

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA  
UNIDAD IZTAPALAPA

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA DE PROCESOS E HIDRAULICA

TEORIA DE PELICULA-PENETRACION PARA ABSORCION CON  
REACCION QUIMICA NO ISOTERMICA.

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA

Presenta  
Héctor López Arjona

México, D.F., Junio de 1996

Sinodales:

Dr. Alberto Ochoa Tapia

Dr. Segio Trejo Martínez

Dr. Javier Audry Sanchez

M. en C. Ricardo A. Lobo Oehmichen

Dr. Tomas Viveros García

---

Esta tesis se realizó en el Area de Ingeniería Química del Departamento de Procesos e Hidráulica de la Universidad Autónoma Metropolitana en la Unidad Iztapalapa. Fue dirigida por los profesores M. en C. Ricardo A. Lobo Oehmichen y Dr. Tomás Viveros García, y desarrollada con una beca crédito del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

---

## TEORIA DE PELICULA-PENETRACION PARA ABSORCION CON REACCION QUIMICA NO-ISOTERMICA.

### Resumen

En los procesos que involucran la absorción de un gas en un líquido es común encontrar que la solubilidad del gas en el líquido sea muy baja, por lo que, para este tipo de sistemas la resistencia a la transferencia de masa se puede suponer que se localiza en la fase líquida. Con el fin de incrementar tanto la capacidad de absorción del líquido como el coeficiente de transferencia de masa de la fase líquida, es necesario utilizar algún compuesto que reaccione con el gas que se absorbe. En muchos casos de interés industrial esta reacción es exotérmica; cuando esto sucede se generan dos tipos de calor, el calor de solución y el calor de reacción.

La importancia de este trabajo radica en demostrar la importancia que tiene el considerar la conducta hidrodinámica en la interfase gas-líquido y como esta influye en la determinación de la cantidad de soluto gaseoso que es absorbido por el líquido en combinación con los efectos térmicos. Con este fin se utilizó la teoría de película-penetración para modelar el proceso de absorción para una cinética de pseudo primer orden no-isotérmica.

En este trabajo se realizó un análisis paramétrico donde se demuestra que las diferencias que existen entre las predicciones de la teorías de la película y de penetración, que en muchos casos son significativas, pueden ser explicadas por la teoría de película-penetración. Esta explicación se debe a la descripción que hace de la hidrodinámica en la interfase el modelo de película-penetración, la cual es válida para cualquier situación, mientras que las descripciones de las teorías de la película y de penetración son sólo casos límite de aquélla.

El modelo matemático que aquí se desarrolló es fácilmente modificable para estudiar diferentes tipos de cinéticas.

## INDICE

CAPITULO	1	INTRODUCCION	1
CAPITULO	2	MODELOS PARA TRANSFERENCIA DE MASA CON REACCION QUIMICA	4
	2.1	TEORIA DE LA PELICULA	5
		2.1.1. Absorción física isotérmica	8
		2.1.2. Transferencia de masa con reacción química isotérmica de pseudo primer orden	8
		2.1.3. Transferencia de masa con reacción química de pseudo primer orden con efectos térmicos	10
		2.1.4. Transferencia de masa con reacción química de segundo orden	13
		2.1.5. Transferencia de masa con reacción química de segundo orden con efectos térmicos	15
	2.2	TEORIA DE PENETRACION	17
		2.1.1. Absorción física isotérmica	18
		2.1.2. Transferencia de masa con reacción química isotérmica de pseudo primer orden	19
		2.1.3. Transferencia de masa con reacción química de pseudo primer orden con efectos térmicos	19
		2.1.4. Transferencia de masa con reacción química de segundo orden	21
		2.1.5. Transferencia de masa con reacción química de segundo orden no isotérmica	21
	2.3	TEORIA DE PELICULA-PENETRACION	22
		2.3.1 Transferencia de masa física	23
		2.3.2. Transferencia de masa con reacción química isotérmica de pseudo primer orden	26
	2.4	COMENTARIOS	27
CAPITULO	3	MODELO Y SOLUCION NUMERICA	29
	3.1	TEORIA	29

---

	3.2	MODELO MATEMATICO	30
	3.3	DISCRETIZACION	35
CAPITULO	4	RESULTADOS Y DISCUSION	40
	4.1	EFFECTO DE LA ENERGIA DE ACTIVACION	42
	4.2	EFFECTO DE LA ENERGIA DE SOLUCION	47
	4.3	EFFECTO COMBINADO DE LAS ENERGIAS	49
	4.4	EFFECTO DEL CALOR DE REACCION	51
	4.5	EFFECTO DEL CALOR DE SOLUCION	55
	4.6	DINAMICA DE LOS PROCESOS TERMICOS	58
	4.7	ESTADO ESTACIONARIO	59
CAPITULO	5	CONCLUSIONES	62
NOMENCLATURA			64
BIBLIOGRAFIA			65
APENDICE A			68
APENDICE B			69

---

## 1. INTRODUCCION

Existen diversos procesos en la industria química que involucran la absorción de un gas en un líquido con reacción química no isotérmica, ya sea para separar un gas no deseado o para obtener algún producto valioso. En estos sistemas la presencia de la reacción química tiene un efecto apreciable sobre la tasa de transferencia de masa. Sin embargo, la literatura existente sobre este tema es mas bien escasa. El primer artículo sobre el tema apareció hace mas de 40 años, pero sólo recientemente se ha vuelto a retomar. Esto ha traído como consecuencia, al igual que en algunas otras áreas, que el desarrollo industrial haya ido por delante del desarrollo teórico, por lo que el diseño de equipo para este tipo de procesos ha sido con base en el uso de coeficientes de transferencia de masa, y suponiendo isotermicidad. Los coeficientes de transferencia de masa pueden obtenerse de: (a) datos experimentales y correlaciones; y (b) a partir de diversas teorías que intentan describir la conducta hidrodinámica de la interfase gas-líquido, tales como la teoría de la película, de penetración, de renovación de la superficie, de película-penetación, entre otras.

La absorción con reacción no isotérmica de un gas se encuentra en diversas aplicaciones industriales, tales como la cloración y la sulfonación de hidrocarburos líquidos [Ding y col., (1974), Mann y Clegg (1975) y Mann y Moyes (1977)]. En este tipo de sistemas, la temperatura en la vecindad de la interfase gas-líquido se incrementa debido al desprendimiento de calor por la disolución del gas y por el calor de la reacción. Por un lado, el incremento de la temperatura provoca aumentos en la tasa de reacción y en los gradientes; como consecuencia, aumenta la tasa de transferencia de masa. Por otro lado, la solubilidad del gas disminuye y por ende también la rapidez de la transferencia de masa. Estos efectos contrapuestos son de interés en el diseño de los reactores gas-líquido.

Danckwerts (1953) presentó expresiones analíticas para el aumento en la temperatura interfacial basándose en las teorías de la película, de penetración y de renovación superficial, llegando a la conclusión de que los efectos térmicos eran insignificantes. Chiang y Toor (1964) demostraron experimentalmente que la conclusión de Danckwerts no era válida para sistemas con alta solubilidad. A partir de esta determinación, han aparecido diversos modelos matemáticos para este tipo de sistemas. Se han tratado reacciones unimoleculares [Asai y col., (1985), Chatterjee y Altwicker (1987), Mann y Clegg (1977)], bimoleculares [Al-Ubaidi y col., (1990), Bhattacharya y col., (1987) y Pérez-Cisneros y col., (1992)] y sólo recientemente se han abordado sistemas de reacciones complejas [Pérez-Cisneros y col., (1992 y 1993)].

El avance en el uso de modelos que utilizan las teorías de la película y de penetración para el cálculo de la tasa de transferencia de masa para sistemas no isotérmicos ha sido importante, pero no suficiente como para utilizar los resultados en el diseño de equipo. Esto se debe a diversas razones entre las que destacan: (a) la mayor complejidad en la resolución de los modelos matemáticos que se obtienen en relación a modelos isotérmicos; y (b) la incertidumbre en los resultados obtenidos por ambas teorías, ya que las diferencias en la predicción de las tasas de absorción entre las teorías de la película y de penetración son en algunos casos considerables. La primera de las razones cada día tiene menor peso debido a la aparición de computadoras poderosas, así como de eficientes algoritmos para la resolución de todo tipo de sistemas de ecuaciones. La segunda de las razones se debe a que las teorías utilizadas hasta este momento predicen diferentes tasas de transferencia de masa, debido a que las teorías de la película y de penetración suponen diferentes condiciones hidrodinámicas y para sistemas no-isotérmicos esto puede ser crucial. Chatterjee y Altwicker (1987) ya advirtieron sobre esto y recomendaron el uso de una teoría capaz de describir todo el espectro de la conducta hidrodinámica de la interfase. Esta teoría pudiera ser la teoría de la película-penetración. Hasta que no se unifiquen los criterios en cuanto a cual teoría utilizar para cada condición hidrodinámica, el diseño de equipo estará basado en la teoría de la película, ya que el uso de la teoría de penetración incrementa de manera significativa la dificultad numérica para llegar a la solución.

El objetivo de este trabajo es el modelar el proceso de absorción con reacción no isotérmica de pseudo primer orden utilizando la teoría de la película-penetración y comparar los resultados con las predicciones de las teorías de la película y de penetración. Esto con el fin de demostrar que el uso de las teorías de la película y de penetración tienen límites y que el desconocimiento de ello puede llevar a diseños erróneos.

En el Capítulo 2 se hace una revisión bibliográfica del proceso de absorción, desde la absorción física hasta absorción con reacción química de segundo orden, con el objeto de mostrar las diferencias en la predicción de las tasas de absorción para las teorías de la película y de penetración que pueden llegar a encontrarse en sistemas no-isotérmicos. En cambio, para sistemas isotérmicos estas diferencias son despreciables, al menos para reacciones de pseudoprimer orden y para algunos casos de reacciones de segundo orden. En el Capítulo 3 se desarrolla el modelo matemático para el modelo de película-penetración para el proceso de absorción con reacción química no isotérmica de primer orden, así como el procedimiento de resolución. En el Capítulo 4 se hace un estudio paramétrico, comparandose los resultados de este modelo con las predicciones de las teorías de la película y de penetración. También se muestra la importancia de considerar la

la hidrodinámica en la interfase. Mientras que el Capítulo 5 se presentan las conclusiones mas relevantes de este trabajo.

## 2. MODELOS PARA TRANSFERENCIA DE MASA CON REACCION QUIMICA.

En este capítulo se exponen los principales resultados del modelamiento del proceso de absorción con reacción química utilizando las teorías de la película, de penetración y de película-penetración. Esta revisión se hace con el objeto de ilustrar cómo las diferencias conceptuales entre las teorías de la película y de penetración pueden conducir a predicciones totalmente diferentes de las tasas de absorción. Para las dos primeras teorías la revisión abarca los casos de absorción: (a) física isotérmica, (b) con reacción de pseudo primer orden sin efectos térmicos, (c) con reacción de pseudo primer orden con efectos térmicos, (d) con reacción bimolecular de segundo orden sin efectos térmicos y (e) con reacción bimolecular de segundo orden con efectos térmicos. El caso (e) se tomó como base, ya que los restantes casos se pueden considerar como casos particulares del mismo. Como para la teoría de la película-penetración la bibliografía es escasa, solo se revisaron los casos de: absorción con reacción química isotérmica y absorción física.

El problema que aquí se considera es determinar teóricamente el efecto de una reacción en la fase líquida sobre la velocidad de absorción de una sustancia gaseosa. Este proceso puede ser descrito por una serie de pasos:

- a) La transferencia de un componente desde la fase gaseosa hasta la interfase gas-líquido
- b) La solubilización del componente en la fase líquida (se considera que existe un equilibrio termodinámico en la interfase).
- c) El transporte del compuesto desde la interfase hacia el seno de la fase líquida y simultáneamente su reacción con un compuesto presente en la fase líquida.

El análisis del problema se hará bajo las siguientes suposiciones:

1. Existe una sola película para el caso de la teoría de la película.
2. La resistencia a la transferencia de masa en la fase gaseosa es despreciable en comparación con la existente en la fase líquida.
3. En la interfase, el soluto disuelto,  $A$ , se encuentra en todo momento en equilibrio con el soluto gaseoso que se absorbe,  $A$ .
4. La fase líquida es no volátil.

5. Las propiedades físicas de  $A$  y del líquido tales como la difusividad, la densidad, la capacidad calorífica, y la conductividad térmica no varían con la composición ni con la temperatura.
6. No existe un cambio de volumen apreciable en el líquido.
7. La solubilidad y la constante de reacción se expresan por:

$$C_{Ai}(T_i) = C_{Aib} \exp\left[\frac{-\Delta H_s}{R}\left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_b}\right)\right] \quad (2.1)$$

y

$$k_2(T) = k_{2b} \exp\left[-\frac{E_R}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_b}\right)\right] \quad (2.2)$$

## 2.1 TEORIA DE LA PELICULA

La teoría de la película es la teoría mas sencilla y mas utilizada para describir el transporte de masa a través de una interfase. Se ha utilizado para modelar la velocidad de transferencia de masa local y en el modelado de columnas empacadas [Perez Cisneros y col. (1994)].

Esta teoría propone la existencia de una película de líquido de grosor  $L$ , la cual se supone estancada. El resto del líquido está en flujo turbulento, por lo que la concentración y la temperatura se mantienen uniformes. Por consiguiente en la película estancada es donde existe la resistencia al transporte de materia y de energía.

La mayoría de los trabajos que utilizan la teoría de la película para describir el fenómeno de absorción con reacción química no isotérmica suponen la existencia de dos películas, una de masa y otra de calor, en donde la de calor es mas gruesa que la de masa [Mann y Moyes (1977), Al-Ubaidi y col., (1990), Bhattacharya y col., (1987), entre otros]. En la Figura 2.1 se muestran en forma cualitativa los perfiles de temperatura y concentración dentro de las películas. Por otra parte, Bhattacharya y col., (1988) y Chatterjee y Altwicker (1987), entre otros, consideran la existencia de una sola película.

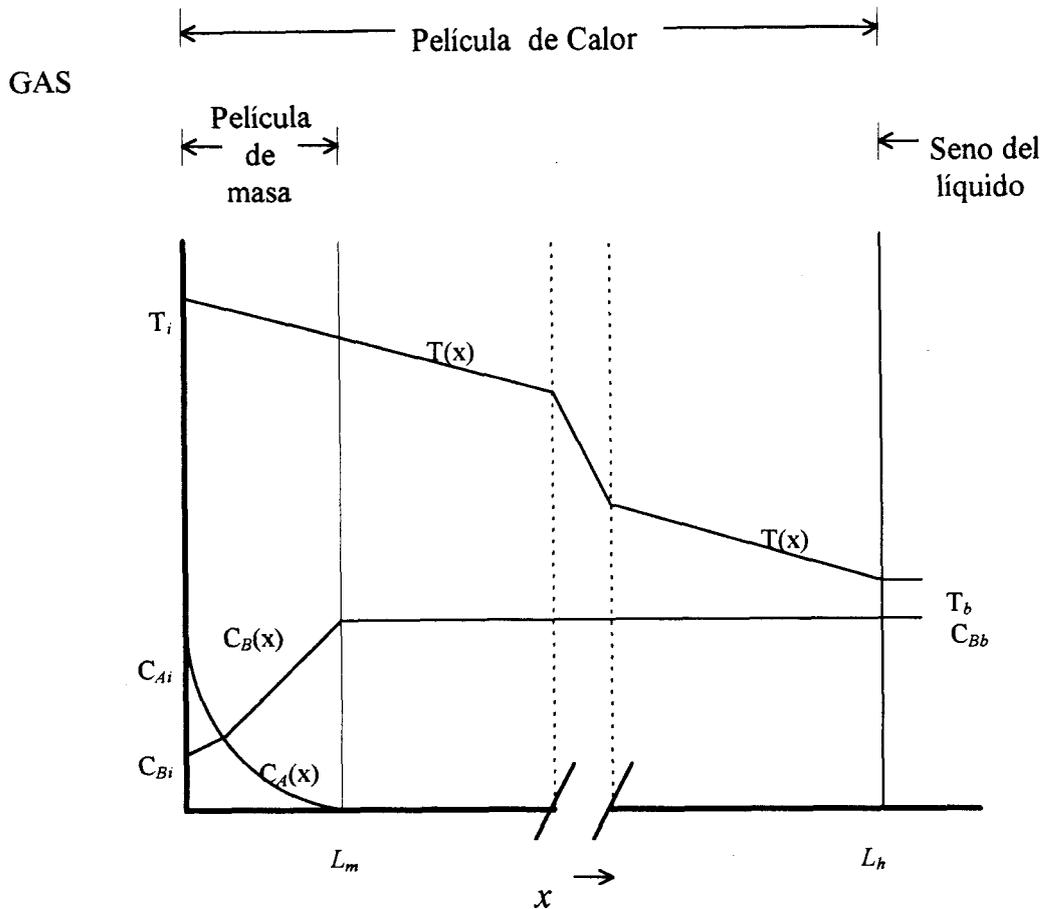


Figura 2.1. Perfiles de temperatura y concentración para el modelo de las dos películas. [Bhattacharya y col., (1987)].

Desde mi punto de vista, la suposición de dos películas va en contra del espíritu inicial de esta teoría, ya que después de la película mas delgada, que en este caso es la de masa, se supone que prevalece el flujo turbulento o lo que es lo mismo, después de esta película, las condiciones deben ser homogéneas. Esto último no lo cumplen los modelos de las dos películas, ya que según este modelo existe un gradiente de temperatura después del límite de la película de masa, como se ve en la Figura 2.1.

Por considerar que el modelo propuesto por Bhattacharya y col., (1988) para absorción con reacción bimolecular no isotérmica es el más realista, es el que se utilizará como base para analizar la teoría de la película.

El modelo de Bhattacharya y col., (1988) considera el problema de la absorción de un componente gaseoso,  $A$ , que reacciona en forma irreversible con un componente  $B(l)$  presente en el líquido, siendo  $P$  el producto de la reacción en fase líquida. La reacción bimolecular de segundo orden es



Las ecuaciones que describen la difusión y reacción de este modelo están dadas por:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = k_2(T) C_A C_B \quad (2.3)$$

$$D_B \frac{d^2 C_B}{dx^2} = k_2(T) C_A C_B \quad (2.4)$$

$$K \frac{d^2 T}{dx^2} = (-\Delta H_R) k_2(T) C_A C_B \quad (2.5)$$

Las condiciones de frontera son:  
en la interfase

$$x = 0 \quad C_A = C_{Ai}(T_i) \quad \frac{dC_B}{dx} = 0 \quad -K \frac{dT}{dx} = -(-\Delta H_s) D_A \frac{dC_A}{dx} \quad (2.6)$$

al final de la película

$$x = L \quad C_A = C_{Ab} \quad C_B = C_{Bb} \quad T = T_b \quad (2.7)$$

El modelo representado por las ecuaciones (2.3) a (2.7) representa el caso base para la teoría de la película. Dicho modelo se resolvió mediante colocación ortogonal, los resultados obtenidos fueron comparados con los reportados en la literatura. La comparación para el caso de reacción de primer orden no isotérmica se hizo con el trabajo de Chatterjee y Altwicker (1987), mientras que para un esquema de segundo orden con el de Bhattacharya y col. (1988)], encontrándose poca diferencia entre ellos.

Para determinar la importancia que tiene en este tipo de sistemas la presencia de la reacción química y de los efectos térmicos sobre la tasa de absorción, es de uso común el utilizar un factor de mejora ( $E_A$ ), definido como la razón de la tasa de absorción con reacción química (según el caso, con ó sin efectos térmicos) y la tasa de absorción física promedio sin efectos térmicos.

$$E_A = \frac{-D_A \left. \frac{dC_A}{dx} \right|_{x=0}}{k_L^o C_{Aib}} \quad (2.8)$$

donde  $k_L^o$  es el coeficiente de transferencia de masa para absorción física.

### 2.1.1 Absorción física isotérmica

El problema de absorción física isotérmica se obtiene a partir del caso base con las siguientes suposiciones:

1. No existe reacción química entre el componente  $A$  y el líquido. ( $k_2 = 0$ )
2. No hay calor de solución. ( $\Delta H_s = 0$ )

Con estas consideraciones el modelo se reduce al planteado por Lewis y Whitman (1923), en el cual

$$k_L^o = \frac{D_A}{L} \quad (2.9)$$

A partir de esta teoría no puede predecirse el valor del  $k_L^o$ , ya que el grosor de la película ( $L$ ) es desconocido; de lo que se tiene certeza es que  $L$  depende de la viscosidad y de las condiciones hidrodinámicas que prevalecen en el líquido, además de poder asegurar que el  $k_L^o$  obtenido por esta teoría es proporcional a la difusividad, un resultado que no siempre está acorde con lo que se puede observar experimentalmente [Haimour y Sandall (1983)].

### 2.1.2 Transferencia de masa con reacción química isotérmica de pseudo primer orden

Este problema se obtiene a partir del caso base y la aplicación de las siguientes suposiciones:

1. La cantidad del componente  $B$  es tal que puede considerarse que su concentración dentro de la película permanece constante, simplificándose el sistema a una reacción de pseudo primer orden, en donde  $k_r(T) = k_2(T)C_B$ .
2. La reacción es isotérmica y no existe calor de disolución de  $A$ .

Este caso fué resuelto por Hatta (1934), y representa uno de los primeros intentos teóricos en el campo de la absorción gas-líquido con reacción química. En este trabajo se obtuvo la siguiente expresión analítica para el calculo del factor de mejora.

$$E_A = \sqrt{M} \coth(\sqrt{M}) \quad (2.10)$$

donde  $\sqrt{M}$  es una relación entre tiempos de difusión y reacción y se conoce como número de Hatta:

$$\sqrt{M} = \sqrt{k_R D_A / k_L^o} \quad (2.11)$$

La ecuación 2.11 expresa que mientras mayor sea la velocidad de reacción en relación a la velocidad de difusión, mayor será  $\sqrt{M}$ . El valor de  $\sqrt{M}$  sirve para determinar si una reacción es rápida o lenta en relación al proceso difusivo. Para determinar si la reacción es rápida o lenta en relación al proceso difusivo, Levenspiel (1987) propone:

1. Si  $M > 4$  se tiene el régimen de reacción rápida, por lo que se puede considerar que el reactivo  $A$  se consume en su totalidad en la película.
2. Si  $0.0004 < M < 4$ , existe un régimen de transición entre reacción lenta y reacción rápida con respecto al transporte de materia, por lo que el reactivo  $A$  no se consume en su totalidad dentro de la película.
3. Si  $M < 0.0004$ , se tiene el régimen de reacción lenta. En este caso: (a) el tiempo necesario para que el soluto  $A$  se difunda de manera significativa es mucho menor al tiempo necesario para que la reacción proceda también de una manera significativa, (b) son uniformes las composiciones de  $A$  y de  $B$  en el líquido, y (c) la velocidad de absorción está limitada por la cinética química.

### 2.1.3 Transferencia de masa con reacción química de pseudo primer orden con efectos térmicos

A pesar de que Danckwerts (1951), concluye que los efectos térmicos pueden ser despreciados en el cálculo del factor de mejora, la evidencia experimental de Chiang y Toor (1964) y de Clegg y Mann (1969), obligó al replanteamiento de los modelos teóricos. Uno de los primeros trabajos que analizan teóricamente los efectos térmicos pertenece a Mann y Moyes (1977); ellos utilizan la teoría de la película para obtener el factor de mejora del sistema. En ese trabajo se plantea la existencia de dos películas, una para el proceso de transferencia de masa y la otra para el de calor. Pero los trabajos más recientes y rigurosos para reacciones de primer orden se le deben a Allan y Mann (1979), Asai y col. (1985) y Chatterjee y Altwicker (1987). En el modelo que Allan y Mann proponen, la concentración en la interfase varía en forma lineal con la temperatura, obteniendo una ecuación en forma adimensional para el factor de mejora:

$$E_A = A_i \phi' \coth(\phi') \quad (2.12)$$

donde:

$$\phi' = \sqrt{M} \exp[\varepsilon_R \theta_i / \{2(1 + \theta_i)\}] \quad (2.13)$$

y  $\theta_i$  es la temperatura adimensional en la interface.

En sistemas no isotérmicos se tienen dos procesos contrapuestos debidos al aumento de la temperatura. El primero ocasiona un aumento en la velocidad de reacción y por ende un mayor gradiente de concentración cerca de la interfase; el segundo efecto es una reducción en la solubilidad del gas en el líquido, conduciendo a un menor gradiente de concentración. En la Ec. (2.12) están presentes estos dos efectos: en el término  $\phi'$ , Ec. (2.13), contabiliza el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción, mientras que en  $A_i$ , concentración de  $A$  en la interfase, se encuentra el efecto de la temperatura sobre la solubilidad del gas soluto.

Si a partir del modelo base [Bhattacharya y col., (1988)], se supone que la concentración del reactivo  $B$  permanece constante, se obtiene el modelo propuesto por Chatterjee y Altwicker (1987). La solución a este modelo se obtuvo analítica y numéricamente.

En la Figura 2.2 se muestran algunos de los resultados que se obtuvieron a partir de este modelo para  $E_A$ ,  $\theta_i$  y  $A_i$  en función de  $\sqrt{M}$ . En la Figura 2.2a se puede observar cómo la predicción del factor de mejora es función de la combinación en las energías adimensionales de activación y de solución, más que de sus valores individuales. Este criterio fue establecido por Asai y col., (1985), y se define como una energía de activación efectiva:  $\varepsilon_f = \varepsilon_R / \varepsilon_S$ . Esta combinación de números adimensionales se debe a los ya mencionados efectos contrapuestos debidos al aumento de la temperatura. El factor de mejora obtenido para condiciones no-isotérmicas en relación al obtenido bajo condiciones isotérmicas,  $E_{Aisot}$  será:

$$\begin{aligned} \text{si } \varepsilon_f < 2.0, & \quad E_A < E_{Aisot} \\ \varepsilon_f = 2.0, & \quad E_A = E_{Aisot} \\ \varepsilon_f > 2.0, & \quad E_A > E_{Aisot} \end{aligned}$$

Al modelar sistemas con reacción de pseudo primer orden hay que tener en mente que el modelo planteado tiene limitaciones, ya que conforme aumenta la velocidad de reacción la zona de reacción se desplaza hacia la interfase debido a que no existen limitaciones en cuanto al suministro del reactivo  $B$ . Para el régimen de reacción instantánea (por ejemplo,  $\sqrt{M} > 20$ ) no existe penetración del soluto  $A$  en la película y la velocidad de absorción dependerá de las condiciones en la interfase (concentración y temperatura, figuras 2.2b y 2.2c). Por lo que el límite teórico que puede alcanzar el factor de mejora será aquel en el que  $A_i = 0.0$ , debido al aumento de  $\theta_i$ . Al no existir limitaciones en cuanto al suministro del reactivo  $B$ , la suposición de no resistencia al transporte de materia en la fase gaseosa resulta dudosa para  $\sqrt{M}$  grandes.

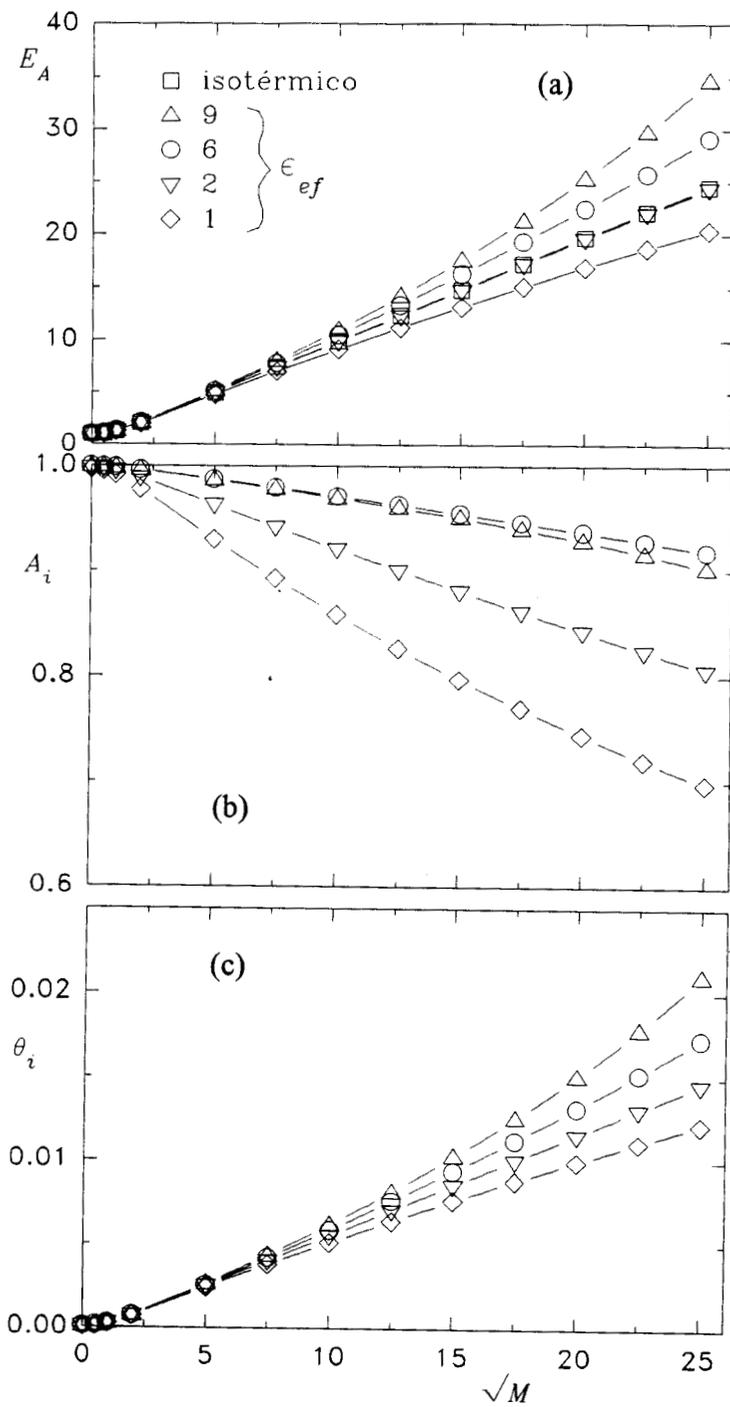


Figura 2.2. Perfiles de  $E_A$ ,  $\theta_i$  y  $A_i$  en función del número de Hatta para diversas relaciones de las energías de activación y de solución.

### 2.1.4 Transferencia de masa con reacción química de segundo orden

Para este caso la única suposición adicional que se hace al modelo base es la de un sistema isotérmico.

Para sistemas bimoleculares se han obtenido expresiones analíticas para expresar el factor de mejora a partir de diferentes suposiciones, Levenspiel (1987) resume una clasificación de los diferentes casos, Figura 2.3:

Caso A. Reacción instantánea con respecto al transporte de materia. Cuando la reacción es instantánea no pueden coexistir los reactivos A y B en la misma zona de líquido, por lo que la reacción se efectúa en un plano situado entre el líquido que contiene A y el líquido que contiene B. La distancia de este plano de reacción depende de las velocidades de difusión de A y de B.

Caso B. Reacción instantánea;  $C_B$  alta. En este caso al no haber limitaciones en cuanto al suministro de B, el plano de reacción al que se hace mención en el inciso anterior se desplaza a la interfase gas-líquido, este es el caso de una reacción de pseudo primer orden para  $\sqrt{M}$  grandes.

Caso C. Reacción rápida; cinética de segundo orden. El plano de reacción correspondiente al caso A se convierte ahora en una zona de reacción en la que coexisten tanto A como B. Sin embargo, la reacción es lo suficientemente rápida para que esta zona de reacción permanezca totalmente dentro de la película, es decir, el componente A se consume dentro de la película.

Caso D. Reacción rápida;  $C_B$  alta y por lo tanto la cinética es de pseudo primer orden. Este caso se estudió en 2.1.2 y 2.1.3. En este caso la concentración de B no desciende apreciablemente por lo que se supone constante y la velocidad de reacción es tal que permite al componente A difundirse dentro de la película y reaccionar dentro de ella

Caso E y F. Velocidad intermedia con respecto al transporte de materia. En estos casos la reacción es lo suficientemente lenta para que parte de A se difunda a través de la película hasta el seno del líquido.

Caso G. Reacción lenta con respecto al transporte de materia. Este caso resulta curioso debido a que toda la reacción se efectúa en el seno del líquido; sin embargo, la película líquida todavía presenta una resistencia al transporte de A hacia el seno del líquido.

Caso H. Reacción infinitamente lenta. En este caso la resistencia al transporte de materia es despreciable, son uniformes las concentraciones de A y de B dentro del líquido, y la velocidad viene determinada solamente por la cinética química.

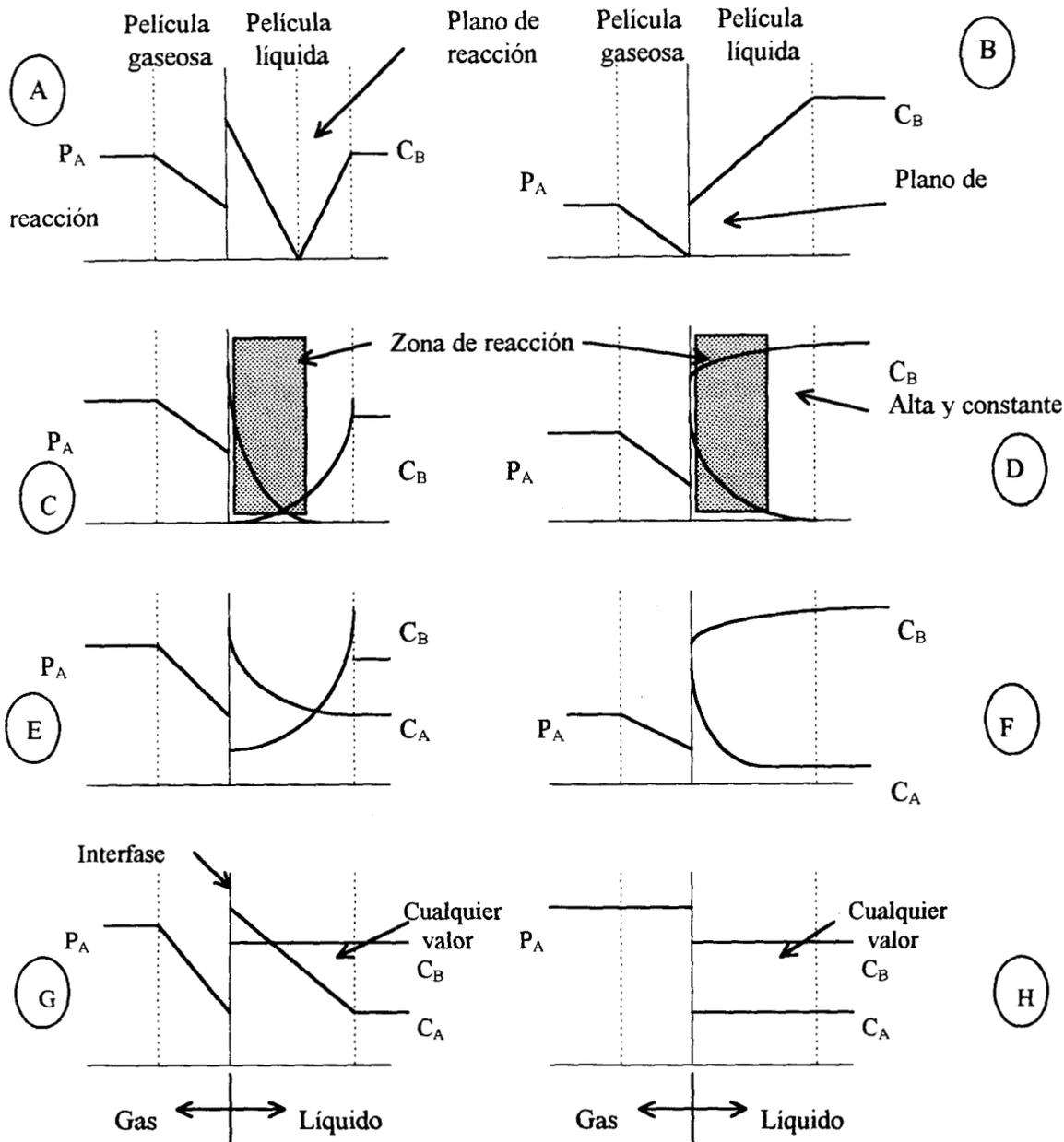


Figura 2.3. Comportamiento de los diferentes casos de reacción bimolecular de segundo orden. [Levenspiel (1987)].

Existen en la literatura una gran variedad de expresiones analíticas para los diversos casos, de las que sólo nos interesa, por motivos de comparación, la expresión para el factor de mejora del caso A,  $E_{A,\infty}$ , o sea para una reacción instantánea. Este valor del factor de mejora representa el máximo al que se puede llegar para una cinética de segundo orden y esta determinado por los valores de las difusividades y las concentraciones, tal como se muestra a continuación:

$$E_{A\infty} = 1 + \frac{D_B C_{Bb}}{D_A C_{Aib}} \quad (2.14)$$

En la Figura 2.4 se muestra el comportamiento en función de la relación dada por  $D_B C_{Bb} / D_A C_{Aib}$ , obteniéndose un factor de mejora máximo que corresponde al Caso A, el cual corresponde al obtenido por la ecuación 2.14. Para el caso de reacción de pseudo primer orden, el factor de mejora no tiende a un valor límite. En esta figura se puede observar en forma clara como para el caso de reacción de pseudo primer orden al no tener ningún tipo de limitación el factor de mejora crece en forma lineal con respecto al número de Hatta.

Ramachandran (1984), resolvió numéricamente el sistema bimolecular sin importar qué tipo de régimen existía. La condición de frontera en la interfase asume la volatilidad del componente B, por lo que sus resultados no pudieron ser usados con fines de comparación. Su metodología de resolución consiste en colocación ortogonal en elementos finitos.

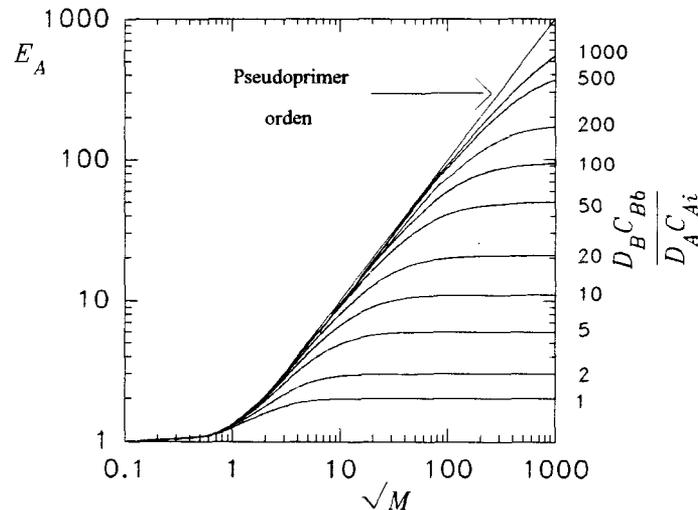


Figura 2.4 Diálogo de factor de mejora para  $C_{Ab} = 0$   
[Van Krevelen y Hoftijzer (1948)].

### 2.1.5 Transferencia de masa con reacción química de segundo orden con efectos térmicos

En relación a reacciones de segundo orden la bibliografía disponible es reducida. Destacan los trabajos de Al-Ubaidi y col., (1990) y Bhattacharya y col., (1987), quienes plantean su modelo suponiendo la existencia de dos películas, mientras que el artículo de Bhattacharya y col., (1988) supone la existencia de una sola película. Debido a que el

modelo propuesto por Bhattacharya y col., (1988), es en nuestra opinión el más realista, como ya se explicó, es el que se analiza con mayor detenimiento. En este trabajo ellos obtienen expresiones analíticas aproximadas para el factor de mejora, concentración y temperatura interfacial en función de  $\sqrt{M}$ . Dentro de sus conclusiones destaca el hecho de demostrar la relación existente entre los efectos contrapuestos debidos al incremento en la temperatura, aumento en la velocidad de reacción y disminución de la solubilidad. Ellos encontraron, al igual que Asai y col., (1985), que el comportamiento del factor de mejora dependía de la relación entre la energía adimensional de reacción y de solubilización, como ya se mencionó para el caso de pseudo primer orden con efectos térmicos. En el trabajo de Bhattacharya y col., (1988) también se considera que existe transferencia de calor entre las dos fases; a pesar del uso de esta condición de frontera las predicciones para  $\sqrt{M}$  grandes convergen al obtenido por una reacción instantánea, tal como sucede en el caso isotérmico, el cual es el mismo que se obtiene en condiciones isotérmicas para el caso de reacción instantánea, Ec. (2.13), Fig. 2.5.

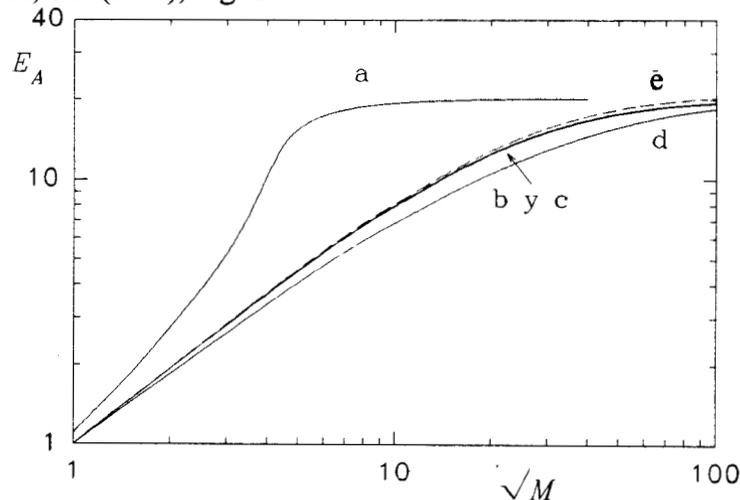


Figura 2.5. Efecto de los parámetros térmicos sobre el factor de mejora. Los valores de los parámetros  $\varepsilon_R$ ,  $\varepsilon_S$ , y  $\beta_S$  son para: a) 45, 9, 0.000136, b) 25, 12.5, 0.000193, c) 18, 9, 0.000136, d) 12, 9, 0.000136, e) isotérmico. ( $Bi_H = 0.07$ ,  $\beta_R = 0.000575$ ,  $D_B C_{Bb} / D_A C_{Aa} = 20$ ). [A partir de Bhattacharya y col., (1988)]

## 2.2 TEORIA DE PENETRACION

Higbie (1935) propuso un modelo para describir la hidrodinámica de la fase líquida en la vecindad de la interfase gas-líquido. Esta teoría da una descripción más realista del fenómeno de transferencia de masa interfacial que la teoría de la película.

En este modelo se sustituye la imagen del fluido estancado en la interfase que supone la teoría de la película, por la de remolinos intermitentemente estáticos y móviles, que llegan a la interfase desde el seno del líquido, en donde permanecen un cierto tiempo (durante el cual se lleva a cabo la difusión) y abandonan la superficie para mezclarse de nuevo en el seno del líquido. El tiempo de contacto de los remolinos con el gas se considera tan pequeño, que la difusión en los elementos de líquido se supone como si ocurriera en un medio seminfinito.

Los trabajos que utilizan la teoría de penetración para absorción con reacción son escasos, y más pocos aún los que consideran efectos térmicos. Para el caso de reacciones no isotérmicas bimoleculares de segundo orden, el único trabajo que se encontró se debe a Evans y Selim (1990), el cual tiene suposiciones similares al de Bhattacharya y col., (1988) y por razones obvias es el que se tomó como base.

El modelo de Evans y Selim (1990) considera el problema de la absorción de un componente gaseoso, A, que reacciona en forma irreversible con un componente B(l) del líquido, en una reacción bimolecular de segundo orden, siendo P el producto de la reacción en fase líquida:



Las suposiciones para este modelo son las mismas que las utilizadas al inicio de este capítulo.

Los balances de materia y de calor para esta teoría están dados por:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - k_2(T) C_A C_B \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} - k_2(T) C_A C_B \quad (2.16)$$

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = K \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + (-\Delta H_R) k_2(T) C_A C_B \quad (2.17)$$

con las condiciones inicial y de frontera:

$$\text{en } t = 0 \text{ para } x > 0 \quad C_A = C_{Ab} \quad C_B = C_{Bb} \quad T = T_b \quad (2.18)$$

$$\text{en } x = 0 \text{ para } t > 0 \quad C_A = C_{Ai}(T_i) \quad \frac{\partial C_B}{\partial x} = 0 \quad -K \frac{\partial T}{\partial x} = -(-\Delta H_s) D_A \frac{\partial A}{\partial x} \quad (2.19)$$

$$\text{en } x = \infty \text{ para } t > 0 \quad C_A = C_{Ab} \quad C_B = C_{Bb} \quad T = T_b \quad (2.20)$$

Siguiendo la metodología utilizada en la revisión hecha para la teoría de la película, es conveniente obtener factores de mejora, es decir, comparar las velocidades de absorción con reacción química con las obtenidas para absorción física.

### 2.2.1 Absorción física isotérmica

Este problema se obtiene a partir del modelo propuesto por Evans y Selim (1990) y la aplicación de las siguientes suposiciones:

1. No existe reacción química entre el componente A y el líquido.
2. El calor de solución se puede despreciar.

Con las anteriores suposiciones el modelo se reduce al planteado por Higbie (1935), para el cual el  $k_L^\circ$  está dado por

$$k_L^\circ = 2\sqrt{D_A / \pi t_c} \quad (2.21)$$

Al igual que en la teoría de la película, el valor de  $k_L^\circ$  no puede ser obtenido directamente, ya que por lo general el tiempo de contacto ( $t_c$ ) no es conocido. De esta teoría se desprende que el  $k_L^\circ$  varía en proporción directa con la raíz cuadrada de la difusividad. Las predicciones de esta teoría están acordes con algunas situaciones físicas, tales como absorción en una columna de pared mojada, [Haimour y Sandall (1983)].

### 2.2.3 Transferencia de masa con reacción química de primer orden isotérmica

Para este caso Danckwerts (1950), presentó soluciones exactas para el cálculo del perfil de concentración, mientras que Peaceman (1951) presentó una expresión aproximada para el cálculo del factor de mejora y comparó sus resultados con los obtenidos para la teoría de la película, encontrando una diferencia máxima del 7%.

$$E_A = \sqrt{1+M} \quad (2.22)$$

### 2.2.4 Transferencia de masa con reacción química de primer orden con efectos térmicos

Asai y col., (1985), Chatterjee y Altwicker (1987) y Evans y Selim (1990) desarrollaron modelos para este tipo de sistema. Asai y col., (1985) obtuvieron expresiones analíticas aproximadas para el cálculo del factor de mejora y del aumento en la temperatura interfacial, mientras que los otros lo resolvieron por procedimientos numéricos. Todos los trabajos predicen valores similares, por lo que para nuestro estudio se utilizaron los resultados presentados por Asai, y col., (1985). En la Figura 2.6 se puede observar el comportamiento del modelo, donde el factor de mejora aumenta sin llegar a un valor asintótico. Este comportamiento es similar al de la teoría de la película, solo que en la teoría de penetración el factor de mejora puede ser mucho mayor que el obtenido vía teoría de la película. Asai y col., (1985) encontraron que el factor de mejora depende de la combinación de las energías de activación y de solución, más que de sus valores individuales, como ya se explicó con anterioridad. A este parámetro lo denominaron energía de activación efectiva, el cual está dado por:

$$\varepsilon_f = \varepsilon_R / \varepsilon_s \quad (2.23)$$

donde  $\varepsilon_R$  es la energía de activación adimensional, mientras que  $\varepsilon_s$  es la energía de solución adimensional.

En la Figura 2.6 se observa un comportamiento cualitativo similar al de la teoría de la película, esto es; si:

$\varepsilon_f = 2$ , los efectos térmicos se nulifican, siendo el factor de mejora similar al isotérmico.

$\varepsilon_f < 2$ , el efecto de la disminución en la solubilidad sobre el factor de mejora es mayor al aumento de la velocidad de reacción.

$\epsilon_f > 2$ , el efecto que ocasiona el aumento en la velocidad de reacción sobre el factor de mejora sobrepasa al efecto negativo de la disminución de la solubilidad.

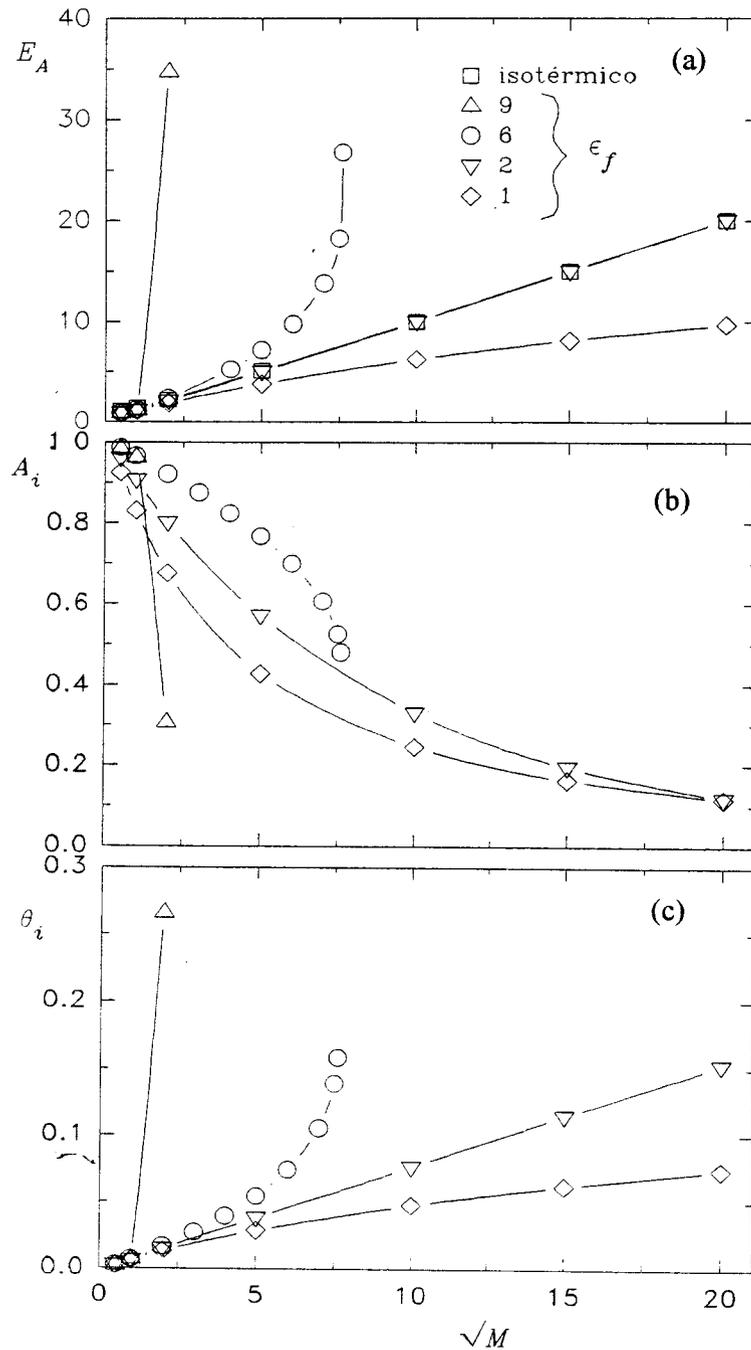


Figura 2.6. Efecto del  $\epsilon_f$  sobre  $E_A$ ,  $A_i$ ,  $\theta_i$ . Teoría de penetración.  
 $\beta_R = 5 \times 10^{-4}$  y  $\beta_s = 1 \times 10^{-4}$ . [Apartir de Asai y col., (1985)].

Las diferencias en la predicción del factor de mejora entre las teorías de la película y de penetración pueden llegar a ser significativas. Como se verá en el Capítulo 4 al comparar

los resultados de ambas teorías se puede encontrar que las diferencias en la predicción del factor de mejora aumentan conforme el  $\varepsilon_f$  aumenta. La teoría de penetración predice factores de mejora 7 veces mayores a los que predice la teoría de la película para las mismas condiciones ( $\varepsilon_f = 9.0$ )

#### 2.2.4 Transferencia de masa con reacción química isotérmica de segundo orden

Si a partir del caso base se considera que no existen efectos térmicos tenemos el modelo propuesto por Brian y col., (1961). Ellos resolvieron el caso general para este sistema utilizando un esquema de diferencias finitas (Crank-Nicholson). En sus resultados se muestra el efecto de las relaciones  $q = C_{Bb}/C_{Ai}$  y de  $r = D_B/D_A$ . Para ciertos valores de  $\sqrt{M}$  el factor de mejora alcanza un valor asintótico que corresponde al obtenido para una reacción infinitamente rápida  $E_{A\infty}$ , donde este valor asintótico depende de los valores de  $q$  y  $r$ . La solución matemática para este caso ha sido publicada por Danckwerts (1950). El resultado puede ser expresado como sigue:

$$E_{A\infty} = 1 + q \quad \text{cuando } r = 1 \quad (2.24a)$$

$$E_{A\infty} = 1 + q\sqrt{r} \quad \text{cuando } r \neq 1 \quad (2.24b)$$

Así, para una reacción infinitamente rápida, las teorías de la película y de penetración, ecuaciones 2.14 y 2.24 respectivamente, predicen prácticamente el mismo factor de mejora cuando la relación de las difusividades ( $r$ ) es igual a 1.0, pero si  $r \neq 1.0$  las dos teorías predicen valores diferentes. La ecuación (2.24b) es válida sólo para  $r \sim 1$ .

#### 2.25 Transferencia de masa con reacción química de segundo orden no isotérmica.

El caso de absorción con reacción química no isotérmica de segundo orden fué resuelta por Evans y Selim (1990). Ellos resolvieron su modelo en forma numérica. En este trabajo obtuvieron resultados para  $\sqrt{M}$  de  $0 \rightarrow 10$ , en función de 4 parámetros: i) energía de activación efectiva, ii) calor de generación efectivo,  $[\beta_{ef} = (\beta_R + \beta_S)\sqrt{Le}]$ , iii) el producto  $(D_B C_{Bb}/D_A C_{Ai})^{0.5}$  y iv) la energía de activación del coeficiente de difusión. En estos trabajos se demostró que cuando las difusividades de A y de B son iguales, las diferencias del factor de mejora con la teoría de la película son insignificantes. Para el caso de que las

difusividades sean diferentes no se proporciona comparación alguna para el factor de mejora con respecto a la teoría de la película. Pero es evidente que estas diferencias crecen conforme la diferencia entre las difusividades crece.

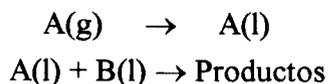
## 2.3 TEORIA DE PELICULA-PENETRACION

Toor y Marchello (1958), desarrollaron el modelo de película-penetración con el objeto de cubrir las condiciones hidrodinámicas intermedias que pueden existir entre las teorías de la película y de penetración.

El modelo de la película-penetración considera que el seno del líquido se encuentra bien agitado y desde él llegan a la interfase con el gas pequeños elementos de líquido (“eddies”) de espesor promedio  $L$ , desplazando a los elementos que se encuentran en ella (elemento de líquido “viejo”). Los elementos de líquido que arriban a la interfase tienen una concentración inicial de soluto  $A$ , que es la misma que existe en el seno del líquido. Durante el tiempo que permanece el elemento de líquido en contacto con la superficie ( $t_c$ ) el soluto que se disuelve, se difunde y reacciona. Cuando la penetración del soluto alcanza a la otra cara del elemento de líquido, éste se mezcla con el seno del líquido por transferencia turbulenta. Después de permanecer un tiempo  $t_c$  en la interfase, el elemento de líquido “viejo” es desplazado hacia el seno del líquido, por un elemento de líquido “nuevo”, donde aquel se mezcla y pierde su identidad.

Para el modelo de película-penetración, la velocidad de transferencia es afectada tanto por el grosor del elemento de líquido como por el tiempo que éste está expuesto en la interfase; ambos dependen de la turbulencia existente. Conforme la turbulencia del líquido crece, el tiempo de permanencia promedio de los elementos de líquido así como su grosor disminuyen.

Huang y Kuo (1965) propusieron un modelo basado en la teoría de película-penetración para absorción con reacción isotérmica de primer orden. En este modelo se considera el problema de absorción de un componente gaseoso,  $A$ , que reacciona en forma irreversible con un componente  $B(l)$  que se encuentra en el líquido, siendo  $P$  el producto de la reacción en fase líquida y la reacción es isotérmica de pseudo primer orden



El balance de materia está dado por:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - k_R C_A \quad (2.24)$$

con las condiciones inicial y de frontera:

$$\text{en } t = 0 \text{ para } x > 0 \quad C_A = C_{Ab} \quad (2.25)$$

$$\text{en } t > 0 \quad x = 0 \quad C_A = C_{Ai} \quad (2.26)$$

$$x = L \quad C_A = C_{Ab} \quad (2.27)$$

Esta teoría no ha sido del todo explotada, ya que las aplicaciones de las que se tiene conocimiento son escasas, siendo la única aplicación práctica hasta ahora la de Briens y col. (1993), quienes la utilizaron en sistemas multifásicos para modelar el proceso de transferencia de masa y calor en lechos fluidizados. Probablemente esto es debido al hecho de que son dos parámetros los parámetros desconocidos ( $L$  y  $t_c$ ) para poder obtener el  $k_L^o$ . En esta revisión se van a tratar los casos de absorción física y de reacción de primer orden isotérmica.

### 2.3.1 Transferencia de masa física

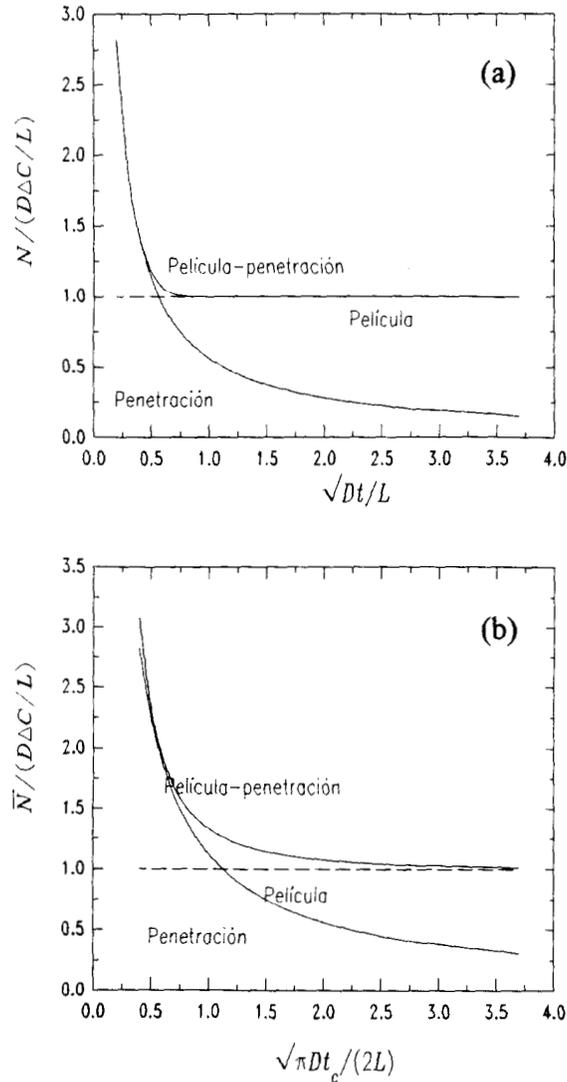
En su exposición del modelo de película-penetración Toor y Marchello (1958) demuestran que las teorías de la película y de penetración son casos límite de la suya. Ellos obtuvieron expresiones analíticas para el cálculo de la velocidad de transferencia de masa y se compararon con las obtenidas por las otras dos teorías.

$$\bar{N} = 2\Delta C_A \sqrt{\frac{D_A}{\pi t_c}} \left[ 1 + 2\sqrt{\pi} \text{ierfc} \frac{L}{\sqrt{D_A t_c}} \right] \quad Z < 1.0 \quad (2.28)$$

$$\text{y} \quad \bar{N} = \Delta C_A \frac{D_A}{L} \left[ 1 + \frac{1}{3} \frac{L^2}{D_A t_c} \right] \quad Z > 1.0 \quad (2.29)$$

donde  $Z$  es la relación entre los coeficientes de película y de penetración

$$Z = \frac{(k_L^o)_{PEL}}{(k_L^o)_{PEN}} = \frac{(D_A/L)}{2\sqrt{D_A/\pi t_c}} = \frac{\sqrt{\pi} \sqrt{D_A t_c}}{2L} \quad (2.30)$$



**Fig 2.7. Velocidad de transferencia de masa instantánea (a) y promedio (b) en función el tiempo. [Toor y Marchello (1958)].**

En la Figura 2.7 se muestran claramente los comportamientos asintóticos de las teorías de la película y de penetración. Para tiempos pequeños la teoría de penetración se aproxima

a lo que predice la teoría de la película-penetración mientras que la teoría de la película predice tasas de transferencia de masa menores. Para tiempos grandes es la teoría de la película la que mas se aproxima a lo que predice la teoría de la película-penetración, siendo la teoría de penetración la que predice menores tasas de transferencia de masa. También se puede observar en la Figura 2.7 que existe una región en la que las dos teorías tradicionales no concuerdan con lo que predice la teoría de la película-penetración; en esta región los resultados de la teoría de la película-penetración son respaldados por la experimentación, la cual predice que el  $k_L^o$  es proporcional a la difusividad molecular elevada a la  $n$ -ésima potencia, donde  $0.5 \leq n \leq 1.0$ . Esto puede ser descrito de la siguiente manera, para tiempos de exposición grandes el  $k_L^o$  varía en forma proporcional a la difusividad, es decir,  $n = 1.0$ , por lo que la teoría de la película-penetración se simplifica a la de la película, mientras que para tiempos cortos el  $k_L^o$  varía en forma proporcional con la difusividad elevada a  $n = 0.5$ , y en este caso la teoría de la película-penetración se simplifica a la teoría de penetración. En el rango intermedio de tiempos de contacto la velocidad de transferencia de masa no puede ser descrita por ninguna de las dos teorías.

Los resultados de Toor y Marchello (1958) fueron comprobados por Huang y Kuo (1965). En la Figura 2.8 se muestra el efecto de la relación entre el tiempo de contacto y el tiempo de difusión (que Huang y Kuo denominaron  $\gamma$ ) sobre  $k_L^o$ . Las curvas A y B representan a la misma ecuación basada en la teoría de la película-penetración con diferente ordenada. La línea C, representa a la teoría de penetración, donde  $k_L^o / 2\sqrt{D_A t_c / \pi} = 1.0$  mientras que la línea D, representa a la teoría de la película, donde  $k_L^o / (D_A / L) = 1.0$ , esto se puede representar mejor si el área representada por la Figura 2.9 es dividida en 3 regiones en función a los valores numéricos de  $\gamma$ :

Región I	$0 \leq \gamma \leq 0.46$
Región II	$0.46 \leq \gamma \leq 3.0$
Región III	$3.0 \leq \gamma \leq \infty$

En la región I, donde  $\gamma$  es menor que 0.46, el  $k_L^o$  puede ser calculado por medio de la teoría de penetración, en la región III, el  $k_L^o$  puede ser calculado por la teoría de la película. Finalmente en la región II, si el  $k_L^o$  es calculado por medio de la teoría de la película se puede tener una diferencia de hasta 65% con respecto al calculado con la teoría de la película-penetración y si es calculado con la teoría de la penetración esta desviación puede ser de hasta el 90%.

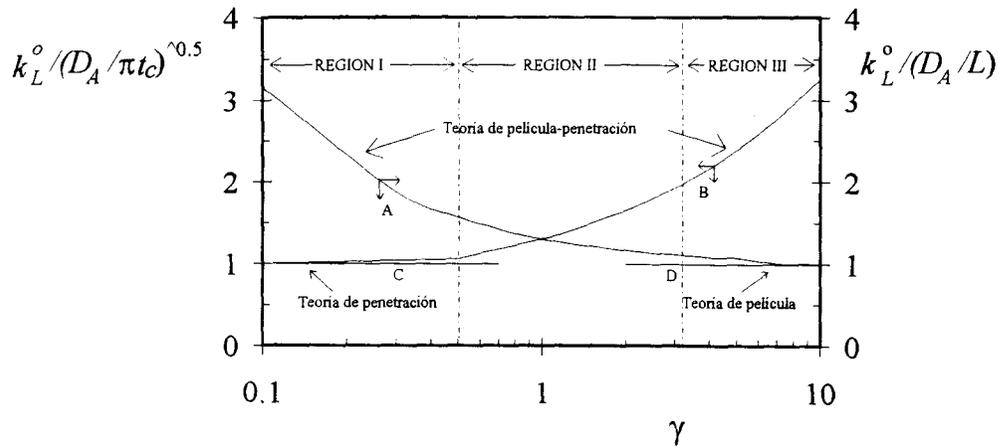


Figura 2.8. Efecto del parámetro  $\gamma$  sobre el  $k_L^o$ .  
[Huang y Kuo (1963)]

### 2.3.2 Transferencia de masa con reacción química isotérmica de pseudo primer orden

Este modelo fue planteado por Huang y Kuo (1963). Ellos obtuvieron expresiones analíticas para el cálculo del factor de mejora, Ec. (2.30), y del perfil de concentración. Dentro del análisis se manejan tres números adimensionales,  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , dos de los cuales son independientes y el tercero puede ser obtenido a partir de los otros dos. El grupo  $\gamma$  es totalmente un parámetro físico ya que es una relación entre el tiempo de contacto y el tiempo de difusión ( $\gamma = D_A t_c / L^2$ ), los otros dos parámetros están definidos de la siguiente manera:  $\alpha$  es la relación entre el tiempo de reacción y el tiempo de difusión ( $\alpha = D_A / k_r L^2$ ) y  $\beta$  es la relación entre el tiempo de contacto y el tiempo de reacción  $\beta = k_r t_c$ .

$$E_A = \sqrt{1 + M \left( \coth \frac{1}{\sqrt{\gamma}} \right)^2} \frac{\left( \tanh \frac{1}{\sqrt{\gamma}} \right)}{\coth \sqrt{\frac{1}{\gamma}} \left[ 1 + M \left( \coth \frac{1}{\sqrt{\gamma}} \right)^2 \right]} \quad (2.31)$$

En ese trabajo se compara el factor de mejora obtenido por las diferentes teorías para diferentes números de Hatta, encontrando que las tres teorías predicen prácticamente el mismo efecto de la reacción sobre la velocidad de transferencia de masa cuando los resultados son expresados en términos de cantidades medibles físicamente, Figura 2.9. La

misma conclusión obtuvo Peaceman (1951) para las teorías de la película y de penetración. Esto significa, que si se cuenta con el valor de un  $k_L^o$  obtenido en forma experimental, el valor del factor de mejora obtenido por cualquiera de las teorías será prácticamente el mismo.

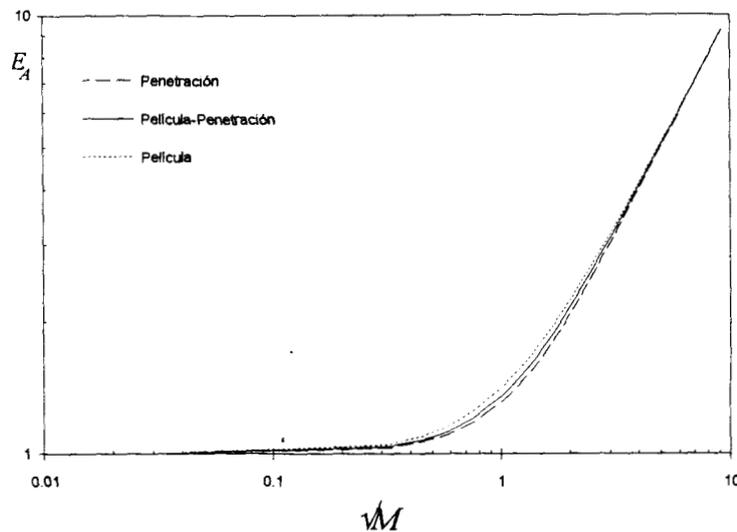


Figura 2.9. Factor de mejora a partir de las diversas teorías. [Huang y Kuo (1963)].

### 3.4 COMENTARIOS

De lo expuesto en este capítulo puede concluirse lo siguiente:

1. *Absorción física.* Tal como lo demostraron Toor y Marchello (1958) y Huang y Kuo (1963), la utilización de la teoría de la película ó de penetración, puede llevar a cálculos erróneos en las predicciones de la tasa de transferencia de masa instantánea o de la promedio, ya que las teorías de la película y la de penetración están limitadas a ciertos patrones de flujo en el líquido. Por lo que se recomienda el uso de la teoría de película-penetración.

2. *Absorción con reacción química de primer orden isotérmica.* Huang y Kuo (1963) demostraron que la predicción del factor de mejora es insensible al tipo de teoría utilizada, a partir del mismo  $k_L^o$ . Por su simplicidad, el uso de la teoría de la película es recomendable.

3. *Absorción con reacción química de primer orden no isotérmica.* Las comparaciones hechas en este trabajo a partir de los modelos de Asai y col., (1985) y de Chatterjee y Altwickter (1987) para las teorías de penetración y de la película respectivamente, muestran

diferencias muy significativas cuando el  $\varepsilon_f > 2.0$ . Esto significa que el uso de alguna de estas teorías nos puede llevar a predicciones diferentes en el factor de mejora, los cuales pueden ser de algunos órdenes de magnitud. Por ello, es necesario estudiar más a fondo este tipo de sistema.

4. *Absorción con reacción de segundo orden isotérmica.* Para este tipo de sistema se tiene que:

- a) Si la relación entre las difusividades de  $B$  y  $A$  es de 1.0, las teorías de la película y de penetración predicen el mismo factor de mejora, el cual se hace asintótico conforme el número de Hatta aumenta y es equivalente al que se obtiene con una reacción instantánea. En este caso el uso de la teoría de la película se justifica [Brian y col., (1961)].
- b) En caso de que la relación de las difusividades sea diferente a 1.0, las diferencias entre las teorías de la película y de penetración no han sido reportadas, pero es un hecho que pueden ser significativas. Esto en base al valor máximo en el factor de mejora,  $E_{A\infty}$ , que puede ser alcanzado por ambas teorías (Ec. (2.14) para la teoría de la película y Ec. (2.24) para la de penetración). Por otro lado, no se conoce ningún trabajo para este caso que utilice la teoría de película-penetración; para el caso de que las difusividades de los componentes sea diferentes resultaría interesante el resolver este caso. Ya que las diferencias en las predicciones del factor de mejora de las teorías de la película y de penetración pueden ser significativas.

5. *Absorción con reacción de segundo orden no isotérmica.* Para este tipo de sistemas las conclusiones son similares a las del inciso anterior, sólo que la teoría de penetración no alcanza un valor asintótico, tal y como sucede con la teoría de la película.

### 3 MODELO Y SOLUCION MATEMATICA

Los modelos de película y penetración representan casos asintóticos de un modelo más general, tal como demostraron Toor y Marchello (1958). Ellos derivaron el llamado modelo de película-penetración (modelo PELPEN en lo sucesivo) y probaron que los modelos de la película y de penetración no son mutuamente excluyentes, sino casos límite de una teoría más general, la cual cubre todo el rango de condiciones hidrodinámicas que pueden ocurrir en la interfase gas-líquido.

Es sorprendente, sin embargo, la poca atención prestada al modelo PELPEN para problemas de absorción con reacción. Esto probablemente se debe a que para obtener una mejor descripción de la situación física se necesitan dos parámetros desconocidos en lugar de uno solo, como en las otras teorías. Quizá por esto, el modelo PELPEN ha sido escasamente utilizado y ello solo en sistemas reactivos isotérmicos [Huang y Kuo, (1963) y (1965)]. El modelo PELPEN también ha usado recientemente en el cálculo de la transferencia de masa y calor en lechos fluidizados [Briens y col., (1993)], pero no conocemos reportes de su utilización en casos de absorción con reacción química no-isotérmica.

Como se mencionó en el capítulo anterior, las predicciones del factor de mejora a partir de las teorías de la película y de penetración pueden diferir en varios órdenes de magnitud para sistemas con reacción química no isotérmica. Así, los objetivos de este trabajo son modelar el proceso de absorción con reacción no isotérmica de pseudo primer orden utilizando el modelo PELPEN, y comparar los resultados con las predicciones de otros autores que utilizaron las teorías de la película y penetración

#### 3.1 TEORIA

El modelo PELPEN que se propone es una extensión al desarrollado por Huang y Kuo (1963) para una reacción de primer orden isotérmica. Los procesos de absorción y reacción pueden describirse como sigue. El seno del líquido se encuentra bien agitado y desde él llegan a la interfase con el gas pequeños paquetes o elementos de líquido ("eddies") de espesor promedio  $L$ , que desplazan a otros que ya se encontraban en ella. Los elementos de líquido que arriban a la interfase permanecen en ella un tiempo de contacto  $t_c$ . Al llegar a la interfase ( $t=0$ ), la concentración del soluto y la temperatura en el elemento de líquido son las mismas que existen en el seno del líquido. Durante la

permanencia del elemento de líquido en la interfase, el soluto que se absorbe libera su calor de solución y éste se transfiere por conducción hacia el interior del elemento de líquido; simultáneamente el soluto disuelto se difunde y reacciona generando calor. Los procesos de disolución y de reacción ocasionan un aumento en la temperatura dentro del elemento de líquido y provocan que la solubilidad del gas y la velocidad de reacción varíen de instante a instante. Después de permanecer un tiempo  $t_c$  en la interfase, el elemento de líquido "viejo" es desplazado hacia el seno del líquido, por uno "nuevo", donde aquél se mezcla y pierde su identidad. Un esquema de estos procesos se muestra en la Fig. 3.1.

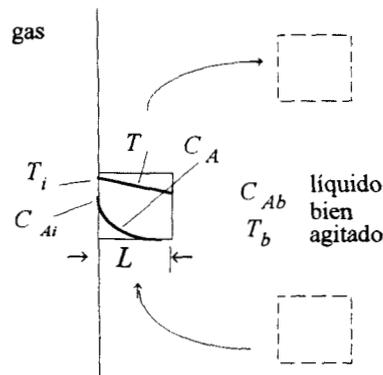


Figura 3.1. Representación del modelo PELPEN.

Los procesos descritos tienen tres tiempos característicos: (a) el de contacto, definido arriba; (b) el de reacción, definido como el tiempo que necesita la reacción para avanzar substancialmente; y (c) el de difusión, que es el tiempo requerido por la difusión molecular del soluto para penetrar apreciablemente en el elemento líquido. El efecto de la reacción no-isotérmica sobre la tasa de absorción está determinado por las magnitudes relativas de estos tres tiempos. En la Tabla 3.2,  $\alpha$  representa la razón del tiempo de reacción al tiempo de difusión;  $\beta$  es la razón del tiempo de contacto al tiempo de reacción; y  $\gamma$  es la razón del tiempo de contacto al tiempo de difusión. De estos tres parámetros, solo dos son independientes.

### 3.2 MODELO MATEMATICO

El modelo PELPEN con reacción química no isotérmica de pseudo primer orden propuesto en este trabajo considera el siguiente esquema de reacción



cuya tasa de reacción se expresa por  $r_A = k_R(T)C_A$ . El modelo considera las siguientes hipótesis como válidas:

- (1) la resistencia a la transferencia de masa en la fase gaseosa es insignificante comparada con la del líquido.
- (2) la fase líquida está compuesta por componentes no volátiles.
- (3) la densidad, la capacidad calorífica y la conductividad térmica del líquido, así como la difusividad del componente  $A$  son independientes de la temperatura y de la conversión.
- (4) la solubilidad y la constante de velocidad de reacción siguen una expresión del tipo Arrhenius.
- (5) los efectos Dufour y Soret son insignificantes.
- (6) no existe un cambio apreciable en el volumen del líquido debido a la absorción.

Los balances de materia y energía en un elemento de líquido de espesor  $L$  son:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - k_R C_A \quad (3.1)$$

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = K \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - k_R C_A (-\Delta H_R) \quad (3.2)$$

sujetos a las condiciones inicial y de frontera:

$$t = 0; \quad C_A = 0 \quad T = T_b \quad (3.3)$$

$$x = 0; \quad C_A = C_{Ai} \quad -D_A \left( \frac{dC_A}{dx} \right) (-\Delta H_s) = -K \left( \frac{dT}{dx} \right) \quad (3.4)$$

$$x = L; \quad C_A = 0 \quad T = T_b \quad (3.5)$$

La condición de frontera al final del elemento de líquido,  $C_A = 0$ , no le quita generalidad al modelo propuesto. Huang y col., (1980) demostraron, utilizando la teoría de la película, que la condición de frontera completa, la cual permite difusión y reacción hacia el seno del líquido sólo es importante considerarla para casos donde  $\sqrt{M} < 0.5$ .

La dependencia de la constante cinética y la solubilidad del soluto con respecto a la temperatura se expresan como una función del tipo Arrhenius

$$k_R = k_{Rb} \exp\left[-\frac{E_R}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_b}\right)\right] \quad (3.6)$$

$$C_{Ai} = C_{Aib} \exp\left[\frac{-\Delta H_S}{R}\left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_b}\right)\right] \quad (3.7)$$

El efecto de la reacción química sobre la tasa de absorción local se evalúa en términos del factor de mejora,  $E_A$ , que para el caso no isotérmico se define como la razón de la tasa de absorción con reacción química con efectos térmicos promediada en el tiempo de contacto y la tasa de absorción física sin efectos térmicos promediada en el tiempo de contacto:

$$E_A = \frac{(1/t_c) \int_0^{t_c} \left[-D_A \left(\frac{dC_A}{dx}\right)\right]_{x=0} dt}{k_L^0 C_{Aib}} \quad (3.8)$$

El modelo se adimensiona usando las variables definidas en la Tabla 3.1.

Para el balance de masa el adimensionamiento se hace de la siguiente manera :

Introduciendo las variables adimensionales definidas en la Tabla 3.1 a la Ec.(3.1)

$$\frac{\partial(C_{Aib}A)}{\partial(\tau t_c)} = D_A \frac{\partial^2(C_{Aib}A)}{\partial(\xi L)^2} - k_{Rr}(C_{Aib}A) \quad (3.9)$$

Rearreglando la Ec. (3.9)

$$\frac{\partial A}{\partial \tau} = \frac{D_A t_c}{L^2} \frac{\partial A}{\partial \xi^2} - k_R t_c A \quad (3.10)$$

Multiplicando y dividiendo el segundo término de la derecha por  $k_{Rb}$ , tenemos:

$$\frac{\partial A}{\partial \tau} = \frac{D_A t_c}{L^2} \frac{\partial A}{\partial \xi^2} - k_R \left(\frac{k_{Rb}}{k_{Rb}}\right) t_c A \quad (3.11)$$

Sustituyendo los parámetros definidos en la Tabla 3.2

$$\frac{\partial A}{\partial \tau} = \gamma \frac{\partial^2 A}{\partial \xi^2} - \beta \left( \frac{k_R}{k_{Rb}} \right) A \quad (3.12)$$

Tabla 3.1. Variables adimensionales utilizados en el modelo.

$$\tau = \frac{t}{t_c}; \quad \xi = \frac{x}{L}; \quad A = \frac{C_A}{C_{Aib}}; \quad \theta = \frac{T - T_b}{T_b}$$

Tabla 3.2. Parámetros adimensionales utilizados en el modelo.

$$\alpha = \frac{D_A}{L^2 k_{Rb}}; \quad \beta = k_{Rb} t_c; \quad \gamma = \alpha \beta = \frac{D_A t_c}{L^2}$$

$$\beta_R = \frac{(-\Delta H_R) D_A C_{Aib}}{K T_b}; \quad \beta_S = \frac{(-\Delta H_S) D_A C_{Aib}}{K T_b}$$

$$\varepsilon_R = \frac{E_R}{R T_b}; \quad \varepsilon_S = \frac{(-\Delta H_S)}{R T_b}; \quad \sqrt{M} = \sqrt{\frac{k_{Rb} D_A}{(k_L^0)^2}}$$

Para el adimensionamiento del balance de energía se tiene que:

Introduciendo las variables adimensionales definidas en la Tabla 3.1 a la Ec.(3.2)

$$\rho C_P \frac{\partial [T_b(1+\theta)]}{\partial (\tau t_c)} = K \frac{\partial^2 [T_b(1+\theta)]}{\partial (\xi L)^2} + k_R (C_{Aib} A) (-\Delta H_R) \quad (3.13)$$

Simplificando la Ec. (3.13)

$$\frac{\rho C_P T_b}{t_c} \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{K T_b}{L^2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + k_R (C_{Aib} A) (-\Delta H_R) \quad (3.14)$$

Multiplicando y dividiendo los términos de la derecha por  $D_A$  y el segundo término de por  $k_{Rb}$  y  $K$ , tenemos:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{K}{\rho C_P D_A} \frac{D_A t_c}{L^2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{K}{\rho C_P D_A} k_{Rb} t_c \frac{D_A C_{Aib} (-\Delta H_R)}{K T_b} \frac{k_R}{k_{Rb}} A \quad (3.15)$$

Sustituyendo los parámetros definidos en la Tabla 3.2.

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = Le \gamma \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + Le \beta \beta_R \frac{k_R}{k_{Rb}} A \quad (3.16)$$

Al sustituir la Ec. (3.6) en las Ecuaciones (3.12) y (3.16) se obtienen las ecuaciones adimensionales dadas en (3.17) y (3.18), que representan los balances de materia y energía adimensionales:

Los balances de materia y de energía adimensionales quedan:

$$\frac{\partial A}{\partial \tau} = \gamma \frac{\partial^2 A}{\partial \xi^2} - \beta \exp[\epsilon_R \theta / (1 + \theta)] A \quad (3.17)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = Le \gamma \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + Le \beta \beta_R \exp[\epsilon_R \theta / (1 + \theta)] A \quad (3.18)$$

Las condiciones inicial y de frontera se adimensionan de similar manera:

$$\tau = 0; \quad A = 0; \quad \theta = 0 \quad (3.19)$$

$$\xi = 0; \quad A_i = \exp[-\epsilon_s \theta_i / (1 + \theta_i)]; \quad \frac{\partial \theta_i}{\partial \xi} = \beta_s \left( \frac{\partial A_i}{\partial \xi} \right) \quad (3.20)$$

$$\xi = 1; \quad A = 0; \quad \theta = 0 \quad (3.21)$$

Según Toor y Marchello (1958), el coeficiente de transferencia de masa, promediado en el tiempo de contacto, para absorción física ( $k_L^o$ ) queda definido para el modelo PELPEN en función del parámetro  $\gamma$  como sigue. Cuando:

$$Z < 1.0; \quad k_L^o = 2\sqrt{D_A/\pi t_c} \left[ 1 + 2\sqrt{\pi} \operatorname{ierfc}(\sqrt{1/\gamma}) \right] \quad (3.22)$$

$$Z > 1.0; \quad k_L^o = (D_A/L)(1 + 1/3\gamma) \quad (3.23)$$

donde  $Z = \sqrt{\pi\gamma}/2$  es la razón de los coeficientes de transferencia de masa obtenidos a partir de las teorías de la película y de la penetración.

El factor de mejora en términos adimensionales para el modelo PELPEN queda definido por:

$$Z \leq 1.0; \quad E_A = \frac{\sqrt{\pi\gamma} \int_0^1 (-\partial A / \partial \xi) \Big|_{\xi=0} d\tau}{2 + 4\sqrt{\pi} \operatorname{ierfc}(\sqrt{1/\gamma})} \quad (3.24)$$

$$Z \geq 1.0; \quad E_A = \frac{\int_0^1 (-\partial A / \partial \xi) \Big|_{\xi=0} d\tau}{1 + 1/3\gamma} \quad (3.25)$$

Es común en la literatura de reacciones gas-líquido utilizar como parámetro el número de Hatta, mismo que en nuestro modelo esta implícito en el parámetro  $\beta$ . La relación entre estos dos parámetros está dada por:

$$Z < 1.0; \quad \beta = \frac{4}{\pi} M \left[ 1 + 2\sqrt{\pi} \operatorname{ierfc}(\sqrt{1/\gamma}) \right]^2 \quad (3.26)$$

$$Z > 1.0 \quad \beta = M\gamma(1 + 1/3\gamma)^2 \quad (3.27)$$

### 3.3 DISCRETIZACION

El modelo matemático PELPEN, queda definido por un sistema de ecuaciones diferenciales parciales no lineales algebraico, ecuaciones (3.17) a (3.21), por lo que para poder resolverlo en forma numérica es necesario discretizar la variable espacial ( $\xi$ ) y la variable temporal ( $\tau$ ).

En esta sección se desarrolla el procedimiento de discretización para la variable espacial basado en el método de colocación ortogonal en elementos finitos [Carey y Finlayson (1975)]. En este método, el elemento de líquido es dividido arbitrariamente en dos regiones, 0 a  $\lambda$  y de  $\lambda$  a 1.0, y el método de colocación ortogonal es aplicado en cada una de esas regiones. El método es también conocido como colocación en spline [Villadsen y Michelsen (1978)], y  $\lambda$  es conocido como el punto spline. Esta división arbitraria que se hace del elemento de líquido se debe a que en cierta región de 0 a  $\lambda$  es

donde los perfiles son más pronunciados, mientras que de  $\lambda$  a 1.0 se pueden considerar lineales; por ello no es necesario más de un punto de colocación en esta región. Este punto se localiza en el centro de esta región por conveniencia, Figura 3.2. En caso de que el perfil de concentración no sea lineal en el segundo elemento, el algoritmo puede ser fácilmente modificado para incluir varios puntos en esta región.

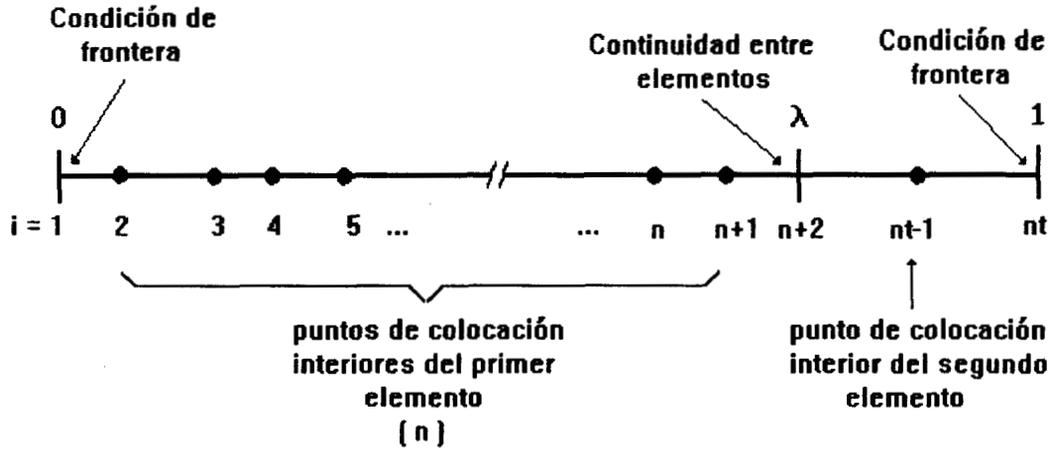


Figura 3.2. Discretización espacial del elemento de superficie.

Para la condición frontera, en  $\xi = 0$ , o sea en el nodo  $i = 1$ , tenemos que:

$$A(1) = \exp\{-\varepsilon_R \theta(1)/[1.0 + \theta(1)]\} \quad \sum_{i=1}^{n+2} A(1, j) \theta(j) = \beta_s \sum_{i=1}^{n+2} A(1, j) A(j) \quad (3.28)$$

Para los puntos interiores del elemento 1, que va desde  $1 < i < n+2$

$$\frac{dA(i)}{d\tau} = \frac{\gamma}{\lambda^2} \sum_{j=1}^{n+2} B(i, j) A(j) - \beta \exp\{\varepsilon_R \theta(i)/[1 + \theta(i)]\} A(i) \quad (3.29)$$

$$\frac{d\theta(i)}{d\tau} = \frac{\gamma Le}{\lambda^2} \sum_{j=1}^{n+2} B(i, j) \theta(j) - \beta Le \beta_R \exp\{\varepsilon_R \theta(i)/[1 + \theta(i)]\} A(i) \quad (3.30)$$

La condición de continuidad entre elementos,  $\xi = \lambda$ , o sea en  $i = n+2$ , está definida por

$$\frac{1}{\lambda} \sum_{j=1}^{n+2} A(n+2, j) A(j) = \frac{1}{1-\lambda} \sum_{j=1}^3 A(n+2, j) A(n+1+j) \quad (3.31)$$

$$\frac{1}{\lambda} \sum_{j=1}^{n+2} A(n+2, j) \theta(j) = \frac{1}{1-\lambda} \sum_{j=1}^3 AA(1, j) \theta(n+1+j) \quad (3.32)$$

El punto interior en el elemento dos, en  $i = nt-1$ , esta dado por:

$$\frac{dA(nt-1)}{d\tau} = \frac{\gamma}{(1-\lambda)^2} \sum_{j=1}^3 BB(2, j) A(n+1+j) - \beta \exp\{\epsilon_R \theta(nt-1) / [1+\theta(nt-1)]\} A(nt-1) \quad (3.33)$$

$$\frac{d\theta(nt-1)}{d\tau} = \frac{\gamma Le}{(1-\lambda)^2} \sum_{j=1}^3 BB(2, j) \theta(n+1+j) - \beta Le \beta_R \exp\{\epsilon_R \theta(nt-1) / [1+\theta(nt-1)]\} A(nt-1) \quad (3.34)$$

La condición de frontera para el elemento de superficie, en  $\xi = 1.0$ , o sea en  $i = nt$  es:

$$A(nt) = 0 \quad \theta(nt) = 0 \quad (3.35)$$

Este sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias-algebraicas se discretizó utilizando un esquema Crank Nicolson [Finlayson (1980)]. El desarrollo es como sigue:

La condición de frontera en  $\xi = 0$  queda de la siguiente manera:

$$A(1) = \exp\{-\epsilon_R \theta(1) / [1.0 + \theta(1)]\} \quad \sum_{i=1}^{n+2} A(1, i) \theta(i) = \beta_s \sum_{i=1}^{n+2} A(1, i) A(i) \quad (3.36)$$

Para los puntos interiores del primer elemento se tiene que:

$$A(i) = A^0(i) + 0.5\Delta\tau(f_1 + f_1^0) \quad 1 < i < n+2 \quad (3.37)$$

$$\theta(i) = \theta^0(i) + 0.5\Delta\tau(f_2 + f_2^0) \quad 1 < i < n+2 \quad (3.38)$$

donde

$$f_1 = \frac{\gamma}{\lambda^2} \sum_{j=1}^{n+2} B(i, j) A(j) - \beta \exp\{\epsilon_R \theta(i) / [1+\theta(i)]\} A(i) \quad (3.39)$$

$$f_1^0 = \frac{\gamma}{\lambda^2} \sum_{j=1}^{n+2} B(i, j) A^0(j) - \beta \exp\{\varepsilon_R \theta^0(i) / [1 + \theta^0(i)]\} A^0(i) \quad (3.40)$$

$$f_2 = \frac{\gamma \text{Le}}{\lambda^2} \sum_{j=1}^{n+2} B(i, j) \theta(j) - \beta \text{Le} \beta_R \exp\{\varepsilon_R \theta(i) / [1 + \theta(i)]\} A(i) \quad (3.41)$$

$$f_2^0 = \frac{\gamma \text{Le}}{\lambda^2} \sum_{j=1}^{n+2} B(i, j) \theta^0(j) - \beta \text{Le} \beta_R \exp\{\varepsilon_R \theta^0(i) / [1 + \theta^0(i)]\} A^0(i) \quad (3.42)$$

Las funciones  $f_1$  y  $f_2$  están evaluadas en el tiempo de integración, por lo que las variables son desconocidas. Mientras que las funciones  $f_1^0$  y  $f_2^0$  son constantes, ya que son evaluadas con las variables obtenidas en el tiempo anterior.

La condición de frontera entre elementos en  $\xi = \lambda$ , es:

$$\frac{1}{\lambda} \sum_{j=1}^{n+2} A(n+2, j) A(j) = \frac{1}{1-\lambda} \sum_{j=1}^3 AA(1, j) A(n+1+j) \quad (3.43)$$

$$\frac{1}{\lambda} \sum_{j=1}^{n+2} A(n+2, j) \theta(j) = \frac{1}{1-\lambda} \sum_{j=1}^3 AA(1, j) \theta(n+1+j) \quad (3.44)$$

Para el elemento interior se tiene:

$$A(nt-1) = A^0(nt-1) + 0.5\Delta\tau(f_3 + f_3^0) \quad (3.45)$$

$$\theta(nt-1) = \theta^0(nt-1) + 0.5\Delta\tau(f_4 + f_4^0) \quad (3.46)$$

donde:

$$f_3 = \frac{\gamma}{(1-\lambda)^2} \sum_{j=1}^3 BB(2, j) A(n+1+j) - \beta \exp\{\varepsilon_R \theta(nt-1) / [1 + \theta(nt-1)]\} A(nt-1) \quad (3.47)$$

$$f_3^0 = \frac{\gamma}{(1-\lambda)^2} \sum_{j=1}^3 BB(2, j) A^0(n+1+j) - \beta \exp\{\varepsilon_R \theta^0(nt-1) / [1 + \theta^0(nt-1)]\} A^0(nt-1) \quad (3.48)$$

$$f_4 = \frac{\gamma \text{Le}}{(1-\lambda)^2} \sum_{j=1}^3 BB(2, j) \theta(n+1+j) - \beta \text{Le} \beta_R \exp\{\varepsilon_R \theta(nt-1) / [1 + \theta(nt-1)]\} A(nt-1) \quad (3.49)$$

$$f_4^0 = \frac{\gamma Le}{(1-\lambda)^2} \sum_{j=1}^3 \mathbf{BB}(2, j) \theta^0(n+1+j) - \beta Le \beta_R \exp\{\epsilon_R \theta^0(nt-1)/[1+\theta^0(nt-1)]\} A^0(nt-1) \quad (3.50)$$

La condición de frontera en  $\xi = 1.0$  es:

$$A(nt) = 0 \quad \theta(nt) = 0 \quad (3.51)$$

donde las matrices de discretización definidas por Villadsen y Michelsen (1978) para la primera y segunda derivada son:

**A** y **B**, para el primer subdominio, o sea para  $n$  puntos interiores.

**AA** y **BB**, para el segundo subdominio, o sea para 1 punto interior.

El sistema de ecuaciones algebraico no lineal descrito por las ecuaciones (3.36) a (3.38), (3.43) a (3.46) y la (3.51) se resolvió utilizando el método de Newton-Raphson. La metodología utilizada para la simulación se da en el Apéndice A, mientras que los resultados de la solución del modelo se presentan en el Capítulo 4.

## 4 RESULTADOS Y DISCUSION

Para el caso de absorción física, Huang y Kuo (1963) demostraron que el valor de  $\gamma$  define la aplicabilidad de los distintos modelos. Tomando como base los valores de  $\gamma$  reportados por estos autores para una distribución de tiempos de contacto tipo Danckwerts, se calcularon los correspondientes para una distribución tipo Higbie, resultando ser:

$0 \leq \gamma \leq 0.36$  aplica el modelo PELPEN y tiende al modelo de penetración

$2.3 \leq \gamma \leq \infty$  aplica el modelo PELPEN y tiende al modelo de la película

Como se señaló en el Capítulo 2, para absorción física el modelo PELPEN aplica particularmente para valores de  $0.36 \leq \gamma \leq 2.3$ , valores para los cuales las diferencias en la estimación de  $k_L^o$  a partir de los distintos modelos pueden ser importantes. Hay que tener en cuenta que los rangos de valores de  $\gamma$  que definen la aplicabilidad de los diferentes modelos pueden variar si existe reacción y aún más si ésta es exotérmica. Esto se debe a que la reacción disminuye la duración del transitorio del sistema y por ende restringe el uso de la teoría de penetración.

En principio, existe un número infinito de valores de  $\alpha$  y  $\beta$  que multiplicados entre sí pueden dar valores de  $\gamma$  entre 0.36 y 2.3, que es el rango de aplicabilidad exclusiva del modelo PELPEN para absorción física. Sin embargo, el análisis debe basarse en valores de los parámetros que tengan sentido práctico en equipos industriales. El tiempo de contacto puede estimarse a partir de la teoría de penetración y de valores experimentales del coeficiente de transferencia de masa para absorción de gases en líquidos no muy viscosos [ $0.015 < k_L^o < 0.04$  cm/s, Astarita (1967)], en tanto que el espesor  $L$  del elemento líquido en el modelo PELPEN puede estimarse a partir de valores experimentales del coeficiente de transferencia de masa y la teoría de la película. Tomando un valor típico del coeficiente de difusión de  $1 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s, estas estimaciones resultan ser

$$8.0 \times 10^{-3} < t_c < 5.7 \times 10^{-2} \text{ s}; \quad 2.5 \times 10^{-4} < L < 6.1 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

Estos parámetros son de origen físico, sus valores están acotados en un rango relativamente estrecho, y no se ven afectados por las características de la reacción. Si se toma el valor promedio de las estimaciones de estos parámetros, se obtiene  $\gamma = 1.54$ , valor que cae en el rango de aplicabilidad exclusiva del modelo PELPEN para absorción física. Por otro lado, el tiempo de reacción ( $1/k_{rb}$ ) puede variar en varios órdenes de magnitud. Nuestro análisis se restringirá a reacciones caracterizadas por números de Hatta ( $\sqrt{M}$ ) entre 0.5 y 20, esto es, a procesos que van desde el régimen de reacción lenta hasta reacción muy rápida.

Se realizó un análisis paramétrico con el modelo PELPEN desarrollado en el Capítulo 3, con el objeto de:

- (a) Ilustrar la influencia de los efectos térmicos en la predicción del factor de mejora.
- (b) Comparar los resultados con los de las teorías de la película y de penetración.
- (c) Indagar la influencia de los efectos térmicos en el rango de aplicabilidad de  $\gamma$ .
- (d) Determinar la utilidad del modelo PELPEN para el análisis de reacciones gas-líquido.

El análisis paramétrico que se llevó a cabo consistió en indagar el efecto de los parámetros térmicos indicados en la Tabla 4.1 sobre el factor de mejora, la concentración y temperatura interfacial. Se tomo como base el caso 2.

Los parámetros del caso 2 corresponden a valores típicos encontrados en la cloración de hidrocarburos:

$$-\Delta H_R = 1.0 \times 10^8 \text{ J/kmol,}$$

$$-\Delta H_S = 2.0 \times 10^7 \text{ J/kmol}$$

$\Delta E = 7.5 \times 10^8 \text{ J/kmol}$ , el cual corresponde a valores de reacciones no muy sensibles a la temperatura.

A partir de estos datos se obtuvo el caso base (caso 2), alrededor del cual se realizó el análisis paramétrico

Tabla 4.1. Valores de los parámetros térmicos usados en el análisis

Caso	$\epsilon_R$	$\epsilon_S$	$\beta_R$	$\beta_S$
1	5	5	0.0005	0.0001
<b>2</b>	<b>30</b>	<b>5</b>	<b>0.0005</b>	<b>0.0001</b>
3	45	5	"	"
4	30	15	"	"
5	"	5	0.0001	"
6	"	"	0.001	"
7	"	"	0.0005	0.00005
8	"	"	"	0.0005

El modelo PELPEN fue resuelto para cuatro valores de  $\gamma$ , los cuales fueron seleccionados con base en el criterio de aplicabilidad para absorción física:

$\gamma = 3$  que cae dentro del rango de los modelos de la Película y PELPEN.

$\gamma = 1.0$  y  $0.5$  que caen dentro del rango exclusivo del modelo PELPEN.

$\gamma = 0.1$  que cae dentro del rango de los modelos de penetración y PELPEN.

Para el caso de modelos no isotérmicos, Chatterjee y Altwicker (1987) demostraron que las diferencias en la predicción del factor de mejora entre las teorías de la película y de penetración pueden llegar a ser significativas dependiendo del valor de los parámetros térmicos. Esta es la razón principal para resolver el modelo PELPEN para sistemas no isotérmicos, y con ello determinar si los rangos de aplicabilidad de  $\gamma$  para absorción física pueden utilizarse en sistemas no isotérmicos. Si suponemos que el criterio de Huang y Kuo (1963) se cumple, se tendría lo siguiente:

Para  $\gamma = 3.0$ , se esperaría que el factor de mejora obtenido por los modelos no isotérmicos de la película y de PELPEN sean muy similares. También se esperaría el mismo comportamiento para los modelos no isotérmicos de penetración y PELPEN cuando  $\gamma = 0.1$ . Para los otros dos valores propuestos de  $\gamma$ , las predicciones del factor de mejora a partir del modelo PELPEN serían en mayor o menor grado diferentes a las predicciones obtenidas por los otros dos modelos.

Para fines de comparación entre los modelos, los resultados del modelo de penetración fueron calculados de las Ecs. (53), (54) y (56) del trabajo de Asai y col., (1985), y los de la teoría de la película están basados en el modelo propuesto por Chatterjee y Altwicker (1987).

#### 4.1 EFECTO DE LA ENERGIA DE ACTIVACION, $\epsilon_R$ .

En la Figura 4.1 se muestra el efecto de  $\epsilon_R$  sobre la predicción del factor de mejora,  $E_A$ , a diferentes números de Hatta,  $\sqrt{M}$ , para los diferentes modelos no isotérmicos, y se comparan los resultados con el caso isotérmico del modelo de la película. En primer lugar, es de observarse en la Fig. 4.1(a) (caso 1) que todos los modelos no isotérmicos y el isotérmico predicen aproximadamente los mismos valores del factor de mejora cuando la energía de activación es baja ( $\epsilon_R = 5.0$ ). Sin embargo, debe notarse que los modelos no isotérmicos predicen invariablemente valores un poco más bajos que el modelo de película isotérmico. Esto significa que el efecto en la disminución de la solubilidad debida al aumento en la temperatura tiene un efecto ligeramente mayor sobre la transferencia de masa que por el aumento que se da en la velocidad de reacción. Similares resultados fueron reportados por Chatterjee y Altwicker (1987).

Las diferencias significativas entre los diferentes modelos no isotérmicos, está en casos donde los efectos térmicos sobre la velocidad de reacción y la solubilidad son severos. En las Figs. 4.1(b) y 4.1(c) (casos 2 y 3 respectivamente), puede observarse que:

(a) a diferencia del caso 1, los modelos no isotérmicos predicen valores mas altos del factor de mejora que el caso isotérmico; cuando  $\varepsilon_R = 30$  y  $45$  el efecto de la energía de activación sobre el aumento en la tasa de absorción es mucho mayor que el efecto debido a la disminución en la solubilidad;

(b) el modelo de penetración diverge rápidamente a valores relativamente bajos de  $\sqrt{M}$ . Ello obedece a que este modelo supone que el proceso no isotérmico de difusión-reacción ocurre en un medio semi infinito y, por tanto, estará en régimen transitorio durante todo el tiempo de contacto;

(c) para  $\sqrt{M}$  relativamente pequeñas, las predicciones del modelo de penetración y PELPEN cuando  $\gamma = 0.1$ , no son similares, contrastando con el criterio de aplicabilidad del modelo PELPEN expuesto por Huang y Kuo (1963).

Lo anterior se puede explicar en función a la representación física que hacen los diferentes modelos de la conducta hidrodinámica en la interfase. Mientras la teoría de penetración supone un medio semi infinito, la teoría de película-penetración establece un grosor finito para el eddy. Esta diferencia conceptual puede conducir a diferencias muy importantes en la predicción del factor de mejora a partir de ambas teorías, aún para valores de  $\gamma$  que supuestamente estarían dentro del rango de penetración. Si  $\gamma$  tiende al otro límite, es decir al del modelo de la película, las predicciones de éste y el modelo PELPEN, son muy parecidas. Ello se debe a que la duración del transitorio del modelo PELPEN para  $\gamma = 3.0$  y  $\sqrt{M} > 10$  es aproximadamente 1 por ciento del tiempo de contacto para  $\varepsilon_R = 30$  y  $45$ , esto es, más del 95 por ciento del tiempo de contacto entre el elemento de líquido y el gas transcurre en estado estacionario.

En cuanto al comportamiento de la temperatura interfacial, se puede observar en las Figs. 4.2 cómo la teoría de penetración predice aumentos considerables en ella al comparar sus predicciones con las obtenidas a partir de las otras dos teorías. Es de esperar que con los aumentos en la temperatura interfacial que predice el modelo de penetración, el componente A se consuma totalmente en la interfase. En cuanto a las modelos de la película y de penetración, las diferencias en la temperatura interfacial no son tan significativas. También se puede inferir de las anteriores figuras que el rango de aplicabilidad de  $\gamma$  para el modelo de PELPEN cambia por el efecto de la reacción química, así como por los efectos térmicos.

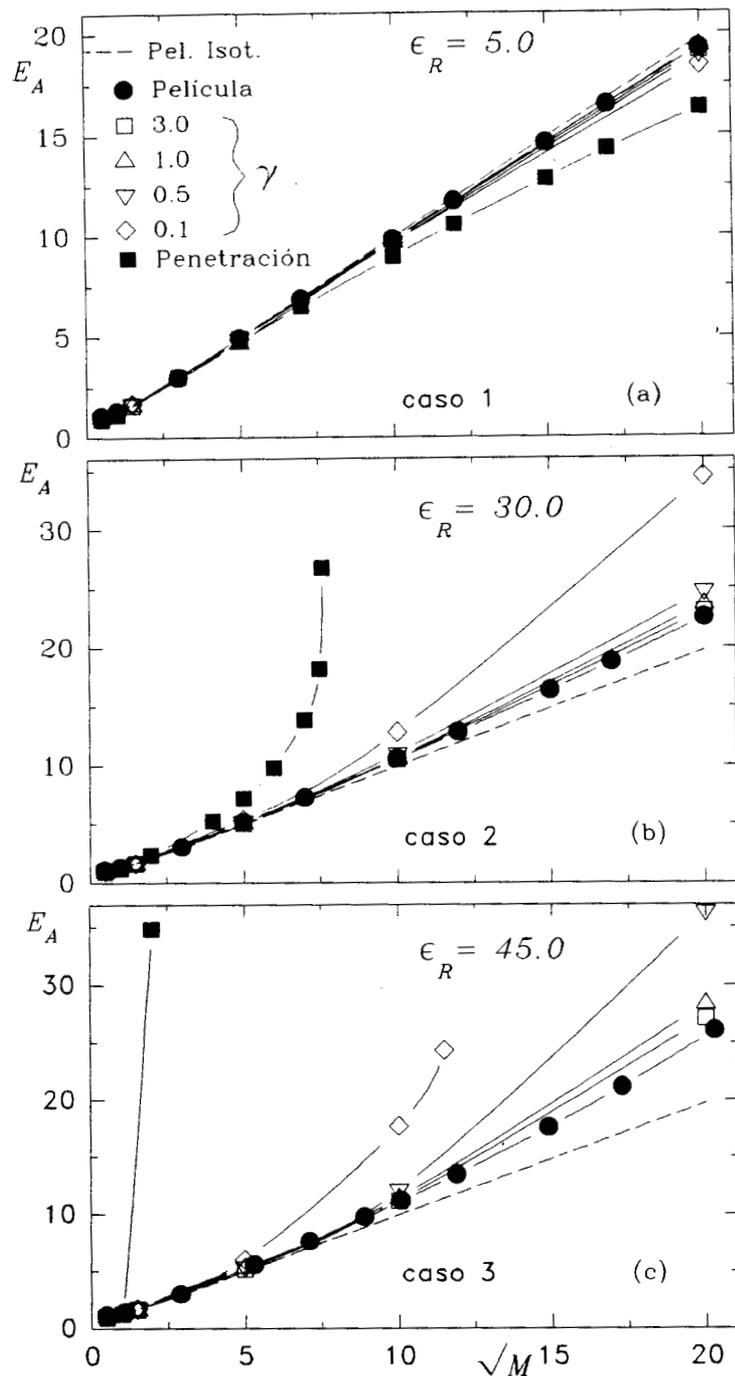


Figura 4.1. Efecto de  $\epsilon_R$  sobre el  $E_A$ , para los diferentes modelos.  
 $\beta_R = 0.0005$ ,  $\beta_S = 0.0001$  y  $\epsilon_S = 5.0$ .

Este comportamiento puede explicarse con base en los perfiles de concentración para casos con reacción química exotérmica y sin reacción química, Figs. 4.3. Para sistemas con reacción química isotérmica no se hace la comparación, ya que las tres teorías predicen factores de mejora similares. En la Figs 4.3 se comparan los perfiles de

concentración para el modelo PELPEN con  $\gamma = 1$ , para los casos de absorción física y con reacción química no isotérmica. Con este valor de  $\gamma$  el rango de aplicabilidad para absorción física cae dentro de los modelos de penetración y PELPEN. En la Fig 4.3(b) se puede observar que el modelo no alcanza el estado estacionario, comportamiento que va acorde con el modelo de penetración. Mientras que en la Fig. 4.3(a) se puede observar que la presencia de la reacción química exotérmica disminuye la duración del transitorio del sistema, ya que sólo el 5 por ciento del tiempo de contacto permanece en régimen transitorio. Por ende, los rangos de aplicabilidad de  $\gamma$  se pueden ver modificados tendiendo en mayor o menor grado a las predicciones de la teoría de la película.

La teoría de penetración es una teoría de estado no estacionario y considera que el tiempo de contacto del elemento de líquido es muy pequeño. Por ello el componente que se difunde no tiene el tiempo suficiente para llegar al otro extremo del elemento de líquido, el cual, por lo mismo, se considera de grosor infinito. En esta teoría el calor generado por reacción y solubilización se acumula muy cerca de la interfase, resultando en aumentos considerables de temperatura y, por consiguiente, del factor de mejora. Estos argumentos muestran el porqué la teoría de penetración es intrínsecamente errónea, al menos para reacciones donde los efectos térmicos son importantes. En cambio, aunque la teoría de película-penetración es una teoría en estado transitorio, al tener un grosor finito del elemento de líquido, permite que se establezcan regímenes estacionarios. Astarita (1967), con base en argumentos cualitativos, adelantó la hipótesis de que durante una fracción del tiempo de contacto el término de acumulación dominaba el proceso de difusión-reacción, para pasar posteriormente al estado estacionario. Hasta donde sabemos, ésta es la primera demostración cuantitativa de dicha hipótesis.

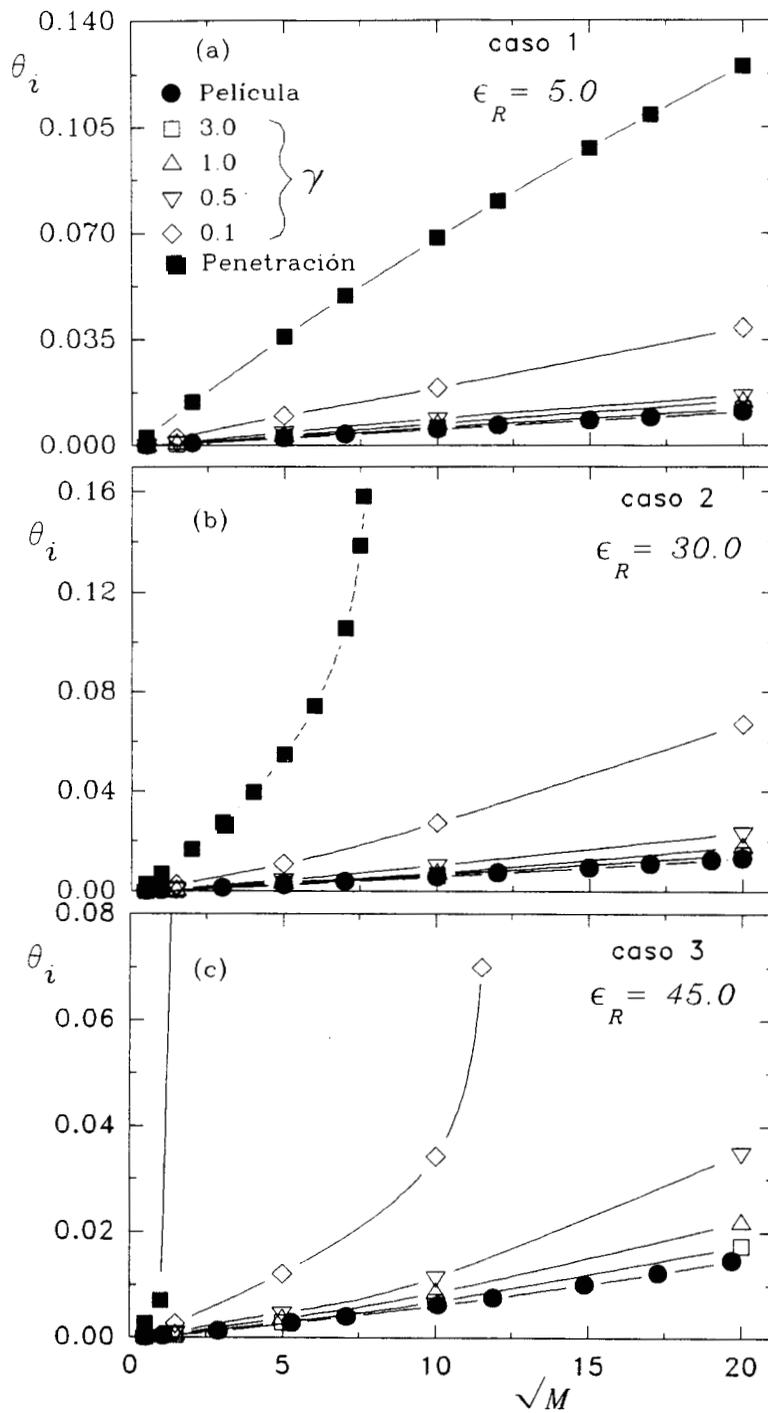


Figura 4.2. Efecto de  $\epsilon_R$  sobre el  $\theta_i$ , para los diferentes modelos.  
 $\beta_R = 0.0005$ ,  $\beta_S = 0.0001$  y  $\epsilon_S = 5.0$

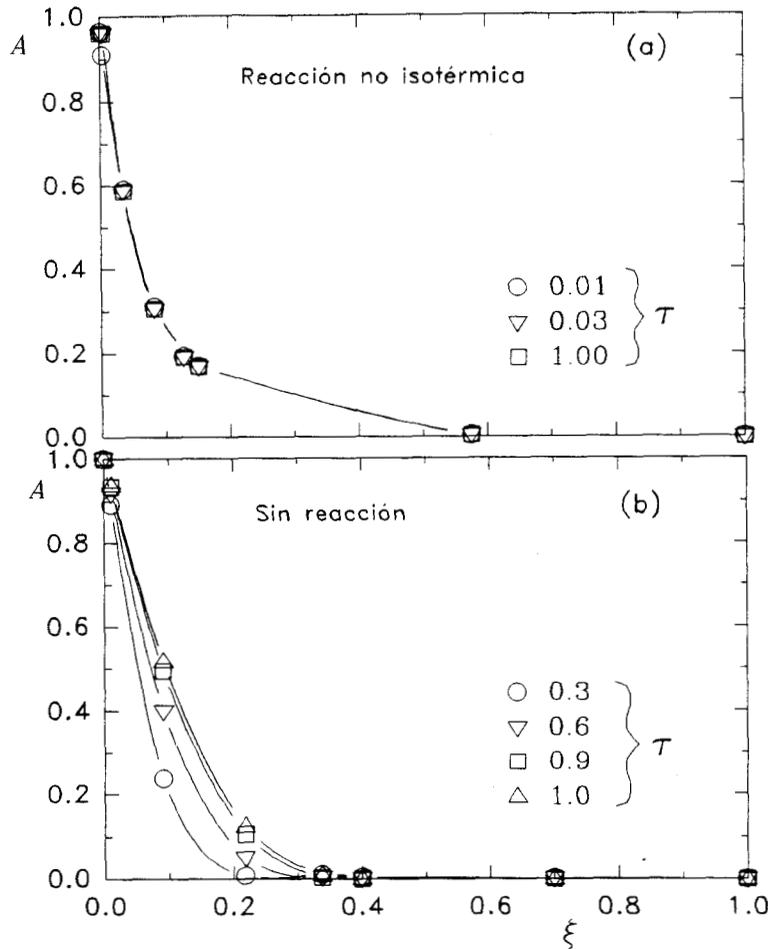


Figura 4.3 Evolución en el tiempo del perfil de concentración para  $\gamma = 1$  y  $\sqrt{M} = 10$  en el modelo PELPEN, con reacción exotérmica (caso 2) y sin reacción, respectivamente.

#### 4.2 EFECTO DE LA ENERGIA DE SOLUCION, $\epsilon_S$ .

En la Figura 4.4 se muestra el efecto de  $\epsilon_S$  sobre la predicción del factor de mejora para los diferentes modelos no isotérmicos, y se comparan sus resultados con el caso isotérmico del modelo de la película. En esta figura se muestran los resultados obtenidos para los casos 1 y 4 ( $\epsilon_S = 5.0$  y  $15.0$ , respectivamente). Se puede observar cómo un aumento en  $\epsilon_S$  trae consigo, para las tres teorías, que el factor de mejora sea muy similar al obtenido para el caso isotérmico, aún cuando el comportamiento en la temperatura interfacial sea muy diferente (Figura 4.5). En esta figura se puede observar como la teoría de penetración predice aumentos cuatro veces mayores que los obtenidos vía PELPEN

para  $\gamma = 0.1$ . El comportamiento del caso 4 se debe a que la baja en la solubilidad del soluto debida al aumento en la temperatura interfacial y la consecuente disminución de la fuerza motriz para la transferencia de masa, se ve compensada con el aumento en la tasa de reacción causada por dicho aumento en la temperatura. Este comportamiento puede ser explicado de una mejor manera si se estudian en forma combinada a  $\epsilon_R$  y  $\epsilon_S$ .

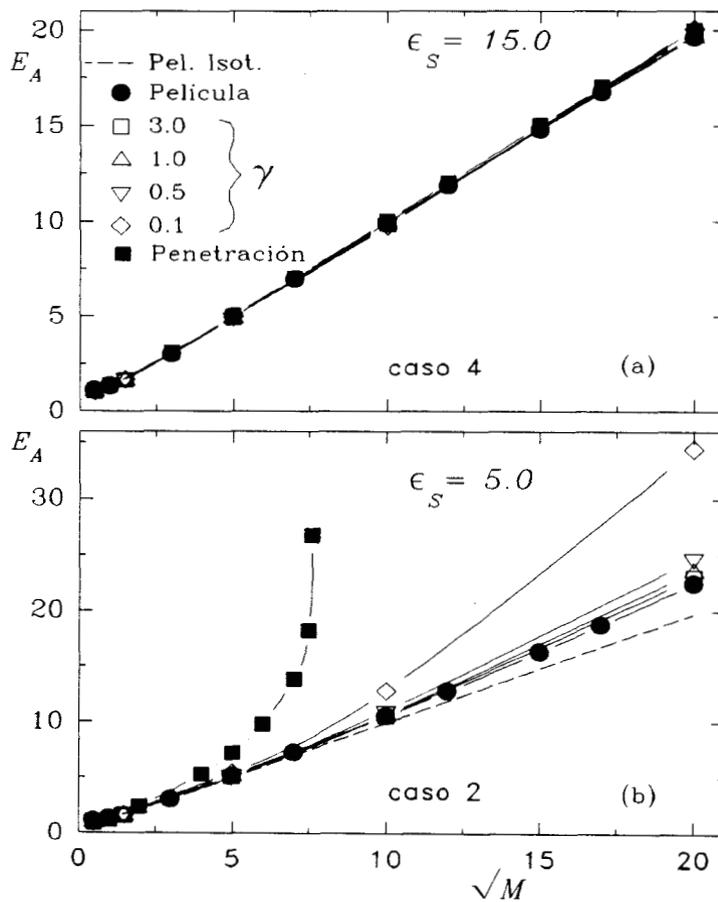


Figura 4.4. Efecto de  $\epsilon_S$  sobre el  $E_A$ , para los diferentes modelos.  $\beta_R = 0.0005$ ,  $\beta_S = 0.0001$  y  $\epsilon_R = 30$ .

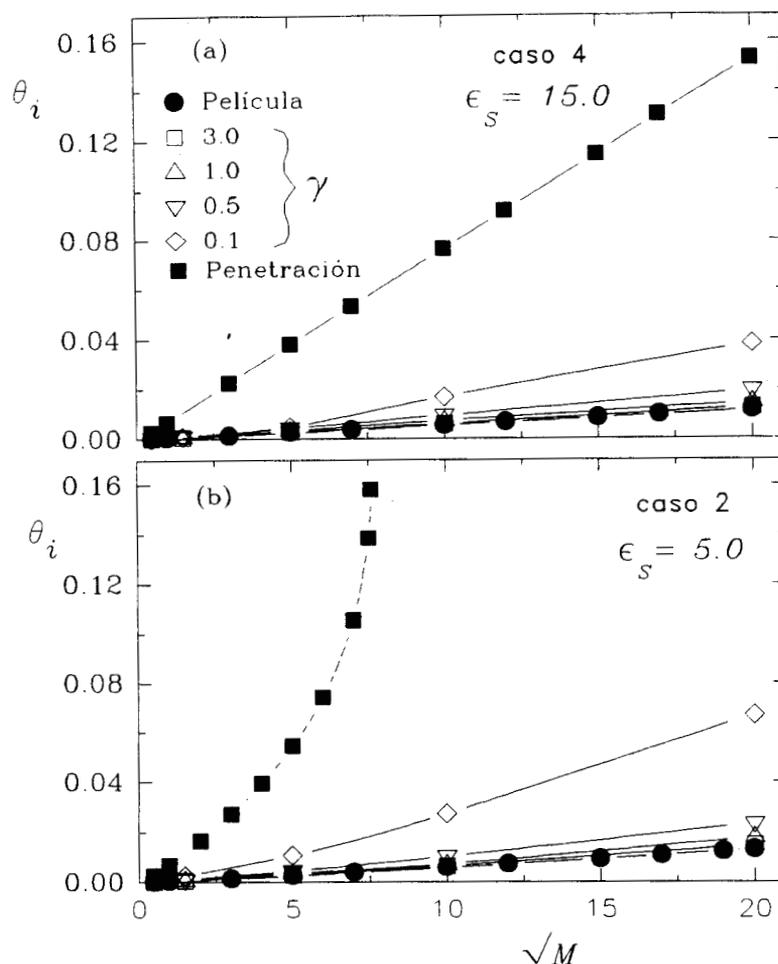


Figura 4.5 Efecto de  $\epsilon_s$  sobre  $\theta_i$ , para los diferentes modelos.  $\beta_R = 0.0005$ ,  $\beta_S = 0.0001$  y  $\epsilon_R = 30$ .

#### 4.3 EFECTO COMBINADO DE $\epsilon_R$ Y $\epsilon_S$ .

Los efectos de  $\epsilon_R$  y  $\epsilon_S$  se pueden visualizar mejor al combinar estos dos parámetros de la siguiente manera:  $\epsilon_{ef} = \epsilon_R / \epsilon_S$ , tal y como lo propusieron Bhattacharya y col., (1988). En las Figs. 4.6 se muestra el  $E_A$ , a partir del modelo PELPEN, para los 4 primeros casos, además del caso isotérmico. En las figuras se muestra que: (a) si  $\epsilon_{ef} = 2.0$  el  $E_A$ , obtenido por PELPEN será muy similar al isotérmico; (b) si  $\epsilon_{ef} < 2.0$  será menor al obtenido por el modelo isotérmico; y (c) si  $\epsilon_{ef} > 2.0$  entonces el  $E_A$ , será mayor que el isotérmico, haciéndose mayor la diferencia conforme  $\epsilon_{ef}$  se hace mayor a 2. Lo anterior se debe al efecto contrapuesto de la elevación de la temperatura (aumento en la velocidad de

reacción y disminución de la solubilidad del gas en el líquido), lo que significa que si  $\epsilon_{ef} = 2.0$  los resultados isotérmicos y no isotérmicos serán muy similares, sin importar qué tan diferente sea la temperatura en la interfase. En otras palabras, el efecto de la disminución de la solubilidad y el incremento de la velocidad de reacción se compensan, dando como resultado que la velocidad global de transferencia de masa sea la misma que para el caso isotérmico. Cuando  $\epsilon_R$  se incrementa sobre el doble del valor de  $\epsilon_S$ , entonces el factor de mejora ( $E_A$ ) se incrementará por arriba del isotérmico, y conforme  $\epsilon_R$  disminuye por debajo del doble del valor de  $\epsilon_S$ , el factor de mejora será menor que el correspondiente al caso isotérmico.

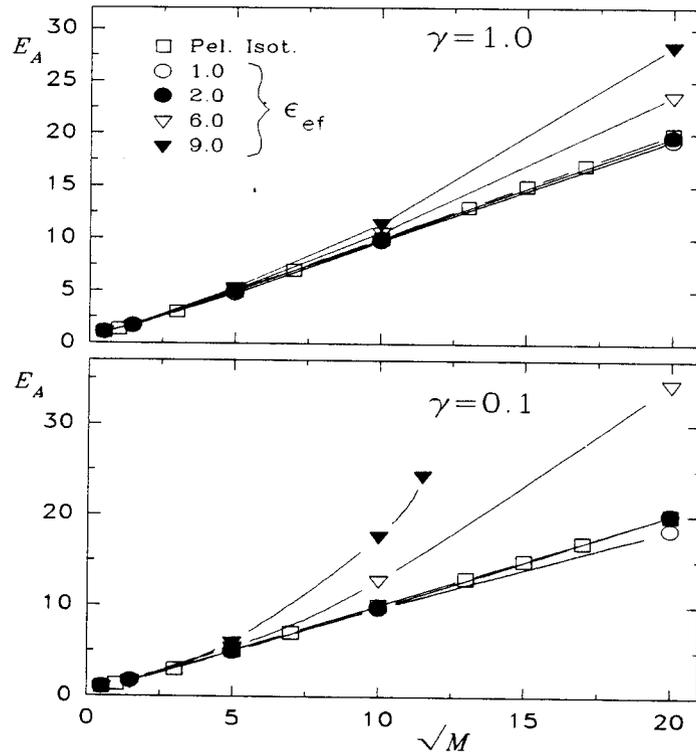


Figura 4.6. Efecto combinado de  $\epsilon_R$  y  $\epsilon_S$  para PELPEN, casos 1, 4, 2 y 3.  $\beta_R = 0.0005$ ,  $\beta_S = 0.0001$ .

#### 4.4 EFECTO DEL CALOR DE REACCIÓN ADIMENSIONAL, $\beta_R$ .

El aumento en la temperatura esta directamente relacionado con  $\beta_R$  (calor de reacción adimensional) y por ende con las predicciones del  $E_A$ . En la Figura 4.7 se muestra el efecto de  $\beta_R$  sobre  $E_A$  para los casos 5, 6 y 2 ( $\beta_R = 0.0005, 0.001$  y  $0.0001$ , respectivamente) utilizando los diferentes modelos, además del caso isotérmico del modelo de la película. En esta figura, se puede observar que para todas las teorías, el factor de mejora aumenta, conforme la exotermicidad de la reacción aumenta. Este aumento es lógico, ya que un aumento en  $\beta_R$  incide directamente en la velocidad de la reacción aumentando el gradiente de concentración del reactivo A en la interfase.

Al comparar las predicciones de las teorías de la película y de penetración se muestra la importancia del modelo a utilizar, ya que las diferencias en las predicciones del factor de mejora son muy grandes. Es por esto importante investigar la conducta hidrodinámica que prevalece en la interfase. Cuando las teorías de la película y de penetración no son capaces de describir el comportamiento hidrodinámico de la interfase es necesario utilizar la teoría de película-penetración.

En cuanto al rango de aplicabilidad de  $\gamma$  se pueden observar los siguientes comportamientos:

(a) para el caso menos exotérmico (caso 5) los modelos de la película (isotérmico y no isotérmico) y PELPEN predicen factores de mejora similares. En cambio el modelo de penetración empieza a diverger de las predicciones de los otros dos modelos para  $\sqrt{M} > 10$ . Las predicciones similares del modelo de la película y de PELPEN pueden ser explicadas al observar que solo durante menos del 2% del tiempo de contacto, el elemento de líquido permanece es régimen transitorio (Tabla 4.2);

(b) conforme la exotermicidad de la reacción aumenta, las diferencias entre los modelos de la película y PELPEN crecen, siendo considerables para  $\gamma = 0.1$ . Las predicciones del factor de mejora para  $\sqrt{M} = 20$  del modelo PELPEN para  $\gamma = 0.1$  son para el caso 2 son de alrededor de 0.5 veces mayor que el la predicción del modelo de la película; mientras que para el caso 5, estas diferencias son insignificantes; en cuanto a las predicciones del modelo de penetración, estas aumentan considerablemente para  $\sqrt{M} < 5.0$ . Estos comportamientos se pueden explicar en función al tiempo que el elemento de líquido permanece en estado transitorio tal como se hizo con el parámetro  $\varepsilon_R$ . De la Figura 4.7 se puede ver que a partir de  $\sqrt{M} = 10$  las diferencias entre los modelos de la película y PELPEN se van haciendo significativas para los casos 2 y 6; mientras que para el caso 5, no existen diferencias apreciables. Al comparar el porcentaje del tiempo de contacto que el

modelo PELPEN permanece en estado transiente para  $\gamma = 0.1$  y  $\sqrt{M} = 10$ , podemos observar el porque de las diferencias entre estos modelos.

Tabla 4.2 Comparación en el porcentaje del tiempo de contacto que tardan los diferentes casos en llegar al estacionario para  $\gamma = 0.1$  y  $\sqrt{M} = 10$

Caso	$\beta_R$	% del tiempo de contacto en llegar al estacionario
5	0.0001	2
2	0.0005	11
6	0.001	>12

Para el caso 2 ( $\beta_R = 0.0005$ ) el tiempo para llegar la estado estacionario que necesita el modelo PELPEN para  $\sqrt{M} = 10$  es de alrededor del 11% del tiempo de contacto, para el caso 6 ( $\beta_R = 0.001$ ) es mayor al 12%, mientras que para el caso menos exotérmico, el caso 5, este tiempo es de aproximadamente del 2% del tiempo de contacto. Esto explica el porque el modelo de la película y PELPEN hacen predicciones similares en cuanto al factor de mejora para el caso 5; y diferentes para los casos 2 y 6. Mientras que los resultados del modelo de PELPEN se asemejan más a los de penetración conforme el tiempo necesario para llegar al estacionario se hace más grande.

En cuanto al aumento en la temperatura interfacial, se puede observar en la Figura 4.8 el mismo comportamiento que se describió para el  $E_A$ , en esta figura también se observa cómo la temperatura interfacial, cuando se predice vía teoría de la penetración, diverge de las otras teorías a  $\sqrt{M}$  números pequeñas.

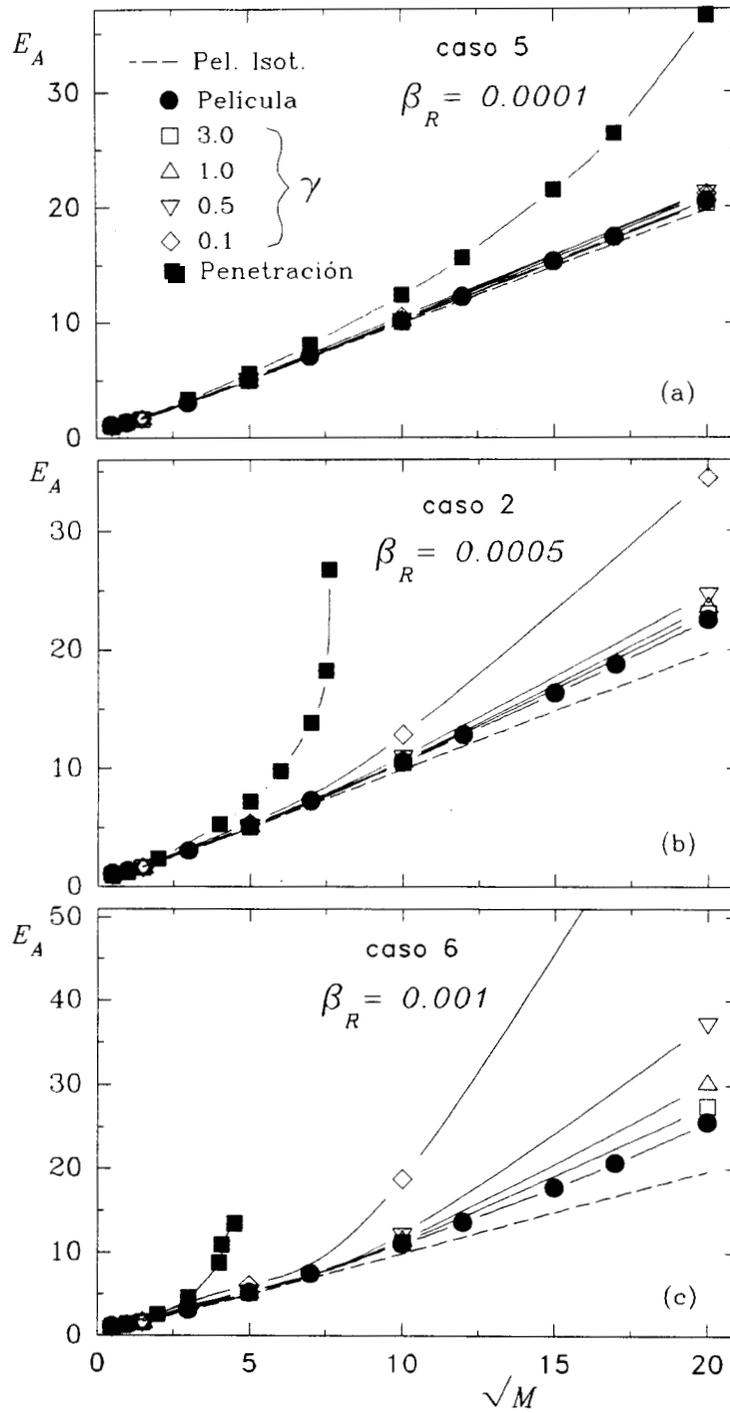


Figura 4.7 Efecto de  $\beta_R$  sobre el  $E_A$ , para las diversas teorías, casos 5, 2 y 6 respectivamente.  $\beta_S = 0.0001$ ,  $\epsilon_R = 30$  y  $\epsilon_S = 5$

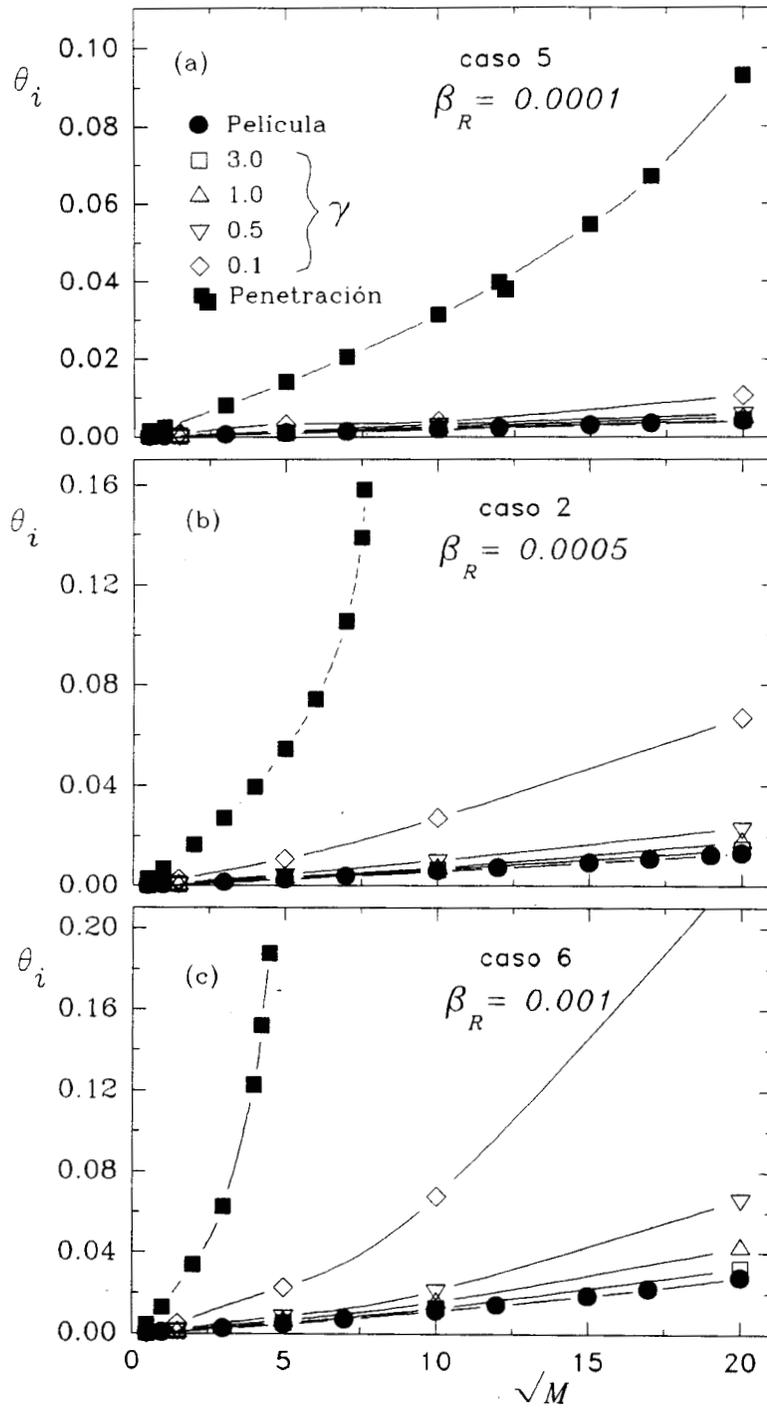


Figura 4.8 Efecto de  $\theta_i$  sobre el  $E_A$ , para las diversas teorías, casos 5, 2 y 6 respectivamente.  $\beta_S = 0.0001$ ,  $\epsilon_R = 30$  y  $\epsilon_S = 5$

#### 4.5 EFECTO DEL CALOR DE SOLUCIÓN, $\beta_s$ .

El aumento en la temperatura esta directamente relacionado con  $\beta_s$  (calor de solución adimensional), al igual que con  $\beta_R$ , y por ende con las predicciones de  $E_A$ . En la Figura 4.9 se muestra el efecto de  $\beta_s$  sobre la predicción del factor de mejora a diferentes  $\sqrt{M}$ , para los casos 7, 2 y 8 ( $\beta_s = 0.00005, 0.0001$  y  $0.0005$ , respectivamente). utilizando los diferentes modelos, además del caso isotérmico del modelo de la película.

El calor adimensional de solución tendrá un efecto similar sobre el  $E_A$  al de  $\beta_R$ . (calor de reacción). El aumento de  $\beta_s$  trae consigo un aumento en la temperatura interfacial; y como para estos casos el factor de mejora efectivo es mayor a 2.0, cualquier aumento en la temperatura traerá un efecto positivo sobre el factor de mejora. En la Figura 4.9, se puede notar que para la teoría de la película los efectos producidos al variar  $\beta_s$  son pequeños; en cambio, para las otras dos teorías, estos efectos son mucho más pronunciados.

En la Fig. 4.9 se puede observar como para  $\sqrt{M} > 10$  el aumentar  $\beta_s$  afecta el rango de aplicabilidad de  $\gamma$  para absorción física, ya que como se muestra en la Fig. 4.9a el espectro que se cubre con el modelo PELPEN es mayor que en anteriores casos, pero este espectro aun esto no es suficientemente amplio como para acercarnos al rango de aplicabilidad definido para absorción física. En la Tabla 4.3 se puede observar cómo hasta valores de  $\sqrt{M} = 20$  y para valores de  $\gamma$  de 3.0 1.0 y 0.5, el tiempo necesario para que en el elemento de líquido se llegue al estado estacionario es de alrededor del 4 por ciento del tiempo de contacto. Es por ello que no existen diferencias significativas con las predicciones del modelo de la película. En cambio para  $\gamma = 0.1$  y  $\sqrt{M} > 10$  el tiempo requerido para llegar al estado estacionario es mayor al 12 por ciento, y de ahí que empiecen a aparecer diferencias entre el modelo de la película y PELPEN. Debido a esto último es que el modelo PELPEN tiende a las predicciones del modelo de penetración.

Tabla 4.3 Comparación en el porcentaje del tiempo de contacto que tardan los diferentes casos en llegar al estacionario para  $\sqrt{M} = 20$

$\gamma$	% del tiempo de contacto para llegar al estacionario.	% del tiempo de contacto para llegar al estacionario.	% del tiempo de contacto para llegar al estacionario.
	Caso 7	Caso 2	Caso 8
3.0	0.01	0.01	0.01
1.0	0.02	0.02	0.02
0.5	0.04	0.04	0.05
0.1	0.12	0.13	0.19 ( $\sqrt{M} = 7.5$ )

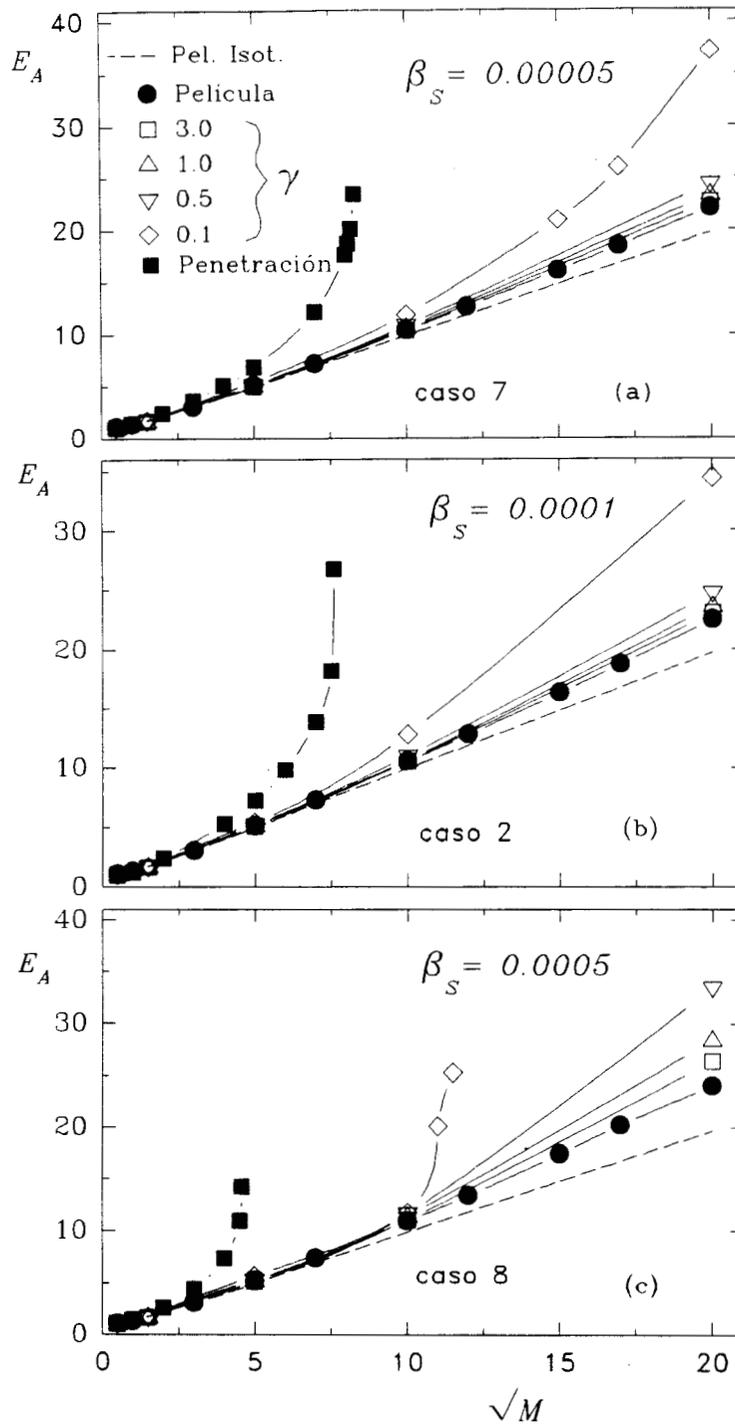


Figura 4.9. Efecto de  $\beta_S$  sobre el  $E_A$ , para los diferentes modelos.  
 $\beta_R = 0.0005$ ,  $\epsilon_R = 30$  y  $\epsilon_S = 5$

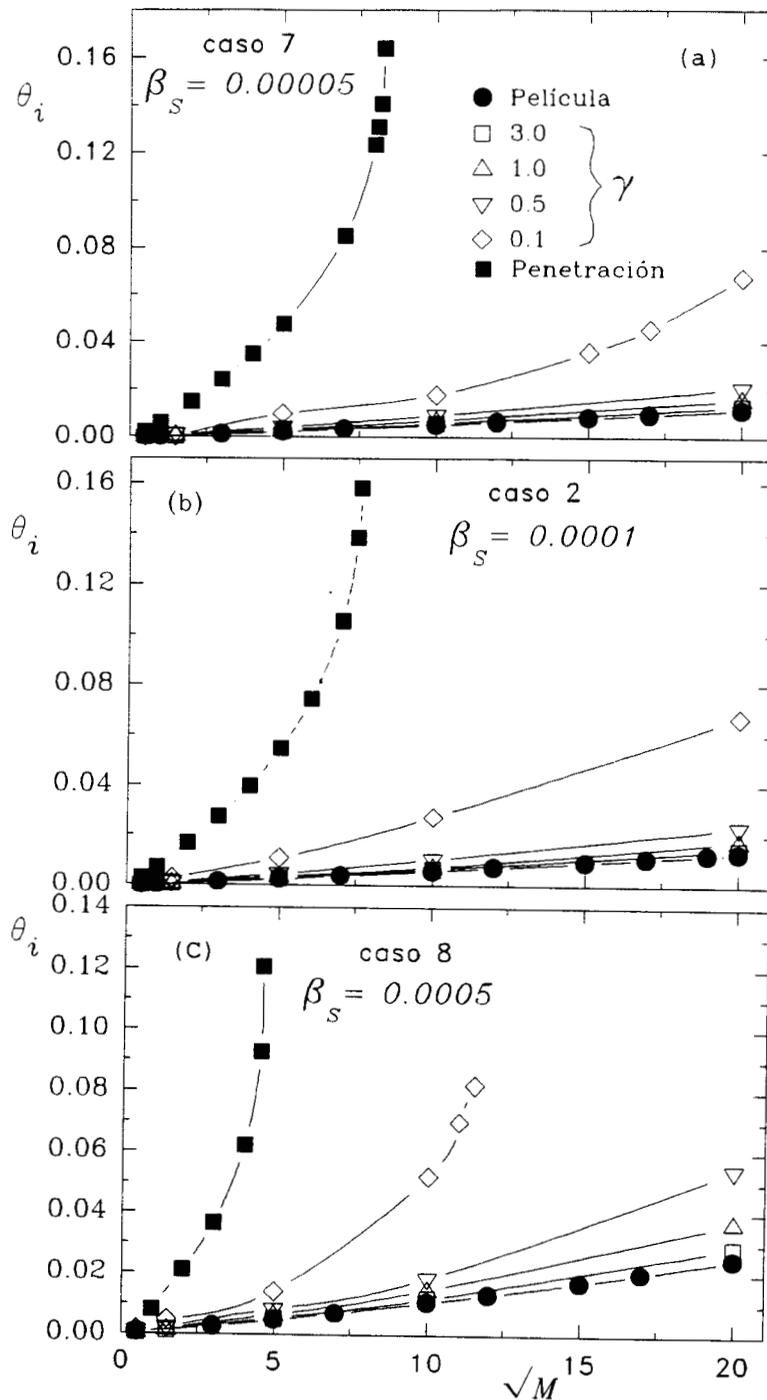


Figura 4.10 Efecto de  $\beta_s$ , sobre el  $\theta_i$ , para los diferentes modelos.  
 $\beta_R = 0.0005$ ,  $\epsilon_R = 30$  y  $\epsilon_S = 5$

## 4.6 DINAMICA DE LOS PROCESOS TERMICOS

En varios de los casos presentados aquí se observa que las predicciones del modelo PELPEN se asemejan en mayor o menor grado a las del modelo de la película. En estos casos, el tiempo en que el proceso llega al estado estacionario representa una pequeña fracción del tiempo que el elemento de líquido permanece en la interfase, como puede verse en la Figura 4.3. Esto significa que durante la mayor parte del tiempo de contacto, los procesos de difusión-reacción el elemento de líquido en la interfase ocurrirán en estado estacionario, es decir, el modelo PELPEN tiende al modelo de la película.

La rapidez relativa de los procesos de transferencia de calor y masa está regida por la magnitud del número de Lewis, que para sistemas líquidos es de alrededor de 100. Es por ello que los perfiles de temperatura que se obtienen por cualquiera de las teorías son lineales. En la Figura 4.3 se mostró para el caso 2 como el transitorio para un número de Hatta de 10 es menor al 3%, cabe esperar que para la transferencia de calor este sea mucho menor. Por ello, puede razonablemente considerarse que en tanto la transferencia de masa con reacción discurre en un transitorio, la transferencia de calor ocurre en un pseudo estado estacionario. Una evidencia para soportar esta afirmación se muestra en la Figura 4.11, donde aparecen los perfiles de temperatura correspondientes a los de concentración de la Figura 4.3; puede observarse que los perfiles de temperatura muestran el comportamiento lineal típico del estado estacionario. Por lo tanto, el modelo PELPEN completo, expuesto y resuelto aquí por primera vez, pudiera simplificarse sin pérdida de exactitud eliminando el término transitorio del balance de energía. Si los procesos de transferencia de calor en los modelos no isotérmicos de la película y PELPEN quedan descritos por las mismas ecuaciones, puede concluirse que las diferencias en predicciones entre ambos modelos pueden atribuirse a cómo cada uno considera la influencia de la no isotermicidad en el proceso de transferencia de masa con reacción.

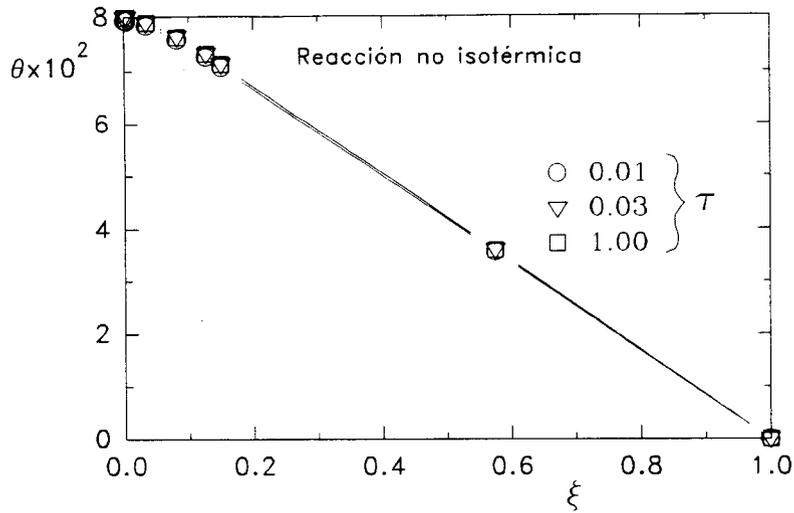


Figura 4.11. Evolución en el tiempo del perfil de temperatura para  $\gamma = 1$  y  $\sqrt{M} = 10$  en el modelo PELPEN. Caso 2 ( $\beta_R = 0.0005$ ,  $\varepsilon_R = 30$  y  $\varepsilon_S = 5$  y  $\beta_S = 0.0001$ ).

#### 4.7 ESTADO ESTACIONARIO

En los resultados reportados en las secciones anteriores se mostró que en algunos casos el modelo PELPEN llega al estado estacionario. Entonces la ecuación de balance de materia (3.17)

$$\frac{\partial A}{\partial \tau} = \gamma \frac{\partial^2 A}{\partial \xi^2} - \beta \exp[\varepsilon_R \theta / (1 + \theta)] A \quad (3.17)$$

se reduce a:

$$\gamma \frac{\partial^2 A}{\partial \xi^2} = \beta \exp[\varepsilon_R \theta / (1 + \theta)] A \quad (4.1)$$

Dividiendo ambos términos por  $\gamma$ , se obtiene:

$$\frac{\partial^2 A}{\partial \xi^2} = \frac{\beta}{\gamma} \exp[\varepsilon_R \theta / (1 + \theta)] A = \frac{1}{\alpha} \exp[\varepsilon_R \theta / (1 + \theta)] A \quad (4.2)$$

La ecuación adimensional de balance de masa para el modelo de la película es:

$$\frac{\partial^2 A}{\partial \xi^2} = M \exp[\varepsilon_R \theta / (1 + \theta)] A \quad (4.3)$$

De las ecuaciones (4.2) y (4.3) se desprende que existe una correspondencia entre el modelo PELPEN en estado estacionario y el modelo de la película. En el momento en que el modelo PELPEN alcanza el estado estacionario los perfiles de concentración y de temperatura deben de ser similares a los obtenidos vía modelo de la película para el correspondiente valor de Hatta, dado por la Ecuación (4.4)

$$\alpha = 1/M_E \quad (4.4)$$

donde  $M_E$  es el número de Hatta que corresponde al de la teoría de la película cuando el modelo PELPEN alcanza es estado estacionario.

Como el modelo de la película, es un modelo más simple de resolver que el modelo PELPEN y cuyos resultados están bien documentados, es útil hacer esta comparación para saber si el procedimiento numérico utilizado converge a su correspondiente estado estacionario.

Se compararon concentraciones y temperaturas interfaciales para el caso 2, donde  $\varepsilon_R = 30$ ,  $\varepsilon_S = 5$ ,  $\beta_R = 0.0005$  y  $\beta_S = 0.0001$ .

Los valores utilizados fueron:

$$\gamma = 3.0$$

$$\sqrt{M} = 10 \text{ para el cual } \beta = 370.37 \text{ y como } \alpha = \gamma / \beta, \alpha = 8.1 \times 10^{-3}$$

$$\text{su correspondiente } \sqrt{M_E} = 11.11.$$

Al comparar la concentración y la temperatura interfacial para los dos modelos encontramos que son idénticas:  $A_i = 0.9680$  y  $\theta_i = 6.54 \times 10^{-3}$ .

Se compararon otros casos, encontrándose diferencias menores al 1% en cuanto a la predicción de la concentración y temperatura interfacial, (ver Tabla 4.4). Estos resultados nos dan una mayor confiabilidad en el procedimiento que se siguió para la solución del modelo PELPEN.

Tabla 4.4. Comparación entre los modelos de la película y PELPEN.

$\gamma$	$\sqrt{M}$	$\beta$	$\alpha$	$\sqrt{M_E}$	PELPEN $A_i \theta_i$	Película $A_i \theta_i$
3	10	370.37	$8.1 \times 10^{-3}$	11	0.9680; $6.54 \times 10^{-3}$	0.9680; $6.54 \times 10^{-3}$
3	20	1481.48	$2.02 \times 10^{-3}$	22.25	0.9296; $1.48 \times 10^{-2}$	0.9288; $1.49 \times 10^{-2}$
0.5	10	553.57	$3.61 \times 10^{-3}$	16.63	0.9494; $1.04 \times 10^{-2}$	0.9494; $1.04 \times 10^{-4}$
0.5	20	1695.3	$9.03 \times 10^{-4}$	33.27	0.8917; $2.34 \times 10^{-2}$	0.8860; $2.5 \times 10^{-2}$

## 5 CONCLUSIONES

Por primera vez, se ha desarrollado y resuelto el modelo PELPEN no isotérmico para una reacción de primer orden. Las predicciones del factor de mejora, para los valores de los parámetros térmicos usados y  $\gamma = 0.1$ , son en general mas altas que las predichas por el modelo no isotérmico de la película y sustancialmente superiores a las de cualquier modelo isotérmico.

El efecto de los parámetros  $\varepsilon_R$  y  $\varepsilon_S$  sobre el factor de mejora puede estudiarse en forma conjunta. Las predicciones del factor de mejora, para los valores de los parámetros térmicos usados, pueden resumirse así:

a) Si la  $\varepsilon_{ef} = 2.0$  las predicciones de todos los modelos isotérmicos y no-isotérmicos serán prácticamente las mismas. Por lo que el uso del modelo de la película isotérmico es suficiente.

b) Si la  $\varepsilon_{ef} < 2.0$  entonces las predicciones de todos los modelos no isotérmicos serán menores que las que se obtienen considerando al sistema isotérmico. En esta caso el uso del modelo de la película no-isotérmico es recomendable.

c) Si la  $\varepsilon_{ef} > 2.0$  entonces las predicciones del factor de mejora de la teoría de penetración conforme  $\varepsilon_{ef} > 2.0$  serán muy diferentes de las predicciones de los otras dos modelos no isotérmicos y mucho más respecto del caso isotérmico. Las predicciones del modelo PELPEN son en general mas altas que las predichas por el modelo no isotérmico de la película, creciendo esta diferencia conforme  $\varepsilon_{ef}$  se hace mayor de 2.0 y  $\gamma \rightarrow 0$ . Es por ello que para  $\varepsilon_{ef}$  mayores a 2.0 el uso del modelo PELPEN es recomendable con fines de diseño y simulación.

Los procesos térmicos provocan que los procesos de difusión-reacción alcanzan rápidamente el estado estacionario y por tanto, los resultados del modelo PELPEN se aproximan mas al modelo de la película que al modelo de penetración. En consecuencia, las predicciones del modelo de la película no isotérmica pueden ser utilizadas como un estimado conservador para el diseño de los reactores gas-líquido, siempre y cuando el  $\varepsilon_{ef}$  no sea mucho mayor a 2.0.

Se ha demostrado que el rango de aplicabilidad de  $\gamma$  para absorción física no es aplicable a sistemas reactivos y mucho menos cuando las reacciones que intervienen son exotérmicas. Por ello  $\gamma$ , por si sólo, no es un buen parámetro para determinar cuál de las teorías debe aplicarse.

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que el uso de la teoría de la película es por demás adecuado siempre y cuando se tenga que: el  $\varepsilon_{ef} \leq 2$  o que  $\gamma \geq 1.0$ . En

caso contrario su uso será solo como un estimado conservador en el diseño de reactores gas-líquido. En este caso es necesario resolver el modelo PELPEN.

Los resultados aquí alcanzados son para una reacción de pseudo primer orden. Para una reacción rápida, por ejemplo  $\sqrt{M} = 10$ , la distancia a la cual el reactivo  $A$  se consume se acerca a la interfase, por lo que queda la duda sobre el valor del número de Hatta hasta el cual el modelo desarrollado aquí es válido. La suposición de reacción de pseudo primer orden implica que la concentración del reactivo  $B$  presente en el elemento de líquido se mantiene constante, hipótesis que puede ser de dudosa aplicación para una reacción muy rápida. Para encontrar dicho límite en cuanto al número de Hatta, es necesario resolver el mismo modelo PELPEN no isotérmico para una reacción bimolecular de segundo orden.

## Nomenclatura

$A$	concentración adimensional del reactivo $A$ en la interfase, $C_A/C_{Aib}$
$B$	concentración adimensional del reactivo $B$ en la interfase, $C_B/C_{Bb}$
$C$	concentración dimensional ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )
$D$	coeficiente de difusión, $\text{m}^2/\text{s}$
$E_A$	factor de mejora
$E_R$	energía de activación, $\text{J}/\text{mol}$
$k_R$	constante de velocidad de reacción, $\text{s}^{-1}$
$k_{Rb}$	constante cinética evaluada a la temperatura del seno del líquido
$k_L^0$	coeficiente de transferencia de masa promedio para absorción física, $\text{cm}/\text{s}$
$K$	conductividad térmica del líquido, $\text{J}/(\text{s cm K})$
$L$	grosor del elemento de líquido, $\text{cm}$
$Le$	número de Lewis
$\sqrt{M}$	número de Hatta, $\sqrt{M} = \sqrt{\frac{k_{R0} D_A}{(k_L^0)^2}}$
$q$	$C_{Aib}/C_{Bb}$
$r$	$D_A/D_B$
$R$	constante universal de los gases
$t$	tiempo, $\text{s}$
$T$	temperatura absoluta, $\text{K}$
$t_c$	tiempo de contacto, $\text{s}$
$t_r$	tiempo de reacción, $\text{s}$
$x$	distancia axial en el elemento de superficie, $\text{cm}$

## Símbolos griegos

$$\alpha \quad D/(L^2 k_{Rb})$$

$\beta$	$k_{rb} t_c$
$\beta_f$	calor de generación efectivo, $\beta_f = (\beta_R + \beta_S) \sqrt{Le}$
$\beta_R$	calor de reacción adimensional, $\beta_R = (-\Delta H_R) D_A C_{Aib} / K T_b$
$\beta_S$	calor de solución adimensional, $\beta_S = (-\Delta H_S) D_A C_{Aib} / K T_b$
$\gamma$	$D_A t_c / L^2$
$\Delta H_R$	calor de reacción, J/kmol
$\Delta H_S$	calor de solución, J/kmol
$\varepsilon_f$	energía de activación efectiva, $\varepsilon_f = \varepsilon_R / \varepsilon_S$
$\varepsilon_R$	energía de activación adimensional, $\varepsilon_R = E_R / R T_b$
$\varepsilon_S$	energía de activación adimensional, $\varepsilon_S = -\Delta H_s / R T_b$
$\theta$	temperatura del líquido adimensional, $\theta = (T - T_b) / T_b$
$\xi$	distancia adimensional, $\xi = x / L$
$\rho$	densidad de la solución, g / cm <sup>3</sup>
$\tau$	tiempo adimensional, $\tau = t / t_c$

#### Subíndices

A	componente A
B	componente B
i	interfase
b	seno del líquido

#### BIBLIOGRAFÍA

- Al-Ubaidi, B., H., Salim, M. S. y Shaikh, A. A., 1990, Nonisothermal Gas Absorption Accompanied by a Second-Order Irreversible Reaction *AIChEJ*, **36**, 141-146.
- Asai, S., Potter, O. E. Y Hikita H., 1985 Nonisothermal gas absorption with chemical reaction, *AIChEJ*, **31**, 1304-1312.
- Astarita, G., 1967, Mass Transfer with Chemical Reaction, Elsevier, New York.

- Bhattacharya, A., Gholap, R. V. y Chaudhari, R. V., 1987, Gas absorption with exothermic bimolecular (1,1 order) reaction *AICHEJ*, **33**, 1507-1513.
- Bhattacharya, A., Gholap, R. V. y Chaudhari, R. V., 1988, Gas absorption with exothermic bimolecular reaction in a thin liquid film: Fast reactions, *The Canadian Journal of Chem. Eng.*, **66**, 599-604.
- Brian, P. L.T., Hurley, J. F. Y Hasseltine, E. H., 1961, Penetration theory for gas absorption accompanied by a second order chemical reaction, *AICHEJ*, **7**, 226-231.
- Briens, C. L., Del Pozo, M. Chiu, K., 1993, Modeling of particle-liquid heat and mass transfer in multiphase systems with the film-penetration model, *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 973-979.
- Carey, G. F. y Finlayson, B. A., 1975, Orthogonal collocation on finite elements, *Chem Eng. Sci.*, **30**, 587-596.
- Chatterjee, S. G. y Altwickler, E., 1987, Film and penetration theories for a first-order reaction in exothermic gas absorption, *Can. J. Chem. Eng.*, **65**, 454-461.
- Chiang, S.H. y H.L. Toor, 1964, Gas Absorption Accompanied by a Large Heat Effect and Volume Change of the Liquid Phase., *AICHE Journal.*, **10**, 398-402.
- Danckwerts, P.V., 1953, Temperature Effects Accompanying the Absorption of Gases and Liquids, *Appl. Sci. Res.*, **3A**, 385.
- Danckwerts, P.V., 1950, Absorption by simultaneous diffusion and chemical reaction, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 300.
- Ding, J.S., Sharma, and D. Luss, 1974, Steady State Multiplicity and Control of the Chlorination of Liquid n-Decane in an Adiabatic Continuously Stirred Tank Reactor, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **13**, 76-82.
- Evans, J.D. y Selim, M.S., 1990, Penetration theory analysis for nonisothermal gas absorption accompanied by a second-order chemical reaction, *Chem Eng Comm.*, **90**, 103-124.
- Finlayson, *Nonlinear Analysis in Chemical Engineering*, 1980, Mc Graw-Hill International Book Company
- Haimour, N. Y Sandall, O. C., 1983, Gas absorption accompanied by an irreversible second-order reaction in turbulent liquids, *AICHEJ*, **29**, 277-281.
- Higbie, R., 1935, The rate of absorption of a pure gas into a still liquid short periods of exposure, *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **31**, 365-389.

- Huang, C. y Kuo, C., 1963, General mathematical model for mass transfer accompanied by chemical reaction, *AICHEJ*, **9**, 161-167.
- Huang, C. y Kuo, C., 1965, Mathematical models for mass transfer accompanied by reversible chemical reaction, *AICHEJ*, **11**, 901-910.
- Huang, D. T. J., Carberry, J. J. Y A. Varma, 1980, Gas absorption with consecutive second-order reactions. *AICHEJ*, **26**, 832-839.
- Levenspiel, O., 1986, Ingeniería de las Reacciones Químicas, Cap. 13, Repla, México..
- López H., Lobo, R y Viveros, T., sometido a Avances en Ingeniería Química de 1995.
- Mann, R. y Clegg, G. T., 1975, Gas Absorption with an Unusual Chemical Reaction: The Chlorination of Toluene., *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 97-103.
- Mann, R. y Moyes, H., 1977, Exothermic gas absorption with chemical reaction, *AICHEJ*, **23**, 17-23
- Peaceman, D. W., 1951, Sc. D. Thesis, Mass Inst. Technol., Cambridge.
- Pérez, E. S., Sales, M., Lobo, R. y Viveros, T., 1992, Absorción con reacción química no isotérmica II. Reacciones irreversibles, *AVANCES EN INGENIERIA QUIMICA* 1992, AMIDIQ., 49-54.
- Pérez, E. S., Sales, M., Lobo, R. y Viveros, T., 1993, Absorción con reacción química no isotérmica III. Reacciones complejas, *AVANCES EN INGENIERIA QUIMICA* 1993, AMIDIQ., 55-61.
- Ramachandran, P. A., F., 1984, Gas absorption with complex chemical reactions. A general computational scheme for rate calculations, Am. Chem. Soc. Symposium Series, 85-94
- Secor, R. M. Y Beutler, J. A., 1967, Penetration theory for diffusion accompanied by reversible chemical reaction with generalized kinetics, *AICHEJ*, **13**, 365-373
- Toor, H. L. y Marchello, J. M., 1958, Film-penetration model for mass and heat transfer, *AICHEJ*, **4**, 97-101.
- Van Krevelen, D. W. Y Hoftijzer, P. J., 1948, Kinetics of gas-liquid reactions- general theory., *Rev. Tran.Chim. Pay.*, **Bas 67**, 563-585.
- Villadsen, J. y Michelsen, M. L., 1978, Solution of differential equation models by polynomial approximation, Prentice-Hall.

## APENDICE A

La metodología utilizada para la simulación fué la siguiente:

- i) Escoger el caso de estudio (1 - 9)
- ii) Fijar el valor de  $\gamma$  (3.0, 1.0, 0.5 ó 0.1) y de  $M$ .
- iii) A partir de la Ecs. (3.26) y (3.27) se determina el valor de  $\beta$ .
- iv) Se resuelve el caso isotérmico mediante colocación global. Con el fin de observar la distancia de penetración del soluto en el elemento de líquido.
- v) Se fija el valor de  $\lambda$  y de  $\Delta\tau$ .
- vi) A partir de este conjunto de datos se “corre” el programa (PELPEN.FOR)

## APENDICE B

```

Implicit Double precision(A-H,O-Z)
Character*24 a$,a1$
Common /Uno/ NT1,NG,NC,BETA,GAMA,H1
Common /Dos/ ZLE,EPR,EPS,BETAR,BETAS,H0
Common / Tres/ ROOT(40),AA(40,40),BB(40,40),ROOT1(40)
c          ,A(40,40),B(40,40)
Dimension DIF1(40),DIF2(40),DIF3(40),V2(40),V1(40)
Dimension Y(40),Y1(40),EFEC(1000),Y0(40)
3  Format (F10.6)
4  Format (3F10.6)

c *****
c *
c *  PROGRAMA PARA CALCULAR LA CONC. Y LA TEMP. INTERFACIAL *
c *  UTILIZANDO EL MODELO DE PELICULA-PENETRACION *
c *  MEDIANTE COLOCACION ORTOGONAL EN SPLINE *
c *  Y CRANK NICHOLSON *
c *  11 de Julio de 1995 *
c *  'PELPEN.FOR' *
c *  En esta versión la condición de frontera en X = 1.0 es *
c *  A = 0   y   T = 0 *
c *
c *****
c
c
c ***** Identificación de variables *****
c *
c * N = Numero de puntos interiores en el primer elemento *
c * NT1 = Numero global de puntos en el primer elemento *
c * NG = Numero global de puntos *
c * H0 = Tamano de paso en la variable temporal *
c * BB y AA = Matricez de discretizacion en el primer *
c * subdominio *
c * B y A = Matricez de discretizacion en el segundo *
c * subdominio *
c * H1 = El subdominio en que se divide al dominio *
c *
c *****

a$ = 'datos1.dat'
Open (unit = 8,file = a$)
Read (8,*) a1$

Read (8,*) N
If (N.EQ. 0) Go To 100

NC = N + 1
NT1 = N + 2
NG = NT1 + 2

```

```

c ***** Incremento en el tiempo *****
10 Read (8,*) H0
   Open (7, file = a1$)
   Write (7,*) N
   Write (7,3) H0

c *****
c *   ASIGNACION DE VALORES INICIALES PARA a(i) Y T(i)   *
c *   Y(i) = Valores Iniciales                           *
c *   Y1(i) = Primera suposicion para el Newton          *
c *****

Do j = 1, NG
  Y(j) = 0.0
  Y(NG+j) = 0.0
  Y0(j) = 1.0
  Y0(NG+j) = 1.0
  Y1(j) = 0.5
  Y1(NG+j) = 0.002
End Do
Y1(NG) = 0.0
Y1(2*NG) = 0.0

c *****
c *   BLOQUE DE ASIGNACION DE VALORES A LAS CONSTANTES   *
c *   "estas variables estan definidas en el archivo de datos" *
c *****

ZLE = 100.0
Read (8,*) H1
Read (8,*) EPR
Read (8,*) EPS
Read (8,*) BETAR
Read (8,*) BETAS
Read (8,*) BETA
Read (8,*) GAMA
Read (8,*) ncon
Read (8,*) zierfc

Write (7,3) H1
Write (7,3) EPR,EPS
Write (7,3) BETAR,BETAS
Write (7,3) BETA,GAMA
Write (7,*) ''

c *****
c *   OBTENCION DE LAS RAICES DE LOS POLINOMIOS DE JACOBI   *
c *   LA SUBROUTINA JCOBI SE ENCUENTRA EN DOS.FOR          *
c *****

```

```

ALFA = 1.0
BBETA = -0.5
Call Jcobi(40,N,1,1,ALFA,BBETA,DIF1,DIF2,DIF3,ROOT)

```

```

c *****
c *           MATRICES DE DISCRETIZACION           *
c *****

```

```

Do i = 1, NT1
  Call Dfopr(40,N,1,1,I,1,DIF1,DIF2,DIF3,ROOT,V1)
  Call Dfopr(40,N,1,1,I,2,DIF1,DIF2,DIF3,ROOT,V2)
  Do j = 1, NT1
    AA(i,j) = V1(j)
    BB(i,j) = V2(j)
  End Do
End Do

```

```

c *****
c *           CALCULO DE POLINOMIOS Y MATRICES DEL SEGUNDO SUB. *
c *****

```

```

ALFA = 0.0
BBETA = 0.0
Call Jcobi(40,1,1,1,ALFA,BBETA,DIF1,DIF2,DIF3,ROOT1)

```

```

c *****
c *           MATRICES DE DISCRETIZACION           *
c *****

```

```

Do i = 1, 3
  Call Dfopr(40,1,1,1,I,1,DIF1,DIF2,DIF3,ROOT1,V1)
  Call Dfopr(40,1,1,1,I,2,DIF1,DIF2,DIF3,ROOT1,V2)
  Do j = 1, 3
    A(i,j) = V1(j)
    B(i,j) = V2(j)
  End Do
End Do

```

```

c ***** INICIO DE LA INTEGRACION *****

```

```

nefec = 0
lcon = 0
Tiempo = 0.0
6  If (Tiempo.Lt. 1.0) Then
  Tiempo = Tiempo + H0
  Nban = 0
  Do i = 1, NG
    If (Dabs(Y(i)-Y0(i)).LT.1.E-6) Nban = Nban + 1
    Y0(i) = Y(i)
  End Do

```

```

c ' Si el perfil anterior es igual (1E-6) al actual entonces:

```

```

If (Nban.NE.NG) Then
  Call Newton (Y,Y1)
EndIf
lcon = lcon + 1
If (lcon.eq.ncon) then
  Write (*,3) Tiempo
  Write (*,4) Root(1),Y(1), Y(NG+1)
  Write (7,3) Tiempo
  Do 40 j = 1,NT1
    Write (7,4) Root(j)*H1, Y(j), Y(NG+j)
    Write (*,*) Root(j)*H1, Y(j), Y(NG+j)
40  Continue
  Do 41 j = 1,2
    Write (7,4) H1+(1.-H1)*Root1(1+j),Y(NT1+j),Y(NG+NT1+j)
41  Continue

  Write (7,*) ''
  Write (*,*) ''
  lcon = 0
  nefec = nefec + 1
  suma = 0.0
  Do i = 1, NT1
    suma = suma - AA(1,i)*Dabs(Y(i))/H1
  End Do
  efec(nefec) = suma
Endif
GoTo 6
Endif

c ***** Calculo del factor de Mejora *****
  Call Mejora (nefec,efec,GAMA,zierfc)
  Close (8)
  Close (7)

100 Stop
  End

```

```

Subroutine Newton (Y,Y1)
Implicit Double precision (A-H,O-Z)
Common /Uno/ NT1,NG,NC,BETA,GAMA,H1
Common /Dos/ ZLE,EPR,EPS,BETAR,BETAS,H0
Common / Tres/ ROOT(40),AA(40,40),BB(40,40),ROOT1(40),
c                 A(40,40),B(40,40)
Dimension Y(40),Y1(40),Y0(40),F(40),ZJAC(40,40)

lcont = 0
5  If (lcont.lt. 200) then
    lcont = lcont + 1
    Do i = 1, 2*NG
      Y0(i) = Y1(i)
    End Do

c ***** Llama a la rutina que calcula el jacobiano *****

    Call Jac(Y0,ZJAC)

c ***** Llama a la rutina que calcula la funcion *****

    Call Fun(Y,Y0,F)

    Do i = 1, 2*NG
      ZJAC(i, 2*NG+1) = -F(i)
    End Do

c ***** Se calcula la matriz via un Gauss *****

    Call Gausl(40,40,2*NG,1,ZJAC)

    Do i = 1, 2*NG
      F(i) = ZJAC(i,2*NG+1)
      Y1(i) = Y0(i) + F(i)
    End Do

c
    Do i = 1, 2*NG
      If (Y1(i) .Lt. 0.0) Y1(i) = 0.0
      IF ((Dabs(Y0(i)-Y1(i))).GT. 0.00001) GoTo 5
    End Do

    Do i = 1, 2*NG
      Y(i) = Y1(i)
    EndDo
Else
  Write (*,*) "no converge en 200 iteraciones "
  Stop
Endif

Return
End

```

```

Subroutine Fun (Y, Y1, F)
Implicit Double precision(A-H, O-Z)
Common /Uno/ NT1, NG, NC, BETA, GAMA, H1
Common /Dos/ ZLE, EPR, EPS, BETAR, BETAS, H0
Common / Tres/ ROOT(40), AA(40, 40), BB(40, 40), ROOT1(40),
c           A(40, 40), B(40, 40)
Dimension Y(40), Y1(40), F(40)

C *****
C           CONDICION DE FRONTERA EN X=0
C *****

SUMA0 = 0.0
SUMA1 = 0.0
GEN = EXP(-EPS*Y1(NG+1)/(1.+Y1(NG+1)))
F(1) = Y1(1) - GEN
Do j = 1, NT1
    SUMA0 = SUMA0 + AA(1,j)*Y1(j)
    SUMA1 = SUMA1 + AA(1,j)*Y1(NG+j)
End Do
F(NG+1) = SUMA1 - BETAS*SUMA0

c *****
c           CONDICION DE FRONTERA EN X=1
c *****

F(NG) = Y1(NG)
F(2*NG) = Y1(2*NG)

C *****
C           CALCULO FUNCIONES
C *****

Do i = 2, NC
    SUMA0=0.0
    SUMA1=0.0
    SUMA2=0.0
    SUMA3=0.0

    Do j = 1, NT1
        SUMA0 = SUMA0 + BB(i,j)*Y(j)
        SUMA1 = SUMA1 + BB(i,j)*Y(NG+j)
        SUMA2 = SUMA2 + BB(i,j)*Y1(j)
        SUMA3 = SUMA3 + BB(i,j)*Y1(NG+j)
    End Do

    GENERA = EXP(EPR*Y(NG+i)/(1.+Y(NG+i)))*Y(i)
    GENERA1 = EXP(EPR*Y1(NG+i)/(1.+Y1(NG+i)))*Y1(i)

    F1 = Y(i) + 0.5*H0*(GAMA*SUMA0/H1**2 - BETA*GENERA)
    F(i) = Y1(i) - 0.5*H0*(GAMA*SUMA2/H1**2 -
c           BETA*GENERA1) - F1

    F2 = Y(NG+i) + 0.5*H0*ZLE*(GAMA*SUMA1/H1**2
c           + BETA*BETAR*GENERA)

```

```

      F(NG+i) = Y1(NG+i) - 0.5*H0*ZLE*(GAMA*SUMA3/H1**2
c          + BETA*BETAR*GENERAL) - F2
End Do

SUMA1 = 0.0
SUMA2 = 0.0
SUMA3 = 0.0
SUMA4 = 0.0
SUMA5 = 0.0
SUMA6 = 0.0
SUMA7 = 0.0
SUMA8 = 0.0

Do i = 1, NT1
  SUMA1 = SUMA1 + AA(NT1,i)*Y1(i)
  SUMA2 = SUMA2 + AA(NT1,i)*Y1(NG+i)
End Do
Do i = 1, 3
  SUMA3 = SUMA3 + A(1,i)*Y1(NC+i)
  SUMA4 = SUMA4 + A(1,i)*Y1(NG+NC+i)
  SUMA5 = SUMA5 + B(2,i)*Y(NC+i)
  SUMA6 = SUMA6 + B(2,i)*Y(NG+NC+i)
  SUMA7 = SUMA7 + B(2,i)*Y1(NC+i)
  SUMA8 = SUMA8 + B(2,i)*Y1(NG+NC+i)
End Do
F(NT1) = SUMA1/H1 - SUMA3/(1. - H1)
F(NG+NT1) = SUMA2/H1 - SUMA4/(1. - H1)

  GENERA = EXP(EPR*Y(2*NG-1)/(1.+Y(2*NG-1)))*Y(NG-1)
  GENERAL1 = EXP(EPR*Y1(2*NG-1)/(1.+Y1(2*NG-1)))*Y1(NG-1)

  F1 = Y(NG-1) + 0.5*H0*(GAMA*SUMA5/(1. - H1)**2
c      - BETA*GENERAL)
c      F(NG-1) = Y1(NG-1) - 0.5*H0*(GAMA*SUMA7/(1. - H1)**2 -
c          BETA*GENERAL1) - F1

  F2 = Y(2*NG-1) + 0.5*H0*ZLE*(GAMA*SUMA6/(1. - H1)**2
c      + BETA*BETAR*GENERAL)
c      F(2*NG-1) = Y1(2*NG-1) - 0.5*H0*ZLE*(GAMA*SUMA8
c          /(1. - H1)**2 + BETA*BETAR*GENERAL1) - F2

Return
End

```

```

Subroutine Jac (Y1,ZJAC)
Implicit Double precision (A-H,O-Z)
Common /Uno/ NT1,NG,NC,BETA,GAMA,H1
Common /Dos/ ZLE,EPR,EPS,BETAR,BETAS,H0
Common / Tres/ ROOT(40),AA(40,40),BB(40,40),ROOT1(40),
c                   A(40,40),B(40,40)
Dimension Y1(40),ZJAC(40,40)

c ***** CALCULO DE LA MATRIZ JACOBIANA *****

Do i = 1, 2*NG
Do j = 1, 2*NG
ZJAC(i,j) = 0.0
End Do
End Do

c ***** COND. DE FRONTERA PARA LA *****
c ***** CONCENTRACION EN X = 0.0 *****

ZJAC(1,1) = 1.0
ZJAC(1,NG+1) = EPS*EXP(-EPS*Y1(NG+1)/(1.+Y1(NG+1)))/
c (1.+Y1(NG+1))**2

c ***** COND. DE FRONTERA PARA LA *****
c ***** TEMPERATURA EN X = 0.0 *****

Do i = 1, NT1
ZJAC(NG+1,i) = -BETAS*AA(1,i)
ZJAC(NG+1,NG+i) = AA(1,i)
End Do

c ***** CALCULO DE LOS PUNTOS INTERIORES *****
c ***** DEL PRIMER SUBDOMINIO *****

Do i = 2, NT1-1
Do j = 1, NT1

ZJAC(i,j) = -0.5*H0*GAMA*BB(i,j)/H1**2
ZJAC(NG+i,NG+j) = -0.5*H0*ZLE*GAMA*BB(i,j)/H1**2

End Do
End Do

c ***** CALCULO DE LAS DIAGONALES *****
c ***** DEL PRIMER SUBDOMINIO *****

Do i = 2, NT1-1
ZJAC(i,i) = 1.- 0.5*H0*(GAMA*BB(i,i)/H1**2 - BETA *
c EXP(EPR*Y1(NG+i)/(1.+Y1(NG+1))))
ZJAC(i,NG+i) = 0.5*H0*BETA*EPR*Y1(i)*EXP(EPR*Y1(NG+i)/
c (1.+Y1(NG+1)))/(1.+Y1(NG+1))**2
ZJAC(NG+i,i) = -0.5*H0*ZLE*BETA*BETAR*EXP(EPR*Y1(NG+i)
c /(1.+Y1(NG+1)))

```

```

      ZJAC(NG+i,NG+i) = 1. - 0.5*H0*ZLE*(GAMA*BB(i,i)/H1**2 +
c      BETA*BETAR*EPR*Y1(i)*EXP(EPR*Y1(NG+i)
c      /(1.+Y1(NG+i))))/(1.+Y1(NG+i))**2
      End Do
c ***** CONTINUIDAD ENTRE LOS ELEMENTOS *****

      Do i = 1, NC
        ZJAC(NT1,i) = AA(NT1,i)/H1
        ZJAC(NG+NT1,NG+i) = AA(NT1,i)/H1
      End Do
      ZJAC(NT1,NT1) = AA(NT1,NT1)/H1 - A(1,1)/(1.- H1)
      ZJAC(NG+NT1,NG+NT1) = AA(NT1,NT1)/H1 - A(1,1)/(1.- H1)
      Do i = 1,2
        ZJAC(NT1,NT1+i) = -A(1,1+i)/(1.- H1)
        ZJAC(NG+NT1,NG+NT1+i) = -A(1,1+i)/(1.- H1)
      End Do

c ***** PUNTO INTERIOR DEL SEGUNO SUBDOMINIO *****

      X = NG+NT1+1
      Do i = 1, 3
        ZJAC(NT1+1,NC+i) = -0.5*H0*GAMA*B(2,i)/(1.-H1)**2
        ZJAC(X,NG+NC+i) = -0.5*H0*ZLE*GAMA*B(2,i)/(1.- H1)**2
      End Do
      ZJAC(NT1+1,NT1+1) = 1. - 0.5*H0*(GAMA*B(2,2)/(1.-H1)**2 -BETA
c      *EXP(EPR*Y1(X)/(1.+Y1(X))))
      ZJAC(X,X) = 1. - 0.5*H0*ZLE*(GAMA*B(2,2)/(1.-H1)**2+BETA
c      *BETAR*EPR*Y1(NT1+1)*EXP(EPR*Y1(X)
c      /(1.+Y1(X)))/(1.+Y1(X))**2
      ZJAC(NT1+1,X) = 0.5*H0*BETA*EPR*Y1(NT1+1)*EXP(EPR*Y1(X)/
c      (1.+Y1(X)))/(1.+Y1(X))**2
      ZJAC(X,NT1+1) = -0.5*H0*ZLE*BETA*BETAR*EXP(EPR*Y1(X)
c      /(1.+Y1(X)))

c ***** COND. DE FRONTERA PARA LA *****
c ***** CONC. Y TEMP. EN X = 1.0 *****

      ZJAC(NG,NG) = 1.0
      ZJAC(2*NG,2*NG) = 1.0

      Return
      End

```

```

Subroutine Mejora (nefec,efec,GAMA,zierfc)
Implicit Double precision(A-H,O-Z)
Dimension efec(1000)

EF = 0.0
Do i = 1, nefec,2
  EF = EF + 4.*efec(i)
End Do
Do i = 2, nefec-2,2
  EF = EF + 2.*efec(i)
End Do
EF = (EF + efec(nefec))/(3.*nefec)

If (GAMA.LE.1.3) Then
  EF = (3.14159*GAMA)**0.5*EF/(2.+4.*3.14159**0.5*zierfc)
Else
  EF =EF/(1.+1./(3.*GAMA))
Endif

Write (*,*) "Factor de Mejora"
Write (*,*) EF
Write (7,*) "Factor de Mejora"
Write (7,*) EF

Stop
End

```