C) = 1 - \alpha_i C_C, \quad (\text{IV.9})$$

donde α_i es una constante. Esta relación fue obtenida por Ozawa y Bischoff (1968) en un estudio de desintegración de etileno empleando un catalizador de sílica-alúmina. En trabajos previos, Froment y Bischoff (1961) propusieron dos alternativas

$$\phi_i(C_C) = \exp(-\alpha_i C_C) \quad (\text{IV.10})$$

y

$$\phi_i(C_C) = \frac{1}{1 + \alpha_i C_C}. \quad (\text{IV.11})$$

En un estudio de isomerización de pentano sobre catalizadores de platino en presencia de hidrógeno, De Pauw y Froment (1975) observaron formaciones de coque severas sobre el catalizador a bajas concentraciones de hidrógeno y encontraron que una función exponencial fue la que mejor ajustó sus datos experimentales.

La aproximación semiempírica también ha sido empleada ampliamente en el modelamiento de la desactivación catalítica (Massamune y Smith, 1966; Murakami y col., 1968; Gottifredi y Froment, 1997, Moustafa y Froment, 2003, Chen y col., 2004, Abdullah y col., 2004).

Existen otras teorías en las cuales la reacción principal se encuentra expresada en términos de la disponibilidad de sitios activos del catalizador y donde la variación de la concentración de sitios con el tiempo juega el papel de una función de desactivación (Beekman y Froment, 1979; Froment, 2001; Kikkinides y col., 2002).

En el problema que se estudia en este capítulo se considera que la actividad depende del contenido de coque porque se ha visto que esta aproximación proporciona una buena representación de lo que ocurre en un proceso real donde se presenta la desactivación por deposición de coque.

IV.2. Revisión de estudios sobre el modelado de la difusión y reacción química con desactivación de catalizadores por deposición de coque

El comportamiento de una partícula catalítica porosa expuesta a desactivación por deposición de coque, donde la actividad se relaciona al contenido de coque depositado en el catalizador, es comúnmente descrito por ecuaciones diferenciales parciales no lineales, generadas por la reacción principal del proceso, acopladas a una ecuación diferencial parcial de primer orden también no lineal que describe la formación del coque.

El trabajo de Froment y Bischoff (1961), ya mencionado anteriormente, representa uno de los primeros intentos por resolver el problema de difusión y reacción con desactivación por deposición de coque considerando mecanismos de desactivación en serie y paralelo en un reactor de lecho fijo. El decrecimiento de la actividad en el catalizador fue relacionado al contenido de coque mediante funciones de desactivación exponenciales e hiperbólicas. Sin embargo, en este trabajo no se analizó específicamente lo que ocurre en una partícula catalítica.

Masamune y Smith (1966) fueron los primeros que proporcionaron un modelo de difusión y reacción con desactivación por deposición de coque en una partícula catalítica, en condiciones isotérmicas. Ellos consideraron que la formación de coque ocurría en forma lenta respecto a la reacción principal, por lo cual las ecuaciones de continuidad obtenidas de la reacción principal se asumieron en cuasiestado estacionario. También, consideraron mecanismos en serie, paralelo e independiente, aunque este último es más representativo del envenenamiento. Masamune y Smith (1966) emplearon un método de diferencias finitas para la solución del problema y evaluaron únicamente funciones de desactivación lineales. También desarrollaron una solución aproximada en la cual emplearon el modelo de núcleo decreciente para describir la propagación del coque en el catalizador. Esta solución aproximada fue empleada para calcular factores de efectividad y encontraron que sólo fue adecuada para el mecanismo de desactivación en paralelo.

El método numérico empleado por Massamune y Smith (1966) ha sido extendido a otros casos isotérmicos pero considerando reacciones con cinéticas de tipo Langmuir-Hinshelwood (Chu, 1968; Kam y col., 1979), y a casos no isotérmicos (Sagara y col., 1967).

Sin embargo, las soluciones numéricas son complejas, ya que por un lado, resolver las ecuaciones de conservación no es una tarea fácil aún empleando la tecnología de cómputo actual, debido a que en cada incremento del tiempo, la generación de perfiles de concentración requiere un gran número de iteraciones y los problemas de convergencia siempre están presentes. Por otro lado, en la simulación de un reactor químico de flujo pistón, estos cálculos deben ser repetidos en cada incremento de la longitud del reactor y el tiempo total requerido en la simulación del reactor se vuelve muy grande. Como consecuencia, en la literatura se han reportado varias soluciones aproximadas para el problema de la desactivación por deposición de coque y una de ellas ya fue mencionada anteriormente donde se vio que su aplicabilidad estuvo limitada a sólo un mecanismo de desactivación (Massamune y Smith, 1966).

Do y Welland (1981) presentaron una solución aproximada que permitió obtener expresiones analíticas sencillas para el factor de efectividad de una partícula catalítica isotérmica. Sin embargo, la solución aproximada sólo fue adecuada para módulos de Thiele muy grandes, es decir, cuando las resistencias difusionales intrapartícula son despreciables.

Recientemente, Gottifredi y Froment (1997) propusieron una solución semianalítica para este problema. El modelo matemático que resolvieron es similar al de Masamune y Smith (1966), pero considerando funciones de desactivación lineales y exponenciales. Para derivar una expresión semianalítica del factor de efectividad, primero tuvieron que obtener soluciones asintóticas para los casos límite del módulo de Thiele, esto es, los casos correspondientes a la ausencia y presencia de limitaciones difusionales intrapartícula. La evaluación de la solución semianalítica requirió un tiempo de cómputo menor, comparado con la solución numérica reportada por Massamune y Smith (1966). Sin embargo, su método de solución presenta varios inconvenientes tales

como obtener expresiones analíticas específicas para cada caso asintótico y que el desarrollo matemático fue realizado particularmente para cada uno de los casos relacionados con el tipo de funciones de desactivación. Este último punto indica que la solución aproximada no es fácilmente extensible para analizar otras expresiones cinéticas u otros tipos de funciones de desactivación.

Es importante apuntar que en la literatura no existe ningún trabajo donde se reporte una solución aproximada general para el problema de difusión y reacción con desactivación por formación de coque, donde la actividad del catalizador este relacionada al contenido del coque y que sea aplicable a una gama extensa de casos. La solución aproximada de Massamune y Smith (1966), quienes consideraron el modelo del núcleo decreciente, sólo fue adecuada para desactivación en paralelo; la solución aproximada de Do y Welland (1981) sólo fue adecuada para desactivación en paralelo y sólo para módulos de Thiele muy grandes. La solución semianalítica de Gottifredi y Froment (1997) es una solución que sí fue aplicable en muchos casos aunque, cuando considera funciones de desactivación lineales, sus predicciones presentan errores considerables para módulos de Thiele grandes, y para el caso de funciones de desactivación exponenciales no se puede juzgar, ya que sus predicciones no fueron comparadas con resultados numéricos.

En este trabajo se presenta una solución aproximada general, donde se plantea como caso de estudio el modelo propuesto por Masamune y Smith (1966), pero se consideran funciones de desactivación lineales y exponenciales como en el trabajo de Gottifredi y Froment (1997). Además, las predicciones aproximadas del factor de efectividad se emplean para simular un reactor de lecho fijo isotérmico.

IV.3. Descripción del problema

Se considera difusión y reacción química en una partícula catalítica isotérmica en presencia de formación de coque (ver Fig. IV.5).

La reacción principal que ocurre en la partícula catalítica la es de la forma:



donde A es el reactivo, B es el producto y k_A es la constante de la velocidad de reacción.

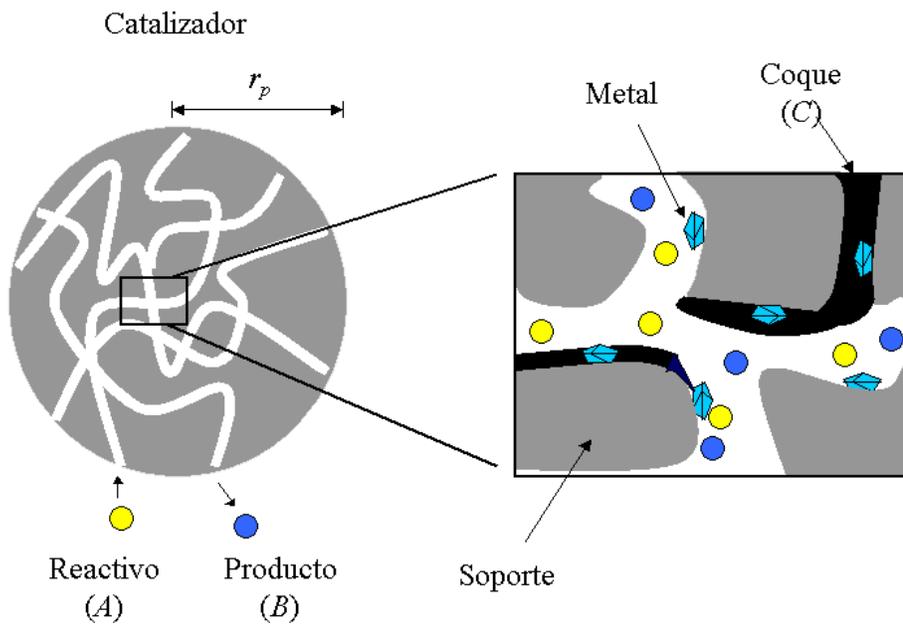


Figura IV.5 Diagrama esquemático de una partícula catalítica donde ocurre difusión y reacción química con desactivación por deposición de coque.

La formación de coque (C) puede ser originada por una reacción a partir del reactivo o del producto y, de acuerdo a ello, se define el mecanismo de la deposición de coque.

Desactivación en paralelo:



Desactivación en serie:



IV.3.1. Ecuaciones del modelo

Las ecuaciones de conservación de materia para las especies que participan en la reacción principal son de la forma:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{1}{r^m} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^m \mathcal{D}_i \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \nu_i \rho_p R_{A0} (C_A, C_B) \phi_A (C_C) \quad \text{donde } i = A \text{ y } B, \quad (\text{IV.15})$$

y para el coque:

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = R_{C0} (C_A, C_B) \phi_C (C_C). \quad (\text{IV.16})$$

Las ecs. (IV.15) y (IV.16) están sujetas a las siguientes condiciones:

$$\text{a } t = 0, \quad 0 \leq r \leq r_p, \quad C_C = 0; \quad (\text{IV.17})$$

$$\text{a } t = 0, \quad 0 \leq r \leq r_p, \quad C_A = C_{A0}, \quad C_B = C_{B0}; \quad (\text{IV.18})$$

$$\text{en } r = r_p, \quad t \geq 0, \quad C_A = C_{AS}, \quad C_B = C_{BS}; \quad (\text{IV.19})$$

$$\text{y en } r = 0, \quad t \geq 0 \quad \frac{\partial C_A}{\partial r} = \frac{\partial C_B}{\partial r} = 0. \quad (\text{IV.20})$$

En las ecs. (IV.15), m es un parámetro geométrico que puede tomar valores de 0, 1 ó 2, dependiendo del sistema geométrico que se considere: cartesiano, cilíndrico o esférico. En las ecs. (IV.15) y (IV.16), ϕ_i son funciones de desactivación que dependen del contenido de coque, ρ_p es la densidad de la partícula, ε_p es la fracción hueca de la partícula catalítica y ν_i es un coeficiente estequiométrico.

La ec. (IV.17) es una condición inicial en la que se establece que en el tiempo cero la concentración de coque dentro y en la superficie de la partícula catalítica vale cero. La ec. (VI.18) también es una condición inicial e indica que al tiempo cero las concentraciones de A y B están definidas. La primera condición de frontera, ec. (IV.19), establece que las concentraciones de las especies reaccionantes de la reacción principal son conocidas; y, la segunda condición de frontera, ec. (IV.20), que los fluxes de estas mismas especies valen cero en el centro de la partícula. Esta última condición es válida sólo para los casos en que $m = 0$ ó $m = 1$, para el caso en que $m = 2$ se debe imponer la condición de que en el centro de la partícula las concentraciones son finitas.

Para este problema se consideró que la reacción de formación de coque es lenta en comparación con la reacción principal, es decir, que para que ocurra una pérdida de actividad significativa se requiere un tiempo muy grande (Massamune y Smith, 1966). Por esta razón el consumo de A ó B , dependiendo del mecanismo de desactivación, no aparece en el balance de materia representado por la ec. (IV.15). Bajo esta consideración, la ecuación (IV.15) puede suponerse en cuasiestado estacionario, es decir que el término de acumulación de la ec. (IV.15) puede despreciarse con respecto a los términos de difusión y de reacción. También se considera que el valor del coeficiente de difusividad efectiva es constante en toda la partícula.

IV.3.2. Definición de variables, parámetros y números adimensionales

Se definieron las siguientes variables, parámetros y números adimensionales:

$$U_i = \frac{C_i}{C_{iS}}, \quad \text{donde } i = A, B \text{ y } C, \quad (\text{IV.21})$$

$$\mathcal{R}_{A0} = \frac{R_{A0}}{R_{A0}|_S}, \quad (\text{IV.22})$$

$$\mathcal{R}_{C0} = \frac{R_{C0}}{R_{C0}|_S}, \quad (\text{IV.23})$$

$$\xi = \frac{r}{r_p}, \quad (\text{IV.24})$$

$$\theta_B = \frac{\mathcal{D}_B}{\mathcal{D}_A}, \quad (\text{IV.25})$$

$$\varepsilon = \frac{C_{BS}}{C_{AS}}. \quad (\text{IV.26})$$

La concentración de referencia empleada para adimensionalizar la variable concentración, ec. (IV.21), es el valor de la concentración en la superficie del catalizador. Sin embargo, es importante apuntar que para el caso del coque, su concentración superficial es variable con el tiempo y por ello se considera su concentración superficial máxima, es decir, la correspondiente al catalizador completamente desactivado que se define como C_{CS}^* .

Por otro lado, la definición del tiempo adimensional, τ , depende del tipo de desactivación que se considere.

Desactivación en paralelo:

$$\tau = \frac{R_{C0}|_S t}{C_{CS}^*} = \frac{k_{Ad} C_{AS} t}{C_{CS}^*}. \quad (\text{IV.27})$$

Desactivación en serie:

$$\tau = \frac{R_{C0}|_S t}{C_{CS}^*} = \frac{k_{Bd} C_{BS} t}{C_{CS}^*}. \quad (\text{IV.28})$$

Y finalmente

$$\Phi_0 = r_p \sqrt{\frac{\rho_p R_{A0}|_S}{\mathcal{D}_A C_{AS}}}, \quad (\text{IV.29})$$

donde Φ_0 es un número adimensional conocido como módulo de Thiele, el cual representa la variación entre la rapidez de la reacción química principal y la resistencia difusional intrapartícula, en ausencia de coque ($\tau = 0$).

IV.3.3. Ecuaciones del modelo dimensionales

Introduciendo las variables, parámetros y números adimensionales, definidos en la sección anterior, en las ecs. (IV.15) – (IV.20) se obtienen las ecuaciones de conservación de materia adimensionales. Para el reactivo A , la ecuación adimensional es de la forma

$$\frac{1}{\xi^m} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^m \frac{\partial U_A}{\partial \xi} \right) = \Phi_0^2 \mathcal{R}_{A0}(U_A, U_B) \phi_A(U_C) \quad (\text{IV.30})$$

y para el coque

$$\frac{\partial U_C}{\partial \tau} = \mathcal{R}_{C0}(U_A, U_B) \phi_C(U_C), \quad (\text{IV.31})$$

sujetas a las condiciones

$$\text{a } \tau = 0, \quad 0 \leq \xi \leq 1, \quad U_C = 0, \quad (\text{IV.32})$$

$$\text{en } \xi = 1, \quad \tau \geq 0, \quad U_A = 1, \quad (\text{IV.33})$$

$$\text{y en } \xi = 0, \quad \tau \geq 0, \quad \frac{\partial U_A}{\partial \xi} = 0. \quad (\text{IV.34})$$

La concentración de U_B esta relacionada a la concentración de U_A a través de la siguiente expresión algebraica

$$U_B = U_B|_{\xi=1} + \frac{1}{\varepsilon\theta_B}(1 - U_A). \quad (\text{IV.35})$$

El modelo matemático descrito por las ecs. (IV.30)-(IV.35) es la representación más simplificada que se obtiene para este problema. A diferencia del problema planteado en el capítulo III, aquí no se puede representar todo el problema con una sola ecuación y no es posible porque, en las ecuaciones de las especies A y C , los términos cinéticos son distintos.

Para cuantificar la desactivación por deposición de coque se introdujeron funciones de desactivación que dependen de la concentración de coque. Como puede apreciarse en las ecs. (IV.30) y (IV.31), éstas no sólo afectan a la reacción principal, sino también a la reacción de formación de coque. Las funciones de desactivación para cada una de las dos reacciones presentes, se definen como

$$\phi_A = \frac{\mathcal{R}_A}{\mathcal{R}_{A0}} \quad \text{y} \quad \phi_C = \frac{\mathcal{R}_C}{\mathcal{R}_{C0}}. \quad (\text{IV.36})$$

Para este problema se propone la evaluación de funciones de desactivación con dependencia lineal y exponencial del contenido de coque (Massamune y Smith, 1966; Froment y Bischoff, 1961).

Función de desactivación lineal:

$$\phi_A = (1 - \alpha_A U_C) \quad \text{y} \quad \phi_C = (1 - \alpha_C U_C). \quad (\text{IV.37})$$

Función de desactivación exponencial:

$$\phi_A = \exp(-\alpha_A U_C) \quad \text{y} \quad \phi_C = \exp(-\alpha_C U_C). \quad (\text{IV.38})$$

Donde α_A y α_C son llamadas constantes de desactivación.

Las funciones de desactivación incluidas en los términos cinéticos de la reacción principal y la de formación de coque, no son necesariamente idénticas, ϕ_A y ϕ_C son iguales sólo si la reacción principal y la reacción de formación de coque participan en los mismos sitios activos del catalizador (Froment, 2001).

IV.4. Desarrollo de la solución aproximada

De la misma manera que en el problema del capítulo III, lo primero que se establece es la expresión generalizada de la expansión en series de Taylor de primer orden del término de velocidad de reacción. Pero, en este problema se tienen dos reacciones independientes que son la reacción principal

$$\mathcal{R}_A \approx \mathcal{R}_A|_{\xi=1} + \sum_{i=1}^{i=nc} \frac{\partial \mathcal{R}_A}{\partial U_i} \Big|_{\xi=1} (U_i - U_i|_{\xi=1}), \quad (\text{IV.39})$$

y la reacción de formación de coque

$$\mathcal{R}_C \approx \mathcal{R}_C|_{\xi=1} + \sum_{i=1}^{i=nc} \frac{\partial \mathcal{R}_C}{\partial U_i} \Big|_{\xi=1} (U_i - U_i|_{\xi=1}), \quad (\text{IV.40})$$

donde \mathcal{R}_A y \mathcal{R}_C se definen como

$$\mathcal{R}_A = \mathcal{R}_{A0} \phi_A \quad \text{y} \quad \mathcal{R}_C = \mathcal{R}_{C0} \phi_C. \quad (\text{IV.41})$$

En las ecs. (IV.39) y (IV.40), las concentraciones y derivadas se evalúan en la superficie del catalizador, $\xi=1$, y el número total de especies que deben ser consideradas en la expansión es de $nc = 3$ (A , B y C).

Para este problema se tienen dos “*componentes clave*” que son las especies A y C . Por lo tanto, substituyendo la expresión analítica que relaciona a las concentraciones de B y A en las ecs. (IV.39) y (IV.40) se obtienen las representaciones aproximadas de los términos de velocidad de reacción :

$$\mathcal{R}_A = \varphi_{AA}^2 U_A + \varphi_{AC}^2 U_C + \beta_A, \quad (\text{IV.42})$$

y

$$\mathcal{R}_C = \varphi_{CC}^2 U_C + \varphi_{CA}^2 U_A + \beta_C, \quad (\text{IV.43})$$

donde φ_{AA} es un módulo de Thiele modificados ya que depende del módulo de Thiele original, Φ_0 . El módulo de Thiele modificado representa también la variación entre la rapidez de la reacción química principal y las resistencias difusionales intrapartícula, pero en presencia de la deposición de coque ($\tau > 0$). φ_{AC} , β_A , φ_{CC} , φ_{CA} , y β_C se denominan constantes del modelo aproximado. Todos ellos son función de parámetros conocidos del sistema y de la concentración de coque en la superficie del catalizador, la cual varía a medida que incrementa el tiempo. Por lo tanto, los valores del módulo de Thiele y las constantes del modelo aproximado varían con el tiempo y sus expresiones se muestran a continuación

$$\varphi_{AA}^2 = \Phi_0^2 \left(\frac{\partial \mathcal{R}_A}{\partial U_A} \Big|_{\xi=1} + \frac{1}{\varepsilon \theta_B} \frac{\partial \mathcal{R}_A}{\partial U_B} \Big|_{\xi=1} \right) = f(\Phi_0, \theta_B, U_A|_{\xi=1}, U_B|_{\xi=1}, U_C|_{\xi=1}, k_A), \quad (\text{IV.44})$$

$$\varphi_{AC}^2 = \Phi_0^2 \left(\frac{\partial \mathcal{R}_A}{\partial U_C} \Big|_{\xi=1} \right), \quad (\text{IV.45})$$

$$\beta_A = \Phi_0^2 \left(\mathcal{R}_A \Big|_{\xi=1} - \frac{\partial \mathcal{R}_A}{\partial U_A} \Big|_{\xi=1} - \frac{1}{\varepsilon \theta_B} \frac{\partial \mathcal{R}_A}{\partial U_B} \Big|_{\xi=1} - \frac{\partial \mathcal{R}_A}{\partial U_C} \Big|_{\xi=1} U_C \Big|_{\xi=1} \right), \quad (\text{IV.46})$$

$$\varphi_{CC}^2 = \left(\frac{\partial \mathcal{R}_C}{\partial U_C} \Big|_{\xi=1} \right), \quad (\text{IV.47})$$

$$\varphi_{CA}^2 = \left(\frac{\partial \mathcal{R}_C}{\partial U_A} \Big|_{\xi=1} + \frac{1}{\varepsilon \theta_B} \frac{\partial \mathcal{R}_C}{\partial U_B} \Big|_{\xi=1} \right), \quad (\text{IV.48})$$

$$\beta_C = \left(\mathcal{R}_C \Big|_{\xi=1} - \frac{\partial \mathcal{R}_C}{\partial U_A} \Big|_{\xi=1} - \frac{1}{\varepsilon \theta_B} \frac{\partial \mathcal{R}_C}{\partial U_B} \Big|_{\xi=1} - \frac{\partial \mathcal{R}_C}{\partial U_C} \Big|_{\xi=1} U_C \Big|_{\xi=1} \right). \quad (\text{IV.49})$$

Las expresiones analíticas de las derivadas de \mathcal{R}_A y \mathcal{R}_C respecto a las concentraciones de A , B y C varían dependiendo del mecanismo de desactivación y del tipo de funciones de desactivación que se consideren. Además, también varían si las cinéticas de la reacción principal y la de formación de coque se modifican.

Ahora, substituyendo las ecs. (IV.42) y (IV.43) en las ecs. (IV.30) y (IV.31), respectivamente, se obtienen las ecuaciones del modelo aproximado,

$$\frac{1}{\xi^m} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^m \frac{\partial U_A}{\partial \xi} \right) - \varphi_{AA}^2 U_A - \varphi_{AC}^2 U_C = \beta_A, \quad (\text{IV.50})$$

$$\frac{\partial U_C}{\partial \tau} - \varphi_{CC}^2 U_C - \varphi_{CA}^2 U_A = \beta_C, \quad (\text{IV.51})$$

sujetas a las siguientes condiciones:

$$\text{a } \tau = 0, \quad 0 \leq \xi \leq 1, \quad U_C = 0; \quad (\text{IV.52})$$

$$\text{en } \xi = 1, \quad \tau \geq 0, \quad U_A = 1; \quad (\text{IV.53})$$

$$\text{y en } \xi = 0, \quad \tau \geq 0, \quad \frac{\partial U_A}{\partial \xi} = 0. \quad (\text{IV.54})$$

Las ecuaciones del modelo linealizadas, ecs. (IV.50) y (IV.51), se resolvieron simultáneamente mediante el método de la transformada de Laplace.

Así, aplicando el operador de transformada de Laplace a las ecs. (IV.50)-(IV.51) se obtiene, en el dominio de Laplace, un problema de valor a la frontera para A :

$$\frac{1}{\xi^m} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^m \frac{\partial \bar{U}_A}{\partial \xi} \right) - \bar{\Psi}_A^2 \bar{U}_A = \frac{\beta_A}{s} + \frac{\beta_C \varphi_{AC}^2}{s(s - \varphi_{CC}^2)}, \quad (\text{IV.55})$$

donde las condiciones de frontera se expresan como

$$\text{en } \xi = 1, \quad \bar{U}_A = \frac{1}{s}; \quad (\text{IV.56})$$

$$\text{y en } \xi = 0, \quad \frac{\partial \bar{U}_A}{\partial \xi} = 0. \quad (\text{IV.57})$$

La ec. (IV.51) se redujo a una expresión que relaciona a las concentraciones de C y A , la cual es independiente de la geometría,

$$\bar{U}_C(\xi, s) = \left(\frac{\varphi_{CA}^2}{s - \varphi_{CC}^2} \right) \bar{U}_A(\xi, s) + \left(\frac{\beta_C}{s(s - \varphi_{CC}^2)} \right). \quad (\text{IV.58})$$

La ec. (IV.55) es una ecuación diferencial parcial, lineal y no homogénea que puede resolverse sin complicaciones, empleando sus condiciones de frontera, ecs. (IV.56) y (IV.57).

Posteriormente, a las expresiones analíticas de los perfiles de concentración en el dominio de Laplace se les aplicó el método de transformada inversa para obtener la solución en el dominio del tiempo. Los detalles del desarrollo matemático se pueden

consultar en el **Apéndice E**. A continuación sólo se muestran las expresiones obtenidas en el dominio del tiempo.

Para el caso de una geometría cartesiana, $m = 0$, la expresión del perfil de concentración para A es:

$$U_A(\xi, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{\cos(\mu_n \xi)}{\sin(\mu_n)} e^{\left(\varphi_{CC}^2 - \frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2}\right) \tau} + \left(\frac{\beta_A}{\Psi_A^2} - \frac{\varphi_{AC}^2 \beta_C}{\varphi_{CC}^2 \Psi_A^2}\right) \left(\frac{\cosh(\Psi_A \xi)}{\cosh(\Psi_A)} - 1\right) + \frac{\cosh(\Psi_A \xi)}{\cosh(\Psi_A)}, \quad (\text{IV.59})$$

donde μ_n son las raíces de

$$\cos(\mu_n) = 0 \quad \Rightarrow \quad \mu_n = \frac{n\pi}{2} \quad \text{donde } n=1, 2, 3, \dots, \infty. \quad (\text{IV.60})$$

Para el caso de una geometría cilíndrica, $m = 1$, la expresión del perfil de concentración para A es:

$$U_A(\xi, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} -A_n \frac{J_0(\mu_n \xi)}{J_1(\mu_n)} e^{\left(\varphi_{CC}^2 - \frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2}\right) \tau} + \left(\frac{\beta_A}{\Psi_A^2} - \frac{\varphi_{AC}^2 \beta_C}{\varphi_{CC}^2 \Psi_A^2}\right) \left(\frac{I_0(\Psi_A \xi)}{I_0(\Psi_A)} - 1\right) + \frac{I_0(\Psi_A \xi)}{I_0(\Psi_A)}, \quad (\text{IV.61})$$

donde μ_n son las raíces de

$$J_0(\mu_n) = 0 \quad \Rightarrow \quad \mu_n = 2.4048, 5.5201, 8.6537\dots \quad \text{donde } n=1,2,3,\dots,\infty. \quad (\text{IV.62})$$

Para el caso de una geometría esférica, $m = 2$, la expresión del perfil de concentración para A es:

$$U_A(\xi, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{\text{sen}(\mu_n \xi)}{\xi \cos(\mu_n)} e^{\left(\varphi_{CC}^2 - \frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2}\right) \tau} + \left(\frac{\beta_A}{\Psi_A^2} - \frac{\varphi_{AC}^2 \beta_C}{\varphi_{CC}^2 \Psi_A^2}\right) \left(\frac{\text{senh}(\Psi_A \xi)}{\xi \text{senh}(\Psi_A)} - 1\right) + \frac{\text{senh}(\Psi_A \xi)}{\xi \text{senh}(\Psi_A)}, \quad (\text{IV.63})$$

donde μ_n son las raíces de

$$\text{sen}(\mu_n) = 0 \quad \Rightarrow \quad \mu_n = (n-1)\pi \quad \text{donde } n=1, 2, 3, \dots, \infty. \quad (\text{IV.64})$$

Las expresiones analíticas de los perfiles de concentración de B no se muestran, pero pueden obtenerse empleando la ec. (IV.26). La expresión del perfil de concentración de C sólo se muestra para el caso de una geometría esférica ($m = 2$)

$$U_C(\xi, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[A_n \left(\frac{(\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)}{\varphi_{AC}^2} \right) \left(\frac{\text{sen}(\mu_n \xi)}{\xi \cos(\mu_n)} \right) \right] \left[e^{\varphi_{CC}^2 \tau} - e^{-\left(\frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2} - \varphi_{CC}^2\right) \tau} \right] + \left[\frac{\varphi_{AC}^2}{\varphi_{CC}^2} \left(\left(\frac{\beta_A}{\Psi_A^2} - \frac{\varphi_{AC}^2 \beta_C}{\varphi_{CC}^2 \Psi_A^2} \right) \left(\frac{\text{senh}(\Psi_A \xi)}{\xi \text{senh}(\Psi_A)} - 1 \right) + \frac{\text{senh}(\Psi_A \xi)}{\xi \text{senh}(\Psi_A)} \right) + \frac{\beta_C}{\varphi_{CC}^2} \right] \left[e^{\varphi_{CC}^2 \tau} - 1 \right]. \quad (\text{IV.65})$$

Ψ_A , que aparece en las ecs. (IV.59), (IV.61), (IV.63) y (IV.65), es un parámetro denominado también módulo de Thiele modificado, y su definición esta dada por

$$\Psi_A = \sqrt{\frac{(\varphi_{AA}^2 \varphi_{CC}^2 - \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2)}{\varphi_{CC}^2}} = f\left(\Phi_0, \theta_B, U_A|_{\xi=1}, U_B|_{\xi=1}, U_C|_{\xi=1}, k_A \text{ y } k_{Ad} \text{ ó } k_{Bd}\right). \quad (\text{IV.66})$$

Es importante apuntar que este módulo de Thiele modificado contempla los efectos no sólo de la reacción principal sino también los de la reacción de formación de coque, ya que están incluidas tanto la constante de velocidad de reacción de la reacción principal como la constante de velocidad de reacción de formación de coque.

A_n que también aparece en las ecs. (IV.59), (IV.61), (IV.63) y (IV.65) es una constante que se define como:

$$A_n = \frac{2\varphi_{AC}^2}{\mu_n} \left[\left(\frac{\varphi_{CA}^2 (\mu_n^2 - \beta_A)}{\varphi_{CC}^2 (\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)^2 - \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2 (\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)} \right) + \left(\frac{\beta_C}{(\varphi_{CC}^2 \mu_n^2 + \varphi_{AA}^2 \varphi_{CC}^2 - \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2)} \right) \right]. \quad (\text{IV.67})$$

Para el caso de una geometría específica, las expresiones de los perfiles de concentración pueden emplearse para evaluar cualquier cinética de la reacción principal o de la reacción de formación de coque, así como también cualquier tipo de funciones de desactivación, debido a que las expresiones de los módulos de Thiele modificados y de las constantes del modelo aproximado son las únicas que se modificarían.

Una vez obtenidas las expresiones de los perfiles de concentración, como consecuencia se puede obtener también una expresión analítica para el factor de efectividad, que se define como

$$\eta(\tau) = \frac{3}{\Phi_0^2} \frac{4\pi r_p^2 \varphi_A \left. \frac{\partial C_A}{\partial r} \right|_{r_p}}{4/3 \pi r_p^3 \rho_p R_{A0}|_{r_p}} = \frac{3}{\Phi_0^2} \left(\left. \frac{\partial U_A}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} \right). \quad (\text{IV.68})$$

Así, la expresión analítica para el factor de efectividad, considerando una geometría esférica ($m = 2$), es:

$$\eta(\tau) = \frac{3.0}{\Phi_0^2} \left[\sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{\left(\frac{\varphi_{CC}^2 - \frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2}} \right) \tau} (\mu_n - \tan(\mu_n)) \right. \\ \left. + \left(1 + \frac{\beta_A}{\Psi_A^2} - \frac{\varphi_{AC}^2 \beta_C}{\varphi_{CC}^2 \Psi_A^2} \right) \left(\frac{(\Psi_A)}{\tanh(\Psi_A)} - 1 \right) \right], \quad (IV.69)$$

donde es claro apreciar su dependencia con respecto al módulo de Thiele (Φ_0) y el tiempo (τ).

Los resultados de la solución aproximada obtenidos hasta este momento representan ventajas con respecto a la solución aproximada desarrollada por Gottifredi y Froment (1997), porque ellos derivaron expresiones del factor de efectividad para cada uno de los tipos de funciones de desactivación considerados.

Ahora, como se mencionó anteriormente, todos los parámetros son conocidos con excepción de la concentración de coque en la superficie del catalizador, la cual varía con el tiempo. El cálculo de la concentración de coque en la superficie del catalizador, para una partícula esférica ($m = 2$), se obtiene empleando la ec. (IV.65) y cuando se consideran funciones de desactivación lineales es posible encontrar una expresión analítica:

$$U_C|_{\xi=1} = \frac{1}{\alpha_C} (1 - e^{-\alpha_C \tau}). \quad (IV.70)$$

Con esto, se demuestra que para el caso de funciones de desactivación lineales la evaluación de la solución aproximada es totalmente analítica. Pero, para el caso de funciones de desactivación exponenciales se genera una expresión algebraica no lineal, y es necesario emplear un método iterativo.

IV.5. Resultados y discusión

La validación de la solución aproximada se llevó a cabo a través de la predicción de perfiles de concentración y del factor de efectividad, y su comparación con resultados numéricos. Los resultados se muestran sólo para el caso de una geometría esférica ($m = 2$) porque es el caso mayormente reportado en la literatura.

Además, la expresión aproximada del factor de efectividad se empleó para la simulación de un reactor de lecho fijo isotérmico. Las predicciones aproximadas de las conversiones se compararon con los resultados de la simulación donde el factor de efectividad se calcula numéricamente.

IV.5.1. Evaluación de la solución aproximada

Para calcular los perfiles de concentración y el factor de efectividad es necesario conocer los valores de las concentraciones de A , B y C en la superficie del catalizador y los valores de los siguientes parámetros adimensionales: Φ_0 , θ_B , ε , α_A , α_C y τ .

La cinética de la reacción principal se considera de primer orden:

$$R_{A0} = k_A C_A \quad \Rightarrow \quad \mathcal{R}_{A0} = U_A. \quad (\text{IV.71})$$

La cinética de la reacción de formación de coque también se considera de primer orden, como se describe a continuación.

Desactivación en paralelo:

$$R_{C0} = k_{Ad} C_A \quad \Rightarrow \quad \mathcal{R}_{C0} = U_A. \quad (\text{IV.72})$$

Desactivación en serie:

$$R_{C0} = k_{Bd} C_B \quad \Rightarrow \quad \mathcal{R}_{C0} = U_B. \quad (\text{IV.73})$$

Ahora bien, contemplando las funciones de desactivación que ya fueron descritas por las ecs. (IV.28) y (IV.29), las expresiones de \mathcal{R}_A y \mathcal{R}_C se definen de la siguiente manera.

Funciones de desactivación lineales:

$$\text{Desactivación en paralelo, } \mathcal{R}_A = U_A(1 - \alpha_A U_C) \text{ y } \mathcal{R}_C = U_A(1 - \alpha_C U_C). \quad (\text{IV.74})$$

$$\text{Desactivación en serie, } \mathcal{R}_A = U_A(1 - \alpha_A U_C) \text{ y } \mathcal{R}_C = U_B(1 - \alpha_C U_C). \quad (\text{IV.75})$$

Funciones de desactivación exponenciales:

$$\text{Desactivación en paralelo, } \mathcal{R}_A = U_A \exp(-\alpha_A U_C) \text{ y } \mathcal{R}_C = U_A \exp(-\alpha_C U_C). \quad (\text{IV.76})$$

$$\text{Desactivación en serie, } \mathcal{R}_A = U_A \exp(-\alpha_A U_C) \text{ y } \mathcal{R}_C = U_B \exp(-\alpha_C U_C). \quad (\text{IV.77})$$

Las expresiones analíticas de las derivadas de \mathcal{R}_A y \mathcal{R}_C , respecto a las concentraciones de A , B y C , requeridas para obtener las expresiones del módulo de Thiele modificado y de las constantes del modelo aproximado, se reportan en el **Apéndice F** para cada uno de los casos propuestos.

El algoritmo para la evaluación de la solución aproximada se reporta en el **Apéndice G**, con el cual se desarrolló un programa de cómputo usando el compilador DIGITALTM Visual Fortran.

IV.5.2. Comparación de la solución aproximada con resultados numéricos, considerando funciones de desactivación lineales

El caso de funciones de desactivación lineales es el más empleado para propósitos de simulación (Massamune y Smith, 1966; Gottifredi y Froment, 1997) y en este trabajo las predicciones aproximadas se compararon con los resultados de la solución numérica desarrollada por Massamune y Smith (1966).

IV.5.2.1. Factores de efectividad para desactivación en paralelo

Cuando se consideran funciones de desactivación equivalentes, tanto en la reacción principal como en la reacción de formación de coque, $\alpha_A = \alpha_C$, las expresiones de los perfiles de concentración de la solución aproximada se simplifican debido a que el módulo de Thiele modificado (Ψ_A), el cual contiene los efectos de la reacción principal y los de la reacción de formación de coque, vale cero. En el **Apéndice H** se muestra el desarrollo algebraico para la deducción de las expresiones simplificadas de los perfiles de concentración, así como también la expresión del factor de efectividad de este caso particular.

En las Figs. IV.6 se muestra una comparación de factores de efectividad aproximados con los resultados de la solución numérica desarrollada por Massamune y Smith (1966). En estas figuras se puede observar que la solución aproximada sólo provee resultados satisfactorios cuando las resistencias difusionales son pequeñas (ver Fig. IV.6a), o lo que es lo mismo, para módulos de Thiele pequeños ($0 \leq \Phi_0 \leq 3.0$). Cuando las resistencias difusionales se incrementan se obtienen errores más significativos (ver Fig. IV.6b). El incremento en el error ocurre porque un módulo Thiele grande implica que la reacción es más importante que el proceso de difusión y no se debe olvidar que el método aproximado linealizó el término de reacción, que originalmente era no lineal. En el desarrollo de la solución aproximada se describió que esta representación consiste en un término de reacción de primer orden más un término de orden cero. Para el caso de la reacción principal, el valor del término de orden cero se incrementa cuando aumenta el módulo de Thiele y el tiempo, generando predicciones de

perfiles de concentración sin significado físico, lo cual conduce a un agotamiento de reactivo dentro de la partícula catalítica cuando en muchas ocasiones no existe.

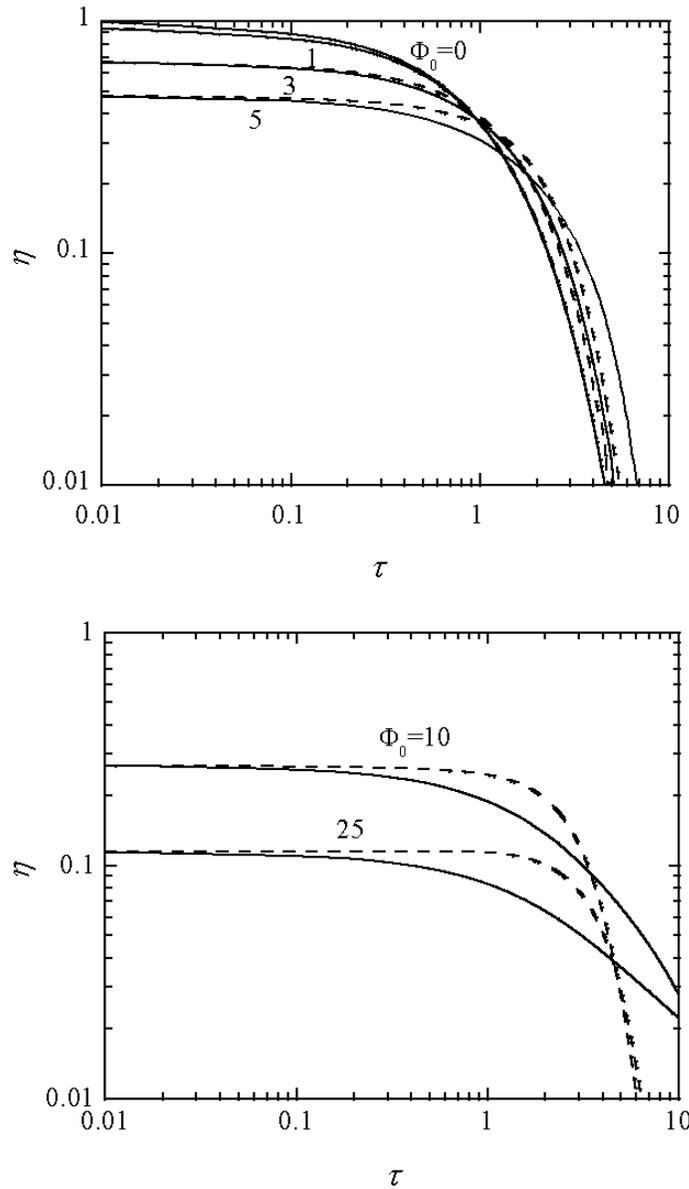


Figura IV.6 Factores de efectividad en función del tiempo y el módulo de Thiele considerando desactivación en paralelo y funciones de desactivación lineales, $\theta_B = 1$, $\varepsilon = 1$ y $\alpha_A = \alpha_C = 1$. — Massamune y Smith (1966); --- Solución aproximada (Este trabajo).

Ahora bien, cuando las funciones de desactivación lineales incluidas en las reacciones principal y de formación de coque se consideran diferentes, es decir $\alpha_A \neq \alpha_C$, las predicciones aproximadas mejoran considerablemente con respecto a los resultados exactos. La Fig. IV.7 muestra resultados para un caso donde $\alpha_A = 0.5$ y $\alpha_C = 1$, lo que físicamente indica que el efecto de la desactivación es mayor en la reacción de formación de coque que en la reacción principal. Este efecto también se ve reflejado sobre el factor de efectividad, ya que su valor no decae tan bruscamente como en el caso donde $\alpha_A = \alpha_C = 1$.

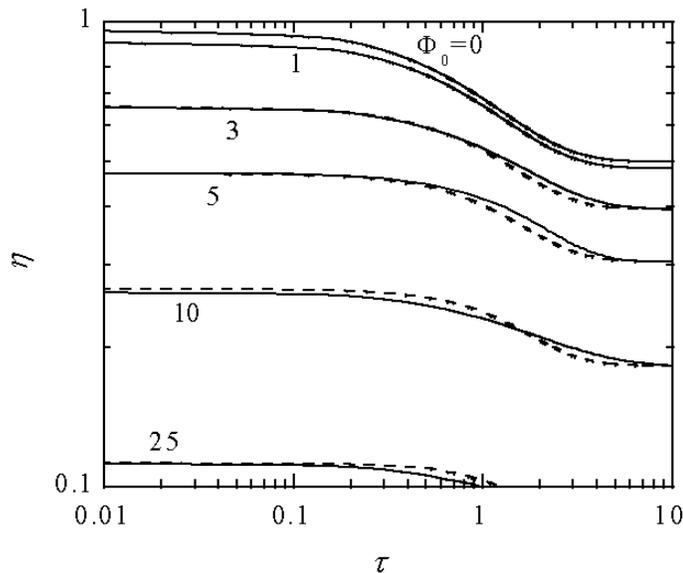


Figura IV.7 Factores de efectividad en función del tiempo y el módulo de Thiele considerando desactivación en paralelo y funciones de desactivación lineales, $\theta_B = 1$, $\varepsilon = 1$, $\alpha_A = 0.5$ y $\alpha_C = 1$. — Solución numérica (Este trabajo); --- Solución aproximada (Este trabajo).

En la Fig. IV.7 se muestra que las predicciones aproximadas son aceptables para cualquier módulo de Thiele, lo cual indica que para ciertos casos la solución aproximada

puede ser una alternativa viable en el estudio de desactivación en paralelo, considerando funciones de desactivación lineales.

IV.5.2.2. Factores de efectividad para desactivación en serie

Para este mecanismo de desactivación la solución aproximada se ajusta mejor, en la Fig. IV.8 se muestra una comparación de las predicciones aproximadas del factor de efectividad con resultados numéricos para distintos módulos de Thiele. Contrariamente a lo ocurrido en el caso de desactivación en paralelo, aquí las predicciones aproximadas reproducen satisfactoriamente los resultados exactos para todos los módulos de Thiele establecidos. Aunque es evidente que a medida que el módulo de Thiele es más grande el error de las predicciones aproximadas se incrementa, este no es tan significativo debido a la escala en que están graficados los resultados.

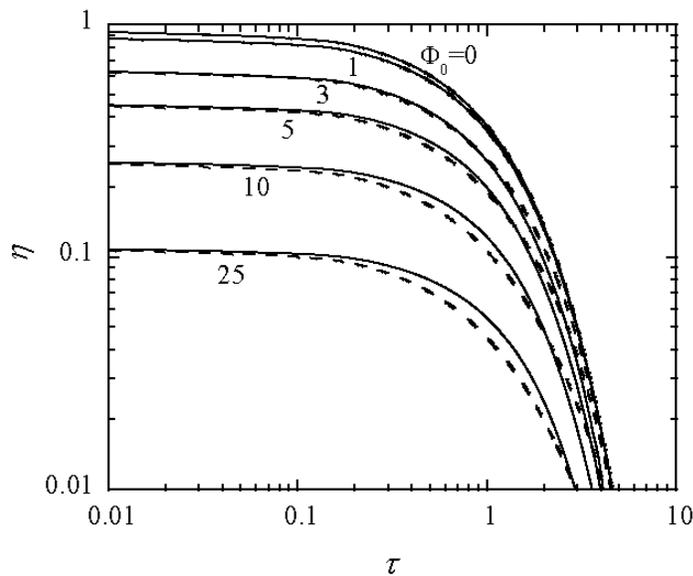


Figura IV.8 Factores de efectividad en función del tiempo y el módulo de Thiele considerando desactivación en serie y funciones de desactivación lineales, $\theta_B = 1$, $\varepsilon = 1$ y $\alpha_A = \alpha_C = 1$. — Massamune y Smith (1966); --- Solución aproximada (Este trabajo)

En la Fig. IV.9 se muestran los resultados para el caso $\alpha_A = 0.5$ y $\alpha_C = 1$. Nuevamente, la solución aproximada reproduce excelentemente los resultados numéricos para cualquier módulo de Thiele, tal como ocurrió cuando se consideró el mecanismo de desactivación en paralelo.

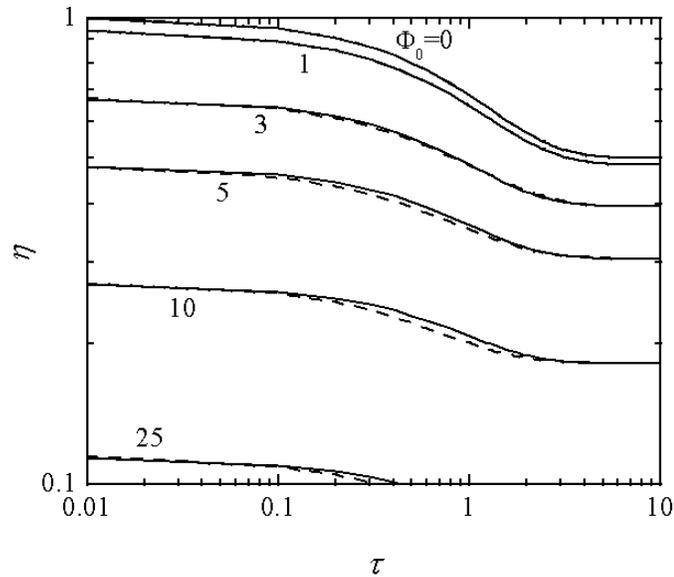


Figura IV.9 Factores de efectividad en función del tiempo y el módulo de Thiele considerando desactivación en serie y funciones de desactivación lineales, $\theta_B = 1$, $\varepsilon = 1$, $\alpha_A = 0.5$ y $\alpha_C = 1$. — Solución numérica (Este trabajo); --- Solución aproximada (Este trabajo).

IV.5.2.3. Perfiles de concentración

En la Fig. IV.10 se muestran las predicciones de los perfiles de concentración del reactivo A , el producto B y el coque C dentro de la partícula catalítica, considerando desactivación en serie y un módulo de Thiele de 5, a diferentes tiempos.

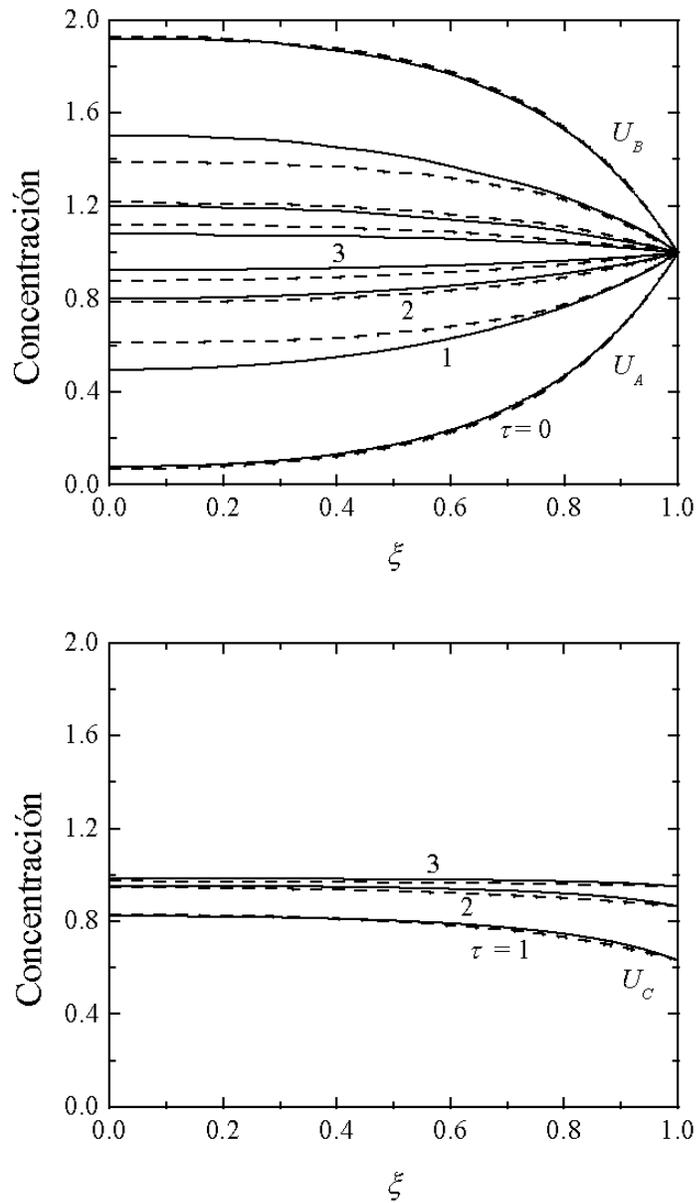


Figura IV.10 Perfiles de concentración de A , B y C considerando desactivación en serie y funciones de desactivación lineales, para $\tau = 0$ y 2 , $\Phi_0 = 5$, $\theta_B = 1$, $\varepsilon = 1$ y $\alpha_A = \alpha_C = 1$. — Massamune y Smith (1966); --- Solución aproximada (Este trabajo). a) Perfiles de concentración del reactivo y el producto. b) Perfiles de concentración del coque.

Las predicciones aproximadas se compararon con resultados de la solución numérica de Massamune y Smith (1966). Es claro apreciar que para el coque, Fig. IV.10b, las predicciones aproximadas son satisfactorias en todo el dominio del radio de la partícula. Pero, para el reactivo y el producto de la reacción principal, Fig. IV.10a, sólo son satisfactorias en la región cercana a la superficie del catalizador, excepto el caso de $\tau = 0$ donde prácticamente no hay error. Sin embargo, esta situación es consistente con el método de solución empleado, ya que la expansión en series de Taylor de la expresión de velocidad de reacción se evaluó en la superficie del catalizador y es justo ahí donde se obtienen las predicciones aproximadas con el menor error.

En los resultados mostrados en las Figs. IV.10 se puede observar que el comportamiento del perfil de concentración del coque es similar a la del producto de la reacción principal, sus concentraciones en el centro de la partícula son más altas que en la superficie. Esto era de esperarse ya que se consideró el mecanismo de desactivación en serie, donde el precursor de la formación del coque es el producto de la reacción principal. Además, en la Fig. IV.10b se ilustra que la expresión algebraica, ec. (IV.70), derivada para conocer la concentración de coque en la superficie del catalizador, y que es función de la constante de desactivación α_C y del tiempo τ , predice excelentemente los resultados numéricos.

IV.5.3. Comparación de la solución aproximada con resultados numéricos, para el caso de funciones de desactivación exponenciales

En la desactivación de catalizadores, donde la actividad se considera como función de la cantidad de coque depositado, se ha demostrado que las funciones de desactivación exponenciales son las más representativas y las que se ajustan más apropiadamente a los datos experimentales (Dumez y Froment, 1976; Gottifredi y Froment, 1997; Froment, 2001). Por esta razón, en este trabajo también se consideraron funciones de desactivación exponenciales. Las predicciones aproximadas fueron comparadas con resultados de una solución numérica desarrollada en este trabajo, en la

que se empleó el método descrito por Massamune y Smith (1966). Los detalles del desarrollo de esta solución numérica se describen en el **Apéndice I**.

IV.5.3.1. Factores de efectividad para desactivación en paralelo

Para el mecanismo de desactivación en paralelo, en la Fig. IV.11 se muestra una comparación de las predicciones aproximadas con resultados exactos para distintos módulos de Thiele.

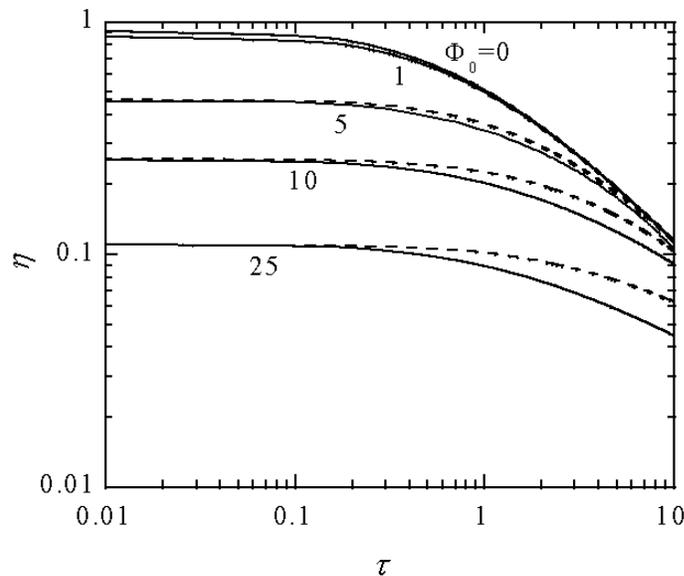


Figura IV.11 Factores de efectividad en función del tiempo y el módulo de Thiele considerando desactivación en paralelo y funciones de desactivación exponenciales, $\theta_B = 1$, $\varepsilon = 1$ y $\alpha_A = \alpha_C = 1$. — Solución numérica (Este trabajo); --- Solución aproximada (Este trabajo).

Aquí, se puede observar que las predicciones aproximadas son satisfactorias hasta $\Phi_0 \leq 10$, sin embargo, para un módulo de Thiele igual a 25, que es donde aparentemente se presenta una mayor discrepancia entre los resultados aproximados y exactos, el error es menor debido a la escala en que están graficados los resultados. Para

desactivación en paralelo y evaluando el caso $\alpha_A = \alpha_C = 1$, la solución aproximada proporciona un mejor ajuste con funciones de desactivación exponenciales que con funciones de desactivación lineales.

IV.5.3.2. Factores de efectividad para desactivación en serie

Para este mecanismo también se consideró que las funciones de desactivación incluidas en las expresiones cinéticas de la reacción principal y de la reacción de formación son iguales ($\alpha_A = \alpha_C = 1$). La Fig. IV.12 muestra la comparación de los resultados exactos y aproximados para una gama amplia de módulos de Thiele.

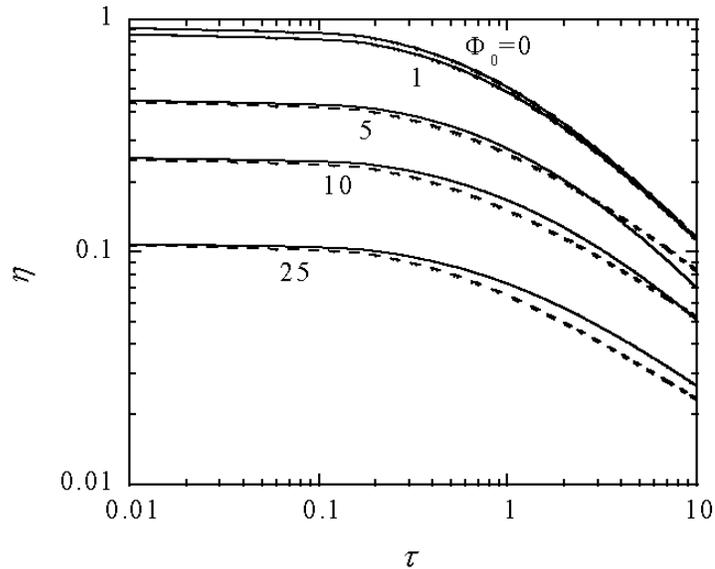


Figura IV.12 Factores de efectividad en función del tiempo y el módulo de Thiele considerando desactivación en serie y funciones de desactivación exponenciales, $\theta_B = 1$, $\varepsilon = 1$ y $\alpha_A = \alpha_C = 1$. — Solución numérica (Este trabajo); --- Solución aproximada (Este trabajo).

Es importante señalar que el comportamiento de las predicciones aproximadas con respecto a los resultados exactos, ilustrado en la Fig. IV.12, es similar al presentado

en el caso de funciones de desactivación lineales. En ambos casos el error incrementa cuando se consideran módulos de Thiele intermedios; sin embargo, cuando las resistencias difusionales intrapartícula son altas, el error disminuye ligeramente. Esto se confirma más adelante, en la sección donde se muestran las gráficas de porcentaje de error.

Haber considerado funciones de desactivación lineales y exponenciales demuestra que la solución aproximada puede ser fácilmente extendida a problemas más complejos, ya que las funciones de desactivación alteran la no linealidad de las expresiones de velocidad de reacción tanto de la reacción principal como de la reacción de formación de coque. También es relevante destacar que cuando se consideraron funciones de desactivación lineales, la evaluación de la solución aproximada fue más sencilla debido a que el método de solución permitió derivar una expresión algebraica, ec. (IV.70), para conocer la concentración de coque en la superficie del catalizador. En cambio, para el caso de funciones de desactivación exponenciales la concentración de coque en la superficie del catalizador no se pudo conocer directamente y se requirió un método iterativo para calcularla. Sin embargo, aun con este detalle, la evaluación de la solución aproximada siempre gastó un tiempo de cómputo menor en comparación con el de la solución numérica.

IV.5.4. Simulación de un reactor de lecho fijo isotérmico

Los resultados mostrados en las secciones anteriores indican, de manera general, que la solución aproximada reproduce satisfactoriamente los resultados exactos, tanto para desactivación en serie como en paralelo. Por lo tanto, el factor de efectividad aproximado puede ser empleado para simular un reactor de lecho fijo y predecir conversiones, para analizar el efecto de resistencias difusionales intrapartícula sobre la actividad del catalizador.

En este trabajo, el modelo del reactor de lecho fijo propuesto es un reactor de flujo pistón isotérmico (Massamune y Simith, 1966), donde la velocidad v_z a través del área de sección transversal del tubo del reactor se considera constante. La dispersión

axial y la resistencia externa a la transferencia de masa alrededor de las partículas catalíticas es despreciable. Por lo tanto, el balance de masa para A en la fase gaseosa, en la cual se introduce el factor de efectividad, está dado por la siguiente ecuación:

$$\varepsilon_b \frac{\partial C_A^\gamma}{\partial t} + v_z \frac{\partial C_A^\gamma}{\partial z} = -\rho_b k_A C_A^\gamma \eta, \quad (\text{IV.78})$$

sujeta a las condiciones siguientes:

$$\text{a } t = 0, \quad 0 \leq z \leq z_0, \quad C_A^\gamma = 0; \quad (\text{IV.79})$$

$$\text{y en } z = 0, \quad t \geq 0, \quad C_A^\gamma = C_{A0}^\gamma. \quad (\text{IV.80})$$

En el término en el que aparece el factor de efectividad en la ec. (IV.78), la concentración superficial, C_{AS} , se sustituyó por la concentración del seno del fluido, C_A^γ , debido a que no se consideran resistencias externas a la transferencia de masa.

Ahora bien, el primer término en la ec. (IV.78) puede considerarse despreciable debido a la suposición de que la reacción principal ocurre de manera más rápida que la reacción de formación de coque (Massamune y Smith, 1966). Por lo tanto, la ecuación de conservación de materia simplificada del reactor flujo pistón, en forma adimensional, es expresada como

$$\frac{\partial U_A^\gamma}{\partial Z} + U_A^\gamma \eta = 0, \quad (\text{IV.81})$$

sujeta a:

$$\text{en } Z = 0, \quad \tau^* \geq 0, \quad U_A^\gamma = 1.0, \quad (\text{IV.82})$$

donde

$$U_A^\gamma = \frac{C_A^\gamma}{C_{A0}^\gamma} = 1 - x_A, \quad Z = \frac{k_A \rho_B z}{v_z} \quad \text{y} \quad \tau^* = \frac{R_{C0}|_{r=r_p, z=0} t}{C_{CS}^*}. \quad (\text{IV.83})$$

Para predecir conversiones aproximadas en el reactor se emplea la expresión analítica del factor de efectividad descrita por la ec. (IV.69). Mientras que, para predecir conversiones exactas, el factor de efectividad se calcula con la solución numérica.

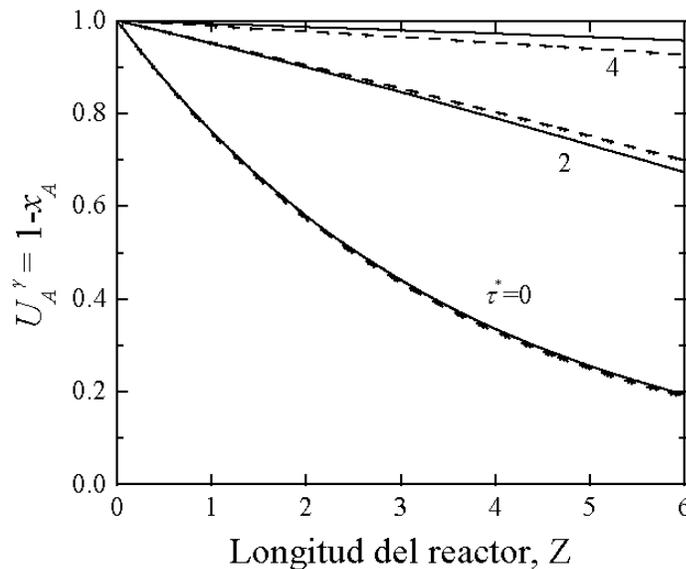


Figura IV.13 Conversiones en un reactor de lecho fijo, considerando desactivación en serie y funciones de desactivación lineales, para $\Phi_0 = 10$, $\alpha_A = \alpha_C = 1$, $\theta_B = 1$ y $\varepsilon = 1$.
 — Solución numérica (Este trabajo); --- Solución aproximada (Este trabajo).

La Fig. IV.13 muestra una comparación de las conversiones de A obtenidas con el cálculo del factor de efectividad aproximado y las obtenidas con el cálculo del factor de efectividad numérico (Massamune y Smith, 1966). En esta figura se considera desactivación en serie y funciones de desactivación lineales para un $\Phi_0 = 10$. Como

puede apreciarse, las predicciones aproximadas de la conversiones son excelentes, y esto debido a que el factor de efectividad aproximado reproduce satisfactoriamente el factor de efectividad numérico (ver Fig. IV.8).

La Fig. IV.14 muestra resultados que fueron reportados por Massamune y Smith (1966), donde utilizaron los mismos parámetros que se emplearon en la Fig. IV.13 pero considerando desactivación en paralelo. En la Fig. IV.14 no se muestran las conversiones aproximadas ya que, para este caso particular, la solución aproximada desarrollada en este trabajo, Figs. IV.6, sólo arroja resultados adecuados para módulos de Thiele menores a 5. De ambos casos, desactivación en serie y desactivación en paralelo, se deduce que las resistencias difusionales intrapartícula juegan un papel muy importante y que el efecto de estas sobre las conversiones en el reactor es más grande cuando se considera desactivación en serie, puesto que para tiempos de proceso grandes las conversiones alcanzan valores muy cercanos a cero (ver Fig. IV.13).

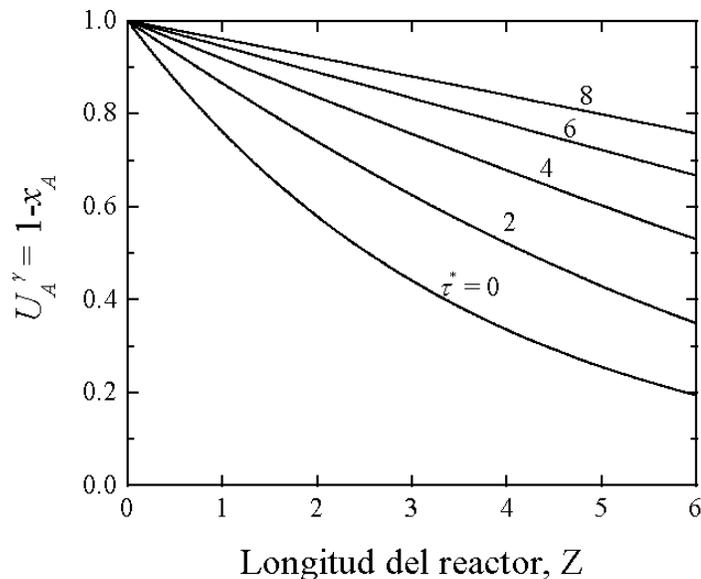


Figura IV.14 Conversiones en un reactor de lecho fijo, considerando desactivación en paralelo y funciones de desactivación lineales, para $\Phi_0 = 10$, $\alpha_A = \alpha_C = 1$, $\theta_B = 1$ y $\varepsilon = 1$. Massamune y Smith, (1966).

Massamune y Smith (1966) consideraron únicamente la desactivación en paralelo en la simulación del reactor y concluyeron que para desactivación en paralelo, un catalizador con resistencia difusional intrapartícula relativamente grande provee mejores conversiones a tiempos grandes que un catalizador con resistencias difusionales intrapartícula despreciables, es decir, para módulos de Thiele pequeños, aun cuando su actividad inicial es baja (ver Fig. IV.6b). Sin embargo, en este trabajo, como se desarrolló una solución aproximada con la que se pudieron evaluar tanto funciones de desactivación lineales como exponenciales, se encontró que la conclusión de Massamune y Smith (1966) no puede ser generalizada. Cuando se evalúan funciones de desactivación exponenciales el efecto de las resistencias difusionales intrapartícula es muy distinto.

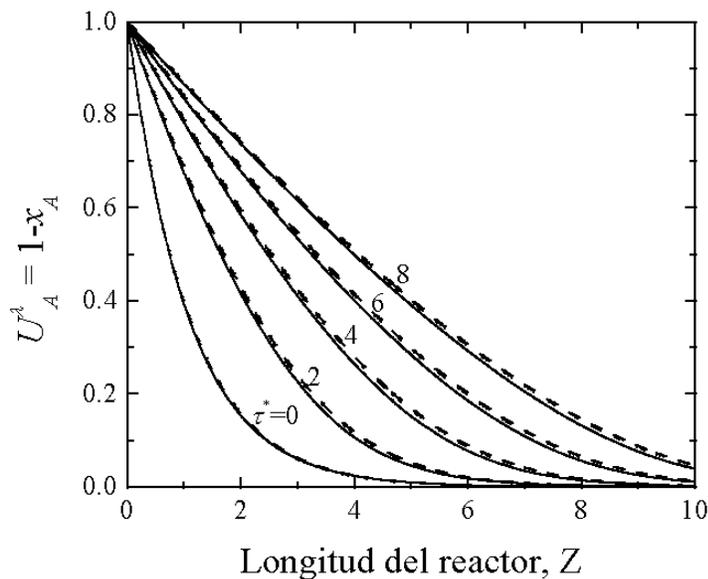


Figura IV.15 Conversiones en un reactor de lecho fijo obtenidas con la solución aproximada y considerando funciones de desactivación exponenciales, para $\Phi_0 = 1$, $\alpha_A = \alpha_C = 1$, $\theta_B = 1$ y $\varepsilon = 1$. — Desactivación en paralelo; --- Desactivación en serie.

La Fig. IV.15 muestra una comparación de las predicciones aproximadas de las conversiones considerando desactivación en serie y paralelo para diferentes tiempos y un módulo de Thiele que indica que las resistencias difusionales son despreciables, $\Phi_0 = 1$.

Es interesante observar como las conversiones son muy altas y similares, inclusive a tiempos muy grandes, cosa que no sucede cuando se consideran funciones de desactivación lineales donde para estas mismas condiciones y a tiempos grandes se obtuvieron conversiones cercanas a cero (Massamune y Smith, 1966).

Cuando las resistencias difusionales intrapartícula se incrementan, $\Phi_0 = 10$, las conversiones decrecen; lo que sí es notable y consistente con el caso de funciones de desactivación lineales, es que el efecto es más grande en la desactivación en serie que en la desactivación en paralelo, tal como se muestra en las Figs. IV.16 y IV.17.

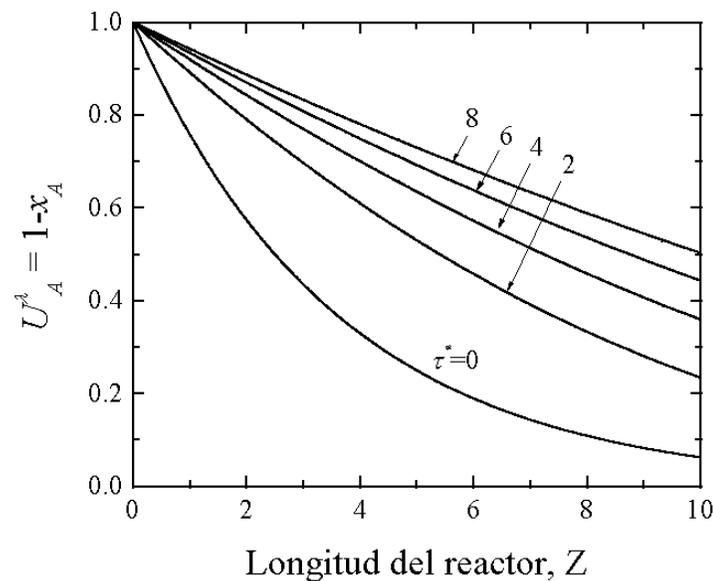


Figura IV.16 Conversiones en un reactor de lecho fijo obtenidas con la solución aproximada y considerando desactivación en serie y funciones de desactivación exponenciales, para $\Phi_0 = 10$, $\alpha_A = \alpha_C = 1$, $\theta_B = 1$ y $\varepsilon = 1$.

En la Fig. IV.16, donde se considera desactivación en serie, a $Z = 10$ y $\tau^* = 8$ la conversión es aproximadamente del 50%. A esas mismas condiciones y considerando desactivación en paralelo la conversión es alrededor del 80%, tal como se muestra en la Fig. IV.17.

Ahora, comparando las Figs. IV.15 y IV.17 y considerando únicamente la desactivación en paralelo, es claro notar que en un catalizador donde las resistencias difusionales intrapartícula son despreciables se obtienen conversiones más altas, situación que demuestra lo contrario al caso donde se consideran funciones de desactivación lineales.

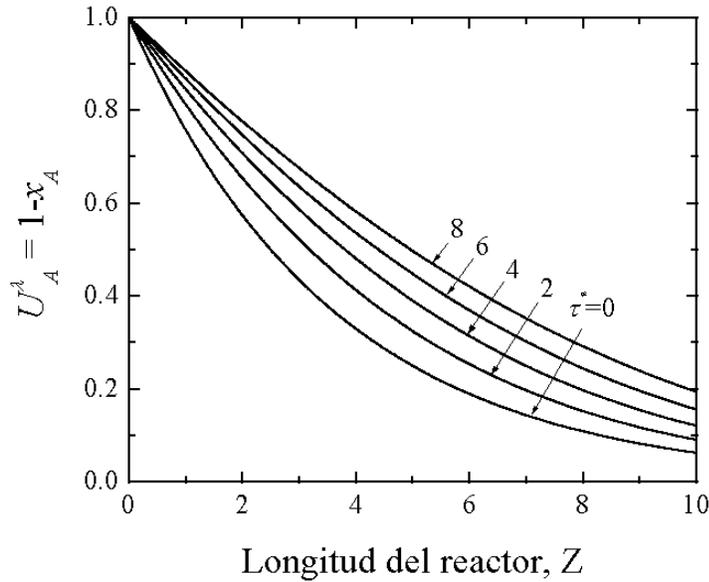


Figura IV.17 Conversiones en un reactor de lecho fijo considerando desactivación en paralelo y funciones de desactivación exponenciales, para $\Phi_0 = 10$, $\alpha_A = \alpha_C = 1$, $\theta_B = 1$ y $\varepsilon = 1$.

Por lo tanto, los efectos de la presencia de limitaciones de transferencia de masa en catalizadores donde la desactivación por deposición de coque ocurre, varían dependiendo del mecanismo de desactivación y del comportamiento de la actividad del

catalizador. Un análisis cinético de datos de desactivación, el cual ignore los efectos de las limitaciones de la transferencia de masa y desconozca los efectos de la actividad sobre la reacción principal y la de formación de coque, conducirá a mediciones erróneas de parámetros cinéticos.

IV.5.5. Evaluación del error del método aproximado

La evaluación del error se realizó con base en las predicciones de los factores de efectividad considerando el mecanismo de desactivación en serie debido a que, para este mecanismo de desactivación, las predicciones de la solución aproximada fueron adecuadas y su comportamiento fue consistente tanto con funciones de desactivación lineales como exponenciales.

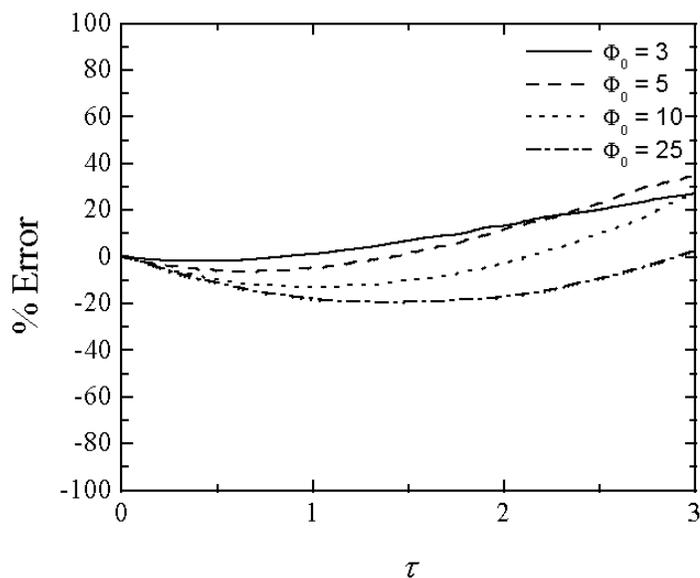


Figura IV.18 Porcentaje de error de las predicciones aproximadas del factor de efectividad con respecto a los resultados exactos, para desactivación en serie y funciones de desactivación lineales, $\theta_B = 1$, $\varepsilon = 1$ y $\alpha_A = \alpha_C = 1$.

El error relativo mostrado como porcentaje de error se calculó de la siguiente forma:

$$\% \text{ Error} = \left(\frac{\text{Predicción aproximada} - \text{Resultado numérico}}{\text{Resultado numérico}} \right) * 100 \% \quad (\text{III.61})$$

En la Fig. IV.18 se presentan los porcentajes de error para el caso de funciones de desactivación lineales. Estos porcentajes se obtuvieron de los resultados mostrados en la Fig. IV.8 donde se ilustró el comportamiento del factor de efectividad en función del tiempo para diferentes módulos de Thiele.

En la Fig. IV.19 se presentan los porcentajes de error para el caso de funciones de desactivación exponenciales, obtenidos de los resultados mostrados en la Fig. IV.10.

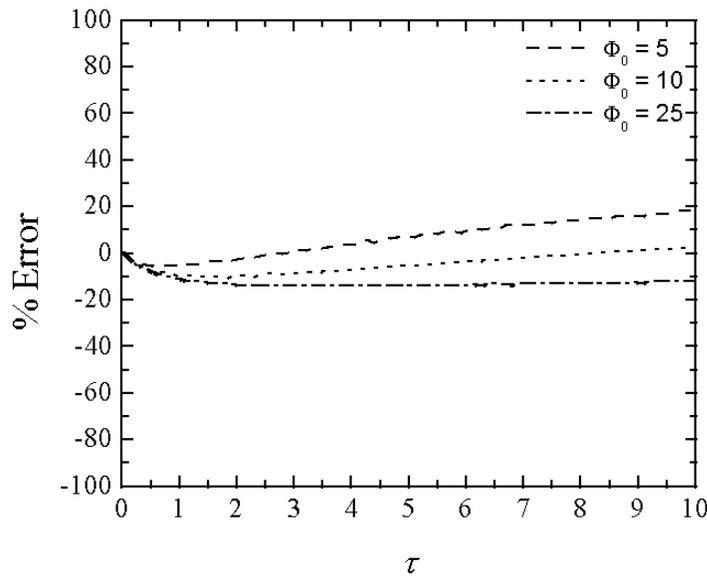


Figura IV.19 Porcentaje de error de las predicciones aproximadas del factor de efectividad con respecto a los resultados exactos, para desactivación en serie y funciones de desactivación exponenciales, $\theta_B = 1$, $\varepsilon = 1$ y $\alpha_A = \alpha_C = 1$.

En ambos casos, se puede observar que el error es mayor para módulos de Thiele intermedios y no cuando el módulo de Thiele es alto, esta situación es consistente con lo que se encontró en el problema del capítulo III.

Sin embargo, es importante observar que con funciones de desactivación exponenciales se obtienen errores más pequeños, lo cual no se esperaba ya que, al incluir funciones de desactivación exponenciales en las expresiones de velocidad de reacción, las convierte en términos con un grado de no linealidad más elevado que si se consideran funciones de desactivación lineales. Este punto no concuerda con lo observado en el problema de transporte aumentado presentado en el capítulo III. Se considera que parte de la explicación se encuentra en la definición del porcentaje de error, ya que en el denominador se encuentra el valor exacto del factor de efectividad. Para funciones de desactivación lineales el valor de esa propiedad global es muy pequeño a medida que se incrementa el tiempo. Para funciones de desactivación exponenciales, los valores del factor de efectividad no decaen tan bruscamente y se obtienen factores de efectividad con órdenes de magnitud más altos, los cuales conducen a que se obtengan porcentajes de error más pequeños que en el caso de funciones de desactivación lineales.

Conclusiones

En el presente trabajo se empleó un método aproximado para resolver problemas de transporte y reacción. Se resolvieron exitosamente dos problemas que incluyen fenómenos de transporte y reacción química. La comparación de las predicciones con resultados exactos indica su aplicación para la estimación de propiedades globales o promedio.

Se desarrolló primero una solución aproximada para el problema de transporte aumentado por reacción química reversible. Se estudiaron dos sistemas, uno de ellos fue el del caso donde ocurre una reacción sencilla de la forma $A + B \rightleftharpoons P$ en un medio homogéneo y el otro fue el del transporte de CO_2 en soluciones acuosas de bicarbonato de sodio soportadas en un medio poroso. En ambos casos se encontró que la solución aproximada predice satisfactoriamente los factores de aumento exactos en todo el dominio de números de Damköhler, desde el régimen puramente difusivo hasta el régimen de equilibrio. Fue muy claro apreciar que las diferencias más elevadas entre las predicciones aproximadas del factor de aumento y los resultados exactos ocurren a módulos de Thiele intermedios. Lo anterior se debe a que, a módulos de Thiele muy grandes, la reacción es rápida y sólo ocurre en las regiones cercanas a las fronteras de la membrana, y justamente en esos límites las predicciones aproximadas de los perfiles de concentración son excelentes.

Se demostró que el método aproximado puede ser fácilmente extendido de problemas con cinéticas sencillas a problemas con cinéticas más complejas. Sin embargo, la eficiencia del método aproximado disminuye al alterarse la no linealidad del término de reacción, ya que el máximo error de las predicciones aproximadas con

respecto a los resultados exactos para el problema donde ocurre una sola reacción fue del 2 % y para el problema del CO₂, donde cuatro reacciones están presentes, el máximo error de las predicciones aproximadas fue del 5 %.

Además, debido a que el método aproximado permitió obtener expresiones analíticas para los perfiles de concentración de todas las especies que participan en el sistema, la restricción de cantidad total de acarreador para el problema $A + B \rightleftharpoons P$ y la restricción de electroneutralidad para el problema del transporte de dióxido de carbono, representadas por una integral, se resolvieron analíticamente. Esta característica le proporciona a la solución aproximada un margen de aplicabilidad extenso. Generalmente, en los trabajos donde se han propuesto soluciones aproximadas para el problema de transporte aumentado, esa integral se resuelve mediante simplificaciones que limitan aplicabilidad de la solución (Teramoto, 1994; Teramoto y col., 1996; Park y col., 2000).

El método aproximado provee una solución aproximada más general que las soluciones aproximadas reportadas en la literatura (Smith y col., 1973; Noble y col., 1986; Teramoto, 1994; Teramoto y col., 1996; Park y col., 2000; Al-Marzouqi y col., 2002).

Posteriormente, se desarrolló una solución aproximada para el problema de difusión y reacción con desactivación por deposición de coque, en condiciones isotérmicas. Se consideraron mecanismos de desactivación en paralelo y en serie, y se evaluaron funciones de desactivación lineales y exponenciales que dependen de la concentración de coque.

Para el caso de funciones de desactivación lineales, los resultados de la solución aproximada se compararon con resultados de la solución numérica desarrollada por Massamune y Smith (1966) y se encontró que: a) cuando las funciones de desactivación son iguales tanto en la reacción principal y en la reacción de formación de coque ($\alpha_A = \alpha_C$), la solución aproximada predice de manera satisfactoria los factores de efectividad exactos para todo el dominio de módulos de Thiele, pero únicamente para el

caso de desactivación en serie, ya que para desactivación en paralelo las predicciones aproximadas son aceptables sólo hasta módulos de Thiele intermedios ($\Phi_0 = 5$); b) cuando las funciones de desactivación no se consideran idénticas ($\alpha_A \neq \alpha_C$), la solución aproximada reproduce aceptablemente los resultados exactos para ambos mecanismos de desactivación y para todo el dominio de módulos de Thiele.

Para el caso de funciones de desactivación exponenciales, las predicciones aproximadas del factor de efectividad se compararon con resultados de una solución numérica desarrollada en este trabajo. Aquí también se encontró que la solución aproximada predice con poca diferencia los resultados exactos para el caso de desactivación en serie. Para el caso de desactivación en paralelo, se encontró que las predicciones aproximadas son aceptables hasta módulos de Thiele más grandes que en el caso donde se consideraron funciones de desactivación lineales.

Considerando desactivación en serie y funciones de desactivación lineales y exponenciales, se pudo apreciar en las gráficas de porcentaje de error que las predicciones aproximadas de los factores de efectividad al ser comparados con los resultados exactos también presentan mayores diferencias a módulos de Thiele intermedios, lo cual es consistente con lo que se encontró en el problema de transporte aumentado.

Con la evaluación de funciones de desactivación lineales y exponenciales, también se demostró que el método aproximado puede ser fácilmente extendido a sistemas con cualquier forma en las expresiones cinéticas tanto de la reacción principal como de la reacción de formación de coque. Sin embargo, la eficiencia del método no disminuye al alterarse la no linealidad de las expresiones cinéticas, ya que el máximo error de las predicciones aproximadas, considerando funciones de desactivación lineales fue del 35 % y considerando funciones de desactivación exponenciales, fue del 20 %; en ambos casos el máximo error correspondió a un módulo de Thiele de 5. Sin embargo, basándose en la simple diferencia entre los resultados exactos y los aproximados se puede demostrar que el método aproximado funciona más apropiadamente para el caso de funciones de desactivación lineales.

Se demostró que la solución aproximada desarrollada para el problema de difusión y reacción con desactivación por deposición de coque es más general que la solución semianalítica propuesta por Gottifredi y Froment (1997), ya que ellos derivaron expresiones del factor de efectividad específicas para cada tipo de función de desactivación considerada.

Por otro lado, con la simulación del reactor de lecho fijo se demostró que la solución aproximada, al proveer una forma simple y rápida para calcular el factor de efectividad, redujo drásticamente el tiempo de simulación del reactor cuando se comparó con la simulación donde el factor de efectividad se calculó numéricamente y esto fue más evidente cuando el tiempo de proceso se incrementó.

De manera general, se puede resumir que la eficiencia del método aproximado disminuye ligeramente a medida que se considera un término de reacción más complejo, pero esta eficiencia también depende de la física del problema.

En este trabajo se encontró que el método aproximado fue más adecuado para el problema de transporte aumentado que para el problema de difusión y reacción con desactivación por deposición de coque, basándose en los porcentajes de error de las predicciones aproximadas con respecto a los resultados exactos.

Se demostró que el método aproximado puede ser empleado confiablemente para predecir propiedades globales pero no para predecir perfiles de concentración puesto que en los problemas estudiados se observó que es ahí donde se producen las diferencias más significativas entre los resultados aproximados y exactos. A pesar de esto, el método aproximado presenta importantes ventajas. Con respecto a las soluciones numéricas, se encontró que para su evaluación se requiere un tiempo de cómputo mucho menor y no presenta problemas de convergencia, la magnitud de la diferencia de tiempos no es constante porque depende de las condiciones a evaluar. Con respecto a las soluciones aproximadas reportadas en la literatura se demostró que esta solución tiene una aplicabilidad extensa porque no restringe parámetros ni condiciones de operación.

Perspectivas del trabajo

Como líneas de investigación futura, se propone seguir explorando la potencialidad del método aproximado considerando otros casos en los problemas estudiados en este trabajo, y no precisamente enfocados a la cinética.

Por un lado, las perspectivas pueden orientarse hacia el tipo de condiciones de frontera que se establecen en problemas de difusión y reacción química.

En los problemas estudiados en esta tesis se consideraron condiciones de frontera de tipo Dirichlet, es decir, condiciones donde se especifica el valor de la función en los límites del sistema en estudio. En los problemas de difusión y reacción química las denominadas funciones son las concentraciones de las especies reactantes.

De los problemas estudiados en esta tesis, el problema de transporte aumentado es el único en donde no se consideraron en su totalidad condiciones de frontera de tipo Dirichlet, debido a la restricción de que todas las especies excepto la especie permeante deben permanecer dentro de la membrana. Esto ocasiona que los fluxes de esas especies en las fronteras de la membrana sean cero, y esta condición de frontera es de tipo Neuman. Pero, como la expansión en series de Taylor del término de velocidad de reacción se realizó en las fronteras del sistema, en la expresión analítica de la expansión aparecieron las concentraciones de todas las especies reactantes evaluadas en esas fronteras. Así que, se tuvieron que imponer condiciones del tipo Dirichlet y posteriormente se tuvieron que estimar dichos valores. Esto, ocasionó que la evaluación de la solución aproximada haya requerido de un procedimiento iterativo más complejo comparado con el de la evaluación de la solución del problema de difusión y reacción química en una partícula catalítica con desactivación por deposición de coque, donde todas sus condiciones de frontera establecidas fueron de tipo Dirichlet.

Es bien sabido que, en los problemas reales donde se encuentran involucrados los fenómenos de difusión y reacción química, las resistencias a la transferencia de masa externas están siempre presentes. Así que, como una extensión a este trabajo, sería interesante contemplar resistencias a la transferencia de masa externas en los problemas estudiados.

Ahora, contemplar resistencias a la transferencia de masa externas implica establecer condiciones de frontera de tipo Neumann, es decir, condiciones en donde lo que se especifica es la derivada normal de las concentraciones. De acuerdo a lo sucedido en la evaluación de la solución aproximada del problema de transporte aumentado, imperará la necesidad de seguir empleando un procedimiento iterativo donde existirá un número mayor de incógnitas. Es posible que este tipo de consideraciones en las condiciones de frontera no cause ningún tipo de limitaciones al método aproximado, pero no se puede saber hasta realizar este trabajo.

Finalmente, las otras perspectivas pueden orientarse, específicamente, en el problema difusión y reacción química con desactivación por deposición de coque. En este problema es necesario incluir, además de las resistencias de transferencia de masa externas, ecuaciones de conservación de energía debido a las condiciones de operación en que se llevan a cabo los procesos, a la naturaleza de las reacciones químicas y a la presencia de formación de coque.

Nomenclatura

A	Especie permeante o CO_2 para el problema descrito en el capítulo III; reactivo de la reacción principal para el problema descrito en el capítulo IV.
A_L	Constante de integración, definida por la ec. (III.86).
A_R	Constante de integración, definida por la ec. (III.87).
A_n	Constante de integración, definida por la ec. (IV.67).
B	Acarreador o NaHCO_3 para el problema descrito en el capítulo III; producto de la reacción principal para el problema descrito en el capítulo IV.
B_L	Constante de integración, definida por la ec. (III.88).
B_R	Constante de integración, definida por la ec. (III.89).
\bar{C}_M	Concentración inicial del acarreador o de Na^+ , M.
$\langle C_i \rangle^\beta$	Concentración de i promedio en el medio líquido de la membrana, M.
C	CO_3^- para el problema descrito en el capítulo III; coque para el problema descrito en el capítulo IV.
C_{i0}	Concentración de la especie i ($i = A, B$) a $t = 0$, $\text{gr mol} * \text{cm}^3$.
C_{iS}	Concentración de la especie i ($i = A, B$) en $r = r_p$, $\text{gr mol} * \text{cm}^3$.
C_{CS}^*	Concentración máxima de coque en $r = r_p$, $\text{gr mol} * \text{gr cat.}^{-1}$.
C_{i0}^γ	Concentración de la especie i ($i = A, B$) en la fase gas del reactor de lecho fijo en $z = 0$, $\text{gr mol} * \text{cm}^3$.
\mathcal{D}_i	Coeficiente de difusividad efectiva de i , $\text{cm}^2 * \text{s}^{-1}$.
$F + 1$	Factor de aumento, adimensional.
h_{ij}	Relación del coeficiente de transporte efectivo interactivo de la especie i con respecto al coeficiente de difusividad efectiva de A , adimensional.
H	H^+ para el problema descrito en el capítulo III.
H_{ij}	Coeficiente de transporte efectivo interactivo, $\text{cm}^2 * \text{s}^{-1}$.

J_A	Flux de la especie A , adimensional.
k_A	Constante de velocidad de reacción de la reacción principal, $\text{cm}^3 * \text{gr cat.}^{-1} * \text{s}^{-1}$.
k_{id}	Constante de velocidad de reacción i ($i = A, B$) de la reacción de formación de coque, $\text{cm}^3 * \text{gr cat.}^{-1} * \text{s}^{-1}$.
k_1	Constante de velocidad de reacción directa de las reacciones definidas por la ec. (III.3), $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y la ec. (III.29a), s^{-1} .
k_{-1}	Constante de velocidad de reacción inversa de la reacción definida por la ec. (III.3), s^{-1} .
k_3	Constante de velocidad de reacción directa de la reacción definida por la ec. (III.29c), $\text{M}^{-1} * \text{s}^{-1}$.
K	Constante de equilibrio, M^{-1} .
K_n	Constante de equilibrio, K_1 y K_2 , M ; K_3 , M^{-1} ; K_4 , M^2 .
\mathcal{K}	Constante de equilibrio, adimensional.
\mathcal{K}_n	Constante de equilibrio n ($n = 1, 2, 3, 4$), adimensional.
ℓ	Espesor de la membrana, cm .
n_c	Número de componentes participantes en el sistema reaccionante.
m	Parámetro geométrico que toma valores de 0, 1 ó 2 dependiendo del sistema geométrico: cartesiano, cilíndrico o esférico.
O	OH^- para el problema descrito en el capítulo III.
P	Complejo para el problema descrito en el capítulo III.
p_{A0}	Presión parcial de la especie A en $x = -\ell/2$, mmHg .
$p_{A\ell}$	Presión parcial de la especie A en $x = +\ell/2$, mmHg .
r_p	Radio de la partícula catalítica, cm .
r	Distancia radial.
R_n	Velocidad de reacción n ($n = 1, 2, 3, 4$), $\text{M} * \text{s}^{-1}$.
R_{i0}	Velocidad de reacción de i ($i = A, C$) a $t = 0$, $\text{gr mol} * \text{gr cat.}^{-1} * \text{s}^{-1}$.

$R_{i0} _S$	Velocidad de reacción de i ($i = A, C$) a $t = 0$ y en $r = r_p$, $\text{gr mol} * \text{gr cat.}^{-1} * \text{s}^{-1}$.
\mathcal{R}	Velocidad de reacción, adimensional.
\mathcal{R}_n	Velocidad de reacción n ($n = 1, 2, 3, 4$), adimensional.
\mathcal{R}_L	Velocidad de reacción, válida en la región $-1 \leq X \leq 0$, adimensional.
\mathcal{R}_R	Velocidad de reacción, válida en la región $0 \leq X \leq +1$, adimensional.
\mathcal{R}_{i0}	Velocidad de reacción de i ($i = A, C$) a tiempo cero, adimensional.
t	Tiempo de proceso, s.
T_1	Constante de integración, definida por la ec. (III.31), adimensional.
T_2	Constante de integración, definida por la ec. (III.30), adimensional.
U_i	Concentración de i , adimensional.
U_i^g	Concentración de la especie i en la fase gas del reactor de lecho fijo, adimensional.
$U_{i,L}$	Concentración de i válida en la región $-1 \leq X \leq 0$, adimensional.
$U_{i,R}$	Concentración de i válida en la región $0 \leq X \leq +1$, adimensional.
$U_{A\ell}$	Concentración de A en $X = +1$, $U_{A\ell} = \frac{P_{A0}}{P_{A\ell}}$, adimensional.
\bar{U}_M	Concentración inicial de acarreador o de Na^+ , adimensional.
W	H_2O para el problema descrito en el capítulo III.
x	Distancia longitudinal.
x_A	Conversión del reactivo A , adimensional.
X	Distancia longitudinal, adimensional.
v_z	Velocidad superficial basada en el área de sección transversal del reactor, $\text{cm} * \text{s}^{-1}$.
z	Distancia axial.
z_0	Longitud del reactor de lecho fijo, cm.

Z Distancia axial, $Z = \frac{k_A \rho_B Z}{v_z}$, adimensional.

Símbolos

α Coeficiente de solubilidad, $M * \text{mmHg}^{-1}$.

α_i Constante de desactivación, $\text{gr cat.} * \text{gr mol}^{-1}$.

α_L Constante del modelo aproximado, definida por la ec. (III.43), válida en la región $-1 \leq X \leq 0$, adimensional.

α_R Constante del modelo aproximado, definida por la ec. (III.43), válida en la región $0 \leq X \leq +1$, adimensional.

β_L Constante del modelo aproximado, definida por la ec. (III.44), válida en la región $-1 \leq X \leq 0$, adimensional.

β_R Constante del modelo aproximado, definida por la ec. (III.44), válida en la región $0 \leq X \leq +1$, adimensional.

β_A Constante del modelo aproximado, definida por la ec. (IV.46), adimensional.

β_C Constante del modelo aproximado, definida por la ec. (III.49), adimensional.

ν_i Coeficiente estequiométrico, adimensional.

ϕ_i Función de desactivación, adimensional.

η Factor de efectividad para la partícula catalítica, definido por la ec. (IV.69), adimensional.

θ_i Relación del coeficiente de difusividad efectivo de la especie i con respecto al de la especie A , adimensional.

ε Relación de concentraciones de B y A , $\varepsilon = \frac{C_{BS}}{C_{AS}}$, adimensional.

ε_b	Fracción hueca del lecho catalítico del reactor.
ε_β	Fracción hueca del lecho polimérico poroso en la membrana.
ε_p	Fracción hueca de la partícula catalítica.
ρ_b	Densidad del lecho catalítico del reactor, gr * cm ⁻³ .
ρ_p	Densidad de la partícula catalítica, gr * cm ⁻³ .
Φ_0	Módulo de Thiele, $\Phi_0 = \sqrt{\frac{r_p^2 \rho_p R_{A0} _{r=r_p}}{\mathcal{D}_A C_{A0}}}$, adimensional.
Φ^2	Número de Damköhler de la reacción $A + B \rightleftharpoons P$, $\Phi_1^2 = \frac{k_1 \ell^2}{4 \mathcal{D}_A}$, adimensional.
Φ_1^2	Número de Damköhler de la reacción 1, $\Phi_1^2 = \frac{\varepsilon_\beta k_1 \ell^2}{4 \mathcal{D}_A}$, adimensional.
Φ_3^2	Número de Damköhler de la reacción 3, $\Phi_3^2 = \frac{\varepsilon_\beta k_3 \ell^2}{4 \mathcal{D}_A} \alpha p_{Ac}$, adimensional.
Ψ_A	Módulo de Thiele modificado que considera los efectos de la reacción principal y de la reacción de formación de coque, definido por ec. (IV.66), adimensional.
φ_{AA}	Módulo de Thiele modificado que considera los efectos de la reacción principal, definido por ec. (IV.44), adimensional.
φ_{AC}^2	Constante del modelo aproximado, definida por la ec. (IV.45), adimensional.
φ_{CC}^2	Constante del modelo aproximado, definida por la ec. (IV.47), adimensional.
φ_{CA}^2	Constante del modelo aproximado, definida por la ec. (IV.48), adimensional.
φ_L^2	Número de Damköhler modificado, definido por las ecs. (III.69) y (III.72), válido en la región $-1 \leq X \leq 0$, adimensional.
φ_R^2	Número de Damköhler modificado, por las ecs. (III.69) y (III.72), válido en la región $0 \leq X \leq +1$, adimensional.
ξ	Distancia radial, adimensional.

τ Tiempo de proceso, $\tau = \frac{R_{C_0}|_{r=r_p} t}{C_{C_0}}$, adimensional.

τ^* Tiempo de proceso, $\tau^* = \frac{R_{C_0}|_{r=r_p, z=0} t}{C_{C_0}}$, adimensional.

Bibliografía

- Abdullah, A. Z., Bakar, M. Z. y Bhatia S., 2004 “Modeling of the deactivation kinetics for the combustion of ethyl acetate and benzene present in the air stream over ZSM-5 catalyst loaded with chromium”, *Chem. Eng. J.*, **99**, 161–168.
- Aboudheir, A., Tontiwachwuthikul, P., Chakma, A. e Idem R., 2003, “Kinetics of the reactive absorption of carbon dioxide in high CO₂-loaded, concentrated aqueous monoethanolamine solutions” *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 5195-5210.
- Al-Marzouqi, M. H., Hogendoorn, K. J. A. y Versteeg, G. F., 2002, “Analytical solution for facilitated transport across a membrane”, *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 4817-4829.
- Baker, R.W., Cussler, E. L., Eykamp, W., Koros, W. J., Riley, R. L. y Strathmann H ., 1991, *Membrane separation systems: developments future directions*, Noyes Data Corporation: New Jersey.
- Baldi, G., Goto, S., Chow, C. K. y Smith, J. M., 1974, ”Catalytic oxidation of formic acid in water. Intraparticle diffusion in liquid-filled pores”, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **13**, 447-452.
- Basaran, O. A., Burban, P. M. y Auvil, S. R., 1989, “Facilitated transport with unequal carrier an complex diffusivities”, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 108-119.
- Bartholomew, C. H., 2001, “Mechanisms of catalyst deactivation”, *Applied Catalysis A: General*, **212**, 17–60.
- Beeckman, J. W. y Froment, G. F., 1979 “Catalyst deactivation by active site coverage and pore blockage”, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **18**, 245–253.
- Birtill, J. J., 2003, “But will it last until the shutdown? Deciphering catalyst decay!”, *Catalysis Today*, **81**, 531-545.
- Bischoff, K. B., 1965, “Effectiveness factor for general reaction rate form”, *AIChE J.*, **11**, 351-355.
- Chaudry, M. A., UI-Islam, N. y Ur-Rehman, N., 1994, “Transport of U(VI) ions in high concentrations across coupled transport TBP-Kerosene oil supported liquid membranes”, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **185**, 387-395.

- Chen, Z., Yan, Y. y Elnashaie, S. S. E. H., 2004, “Catalyst deactivation and engineering control for steam reforming of higher hydrocarbons in a novel membrane reformer”, *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 1965-1978.
- Chu, Ch., 1968, “Effect of adsorption on fouling of catalyst pellets”, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **7**, 509-514.
- Cordero-Sánchez, M. E., 2002, Tesis de Maestría, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, México, D. F.
- Cussler, E. L., 1994, *Diffusion*, Cambridge University Press: New York.
- De Pauw, R. P. y Froment, G. F., 1975, “Deactivation of a platinum reforming catalyst in a tubular reactor”, *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 789-801.
- Do, D. D. y Welland, R. H., 1981, “Deactivation of single catalyst particles at large Thiele modulus. Travelling wave solutions”, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **20**, 48-54.
- Dumez, F. J. y Froment, G. F., 1976, “Dehydrogenation of 1-butene into butadiene. kinetics, catalyst coking, and reactor design”, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **15**, 291-301.
- Duffey, M. E., Evans, D. F. y Cussler, E. L., 1978, “Simultaneous diffusion of ions and ion pairs across liquid membranes”, *J. Membrane Sci.*, **3**, 1-14.
- Enns, T., 1967, “Facilitation by carbon anhydrase of carbon dioxide transport”, *Science*, **155**, 44-47.
- Fu, J., Nakamura, S. y Akiba, K., 1997, “Separation of precious metals through a trioctylamine liquid membrane”, *Sep. Sci. Tech.*, **32**, 1433-1439.
- Froment, G.F. y Bischoff, K. B., 1961, “Non-steady state behaviour of fixed bed catalytic reactors due to catalyst fouling”, *Chem. Eng. Sci.*, **13**, 189-201.
- Froment, G. F. y Bischoff, K. B., 1979, *Chemical reactor analysis and design*, Editorial Willey; New York.

- Froment, G. F., 2001, "Modeling catalyst deactivation", *Applied Catalysis A: General*, **212**, 117-128.
- Gallagher, P. M., Ataide, A. L. e Ivory, C. F., 1986, "The combined flux technique for diffusion-reaction problems in partial equilibrium: Application to the facilitated transport of carbon dioxide in aqueous bicarbonate solutions", *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 567-578.
- Goddard, J. D., Schultz, J. S. y Bassett, R. J., 1970, "On membrane diffusion with near equilibrium reaction", *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 665-683.
- Goddard, J. D., 1977, "Further applications of carrier - mediated transport theory - a survey", *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 795-809.
- Gottifredi, J. C. y Froment, G. F., 1997, "A semi-analytical solution for concentration profiles inside a catalyst particle in the presence of coke formation", *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 1883-1891.
- Gros, G. y Moll, W., 1974, "Facilitated difusión of CO₂ across albumin solutions", *J. Gen. Physiol.*, **64**, 356-361.
- Guha, A. K., Majumdar, S. y Syrkar, K. K., 1990, "Facilitated transport of CO₂ through an immobilized liquid membrane of aqueous diethanolamine", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2093-2100.
- Hill, A. V., 1928, "The Diffusion of the oxygen and lactic acid through tissues", *Proc. Roy. Soc. B*, **104**, 39-96.
- Hoofd, L. J. C., Tong, R. R. y Strove, P., 1986, "Nonequilibrium facilitated transport of carbon dioxide in bicarbonate and bovine albumin solutions", *Ann. Biomed. Eng.*, **14**, 493-511.
- Hughes, R., 1984, *Deactivation of catalysts*, Academic Press: New York.
- Johnson, B. M., Baker, R. W., Matson, S. L., Smith, K. L., Roman, I. C., Tuttle, M. E. y Lonsdale, H. K., 1987, "Liquid membranes for production of oxygen enriched air; II. Facilitated transport membranes", *J. Membr. Sci.*, **31**, 31-67.

- Kam, E. K. T., Ramachandran, P. A. and Hughes, R., 1975, "Isothermal fouling of catalyst pellets", *J. Catal.*, **38**, 283-293.
- Khang, S. J. y Levenspiel, O., 1973, "The suitability of an nth-order rate form to represent deactivating catalyst pellets", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **12**, 185-190.
- Kikkinides, E. S, Lappas, A. A., Nalbadian, A. y Vasalos, I. A., 2002, "Correlation of reactor performance with catalyst structural changes during coke formation in FCC processes", *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 1011-1025.
- Kimura, S. G., Matson, S. L. y Ward, W. J., 1979, "Industrial applications of facilitated transport", en *Recent Developments in Separation Science*, Vol. **5**, editado por Ed. N. N. Li, CRC Press: Cleveland.
- Krishnaswamy, S. y Kittrell, J. R., 1981, "Diffusional influences on deactivation rates", *AICHE J.*, **27**, 120-124.
- Krishna, S. y Kittrell, J. R., 1990, "Reactor analysis with diffusion-limited, concentration-dependent deactivation", *AICHE J.*, **36**, 779-783.
- Kutchai, H., Jaquez, J. A. y Mather, G. J., 1970, "Nonequilibrium facilitated oxygen transport in hemoglobin solutions", *Biophys. J.*, **10**, 38-54.
- Levenspiel, O., 1972, *Chemical reaction engineering*, Editorial John Wiley & Sons: New York.
- Longmuir, I. S., Forster, R. E. y Woo, C. Y., 1966, "Diffusion of carbon dioxide through thin layers of solution", *Nature*, **209**, 393-394.
- Mandal, B. P., Guha, M., Biswas, A. K., Bandyopadhyay, S. S., 2001, "Removal of carbon dioxide by absorption in mixed amines: Modelling of absorption in aqueous MDA/MEA and AMP/MEA solutions", *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 6217-6224.
- Marroquín de la Rosa, J. O., Viveros García, T. y Ochoa-Tapia, J. A., 1998, "Evaluation of isothermal effectiveness factors for nonlinear kinetics using an approximate method", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 3780-3781.

- Marroquín de la Rosa, J. O., Viveros García, T. y Ochoa-Tapia, J. A., 1999, “A linear approximation method to evaluate isothermal effectiveness factor”, *Chem. Eng. Commun.*, **174**, 53-60.
- Masamune, S. y Smith, J. M., 1966, “Performance of fouled catalyst pellets”, *AICHE J.*, **12**, 384-394.
- Meldon, J. H., DeKoning, J. y Stroeve, P., 1978, “Electrical potentials induced by carbon dioxide transport in protein solutions”, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **5**, 77-87.
- Meldon, J. H., Strove, P., y Gregoire, C. E., 1982, “Facilitated transport of carbon dioxide: a review”, *Chem. Eng. Commun.*, **16**, 263-300.
- Monzón, A., Romeo, E. y Borgna, A., 2003, “Relationship between the kinetic parameters of different catalyst deactivation models” *Chem. Eng. J.*, **94**, 19–28.
- Morales-Cabrera, M. A., 2000, Tesis de Maestría, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, México, D. F.
- Morales-Cabrera, M. A., Pérez-Cisneros, E. S. y Ochoa-Tapia, J. A., 2002, “Approximate method for the solution of facilitated transport problems in liquid membranes”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **18**, 4626-4631.
- Moustafa, T. M., Froment, G. F., 2003, “Kinetic modeling of coke formation and deactivation in the catalytic cracking of vacuum gas oil”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 14-25.
- Murakami, Y., Kobayashi, T., Hattori, T. y Masuda, M., 1968, “Effect of intraparticle diffusion on catalyst fouling”, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **7**, 599-605.
- Norman, N. L., 1981, “Encapsulation and separation by liquid surfactant membranes”, *Institution of Chemical Engineers*, 325-327.
- Noble, R. D., Way, J. D. y Powers, L. A., 1986, “Effect of external mass-transfer resistance on facilitated transport”, *Ind. Eng. Chem.*, **25**, 450-452.

- Ochoa-Tapia, J. A., 1988, Tesis de doctorado, Department of Chemical Engineering, University of California, Davis.
- Ochoa-Tapia, J. A., Stroeve, P. y Whitaker, S., 1991, "Facilitated transport in porous media", *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 477-496.
- Olander, D. R., 1960, "Simultaneous mass transfer and equilibrium chemical reaction", *AICHE J.*, **6**, 233-239.
- Otto, N. C. y Quinn, J. A., 1971, "The facilitated transport of carbon dioxide through bicarbonate solutions", *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 949-961.
- Ozawa, I., Bischoff, K. B., 1968, "Coke formation kinetics on silica-alumina catalyst", *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **7**, 67-71.
- Park, S. W., Heo, N. H., Kim, G. W., Sohn, I. J. y Kumazawa, H., 2000, "Facilitated transport of carbon dioxide through an immobilized liquid membrane of aqueous carbonate solution with additives", *Sep. Sci. Tech.*, **35**, 2497-2512.
- Sagara, M., 1967, "Effect of nonisothermal operation on catalyst fouling", *AICHE J.*, **13**, 1226-1229.
- Scholander, P. F., 1960, "Oxygen transport through hemoglobin solutions", *Science*, **131**, 585-590.
- Smith, D. R. y Quinn, J. A., 1980, "The Facilitated transport of carbon monoxide through cuprous chloride solutions", *AICHE J.*, **26**, 112-120.
- Smith, K. A., Meldon, J. H. y Colton, C. K., 1973, "An analysis of carrier-facilitated transport", *AICHE J.*, **19**, 102-111.
- Stroeve, P., Hoofd, L. J. C. y Kreuzer, F., 1985, "Carbon dioxide facilitated transport in bovine albumin solutions", *Ann. Biomed. Eng.*, **13**, 551-571.
- Suchdeo, S. R. y Schutz, J. S., 1974, "The permeability of gases through reacting solutions: the carbon dioxide-bicarbonate membrane system", *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 13-23.

- Szépe, S., Levenspiel, O., 1968, "Optimal temperature policies for reactors subject to catalyst deactivation—I Batch reactor", *Chem. Eng. Sci.*, **23**, 881–894.
- Teramoto, M., 1994, "Approximate solution of facilitation factors in facilitated transport", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2161-2167.
- Teramoto, M., 1995, "Approximate solution of facilitation factors for the transport of CO₂ through a liquid membrane of amine solution", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1267-1272.
- Teramoto, M., Nakai, K. y Ohnishi, N., 1996, "Facilitated transport of carbon dioxide through supported liquid membranes of aqueous amine solutions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 538-545.
- Teramoto, M., Huang, Q., Watari, T., Tokunaga, Y, Nakatani, R., Maeda, T. y Matsuyama, H., 1997, "Facilitated transport of CO₂ through supported liquid membranes of various amine solutions-effect of rate and equilibrium of reaction between CO₂ and amine", *J. Chem. Eng. Japan*, **30**, 328.
- Teramoto M., Kitada S., Ohnishi N., Matsuyama H. y Matsumiya N., 2004, "Separation and concentration of CO₂ by capillary-type facilitated transport membrane module with permeation of carrier solution", *Journal of Membrane Sci.*, **234**, 83-94.
- Thiele, E. W., 1939, "Relation between catalytic activity and size of particle", *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 916-920.
- Voorhies, A., 1945, "Carbon formation in catalytic cracking", *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 318-322.
- Ward, W. J. y Robb, W. L., 1967, "Carbon dioxide-oxygen separation: Facilitated transport of CO₂ across a liquid film", *Science*, **156**, 1481-1484.
- Ward, W. J., 1970, "Analytical and experimental studies of facilitated transport", *AICHE J.*, **16**, 405-410.

- Way, J. D. y Noble, R. D., 1989, "Competitive facilitated transport of acid gases in perfluorosulfonic acid membranes", *J. Membr. Sci.*, **46**, 309-315.
- Wedel, S. y Luss, D. A., 1980, "Rational approximation of the effectiveness factor", *Chem. Eng. Commun.*, **7**, 245-259.
- Yamaguchi, T., Boetje, L. M., Koval, C. A., Noble, R. D. y Bowman, C., 1995, "Transport properties of carbon dioxide through amine functionalized carrier membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 4071-4077.
- Zuo, G., Orecchio, S. y Muhammed, M., 1996, "Facilitated transport of gold through a membrane via complexation to thiourea-based reagents", *Sep. Sci. Technol.*, **31**, 1597-1605.

Apéndices

Apéndice A. Expresiones analíticas de las derivadas del término de velocidad de reacción del problema planteado en el capítulo III

Aquí se definen las expresiones analíticas de las derivadas incluidas en los números de Damköhler (φ_L^2 y φ_R^2) y las constantes del modelo aproximado (α_L , α_R , β_L y β_R).

Para el caso $A + B \rightleftharpoons P$

De acuerdo a la expresión de velocidad de reacción definida por la ec. (III.6) y a la nomenclatura utilizada en el desarrollo de la solución analítica aproximada, la expresión de velocidad de reacción para cada región, puede ser expresada como se muestra a continuación.

Región L

$$\mathcal{R}_L = U_{A,L}U_{B,L} - \frac{1}{\mathcal{K}}U_{P,L}. \quad (\text{A.1})$$

Región R

$$\mathcal{R}_R = U_{A,R}U_{B,R} - \frac{1}{\mathcal{K}}U_{P,R}. \quad (\text{A.2})$$

Las derivadas de las velocidades de reacción respecto a las concentraciones pueden ser obtenidas analíticamente y sin complicaciones.

Región L ($-1 \leq X \leq 0$)

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_L}{\partial U_{A,L}} \right|_{X=-1} = U_B|_{X=-1}, \quad (\text{A.3})$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_L}{\partial U_{B,L}} \right|_{X=-1} = 1, \quad (\text{A.4})$$

y

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_L}{\partial U_{P,L}} \right|_{X=-1} = -\frac{1}{\mathcal{K}}. \quad (\text{A.5})$$

Región R ($0 \leq X \leq +1$)

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_R}{\partial U_{A,R}} \right|_{X=+1} = U_B|_{X=+1}, \quad (\text{A.6})$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_R}{\partial U_{B,R}} \right|_{X=+1} = U_A|_{X=+1}, \quad (\text{A.7})$$

y

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_L}{\partial U_{P,L}} \right|_{X=-1} = -\frac{1}{\mathcal{K}}. \quad (\text{A.8})$$

Los valores de las incógnitas en las expresiones analíticas obtenidas de las derivadas son: $U_B|_{X=-1}$ y $U_B|_{X=+1}$. Sin embargo, a través de la ec. (III.20) se puede observar que $U_B|_{X=+1}$ puede obtenerse en función de $U_B|_{X=-1}$, o viceversa.

Para el caso del CO₂

De acuerdo a la expresión de velocidad de reacción definida por la ec. (III.66), las expresiones de velocidad de reacción de las reacciones 1 y 3 para cada región, pueden ser expresadas como se muestra a continuación.

Región *L*

$$\mathcal{R}_{1,L} = U_{A,L} - \frac{\mathcal{K}_2 (U_{B,L})^2}{\mathcal{K}_1 U_{C,L}} \quad (\text{A.9})$$

y

$$\mathcal{R}_{3,L} = \frac{\mathcal{K}_4 U_{A,L} U_{C,L}}{\mathcal{K}_2 U_{B,L}} - \frac{1}{\mathcal{K}_3} U_{B,L}. \quad (\text{A.10})$$

Región *R*

$$\mathcal{R}_{1,R} = U_{A,R} - \frac{\mathcal{K}_2 (U_{B,R})^2}{\mathcal{K}_1 U_{C,R}} \quad (\text{A.11})$$

y

$$\mathcal{R}_{3,R} = \frac{\mathcal{K}_4 U_{A,R} U_{C,R}}{\mathcal{K}_2 U_{B,R}} - \frac{1}{\mathcal{K}_3} U_{B,R}. \quad (\text{A.12})$$

Las derivadas de las velocidades de reacción respecto a las concentraciones pueden ser obtenidas analíticamente y sin complicaciones. Para las reacciones establecidas los resultados son los siguientes.

Región L ($-1 \leq X \leq 0$)

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_{1,L}}{\partial U_{A,L}} \right|_{X=-1} = 1, \quad (\text{A.13})$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_{1,L}}{\partial U_{B,L}} \right|_{X=-1} = -2 \frac{\mathcal{K}_2 U_B|_{X=-1}}{\mathcal{K}_1 U_C|_{X=-1}}, \quad (\text{A.14})$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_{1,L}}{\partial U_{C,L}} \right|_{X=-1} = -\frac{\mathcal{K}_2 (U_B|_{X=-1})^2}{\mathcal{K}_1 (U_C|_{X=-1})^2}, \quad (\text{A.15})$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_{3,L}}{\partial U_{A,L}} \right|_{X=-1} = -\frac{\mathcal{K}_4 U_C|_{X=-1}}{\mathcal{K}_2 U_B|_{X=-1}}, \quad (\text{A.16})$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_{3,L}}{\partial U_{B,L}} \right|_{X=-1} = -\frac{\mathcal{K}_4 U_C|_{X=-1}}{\mathcal{K}_2 (U_B|_{X=-1})^2} - \frac{1}{\mathcal{K}_3} \quad (\text{A.17})$$

y

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_{3,L}}{\partial U_{C,L}} \right|_{X=-1} = -\frac{\mathcal{K}_4}{\mathcal{K}_2} \frac{1}{U_B|_{X=-1}}. \quad (\text{A.18})$$

Región R ($0 \leq X \leq +1$)

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_{1,R}}{\partial U_{A,R}} \right|_{X=+1} = 1, \quad (\text{A.19})$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_{1,R}}{\partial U_{B,R}} \right|_{X=+1} = -2 \frac{\mathcal{K}_2 U_B|_{X=+1}}{\mathcal{K}_1 U_C|_{X=+1}}, \quad (\text{A.20})$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_{1,R}}{\partial U_{C,R}} \right|_{X=+1} = -\frac{\mathcal{K}_2 (U_B|_{X=+1})^2}{\mathcal{K}_1 (U_C|_{X=+1})^2}, \quad (\text{A.21})$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_{3,R}}{\partial U_{A,R}} \right|_{X=+1} = -\frac{\mathcal{K}_4 U_C|_{X=+1}}{\mathcal{K}_2 U_B|_{X=+1}}, \quad (\text{A.22})$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_{3,R}}{\partial U_{B,R}} \right|_{X=+1} = -\frac{\mathcal{K}_4 U_C|_{X=+1}}{\mathcal{K}_2 (U_B|_{X=+1})^2} - \frac{1}{\mathcal{K}_3} \quad (\text{A.23})$$

y

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_{3,R}}{\partial U_{A,R}} \right|_{X=-1} = -\frac{\mathcal{K}_4 U_A|_{X=+1}}{\mathcal{K}_2 U_B|_{X=+1}}. \quad (\text{A.24})$$

Los valores de las incógnitas en las expresiones analíticas obtenidas de las derivadas son cuatro: $U_B|_{X=-1}$, $U_B|_{X=+1}$, $U_C|_{X=-1}$ y $U_C|_{X=+1}$. Sin embargo, a través de las ecs. (III.57) y (III.58) se puede observar que $U_B|_{X=+1}$ y $U_C|_{X=+1}$ pueden obtenerse en función de $U_B|_{X=-1}$ y $U_C|_{X=-1}$, respectivamente.

Apéndice B. Solución en el equilibrio para el problema planteado en el capítulo III

En este apéndice, se presentan los desarrollos de las soluciones exactas para el problema de transporte aumentado cuando el sistema se encuentra en equilibrio.

Para el caso $A + B \rightleftharpoons P$

La solución del problema en equilibrio parte de la consideración de que, en este régimen la expresión de velocidad de reacción es más importante que el término de difusión. Por lo tanto, de la ec. (III.6) se puede establecer que

$$\mathcal{R} = U_A U_B - U_P / \mathcal{K} \approx 0. \quad (\text{B.1})$$

De las ec. (B.1) se puede establecer que en el equilibrio

$$\mathcal{K} = \frac{U_P}{U_A U_B}. \quad (\text{B.2})$$

Ahora bien, con el empleo de las expresiones de los perfiles de concentración para B y P , ecs. (III.22) y (III.23), se derivará una expresión para el perfil de concentración de A , válida en el régimen de equilibrio

$$U_B = \frac{1}{\theta_B} U_A + \frac{1}{\theta_B} J_A X - \frac{1}{\theta_B} T_1 \quad (\text{B.3})$$

y

$$U_P = -\frac{1}{\theta_P} U_A + \frac{1}{\theta_P} J_A X + \frac{1}{\theta_P} T_2. \quad (\text{B.4})$$

Expresando la relación de equilibrio, ec. (B.2), como

$$U_P = \mathcal{K}U_A U_B, \quad (\text{B.5})$$

y sustituyéndola en la ec. (B.4) se obtiene otra ecuación que relaciona a la concentración de B con respecto a la de A :

$$\mathcal{K}U_A U_B = -\frac{1}{\theta_p}U_A + \frac{1}{\theta_p}J_A X + \frac{1}{\theta_p}T_2. \quad (\text{B.6})$$

Evaluando las ecs. (B.3) y (B.6) en $X = -1$ se obtienen las expresiones para las constantes T_1 y T_2 ,

$$T_1 = 1 - J_A - \theta_B U_B|_{X=-1} \quad (\text{B.7})$$

y

$$T_2 = 1 + J_A + \theta_p \mathcal{K}U_B|_{X=-1}. \quad (\text{B.8})$$

Sustituyendo ahora las ecs. (B.7) y (B.8) en las ecs. (B.3) y (B.6), se tiene que

$$U_B = \frac{1}{\theta_B}U_A + \frac{1}{\theta_B}J_A X - \frac{1}{\theta_B}(1 - J_A - \theta_B U_B|_{X=-1}) \quad (\text{B.9})$$

y

$$\mathcal{K}U_A U_B = -\frac{1}{\theta_p}U_A + \frac{1}{\theta_p}J_A X + \frac{1}{\theta_p}(1 + J_A + \theta_p \mathcal{K}U_B|_{X=-1}). \quad (\text{B.10})$$

Ahora, evaluando las ecs. (B.9) y (B.10) en $X = +1$ se obtienen dos ecuaciones que relacionan a $U_B|_{X=-1}$ y $U_B|_{X=+1}$,

$$U_B|_{X=+1} = \frac{1}{\theta_B} U_{A\ell} + \frac{1}{\theta_B} J_A - \frac{1}{\theta_B} (1 - J_A - \theta_B U_B|_{X=-1}) \quad (\text{B.11})$$

y

$$\mathcal{K} U_{A\ell} U_B|_{X=+1} = -\frac{1}{\theta_P} U_{A\ell} + \frac{1}{\theta_P} J_A + \frac{1}{\theta_P} (1 + J_A + \theta_P \mathcal{K} U_B|_{X=-1}), \quad (\text{B.12})$$

de donde se puede demostrar que

$$U_B|_{X=+1} = U_B|_{X=-1} + \frac{1}{\theta_B} (U_{A\ell} + 2J_A - 1) \quad (\text{B.13})$$

y

$$U_B|_{X=-1} = \frac{\mathcal{K}}{(\theta_B \mathcal{K} - \theta_B \mathcal{K} U_{A\ell})} \left(\left[(U_{A\ell})^2 - U_{A\ell} + 2U_{A\ell} J_A \right] + \frac{\theta_B}{\theta_P \mathcal{K}} [(U_{A\ell} - 1) + 2J_A] \right) \quad (\text{B.14})$$

Como se puede apreciar, las concentraciones $U_B|_{X=-1}$ y $U_B|_{X=+1}$ se pueden evaluar una vez conocido el valor del flux A , J_A y los parámetros adimensionales.

Finalmente, sustituyendo la ec. (B.9) en la ec. (B.6), se obtiene la expresión para calcular la concentración de A en equilibrio que depende de la posición dentro de la membrana, de el flux A J_A , de $U_B|_{X=-1}$ y de los parámetros adimensionales:

$$(U_A)^2 + \left[\frac{\theta_B}{\theta_p K} + \theta_B U_B|_{X=-1} - 1 + J_A (X+1) \right] (U_A) - \left[\frac{\theta_B}{\theta_p \mathcal{K}} + \theta_B U_B|_{X=-1} - \frac{\theta_B J_A}{\theta_p \mathcal{K}} (X+1) \right] = 0. \quad (\text{B.15})$$

Sin embargo, el valor de J_A no es un valor conocido, por lo que se requiere de un método iterativo para conocerlo. El valor correcto de J_A se obtiene hasta que se cumple la restricción de cantidad total de acarreador, ec. (III.27). Para este caso del equilibrio, la ec. (III.27) se resolvió empleando un método numérico.

Para el caso del CO_2

Siguiendo un procedimiento análogo al presentado anteriormente, de la ec. (III.66) se puede establecer que

$$\mathcal{R} = \Phi_1^2 \left(U_A - \frac{\mathcal{K}_2 (U_B)^2}{\mathcal{K}_1 U_C} \right) + \Phi_3^2 \left(\frac{\mathcal{K}_4 U_A U_C}{\mathcal{K}_2 U_B} - \frac{1}{\mathcal{K}_3} U_B \right) \approx 0, \quad (\text{B.16})$$

o lo que es lo mismo,

$$\Phi_1^2 \left(U_A - \frac{\mathcal{K}_2 (U_B)^2}{\mathcal{K}_1 U_C} \right) \approx 0 \quad \text{y} \quad \Phi_3^2 \left(\frac{\mathcal{K}_4 U_A U_C}{\mathcal{K}_2 U_B} - \frac{1}{\mathcal{K}_3} U_B \right) \approx 0. \quad (\text{B.17})$$

De estas relaciones se despeja la concentración de C en función de A y B , resultando

$$U_C = \frac{\mathcal{K}_2 (U_B)^2}{\mathcal{K}_1 U_A} \quad \text{ó} \quad U_C = \frac{\mathcal{K}_2 (U_B)^2}{\mathcal{K}_3 \mathcal{K}_4 U_A}. \quad (\text{B.18})$$

De las ec. (B.18) se puede establecer que en el equilibrio,

$$\mathcal{K}_1 = \mathcal{K}_3 \mathcal{K}_4. \quad (\text{B.19})$$

Ahora bien, con la ayuda de las expresiones de los perfiles de concentración para C y B , ecs. (III.59) y (III.60), se derivará una expresión para el perfil de concentración de A válida en el régimen de equilibrio

$$U_C = \frac{1}{\theta_C} U_A + \frac{1}{\theta_C} J_A X - \frac{1}{\theta_C} T_2 \quad (\text{B.20})$$

y

$$U_B = -\frac{2}{\theta_B} (U_A + J_A X) + \frac{1}{\theta_B} T_1 + \frac{1}{\theta_B} T_2. \quad (\text{B.21})$$

Sustituyendo ahora la ec. (B.18) en la ec. (B.20), se obtiene otra ecuación que relaciona a la concentración de B con respecto a la de A ,

$$\frac{\mathcal{K}_2 (U_B)^2}{\mathcal{K}_3 \mathcal{K}_4 U_A} = \frac{1}{\theta_C} U_A + \frac{1}{\theta_C} J_A X - \frac{1}{\theta_C} T_2. \quad (\text{B.22})$$

Evaluando las ecs. (B.21) y (B.22) en $X = -1$, se obtienen las expresiones para las constantes T_1 y T_2

$$T_2 = 1 - J_A - \frac{\theta_C \mathcal{K}_2}{\mathcal{K}_3 \mathcal{K}_4} (U_B|_{X=-1})^2 \quad (\text{B.23})$$

y

$$T_1 = 1 - J_A + \theta_B U_B|_{X=-1} + \frac{\theta_C \mathcal{K}_2}{\mathcal{K}_3 \mathcal{K}_4} (U_B|_{X=-1})^2. \quad (\text{B.24})$$

Sustituyendo ahora las ecs. (B.23) y (B.24) en las ecs. (B.21) y (B.22) se tiene que

$$U_B = -\frac{2}{\theta_B} (U_A + J_A X) + \frac{1}{\theta_B} (1 - J_A) + U_B|_{X=-1} \quad (\text{B.25})$$

y

$$\frac{\mathcal{K}_2}{\mathcal{K}_3 \mathcal{K}_4} \frac{(U_B)^2}{U_A} = \frac{1}{\theta_C} U_A + \frac{1}{\theta_C} J_A X - \frac{1}{\theta_C} \left(1 - J_A - \frac{\theta_C \mathcal{K}_2}{\mathcal{K}_3 \mathcal{K}_4} (U_B|_{X=-1})^2 \right). \quad (\text{B.26})$$

Evaluando las ecs. (B.25) y (B.26) en $X = +1$, se obtienen dos ecuaciones que relacionan a $U_B|_{X=-1}$ y $U_B|_{X=+1}$

$$U_B|_{X=+1} = -\frac{2}{\theta_B} U_A - \frac{4}{\theta_B} J_A + \frac{2}{\theta_B} + U_B|_{X=-1} \quad (\text{B.27})$$

y

$$U_B|_{X=+1} = \sqrt{\frac{\mathcal{K}_3\mathcal{K}_4}{\mathcal{K}_2}U_{A\ell}\left(\frac{1}{\theta_C}U_{A\ell} + \frac{2}{\theta_C} - \frac{1}{\theta_C}\right) + U_{A\ell}(U_B|_{X=-1})^2}, \quad (\text{B.28})$$

de las cuales se puede obtener una expresión algebraica cuadrática para la concentración

$U_B|_{X=-1}$:

$$\begin{aligned} (U_B|_{X=-1})^2 - \frac{2}{(U_{A\ell}-1)}\left(-\frac{2}{\theta_B}U_{A\ell} - \frac{4}{\theta_B}J_A + \frac{2}{\theta_B}\right)U_B|_{X=-1} \\ - \frac{1}{(U_{A\ell}-1)}\left\{\left(-\frac{2}{\theta_B}U_{A\ell} - \frac{4}{\theta_B}J_A + \frac{2}{\theta_B}\right)^2 \right. \\ \left. + \frac{\mathcal{K}_3\mathcal{K}_4}{\mathcal{K}_2}U_{A\ell}\left(\frac{1}{\theta_C}U_{A\ell} + \frac{2}{\theta_C} - \frac{1}{\theta_C}\right)\right\} = 0. \end{aligned} \quad (\text{B.29})$$

Como se puede apreciar, la solución de la ecuación anterior se puede resolver una vez conocido el valor del flux A , J_A y los parámetros adimensionales, y sustituyendo el valor de $U_B|_{X=-1}$ en la ec. (B.27) ó (B.28) se puede conocer el valor de $U_B|_{X=+1}$.

Finalmente, sustituyendo la ec. (B.25) en la ec. (B.22), se obtiene la ecuación para calcular la concentración de A en equilibrio que depende de la posición dentro de la membrana, de el flux A J_A , de $U_B|_{X=-1}$, de $U_B|_{X=+1}$ y de los parámetros adimensionales:

$$\begin{aligned} (U_A)^2 - \left(\frac{4}{\theta_B^2} - \frac{\mathcal{K}_3\mathcal{K}_4}{\mathcal{K}_2}\frac{2}{\theta_C}\right)^{-1}\left[\left(\frac{4}{\theta_B}\left(-\frac{2}{\theta_B}J_A X + \frac{2}{\theta_B} - \frac{2}{\theta_B}J_A + U_B|_{X=-1}\right) \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\mathcal{K}_3\mathcal{K}_4}{\mathcal{K}_2}\left(\frac{1}{\theta_C}J_A X + \frac{1}{\theta_C} - \frac{1}{\theta_C}J_A + \frac{\mathcal{K}_2}{\mathcal{K}_3\mathcal{K}_4}(U_B|_{X=-1})^2\right)\right)U_A \right. \\ \left. + \left(-\frac{2}{\theta_B}J_A X + \frac{2}{\theta_B} - \frac{2}{\theta_B}J_A + U_B|_{X=-1}\right)^2\right] = 0 \end{aligned} \quad (\text{B.30})$$

El valor correcto de J_A se obtiene hasta que se cumple la restricción de electroneutralidad, ec. (III.64).

Apéndice C. Algoritmo para la evaluación de la solución aproximada del problema planteado en el capítulo III

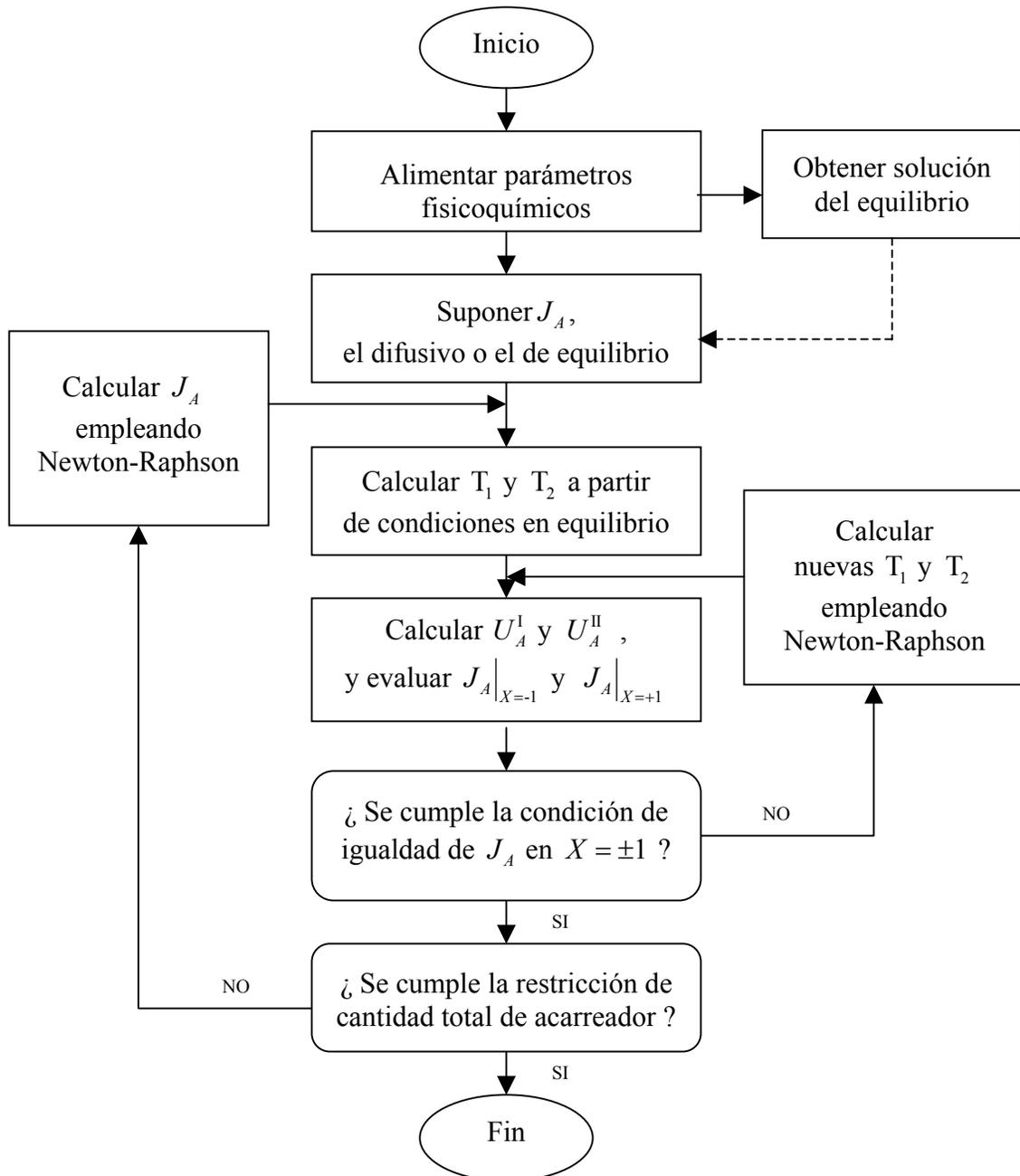


Figura C.1 Diagrama de flujo del algoritmo para la evaluación de la solución aproximada del problema planteado en el capítulo III.

Apéndice D. Solución numérica del problema del transporte de CO₂ descrito en capítulo III

Aquí se explican los detalles de la solución numérica para el problema descrito por la ec. (III.61), que se describe sólo en términos de A , B y C ,

$$\frac{d^2 U_A}{dX^2} - \Phi_1^2 \mathcal{R}_1(U_A, U_B, U_C) + \Phi_3^2 \mathcal{R}_3(U_A, U_B, U_C) = 0, \quad (\text{D.1})$$

sujeta a las condiciones de frontera

$$\text{en } X = -1, \quad U_A = 1, \quad (\text{D.2})$$

$$\text{y en } X = +1, \quad U_A = U_{A\ell}. \quad (\text{D.3})$$

Además, la solución de U_A debe satisfacer las siguientes condiciones:

$$\bar{U}_M = \int_{-1}^{+1} (U_B + 2U_C) dX \quad (\text{D.4})$$

y

$$J_A = -\left. \frac{dU_A}{dX} \right|_{X=-1} = -\left. \frac{dU_A}{dX} \right|_{X=+1}. \quad (\text{D.5})$$

Las concentraciones U_B y U_C se definieron en términos de U_A en las ecs. (III.59) y (III.60), estas expresiones involucran la determinación de las incógnitas T_1 , T_2 y J_A .

Para la solución de la ec. (D.1) se empleó el método de Crank-Nicolson, pero como se requiere la solución en estado estacionario, se introdujo una variable de tiempo artificial para buscar la solución requerida. La ecuación dependiente del tiempo es

$$\frac{\Delta U_A^n}{\Delta \tau^n} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial X^2} (U_A^{n+1} + U_A^n) - \frac{1}{2} \Phi_1^2 (\mathcal{R}_1^{n+1} + \mathcal{R}_1^n) - \frac{1}{2} \Phi_3^2 (\mathcal{R}_3^{n+1} + \mathcal{R}_3^n), \quad (D.6)$$

donde

$$\Delta U_A^n = U_A^{n+1} - U_A^n \quad (D.7)$$

y el superíndice n indica la evaluación de la variable al tiempo τ^n .

Linealizando los términos de reacción alrededor del tiempo τ^n , la ec. (D.6) toma la forma

$$\begin{aligned} \frac{\Delta U_A^n}{\Delta \tau^n} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial X^2} (U_A^{n+1} + 2U_A^n) - \Phi_1^2 \mathcal{R}_1^n - \Phi_3^2 \mathcal{R}_3^n \\ - \frac{1}{2} \Delta U_A^n \left(\Phi_1^2 \left. \frac{\partial \mathcal{R}_1}{\partial U_A} \right|_{\tau^n} + \Phi_3^2 \left. \frac{\partial \mathcal{R}_3}{\partial U_A} \right|_{\tau^n} \right). \end{aligned} \quad (D.8)$$

El empleo de una malla variable a lo largo de la coordenada X requiere la discretización de la siguiente derivada de segundo orden:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial X^2} = \frac{2}{h_i - h_{i-1}} \left(\frac{y_{i+1} - y_i}{h_i} + \frac{y_{i-1} - y_i}{h_{i-1}} \right), \quad (D.9)$$

donde el subíndice i indica la posición X_i y h_i se define como

$$h_i = X_{i+1} - X_i. \quad (\text{D.10})$$

Empleando la ec. (D.9) para las segundas derivadas de ΔU_A^n y U_A^n se obtiene una forma tridiagonal de la ec. (A.4.8) discretizada,

$$\alpha_i^n \Delta U_{A,i+1}^n + \beta_i^n \Delta U_{A,i}^n + \gamma_i^n \Delta U_{A,i-1}^n = \delta_i^n, \quad (\text{D.11})$$

donde

$$\alpha_i^n = \frac{\Delta \tau^n}{h_i (h_i + h_{i-1})}, \quad (\text{D.12})$$

$$\beta_i^n = -1 - \Delta \tau^n \left[\frac{1}{h_i h_{i-1}} + \frac{1}{2} \left(\Phi_1^2 \frac{\partial \mathcal{R}_1}{\partial U_A} \Big|_{\tau^n} + \Phi_3^2 \frac{\partial \mathcal{R}_3}{\partial U_A} \Big|_{\tau^n} \right) \right], \quad (\text{D.13})$$

$$\gamma_i^n = \frac{\Delta \tau^n}{h_{i-1} (h_i + h_{i-1})} \quad (\text{D.14})$$

y

$$\delta_i^n = -2\delta_i^n (U_{A,i+1}^n - U_{A,i}^n) - 2\gamma_i^n (U_{A,i-1}^n - U_{A,i}^n) + \Delta \tau^n (\Phi_1^2 \mathcal{R}_1^n + \Phi_3^2 \mathcal{R}_3^n). \quad (\text{D.15})$$

La malla variable usa M puntos en las fronteras de la membrana y 2N puntos en la región central, distribuidos de la siguiente forma:

$$\text{para } 1 \leq i \leq M, \quad h_i = \Delta X_1; \quad (\text{D.16})$$

$$\text{para } M+1 \leq i \leq M+N, \quad h_i = r^{i-M-1} \Delta X_1; \quad (\text{D.17})$$

$$\text{para } M+N+1 \leq i \leq M+2N, \quad h_i = r^{M+2N-i} \Delta X_1; \quad (\text{D.18})$$

$$\text{para } M+2N+1 \leq i \leq 2M+2N, \quad h_i = \Delta X_1. \quad (\text{D.19})$$

Note que ΔX_1 es el espacio usado en las fronteras de la membrana y es constante. El espesor se considera igual a $\lambda = 1/\Phi_1^2$ (Hoofd y col., 1986), pero puede ser corregido después de la primera iteración. Un mismo número de puntos M fue usado en cada región cercana a la frontera con espacio constante ΔX_1 . En la región central de la membrana, N puntos fueron usados en cada lado de $X = 0$ y el espacio variable se definió por las siguientes ecuaciones:

$$\frac{\Delta X_i}{\Delta X_{i+1}} = \frac{1}{r} \leq 1, \quad \text{para } \lambda \leq X \leq 0, \quad (\text{D.20})$$

y

$$\frac{\Delta X_i}{\Delta X_{i+1}} = r, \quad \text{para } 0 \leq X \leq 1 - \lambda, \quad (\text{D.21})$$

De las ecs. (D.16) a (D.19) se puede obtener

$$\Delta X_1 = \frac{0.5}{M + \frac{1-r^N}{1-r}}. \quad (\text{D.22})$$

Apéndice E. Desarrollo matemático de la solución aproximada del problema planteado en el capítulo IV para el caso de una geometría esférica (m=2)

En este apéndice se describe el desarrollo algebraico para la obtención de los perfiles de concentración de las especies reaccionantes del sistema, el reactivo A , el producto B y el coque C , así como también el del factor de efectividad.

Partiendo de las ecuaciones del modelo linealizado,

$$\frac{1}{\xi^m} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^m \frac{\partial U_A}{\partial \xi} \right) - \varphi_{AA}^2 U_A - \varphi_{AC}^2 U_C = \beta_A, \quad (\text{E.1})$$

y

$$\frac{\partial U_C}{\partial \tau} - \varphi_{CC}^2 U_C - \varphi_{CA}^2 U_A = \beta_C. \quad (\text{E.2})$$

Solución en el dominio de Laplace

Aplicando el operador de transformada de Laplace a la ecuación (E.1) para $m = 2$ se obtiene:

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial \bar{U}_A}{\partial \xi} \right) - \varphi_{AA}^2 \bar{U}_A - \varphi_{AC}^2 \bar{U}_C = \frac{\beta_A}{s}. \quad (\text{E.3})$$

Ahora, aplicando transformada de Laplace a la ec.(A.5.2):

$$\bar{U}_C = \left(\frac{\varphi_{CA}^2}{(s - \varphi_{CC}^2)} \right) \bar{U}_A + \left(\frac{\beta_C}{s(s - \varphi_{CC}^2)} \right). \quad (\text{E.4})$$

Es importante decir que la expresión dada por la ec. (E.4) es la misma para cualquier m que se considere o, lo que es lo mismo, es independiente de la geometría.

Ahora, sustituyendo la ec. (E.4) en la ec. (E.3) se obtiene:

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial \bar{U}_A}{\partial \xi} \right) - \bar{\Psi}_A^2 \bar{U}_A = \frac{\beta_A}{s} + \frac{\beta_C \varphi_{AC}^2}{s(s - \varphi_{CC}^2)}, \quad (\text{E.5})$$

sujetas a:

$$\text{en } \xi = 1, \quad s \geq 0, \quad U_A = \frac{1}{s} \quad (\text{E.6})$$

$$\text{y en } \xi = 0, \quad s \geq 0, \quad \frac{\partial \bar{U}_A}{\partial \xi} = 0. \quad (\text{E.7})$$

En la ec. (E.5), $\bar{\Psi}_A^2$ es un módulo de Thiele modificado, el cual contempla los efectos de la reacción principal y los de la reacción de formación de coque. Su definición, la cual corresponde a la del dominio de Laplace, es

$$\bar{\Psi}_A^2 = \varphi_{AA}^2 + \frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{(s - \varphi_{CC}^2)}. \quad (\text{E.8})$$

Para obtener la solución de la ec. (E.5), primero se introdujo el siguiente cambio de variable,

$$\bar{U}_A^* = \frac{\bar{U}_A}{\xi}, \quad (\text{E.9})$$

de modo que la ec. (E.5) queda representada de la siguiente manera:

$$\frac{\partial^2 \bar{U}_A^*}{\partial \xi^2} - \bar{\Psi}_A^2 \bar{U}_A^* = \frac{\beta_A}{s} + \frac{\beta_C \varphi_{AC}^2}{s(s - \varphi_{CC}^2)}. \quad (\text{E.10})$$

La solución de la ec. (E.10) puede ser obtenida sin complicaciones, resultando

$$\bar{U}_A^*(\xi, s) = A_1 \sinh(\bar{\Psi}_A \xi) + A_2 \cosh(\bar{\Psi}_A \xi) - \frac{\xi}{\bar{\Psi}_A^2} \left(\frac{\beta_A}{s} + \frac{\beta_C \varphi_{AC}^2}{s(s - \varphi_{CC}^2)} \right). \quad (\text{E.11})$$

Ahora bien, regresando a la variable inicial, la expresión final del perfil de concentración para A en el dominio de Laplace es

$$\bar{U}_A(\xi, s) = A_1 \frac{\sinh(\bar{\Psi}_A \xi)}{\xi} + A_2 \frac{\cosh(\bar{\Psi}_A \xi)}{\xi} - \frac{1}{\bar{\Psi}_A^2} \left(\frac{\beta_A}{s} + \frac{\beta_C \varphi_{AC}^2}{s(s - \varphi_{CC}^2)} \right). \quad (\text{E.12})$$

Las constantes A_1 y A_2 se evalúan a través de las condiciones de frontera, ecs. (E.6) y (E.7), obteniéndose

$$A_1 = \frac{1}{s} \left(\frac{1}{\sinh(\bar{\Psi}_A)} \right) + \frac{1}{\bar{\Psi}_A^2} \left(\frac{1}{\sinh(\bar{\Psi}_A)} \right) \left(\frac{\beta_A}{s} + \frac{\beta_C \varphi_{AC}^2}{s(s - \varphi_{CC}^2)} \right) \quad \text{y} \quad A_2 = 0. \quad (\text{E.13})$$

Sustituyendo ahora la ec. (E.13) en la ec. (E.12), se obtiene la expresión para el perfil de concentraciones de A en el dominio de Laplace,

$$\bar{U}_A(\xi, s) = \left(\frac{1}{s} + \frac{\beta_A}{s \bar{\Psi}_A^2} + \frac{\beta_C \varphi_{AC}^2}{s(s - \varphi_{CC}^2) \bar{\Psi}_A^2} \right) \frac{\sinh(\bar{\Psi}_A \xi)}{\xi \sinh(\bar{\Psi}_A)} - \left(\frac{\beta_A}{s \bar{\Psi}_A^2} + \frac{\beta_C \varphi_{AC}^2}{s(s - \varphi_{CC}^2) \bar{\Psi}_A^2} \right). \quad (\text{E.14})$$

Solución en el dominio del tiempo

La solución en el dominio del tiempo se obtiene aplicando el método de la transformada inversa. La transformada inversa de la ec. (E.14) se obtuvo en forma separada para cada término de la ecuación:

$$\mathcal{L}^{-1}\{\bar{U}_A(\xi, s)\} = \mathcal{L}^{-1}\left\{\left(\frac{1}{s} + \frac{\beta_A}{s\bar{\Psi}_A^2} + \frac{\beta_C\varphi_{AC}^2}{s(s-\varphi_{CC}^2)\bar{\Psi}_A^2}\right) \frac{\sinh(\bar{\Psi}_A\xi)}{\xi\sinh(\bar{\Psi}_A)} - \left(\frac{\beta_A}{s\bar{\Psi}_A^2} + \frac{\beta_C\varphi_{AC}^2}{s(s-\varphi_{CC}^2)\bar{\Psi}_A^2}\right)\right\}. \quad (\text{E.15})$$

Término 1

$$\mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{\beta_A}{s\bar{\Psi}_A^2}\right\} = \beta_A \mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{1}{s\bar{\Psi}_A^2}\right\} = \beta_A \mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{m(s)}{q(s)}\right\} = \beta_A \sum_{i=1}^{np} b_i, \quad (\text{E.16})$$

donde

$$b_i = \frac{p(s)}{q'(s)} \quad \text{y} \quad p(s) = m(s)e^{st}. \quad (\text{E.16})$$

Por lo que, para el término 1:

$$m(s) = 1, \quad q(s) = s\bar{\Psi}_A^2 \quad \text{y} \quad q'(s) = \bar{\Psi}_A^2 - \frac{s\varphi_{AC}^2\varphi_{CA}^2}{(s-\varphi_{CC}^2)^2}. \quad (\text{E.17})$$

Los polos para $q(s)$ son:

$$s = 0 \quad \text{y} \quad s = \varphi_{CC}^2 - \frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\varphi_{AA}^2} \Rightarrow \bar{\Psi}_A^2 = 0. \quad (\text{E.18})$$

Para $s = 0$:

$$p(s) = 1 \quad \text{y} \quad q'(s) = \varphi_{AA}^2 - \frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\varphi_{CC}^2} \quad \therefore \quad b_1 = \frac{1}{\left(\varphi_{AA}^2 - \frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\varphi_{CC}^2} \right)} = \frac{1}{\Psi_A^2}. \quad (\text{E.19})$$

Y para $s = \varphi_{CC}^2 - \frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\varphi_{AA}^2}$:

$$p(s) = e^{-\left[\frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\varphi_{AA}^2} - \varphi_{CC}^2 \right] \tau} \quad \text{y} \quad q'(s) = - \left(\frac{\varphi_{AA}^2 (\varphi_{AA}^2 \varphi_{CC}^2 - \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2)}{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2} \right) \quad \therefore$$

$$b_2 = - \frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2 e^{-\left[\frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\varphi_{AA}^2} - \varphi_{CC}^2 \right] \tau}}{\varphi_{AA}^2 (\varphi_{AA}^2 \varphi_{CC}^2 - \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2)}. \quad (\text{E.20})$$

En resumen:

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{\beta_A}{s \bar{\Psi}_A^2} \right\} = \frac{\beta_A}{\Psi_A^2} - \left(\frac{\beta_A \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\varphi_{AA}^2 (\varphi_{AA}^2 \varphi_{CC}^2 - \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2)} \right) e^{-\left[\frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\varphi_{AA}^2} - \varphi_{CC}^2 \right] \tau}. \quad (\text{E.21})$$

Término 2

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{\beta_C \varphi_{AC}^2}{s (s - \varphi_{CC}^2) \bar{\Psi}_A^2} \right\} = \beta_C \varphi_{AC}^2 \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s M(s)} \right\} = \beta_C \varphi_{AC}^2 \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{m(s)}{q(s)} \right\}, \quad (\text{E.22})$$

donde

$$M(s) = (s - \varphi_{CC}^2) \overline{\Psi}_A^2 = s\varphi_{AA}^2 - (\varphi_{AA}^2\varphi_{CC}^2 - \varphi_{AC}^2\varphi_{CA}^2). \quad (\text{E.23})$$

Para el término 2:

$$m(s) = 1, \quad q(s) = sM(s), \quad q'(s) = M(s) + s(M(s))' \quad \text{y} \quad (M(s))' = \varphi_{AA}^2. \quad (\text{E.24})$$

Los polos para $q(s)$ son:

$$s = 0 \quad \text{y} \quad s = \varphi_{CC}^2 - \frac{\varphi_{AC}^2\varphi_{CA}^2}{\varphi_{AA}^2} \Rightarrow M(s) = 0. \quad (\text{E.25})$$

Para $s = 0$:

$$p(s) = 1 \quad \text{y} \quad q'(s) = -(\varphi_{AA}^2\varphi_{CC}^2 - \varphi_{AC}^2\varphi_{CA}^2) \quad \therefore \quad b_1 = -\frac{1}{(\varphi_{AA}^2\varphi_{CC}^2 - \varphi_{AC}^2\varphi_{CA}^2)}. \quad (\text{E.26})$$

Y para $s = \varphi_{CC}^2 - \frac{\varphi_{AC}^2\varphi_{CA}^2}{\varphi_{AA}^2}$:

$$p(s) = e^{-\left[\frac{\varphi_{AC}^2\varphi_{CA}^2}{\varphi_{AA}^2} - \varphi_{CC}^2\right]\tau} \quad \text{y} \quad q'(s) = (\varphi_{AA}^2\varphi_{CC}^2 - \varphi_{AC}^2\varphi_{CA}^2) \quad \therefore$$

$$b_2 = \frac{e^{-\left[\frac{\varphi_{AC}^2\varphi_{CA}^2}{\varphi_{AA}^2} - \varphi_{CC}^2\right]\tau}}{(\varphi_{AA}^2\varphi_{CC}^2 - \varphi_{AC}^2\varphi_{CA}^2)}. \quad (\text{E.27})$$

En resumen:

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{\beta_C \varphi_{AC}^2}{s(s - \varphi_{CC}^2) \bar{\Psi}_A^2} \right\} = - \frac{\beta_C \varphi_{AC}^2}{(\varphi_{AA}^2 \varphi_{CC}^2 - \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2)} + \left(\frac{\beta_C \varphi_{AC}^2}{(\varphi_{AA}^2 \varphi_{CC}^2 - \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2)} \right) e^{-\left[\frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\varphi_{AA}^2} - \varphi_{CC}^2 \right] \tau}. \quad (\text{E.28})$$

Término 3

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s} \frac{\sinh(\bar{\Psi}_A \xi)}{\xi \sinh(\bar{\Psi}_A)} \right\} = \frac{1}{\xi} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{\sinh(\bar{\Psi}_A \xi)}{s \frac{\sinh(\bar{\Psi}_A)}{\bar{\Psi}_A}} \right\} = \frac{1}{\xi} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{m(s)}{q(s)} \right\}. \quad (\text{E.29})$$

Para este término:

$$\begin{aligned} m(s) &= \frac{\sinh(\bar{\Psi}_A \xi)}{\bar{\Psi}_A}, & q(s) &= s \frac{\sinh(\bar{\Psi}_A)}{\bar{\Psi}_A}, \\ q'(s) &= \frac{\sinh(\bar{\Psi}_A)}{\bar{\Psi}_A} + s \left(\left(\frac{\bar{\Psi}_A \cosh(\bar{\Psi}_A) - \sinh(\bar{\Psi}_A)}{\bar{\Psi}_A^2} \right) \bar{\Psi}_A' \right) & \text{y} & \\ \bar{\Psi}_A' &= -\frac{1}{2} \left(\varphi_{AA}^2 + \frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{(s - \varphi_{CC}^2)} \right)^{-1/2} \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2 (s - \varphi_{CC}^2)^{-2}. \end{aligned} \quad (\text{E.30})$$

Los polos para $q(s)$ son:

$$s = 0 \quad \text{y} \quad s_n = \varphi_{CC}^2 - \frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{(\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)} \Rightarrow \frac{i \operatorname{sen}(\mu_n)}{\mu_n} = 0, \quad \mu_n = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \infty, \quad (\text{E.31})$$

puesto que

$$\bar{\Psi}_A = \sqrt{\varphi_{AA}^2 + \frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{(s - \varphi_{CC}^2)}} \quad \text{si } \bar{\Psi}_A = i\mu \Rightarrow -\mu^2 = \varphi_{AA}^2 + \frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{(s - \varphi_{CC}^2)}. \quad (\text{E.32})$$

Para $s = 0$

$$p(s) = \frac{\sinh(\Psi_A \xi)}{\Psi_A} \quad \text{y} \quad q'(s) = \frac{\sinh(\Psi_A)}{\Psi_A} \quad \therefore \quad b_1 = \frac{\sinh(\Psi_A \xi)}{\sinh(\Psi_A)}. \quad (\text{E.33})$$

$$\text{Para } s_n = \varphi_{CC}^2 - \frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{(\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)}$$

$$p(s) = \frac{i \operatorname{sen}(\mu_n \xi)}{i \mu_n} e^{\left[\frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{(\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)} - \varphi_{CC}^2 \right] \tau} \quad \text{y}$$

$$q'(s) = - \left(\frac{\varphi_{CC}^2 (\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)^2 - \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2 (\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)}{2i^2 \mu_n \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2} \right) \frac{\cos(\mu_n)}{\mu_n} \quad \therefore \quad (\text{E.34})$$

$$b_2 = \left(\frac{2 \mu_n \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\varphi_{CC}^2 (\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)^2 - \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2 (\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)} \right) \left(\frac{\operatorname{sen}(\mu_n \xi)}{\cos(\mu_n)} \right) e^{\left[\frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{(\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)} - \varphi_{CC}^2 \right] \tau}.$$

En resumen

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1 \operatorname{senh}(\bar{\Psi}_A \xi)}{s \xi \operatorname{senh}(\bar{\Psi}_A)} \right\} = \frac{\operatorname{senh}(\Psi_A \xi)}{\xi \operatorname{senh}(\Psi_A)}$$

$$+ \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{2 \mu_n \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\varphi_{CC}^2 (\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)^2 - \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2 (\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)} \right) \left(\frac{\operatorname{sen}(\mu_n \xi)}{\xi \cos(\mu_n)} \right) e^{\left[\frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{(\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)} - \varphi_{CC}^2 \right] \tau}. \quad (\text{E.35})$$

Término 4

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{\beta_A}{s \bar{\Psi}_A^2} \frac{\sinh(\bar{\Psi}_A \xi)}{\xi \sinh(\bar{\Psi}_A)} \right\} = \omega_A \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s \bar{\Psi}_A^2} \frac{\frac{\sinh(\bar{\Psi}_A \xi)}{\xi \bar{\Psi}_A}}{\frac{\sinh(\bar{\Psi}_A)}{\bar{\Psi}_A}} \right\} = \beta_A \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{m(s)}{q(s)} \right\}. \quad (\text{E.36})$$

Para este término:

$$\begin{aligned} m(s) &= \frac{\sinh(\bar{\Psi}_A \xi)}{\xi \bar{\Psi}_A}, & q(s) &= s \bar{\Psi}_A^2 \frac{\sinh(\bar{\Psi}_A)}{\bar{\Psi}_A}, \\ q'(s) &= \bar{\Psi}_A^2 \frac{\sinh(\bar{\Psi}_A)}{\bar{\Psi}_A} + s \frac{\sinh(\bar{\Psi}_A)}{\bar{\Psi}_A} (\bar{\Psi}_A^2)' \\ &\quad + s \bar{\Psi}_A^2 \left(\left(\frac{\bar{\Psi}_A \cosh(\bar{\Psi}_A) - \sinh(\bar{\Psi}_A)}{\bar{\Psi}_A^2} \right) \bar{\Psi}_A' \right) \quad y \\ &\quad (\bar{\Psi}_A^2)' = -\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2 (s - \varphi_{CC}^2)^{-2}. \end{aligned} \quad (\text{E.37})$$

Los polos para $q(s)$ son:

$$\begin{aligned} s = 0, \quad s = \varphi_{CC}^2 - \frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\varphi_{AA}^2} \Rightarrow \bar{\Psi}_A^2 = 0 \quad y \\ s_n = \varphi_{CC}^2 - \frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{(\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)} \Rightarrow \frac{\sinh(i\mu_n)}{\mu_n} = \frac{i \operatorname{isen}(\mu_n)}{\mu_n} = 0, \quad \mu_n = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \infty. \end{aligned} \quad (\text{E.38})$$

Para $s = 0$:

$$p(s) = \frac{\sinh(\Psi_A \xi)}{\xi \Psi_A} \quad y \quad q'(s) = \Psi_A^2 \frac{\sinh(\Psi_A)}{\Psi_A} \quad \therefore \quad b_1 = \frac{\sinh(\Psi_A \xi)}{\Psi_A^2 \xi \sinh(\Psi_A)}. \quad (\text{E.39})$$

$$\text{Para } s = \varphi_{CC}^2 - \frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\varphi_{AA}^2}$$

$$p(s) = e^{-\left[\frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\varphi_{AA}^2} - \varphi_{CC}^2\right] \tau} \quad \text{y} \quad q'(s) = - \left(\frac{\varphi_{AA}^2 (\varphi_{AA}^2 \varphi_{CC}^2 - \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2)}{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2} \right) \quad \therefore$$

$$b_2 = - \frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2 e^{-\left[\frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\varphi_{AA}^2} - \varphi_{CC}^2\right] \tau}}{\varphi_{AA}^2 (\varphi_{AA}^2 \varphi_{CC}^2 - \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2)} \quad (\text{E.40})$$

$$\text{Para } s_n = \varphi_{CC}^2 - \frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{(\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)}$$

$$p(s) = \frac{\text{isen}(\mu_n \xi)}{\xi i \mu_n} e^{-\left[\frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{(\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)} - \varphi_{CC}^2\right] \tau} \quad \text{y}$$

$$q'(s) = \left(\frac{\varphi_{CC}^2 \mu_n (\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)^2 - \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2 \mu_n (\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)}{2i^2 \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2} \right) \frac{\cos(\mu_n)}{\mu_n} \quad \therefore$$

$$b_3 = - \left(\frac{2\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\varphi_{CC}^2 \mu_n (\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)^2 - \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2 \mu_n (\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)} \right) \left(\frac{\text{sen}(\mu_n \xi)}{\xi \cos(\mu_n)} \right) e^{-\left[\frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{(\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)} - \varphi_{CC}^2\right] \tau} \quad (\text{E.41})$$

En resumen:

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{\beta_A \text{senh}(\bar{\Psi}_A \xi)}{s \bar{\Psi}_A^2 \xi \text{senh}(\bar{\Psi}_A)} \right\} = \frac{\beta_A \text{senh}(\Psi_A \xi)}{\Psi_A^2 \xi \text{senh}(\Psi_A)} - \frac{\beta_A \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2 e^{-\left[\frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\varphi_{AA}^2} - \varphi_{CC}^2\right] \tau}}{\varphi_{AA}^2 (\varphi_{AA}^2 \varphi_{CC}^2 - \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2)} \quad (\text{E.42})$$

$$- \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{2\beta_A \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\varphi_{CC}^2 \mu_n (\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)^2 - \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2 \mu_n (\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)} \right) \left(\frac{\text{sen}(\mu_n \xi)}{\xi \cos(\mu_n)} \right) e^{-\left[\frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{(\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)} - \varphi_{CC}^2\right] \tau}$$

Término 5

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{\beta_C \varphi_{AC}^2 \sinh(\bar{\Psi}_A \xi)}{s(s - \varphi_{CC}^2) \bar{\Psi}_A^2 \xi \sinh(\bar{\Psi}_A)} \right\} &= \beta_C \varphi_{AC}^2 \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{sM(s)} \frac{\frac{\sinh(\bar{\Psi}_A \xi)}{\xi \bar{\Psi}_A}}{\frac{\sinh(\bar{\Psi}_A)}{\bar{\Psi}_A}} \right\} \\ &= \beta_C \varphi_{AC}^2 \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{m(s)}{q(s)} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{E.43})$$

Para este término:

$$\begin{aligned} m(s) &= \frac{\sinh(\bar{\Psi}_A \xi)}{\xi \bar{\Psi}_A}, \quad q(s) = sM(s) \frac{\sinh(\bar{\Psi}_A)}{\bar{\Psi}_A} \quad \text{y} \\ q'(s) &= M(s) \frac{\sinh(\bar{\Psi}_A)}{\bar{\Psi}_A} + s \frac{\sinh(\bar{\Psi}_A)}{\bar{\Psi}_A} (M(s))' \\ &\quad + sM(s) \left(\left(\frac{\bar{\Psi}_A \cosh(\bar{\Psi}_A) - \sinh(\bar{\Psi}_A)}{\bar{\Psi}_A^2} \right) \bar{\Psi}_A' \right) \end{aligned} \quad (\text{E.44})$$

Los polos para $q(s)$ son:

$$\begin{aligned} s = 0, \quad s = \varphi_{CC}^2 - \frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\varphi_{AA}^2} \Rightarrow M(s) = \bar{\Psi}_A^2 = 0 \quad \text{y} \\ s_n = \varphi_{CC}^2 - \frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{(\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)} \Rightarrow \frac{\sinh(i\mu_n)}{\mu_n} = \frac{i \operatorname{sen}(\mu_n)}{\mu_n} = 0, \quad \mu_n = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \infty. \end{aligned} \quad (\text{E.45})$$

Para $s = 0$:

$$\begin{aligned} p(s) &= \frac{\sinh(\Psi_A \xi)}{\xi \Psi_A} \quad \text{y} \quad q'(s) = -(\varphi_{AA}^2 \varphi_{CC}^2 - \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2) \frac{\sinh(\Psi_A)}{\Psi_A} \quad \therefore \\ b_1 &= -\frac{1}{(\varphi_{AA}^2 \varphi_{CC}^2 - \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2)} \frac{\sinh(\Psi_A \xi)}{\xi \sinh(\Psi_A)}. \end{aligned} \quad (\text{E.46})$$

Para $s = \varphi_{CC}^2 - \frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\varphi_{AA}^2}$:

$$p(s) = e^{-\left[\frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\varphi_{AA}^2} - \varphi_{CC}^2\right] \tau} \quad y \quad q'(s) = \varphi_{AA}^2 \varphi_{CC}^2 - \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2 \quad \therefore$$

$$b_2 = \frac{e^{-\left[\frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\varphi_{AA}^2} - \varphi_{CC}^2\right] \tau}}{\left(\varphi_{AA}^2 \varphi_{CC}^2 - \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2\right)}.$$
(E.47)

Para $s_n = \varphi_{CC}^2 - \frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{(\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)}$:

$$p(s) = \frac{i \operatorname{sen}(\mu_n \xi)}{\xi i \mu_n} e^{-\left[\frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{(\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)} - \varphi_{CC}^2\right] \tau} \quad y$$

$$q'(s) = -\left(\frac{\mu_n (\varphi_{CC}^2 \mu_n^2 + \varphi_{AA}^2 \varphi_{CC}^2 - \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2)}{2i^2}\right) \frac{\cos(\mu_n)}{\mu_n} \quad \therefore$$

$$b_3 = \left(\frac{2}{\mu_n (\varphi_{CC}^2 \mu_n^2 + \varphi_{AA}^2 \varphi_{CC}^2 - \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2)}\right) \left(\frac{\operatorname{sen}(\mu_n \xi)}{\xi \cos(\mu_n)}\right) e^{-\left[\frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{(\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)} - \varphi_{CC}^2\right] \tau}.$$
(E.48)

En resumen:

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{\beta_C \varphi_{AC}^2 \operatorname{senh}(\bar{\Psi}_A \xi)}{s(s - \varphi_{CC}^2) \bar{\Psi}_A^2 \xi \operatorname{senh}(\bar{\Psi}_A)} \right\} = \frac{\beta_C \varphi_{AC}^2 \operatorname{senh}(\Psi_A \xi)}{\Psi_A^2 \xi \operatorname{senh}(\Psi_A)} + \frac{\beta_C \varphi_{AC}^2 e^{-\left[\frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\varphi_{AA}^2} - \varphi_{CC}^2\right] \tau}}{\left(\varphi_{AA}^2 \varphi_{CC}^2 - \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2\right)} +$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{2 \beta_C \varphi_{AC}^2}{\mu_n (\varphi_{CC}^2 \mu_n^2 + \varphi_{AA}^2 \varphi_{CC}^2 - \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2)}\right) \left(\frac{\operatorname{sen}(\mu_n \xi)}{\xi \cos(\mu_n)}\right) e^{-\left[\frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{(\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)} - \varphi_{CC}^2\right] \tau}.$$
(E.49)

De esta manera, la expresión del perfil de concentración para A en el dominio del tiempo, queda como

$$U_A(\xi, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{\text{sen}(\mu_n \xi)}{\xi \cos(\mu_n)} e^{\left(\varphi_{CC}^2 - \frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2}\right) \tau} + \left(\frac{\beta_A}{\Psi_A^2} - \frac{\varphi_{AC}^2 \beta_C}{\varphi_{CC}^2 \Psi_A^2}\right) \left(\frac{\text{senh}(\Psi_A \xi)}{\xi \text{senh}(\Psi_A)} - 1\right) + \frac{\text{senh}(\Psi_A \xi)}{\xi \text{senh}(\Psi_A)}, \quad (\text{E.50})$$

donde

$$A_n = \frac{2\varphi_{AC}^2}{\mu_n} \left[\left(\frac{\varphi_{CA}^2 (\mu_n^2 - \beta_A)}{\varphi_{CC}^2 (\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)^2 - \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2 (\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)} \right) + \left(\frac{\beta_C}{(\varphi_{CC}^2 \mu_n^2 + \varphi_{AA}^2 \varphi_{CC}^2 - \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2)} \right) \right]. \quad (\text{E.51})$$

Y los perfiles de concentración para B y C , en el dominio del tiempo, quedan como

$$U_B(\xi, \tau) = U_{BS} + \frac{1}{\theta_B} (U_A(\xi, \tau) - 1). \quad (\text{E.52})$$

Y para el caso del coque, la solución no es sencilla, ya que también requiere de aplicar el método de transformada inversa,

$$\mathcal{L}^{-1} \{ \bar{U}_C(\xi, s) \} = \varphi_{CA}^2 \mathcal{L}^{-1} \left\{ \left(\frac{1}{s - \varphi_{CC}^2} \right) \bar{U}_A(\xi, s) \right\} + \beta_C \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s(s - \varphi_{CC}^2)} \right\} \quad (\text{E.53})$$

La solución de la ec. (E.52) se obtuvo empleando el teorema de la convolución:

$$U_C(\xi, \tau) = \varphi_{CA}^2 e^{\varphi_{CC}^2 \tau} \int_0^\tau \left(e^{-\varphi_{CC}^2 u} U_A(u) \right) du + \frac{\beta_C}{\varphi_{CC}^2} \left(e^{\varphi_{CC}^2 \tau} - 1 \right) \quad (\text{E.54})$$

y

$$U_C(\xi, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[A_n \left(\frac{(\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)}{\varphi_{AC}^2} \right) \left(\frac{\text{sen}(\mu_n \xi)}{\xi \cos(\mu_n)} \right) \right] \left[e^{\varphi_{CC}^2 \tau} - e^{-\left(\frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2} - \varphi_{CC}^2 \right) \tau} \right] + \left[\frac{\varphi_{AC}^2}{\varphi_{CC}^2} \left(\left(\frac{\beta_A}{\Psi_A^2} - \frac{\varphi_{AC}^2 \beta_C}{\varphi_{CC}^2 \Psi_A^2} \right) \left(\frac{\text{senh}(\Psi_A \xi)}{\xi \text{senh}(\Psi_A)} - 1 \right) + \frac{\text{senh}(\Psi_A \xi)}{\xi \text{senh}(\Psi_A)} \right) + \frac{\beta_C}{\varphi_{CC}^2} \right] \left[e^{\varphi_{CC}^2 \tau} - 1 \right]. \quad (\text{E.55})$$

Finalmente, el factor de efectividad queda expresado de la siguiente manera:

$$\eta(\tau) = \frac{3}{\Phi_0^2} \left(\frac{\partial U_A}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} \right) = \frac{3.0}{\Phi_0^2} \left[\sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{\left(\varphi_{CC}^2 - \frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2} \right) \tau} (\mu_n - \tan(\mu_n)) + \left(1 + \frac{\beta_A}{\Psi_A^2} - \frac{\varphi_{AC}^2 \beta_C}{\varphi_{CC}^2 \Psi_A^2} \right) \left(\frac{(\Psi_A)}{\tanh(\Psi_A)} - 1 \right) \right]. \quad (\text{E.56})$$

Apéndice F. Algoritmo para la evaluación de la solución aproximada del problema planteado en el capítulo IV

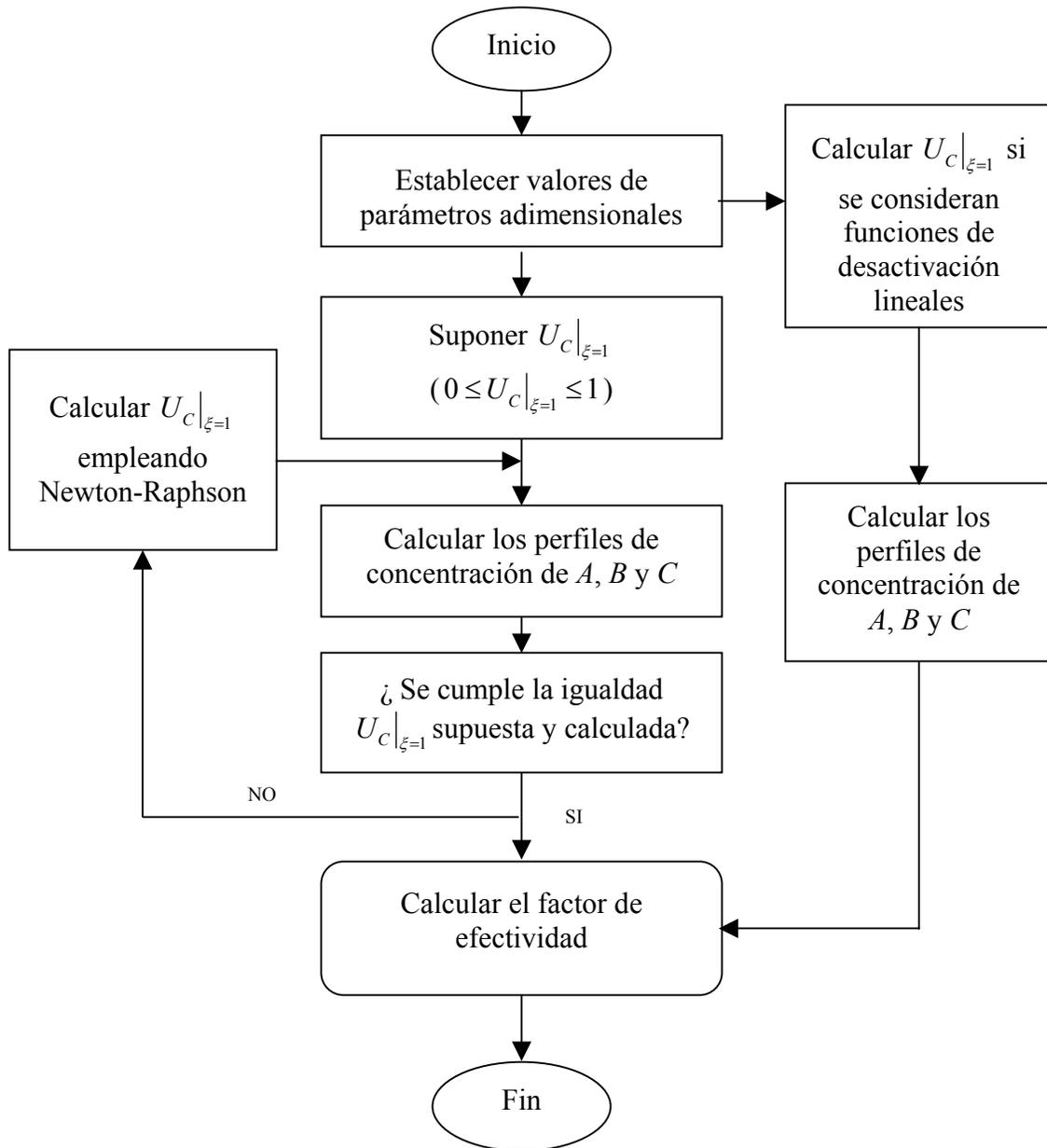


Figura F.1 Diagrama de flujo del algoritmo para la evaluación de la solución aproximada del problema planteado en el capítulo IV.

Apéndice G. Expresiones analíticas de las derivadas de los términos de velocidad reacción del problema planteado en el capítulo IV

Aquí se definen las expresiones analíticas de las derivadas incluidas en el módulo de Thiele modificado, φ_{AA} , y las constantes del modelo aproximado, φ_{CA}^2 , φ_{CC}^2 , φ_{CA}^2 , β_A y β_C .

Las expresiones de la derivadas dependen de que tipo de funciones de desactivación se vayan a considerar y también del mecanismo de desactivación, en el problema estudiado en el capítulo IV se consideraron funciones de desactivación lineales y exponenciales para desactivación en paralelo y en serie.

Funciones de desactivación lineales

La cinética de la reacción principal se describió en la ec. (IV.74),

$$\mathcal{R}_A = U_A (1 - \alpha_A U_C) \quad (\text{G.1})$$

y sus derivadas con respecto a las concentraciones de A , B y C son:

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_A}{\partial U_A} \right|_{\xi=1} = (1 - \alpha_A U_C|_{\xi=1}), \quad (\text{G.2})$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_A}{\partial U_B} \right|_{\xi=1} = 0 \quad (\text{G.3})$$

y

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_A}{\partial U_C} \right|_{\xi=1} = -\alpha_A. \quad (\text{G.4})$$

La reacción de formación de coque para desactivación en paralelo es

$$\mathcal{R}_C = U_A (1 - \alpha_C U_C). \quad (\text{G.5})$$

Por lo tanto, sus derivadas con respecto a las concentraciones de A , B y C son:

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_C}{\partial U_A} \right|_{\xi=1} = (1 - \alpha_C U_C|_{\xi=1}), \quad (\text{G.6})$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_A}{\partial U_B} \right|_{\xi=1} = 0 \quad (\text{G.7})$$

y

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_A}{\partial U_C} \right|_{\xi=1} = -\alpha_C. \quad (\text{G.8})$$

Ahora bien, la reacción de formación de coque para desactivación en serie es

$$\mathcal{R}_C = U_B (1 - \alpha_C U_C) \quad (\text{G.9})$$

y sus derivadas con respecto a las concentraciones de A , B y C son

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_C}{\partial U_A} \right|_{\xi=1} = 0, \quad (\text{G.10})$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_A}{\partial U_B} \right|_{\xi=1} = (1 - \alpha_C U_C|_{\xi=1}), \quad (\text{G.11})$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_A}{\partial U_C} \right|_{\xi=1} = -\alpha_C. \quad (\text{G.12})$$

Para funciones de desactivación exponenciales

La cinética de la reacción principal se describió en la ec. (IV.76)

$$\mathcal{R}_A = U_A \exp(-\alpha_A U_C), \quad (\text{G.13})$$

y sus derivadas con respecto a las concentraciones de A , B y C son

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_A}{\partial U_A} \right|_{\xi=1} = \exp(-\alpha_A U_C|_{\xi=1}), \quad (\text{G.14})$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_A}{\partial U_B} \right|_{\xi=1} = 0, \quad (\text{G.15})$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_A}{\partial U_C} \right|_{\xi=1} = -\alpha_A \exp(-\alpha_A U_C|_{\xi=1}). \quad (\text{G.16})$$

La reacción de formación de coque para desactivación en paralelo es

$$\mathcal{R}_C = U_A \exp(-\alpha_C U_C). \quad (\text{G.17})$$

Por lo tanto, sus derivadas con respecto a las concentraciones de A , B y C son

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_C}{\partial U_A} \right|_{\xi=1} = \exp(-\alpha_C U_C|_{\xi=1}), \quad (\text{G.18})$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_A}{\partial U_B} \right|_{\xi=1} = 0, \quad (\text{G.19})$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_A}{\partial U_C} \right|_{\xi=1} = -\alpha_C \exp(-\alpha_C U_C|_{\xi=1}). \quad (\text{G.20})$$

Ahora, la reacción de formación de coque para desactivación en paralelo es

$$\mathcal{R}_C = U_B \exp(-\alpha_C U_C), \quad (\text{G.21})$$

y sus derivadas con respecto a las concentraciones de A , B y C son

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_C}{\partial U_A} \right|_{\xi=1} = 0, \quad (\text{G.22})$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_C}{\partial U_B} \right|_{\xi=1} = \exp(-\alpha_C U_C|_{\xi=1}), \quad (\text{G.23})$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{R}_C}{\partial U_C} \right|_{\xi=1} = -\alpha_C \exp(-\alpha_C U_C|_{\xi=1}). \quad (\text{G.24})$$

Apéndice H. Caso especial de la solución aproximada del problema planteado en el capítulo IV

Partiendo de las definiciones del módulo de Thiele modificado que contiene los efectos totales de la reacción principal, φ_{AA} , y las constantes del modelo aproximado, φ_{CA}^2 , φ_{CC}^2 , φ_{CA}^2 , β_A y β_C ,

$$\varphi_{AA}^2 = \Phi_0^2 \left(\frac{\partial \mathcal{R}_A}{\partial U_A} \Big|_{\xi=1} + \frac{1}{\varepsilon \theta_B} \frac{\partial \mathcal{R}_A}{\partial U_B} \Big|_{\xi=1} \right) = f \left(\Phi_0, \theta_B, U_A \Big|_{\xi=1}, U_B \Big|_{\xi=1}, U_C \Big|_{\xi=1}, k_A \right), \quad (\text{H.1})$$

$$\varphi_{AC}^2 = \Phi_0^2 \left(\frac{\partial \mathcal{R}_A}{\partial U_C} \Big|_{\xi=1} \right), \quad (\text{H.2})$$

$$\beta_A = \Phi_0^2 \left(\mathcal{R}_A \Big|_{\xi=1} - \frac{\partial \mathcal{R}_A}{\partial U_A} \Big|_{\xi=1} - \frac{1}{\varepsilon \theta_B} \frac{\partial \mathcal{R}_A}{\partial U_B} \Big|_{\xi=1} - \frac{\partial \mathcal{R}_A}{\partial U_C} \Big|_{\xi=1} U_C \Big|_{\xi=1} \right), \quad (\text{H.3})$$

$$\varphi_{CC}^2 = \left(\frac{\partial \mathcal{R}_C}{\partial U_C} \Big|_{\xi=1} \right), \quad (\text{H.4})$$

$$\varphi_{CA}^2 = \left(\frac{\partial \mathcal{R}_C}{\partial U_A} \Big|_{\xi=1} + \frac{1}{\varepsilon \theta_B} \frac{\partial \mathcal{R}_C}{\partial U_B} \Big|_{\xi=1} \right) \quad (\text{H.5})$$

y

$$\beta_C = \left(\mathcal{R}_C \Big|_{\xi=1} - \frac{\partial \mathcal{R}_C}{\partial U_A} \Big|_{\xi=1} - \frac{1}{\varepsilon \theta_B} \frac{\partial \mathcal{R}_C}{\partial U_B} \Big|_{\xi=1} - \frac{\partial \mathcal{R}_C}{\partial U_C} \Big|_{\xi=1} U_C \Big|_{\xi=1} \right). \quad (\text{H.6})$$

Se encontró que cuando se considera mecanismo de desactivación en paralelo, el módulo de Thiele modificado que contiene los efectos totales de las reacciones principal y de formación de coque vale cero si las constantes de desactivación son idénticas ($\alpha_A = \alpha_C$):

$$\Psi_A^2 = \frac{\varphi_{AA}^2 \varphi_{CC}^2 - \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{\varphi_{CC}^2} = 0, \quad (\text{H.7})$$

ya que

$$\varphi_{AA}^2 \varphi_{CC}^2 = \varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2; \quad (\text{H.8})$$

también se encontró que

$$\varphi_{AC}^2 \beta_C = \varphi_{CC}^2 \beta_A. \quad (\text{H.9})$$

Así, para derivar las expresiones de los perfiles de concentración y del factor de efectividad para el caso $m = 2$, se partió desde las expresiones en el dominio de Laplace.

La expresión del módulo de Thiele modificado, $\bar{\Psi}_A$, que originalmente se expresaba como

$$\bar{\Psi}_A^2 = \varphi_{AA}^2 + \frac{\varphi_{AC}^2 \varphi_{CA}^2}{(s - \varphi_{CC}^2)}, \quad (\text{H.10})$$

al multiplicarla por $(s - \varphi_{CC}^2)$, se reduce a

$$\bar{\Psi}_A^2 = \frac{s \varphi_{AA}^2}{(s - \varphi_{CC}^2)}. \quad (\text{H.11})$$

Y la expresión del perfil de concentración para A

$$\bar{U}_A(\xi, s) = \left(\frac{1}{s} + \frac{\beta_A}{s \bar{\Psi}_A^2} + \frac{\beta_C \varphi_{AC}^2}{s(s - \varphi_{CC}^2) \bar{\Psi}_A^2} \right) \frac{\sinh(\bar{\Psi}_A \xi)}{\xi \sinh(\bar{\Psi}_A)} - \left(\frac{\beta_A}{s \bar{\Psi}_A^2} + \frac{\beta_C \varphi_{AC}^2}{s(s - \varphi_{CC}^2) \bar{\Psi}_A^2} \right), \quad (\text{H.12})$$

al substituirle la nueva definición de Ψ_A , ec. (H.11), y tomando en cuenta la ec. (H.8), se obtiene que

$$\bar{U}_A(\xi, s) = \left(\frac{1}{s} + \frac{\beta_A}{s \varphi_{AA}^2} \right) \frac{\sinh(\bar{\Psi}_A \xi)}{\xi \sinh(\bar{\Psi}_A)} - \left(\frac{\beta_A}{s \varphi_{AA}^2} \right). \quad (\text{H.13})$$

Las expresiones de los perfiles de concentración para B y C permanecen sin cambios:

$$\bar{U}_B(\xi, s) = U_{BS} + \frac{1}{r_B} (\bar{U}_A(\xi, s) - 1) \quad (\text{H.14})$$

y

$$\bar{U}_C(\xi, s) = \left(\frac{\varphi_{CA}^2}{s - \varphi_{CC}^2} \right) \bar{U}_A(\xi, s) + \left(\frac{\beta_C}{s(s - \varphi_{CC}^2)} \right). \quad (\text{H.15})$$

Solución en el dominio del tiempo

Par obtener la solución en el dominio del tiempo se siguió un procedimiento similar al descrito en el **Apéndice E**, de modo tal que la expresión del perfil de concentraciones para A es

$$U_A(\xi, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} \left(1 + \frac{\beta_A}{\varphi_{AA}^2} \right) \left(\frac{2\varphi_{AA}^2}{\mu_n(\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)} \right) \left(\frac{\text{sen}(\mu_n \xi)}{\xi \cos(\mu_n)} \right) e^{\left[\frac{\mu_n^2 \varphi_{CC}^2}{(\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)} \right] \tau} + 1. \quad (\text{H.16})$$

Los perfiles de concentración para B y C quedan expresados como

$$U_B(\xi, \tau) = U_{BS} + \frac{1}{\theta_B} (U_A(\xi, \tau) - 1) \quad (\text{H.17})$$

y

$$U_C(\xi, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} \left(1 + \frac{\beta_A}{\varphi_{AA}^2} \right) \left(\frac{2\varphi_{CA}^2}{\mu_n \varphi_{CC}^2} \right) \frac{\text{sen}(\mu_n \xi)}{\xi \cos(\mu_n)} \left(e^{\varphi_{CC}^2 \tau} - e^{-\varphi_{CC}^2 \left(\frac{\varphi_{AA}^2}{\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2} - 1 \right) \tau} \right) + \left[\frac{\varphi_{CA}^2}{\varphi_{CC}^2} + \frac{\beta_C}{\varphi_{CC}^2} \right] (e^{\varphi_{CC}^2 \tau} - 1). \quad (\text{H.18})$$

Y el factor de efectividad para el caso especial se define como

$$\eta(\tau) = \sum_{n=1}^{\infty} \left(1 + \frac{\beta_A}{\varphi_{AA}^2} \right) \left(\frac{2\varphi_{AA}^2}{\mu_n(\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)} \right) (\mu_n - \tan(\mu_n)) e^{\left[\frac{\mu_n^2 \varphi_{CC}^2}{(\mu_n^2 + \varphi_{AA}^2)} \right] \tau} \quad (\text{H.19})$$

Apéndice I. Solución numérica del problema planteado en capítulo IV

Aquí se explican los detalles de la solución numérica para el problema descrito por las ecs. (IV.21) a (IV.26), considerando una geometría esférica ($m = 2$) y funciones de desactivación exponenciales. La ecuación de conservación del reactivo A de la reacción principal es

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial U_A}{\partial \xi} \right) - \Phi_0^2 (U_A \exp(-\alpha_A U_C)) = 0, \quad (\text{I.1})$$

y la ecuación de formación de coque, para desactivación en paralelo se establece como

$$\frac{\partial U_C}{\partial \tau} = U_A \exp(-\alpha_C U_C) \quad (\text{I.2})$$

y para desactivación en serie

$$\frac{\partial U_C}{\partial \tau} = U_B \exp(-\alpha_C U_C), \quad (\text{I.3})$$

sujetas a las condiciones siguientes:

$$\text{a } \tau = 0, \quad 0 \leq \xi \leq 1, \quad U_C = 0; \quad (\text{I.4})$$

$$\text{en } \xi = 1, \quad \tau \geq 0, \quad U_A = 1; \quad (\text{I.5})$$

$$\text{y en } \xi = 0, \quad \tau \geq 0, \quad \frac{\partial U_A}{\partial \xi} = 0. \quad (\text{I.6})$$

La concentración de U_B esta relacionada a la concentración de U_A a través de la siguiente expresión algebraica:

$$U_B = U_B|_{\xi=1} + \frac{1}{\varepsilon\theta_B}(1-U_A). \quad (\text{I.7})$$

La solución de la ec. (I.1) a (I.3) se obtuvo empleando el método de diferencias finitas, siguiendo un procedimiento similar al desarrollado por Massamune y Smith (1966) para el caso de funciones de desactivación lineales, la discretización de las ecs. (I.1) a (I.3) se presenta a continuación.

De la ecuación de conservación para el reactivo A de la reacción principal, se produce una ecuación con forma tridiagonal:

$$\frac{1}{(\Delta\xi)^2}U_{A,i-1}^n - \left(\frac{1}{(\Delta\xi)^2} \left(\frac{2i+2}{i} \right) + \Phi_0^2(1-\alpha_A U_{C,i}^n) \right) U_{A,i}^n + \frac{1}{(\Delta\xi)^2} \left(\frac{i+2}{i} \right) U_{A,i+1}^n = 0, \quad (\text{I.8})$$

y de la ecuación de formación de coque, para desactivación en paralelo:

$$U_{C,i}^{n+1} = (1-\Delta\tau U_{A,i}^n)U_{C,i}^n + \Delta\tau U_{A,i}^n; \quad (\text{I.9})$$

y para desactivación en serie:

$$U_{C,i}^{n+1} = \left(1 - \Delta\tau \left(U_B|_{\xi=1} + \frac{1}{\varepsilon\theta_B}(1-U_{A,i}^n) \right) \right) U_{C,i}^n + \Delta\tau \left(U_B|_{\xi=1} + \frac{1}{\varepsilon\theta_B}(1-U_{A,i}^n) \right). \quad (\text{I.10})$$

La evaluación de esta solución aproximada se desarrolló empleando mallas con espesor constante, tanto en la coordenada ξ como en el tiempo τ .