



**ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS
PROFESIONALES ZARAGOZA**

**Universidad Nacional Autónoma
de México**



**ANALISIS FENOMENOLOGICO DE SISTEMAS DE
ABSORCION GAS-LIQUIDO CON REACCION
QUIMICA**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A N
JULIO CESAR GARCIA LOPEZ
FERNANDO RAMIREZ ORTEGA
MIGUEL ANGEL VARELA CEDILLO

México, D. F.

1985



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

	Pág.
NOMENCLATURA	I
INTRODUCCION	1
CAPITULO I. CINETICA QUIMICA	3
CAPITULO II. ASPECTOS TERMODINAMICOS	11
CAPITULO III. MODELOS TERMODINAMICOS	19
3.1 Algoritmos para sistemas "ideales"	19
3.1.1 Algoritmos no estequiométricos	19
3.1.2 Algoritmos estequiométricos	23
3.2 Algoritmos para sistemas "reales"	28
3.2.1 Algoritmos indirectos	29
3.2.2 Algoritmos directos	30
3.3 Algoritmos para sistemas adiabáticos	31
CAPITULO IV. ASPECTOS FENOMENOLOGICOS	35
4.1 Ecuación general de transferencia de masa	35
4.2 Difusión molecular	41
4.3 Modelos basados en la difusión molecular	44
4.3.1 Teoría de la película	44
4.3.2 Teoría de la penetración	46
4.3.3 Teoría de la renovación superficial	49
4.3.4 Teoría de la película-penetración	49
CAPITULO V. MODELOS FENOMENOLOGICOS: ABSORCION FISICA	51
5.1 Teoría de la película	52
5.2 Teoría de la penetración	55
5.3 Teoría de la renovación superficial	60
5.4 Teoría de la película-penetración	64
CAPITULO VI. MODELOS FENOMENOLOGICOS: ABSORCION QUIMICA	75
6.1 Régimen de reacción lenta	79
6.2 Régimen de reacción instantánea	83
6.3 Régimen de reacción rápida	94
6.4 Reacción irreversible de primer orden	98
6.4.1 Teoría de la película	99
6.4.2 Teoría de la penetración	103
6.4.3 Teoría de la renovación superficial	109
6.4.4 Teoría de la película-penetración	112

6.5	Reacción reversible de primer orden	123
6.5.1	Teoría de la película	125
6.5.2	Teoría de la penetración	129
6.5.3	Teoría de la renovación superficial	132
6.5.4	Teoría de la película-penetración	134
CAPITULO VII. MODELOS FENOMENOLOGICOS: ABSORCION QUIMICA.		
CASOS DIVERSOS		145
7.1	Reacción irreversible de segundo orden	145
7.1.1	Teoría de la película	146
7.1.2	Teoría de la penetración	150
7.1.3	Teoría de la renovación superficial	156
7.1.4	Teoría de la película-penetración	157
7.2	Absorción con reacción de orden general	159
7.3	Reacción entre dos gases que se absorben simultáneamente	166
7.3.1	Teoría de la película	167
7.3.2	Teoría de la penetración	185
CONCLUSIONES		189
APENDICE A. MODELOS DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD		191
APENDICE B. METODO DE BRIAN, HURLEY Y HASSELTINE		207
BIBLIOGRAFIA		217

NOMENCLATURA

- a Area interfacial o relación de concentraciones C_A/C_{Ai}
- A Componente gaseoso absorbido o factor preexponencial en la ecuación de Arrhenius
- a_i Actividad del componente i
- a_{ji} Número de átomos del elemento j por molécula de la especie química i
- $A_i(t)$ Función de Airy
- a' Variable definida a través de la ecuación (7.95)
- a'' Variable definida a través de la ecuación (7.166)
- b Relación de concentraciones, C_B/C_{Bo}
- $B_i(t)$ Función de Airy
- b_j Cantidad total de átomos-gramo del elemento j en el sistema
- b' Relación de concentraciones, C_{Bo}/C_{Bi}
- c Rango de la matriz formada por los elementos a_{ji}
- C Constante de integración definida a través de la ecuación (7.138)
- $\overline{C_A}$ Transformada de Laplace del tipo "s-multiplicada"
- C_{Ai} Concentración del componente A en la interfase del lado del líquido
- C_{il} Concentración de la especie química i en la fase l
- $\overline{C_i}$ Composición admisible del componente i
- C_T Concentración total del sistema
- C_{Xo} Concentración del componente X en el seno del líquido
- D_A Difusividad del componente A en la fase líquida
- D_{PA} Relación de difusividades, D_p/D_A
- E Energía de activación de reacción o representa los elementos químicos presentes en el sistema
- $\text{erf}(x)$ Función error = $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-\eta^2) d\eta$
- $\text{erfc}(x)$ Función error complementaria = $1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-\eta^2) d\eta$
- F Función elíptica de Weierstrass

II

f_i	Fugacidad del componente i en la solución
f_i°	Fugacidad del componente i puro a la temperatura del sistema y a una presión fija en el estado de referencia
F_{il}	$\mu_{il}/(RT)$
G	Energía libre de Gibbs
G^t	Energía libre de Gibbs total del sistema
ΔH°	Calor normal de reacción
I	Fuerza iónica
ierfc	Integral de la función error complementaria
J	Plano de reacción (teoría de la película) o variable definida a través de la ecuación (7.77)
K	Constante de equilibrio en función de concentraciones
K_a	Constante de equilibrio en función de actividades
k_L	Coefficiente de transferencia de masa químico (absorción con reacción)
k_L°	Coefficiente de transferencia de masa físico (absorción sin reacción)
k_n	Constante de velocidad de reacción cuyo orden es igual a n
K_s	$(k_1 + s)/D_A$
K_1	Inverso de la constante de equilibrio K
K_2	Variable definida a través de la ecuación (7.69)
L	Espesor del elemento del fluido en la teoría de la película-penetración
m	Molaridad
M	Variable definida a través de la ecuación (6.95)
M_z	$\sqrt{M'}$
M'	Variable definida a través de la ecuación (7.13)
M_3	Variable definida a través de la ecuación (7.66) ó (7.74)
M_4	Variable definida a través de la ecuación (7.67)
M_5	Variable definida a través de la ecuación (7.78)
M_6	Variable definida a través de la ecuación (7.108)

III

\bar{N}_A	Flux de masa global del componente A (base molar)
N_{Aj}	Flux de masa del componente A en la dirección j (base molar)
n_{ij}	Número de moles de la especie química i en la fase l
P	Presión absoluta o número de fases en el sistema
P_i^o	Presión de vapor del componente i
P^*	Variable definida a través de la ecuación (7.47)
q	$C_{Bo}/(\nu C_{Ai})$
Q	$k_2 C_{Bo}/s$
q'	$C_{Bi}/(\nu C_{Ai})$
q''	$1/q'$
r	D_B/D_A
R	Constante universal de los gases o número de reacciones independientes en un sistema
r_{avg}	Velocidad de reacción promedio
r_i	Velocidad de reacción del componente i
r'	$1/r$
R_l	M'
s	Velocidad de renovación superficial
S^t	Entropía total del sistema
t	Tiempo o variable definida a través de la ecuación (7.142)
T	Temperatura absoluta o variable definida a través de la ecuación (7.68)
t^*	Tiempo de contacto en la teoría de la penetración
t_{cs}	Tiempo de saturación química
t_D	Tiempo de difusión
t_{ps}	Tiempo de saturación física
t_r	Tiempo de reacción
u	Variable definida a través de la ecuación (6.182)
U	Variable definida a través de la ecuación (6.208)
V	Volumen del líquido o variable definida a través de la ecuación (6.209)

IV

V_i	Volumen del componente puro i líquido
V^t	Volumen total del sistema
W	Variable definida a través de la ecuación (6.207)
x_{il}	fracción mol del componente i en la fase l
y	Grado de Saturación
Y	x/δ
Y_A	C_A/C_{Ai}
Y_B	C_B/C_{Bi}
y_i	Fracción mol del componente i en la fase vapor
z	Variable definida a través de la ecuación (7.29)
z_1	Número de moles de las especies inertes presentes en la fase l.

Letras Griegas

α	Concentración total del componente absorbido ya sea en su forma física o químicamente combinada o variable definida por la ecuación (6.138) o variable definida por la ecuación (6.193)
α_i	Coefficientes de la expresión polinomial que representa la capacidad calorífica en función de la temperatura
α_i^*	Concentración total de la especie química A en equilibrio en la interfase
α_o	Concentración total de la especie absorbida en el seno del líquido
α'	Variable definida a través de la ecuación (7.130)
β	Variable expresada en la ecuación (6.68)
β_i	Coefficientes de la expresión polinomial que representa la capacidad calorífica en función de la temperatura
β'	Variable definida a través de la ecuación (6.195) o variable definida a través de la ecuación (7.131)
γ	Variable definida a través de la ecuación (7.101)

γ_i	Coefficiente de la expresión polinomial que representa la capacidad calorífica en función de la temperatura o coeficiente de actividad de la especie química i
γ	Variable definida a través de la ecuación (7.168)
δ	Espesor de la película en la interfase (teoría de la película)
η	$x/\sqrt{4D_A t}$
η_1	$\sqrt{B/D_A}$
η'	$\eta - \sqrt{k_1 t}$
θ	$k_2 C_{B_0} t^*$
θ_j	Número de átomos en B_j de algún elemento que no está presente en el componente absorbido
Λ	$\mu_{ij}^0/(RT)$
λ	Profundidad de penetración del componente absorbido en un elemento de fluido
λ_j	Multiplicador de Lagrange
μ_{i1}	Potencial químico de la especie química i en la fase 1
μ_1	Variable definida a través de la ecuación (6.188)
μ_2	Variable definida a través de la ecuación (6.214)
μ_{-2}	Variable definida a través de la ecuación (6.215)
μ_3	Variable definida a través de la ecuación (6.228)
μ_{-3}	Variable definida a través de la ecuación (6.229)
μ'	Variable definida a través de la ecuación (7.129)
ν	Coefficiente estequiométrico
ν_i	Coefficiente estequiométrico de la especie química i (positivo para los productos y negativo para los reactivos)
ξ	Avance de reacción
ξ^*	Variable definida a través de la ecuación (6.47)
ξ'	Variable definida a través de la ecuación (7.102)
ρ_A	Densidad molar del componente A
σ	$(C_A - C_{A_0}) / (C_{A1} - C_{A_0})$

VI

σ_j	Número de moles del componente absorbido que se encuentran químicamente combinados en el componente B_j
τ	Variable definida a través de la ecuación (7.143)
ϕ	Factor de mejoramiento
ϕ_{ij}	Coefficiente de fugacidad del componente i en la fase j
ϕ_∞	Factor de mejoramiento con reacción instantánea
ϕ'	Variable definida a través de la ecuación (6.105)
ψ	Función de distribución edades-superficie de la teoría de la renovación superficial
Ω	Relación del tiempo de difusión y tiempo de reacción
ω	Grupo adimensional = $D_A/(sL^2) = \alpha M$
ω'	Variable definida a través de la ecuación (6.105a)

***"La ciencia es el capitán y la práctica es el soldado. . .
La persona que se enamora de la práctica sin la ciencia
es como el navegante que quiere manejar su Nave
sin brújula ni timón y, por consiguiente, no sabe a
dónde va".***

Leonardo Da Vinci

INTRODUCCION

Los fenómenos que involucran la transferencia de masa aparecen con bastante frecuencia en la naturaleza. En el caso particular de la Ingeniería Química, el estudio de dicho tema es de gran importancia.

La mayoría de los procesos químicos requieren que la materia prima utilizada y/o los productos obtenidos cumplan con ciertas condiciones de pureza, razón por la cual, los procesos de separación juegan un papel muy importante en la recuperación de una especie química a partir de una mezcla.

La aplicación eficaz de los procesos de separación trae como consecuencia una disminución tanto en el tamaño del equipo empleado como en los costos de operación. Esto implica que, el comprender totalmente las características de un proceso de separación dado, puede llevar a proponer nuevas alternativas en dicho proceso o bien a mejorar las ya existentes.

De los procesos de separación, los más importantes son aquéllos que involucran las fases gaseosa y líquida, y se debe a que la mayoría de éstos se llevan a cabo en esta forma. La absorción gas-líquido es un ejemplo de este tipo de procesos y se le ha utilizado muy ampliamente en la industria química.

Al igual que cualquier proceso de transferencia de masa la absorción gas-líquido lleva implícito una fuerza directriz cuya magnitud produce que dicho fenómeno se lleve a cabo en forma lenta o rápida. Comúnmente, dicha fuerza se representa a través del gradiente de concentración. A medida que se lleva a cabo la transferencia de masa, la fuerza directriz disminuye hasta un punto tal que la transferencia ya no es apreciable. Si el componente que está siendo absorbido es removido de la fase líquida, trae como consecuencia que la disminución de la fuerza directriz sea menos rápida. Una de las formas de lograrlo es si el componente absorbido reacciona en la fase líquida.

De esta manera, la presencia simultánea de los fenómenos de absorción gas-líquido y reacción química, cobran gran importancia dentro de los procesos de separación, motivo por el cual, se aborda el tema de absorción gas-líquido con reacción química en el presente trabajo.

Para poder analizar cualquier proceso de transferencia de masa es indispensable conocer las características en el equilibrio del sistema en estudio, por esta razón, es necesario presentar las principales relaciones del equilibrio líquido-vapor y describir algunos modelos termodinámicos que permitan estimar las características de dicho equilibrio.

El estudio de la absorción gas-líquido con reacción química se ha hecho en base a modelos empíricos, sin prestar mucha importancia al aspecto fenomenológico, por tal motivo, en este trabajo se analizan los principales modelos fenomenológicos, de tal forma, que pueda ser utilizado como fuente de información para posteriores estudios orientados a sistemas de absorción gas-líquido con reacción química de cualquier naturaleza, sobre todo en el diseño del equipo correspondiente.

Por lo tanto, para este trabajo se tienen los siguientes objetivos:

1. Establecer los principales parámetros y variables que afectan los sistemas de absorción gas-líquido con reacción química.
2. Describir los principales modelos termodinámicos que rigen los sistemas de absorción gas-líquido con reacción química.
3. Analizar los principales modelos fenomenológicos que rigen los procesos de absorción gas-líquido con reacción química.

"Acido carbónico seco, mezclado con amoniaco seco, genera un compuesto sólido blanco formado por la unión de una molécula de ácido carbónico con dos de amoniaco. Si es calentado, este sólido genera gases, que a partir de sus propiedades, los químicos los han identificado como una mezcla de ácido carbónico y amoniaco".

P. Duhem

CAPITULO I

CINETICA QUIMICA

La cinética química es el estudio de la velocidad y del mecanismo mediante los cuales una especie química se transforma en otra. Debido a que para el presente trabajo, la cinética es de vital importancia, se presentan a continuación los aspectos fundamentales del tema. Es de hacer notar que únicamente se tratan los casos de cinética homogénea puesto que las reacciones de interés, para este trabajo, se llevan a cabo en la fase líquida.

Una reacción química se define como el fenómeno en el cual se producen una o más especies químicas, llamadas productos, a partir de otras diferentes, denominadas reactivos. La velocidad a la que se consume o produce una especie química i recibe el nombre de velocidad de reacción (r_i). Para el caso de un sistema cerrado, a temperatura y volumen constantes y perfectamente mezclado, la velocidad de reacción de un reactivo i está dada por la siguiente ecuación:

$$r_i = - \frac{dc_i}{dt} \quad (1.1)$$

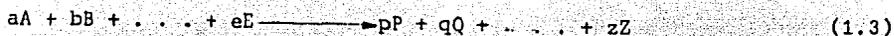
mientras que, en el caso en el que i representa un producto, su velocidad de reacción es:

$$r_i = \frac{dc_i}{dt} \quad (1.2)$$

donde C_i es la concentración de la especie i , en moles por unidad de volumen y t el tiempo.

Sin embargo, para el caso de la absorción con reacción química no se tiene un sistema cerrado, ya que, la absorción del gas i implica que éste se difunda y reaccione desde la interfase gas-líquido, por lo tanto, la velocidad de reacción resulta ser una velocidad local debido a que r_i varía en cada punto del sistema como consecuencia de los gradientes de concentración de los productos y/o reactivos en la fase líquida.

Considérese la siguiente reacción irreversible:



en donde A, B, E, P, Q y Z representan a las especies químicas y a, b, e, p, q y z sus coeficientes estequiométricos respectivos. La velocidad de reacción para el componente A se representa, en una gran cantidad de casos, de la siguiente manera:

$$r_A = k_n f(C_A, C_B, \dots, C_E) \quad (1.4)$$

donde k_n es la constante de velocidad de reacción, mientras que $f(C_A, C_B, \dots)$ es alguna función que representa la forma en que se relaciona la concentración de los reactivos con la velocidad de reacción. Si el orden de la reacción y la estequiometría coinciden, dicha función es el producto de los reactivos elevados cada uno a su coeficiente estequiométrico correspondiente, de tal manera que, la expresión de velocidad de reacción es:

$$r_A = k_n C_A^a C_B^b \dots C_E^e \quad (1.5)$$

en este caso, el orden de la reacción, n, está dado por la suma de los exponentes de las distintas concentraciones en la expresión de velocidad de reacción, es decir:

$$n = a + b + \dots + e \quad (1.6)$$

En lo que respecta a una reacción reversible, se acostumbra hablar de dos velocidades de reacción, siendo una la velocidad de desaparición de los reactivos y formación de los productos, denominada velocidad de reacción hacia adelante o directa; mientras que la otra, llamada velocidad de reacción hacia atrás o inversa, es la velocidad de la desaparición de los productos y la formación de los reactivos. Sea la siguiente reacción reversible:



Si el orden de la reacción y la estequiometría coinciden, la velocidad hacia adelante es:

$$r_1 = k_2 C_A C_B$$

mientras que, en el sentido inverso es:

$$r_2 = k_2' C_P C_Q$$

Si $r_1 > r_2$, entonces se forman mayor número de moléculas de P y Q que de A y B, por lo cual, las concentraciones C_A y C_B disminuyen, mientras que C_P y C_Q aumentan. Si $r_1 < r_2$ se forman mayor número de moléculas de A y B que de P y Q, es decir, aumentan C_A y C_B y disminuyen C_P y C_Q . Sin embargo, la forma general de la velocidad de reacción reversible es expresada a través de la velocidad de reacción neta, por ejemplo, para el reactivo A se tiene que:

$$r_A = k_2 C_A C_B - k_2' C_P C_Q \quad (1.8)$$

o

$$r_A = r_1 - r_2 \quad (1.9)$$

Estas ecuaciones indican el hecho de que al momento que se da origen a los productos, éstos se transforman para dar lugar a los reactivos y, se dice, que se tiene el equilibrio químico cuando la velocidad de formación de los productos es igual a la velocidad de formación de los reactivos; si bien, macroscópicamente no tiene lugar ninguna transformación visible, microscópicamente existe un equilibrio dinámico. De la ecuación (1.9) se tiene que en el equilibrio:

$$r_A = 0$$

por lo cual

$$r_1 = r_2$$

o

$$k_2 C_A C_B = k_2' C_P C_Q \quad (1.10)$$

rearrgando la ecuación (1.10) se obtiene la constante de equilibrio de la reacción correspondiente:

$$K = \frac{k_2}{k_2'} = \frac{C_P C_Q}{C_A C_B} \quad (1.11)$$

Es importante mencionar que la ecuación (1.11) representa a la constante de equilibrio en las condiciones ideales, es decir, bajas presiones (en la fase gaseosa) y solución diluida (fase líquida). La manera de plasmar en forma rigurosa la constante de equilibrio es en función de las actividades y no de las concentraciones, según se muestra a continuación:

$$K_a = \frac{a_P a_Q}{a_A a_B} \quad (1.12)$$

Como se mencionó anteriormente, el orden de una reacción es la suma de los exponentes a los que se encuentran elevadas las concentraciones, de acuerdo a la ecuación (1.6). Así, se tienen reacciones de orden cero, de primer orden, de segundo orden, etc. Las expresiones de velocidad de reacción de orden cero hasta la de segundo orden se muestran a continuación, con su respectivo esquema de reacción:

a) Reacción de orden cero:



$$r_A = k_0 \quad (1.13)$$

b) Reacción de primer orden:



$$r_A = k_1 C_A \quad (1.14)$$

c) Reacción de segundo orden:



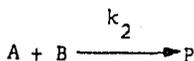
$$r_A = k_2 C_A^2 \quad (1.15)$$

o bien:



$$r_A = k_2 C_A C_B \quad (1.16)$$

También existen reacciones de pseudo primer orden, las cuales se caracterizan por ser reacciones de un orden mayor a uno, pero con la diferencia de que en el sistema de reacción, uno de los reactivos se encuentra en mucho menor proporción con respecto a los demás; por lo tanto, la variación en la concentración (debido a la reacción) de los componentes restantes es insignificante, pudiéndose considerar sus concentraciones constantes. Sea la reacción:



esta reacción correspondería a una de segundo orden, cuya velocidad de reacción es:

$$r_A = k_2 C_A C_B$$

Sin embargo, si se considera que la concentración de la especie química B es mucho mayor que la concentración de la especie A, es válido suponer que:

$$k_1' = k_2 C_B = \text{constante}$$

De aquí que, la reacción de segundo orden se transforme en una de pseudo primer orden, es decir:

$$r_A = k_1' C_A$$

Es posible también obtener expresiones de velocidad de reacción más complejas cuando se tienen varias reacciones, ya sea en serie o en paralelo. Para el caso de una reacción en serie, también llamada consecutiva, la representación es la siguiente:



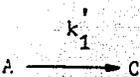
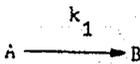
las ecuaciones de velocidad de reacción para cada una de las especies tienen la siguiente forma:

$$r_A = k_1 C_A \quad (1.18)$$

$$r_B = k_1 C_A - k_1' C_B \quad (1.19)$$

$$r_C = k_1' C_B \quad (1.20)$$

Para el caso de una reacción paralela o simultánea las expresiones para la velocidad de reacción se muestran a continuación:



$$r_A = k_1 C_A + k_1' C_A = C_A (k_1 + k_1')$$

$$r_B = k_1 C_A$$

$$r_C = k_1' C_A$$

En este caso y en el anterior, se consideran relaciones de primer orden con fines ilustrativos; no obstante, el orden de cada una de las reacciones puede ser distinto.

Es indudable la posibilidad de que existan sistemas con un esquema de reacción más complejo, que pueda involucrar simultáneamente reacciones en serie y/o paralelo y de orden superior.

Ahora bien, es importante mencionar que la constante de velocidad de reacción es un término que depende marcadamente de la temperatura. Arrhenius propuso una expresión que representa dicha dependencia; actualmente se le conoce como ley de Arrhenius y es:

$$k_n = A \exp(-E/RT) \quad (1.21)$$

donde:

A = Factor preexponencial o factor de frecuencia

E = Energía de activación de la reacción

R = Constante universal de los gases

T = Temperatura absoluta.

Existen otras formas análogas de expresar la funcionalidad de la constante de velocidad de reacción con respecto a la temperatura, como las propuestas por la Teoría de Colisiones y la Teoría del Estado de Transición. Sin embargo, no es propósito de este trabajo abordar casos no isotérmicos, razón por la cual, no se profundiza en este tema.

Se considera que con lo anteriormente expuesto se muestran los elementos suficientes para comprender más fácilmente la nomenclatura e información con respecto a la cinética química asociada al tema de absorción gas-líquido con reacción química.

"Me niego a creer que Dios juegue a los dados con el Mundo."

Albert Einstein

CAPITULO II

ASPECTOS TERMODINAMICOS

El fenómeno de absorción es un proceso que se lleva a cabo cuando las dos fases se ponen en contacto y uno o más componentes solubles de la fase gaseosa se disuelven en la fase líquida hasta que se alcanza el equilibrio termodinámico, punto en el cual, la transferencia neta de masa es igual a cero. Para estimar las composiciones en este punto se han desarrollado varios algoritmos termodinámicos, algunos de los cuales, han sido orientados hacia la obtención de un tratamiento matemático eficiente para el caso de sistemas multicomponentes y multifásicos. Los datos de equilibrio son útiles para diseñar un proceso de absorción, y para el caso de absorción química, la importancia de contar con un modelo termodinámico confiable radica en lo siguiente:

1. Permite la interpolación de datos de equilibrio líquido-vapor, y es una base para estimar la cantidad de líquido que se requiere para absorber una cantidad determinada de componentes solubles de la fase gaseosa. En la mayoría de los procesos se trata siempre de regenerar el disolvente utilizado durante la absorción; en este caso, es importante contar con los datos de equilibrio para determinar los requerimientos de vapor para "empobrecer" el disolvente (desorción).
2. Permite la extrapolación de datos hacia regiones donde se trabaja con soluciones muy diluidas o muy concentradas, en donde, la medición experimental no es exacta.
3. El modelo puede emplearse para clasificar los disolventes químicos de manera tal que permita su fácil selección.

En este capítulo se expone la base conceptual de los modelos termodinámicos.

Cualquier modelo termodinámico que pretenda predecir las condiciones en el equilibrio de cualquier sistema debe de partir de ciertos criterios generales de equilibrio.

El criterio más general es el que se obtiene a partir del concepto de la energía libre de Gibbs y que se representa de la siguiente manera:

$$(dG^t)_{T,P} = 0 \quad (2.1)$$

Esta ecuación significa que un sistema cerrado se encuentra en equilibrio cuando la energía libre de Gibbs total del sistema es un mínimo respecto a cualquier cambio a la presión y temperatura dadas.

De la definición de la energía libre de Gibbs se pueden derivar otros criterios de equilibrio que bajo ciertas condiciones son de mayor utilidad.

La ecuación que representa la diferencial total de la energía libre de Gibbs en una sola fase es:

$$dG^t = S^t dT + V^t dP + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (2.2)$$

en esta ecuación se pone de manifiesto la dependencia de la energía libre de Gibbs con la temperatura, presión y número de moles de las n especies químicas existentes en el sistema.

Cuando el proceso se lleva a cabo a temperatura y presión constantes, la ecuación (2.2) se reduce a la siguiente expresión:

$$(dG^t)_{T,P} = \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (2.3)$$

Esta última ecuación también puede obtenerse a partir de la relación entre la energía libre de Gibbs y el potencial químico μ_i :

$$G^t = \sum_{i=1}^n \mu_i n_i \quad (2.4)$$

por lo que:

$$dG^t = \sum_{i=1}^n n_i d\mu_i + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (2.5)$$

de la ecuación (2.2) es fácil demostrar que:

$$\sum_{i=1}^n n_i d\mu_i = V^t dP - S^t dT \quad (2.6)$$

que, a presión y temperatura constantes, conducen a la siguiente ecuación:

$$\sum_{i=1}^n n_i d\mu_i = 0 \quad (2.7)$$

que al ser sustituida en la ecuación (2.5) lleva a la expresión (2.3).

Respecto a la ecuación (2.3), el cambio en el número de moles se debe a la presencia de una o varias reacciones químicas. Si en el sistema considerado ocurre una reacción, el cambio en el número de moles puede representarse por el producto $\nu_i d\xi$, donde ξ es el avance de reacción y ν_i es el coeficiente estequiométrico de la especie química i en la reacción (positivo para los productos y negativo para los reactivos).

De esta manera, la ecuación (2.3) queda expresada por:

$$(dG^t)_{T,P} = \sum_{i=1}^n \mu_i \nu_i d\xi \quad (2.8)$$

de donde se deduce una nueva condición de equilibrio químico:

$$\left(\frac{dG^t}{d\xi} \right)_{T,P} = \sum_{i=1}^n \mu_i \nu_i = 0 \quad (2.9)$$

Por otro lado, se sabe que el potencial químico μ_i está definido por la siguiente expresión:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^\circ} \right) \quad (2.10)$$

en donde μ_i° representa la energía libre molar de Gibbs estándar del componente i , f_i es la fugacidad parcial del componente i en la solución y f_i° representa la fugacidad del componente i puro a la temperatura del sistema y a una presión fija en el estado de referencia. Si el componente i se encuentra en la fase gaseosa:

$$f_{iV} = y_i \phi_{iV} P \quad (2.11)$$

en donde y_i y ϕ_{iV} son la fracción mol y el coeficiente de fugacidad del componente i en la fase gaseosa, respectivamente, siendo P la presión del sistema. Si, por el contrario, el componente i

se encuentra en la fase líquida, entonces la fugacidad es igual a:

$$f_{i,l} = x_i \gamma_i f_i^{\circ} \quad (2.12)$$

en donde x_i es la fracción mol del componente i en la fase líquida, γ_i es el coeficiente de actividad del componente i y f_i° es la fugacidad del componente i puro a la temperatura y presión del sistema. Cabe mencionar que existen otras expresiones para $f_{i,l}$, pero la ecuación (2.12) es la que se maneja comúnmente.

En los procesos de absorción con reacción química, ésta última ocurre en la fase líquida, razón por la cual se trata con un poco más de detalle el aspecto termodinámico en esta fase.

Sustituyendo la ecuación (2.12) en la ecuación (2.10) se obtiene la siguiente relación:

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,l}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{x_i \gamma_i f_i^{\circ}}{f_i} \right) \quad (2.13)$$

Es importante introducir aquí el concepto de actividad a_i , el cual se define como:

$$a_i = x_i \gamma_i \frac{f_i^{\circ}}{f_i} \quad (2.14)$$

Comúnmente, a moderadas y bajas presiones la fugacidad del componente i líquido es independiente de la presión, por lo que, el término f_i°/f_i de la ecuación (2.14) se considera igual a la unidad. Por lo tanto:

$$a_i = x_i \gamma_i \quad (2.15)$$

Cuando se tienen presiones elevadas, la ecuación (2.15) se corrige utilizando la siguiente expresión, llamada corrección de Poynting:

$$\frac{f_i^{\circ}}{f_i} = \exp \int_{p_i}^P \frac{V_i(T,P)}{RT} dP \quad (2.16)$$

donde V_i es el volumen del componente i líquido.

De esta forma la ecuación (2.13) se puede representar de la siguiente manera:

$$\mu_{i1} = \mu_{i1}^{\circ} + RT \ln(a_i) \quad (2.17)$$

Sustituyendo la ecuación (2.17) en la ecuación (2.9) se obtienen las siguientes expresiones:

$$\ln \prod_{i=1}^n a_i^{v_i} = - \frac{\sum_{i=1}^n v_i \mu_{i1}^{\circ}}{RT} \quad (2.18)$$

$$K_a = \prod_{i=1}^n a_i^{v_i} \quad (2.19)$$

$$\sum_{i=1}^n v_i \mu_{i1}^{\circ} = \Delta G^{\circ} \quad (2.20)$$

$$\ln(K_a) = - \frac{\Delta G^{\circ}}{RT} \quad (2.21)$$

Al sustituir la ecuación (2.15) en la ecuación (2.19) se tiene que:

$$K_a = \prod_{i=1}^n (\gamma_i x_i)^{v_i} \quad (2.22)$$

A menudo, es más práctico emplear la constante de equilibrio de una reacción en función de concentraciones que en función de composiciones. Debido a ésto, partiendo de la ecuación (2.22) se obtiene lo siguiente:

$$\text{Se sabe que: } C_i = C_T x_i \quad (2.23)$$

en donde C_T es la concentración total de la solución y C_i la concentración del componente i en la solución. Por lo tanto:

$$K = K_a C_T^v = \prod_{i=1}^n (\gamma_i x_i)^{v_i} C_T^v \quad (2.24)$$

en donde: $\nu = \sum \nu_i$; así:

$$K = \prod_{i=1}^n (\gamma_i C_i)^{\nu_i} \quad (2.25)$$

El problema que se presenta en esta ecuación es el cálculo del coeficiente de actividad γ_i . Actualmente, no hay un método general confiable para estimar los coeficientes de actividad.

No obstante, bajo ciertas condiciones del sistema, ya sea que se tenga solución "ideal" y/o el componente i se encuentra a alta concentración (regla de Lewis y Randall), se puede considerar que $a_i = x_i$.

A pesar de estas condiciones "límite", es frecuente encontrarse con sistemas no "ideales" en los cuales es necesario calcular el coeficiente de actividad, debido a esto, se han desarrollado varios modelos para tratar de solucionar dicho problema. Para el caso de especies moleculares, dichos modelos se clasifican en dos grandes grupos: a) Modelos de Coeficiente de Actividad Molecular (Wilson, NRTL, UNIQUAC, etc.); y, b) Modelos de Contribución de Grupos (ASOG, UNIFAC, etc.).

También existen modelos para el cálculo de coeficientes de actividad de sistemas que contienen especies iónicas y/o moleculares, tales como la ecuación de Debye-Hückel, ecuación de Davies, ecuación de Brønsted-Guggenheim, etc. Algunos de estos modelos se muestran en el Apéndice A.

En lo que se refiere al equilibrio físico entre fases, la condición de equilibrio más utilizada es la siguiente:

$$f_{iv} = f_{il} \quad (2.26)$$

Esta última ecuación es de gran utilidad debido a las simplificaciones que se pueden realizar bajo ciertas condiciones del sistema en estudio. El cálculo de las fugacidades respectivas se puede efectuar a través de las ecuaciones (2.11) y (2.12). Sin embargo, cuando la fase vapor y la fase líquida tienen comportamiento "ideal", las ecuaciones (2.11), (2.12) y (2.26) se simplifican a la Ley de Raoult:

$$y_i = x_i \frac{P_i^{\circ}}{P} \quad (2.27)$$

donde P_i° es la presión de saturación del componente i .

No obstante, la Ley de Raoult proporciona sólo una solución poco aproximada y, por lo tanto, el coeficiente de actividad y fugacidad juegan un papel clave en los cálculos del equilibrio líquido-vapor.

Para calcular el coeficiente de fugacidad en la fase vapor se puede partir de alguna ecuación de estado, tal como Peng-Robinson, estados correspondientes, etc.

Para sistemas "reales" y a bajas presiones es una buena aproximación considerar que tanto el coeficiente de actividad como la fugacidad f_{il} son independientes de la presión, por lo que, la relación del equilibrio líquido-vapor se reduce a:

$$f_{il} = P_i^{\circ} \phi_i^{\text{sat}} \quad (2.28)$$

$$y_i \phi_{iv} P = x_i \gamma_i P_i^{\circ} \phi_i^{\text{sat}} \quad (2.29)$$

el coeficiente de fugacidad de saturación ϕ_i^{sat} puede evaluarse a través de una ecuación de estado para la fase vapor.

Por otro lado, es importante resaltar la dependencia de las propiedades antes mencionadas respecto a la temperatura; propiedades como: fugacidad, coeficiente de actividad, constante de equilibrio, potencial químico y energía libre de Gibbs.

En lo que se refiere a la funcionalidad de la constante de equilibrio y el cambio de la energía libre de Gibbs estándar de una reacción con respecto a la temperatura, ésta se obtiene a partir de la relación de Gibbs-Helmholtz:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G^{\circ}}{RT} \right) = - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} \quad (2.30)$$

integrando esta ecuación y basándose en las siguientes ecuaciones:

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_{\circ} + \int \Delta C_p dT \quad (2.31)$$

$$\Delta C_p = \Delta \alpha + \Delta \beta T + \Delta \gamma T^2 \quad (2.32)$$

$$\Delta \alpha = \sum_{i=1}^n \nu_i \alpha_i \quad (2.33)$$

$$\Delta \beta = \sum_{i=1}^n \nu_i \beta_i \quad (2.34)$$

$$\Delta \gamma = \sum_{i=1}^n \nu_i \gamma_i \quad (2.35)$$

se puede demostrar que:

$$\ln(K) = -\frac{\Delta H_o}{RT} + \frac{\Delta \alpha}{R} \ln(T) + \frac{\Delta \beta}{2R} T + \frac{\Delta \gamma}{6R} T^2 + I \quad (2.36)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H_o - \Delta \alpha T \ln(T) - \frac{\Delta \beta}{2} T^2 - \frac{\Delta \gamma}{6} T^3 - IRT \quad (2.37)$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H_o + \Delta \alpha T + \frac{\Delta \beta}{2} T^2 - \frac{\Delta \gamma}{3} T^3 \quad (2.38)$$

en donde ΔH° representa la entalpía normal de reacción y ΔH_o e I son constantes de integración, mientras que α_i , β_i y γ_i representan los coeficientes de la expresión polinomial de la capacidad calorífica del componente i.

Los conceptos anteriormente expuestos representan la base fundamental del equilibrio químico y del equilibrio entre fases, marco de referencia para los modelos termodinámicos que se describen en el siguiente capítulo.

"...he aquí mi secreto. Es muy sencillo: Sólo se ve con el corazón. Lo esencial es invisible para los ojos".

Antoine de Saint-Exupéry

CAPITULO III

MODELOS TERMODINAMICOS

Una vez que se han descrito brevemente las bases teóricas se analizan algunos modelos termodinámicos para el cálculo de las composiciones en el equilibrio.

Como se menciona en el capítulo anterior, actualmente se cuenta con un gran número de algoritmos termodinámicos, los cuales se han ido perfeccionando, sobre todo en lo que refiere al tratamiento numérico eficiente de problemas que involucran sistemas multifásicos y/o multicomponentes, ya sean "ideales" o "reales".

3.1 Algoritmos para sistemas "ideales"

Dada la variedad de dichos algoritmos, Smith (61) los ha clasificado en dos grandes grupos: a) algoritmos no estequiométricos y b) algoritmos estequiométricos.

3.1.1 Algoritmos no estequiométricos

Este tipo de algoritmos tienen como característica principal que la resolución del sistema de ecuaciones generado depende de ciertas restricciones, tales como, el balance de masa y que el número de moles de las especies químicas presentes en el sistema no puede ser negativo. Uno de los primeros modelos termodinámicos de este tipo fue propuesto por White, et. al. (65) en el año de 1958 y comúnmente se le conoce como método Rand. A partir de entonces, se han desarrollado otros algoritmos, algunos de los cuales pretenden ser más generales, pero con el mismo fundamento termodinámico.

El planteamiento del problema (independientemente del algoritmo a utilizar) es el siguiente: considérese un sistema formado por n especies químicas y P fases a una temperatura T_1 y presión P_1 iniciales. De igual manera, considérense las z_1 moles de las especies inertes presentes en cada fase i , así como la cantidad total de átomos-gramo b_j de cada uno de los E elementos existentes en el sistema. Se desea encontrar el número de moles de cada especie presente en cada una de las fases del sistema en el equilibrio termodinámico.

Para ésto, los algoritmos no estequiométricos parten de las siguientes relaciones:

De la ecuación (2.4) se tiene que la energía libre de Gibbs total de un sistema multifásico y multicomponente es igual a:

$$G^t = \sum_{l=1}^P \sum_{i=1}^n \mu_{il} n_{il} \quad (3.1)$$

en donde n_{il} y μ_{il} representan el número de moles y el potencial químico de la especie i en la fase l , respectivamente. Para los casos que se tratan en este trabajo $P = 2$; es decir, hay dos fases: una gaseosa y otra líquida; sin embargo, no hay que olvidar la posibilidad de que se forme algún sólido debido a alguna reacción química.

Al minimizar la energía libre de Gibbs, ésta debe de estar sujeta a la restricción del balance de masa:

$$\sum_{l=1}^P \sum_{i=1}^n a_{ji} n_{il} = b_j \quad (j=1, \dots, c) \quad (3.2)$$

y, además, se sabe que:

$$n_{il} \geq 0 \quad (i=1, \dots, n) \quad (3.3)$$

c es el rango de la matriz A : matriz formada por los elementos a_{ji} , en donde a_{ji} representa el número de átomos del elemento j por molécula de la especie i . Comúnmente, c coincide con el número de elementos E presentes en el sistema.

De la ecuación (3.2) se tiene que:

$$b_j - \sum_{l=1}^P \sum_{i=1}^n a_{ji} n_{il} = 0 \quad (j=1, \dots, c) \quad (3.4)$$

suponiendo sistema "ideal":

$$a_i = x_i$$

$$\mu_{il} = \mu_{il}^{\circ} + RT \ln x_{il}$$

por simplicidad, la última expresión se trabaja en términos adimensionales, por lo tanto: $F_{il} = \mu_{il}/(RT)$ y $\Lambda_{il} = \mu_{il}^{\circ}/(RT)$. En el equilibrio se tiene que:

$$Q = \sum_{l=1}^P \sum_{i=1}^n F_{il} n_{il} + \sum_{j=1}^c \lambda_j (b_j - \sum_{l=1}^P \sum_{i=1}^n a_{ji} n_{il}) \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial n_{il}} = 0 \quad \begin{array}{l} (l=1, \dots, P) \\ (i=1, \dots, n) \end{array} \quad (3.6)$$

así, de las ecuaciones (3.5) y (3.6) se deduce la siguiente ecuación:

$$F_{il} - \sum_{j=1}^c a_{ji} \lambda_j = 0 \quad \begin{array}{l} (l=1, \dots, P) \\ (i=1, \dots, n) \end{array} \quad (3.7)$$

en donde λ_j representa a los multiplicadores de Lagrange.

Para considerar las z_l moles de las especies inertes presentes en la fase l se tiene que:

$$x_{il} = \frac{n_{il}}{\bar{n}_l} \quad (3.8)$$

$$\bar{n}_l = \sum_{i=1}^n n_{il} + z_l \quad (l=1, \dots, P) \quad (3.9)$$

Es importante mencionar este punto, ya que, aun cuando la especie inerte no participa en alguna reacción, sí influye en la fracción mol de las especies químicas y, por lo tanto, afecta al potencial químico y a la energía libre de Gibbs total.

De esta manera, las ecuaciones (3.2) y (3.7) forman un sistema de $c + Pn$ ecuaciones no lineales con $c + Pn$ incógnitas (λ_j y n_{il}).

Para la solución de este sistema de ecuaciones se han propuesto varios algoritmos iterativos en donde es necesario especificar un conjunto de valores iniciales n_{il}^* . Uno de estos algoritmos se describen a continuación:

1. Suponer los valores de n_{il}^* ($i = 1, \dots, n; l = 1, \dots, P$) sin importar (por el momento) si cumplen o no con el balance de masa.
2. Calcular:

$$\bar{n}_l^* = \sum_{i=1}^n n_{il}^* + z_l \quad (l=1, \dots, P) \quad (3.10)$$

$$b_j^* = \sum_{l=1}^P \sum_{i=1}^n a_{ji} n_{il}^* \quad (j=1, \dots, c) \quad (3.11)$$

$$F_{il}^* = \Lambda_{il} + \ln \left(\frac{n_{il}^*}{n_l^*} \right) \quad \begin{matrix} (l=1, \dots, P) \\ (i=1, \dots, n) \end{matrix} \quad (3.12)$$

3. Resolver para λ_j y u el siguiente sistema de $c + 1$ ecuaciones:

$$\sum_{i=1}^c \lambda_i \left(\sum_{l=1}^P \sum_{m=1}^n a_{im} a_{jm} n_{ml}^* \right) + b_j^* u = \sum_{l=1}^P \sum_{m=1}^n a_{jm} n_{ml}^* F_{ml}^* + b_j^* - b_j^* \quad (j=1, \dots, c) \quad (3.13)$$

$$\sum_{i=1}^c b_i \lambda_i - u \sum_{l=1}^P z_l = \sum_{l=1}^P \sum_{m=1}^n n_{ml}^* F_{ml}^* \quad (3.14)$$

en estas ecuaciones u representa el valor de $\frac{\sum_{l=1}^P \sum_{j=1}^n \Delta n_{jl} / \sum_{l=1}^P n_l^*}{\sum_{l=1}^P n_l^*}$.

4. Con los valores obtenidos en el punto (3) obtener las Δn_{jl} de la siguiente ecuación:

$$\Delta n_{il} = n_{il}^* \left(\sum_{j=1}^c a_{ji} \lambda_j + u - F_{il}^* \right) \quad \begin{matrix} (i=1, \dots, n) \\ (l=1, \dots, P) \end{matrix} \quad (3.15)$$

5. Calcular los nuevos valores de n_{il} :

$$n_{il} = n_{il}^* + \Delta n_{il} \quad (3.16)$$

6. Verificar si los valores obtenidos en el punto (5) cumplen con el balance de masa:

$$b_j = \sum_{l=1}^P \sum_{i=1}^n a_{ji} n_{il}$$

en caso de que no se cumpla el balance de masa repetir el cálculo a partir del paso número dos.

Con el fin de acelerar la convergencia y evitar que el nuevo valor calculado de n_{il} sea

negativo algunos autores multiplican el valor del incremento Δn_{ii} por un factor llamado parámetro de relajación. Sin embargo, para no hacer más engorroso el cálculo se propone seguir el criterio propuesto por Morel y Morgan (52): cuando algún valor de n_{ii} sea negativo dividir el valor anterior n_{ii}^* entre diez y asignar este valor a n_{ii} . Este algoritmo funciona sólo para un sistema "ideal" e isotérmico; más adelante se discuten las dificultades que surgen al tratar de resolver sistemas no ideales y adiabáticos.

3.1.2 Algoritmos estequiométricos

Los algoritmos estequiométricos tienen como característica fundamental que las ecuaciones generadas no dependen de las ecuaciones de restricción mencionadas anteriormente. Para esto, se tiene que la ecuación (3.1) se puede presentar de la siguiente manera:

$$G^t = \sum_{l=1}^P \sum_{i=1}^n n_{il}(\xi) \mu_{il}(\xi) \quad (3.17)$$

en donde la funcionalidad de n_{ii} respecto al avance de reacción está dada por la siguiente ecuación:

$$n_{il} = n_{i1}^o + \sum_{j=1}^R \nu_{ij} \xi_j \quad \begin{matrix} (i=1, \dots, n) \\ (l=1, \dots, P) \end{matrix} \quad (3.18)$$

en donde R es el número de reacciones independientes y es igual a la diferencia entre n y el rango de la matriz A y n_{i1}^o es el número de moles iniciales de la especie i en la fase I. Con estas relaciones se obtiene la condición de equilibrio mostrada en el capítulo anterior:

$$\frac{\partial G^t}{\partial \xi_j} = \sum_{l=1}^P \sum_{i=1}^n \nu_{ij} \mu_{il} = 0 \quad (j=1, \dots, R) \quad (3.19)$$

De esta manera se transforman las Pn incógnitas n_{ii} en una nueva serie de R incógnitas ξ_j y R ecuaciones en donde la restricción del balance de masa ha sido eliminada:

$$\sum_{l=1}^P \sum_{i=1}^n \nu_{ij} \left\{ \Lambda_{il} + \ln \left(\frac{n_{il}(\xi)}{\bar{n}_l(\xi)} \right) \right\} = 0 \quad (j=1, \dots, R) \quad (3.20)$$

en esta ecuación el valor de $n_{ii}(\xi)$ se sustituye por la ecuación (3.18) y $\bar{n}_i(\xi)$ es igual a la sumatoria de las $n_{ii}(\xi)$ más las moles de las especies inertes z_i quedando de esta manera las R ecuaciones en función de ξ_j .

Se han propuesto varios métodos numéricos para la resolución de este sistema de ecuaciones, que van desde los que proponen resolver iterativamente ecuación por ecuación hasta los que utilizan algoritmos establecidos.

Otros algoritmos estequiométricos análogos al que se acaba de describir son aquéllos que están basados en las constantes de equilibrio. En este caso y considerando sistema "ideal", las ecuaciones utilizadas son las siguientes:

$$K_j = \prod_{l=1}^P \prod_{i=1}^n (C_{il})^{v_{ij}} \quad (j=1, \dots, R) \quad (3.21)$$

en donde las concentraciones de las especies químicas presentes están dadas por:

$$C_{il} = C_{il}^o + \sum_{j=1}^R v_{ij} \xi_j \quad \begin{matrix} (i=1, \dots, n) \\ (l=1, \dots, P) \end{matrix} \quad (3.22)$$

C_{il}^o es la concentración inicial de la especie química i en la fase l .

De esta forma se tiene un sistema de $R + nP$ ecuaciones, (3.21) y (3.22), con $nP + R$ incógnitas, C_{il} y ξ_j . Este sistema se puede reducir a un sistema de R ecuaciones con R incógnitas sustituyendo la ecuación (3.22) en (3.21):

$$K_j = \prod_{l=1}^P \prod_{i=1}^n (C_{il}^o + \sum_{j=1}^R v_{ij} \xi_j)^{v_{ij}} \quad (j=1, \dots, R) \quad (3.23)$$

Al igual que el sistema de ecuaciones representado por la ecuación (3.20) la resolución del sistema de ecuaciones (3.23) no es sencilla, sobre todo cuando $R > 2$, y se requiere de cierta habilidad matemática. Este sistema de ecuaciones debe ser resuelto de tal manera que los valores de ξ_j sean todos reales y que no generen valores negativos de las concentraciones C_{il} .

Astarita, et. al. (2) proponen un algoritmo sencillo para determinar las presiones parciales y concentraciones en un sistema líquido-vapor. Para ésto, los autores referidos se basan en tres conceptos:

Composición Admisible \bar{C}_i : es la composición de la especie i en cualquier momento del estado de transición del sistema hacia el equilibrio. La única restricción es que, en un momento dado, las composiciones admisibles cumplan con el balance de masa.

Molaridad m : es la concentración total equivalente de las especies que participan en la reacción con la especie que es absorbida en la fase líquida. Normalmente este valor se considera como aquella concentración del reactivo (o reactivos) que existe en el disolvente antes de que éste haya absorbido cualquier cantidad de la corriente gaseosa. Una vez determinada la molaridad dicho valor permanece constante. Matemáticamente, la molaridad se representa a través de la siguiente ecuación:

$$m = \sum_{j=1}^n \theta_j C_{B_j} \quad (3.24)$$

en donde B_j representa a los n componentes no volátiles presentes en la fase líquida y θ_j es el número de átomos en B_j de algún elemento que no está presente en el componente absorbido.

Grado de Saturación y : representa la cantidad que ha reaccionado del componente absorbido. Cuando la molaridad ha sido definida apropiadamente el rango de valores de y es: $0 < y < 1.0$. Matemáticamente, el grado de saturación se representa a través de la siguiente ecuación:

$$ym = \sum_{j=1}^n \sigma_j C_{B_j} \quad (3.25)$$

en esta ecuación σ_j es el número de moles del componente absorbido que se encuentran químicamente combinados en el componente B_j .

El modelo de Astarita no es otra cosa que un modelo aproximado de tratamiento de gases en el cual se considera un sistema gas-líquido en donde la fase líquida está formada por una serie de n componentes no volátiles B_j que pueden reaccionar entre si y/o con las especies químicas que son absorbidas de la fase gaseosa. A través del modelo se determina la presión parcial de los componentes volátiles en el equilibrio con cualquier composición dada en la fase líquida, lo cual implica determinar la concentración de los componentes volátiles disueltos en el seno del líquido que corresponden a cualquier distribución de concentración de los componentes no volátiles.

Cuando la fase líquida absorbe un solo componente A de la fase gaseosa el modelo es sencillo; sin embargo, cuando se absorben dos componentes (A y A') el modelo se complica un poco más y aplica sólo cuando los componentes absorbidos no reaccionan entre sí en la fase líquida. El algoritmo es el siguiente:

1. Determinar la reacción principal en la que participa el componente absorbido A y hacer que su coeficiente estequiométrico sea igual a uno:

$$A = \sum_{j=1}^n v_j B_j \quad (3.26)$$

La constante de equilibrio de esta reacción es igual a:

$$K = \frac{\prod_{j=1}^n (C_{B_j})^{v_j}}{C_A} \quad (3.27)$$

2. Si es absorbido otro componente (A') efectuar el paso anterior pero para A':

$$A' = \sum_{j=1}^n v'_j B_j \quad (3.28)$$

$$K' = \frac{\prod_{j=1}^n (C_{B_j})^{v'_j}}{C_{A'}} \quad (3.29)$$

3. Plantear las R reacciones independientes que se llevan a cabo entre los componentes no volátiles:

$$\sum_{j=1}^n v_{jk} B_j = 0 \quad (k=1, \dots, R) \quad (3.30)$$

4. Dados los valores de molaridad m y grado de saturación y determinar un conjunto de composiciones admisibles \bar{C}_{B_j} comenzando por las especies que participan en las reacciones determinadas en los puntos (1) y (2). Para obtener la composición admisible de las demás especies suponer que la cantidad que ha reaccionado del componente absorbido ha dado lugar a un solo

compuesto de todos los posibles productos que se pueden formar.

5. Determinar los balances de masa para cada una de las especies no volátiles, en función de la molaridad y grado de saturación (valores conocidos) y ξ_k (incógnita):

$$C_{B_j} = f(m, y, \xi_k) \quad (j=1, \dots, n) \quad (3.31)$$

6. En base a las concentraciones obtenidas en el punto (5) plantear las constantes de equilibrio de las R reacciones que se llevan a cabo entre los componentes no volátiles.

$$K_j = \frac{\prod_{j=1}^n (C_{B_j})^{v_{jk}}}{K} \quad (k=1, \dots, R) \quad (3.32)$$

Esto da lugar a un sistema de R ecuaciones con R incógnitas.

7. Resolver el sistema de ecuaciones obtenido en el punto (6) para ξ_k y calcular las composiciones en el equilibrio C_{B_j} a través de las expresiones obtenidas en el punto (5).

8. Con estas concentraciones C_{B_j} calculadas obtener las concentraciones de los compuestos absorbidos en la fase líquida:

$$C_A = \frac{\prod_{j=1}^n (C_{B_j})^{v_j}}{K} \quad (3.33)$$

$$C_{A'} = \frac{\prod_{j=1}^n (C_{B_j})^{v'_j}}{K'} \quad (3.34)$$

9. Finalmente la presión parcial de los componentes absorbidos (A y A') puede calcularse a partir de la condición de que el equilibrio debe prevalecer entre la forma gaseosa y la forma físicamente disuelta de dicho componente:



Aplicando la ley de Henry:

$$P_A = H C_A \quad (3.36)$$

$$P_{A'} = H' C_{A'} \quad (3.37)$$

en donde H y H' representan las constantes de Henry para los componentes A y A', respectivamente.

Es de hacer notar que el algoritmo propuesto por Astarita et. al., aplica por igual a especies moleculares y/o especies iónicas. En el caso de los algoritmos basados en el método de la minimización de la energía libre de Gibbs (como el descrito al inicio de este capítulo) también es posible considerar las especies iónicas presentes en el sistema, su aplicación es directa y el factor de importancia que se debe de tomar en cuenta es el cálculo del coeficiente de actividad de la especie iónica.

3.2 Algoritmos para sistemas "reales"

Los algoritmos descritos anteriormente aplican solamente a sistemas "ideales"; es decir, cuando se cumplen las siguientes relaciones:

$$a_{il} = x_{il}$$

$$F_{il} = \Lambda_{il} + \ln x_{il}$$

$$K = \pi C_i^{v_i}$$

No obstante, dichos algoritmos pueden emplearse en sistemas "reales", siempre y cuando, se efectúen los ajustes pertinentes. Para este caso las relaciones anteriores se represen-

tan de la siguiente manera:

$$a_{il} = \gamma_{il} x_{il} \quad (3.38)$$

$$F_{il} = \Lambda_{il} + \ln(\gamma_{il} x_{il}) \quad (3.39)$$

$$K = \pi (\gamma_i C_i)^{v_i} \quad (3.40)$$

Para sistemas, cuya no idealidad obedece la regla de Lewis y Randall o la ley de Henry, la aplicación para sistemas "ideales" es directa. En caso contrario, se debe de tomar en cuenta la dependencia del coeficiente de actividad respecto a la concentración de las especies involucradas.

Para afrontar este problema existen dos alternativas: a) algoritmos indirectos y b) algoritmos directos.

3.2.1 Algoritmos indirectos

Este tratamiento es un procedimiento iterativo y aplica por igual a cualquiera de los algoritmos anteriormente descritos. Las ecuaciones (3.39) y (3.40) se pueden arreglar de la siguiente manera:

$$F_{il} = \Lambda_{il} + \ln \gamma_{il} + \ln x_{il} \quad (3.41)$$

$$F_{il}^{\circ} = \Lambda_{il} + \ln \gamma_{il} \quad (3.42)$$

$$F_{il} = F_{il}^{\circ} + \ln x_{il} \quad (3.43)$$

$$K = \pi \gamma_i^{v_i} \pi C_i^{v_i} \quad (3.44)$$

$$K_{\gamma} = \pi \gamma_i^{v_i} \quad (3.45)$$

$$K = K_{\gamma} \pi C_i^{v_i} \quad (3.46)$$

Entonces, el algoritmo consiste, en primer lugar, suponer que el sistema es "ideal" ($\gamma_{il} = 1.0$) y calcular así las concentraciones en el equilibrio. Con estas concentraciones calculadas y, con ayuda de algún modelo acorde a la situación (ver apéndice A), estimar los valores de los coeficientes de actividad de las especies presentes en el sistema. Efectuado ésto, corregir los valores de F_{il}^{\square} o de K_{γ} (según el algoritmo seleccionado) e iniciar el cálculo para obtener el nuevo conjunto de concentraciones. Este procedimiento se repite hasta que se cumpla la tolerancia establecida.

3.2.2 Algoritmos directos

Estos algoritmos son mucho más complejos ya que se trata de deducir rigurosamente las ecuaciones que representan al sistema "real". Esto trae como consecuencia que el sistema de ecuaciones a resolver sea mayor y su complejidad depende del modelo seleccionado para la estimación del coeficiente de actividad.

En el caso de los algoritmos basados en la minimización de la energía libre de Gibbs, la derivación de la ecuación (3.1) no es sencilla, según se puede ver a continuación:

$$\begin{aligned} \frac{1}{R^T} \left(\frac{\partial G^T}{\partial n_{i1}} \right) &= \frac{\partial}{\partial n_{i1}} \left\{ \sum_{l=1}^P \sum_{j=1}^n n_{jl} (\Lambda_{jl} + \ln \frac{n_{jl}}{\bar{n}_j} + \ln \gamma_{jl}) \right\} \\ &= \Lambda_{i1} + \ln \frac{n_{i1}}{\bar{n}_1} + \frac{\partial}{\partial n_{i1}} \left(\sum_{j=1}^n n_{j1} \ln \gamma_{j1} \right) \end{aligned} \quad (3.47)$$

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G^t}{\partial n_{i1}} \right) = \Lambda_{i1} + \frac{\ln n_{i1}}{n_1} + \ln \gamma_{i1} + \sum_{j=1}^n \frac{n_{j1} \partial \gamma_{j1}}{\gamma_{j1} \partial n_{i1}} \quad (3.48)$$

En esta última ecuación la derivada parcial del coeficiente de actividad dependerá del modelo que se utilice para la obtención de dicho coeficiente, lo que complica la resolución del sistema. Para el caso del método de las constantes de equilibrio, la ecuación (3.21) se representa de la siguiente manera:

$$K_j = \prod_{i=1}^P \prod_{i=1}^n (\gamma_{i1} C_{i1})^{\nu_{ij}} \quad (j=1, \dots, R) \quad (3.49)$$

de tal modo que es necesario plantear otras nP ecuaciones que representen la funcionalidad de γ_{i1} respecto a C_{i1} , obteniéndose un nuevo sistema de $2nP + R$ ecuaciones con $nP + nP + R$ incógnitas, C_{i1} , γ_{i1} y ξ_j , respectivamente.

Así pues, es preferible utilizar los algoritmos indirectos, debido a la relativa sencillez de sus ecuaciones.

3.3 Algoritmos para sistemas adiabáticos

Cuando en un sistema se llevan a cabo una serie de reacciones, tanto exotérmicas como endotérmicas, el cálculo de las composiciones en el equilibrio debe de estar basado en la temperatura que se tiene en el equilibrio T_2 , la cual regularmente no es igual a la temperatura inicial del sistema, T_1 . Esto es importante cuando la cantidad de calor desprendido o absorbido se vuelve significativa. Esto implica que, propiedades tales como, el potencial químico, la constante de equilibrio, el coeficiente de actividad, etc., deben de estar evaluadas a la temperatura de equilibrio T_2 .

Balzhiser et. al. (3) proponen un algoritmo estimar T_2 el cual puede ser aplicado a cualquiera de los algoritmos anteriormente mencionados y que a continuación se describe:

1. Suponer que el proceso se lleva a cabo isotérmicamente a T_1 .

2. A la temperatura T_1 evaluar los calores normales de reacción ΔH_j° (energía liberada por la reacción j/mol de reactivo) de las R reacciones que se llevan a cabo. Este cálculo se puede efectuar a través de la ecuación (2.38).

Si en el fenómeno de absorción gas-líquido, el calor normal de solución de alguna especie en particular tiene un valor significativo, también debe de tomarse en cuenta.

3. A la temperatura T_1 evaluar las propiedades requeridas por el algoritmo a utilizar (μ_{il} , γ_{il} , K_j , etc.).

4. A través del algoritmo seleccionado evaluar el número de moles (concentraciones) en el equilibrio, suponiendo proceso isotérmico (T_1).

5. Evaluar el calor total liberado o absorbido, H_T , debido a las reacciones y/o al calor de solución. Esto en base al número de moles calculado en el punto (4).

6. Evaluar T_2 a través de la siguiente fórmula:

$$\sum_{i=1}^n \int_{T_1}^{T_2} n_i C_{pi} dT = -H_T \quad (3.50)$$

en esta ecuación el número de moles n_i ya ha sido determinado en el punto (4). La funcionalidad de la capacidad calorífica respecto a la temperatura, puede estar dada a través de una ecuación semejante a la ecuación (2.32).

7. Si T_2 es aproximadamente igual a T_1 , el cálculo ha finalizado. En caso contrario, determinar el número de moles considerando proceso isotérmico a $T = T_2$ (paso (3) y paso (4)). Con los nuevos valores de n_i determinar el nuevo valor de T_2 a través de los pasos (5) y (6) hasta que su valor coincida con el anteriormente calculado.

Con este algoritmo es posible evaluar las composiciones en el equilibrio de un sistema adiabático. Las principales dificultades estriban en estimar las propiedades requeridas a las diferentes temperaturas calculadas.

A través de los algoritmos mencionados en este capítulo se observan aquellos factores que deben considerarse para el cálculo de las condiciones existentes en el equilibrio de un sistema dado.

Si el sistema es "ideal" e isotérmico, los métodos basados en la minimización de la

energía libre de Gibbs requieren del conocimiento de la energía libre de Gibbs estándar de las n especies químicas presentes. Para el caso de los métodos basados en la constante de equilibrio, se debe de contar con los valores de las constantes de equilibrio de las diferentes reacciones independientes que se llevan a cabo en el sistema.

Si además, se considera que el sistema es "real", el algoritmo seleccionado se dificulta e implica que se debe de contar con ciertos parámetros para el cálculo del coeficiente de actividad que dependen del modelo seleccionado, el cual es función de las características globales del sistema. Aún más, si se considera que el sistema no es isotérmico quizás ya no importe tanto lo complejo que pueda resultar el cálculo de las composiciones en el equilibrio, sino que lo importante sea ahora contar con todos los parámetros mencionados a las diferentes temperaturas obtenidas durante el cálculo.

Por último, es importante mencionar que para aplicar los algoritmos descritos en este capítulo se supone que, de antemano, se conoce el número de fases que se tienen en el equilibrio. Cuando no es posible efectuar dicha suposición, la determinación del número de fases en el equilibrio ha sido tratado por algunos autores, por ejemplo, Gautam y Seider (56) quienes proponen que una vez calculada la mínima energía libre de Gibbs para un P número de fases, aumentar este número a $(P + 1)$ fases y evaluar la energía libre de Gibbs mínima total; si ésta es menor que la anterior, entonces en realidad existen $(P + 1)$ fases en el equilibrio. Para el caso del método de las constantes de equilibrio Morel y Morgan (52) proponen encontrar el número de fases en el equilibrio en base a los productos de solubilidad.

"¿Cómo voy a saber lo que pienso, si no puedo leer lo que escribo?"

James Reston

CAPITULO IV

ASPECTOS FENOMENOLOGICOS

El fenómeno de absorción gas-líquido se puede presentar bajo diferentes circunstancias, dependiendo de las características del sistema, tales como propiedades físicas, condiciones de operación, existencia o no de reacción, etc., por ejemplo:

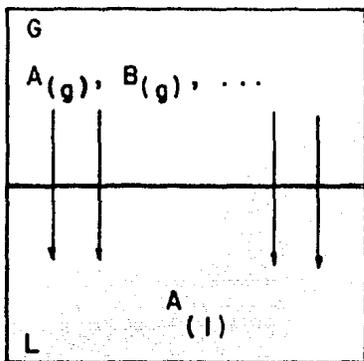
1. Se absorben uno o más componentes en la fase líquida (Figura 4.1)
2. El componente absorbido reacciona o no en la fase líquida. (Figura 4.2)
3. La velocidad de reacción es rápida o lenta. (Figura 4.3)
4. El proceso es isotérmico o no. (Figura 4.4)
5. La resistencia a la transferencia de masa es o no despreciable. (Figura 4.5)
6. La reacción es reversible o irreversible. (Figura 4.6)
7. Se presentan una o más reacciones. (Figura 4.7)

Los anteriores casos, aunque están enlistados en forma individual, se presentan por lo general en forma combinada, lo que dificulta su análisis, pues cada uno de ellos se puede describir mediante expresiones matemáticas particulares que provienen de las ecuaciones generales de transferencia de masa y energía, que al ser adaptadas a las condiciones específicas de cada caso, generan dichas expresiones. Para efectos de este trabajo, de aquí en adelante, sólo se tratan los casos isotérmicos y en donde el producto de la reacción es un componente no volátil. Por este motivo, únicamente se describe la ecuación general de transferencia de masa.

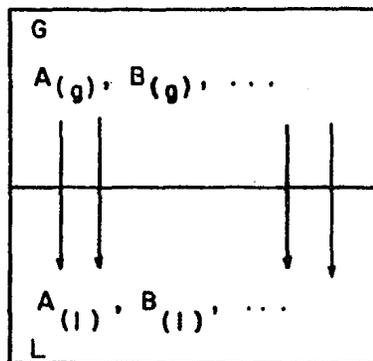
4.1 Ecuación general de transferencia de masa

La ecuación general de transferencia de masa se obtiene realizando un balance de masa en un elemento de volumen, tal como se muestra a continuación:

$$\left\{ \begin{array}{c} \text{velocidad de} \\ \text{entrada de} \\ \text{masa} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{c} \text{velocidad de} \\ \text{salida de} \\ \text{masa} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{c} \text{velocidad de} \\ \text{acumulación} \\ \text{de masa} \end{array} \right\} \mp \left\{ \begin{array}{c} \text{velocidad de "consu-} \\ \text{mo" o "generación"} \\ \text{de masa por reacción} \end{array} \right\} = 0 \quad (4.1)$$



a)

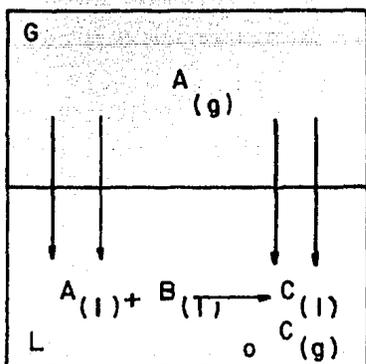


b)

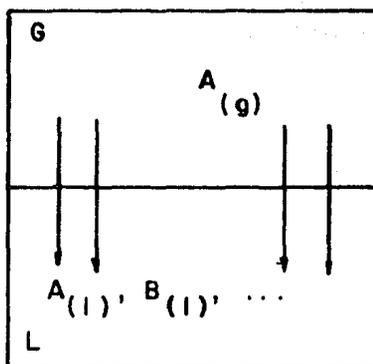
Figura 4.1

a) SE ABSORBE UN SOLO COMPONENTE.

b) SE ABSORBEN VARIOS COMPONENTES.



a)

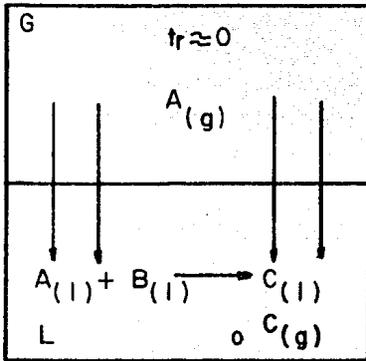


b)

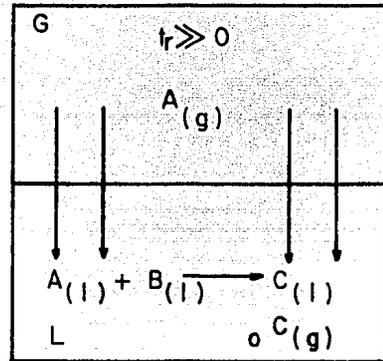
Figura 4.2

a) EL COMPONENTE ABSORBIDO REACCIONA.

b) EL COMPONENTE ABSORBIDO NO REACCIONA.



a)

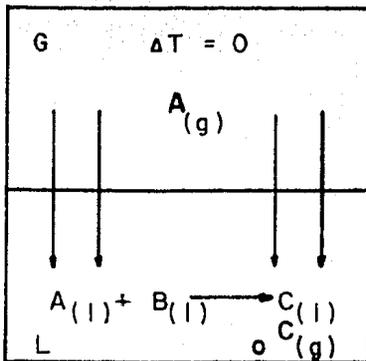


b)

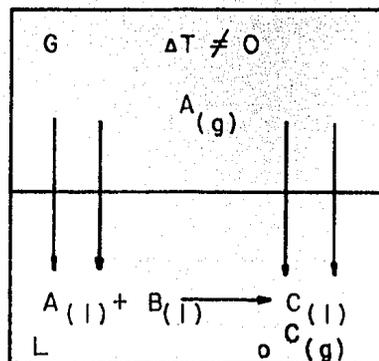
Figura 4.3

a) VELOCIDAD DE REACCION RAPIDA.

b) VELOCIDAD DE REACCION LENTA.



a)

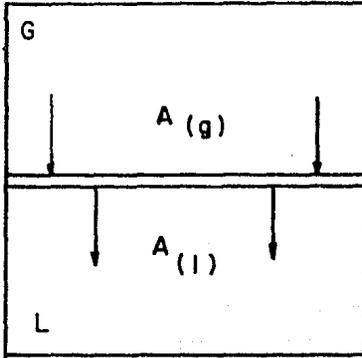


b)

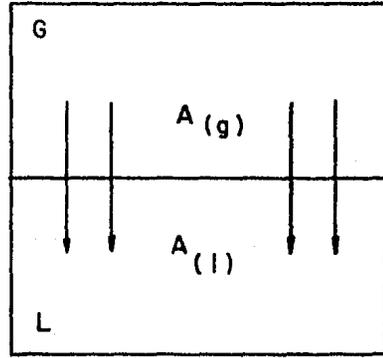
Figura 4.4

a) PROCESO ISOTERMICO.

b) PROCESO NO ISOTERMICO.



a)

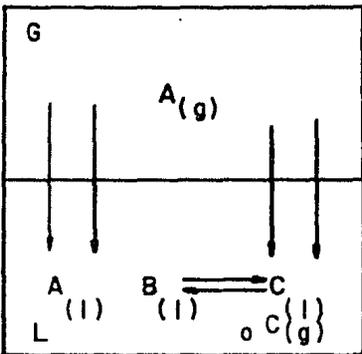


b)

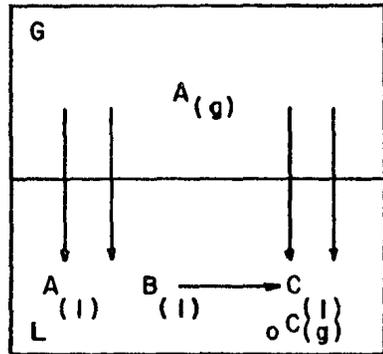
Figura 4.5

a) RESISTENCIA CONSIDERABLE A LA TRANSFERENCIA DE MASA.

b) RESISTENCIA DESPRECIABLE A LA TRANSFERENCIA DE MASA.



a)

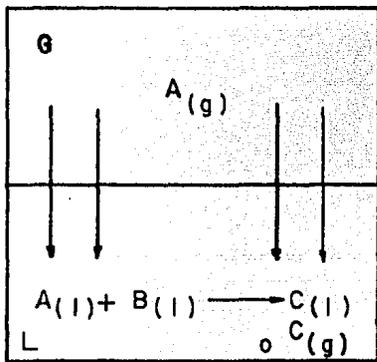


b)

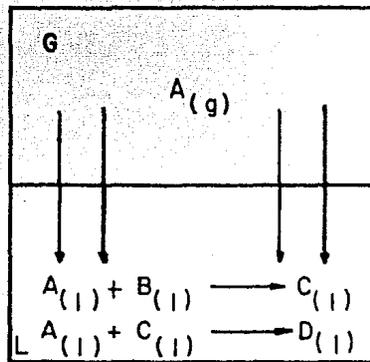
Figura 4.6

a) REACCION REVERSIBLE.

b) REACCION IRREVERSIBLE.



a)



b)

Figura 4.7

a) UNA REACCION

b) VARIAS REACCIONES

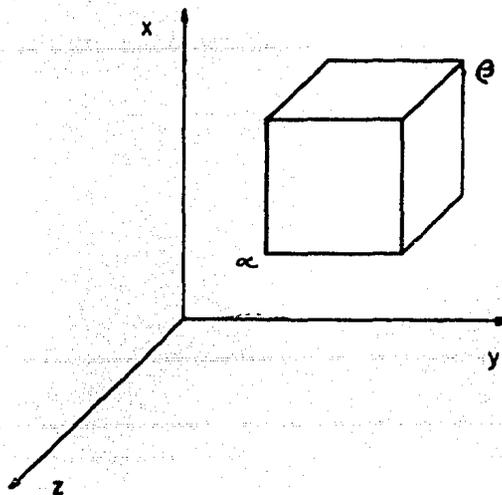


Figura 4.8

ELEMENTO DE VOLUMEN.

La velocidad de entrada de masa (en base molar) en el vértice α (Figura 4.8) para el componente A es:

$$(N_{Ax})_x \Delta y \Delta z + (N_{Ay})_y \Delta x \Delta z + (N_{Az})_z \Delta x \Delta y \quad (4.2)$$

donde N_{Aj} representa la velocidad de transferencia de masa por unidad de área (flux de masa) del componente A en la dirección que indica el subíndice j. Es de hacer notar que en este trabajo, al hablar de flux de masa, se hace en referencia a un flux en base molar.

La velocidad de salida en el vértice β es:

$$(N_{Ax})_{x+\Delta x} \Delta y \Delta z + (N_{Ay})_{y+\Delta y} \Delta x \Delta z + (N_{Az})_{z+\Delta z} \Delta x \Delta y \quad (4.3)$$

La velocidad de acumulación de masa se representa como:

$$\Delta x \Delta y \Delta z \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (4.4)$$

donde t es el tiempo y C_A la concentración del componente A. Finalmente, el término de reacción se indica como:

$$r_A \Delta x \Delta y \Delta z \quad (4.5)$$

donde r_A es un término que considera la existencia de una reacción química.

Dividiendo los términos (4.2) a (4.5) entre $\Delta x \Delta y \Delta z$ y tomando el límite cuando Δx , Δy y Δz tienden a cero, se llega a la ecuación general de transferencia de masa:

$$-\left(\frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial N_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} \right) - \frac{\partial C_A}{\partial t} + r_A = 0 \quad (4.6)$$

que en forma condensada se denota por:

$$-(\nabla \cdot \bar{N}_A) - \frac{\partial C_A}{\partial t} + r_A = 0 \quad (4.7)$$

siendo \bar{N}_A el vector flux de masa global del componente A.

Generalmente en el fenómeno de absorción con reacción química, el análisis se realiza haciendo la consideración de que la reacción se efectúa en la fase líquida. Por lo tanto, la ecuación general de transferencia de masa se aplica sólo a esa fase, por ser la región de interés.

La ecuación (4.7) tiene la forma del modelo general que representa las variaciones de concentración del componente A al efectuarse su transferencia de masa (absorción en este caso) y una reacción química en forma simultánea. Sin embargo, la solución de la ecuación (4.7) (o del conjunto de ecuaciones, dependiendo de las características del sistema) requiere que se determine la relación que existe entre el flux de masa y la concentración.

Para establecer esa relación se han desarrollado modelos que analizan la región cercana a la interfase, basados en la difusión molecular, fenómeno que se menciona a continuación.

4.2 Difusión molecular

El fenómeno de difusión molecular se caracteriza porque la transferencia de masa se efectúa en ausencia de convección y su velocidad depende en forma directa de la concentración y en forma inversa de la posición, realizándose de la región de alta a la región de baja concentración. Entonces, la relación que describe el fenómeno es:

$$N_{Ax} = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (4.8)$$

donde el factor de proporcionalidad D_A es el coeficiente de difusión del componente A en la fase líquida. La ecuación (4.8) es la forma unidimensional de la primera ley de Fick.

En general, la concentración varía con el tiempo y la posición. Para establecer la ecuación diferencial que aplica en este caso, se hace uso de la ecuación general de transferencia de masa (ecuación (4.7)). Se considera que no hay reacción y que la difusión se efectúa sólo en la dirección x , por lo que la ecuación (4.7) queda como:

$$-\frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} - \frac{\partial C_A}{\partial t} = 0 \quad (4.9)$$

Sustituyendo la primera ley de Fick en la ecuación (4.9) se tiene que:

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - \frac{\partial C_A}{\partial t} = 0 \quad (4.10)$$

y finalmente:

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (4.11)$$

La ecuación (4.11) es la forma unidimensional de la segunda ley de Fick y es conocida como la ecuación general de difusión.

Independientemente del tipo de transporte que se efectúe, la transferencia de masa entre dos fases (gaseosa y líquida en este caso) puede representarse a través de la figura 4.9. En general, el flux de masa se representa a través de la siguiente ecuación:

$$\bar{N}_{Ax} = k_G^f (f_G - f_i) = k_L^f (f_i - f_L)$$

Esta ecuación indica que el flux promedio masa es directamente proporcional a la fuerza directriz. Cuando la transferencia de masa se efectúa entre una fase gaseosa y una fase líquida

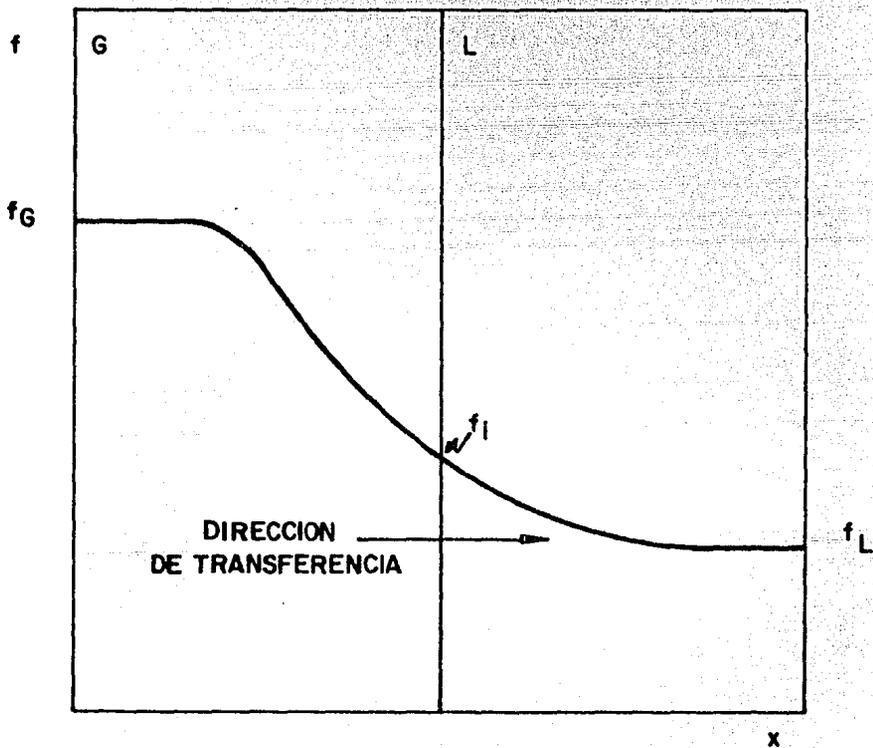


Figura 4.9 TRANSFERENCIA DE MASA DE LA FASE GASEOSA A LA FASE LIQUIDA.

se acostumbra representar la fuerza directriz en función de presiones parciales y concentraciones. Además, la suposición implícita en la figura 4.9 de que la fugacidad es continua en la interfase implica que el equilibrio físico prevalece en ella y, si dicho equilibrio tiene comportamiento lineal (que aplique la ley de Henry por ejemplo), la última ecuación se reduce a:

$$\bar{N}_{Ax} = k_G (P_A - P_{Ai}) = k_L^{\circ} (C_{Ai} - C_{Ao})$$

o bien:

$$\bar{N}_{Ax} = \frac{P_A/H - C_{Ao}}{\frac{1}{k_L} + \frac{1}{Hk_G}} \quad (4.12)$$

Debido a que, en la absorción de gases, la gran mayoría de ellos son ligeramente solubles en el disolvente ($\frac{k_L^{\circ}}{Hk_G} \ll 1$) es común suponer que la resistencia a la transferencia de masa en la fase gaseosa es despreciable, por lo tanto el flux de masa se representa como:

$$\bar{N}_{Ax} = k_L^{\circ} (C_{Ai} - C_{Ao}) \quad (4.13)$$

en donde C_{Ai} representa la concentración interfacial de A en el líquido, C_{Ao} representa la concentración del componente A en el seno del líquido y k_L° representa (en este caso) el coeficiente global de transferencia de masa.

4.3 Modelos basados en la difusión molecular

4.3.1 Teoría de la película (66)

Este modelo es el más sencillo. Supone la existencia de una película de fluido de espesor δ , en la que ocurre la transferencia de masa por difusión molecular, mientras que el resto de la fase está perfectamente mezclada. (Figura 4.10). La difusión, de acuerdo con esta teoría,

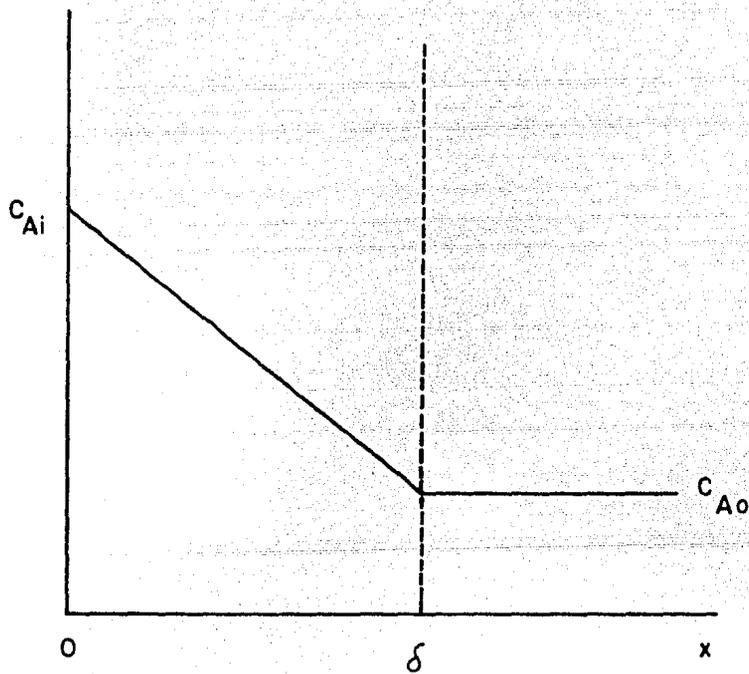


Figura 4.10 REPRESENTACION GRAFICA DEL PERFIL DE CONCENTRACION DEL COMPONENTE A DE ACUERDO A LA TEORIA DE LA PELICULA . (NO HAY REACCION) .

se realiza a régimen permanente, por lo que, el perfil de concentración es lineal, según esta suposición, la ecuación general de difusión se convierte en:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = 0 \quad (4.14)$$

Si existe reacción, la ecuación (4.14) se transforma en:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = r_A \quad (4.15)$$

Puesto que la teoría de la película es la más sencilla, es útil para entender en forma clara y simple el fenómeno de difusión con o sin reacción.

4.3.2 Teoría de la Penetración (42)

Este modelo considera que la transferencia de masa entre la fase gaseosa y la fase líquida ocurre a través de pequeños elementos de fluido, que viajan desde el seno de la fase líquida hasta la interfase, en donde se lleva a cabo la transferencia de masa en régimen no permanente (Figura 4.11). La teoría supone que el tiempo de exposición en la interfase es igual para todos y cada uno de los elementos de fluido y el tiempo de contacto es tan corto y la difusión tan lenta, que el componente que se difunde nunca logra alcanzar la profundidad correspondiente al espesor del elemento de fluido, sino que solo llega a una profundidad de penetración λ (figura 4.12). La ecuación general de difusión, bajo las consideraciones de esta teoría, mantiene la forma de la ecuación (4.11). Si existe reacción, la ecuación (4.11) se convierte en:

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = \frac{\partial C_A}{\partial t} + r_A \quad (4.16)$$

La teoría de la penetración es más realista que la teoría de la película. Sin embargo, su principal limitante estriba en la suposición de que el tiempo de contacto es igual para todos los

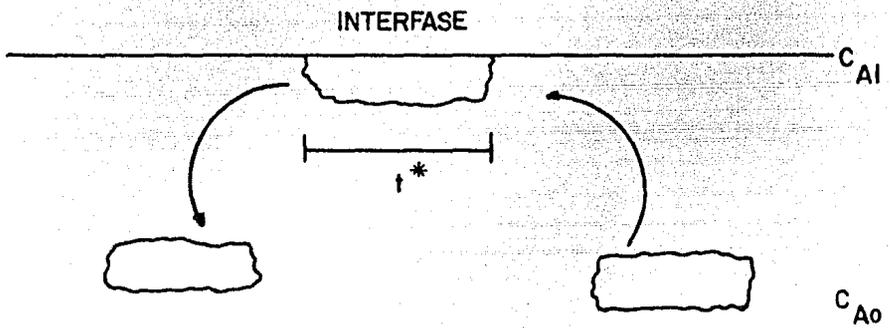


Figura 4.11 REPRESENTACION ESQUEMATICA DE LA FORMA EN QUE LOS ELEMENTOS DE FLUIDO PERMANECEN EN LA INTERFASE DURANTE EL TIEMPO DE CONTACTO t^*

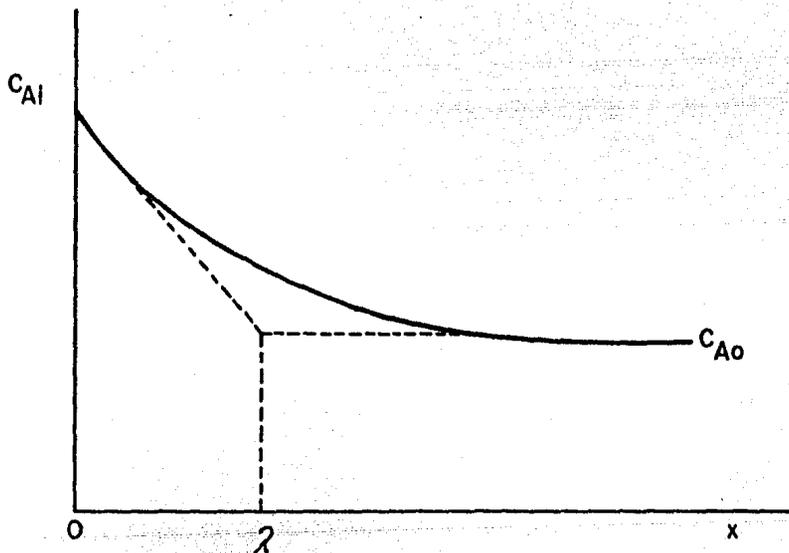


Figura 4.12 REPRESENTACION GRAFICA DEL PERFIL DE CONCENTRACION DEL COMPONENTE "A" DE ACUERDO A LA TEORIA DE LA PENETRACION (NO HAY REACCION .)

elementos de fluido.

4.3.3 Teoría de la Renovación Superficial (31)

Puesto que la suposición sobre los tiempos de contacto iguales es poco realista, la teoría de la renovación superficial establece que los elementos de superficie pueden tener tiempos de contacto entre $t = 0$ y $t = \infty$ y que la velocidad a la cual una fracción del área interfacial se renueva es constante e igual a s . El renovar cierta fracción del área interfacial no implica que se esté renovando aquella área cuyos elementos de superficie poseen cierto tiempo de exposición (o edad) sino que durante la renovación se incluyen elementos de superficie de cualquier edad. Sin embargo, se ha propuesto una función que representa la rapidez con la cual un elemento de superficie puede ser reemplazado y recibe el nombre de función de distribución edades-superficie:

$$\psi = s \exp(-st) \quad (4.17)$$

$\psi(t)dt$ representa el área fraccional ocupada por elementos cuyo tiempo de exposición es igual a dt . Entonces, la integral desde $t = 0$ hasta $t = \infty$ es igual a la unidad:

$$\int_0^{\infty} \psi(t)dt = 1 \quad (4.18)$$

y representa el área total interfacial (adimensional) la cual ha sido reemplazada totalmente en $t = \infty$.

4.3.4 Teoría de la Película-Penetración (63)

Este modelo es una combinación de las teorías de las que toma su nombre, aunque también considera aspectos de la teoría de la renovación superficial. La teoría de la película-penetración supone que al cumplirse que los tiempos de contacto varían, existen tres tipos de elementos de fluido, según el tiempo de contacto:

- 1) Elementos "jóvenes"
- 2) Elementos "viejos"
- 3) Elementos "intermedios"

Los elementos "jóvenes" tienen tiempos de contacto cortos, lo que implica que la transferencia de masa no llega al régimen permanente, pues la profundidad de penetración no alcanza el espesor L del elemento de fluido. Los elementos "viejos", que tienen tiempos de contactos largos, alcanzan el espesor L , lo que lleva al régimen permanente para la transferencia de masa. Los elementos "intermedios" tienen características de los dos casos anteriores, es decir, la penetración alcanza un espesor cercano a L , pero sin llegar al régimen permanente.

El modelo matemático que se utiliza en esta teoría es la ecuación (4.11). La diferencia con la teoría de la penetración es que ésta última indica que la concentración del seno del líquido se mantiene constante a una distancia tan grande en comparación con la profundidad de penetración, que la primera se considera infinita, mientras que la teoría de la película-penetración supone que esa distancia es finita y corresponde al espesor L de los elementos de fluido.

Así, para los elementos "viejos" se puede considerar que aplica la teoría de la película, mientras que para los elementos "jóvenes" aplica la teoría de la penetración.

Las soluciones a los diferentes modelos se presentan en el capítulo V, para el caso de absorción física, mientras que para el caso de absorción con reacción química, las soluciones se encuentran en los capítulos VI y VII. Para ambos casos en cada modelo se indican las condiciones iniciales y a la frontera.

“La Ingeniería Química es única entre las ramas de ingeniería, debido a que sus leyes son generalmente no lineales inclusive en su formulación más simple”.

G. Astarita

CAPITULO V

MODELOS FENOMENOLOGICOS: ABSORCION FISICA

Como se menciona en el capítulo IV, la absorción gas-líquido puede presentarse bajo diferentes condiciones (cinéticas, hidrodinámicas, físicas, etc.) lo cual da lugar a un gran número de modelos para la descripción de dicho fenómeno. Independientemente de las singularidades de un caso isotérmico en especial, es necesario partir de las siguientes ecuaciones generales:

Fase gaseosa:

$$\nabla \cdot \bar{N}_i + \frac{\partial C_i}{\partial t} + \sum_{l=1}^{R'} v_{il} r_l = 0 \quad (i=1, \dots, z) \quad (5.1)$$

Fase líquida:

$$\nabla \cdot \bar{N}_i + \frac{\partial C_i}{\partial t} + \sum_{l=1}^{R'} v_{il} r_l = 0 \quad (i=1, \dots, z) \quad (5.2)$$

Estas ecuaciones son representativas de un sistema formado por dos fases multicomponentes (gaseosa y líquida) en donde existe la transferencia de n componentes de la fase gaseosa a la fase líquida y de m componentes en el sentido inverso ($n + m = z$). Aunado a esto, es posible que en el sistema existan R reacciones independientes ($R = R' + R''$).

Considérese de ahora en adelante, a menos que se indique lo contrario, que se absorbe un solo componente A en la dirección x y que no existe transferencia de masa de la fase líquida a la fase gaseosa ($m = 0$, $z = 1$).

La absorción física es aquella en la que no existe una reacción química entre el gas absorbido y algún componente disuelto en el líquido, $R = 0$. Considérese que: el proceso co-

mienza al entrar en contacto ambas fases al tiempo $t=0$, la resistencia a la transferencia de masa en la fase gaseosa es despreciable y el equilibrio físico se alcanza rápidamente en la interfase, ésto último, implica que la concentración en el plano de la superficie es igual a C_{Ai} en forma uniforme, valor que corresponde a la solubilidad del gas a la presión parcial que prevalece sobre la superficie del líquido y es constante.

Entonces, de acuerdo a las suposiciones ya mencionadas, la ecuación que describe este fenómeno es:

$$\frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial C_A}{\partial t} = 0 \quad (5.3)$$

La ecuación (5.3) es el punto de partida de las diferentes teorías, que, de acuerdo a sus postulados particulares, proporciona la relación entre el flux de masa y la concentración. A continuación se muestran las soluciones para la ecuación (5.3) de acuerdo a diferentes teorías.

5.1 Teoría de la película

Debido a que en este caso el líquido se encuentra en reposo, es posible utilizar la primera Ley de Fick (ecuación 4.8) para describir la funcionalidad de N_{Ax} con respecto a C_A en la ecuación (5.3), por lo que, si se considera que la difusividad es constante y que, de acuerdo a esta teoría, el proceso de transferencia de masa se realiza a régimen permanente ($\partial C_A / \partial t = 0$), la ecuación (5.3) queda expresada como:

$$\frac{N_{Ax}}{dx} = -D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = 0 \quad (5.4)$$

La ecuación (5.4) es representativa de la absorción física de acuerdo a la teoría de la película. Las condiciones a la frontera (como puede apreciarse en la figura 4.10) son:

$$A \quad x = 0, \quad C_A = C_{Ai} \quad (5.5)$$

$$A \quad x = \delta, \quad C_A = C_{Ao} \quad (5.6)$$

La condición a la frontera (5.5) surge de la consideración de que la concentración en la interfase gas-líquido ($x = 0$) C_{Ai} es uniforme y constante, mientras que, la condición restante se presenta debido a la suposición de la existencia de una película de fluido de espesor δ , después de la cual, la concentración es C_{Ao} , que es la concentración del componente A en el seno del líquido.

De la ecuación (5.4) se observa que el flux de masa es constante para toda x en el intervalo $0 < x < \delta$, por lo que:

$$N_{Ax} = -D_A \frac{dC_A}{dx} = C_1 \quad (5.7)$$

en donde C_1 es una constante de integración. Separando variables, integrando la ecuación (5.7) y aplicando las condiciones a la frontera (5.5) y (5.6), se tiene que:

$$C_A = C_{Ai} + (C_{Ao} - C_{Ai}) \frac{x}{\delta} \quad (5.8)$$

La ecuación (5.8) representa el perfil de concentración para la absorción física de acuerdo a la teoría de la película. En esta ecuación se observa que la concentración del componente A en un punto x es una función del gradiente de concentración que existe entre la interfase y el seno del líquido, y del espesor de la película.

Una vez obtenido el perfil de concentración, se puede conocer el flux instantáneo de masa, definido por:

$$N_{Ax} = -D_A \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{x=0} \quad (5.9)$$

donde $(dC_A/dx)_{x=0}$ es el gradiente de concentración en la superficie. Por lo que, el flux instantáneo de masa es:

$$N_{Ax} = (C_{Ai} - C_{Ao}) \frac{D_A}{\delta} \quad (5.10)$$

que resulta ser igual al flux promedio de masa, que es:

$$\bar{N}_{Ax} = (C_{Ai} - C_{Ao}) \frac{D_A}{\delta} \quad (5.11)$$

De la ecuación (4.13) se observa que, en términos de la teoría de la película, el valor del coeficiente de transferencia de masa para la absorción física puede obtenerse de la ecuación (5.11) como:

$$k_c = \frac{\bar{N}_{Ax}}{(C_{Ai} - C_{Ao})} = \frac{D_A}{\delta} \quad (5.12)$$

Es importante hacer notar que si la condición a la frontera (5.6) se ve modificada a:

$$A \quad x = \delta, \quad C_A = 0 \quad (5.13)$$

condición que indica que después del espesor de la película no existe el componente A en el seno del líquido. entonces las ecuaciones (5.8), (5.10) y (5.11) se ven modificadas de la siguiente forma:

$$C_A = C_{Ai} \left(1 - \frac{x}{\delta}\right) \quad (5.14)$$

$$N_{Ax} = C_{Ai} \frac{D_A}{\delta} \quad (5.15)$$

$$\bar{N}_{Ax} = C_{Ai} \frac{D_A}{\delta} \quad (5.16)$$

5.2 Teoría de la penetración

Esta teoría también parte de la ecuación (5.3) y, a diferencia de la teoría de la película, considera el fenómeno bajo régimen no permanente, razón por la cual, se mantiene el término de acumulación de la ecuación (5.3), por lo que, utilizando la primera Ley de Fick para describir la funcionalidad del flux de masa con respecto a la concentración de A, se tiene que:

$$-D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial C_A}{\partial t} = 0 \quad (5.17a)$$

o

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad (5.17b)$$

Las condiciones inicial y a la frontera son:

$$A \quad t = 0, \quad C_A = C_{Ao} \quad \forall x \geq 0 \quad (5.18)$$

$$A \quad x = 0, \quad C_A = C_{Ai} \quad \forall t > 0 \quad (5.19)$$

$$A \quad x = \infty, \quad C_A = C_{Ao} \quad \forall t \geq 0 \quad (5.20)$$

La condición inicial (5.18) indica que al inicio del fenómeno ($t = 0$), la concentración

en el líquido ($x > 0$) es C_{Ao} . La condición a la frontera (5.19) se explica de igual manera que la condición (5.5), mientras que, la condición (5.20) define que es hasta una distancia lo suficientemente grande como para considerarse infinita donde se tiene la concentración del componente A en el seno del líquido.

La solución de la ecuación (5.17) se realiza mediante un cambio de variable, el cual reduce la complejidad de la misma y facilita la obtención del resultado. Este cambio es el siguiente:

$$\eta = \frac{x}{\sqrt{(4D_A t)}} \quad (5.21)$$

$$\sigma = \frac{C_A - C_{Ao}}{C_{Ai} - C_{Ao}} \quad (5.22)$$

Al realizar el cambio de variable la ecuación (5.17) se ve modificada, ya que:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = -\frac{1}{2} \frac{\eta}{t} \sigma' \quad (5.23)$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = \frac{\sigma'}{\sqrt{(4D_A t)}} \quad (5.24)$$

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} = \frac{\sigma''}{4D_A t} \quad (5.25)$$

donde σ' y σ'' representan la primera y segunda derivadas de σ con respecto a η respectivamente, por lo cual, la ecuación (5.17) en función de las nuevas variables queda expresada de la siguiente manera:

$$-\frac{1}{2} \frac{\eta}{t} \sigma' = \left(\frac{x^2}{4t\eta} \right) \frac{\eta^2}{x} \sigma'' \quad (5.26)$$

o

$$\sigma'' + 2\eta\sigma' = 0 \quad (5.27)$$

que es equivalente a:

$$\frac{d\sigma'}{d\eta} + 2\eta\sigma' = 0 \quad (5.28)$$

Separando variables e integrando dos veces la ecuación (5.28) se tiene que:

$$\sigma = C_1 \int_0^\eta \exp(-\eta^2) d\eta + C_2 \quad (5.29)$$

en donde C_1 y C_2 son constantes de integración.

Para la evaluación de las constantes, al igual que para la ecuación (5.17), las condiciones inicial y a la frontera deben ser expresadas en función de las nuevas variables, es decir:

$$A \quad \eta = \infty, \quad \sigma = 0 \quad (5.30)$$

$$A \quad \eta = 0, \quad \sigma = 1 \quad (5.31)$$

$$A \quad \eta = \infty, \quad \sigma = 0 \quad (5.32)$$

Se observa que las condiciones (5.30) y (5.32) son iguales, por lo que basta utilizar una de ellas junto con la condición (5.31) para conocer el valor de las constantes. Aplicando las condiciones (5.30) y (5.31) a la ecuación (5.29) se tiene que:

$$\sigma = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\eta} \exp(-\eta^2) d\eta \quad (5.33)$$

que, por definición, es:

$$\sigma = \operatorname{erfc}(\eta) \quad (5.34)$$

Esta última expresión puesta en función de las variables originales, haciendo uso de las ecuaciones (5.21) y (5.22) en la ecuación (5.34), da lugar a la expresión del perfil de concentración para la absorción física de acuerdo a la teoría de la penetración:

$$\frac{C_A - C_{Ao}}{C_{Ai} - C_{Ao}} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_A t}}\right) \quad (5.35)$$

$$C_A = C_{Ao} + (C_{Ai} - C_{Ao}) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_A t}}\right) \quad (5.36)$$

A partir de la ecuación (5.35) se obtiene el flux instantáneo de masa, a través de la definición (5.9):

$$N_{Ax} = (C_{Ai} - C_{Ao}) \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \quad (5.37)$$

Una vez conocido el flux instantáneo, el flux promedio de masa se obtiene a partir

de:

$$\bar{N}_{Ax} = \frac{\int_0^{t^*} N_{Ax} dt}{t^*} \quad (5.38)$$

donde t^* es el tiempo de contacto, obteniéndose así:

$$\bar{N}_{Ax} = 2(C_{Ai} - C_{Ao}) \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \quad (5.39)$$

De la ecuación (5.39) se observa que el coeficiente de transferencia de masa para la absorción física de acuerdo a la teoría de la penetración es:

$$k_L^o = 2 \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \quad (5.40)$$

Al igual que en el caso de la teoría de la película, si las condiciones inicial y a la frontera (5.18) y (5.20) se ven modificadas por:

$$A \quad t = 0, \quad C_A = 0 \quad \forall x \geq 0 \quad (5.41)$$

$$A \quad x = \infty, \quad C_A = 0 \quad \forall t \geq 0 \quad (5.42)$$

las ecuaciones (5.35), (5.36), (5.37) y (5.39) quedan expresadas respectivamente por:

$$\frac{C_A}{C_{Ai}} = \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4D_A t}} \right) \quad (5.43)$$

$$C_A = C_{Ai} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4D_A t}} \right) \quad (5.44)$$

$$N_{Ax} = C_{Ai} \sqrt{\left(\frac{D_A}{\pi t} \right)} \quad (5.45)$$

$$\bar{N}_{Ax} = 2C_{Ai} \sqrt{\left(\frac{D_A}{\pi t} \right)} \quad (5.46)$$

La figura (5.1) muestra perfiles de concentración a varios tiempos para un soluto gaseoso con una difusividad de $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (un valor representativo), que es absorbido en un líquido libre de gas. La cantidad absorbida en 0.01 segundos es equivalente a una capa saturada de $5 \times 10^{-4} \text{ cm}$ de espesor, y en una hora es equivalente a una capa de alrededor de 0.25 cm de espesor.

5.3 Teoría de la renovación superficial

Al igual que para la teoría de la penetración, la ecuación que rige para esta teoría es la (5.17), mientras que, por simplicidad, las condiciones inicial y a la frontera son:

$$A \quad t = 0, \quad C_A = 0 \quad \forall x \geq 0 \quad (5.47)$$

$$A \quad x = 0, \quad C_A = C_{Ai} \quad \forall t > 0 \quad (5.48)$$

$$A \quad x = \infty, \quad C_A = 0 \quad \forall t \geq 0 \quad (5.49)$$

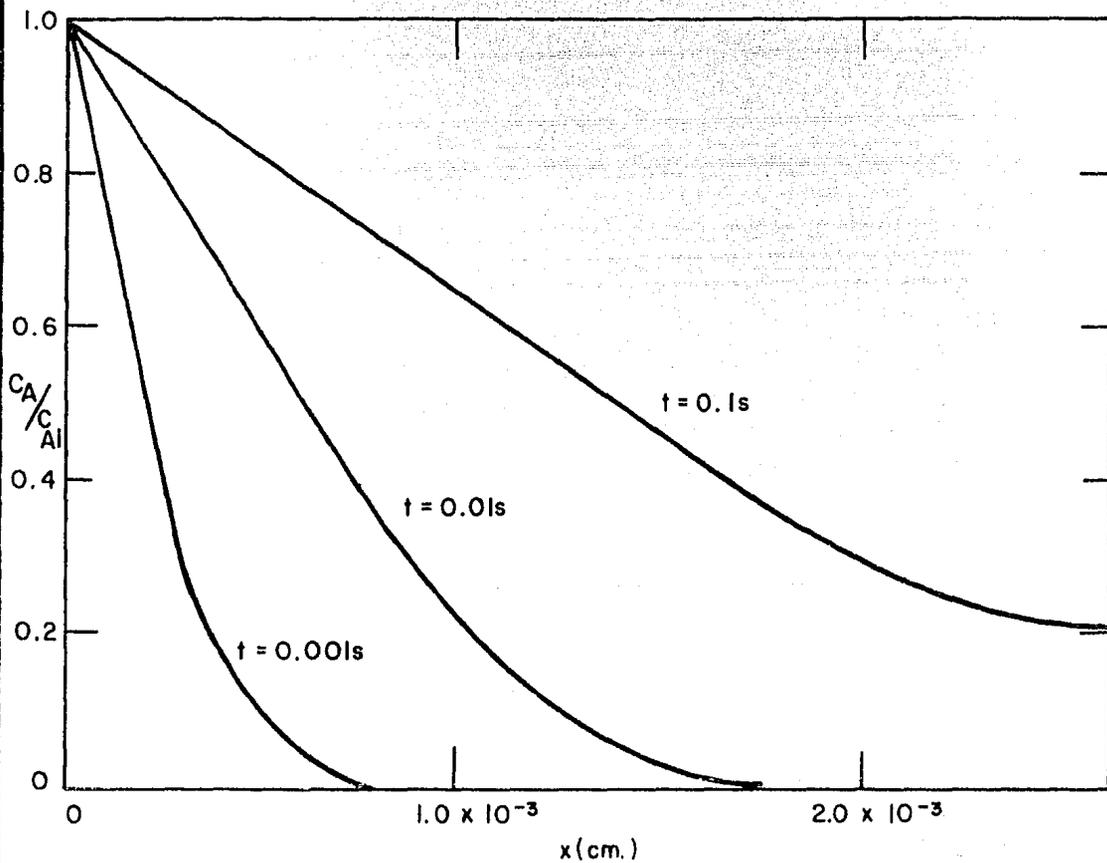


Figura 5.1 PERFILES DE CONCENTRACION A VARIOS TIEMPOS.

La condición (5.47) indica que al iniciarse el proceso, el componente A no existe en el líquido. La condición a la frontera (5.48) tiene la misma interpretación que la (5.5), mientras que la condición (5.49) indica que a una gran distancia ($x = \infty$) no existe el componente A.

Para resolver la ecuación (5.17) se hace uso de la Transformada de Laplace del tipo "s-multiplicada" de la concentración C_A , denotada por \bar{C}_A y definida como:

$$\bar{C}_A = s \int_0^{\infty} C_A \exp(-st) dt \quad (5.50)$$

el término de la derecha de la ecuación (5.50) incluye la función de probabilidad para que un elemento de fluido sea sustituido por otro, es decir:

$$\psi = s \exp(-st) \quad (5.51)$$

donde s es la velocidad fraccional de renovación y es constante. La ecuación (5.17) se multiplica por $\exp(-st)$ y se integra de 0 a ∞ , de tal manera que se tiene:

$$\int_0^{\infty} D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \exp(-st) dt = \int_0^{\infty} \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial t} \exp(-st) dt \quad (5.52)$$

Suponiendo que el orden de la integración y derivación puede ser realizado indistintamente, y realizando las integraciones necesarias, la ecuación (5.17) puede rearrreglarse como:

$$\frac{\partial^2 \bar{C}_A}{\partial x^2} - \frac{s}{D_A} \bar{C}_A = 0 \quad (5.53)$$

como puede observarse la ecuación (5.53) es una ecuación diferencial homogénea de segundo orden, cuya solución general es:

$$\bar{C}_A = C_1 \exp(x \sqrt{(s/D_A)}) + C_2 \exp(-x \sqrt{(s/D_A)}) \quad (5.54)$$

siendo las condiciones a la frontera:

$$A \quad x = 0, \quad \bar{C}_A = C_{Ai} \quad (5.55)$$

$$A \quad x = \infty, \quad \bar{C}_A = 0 \quad (5.56)$$

Aplicando las condiciones (5.55) y (5.56) a la ecuación (5.54) se tiene que:

$$\bar{C}_A = C_{Ai} \exp(-x \sqrt{s/D_A}) \quad (5.57)$$

La ecuación (5.57) es el perfil de concentración para la absorción física de acuerdo a la teoría de la renovación superficial, estando dicho perfil en función de la transformada de Laplace de C_A .

El flux promedio de masa puede ser obtenido por:

$$\bar{N}_{Ax} = \int_0^{\infty} N_{Ax} \psi(t) dt \quad (5.58)$$

sustituyendo la definición (5.9) y la ecuación (5.51) en la ecuación (5.58) se tiene:

$$\bar{N}_{Ax} = \int_0^{\infty} -D_A \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_{x=0} (s \exp(-st)) dt \quad (5.59)$$

$$\bar{N}_{Ax} = -D_A \left(\frac{\partial \bar{C}_A}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (5.60)$$

por lo que, el flux promedio de masa para la teoría de la renovación superficial bajo las condiciones inicial y a la frontera descritas puede ser obtenido derivando la ecuación (5.57) con respecto a x y aplicando la definición (5.60):

$$\bar{N}_{Ax} = C_{Ai} \sqrt{(D_A s)} \quad (5.61)$$

Es de hacer notar que el flux instantáneo de masa para la teoría de la penetración y para la renovación superficial es el mismo, ya que no depende de la función de distribución que se considere. Por lo tanto, el flux instantáneo de masa está dado por la ecuación (5.37), es decir:

$$N_{Ax} = (C_{Ai} - C_{Ao}) \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \quad (5.62)$$

que, al ser sustituido en la ecuación (5.58) proporciona el flux promedio de masa, que es:

$$\bar{N}_{Ax} = (C_{Ai} - C_{Ao}) s \sqrt{\frac{D_A}{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\exp(-st)}{\sqrt{t}} dt \quad (5.63)$$

$$\bar{N}_{Ax} = (C_{Ai} - C_{Ao}) \sqrt{(D_A s)} \quad (5.63)$$

expresión de la cual puede obtenerse el coeficiente de transferencia de masa para la absorción física de acuerdo a la teoría de la renovación superficial, que es:

$$k_L^o = \sqrt{(D_A s)} \quad (5.64)$$

Otro punto de interés radica en el hecho de que se pueden postular otras funciones de probabilidad diferentes a las de la penetración y de la renovación superficial, obteniéndose una expresión más general, partiendo de la ecuación (5.58), siempre y cuando, la función de distribución debe representar el área fraccional $\psi(t)dt$ ocupada por aquellos elementos de fluido cuyo tiempo de contacto está comprendido entre t y $t + dt$. Por lo tanto, si se cumple tal condición se pueden plantear soluciones diversas para el flux promedio de masa.

5.4 Teoría de la película-penetración

Las condiciones hidrodinámicas y de régimen de transporte hacen que esta teoría parta de la ecuación (5.17) al igual que las teorías de la penetración y de la renovación superficial, sin embargo, las condiciones inicial y a la frontera se ven modificadas sustancialmente, como puede apreciarse a continuación:

$$A \quad t = 0, \quad C_A = C_{A0} \quad \forall x \geq 0 \quad (5.65)$$

$$A \quad x = 0, \quad C_A = C_{Ai} \quad \forall t > 0 \quad (5.66)$$

$$A \quad x = L, \quad C_A = C_{A0} \quad \forall t \geq 0 \quad (5.67)$$

la condición (5.67) indica que, a una cierta distancia L de la interfase la concentración permanece constante en el valor de C_{A0} .

La solución de la ecuación (5.17) con las condiciones inicial y a la frontera (5.65) a (5.67) suele presentarse en forma de series, como puede observarse en las expresiones del flux instantáneo de masa mostradas a continuación:

Para tiempos de contacto cortos:

$$N_{Ax} = (C_{Ai} - C_{A0}) \sqrt{\left(\frac{D_A}{\pi t}\right)} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2 L^2}{D_A t}\right)\right) \quad (5.68)$$

Para tiempos de contacto largos:

$$N_{Ax} = (C_{Ai} - C_{A0}) \frac{D_A}{L} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{D_A t}{L^2}\right)\right) \quad (5.69)$$

Las ecuaciones (5.68) y (5.69) son equivalentes, la única diferencia estriba en que la

primera converge rápidamente para tiempos cortos, mientras que, la segunda lo hace para tiempos largos. Se observa que, para tiempos de contacto cada vez menores, el término exponencial de la ecuación (5.68) se aproxima a cero, de tal forma que ésta se aproxima a la ecuación de la penetración, es decir:

$$N_{Ax} \cong (C_{Ai} - C_{Ao}) \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \quad (5.70)$$

Por otro lado, cuando el tiempo de contacto aumenta, el término exponencial de la ecuación (5.69) se aproxima a cero, por lo tanto, dicha ecuación se aproxima a la ecuación de la teoría de la película, éste es:

$$N_{Ax} \cong (C_{Ai} - C_{Ao}) \frac{D_A}{L} \quad (5.71)$$

aunque L no coincide exactamente con δ , puesto que L corresponde al espesor de los elementos de fluido.

Es importante observar que el grupo adimensional $D_A t/L^2$ permite establecer un rango de aplicación de las diversas teorías, ya que, si $t \ll L^2/D_A$, es decir, $D_A t/L^2$ pequeño, aplica la teoría de la penetración, mientras que, para $t \gg L^2/D_A$, o sea, $D_A t/L^2$ grande, aplica la teoría de la película, observándose en la figura (5.2) que ambas teorías, la de la película y la de la penetración son asíntotas de la teoría de la película-penetración.

Para obtener el flux promedio de masa es necesario utilizar la ecuación (5.58), y para ello se necesita definir la función de distribución; por ejemplo, si se considera que aplica la función de distribución de Higbie, es decir, que el tiempo de contacto de todos los elementos de superficie es el mismo, se tiene que:

Para tiempos de contacto cortos:

$$\bar{N}_{Ax} = 2(C_{Ai} - C_{Ao}) \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \left(1 + 2 \sqrt{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \text{ierfc}\left(\frac{nL}{\sqrt{D_A t}}\right)\right) \quad (5.72)$$

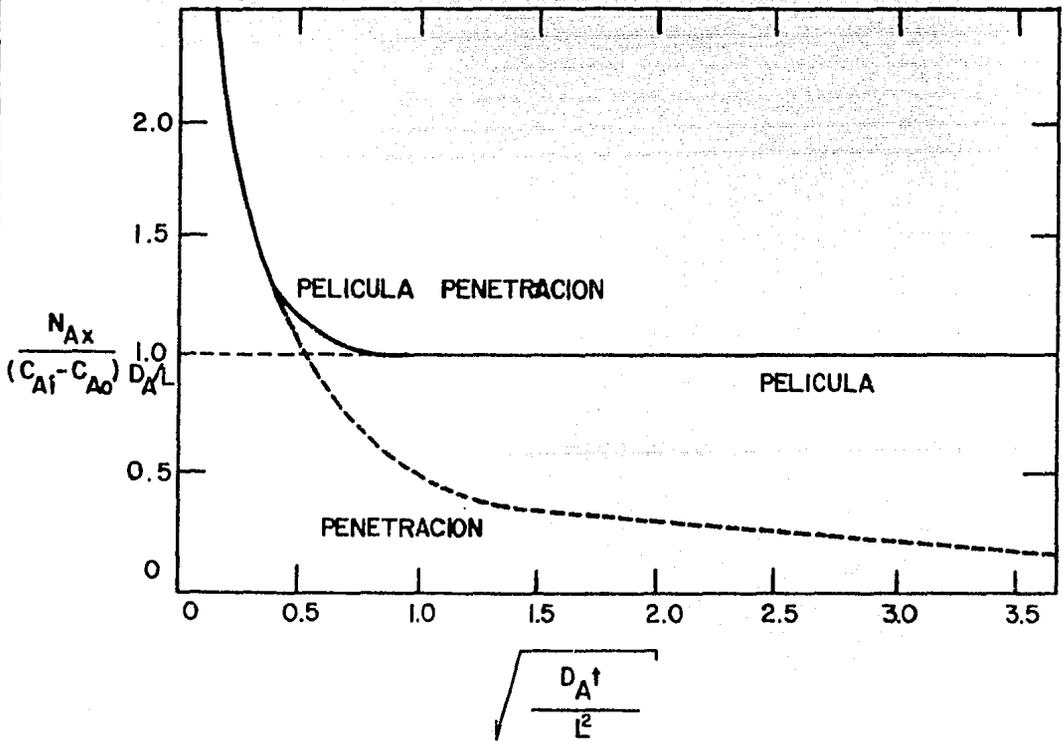


Figura 5.2 FLUX INSTANTANEO DE MASA COMO UNA FUNCION DEL TIEMPO.

Para tiempos de contacto largos:

$$\bar{N}_{Ax} = (C_{Ai} - C_{Ao}) \frac{D_A}{L} \left(1 + \frac{2}{\pi} \frac{L^2}{D_A t} \left(\frac{\pi^2}{6} - \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{D_A t}{L^2}\right) \right) \right) \quad (5.73)$$

donde ierfc es la integral de la función error complementaria y puede obtenerse de tablas. -- Al igual que para el caso del flux instantáneo es fácil observar que el flux promedio de masa se reduce a la expresión para la teoría de la penetración cuando t disminuye y a la de la película cuando t aumenta, es decir $D_A t/L^2$ pequeño y $D_A t/L^2$ grande, respectivamente.

En caso de aplicar la función de distribución de Danckwerts para obtener las expresiones del flux de masa promedio se tiene:

Tiempo de contacto promedio corto (reemplazamiento rápido):

$$\bar{N}_{Ax} = (C_{Ai} - C_{Ao}) \sqrt{(D_A s)} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-2nL \sqrt{(s/D_A)}) \right) \quad (5.74)$$

Tiempo de contacto promedio largo (reemplazamiento lento):

$$\bar{N}_{Ax} = (C_{Ai} - C_{Ao}) \frac{D_A}{L} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{1 + n^2 \frac{D_A}{sL^2}} \right) \right) \quad (5.75)$$

Al igual que en el caso de la distribución de Higbie, en la de Danckwerts se tiene que, cuando la superficie es reemplazada muy rápidamente (sL^2/D_A grande) la ecuación (5.74) se reduce a la ecuación de Danckwerts para la absorción física, mientras que, si sL^2/D_A es pequeño, la ecuación (5.75) se reduce a una aproximación de la de la película.

Es fácil observar que el coeficiente de transferencia de masa para la absorción física de acuerdo a la función de distribución de Higbie puede obtenerse de las ecuaciones (5.72) y (5.73), es decir:

Para tiempos de contacto cortos:

$$k_L^o = 2 \sqrt{\left(\frac{D_A}{\pi t}\right)} \left(1 + 2 \sqrt{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \operatorname{ierfc}\left(\frac{nL}{\sqrt{D_A t}}\right)\right) \quad (5.76)$$

Para tiempos de contacto largos:

$$k_L^o = \frac{D_A}{L} \left(1 + \frac{2}{\pi} \frac{L^2}{D_A t} \left(\frac{\pi^2}{6} - \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{D_A t}{L^2}\right)\right)\right) \quad (5.77)$$

expresiones que pueden reducirse a las de la penetración (5.40) y de la película (5.12) al disminuir o aumentar el tiempo en forma considerable, respectivamente; mientras que, para el caso de las ecuaciones obtenidas a partir de la función de distribución de Danckwerts, el coeficiente de transferencia de masa físico puede obtenerse de las ecuaciones (5.74) y (5.75), es decir:

Tiempo de contacto promedio corto (reemplazamiento rápido):

$$k_L^o = \sqrt{D_A s} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-2nL \sqrt{s/D_A}\right)\right) \quad (5.78)$$

Tiempo de contacto promedio largo (reemplazamiento lento):

$$k_L^o = \frac{D_A}{L} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{1 + n^2 \frac{2D_A}{sL^2}}\right)\right) \quad (5.79)$$

que, al igual que para el caso anterior, cuando el tiempo de contacto promedio es cada vez más corto, la ecuación (5.78) se aproxima a la de la teoría de la renovación superficial (5.64), y si, el tiempo de contacto promedio es cada vez más grande se aproxima a la de la teoría de la película (5.12), ya que, a medida que el reemplazamiento se hace cada vez más lento, el comportamiento hidrodinámico se asemeja a una película estancada.

Las ecuaciones (5.78) y (5.79) pueden ser rearrregladas de tal manera que queden en fun-

ción del grupo adimensional ω ($\omega = D_A/sL^2$) como se muestra a continuación:

$$k_L^{\circ} = \sqrt{(D_A s)} \coth (1/\sqrt{\omega}) \quad (5.80)$$

$$k_L^{\circ} = \frac{D_A}{L} \frac{1}{\sqrt{\omega}} \coth (1/\sqrt{\omega}) \quad (5.81)$$

aún más, se ha demostrado (29) que ambas ecuaciones, (5.80) y (5.81) son idénticas, lo que lleva a que, como se había mencionado anteriormente, las expresiones mencionadas difieren simplemente en la facilidad de convergencia para cada caso.

La utilidad de las expresiones (5.80) y (5.81) radica en que, a partir de las mismas, se puede observar la importancia del grupo adimensional ω en el mecanismo de transferencia de masa. La figura (5.3) muestra una gráfica de k_L° contra el grupo adimensional ω ; tanto la curva A como la B representan la misma ecuación, que es la (5.80) y (5.81) pero, si bien, ambas tienen como abscisa ω , la ordenada difiere en función de la ecuación, como puede observarse. La línea C representa la teoría de la renovación superficial y, como puede apreciarse, es una recta en la que $k_L^{\circ} / \sqrt{(D_A s)} = 1$, ya que para esta teoría $k_L^{\circ} = \sqrt{(D_A s)}$, independientemente del valor de ω ; y de igual forma, la línea D representa la teoría de la película, en la que $k_L^{\circ}/(D_A/L) = 1$. Además, la figura (5.3) puede dividirse en tres regiones en función del valor numérico de ω , estas regiones están acotadas de la siguiente manera:

Región I	$0. < \omega \leq 0.46$
Región II	$0.46 < \omega < 3.00$
Región III	$3.0 < \omega < \infty$

En la región I, el coeficiente de transferencia de masa físico, k_L° , calculado de acuerdo a la teoría de la película-penetración puede ser aproximado por la teoría de la renovación superficial con un error menor al 10%, mientras que, si se trata de aproximar por la teoría de la

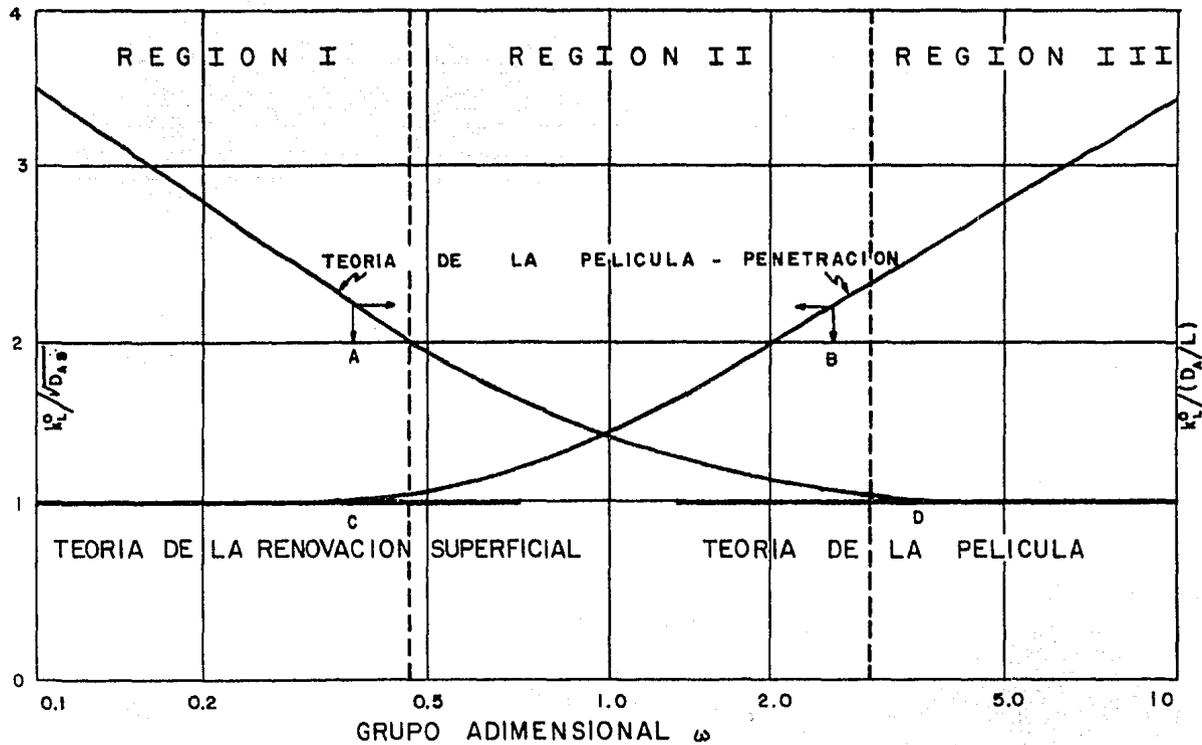


Figura 5.3 EFECTO DEL GRUPO ADIMENSIONAL ω EN LA ABSORCION FISICA

película el error es mayor al 10%, y si se tiene el caso en el que ω se aproxima a cero, la curva B es una asíntota de la curva C, es decir, la teoría de la película-penetración converge a la de la renovación superficial, y la diferencia entre ellas es mínima.

En la región III, k_L^0 evaluado de acuerdo a la teoría de la película-penetración coincide con el de la teoría de la película incurriendo en un error menor al 10%, mientras que el de la teoría de la renovación superficial se desvía considerablemente del mismo, y, en el caso en el que ω se aproxima a infinito se observa la coincidencia de la teoría de la película-penetración con la de la película.

Finalmente, en la región II se tiene la particularidad de que el coeficiente de transferencia de masa calculado por la teoría de la película-penetración no coincide ni con el de la película ni con el de la renovación superficial; en esta región aplica la teoría de la película-penetración y las desviaciones llegan hasta un 65% para la teoría de la película y pueden llegar hasta un 90% para la de la renovación superficial, y como puede apreciarse, ω puede usarse como un criterio, en función de su valor numérico, para seleccionar un modelo matemático adecuado para representar el mecanismo de transferencia de masa.

Por otro lado, uno de los principales problemas en que se incurre al utilizar las teorías de la película, penetración, o renovación superficial es la no coincidencia de las expresiones del coeficiente de transferencia de masa físico en lo que respecta a su funcionalidad con la difusividad, ya que, por ejemplo, se ha demostrado experimentalmente (39) que k_L^0 puede relacionarse con la difusividad de acuerdo a la siguiente expresión:

$$k_L^0 \propto D_A^\nu$$

donde, la literatura reporta valores de ν que van desde 0.15 hasta 1.0, lo cual no concuerda con las teorías mencionadas, ya que, para la teoría de la película ν es 1 y para la de la penetración y la de la renovación superficial ν es 0.5, es decir, valores fijos, por lo que, son incapaces de explicar las variaciones encontradas experimentalmente. La teoría de la película-penetración relaciona k_L^0 con la difusividad por medio de las ecuaciones (5.80) y (5.81), que pueden expresarse como:

$$k_L^0 = (D_A s) (F_L(\omega)) \quad (5.82)$$

$$k_L^{\circ} = \frac{D_A}{L} (F_2(\omega)) \quad (5.83)$$

en las que, como se observa, ν no es fijo, depende de la conducta hidrodinámica, especialmente en el caso de la región II, ya que, como se mencionó anteriormente, en las regiones I y III pueden hacerse aproximaciones para k_L° , y por ende puede fijarse el valor del mismo, ya sea en 0.5 (región I), o en 1.0 (región III), pero no así en la región II, en la que ν puede ser cualquier valor, no necesariamente un valor fijo de 0.5 ó 1.0. La tabla 5.1 muestra la dependencia de k_L° con respecto a ν para cada una de las teorías antes mencionadas.

TABLA 5.1
DEPENDENCIA DE k_L^o CON RESPECTO A ν

	TEORIA DE LA PELICULA	TEORIA DE LA PENETRACION	TEORIA DE LA RENOVACION SUPERFICIAL
k_L^o	D_A/δ	$2\sqrt{\frac{D_A}{\pi t}}$	$\sqrt{\frac{D_A s}{\pi}}$

TEORIA DE LA PELICULA - PENETRACION

FUNCION DE DISTRIBUCION DE HIGBIE

PARA TIEMPOS DE CONTACTO CORTOS

$$k_L^o = 2\sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \left(1 + 2\sqrt{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \text{ierfc}\left(\frac{nL}{\sqrt{D_A t}}\right) \right)$$

PARA TIEMPOS DE CONTACTO LARGOS

$$k_L^o = \frac{D_A}{L} \left(1 + \frac{2}{\pi^2} \frac{L^2}{D_A t} \left(-\frac{\pi^2}{6} - \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{D_A t}{L^2}\right) \right) \right)$$

FUNCION DE DISTRIBUCION DE DANCKWERTS

TIEMPO DE CONTACTO PROMEDIO CORTO (REEMPLAZAMIENTO RAPIDO)

$$k_L^o = \sqrt{D_A s} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-2nL \sqrt{s/D_A}) \right)$$

TIEMPO DE CONTACTO PROMEDIO LARGO (REEMPLAZAMIENTO LENTO)

$$k_L^o = \frac{D_A}{L} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{1 + n^2 \pi^2 \frac{D_A}{sL^2}} \right) \right)$$

"El hombre no hubiese realizado lo posible si no hubiese intentado realizar repetidamente lo imposible".

Max Weber

CAPITULO VI

MODELOS FENOMENOLOGICOS: ABSORCION QUIMICA

Hasta ahora se han descrito las características del flux de masa en el fenómeno de absorción física; sin embargo, cuando el componente que se está absorbiendo reacciona en la fase líquida, el comportamiento del flux de masa difiere del que se tiene durante la absorción sin reacción. En general, son dos los efectos que produce la reacción sobre el comportamiento del sistema:

- 1) Se mantiene un valor alto de la fuerza directriz debido a que al momento de ser absorbido el componente A, éste se "consume" por la reacción química.
- 2) A un nivel dado de la fuerza directriz, el flux de masa es mayor que en el caso de la absorción física como se indica a continuación:

Absorción física:
$$\bar{N}_{Ax} = k_L^{\circ} (C_{Ai} - C_{Ao}) \quad (6.1)$$

Absorción química:
$$\bar{N}_{Ax} = k_L (C_{Ai} - C_{Ao}) \quad (6.2)$$

donde k_L es el coeficiente de transferencia de masa químico, que es mayor que el coeficiente de transferencia de masa físico: $k_L > k_L^{\circ}$.

De aquí se obtiene un concepto importante, que es el factor de mejoramiento ϕ , que se define como la relación del flux de masa con reacción química y el flux de masa bajo la misma fuerza directriz con ausencia de reacción química, es decir:

$$\phi = \frac{k_L (C_{Ai} - C_{Ao})}{k_L^{\circ} (C_{Ai} - C_{Ao})} = \frac{k_L}{k_L^{\circ}} \quad (6.3)$$

Por lo que, para calcular el flux de masa para el fenómeno de absorción con reacción debe conocerse el valor del coeficiente de transferencia de masa químico k_L que depende

fuertemente de la hidrodinámica del fluido y de la cinética de la reacción, y actualmente no existe alguna forma de evaluar dicho coeficiente a partir de principios básicos.

Afortunadamente, la dependencia del factor de mejoramiento respecto a la hidrodinámica del fluido, no es determinante (lo cual implica que no es necesario contar con un modelo sofisticado de transferencia de masa), por lo que, con ayuda del coeficiente de transferencia de masa físico k_L^o , se puede estimar el coeficiente de transferencia de masa químico y, por consiguiente, el flux de masa del fenómeno de absorción con reacción química, ya que, de la ecuación (6.3):

$$k_L = \phi k_L^o \quad (6.4)$$

y con la ecuación (6.2) es posible evaluar el flux de masa de la absorción con reacción química.

Aun cuando se tienen ecuaciones complicadas del factor de mejoramiento en función de las condiciones en la fase gaseosa y en la fase líquida, es posible obtener ecuaciones relativamente sencillas en los casos en que se tenga comportamiento asintótico, entendiéndose éste, como aquellas condiciones límite donde el análisis matemático se simplifica considerablemente. Antes de describir los principales comportamientos asintóticos, es importante introducir dos conceptos útiles en el presente trabajo: tiempo de reacción, t_r y tiempo de difusión, t_D .

El tiempo de reacción es una medida del tiempo requerido por la reacción química para cambiar, en una cantidad significativa, la concentración del reactivo limitante. La expresión que define el tiempo de reacción es la siguiente:

$$t_r = \frac{C_{Ai} - C_{Ao}}{2 r_{avg}} \quad (6.5)$$

en donde r_{avg} es la velocidad de reacción promedio, definida por:

$$r_{avg} = \frac{1}{C_{Ai} - C_{Ao}} \int_{C_{Ao}}^{C_{Ai}} r \, dC_A \quad (6.6)$$

por lo tanto:

$$t_r = \frac{(C_{Ai} - C_{Ao})^2}{2 \int_{C_{Ao}}^{C_{Ai}} r dC_A} \quad (6.7)$$

De la ecuación (6.7), es fácil deducir que para una reacción de primer orden, el tiempo de reacción es igual al inverso de la constante de velocidad de reacción.

En lo que respecta al tiempo de difusión, éste es una medida del tiempo del que dispone una especie química para difundirse molecularmente desde la interfase hasta el punto donde el mezclado en la fase líquida produce concentración uniforme. El tiempo de difusión se relaciona con el coeficiente de transferencia de masa físico de la siguiente manera:

$$k_L^o = \sqrt{\frac{D_A}{t_D}} \quad (6.8)$$

entonces, de acuerdo a las diferentes teorías, se pueden obtener las expresiones para el tiempo de difusión, como puede apreciarse en la tabla 6.1, por lo que, el valor de t_D puede ser calculado, ya sea a través de las condiciones hidrodinámicas de la fase líquida o a través de la ecuación (6.8), que es la forma más común de hacerlo. En base a valores experimentales del coeficiente de transferencia de masa físico, k_L^o , y de la difusividad D_A , el rango común del tiempo de difusión es igual a:

$$4 \times 10^{-3} \text{ seg} < t_D < 4 \times 10^{-2} \text{ seg}$$

La relación entre el tiempo de reacción y el tiempo de difusión se representa de la siguiente manera:

$$\Omega = \frac{t_D}{t_r} \quad (6.9)$$

TABLA 6.1

TIEMPOS DE DIFUSION DE ACUERDO A DIFERENTES TEORIAS

	TEORIA DE LA PELICULA	TEORIA DE LA PENETRACION	TEORIA DE LA RENOVACION SUPERFICIAL
t_D	δ^2/D_A	$\pi t^*/4$	$1/s$

TEORIA DE LA PELICULA - PENETRACION

FUNCION DE DISTRIBUCION DE HIGBIE

PARA TIEMPOS DE CONTACTO CORTOS

$$t_D = (\pi t^*/4) / \left(1 + 2 \sqrt{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \operatorname{ierfc} \left(\frac{nL}{\sqrt{D_A t^*}} \right) \right)^2$$

PARA TIEMPOS DE CONTACTO LARGOS

$$t_D = (L^2/D_A) / \left(1 + \frac{2}{\pi} \frac{L^2}{D_A t^*} \left(-\frac{\pi^2}{6} - \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-n^2 \pi^2 \frac{D_A t^*}{L^2}) \right) \right)^2$$

FUNCION DE DISTRIBUCION DE DANCKWERTS

TIEMPO DE CONTACTO PROMEDIO CORTO (REEMPLAZAMIENTO RAPIDO)

$$t_D = 1 / \left(s \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-2nL \sqrt{s/D_A}) \right) \right)^2$$

TIEMPO DE CONTACTO PROMEDIO LARGO (REEMPLAZAMIENTO LENTO)

$$t_D = (L^2/D_A) / \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{1 + n^2 \pi^2 \frac{D_A}{sL^2}} \right) \right)^2$$

Si $\Omega \ll 1$, implica que la reacción es muy lenta, razón por la cual no se aprecia un mejoramiento o acrecentamiento en el flux de masa, es decir $\phi = 1.0$. Este caso recibe el nombre de régimen de reacción lenta.

Si $\Omega \gg 1$ implica que se tiene reacción rápida por lo que se incrementa la velocidad de transferencia de masa. Este caso recibe el nombre de régimen de reacción rápida.

Aún más, cuando Ω aumenta considerablemente, es decir, para el caso de reacción infinitamente rápida, el factor de mejoramiento tiende a un valor límite y máximo: ϕ_{∞} , caso que recibe el nombre de régimen de reacción instantánea.

Si se considera que el tiempo de difusión es igual a 1×10^{-2} segundos, el valor del tiempo de reacción para los tres regímenes anteriores cae en los siguientes rangos:

Régimen	Rango
Reacción lenta	$t_r > 1 \times 10^{-2}$ seg
Reacción rápida	1×10^{-2} seg $> t_r > 1 \times 10^{-6}$ seg
Reacción instantánea	$t_r < 1 \times 10^{-6}$ seg

Las características de cada uno de estos regímenes se tratan a continuación:

6.1 Régimen de reacción lenta

El régimen de reacción lenta se tiene cuando se cumple la siguiente condición:

$$t_r \gg t_D \quad (6.10)$$

Esta condición implica que no existe un mejoramiento apreciable en el flux de masa, es decir, $\phi = 1.0$. Entonces, el término de velocidad de reacción r_A en las ecuaciones (4.15) y (4.16) es despreciable. Por lo tanto, para conocer el flux de masa con reacción lenta, simplemente se utiliza la ecuación (6.1), es decir:

$$\bar{N}_{Ax} = k_L (C_{Ai} - C_{Ao}) \quad (6.11)$$

De la ecuación (6.11) se deduce que, para el cálculo del flux de masa en el régimen de reacción lenta, no es necesario conocer la cinética de la reacción; el único efecto que produce la reacción es mantener el valor de la fuerza directriz.

Ya que no existe un verdadero mejoramiento en el flux de masa, se puede pensar que no hay razón para hacer un estudio de este régimen; sin embargo, existen varias razones que justifican tal estudio. Estas son:

1. En el tratamiento de gases no es deseable el régimen de reacción lenta. Por lo tanto, es necesario conocer esta región asintótica para poder evitarla.
2. En casos donde se requiere la absorción selectiva de algún componente, es necesario que los otros componentes con posibilidad de ser absorbidos, lo hagan bajo este régimen.
3. El régimen de reacción lenta es útil para fines experimentales; por ejemplo, para medir la constante de velocidad de reacción.
4. Existen algunos procesos industriales que tienen lugar bajo este régimen (fermentación aeróbica, reactores con sólidos en suspensión, etc.).

Astarita, et. al. (2) consideran tres comportamientos en este régimen:

- a) Estado cuasiestacionario
- b) Subrégimen cinético
- c) Subrégimen difusional

a).- Estado cuasiestacionario: Recibe este nombre debido a que después de un cierto tiempo, una posterior acumulación del componente absorbido A en la fase líquida (ya sea en su forma física o químicamente combinada) es casi nula e igual a la velocidad de reacción.

Supóngase que se tiene un reactor, en el cual existen dos fases en equilibrio, una gaseosa y una líquida. El gas es un componente puro A, a una presión P_0 . Entonces, repentinamente la presión del sistema se incrementa a un valor P_1 , el cual es mantenido hasta que se alcanza de nuevo el equilibrio. Si V es el volumen del líquido, a el área interfacial y la reacción es de primer orden, el balance de masa es igual a:

$$ak_L^o(C_{Ai} - C_{Ao}) = k_1V(C_{Ao} - C_A^*) + v \frac{dC_{Ao}}{dt} \quad (6.12)$$

en donde C_{Ao} representa la concentración del componente A en el seno del líquido y C_A^* es la concentración de A en equilibrio químico con los n componentes no volátiles B_j 's de la solución. C_{Ao} y C_A^* son funciones del tiempo, y al tiempo $t = 0$, se tiene que:

$$C_{Ao}(0) = C_A^*(0) = \frac{P_o}{H} \quad (6.13)$$

donde H es la constante de Henry. C_{Ai} es una constante dada por:

$$C_{Ai} = \frac{P_1}{H} \quad (6.14)$$

Para calcular el flux de masa, el fenómeno se puede considerar en dos partes, ambas divididas por el tiempo de saturación física, t_{ps} , que no es otra cosa que el tiempo en el cual el equilibrio físico se ha alcanzado. Antes de este tiempo de saturación ($0 \leq t < t_{ps}$), se puede despreciar el primer término del lado derecho de la ecuación (6.12), ya que la reacción es muy lenta, por lo tanto:

$$ak_L^o(C_{Ai} - C_{Ao}) = v \frac{dC_{Ao}}{dt} \quad (6.15)$$

Al resolver la ecuación (6.15) se obtiene la siguiente expresión:

$$C_{Ao}(t) = C_{Ao}(0) + [C_{Ai} - C_{Ao}(0)] \left[1 - \exp\left(\frac{-k_L^o at}{v}\right) \right] \quad (6.16)$$

Cuando se llega al tiempo de saturación física, se tiene que $C_{Ao} \approx C_{Ai}$. Después del

tiempo de saturación física ($t > t_{ps}$), una posterior acumulación de A en la fase líquida es prácticamente nula y entonces el segundo término del lado derecho de la ecuación (6.12) es despreciable, es decir:

$$ak_L^o (C_{Ai} - C_{Ao}) = k_1 V (C_{Ao} - C_A^*) \quad (6.17)$$

De aquí que, esta segunda parte del fenómeno reciba el nombre de estado cuasiestacionario y se debe principalmente a que el tiempo de saturación química, t_{cs} , es mucho mayor que el tiempo de saturación física, entendiéndose como tiempo de saturación química el tiempo que se requiere para alcanzar el equilibrio químico.

Para estimar el tiempo de saturación física, se tiene la siguiente ecuación:

$$t_{ps} = \frac{V}{k_L a} \quad (6.18)$$

b).- Subrégimen cinético: El subrégimen cinético se tiene cuando se cumple la siguiente condición:

$$t_r > t_{ps} \quad (6.19)$$

Es importante mencionar que esta condición es más rigurosa que la condición (6.10), ya que t_{ps} es mayor a 2 segundos, mientras que t_D es aproximadamente igual a 4×10^{-2} segundos.

La condición (6.19) implica que después del tiempo de saturación física $C_{Ai} \approx C_{Ao}$ y el flux de masa está dado por:

$$a \bar{N}_{Ax} = k_1 V (C_{Ai} - C_A^*) \quad (6.20)$$

De la ecuación (6.20) se observa que el flux de masa es independiente de la hidrodinámica del fluido (es decir, no depende de k_L^o) lo cual implica que una mayor intensidad de mezclado no beneficia la velocidad de absorción. También se deduce que el flux de masa es directamen-

te proporcional a la velocidad de reacción, por lo tanto, si de alguna manera se mide el flux de masa, entonces es posible calcular la constante de velocidad de reacción, k_1 .

Aunado a esto, el flux de masa es inversamente proporcional al área interfacial y es proporcional al volumen del líquido. En este caso, el flux de masa depende fuertemente de la temperatura y se debe, principalmente, a su dependencia con la constante de velocidad, cuya relación con la temperatura es del tipo exponencial.

c).- Subrégimen difusional: Este se presenta cuando se cumple la siguiente condición:

$$t_{ps} \gg t_r \gg t_D \quad (6.21)$$

Físicamente esto significa que el subrégimen difusional es aquella condición en donde la reacción química es lo bastante lenta para que no exista mejoramiento ($\phi = 1$), pero es lo suficientemente rápida para mantener el equilibrio químico en el seno del líquido ($C_{A0} \approx C_A^*$). En este caso, desde el tiempo $t = 0$, hasta el tiempo $t = t_r$, el flux de masa puede ser aproximado por la siguiente ecuación:

$$a\bar{N}_{Ax} = ak_L^o(C_{Ai} - C_A^*) \quad (6.22)$$

De esta ecuación se observa que en el subrégimen difusional, el flux de masa depende de la intensidad de mezclado en la fase líquida, es independiente del área interfacial y es independiente del volumen del líquido. Además, en este caso, el flux de masa no depende fuertemente de la temperatura.

6.2 Régimen de reacción instantánea

Este régimen se obtiene cuando la velocidad de reacción tiende a valores muy altos, de tal forma que el tiempo de reacción t_r se aproxima a cero, y por consiguiente, Ω tiende a infinito. Físicamente significa que el equilibrio químico prevalece en cualquier parte de la fase líquida y, por lo tanto, cualquier incremento en la constante cinética no provoca ningún efecto

sobre el flux de masa, o sea, se vuelve independiente de la cinética química. Esto implica que el factor de mejoramiento ha alcanzado un valor límite (ϕ_{∞}).

Bajo estas circunstancias, el flux de masa se obtiene a través de la siguiente ecuación:

$$\bar{N}_{Ax} = \phi_{\infty} k_L^o (C_{Ai} - C_{Ao}) \quad (6.23)$$

El problema de la ecuación (6.23) consiste en como obtener el valor de ϕ_{∞} .

Con el fin de demostrar las características esenciales de este régimen, considérese que en la fase líquida sólo se efectúa una reacción, en la que participa el componente absorbido A:

$$A = \sum_{j=1}^n \nu_j B_j \quad (6.24)$$

La constante de equilibrio para esta reacción es:

$$K = \frac{\prod_{j=1}^n (C_{B_j})^{\nu_j}}{C_A} \quad (6.25)$$

Es claro que, inicialmente se conocen las concentraciones de los componentes B_j y A en el líquido ($C_{B_{j0}}$ y C_{A0}), o sea, se conoce la molaridad m y el grado de saturación y de la solución.

Las ecuaciones de difusión (considerando teoría de la película) para las especies no volátiles de la fase líquida son:

$$D_j \frac{d^2 C_{B_j}}{dx^2} = -\nu_j r_A \quad (6.26)$$

Tomando en cuenta la definición de molaridad, ecuación (3.24), y en base al hecho de que la reacción por sí misma, no cambia el valor de la molaridad, se deduce que θ_j y ν_j no son independientes y se relacionan a través de la siguiente ecuación:

$$\sum_{j=1}^n \theta_j \nu_j = 0 \quad (6.27)$$

Derivando dos veces la ecuación (3.24) respecto a x , se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{d^2 m}{dx^2} = \sum_{j=1}^n \theta_j \frac{d^2 c_{Bj}}{dx^2} \quad (6.28)$$

Sustituyendo la ecuación (6.26) en la ecuación (6.28), se tiene que:

$$\frac{d^2 m}{dx^2} = -r_A \sum_{j=1}^n \theta_j \frac{v_j}{D_j} \quad (6.29)$$

Analizando la ecuación (6.29), se puede observar que el lado derecho es diferente de cero, esto implica que la molaridad no es constante a lo largo de la fase líquida, lo cual trae consigo un problema, ya que la resolución de las ecuaciones de equilibrio, requiere que la molaridad sea conocida. Sin embargo, la complejidad del problema se reduce bastante si se considera el caso en el que las difusividades moleculares de las especies no volátiles son iguales, es decir:

$$D_1 = D_2 = D_3 = \dots = D' \quad (6.30)$$

Esta suposición no es tan inexacta como pudiera pensarse, ya que, las difusividades moleculares en líquidos ordinarios no difieren mucho unas de otras.

De esta manera, y tomando en cuenta la ecuación (6.27), la ecuación (6.29) se reduce a:

$$\frac{d^2 m}{dx^2} = -\frac{r_A}{D'} \sum_{j=1}^n \theta_j v_j = 0 \quad (6.31)$$

Las condiciones a la frontera son:

$$A - x = \delta, \quad m = m_0 \quad (6.32)$$

$$A - x = 0, \quad \frac{dm}{dx} = 0 \quad (6.33)$$

y la solución a la ecuación (6.31), con las condiciones a la frontera (6.32) y (6.33) es:

$$m = m_0 \quad (6.34)$$

o sea que, si las difusividades de todas las especies no volátiles son iguales, la molaridad es constante a través de la fase líquida. Dicha conclusión se obtiene también para las teorías de la penetración, de la renovación superficial y de la película-penetración.

Por otro lado, se tiene que la cantidad total absorbida del componente A en la fase líquida es igual a:

$$\alpha = C_A + y^m = C_A + \sum_{j=1}^n \sigma_j C_{B_j} \quad (6.35)$$

Al igual que en el caso de la molaridad, la reacción química por si sola no produce ningún cambio en el valor de la concentración total de A en la fase líquida, esto conduce a la siguiente ecuación:

$$1 - \sum_{j=1}^n \nu_j \sigma_j = 0 \quad (6.36)$$

condición que es de gran utilidad al tratar de resolver la ecuación de difusión para el componente absorbido.

De acuerdo a la teoría de la película:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = r_A \quad (6.37)$$

Derivando dos veces la ecuación (6.35) con respecto a x, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{d^2 \alpha}{dx^2} = \frac{d^2 C_A}{dx^2} + \sum_{j=1}^n \sigma_j \frac{d^2 C_{B_j}}{dx^2} \quad (6.38)$$

Sustituyendo las ecuaciones (6.26) y (6.37) en la ecuación (6.38), se tiene:

$$\frac{d^2 \alpha}{dx^2} = r_A \left[\frac{1}{D_A} - \frac{1}{D} \sum_{j=1}^n \sigma_j \nu_j \right] \quad (6.39)$$

Si se considera que la difusividad del componente absorbido es igual a la de los com-

ponentes no volátiles, el término de la derecha de la ecuación (6.39) es igual a cero y entonces esta ecuación toma la forma de la ecuación (5.4):

$$\frac{d^2 \alpha}{dx^2} = 0 \quad (6.40)$$

La ecuación (6.40) significa que si $D_A = D'$, la difusión de A en cualquiera de sus formas (física o química) es igualmente fácil; entonces, la ecuación de difusión de α tiene la misma forma que para la difusión de A en ausencia de reacción química, por lo que, el flux de masa con reacción instantánea es igual al flux que se observaría sin reacción química bajo una fuerza directriz $(\alpha_i^* - \alpha_o)$, es decir:

$$\bar{N}_{Ax} = k_L^o (\alpha_i^* - \alpha_o) \quad (6.41)$$

por lo tanto, el factor de mejoramiento es igual a:

$$\phi_\infty = \frac{(\alpha_i^* - \alpha_o)}{(C_{Ai} - C_{Ao})} \quad (6.42)$$

En estas ecuaciones α_i^* representa la concentración total en el equilibrio del componente absorbido en la interfase. Entonces $\alpha_i^* - \alpha_o$ representa la cantidad total del componente A que necesita ser absorbido por volumen del líquido para que dicho componente se encuentre en equilibrio químico con el gas, y recibe el nombre de fuerza directriz química.

Para poder calcular el factor de mejoramiento ϕ_∞ es necesario conocer el valor de α_i^* , el cual puede ser calculado de la siguiente manera:

Se sabe que la concentración de los componentes no volátiles está dada por la siguiente ecuación:

$$C_{B_j} = C_{B_{j0}} + v_j \xi \quad (6.43)$$

en donde ξ es el avance de la reacción (6.24) con respecto a la composición en el seno del líquido,

y está dado en unidades de concentración.

Con la ecuación (6.43) y la ecuación (6.26) se obtiene que:

$$-D' \frac{d^2 \xi}{dx^2} = r_A \quad (6.44)$$

y

$$A \quad x = \delta, \quad \xi = 0 \quad (6.45)$$

Aun cuando la velocidad de reacción tiende a un valor infinito, en la interfase la velocidad de reacción tiene un valor finito r_o , por lo que:

$$A \quad x = 0, \quad D' \frac{d\xi}{dx} = r_o \quad (6.46)$$

Entonces, como las difusividades de las especies no volátiles son iguales, sus concentraciones en cualquier punto se obtiene a través de las ecuaciones (6.43) y (6.44). Así, en la interfase:

$$KC_{Ai} = \sum_{j=1}^n (C_{Bj0} + \nu_j \xi^*)^{\nu_j} \quad (6.47)$$

De la ecuación (6.47) se obtiene el valor de ξ^* , la extensión de la reacción en la interfase, como una función de C_{Ai} (la cual se conoce). Una vez calculado ξ^* , el factor de mejoramiento límite puede ser obtenido de la siguiente manera:

A través de la definición de α , ecuación (6.35), es fácil demostrar que:

$$\alpha_i^* - \alpha_o = C_{Ai} - C_{Ao} + \xi^* \quad (6.48)$$

Sustituyendo la ecuación (6.48) en la ecuación (6.42) se obtiene el factor de mejoramiento límite ϕ_∞ :

$$\phi_{\infty} = 1 + \frac{\xi^{\#}}{C_{A_i} - C_{A_0}} \quad (6.49)$$

Para el caso especial en que se tenga reacción irreversible, y el reactivo limitante sea la especie química B_1 se tiene que:

$$K = \frac{\prod_{j=2}^n (C_{B_j})^{v_j} C_{B_1}^{v_1}}{C_{A_i}} \quad (6.50)$$

$$C_{B_1} = \left\{ \frac{\prod_{j=2}^n (C_{B_j})^{v_j}}{K C_{A_i}} \right\}^{-1/v_1} = C_{B_{10}} + v_1 \xi^{\#} \quad (6.51)$$

entonces, si $K \rightarrow \infty$ y $C_{A_i} \neq 0$, la solución de la ecuación (6.51) es:

$$\xi^{\#} = - \frac{C_B}{v_1} \quad (6.52)$$

y el factor de mejoramiento ϕ_{∞} es igual a:

$$\phi_{\infty} = 1 - \frac{C_B}{v_1 C_{A_i}} \quad (6.53)$$

En la ecuación (6.53) se supone que inicialmente no existe el componente A en la fase líquida, $C_{A_0} = 0$.

La ecuación (6.52) implica que en la interfase la concentración del componente B_1 es igual a cero. Esto conduce a pensar en un plano de reacción cerca de la interfase, como lo muestra la figura 6.1.

Como la reacción es instantánea e irreversible, entre la interfase y el plano de reacción

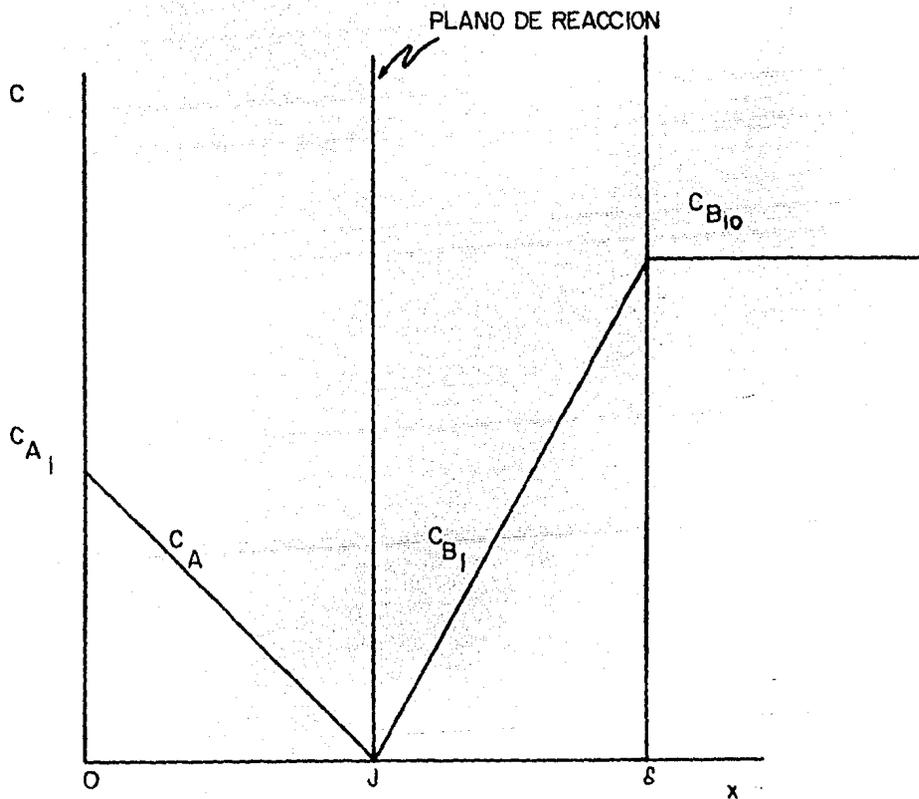


Figura 6.1 PERFIL DE CONCENTRACION. ABSORCION CON REACCION INSTANTANEA. TEORIA DE LA PELICULA.

la concentración del componente B_1 es cero. Por otro lado, desde el plano de reacción hacia el seno del líquido, la concentración del componente A es cero.

Para el caso de la teoría de la película, el plano de reacción se encuentra a una distancia J , la cual se obtiene a través de la siguiente relación.

$$\frac{\delta}{J} = 1 - \frac{C_{B_1 0}}{v_1 C_{A i}} \quad (6.54)$$

Para el caso de la teoría de la penetración, dicho plano de reacción varía con el tiempo, $J = J(t)$. Para encontrar la relación de J con el tiempo, se considera que reacciona el componente A con B_1 , cuyo producto de reacción no interesa dada la irreversibilidad de la reacción. Además, se considera el caso en el que la difusividad del componente A, D_A , no es igual a la difusividad del componente B_1 , D_{B_1} .

Para la región comprendida entre $0 < x < J(t)$, se tiene la siguiente ecuación de difusión:

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (6.55)$$

con las condiciones a la frontera:

$$A \quad x = 0, \quad C_A = C_{A i} \quad \forall t > 0 \quad (6.56)$$

$$A \quad x = J(t), \quad C_A = 0 \quad \forall t \geq 0 \quad (6.57)$$

mientras que:

$$A \quad x = 0, \quad J(t) = 0 \quad \forall x \geq 0 \quad (6.58)$$

Para la región en donde $x > J(t)$, se tiene la siguiente ecuación diferencial:

$$D_{B_1} \frac{\partial^2 C_{B_1}}{\partial x^2} = \frac{\partial C_{B_1}}{\partial t} \quad (6.59)$$

con las condiciones inicial y a la frontera:

$$\forall t = 0, \quad C_{B_1} = C_{B_{10}} \quad \forall x \geq 0 \quad (6.60)$$

$$\forall x = J(t), \quad C_{B_1} = 0 \quad \forall t > 0 \quad (6.61)$$

Además, las dos ecuaciones (6.55) y (6.59) están relacionadas a través de la condición estequiométrica que debe ser satisfecha en el plano de reacción, es decir:

$$\forall x = J(t), \quad v_1 D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} = D_{B_1} \frac{\partial C_{B_1}}{\partial x} \quad \forall t > 0 \quad (6.62)$$

Aún más, el movimiento del plano de reacción es determinado por un balance de masa, expresado por:

$$\frac{dJ}{dt} = - \left[\frac{\partial C_A / \partial t}{\partial C_A / \partial x} \right]_{x=J(t)} \quad (6.63)$$

La solución del sistema de ecuaciones (6.55) a (6.63) es la siguiente:

$$J = 2 \sqrt{\beta t} \quad (6.64)$$

$$C_A = C_{Ai} \left[1 - \frac{\operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_A t}} \right)}{\operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{\beta}{D_A}} \right)} \right] \quad (6.65)$$

$$C_B = C_{B_{10}} \left[1 - \frac{\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2 \sqrt{D_{B1} t}} \right)}{\operatorname{erfc} \left(\frac{\beta}{\sqrt{D_{B1}}} \right)} \right] \quad (6.66)$$

$$\phi_\infty = \frac{1}{\operatorname{erf} \left(\frac{\beta}{D_A} \right)} \quad (6.67)$$

en donde la constante β está dada a través de la siguiente expresión:

$$\frac{D_{B1}}{D_A} \frac{C_{B_{10}}}{(-v_1) C_{Ai}} \exp \left(-\frac{\beta}{D_{B1}} + \frac{\beta}{D_A} \right) \operatorname{erf} \frac{\beta}{D_A} + \operatorname{erf} \frac{\beta}{D_{B1}} = 1 \quad (6.68)$$

La ecuación (6.68) es un poco complicada de resolver, pero es posible obtener una solución más sencilla si se considera el caso en el que

$$\frac{C_{B_{10}}}{(-v_1) C_{Ai}} \gg 1$$

ésto implica que $\beta \ll D_A$ y, a través de una expansión en series de la expresión (6.68), se llega a la siguiente ecuación:

$$\phi_\infty = \frac{D_A}{D_{B1}} + \frac{D_{B1}}{D_A} \frac{C_{B_{10}}}{(-v_1) C_{Ai}} \quad (6.69)$$

En la figura 6.2 se muestra gráficamente la ecuación (6.69).

Para el caso de la teoría de la película, la solución del sistema de ecuaciones es:

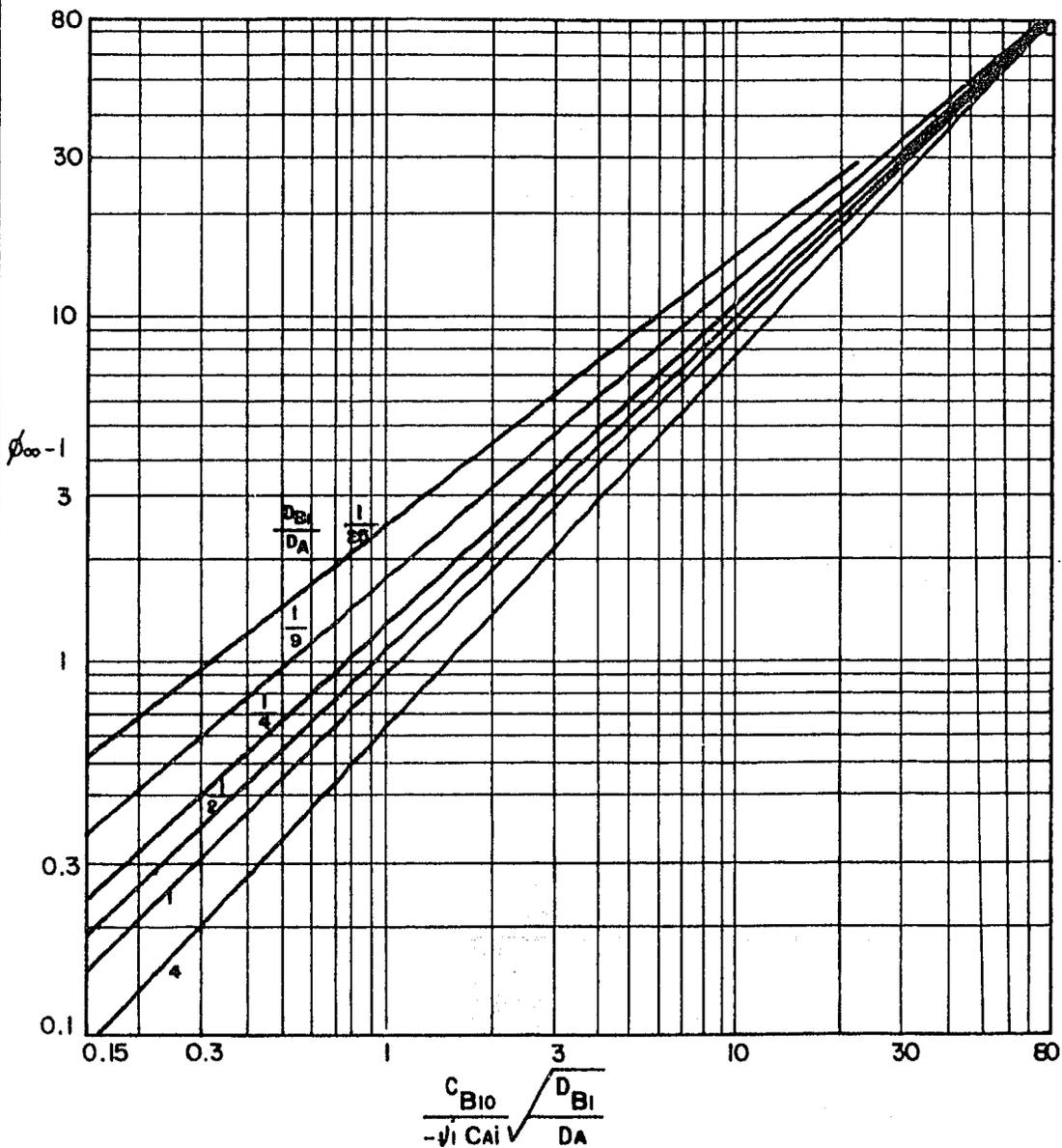


Figura 6.2 FACTOR DE MEJORAMIENTO PARA REACCION INSTANTANEA.

$$\phi_{\infty} = 1 - \frac{D_{B1}}{D_A} \frac{C_{B10}}{v_{1C} C_{Ai}} \quad (6.70)$$

Nótese que en ambos casos, si la difusividad del componente absorbido D_A , es igual a la difusividad del componente no volátil, se llega a la expresión obtenida anteriormente (ecuación 6.53). Además, dichas ecuaciones no dependen de la cinética de reacción, de tal forma que la transferencia de masa del componente A tiene lugar, ya sea en su forma física y/o químicamente combinada. Si aunado a esto, las difusividades de todas las especies son iguales, la transferencia de masa de los componentes es igualmente fácil y, por lo tanto, el flux de masa es mejorado por un factor igual a la relación de la fuerza directriz química a la física.

6.3 Régimen de reacción rápida

Cuando la reacción que se lleva a cabo en la fase líquida (entre el componente absorbido y los componentes no volátiles) no es tan rápida como una reacción instantánea, ni tan lenta como para que no exista un mejoramiento apreciable en el flux de masa, la cinética de reacción se convierte en un factor importante en la resolución de las ecuaciones de difusión (al contrario de lo que se tiene en los regímenes de reacción lenta e instantánea). Entonces, si el componente A absorbido reacciona con el, o los componentes presentes en la fase líquida, la velocidad de reacción está dada por una función del tipo de la ecuación (1.4). Dicha función implica que se deben de plantear $(n + 1)$ ecuaciones que representen el fenómeno de absorción con reacción (una para el componente absorbido A y n para los componentes B_j que influyen en la velocidad de reacción). La resolución de este sistema de ecuaciones puede no resultar sencilla y, en lo que resta de este trabajo, se plantean algunos casos especiales, dependiendo de la cinética de la reacción. No obstante, por el momento, se considera el caso especial de régimen de reacción rápida que cumple con las siguientes condiciones:

$$\frac{t_D}{t_r} \gg 1 \quad (6.71)$$

$$|C_{B_{ji}} - C_{B_{jo}}| \ll C_{B_{jo}} \quad (6.72)$$

La condición (6.72) implica que la concentración de los componentes no volátiles que participan en la reacción es tan grande, que no se ve afectada por la reacción, de tal forma que, la velocidad de reacción es función únicamente de la concentración del componente absorbido:

$$r_A = r_o(C_A) \quad (6.73)$$

Esto conduce a plantear una sola ecuación que represente el fenómeno de absorción con reacción. Así, para el caso de la teoría de la película:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = r_o(C_A) \quad (6.74)$$

Las condiciones a la frontera para la ecuación (6.74) son:

$$A \quad x = 0, \quad C_A = C_{Ai} \quad (6.75)$$

$$A \quad x > \delta, \quad C_A = C_{Ao} \text{ e implica que } \frac{dC_A}{dx} = 0 \quad (6.76)$$

La condición (6.76) aplica en algún punto en el líquido, a una distancia desde la interfase que excede la profundidad de la película.

La solución de la ecuación (6.74) permite obtener la siguiente ecuación:

$$\left. \frac{dC_A}{dx} \right|_{x=0} = - \sqrt{\frac{2}{D_A} \int_{C_{Ao}}^{C_{Ai}} r_o(C_A) dC_A} \quad (6.77)$$

Entonces, aplicando la ecuación (5.9), el flux instantáneo de masa es igual a:

$$N_{Ax} = \sqrt{\frac{2D_A \int_{C_{Ao}}^{C_{Ai}} r_o(C_A) dC_A}{(C_{Ai} - C_{Ao})^2}} (C_{Ai} - C_{Ao}) \quad (6.78)$$

Dado que se trata de la teoría de la película, $N_{Ax} = \bar{N}_{Ax}$.

De la ecuación (6.78) se deduce que el coeficiente de transferencia de masa químico es igual a:

$$k_L = \sqrt{\frac{2D_A \int_{C_{Ao}}^{C_{Ai}} r_o(C_A) dC_A}{(C_{Ai} - C_{Ao})^2}} \quad (6.79)$$

y, tomando en cuenta la definición del tiempo de reacción dada por la ecuación (6.7), se tiene que:

$$k_L = \sqrt{\frac{D_A}{t_r}} \quad (6.80)$$

De aquí que, calculando el tiempo de reacción a través de la ecuación (6.7), se puede conocer el coeficiente de transferencia de masa con reacción química, y por ende, el flux de masa.

Por otro lado, el factor de mejoramiento se obtiene a través de las ecuaciones (6.3), (6.8), (6.9) y (6.80), y es:

$$\phi = \sqrt{\frac{t_D}{t_r}} = \sqrt{\Omega} \quad (6.81)$$

Ya que la reacción (6.73) es de pseudoprimer orden, entonces el tiempo de reacción es igual al inverso de la constante de velocidad de reacción, k_1 , por lo tanto:

$$\phi = \sqrt{k_1 t_D} \quad (6.82)$$

$$k_L = \sqrt{D_A k_1} \quad (6.83)$$

La ecuación (6.83) implica que el flux de masa es directamente proporcional a $\sqrt{k_1}$, por lo que depende, para este caso, fuertemente de la temperatura.

Hasta ahora, se han descrito las características generales de la absorción con reacción química, sin embargo, debido a la variedad de formas en que se manifiesta ésta, existe una gran cantidad de casos particulares, algunos de los cuales se abordan en lo que resta del presente trabajo.

6.4 Reacción irreversible de primer orden

Para este caso se considera que la reacción en la cual participa el componente absorbido A es irreversible y de primer orden, cuya velocidad de reacción está dada por:

$$r_A = k_1 C_A \quad (6.84)$$

en donde puede apreciarse que la velocidad de reacción varía en forma directamente proporcional con la concentración del gas disuelto A.

Por lo tanto, la ecuación (4.16) queda expresada para este caso por:

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = \frac{\partial C_A}{\partial t} + k_1 C_A \quad (6.85)$$

La ecuación (6.85) es la expresión de la que parten las diferentes teorías al tratar de explicar el fenómeno de la absorción aunada a la reacción irreversible de primer orden.

6.4.1 Teoría de la película

De acuerdo a la teoría de la película, cuando se lleva a cabo una reacción irreversible de primer orden, la ecuación (6.85) adopta la siguiente forma:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = k_1 C_A \quad (6.86)$$

con condiciones a la frontera dadas por (5.5) y (5.6).

Como puede apreciarse, la ecuación (6.86) es una ecuación diferencial homogénea de segundo orden, cuya solución general es:

$$C_A = C_1 \exp\left(\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} x\right) + C_2 \exp\left(-\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} x\right) \quad (6.87)$$

Aplicando las condiciones a la frontera, se tiene que la solución es:

$$C_A = \frac{C_{Ai} 2 \operatorname{Senh}\left(\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} \delta\right) - C_{Ai} \exp\left(\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} \delta\right) + C_{Ao} \exp\left(\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} x\right) + C_{Ai} \exp\left(-\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} \delta\right) - C_{Ao}}{2 \operatorname{Senh}\left(\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} \delta\right)} \exp\left(\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} x\right) + \frac{C_{Ai} \exp\left(-\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} \delta\right) - C_{Ao}}{2 \operatorname{Senh}\left(\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} \delta\right)} \exp\left(-\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} x\right) \quad (6.88)$$

Rearreglando la ecuación (6.88) se obtiene una expresión más sencilla para el perfil de concentración:

$$C_A = \frac{C_{A0} \operatorname{Senh}\left(\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} x\right) + C_{Ai} \operatorname{Senh}\left(\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} (\delta - x)\right)}{\operatorname{Senh}\left(\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} \delta\right)} \quad (6.89)$$

Por lo tanto:

$$\frac{dC_A}{dx} = \frac{1}{\operatorname{Senh}\left(\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} \delta\right)} \left\{ C_{A0} \operatorname{Cosh}\left(\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} x\right) \sqrt{\frac{k_1}{D_A}} + C_{Ai} \operatorname{Cosh}\left(\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} (\delta - x)\right) \left(-\sqrt{\frac{k_1}{D_A}}\right) \right\} \quad (6.90)$$

y

$$\left. \frac{dC_A}{dx} \right|_{x=0} = \frac{\sqrt{\frac{k_1}{D_A}}}{\operatorname{Senh}\left(\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} \delta\right)} \left\{ C_{A0} - C_{Ai} \operatorname{Cosh}\left(\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} \delta\right) \right\} \quad (6.91)$$

Por lo que, el flux instantáneo de masa puede ser obtenido de acuerdo a la ecuación (5.9) y es representado por la siguiente expresión:

$$N_{Ax} = \frac{\sqrt{k_L D_A}}{\text{Senh}\left(\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} \delta\right)} \left\{ C_{Ai} \text{Cosh}\left(\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} \delta\right) - C_{Ao} \right\} \quad (6.92)$$

o, aplicando identidades hiperbólicas, y sabiendo de la ecuación (5.12) que $\delta = D_A/k_L^\circ$ se tiene que:

$$N_{Ax} = \frac{\sqrt{k_L D_A}}{\text{Tanh}\left(\sqrt{\frac{k_1 D_A}{k_L^\circ{}^2}}\right)} \left\{ C_{Ai} - \frac{C_{Ao}}{\text{Cosh}\left(\sqrt{\frac{k_1 D_A}{k_L^\circ{}^2}}\right)} \right\} \quad (6.93)$$

observándose que el flux instantáneo de masa es igual al flux promedio de masa, por lo que \bar{N}_{Ax} puede ser evaluado, ya sea mediante la ecuación (6.92) ó (6.93) indistintamente, mientras que, el factor de mejoramiento, de acuerdo a la ecuación (6.3), puede ser obtenido dividiendo la ecuación (6.93) entre la ecuación (5.11), ésto es:

$$\phi = \frac{\sqrt{M}}{\text{Tanh}(\sqrt{M})} \left\{ \frac{C_{Ai} - \frac{C_{Ao}}{\text{Cosh}(\sqrt{M})}}{C_{Ai} - C_{Ao}} \right\} \quad (6.94)$$

donde:

$$\sqrt{M} = \sqrt{\frac{k_1 D_A}{k_L^\circ{}^2}} \quad (6.95)$$

Aún más, es fácil observar que si la condición a la frontera dada por la ecuación (5.6) es sustituida por la condición dada por la ecuación (5.13), se tiene que el perfil de concentración es:

$$C_A = \frac{C_{Ai} \operatorname{Senh} \left\{ \sqrt{\frac{k_1}{D_A}} (\delta - x) \right\}}{\operatorname{Senh} \left(\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} \delta \right)} \quad (6.96)$$

Bajo tal condición:

$$\bar{N}_{Ax} = \bar{N}_A = \frac{\sqrt{k_1 D_A} C_{Ai}}{\operatorname{Tanh} \left(\frac{\sqrt{k_1 D_A}}{k_L} \right)} \quad (6.97)$$

Por lo cual, el factor de mejoramiento es:

$$\phi = \frac{\sqrt{M}}{\operatorname{Tanh}(\sqrt{M})} = \sqrt{M} \operatorname{Coth}(\sqrt{M}) \quad (6.98)$$

Cuando \sqrt{M} adquiere grandes valores, por ejemplo, soluciones muy reactivas (k_1 grande), la ecuación para el flux promedio de masa se reduce a:

$$\bar{N}_{Ax} = C_{Ai} \sqrt{k_1 D_A} \quad (6.99)$$

por lo que, al dividir la ecuación (6.99) entre la ecuación (5.16) (nótese que ambas ecuaciones están a $C_{A0} = 0$), se tiene que:

$$\phi = \frac{\sqrt{k_1 D_A}}{k_L^0} = \sqrt{M} \quad (6.100)$$

Cuando \sqrt{M} toma grandes valores, el gas disuelto reacciona totalmente en la película y, por lo tanto, el espesor de la película y el valor de k_L^0 son irrelevantes y no aparecen en la expresión para el flux promedio de masa. El perfil de concentración para este caso puede observarse en la figura 6.3b, mientras que la figura 6.3a representa el perfil dado por la ecuación (6.89).

6.4.2 Teoría de la penetración

En el caso de la teoría de la penetración, cuando se lleva a cabo una reacción irreversible de primer orden, la ecuación de que se parte es la (6.85), es decir:

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = \frac{\partial C_A}{\partial t} + k_1 C_A \quad (6.101)$$

mientras que, al igual que para la absorción física, las condiciones inicial y a la frontera están dadas por las ecuaciones (5.41), (5.42) y (5.19), dando lugar al siguiente perfil de concentración:

$$C_A = \frac{C_{Ai}}{2} \exp\left(-\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} x\right) \operatorname{erfc}\left\{\frac{x}{\sqrt{4D_A t}} - \sqrt{k_1 t}\right\} + \frac{C_{Ai}}{2} \exp\left(\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} x\right) \operatorname{erfc}\left\{\frac{x}{\sqrt{4D_A t}} + \sqrt{k_1 t}\right\} \quad (6.102)$$

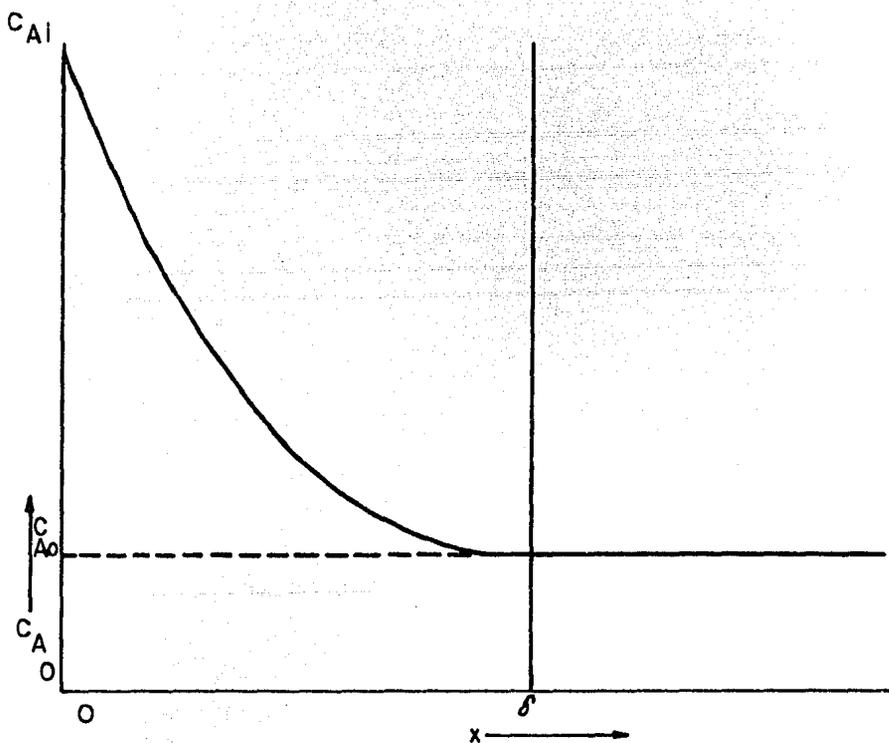


Figura 6.3a REACCION DE PRIMER ORDEN, TEORIA DE LA PELICULA, CIERTA CANTIDAD DEL GAS SE DIFUNDE AL SENO DEL LIQUIDO.

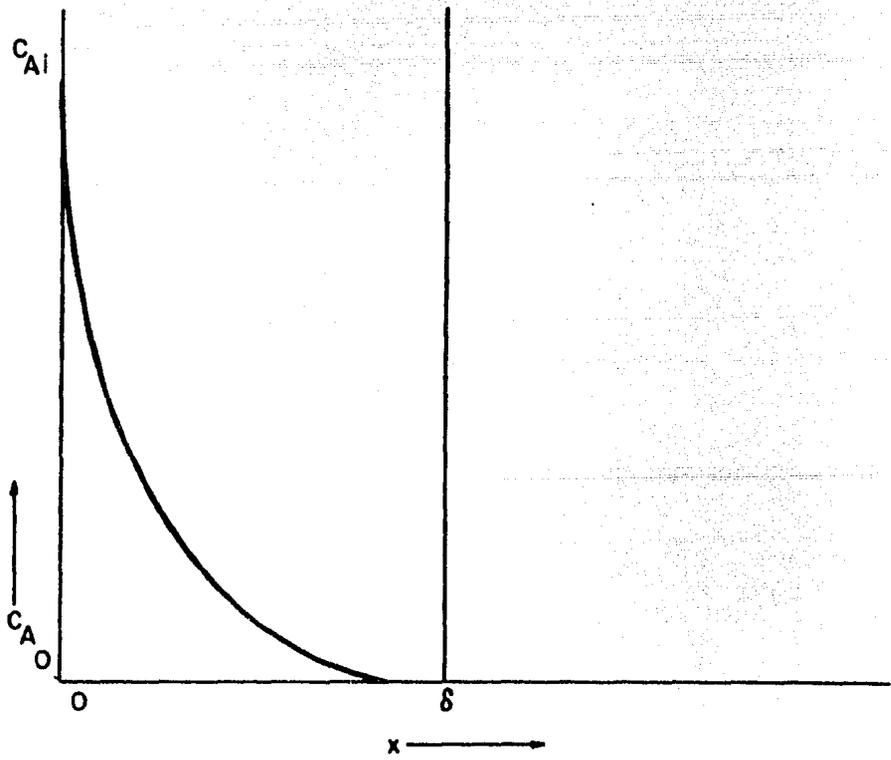


Figura 6.3 b REACCION DE PRIMER ORDEN, TEORIA DE LA PELICULA, TODO EL GAS DISUELTO REACCIONA EN LA PELICULA.

que puede expresarse como:

$$C_A = \frac{C_{Ai}}{2} \exp\left(-\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} x\right) \left\{ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\eta'} e^{-\omega'^2} d\omega' \right\} +$$

$$\frac{C_{Ai}}{2} \exp\left(\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} x\right) \left\{ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\phi'} e^{-\omega'^2} d\omega' \right\} \quad (6.103)$$

donde:

$$\eta' = \frac{x}{\sqrt{4D_A t}} - \sqrt{k_1 t} \quad (6.104)$$

$$\phi' = \frac{x}{\sqrt{4D_A t}} + \sqrt{k_1 t} \quad (6.105)$$

$$\omega' = \frac{x}{\sqrt{4D_A t}} + k_1 t \quad (6.105a)$$

por lo que:

$$\frac{d\eta'}{dx} = \frac{1}{\sqrt{4D_A t}} \quad (6.106)$$

y

$$\frac{d\phi'}{dx} = \frac{1}{\sqrt{4D_A t}} \quad (6.107)$$

por lo tanto:

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{dx} &= \frac{C_{Ai}}{2} \sqrt{\frac{k_1}{D_A}} \left\{ \exp\left(\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} x\right) \operatorname{erfc}(\phi') - \exp\left(-\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} x\right) \operatorname{erfc}(\eta') \right\} \\ &- \frac{C}{\sqrt{4D_A t\pi}} \left\{ \exp\left(\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} x\right) \exp(-\omega') + \exp\left(-\sqrt{\frac{k_1}{D_A}} x\right) \exp(-\omega') \right\} \quad (6.108) \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned} \left. \frac{dC_A}{dx} \right|_{x=0} &= \frac{C_{Ai}}{2} \sqrt{\frac{k_1}{D_A}} \left\{ \operatorname{erf}(-\sqrt{k_1 t}) - \operatorname{erf}(\sqrt{k_1 t}) \right\} - \frac{C_{Ai}}{\sqrt{4D_A t\pi}} \left(e^{-k_1 t} + e^{-k_1 t} \right) \\ &= -C_{Ai} \left\{ \sqrt{\frac{k_1}{D_A}} \operatorname{erf}(\sqrt{k_1 t}) + \frac{e^{-k_1 t}}{\sqrt{D_A t\pi}} \right\} \quad (6.109) \end{aligned}$$

de acuerdo con la ecuación (5.9):

$$\bar{N}_{Ax} = C_{Ai} \sqrt{k_1 D_A} \left\{ \operatorname{erf}(\sqrt{k_1 t}) + \frac{e^{-k_1 t}}{\sqrt{\pi k_1 t}} \right\} \quad (6.110)$$

Por lo que, el flux promedio puede ser obtenido a partir de la ecuación (5.38), ésto es:

$$\bar{N}_{Ax} = \frac{C_{Ai} \sqrt{\frac{D_A}{k_1}}}{t^*} \left\{ \left(k_1 t^* + \frac{1}{2} \right) \operatorname{erf}(\sqrt{k_1 t^*}) + \frac{k_1 t^*}{\pi} e^{-k_1 t^*} \right\} \quad (6.111)$$

que, de acuerdo a la ecuación (6.95) permite observar que el tiempo de contacto, t^* , es igual a:

$$t^* = \frac{4D_A}{\pi k_L^2} = \frac{LM}{\pi k_L} \quad (6.112)$$

por lo que:

$$\bar{N}_{Ax} = k_L^{\circ} C_{Ai} \left(\frac{\pi}{4\sqrt{M}} \right) \left\{ \left(\frac{4M}{\pi} + \frac{1}{2} \right) \operatorname{erf}\left(2\sqrt{\frac{M}{\pi}}\right) + \frac{2\sqrt{M}}{\pi} e^{-4M/\pi} \right\}$$

Ya que $\operatorname{erf}(\infty) = 1$, cuando \sqrt{M} toma grandes valores, se tiene:

$$\bar{N}_{Ax} = k_L^{\circ} C_{Ai} \sqrt{M} = C_{Ai} \sqrt{D_A k_1} \quad (6.114)$$

y, por lo tanto:

$$\phi = \sqrt{M} \quad (6.115)$$

Mientras que, para cuando no se tiene este caso límite, el factor de mejoramiento adopta una expresión de cierta complejidad, obtenida de la división de la ecuación (6.113) entre la (5.46), obteniéndose que:

$$\phi = \frac{\pi}{4\sqrt{M}} \left\{ \left(\frac{4M}{\pi} + \frac{1}{2} \right) \operatorname{erf}\left(2\sqrt{\frac{M}{\pi}}\right) + \frac{2\sqrt{M}}{\pi} e^{-4M/\pi} \right\} \quad (6.116)$$

6.4.3 Teoría de la renovación superficial

Al igual que para la teoría de la penetración, la ecuación que rige y las condiciones inicial y a la frontera son las mismas, es decir:

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = \frac{\partial C_A}{\partial t} + k_1 C_A \quad (6.117)$$

$$A \quad t = 0, \quad C_A = 0 \quad \forall \quad x \geq 0 \quad (6.118)$$

$$A \quad x = 0, \quad C_A = C_{Ai} \quad \forall \quad t > 0 \quad (6.119)$$

$$A \quad x = \infty, \quad C_A = 0 \quad \forall \quad t \geq 0 \quad (6.120)$$

Para encontrar la solución a la ecuación (6.117), al igual que en el caso de la absorción física de acuerdo a esta teoría, se hace uso de la transformada de Laplace de C_A , quedando de la siguiente forma:

$$\frac{D_A}{s} \frac{d^2 \bar{C}_A}{dx^2} = \bar{C}_A + \frac{k_1}{s} \bar{C}_A \quad (6.121)$$

o

$$\frac{d^2 \bar{C}_A}{dx^2} = K_S \bar{C}_A \quad (6.122)$$

donde:

$$K_S = \frac{k_1 + s}{D_A} \quad (6.123)$$

observándose que se redujo la complejidad de la ecuación original (6.117), para llegar a una ecuación diferencial homogénea de segundo orden, cuya solución está en función de la transformada de Laplace de C_A , como se muestra a continuación:

$$\bar{C}_A = C_1 \exp(\sqrt{K_S} x) + C_2 \exp(-\sqrt{K_S} x) \quad (6.124)$$

Mientras que, las nuevas condiciones a la frontera son:

$$A \quad x = 0, \quad \bar{C}_A = C_{Ai} \quad (6.125)$$

$$A \quad x = \infty, \quad \bar{C}_A = 0 \quad (6.126)$$

Aplicando las condiciones a la frontera (6.125) y (6.126) se obtiene el perfil de concentración en función de la transformada de Laplace, que es:

$$\bar{C}_A = C_{Ai} \exp(-\sqrt{K_S} x) \quad (6.127)$$

que puede expresarse como:

$$\bar{C}_A = C_{Ai} \exp\left(-\sqrt{\frac{k_1 + s}{D_A}} x\right) \quad (6.128)$$

$$\bar{N}_{Ax} = \frac{D_A}{L} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1 + \frac{1}{M}}{1 + \frac{1}{M} + n^2 \pi^2 \alpha} \right) (C_{Ai} - C_{Ao}) \right\} \quad (6.140)$$

o

$$\bar{N}_{Ax} = \frac{D_A}{L} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1 + M}{1 + M + n^2 \pi^2 \omega} \right) (C_{Ai} - C_{Ao}) \right\} \quad (6.141)$$

donde:

$$\omega = \alpha M = \frac{\alpha}{M^0} \quad (6.142)$$

La solución representada por la ecuación (6.137) en series de potencias trigonométricas es útil para el caso en el que existe un tiempo de contacto largo, ya que, por ejemplo, si t tiende a infinito, físicamente se observa que tal situación asemeja a una película estancada, y la ecuación (6.139) se reduce a:

$$N_{Ax} = \frac{D_A}{L} (C_{Ai} - C_{Ao}) \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{1 + n^2 \pi^2 \alpha} \right) \right\} \quad (6.143)$$

o, expresada con funciones hiperbólicas:

$$N_{Ax} = \frac{D_A}{L} (C_{Ai} - C_{Ao}) \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \text{Coth} (1/\sqrt{\alpha}) \quad (6.144)$$

La ecuación (6.144) es igual a la derivada por Hatta (41) de acuerdo a la teoría de la película, para el caso en el que la concentración del seno del líquido es baja. Si la concentración en el seno del líquido no es baja comparada con C_{A1} , Hatta obtiene la siguiente expresión:

$$N_{Ax} = \frac{D_A}{L} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \left[C_{Ai} \operatorname{Coth} \left(\frac{1}{\sqrt{\alpha}} \right) - C_{Ao} \operatorname{Csch} \left(\frac{1}{\sqrt{\alpha}} \right) \right] \right\} \quad (6.145)$$

que, como puede observarse, es igual a la ecuación (6.144) en el rango en que $\operatorname{Coth} (1 / \sqrt{\alpha})$ es casi igual a $\operatorname{Csch} (1 / \sqrt{\alpha})$.

Si bien, la ecuación (6.136) puede resolverse mediante la expresión aproximada de series de funciones trigonométricas, también puede ser obtenida por medio de transformadas de Laplace y puesta en series de función error, lo cual facilita el análisis del fenómeno cuando un elemento de superficie se expone por períodos cortos. Para obtener la solución, primero se obtiene la transformada de Laplace de la concentración del componente A y es:

$$\begin{aligned} \bar{C}_A &= \int_0^{\infty} C_A e^{-st} dt = \\ &= \left\{ \left[C_{Ai} (k_1 + s) - s C_{Ao} \right] \left[\exp \left(-\sqrt{\frac{k_1 + s}{D_A}} x \right) - \exp \left(-\sqrt{\frac{k_1 + s}{D_A}} \frac{1}{2L-x} \right) \right] + \right. \\ &\quad \left. + k_1 C_{Ao} \left[\exp \left(\sqrt{\frac{k_1 + s}{D_A}} \frac{1}{L-x} \right) - \exp \left(-\sqrt{\frac{k_1 + s}{D_A}} \frac{1}{L+x} \right) \right] \right\} \left/ \left\{ s(k_1 + s) \left(1 - \exp \left(-2\sqrt{\frac{k_1 + s}{D_A}} L \right) \right) \right\} \right. \\ &\quad \left. + C_{Ao} (k_1 + s) \right. \quad (6.146) \end{aligned}$$

El perfil de concentración es obtenido por la inversión de C_A , que es:

$$\begin{aligned}
 C_A = \frac{C_{Ai}}{2} \sum_{n=0}^{\infty} & \left\{ \exp \left(-(2nL+x) \sqrt{\frac{k_1}{D_A}} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{2nL+x}{2\sqrt{D_A t}} - \sqrt{k_1 t} \right) + \right. \\
 & \exp \left[(2nL+x) \sqrt{\frac{k_1}{D_A}} \right] \operatorname{erfc} \left(\frac{2nL+x}{2\sqrt{D_A t}} + \sqrt{k_1 t} \right) - \exp \left[-(2L(n+1)-x) \sqrt{\frac{k_1}{D_A}} \right] \\
 & \operatorname{erfc} \left[\frac{2L(n+1)-x}{2\sqrt{D_A t}} - \sqrt{k_1 t} \right] - \exp \left[(2L(n+1)-x) \sqrt{\frac{k_1}{D_A}} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{2L(n+1)-x}{2\sqrt{D_A t}} + \sqrt{k_1 t} \right] \left. \right\} + \\
 \frac{C_{Ao}}{2} & \left\{ 2 \exp(-k_1 t) \left\{ 1 - \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_A t}} \right) + \sum_{n=0}^{\infty} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{(n+1)L+(-1)^n x}{2\sqrt{D_A t}} \right) - \right. \right. \right. \\
 & \left. \left. \operatorname{erfc} \left(\frac{(n+1)L-(-1)^n x}{2\sqrt{D_A t}} \right) \right] \right\} + \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \exp \left[-((2n+1)L-x) \sqrt{\frac{k_1}{D_A}} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{(2n+1)L-x}{2\sqrt{D_A t}} - \sqrt{k_1 t} \right] \right. \\
 & \left. \exp \left[((2n+1)L-x) \sqrt{\frac{k_1}{D_A}} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{(2n+1)L-x}{2\sqrt{D_A t}} + \sqrt{k_1 t} \right] - \exp \left[-((2n+1)L+x) \sqrt{\frac{k_1}{D_A}} \right] \right. \\
 & \left. \operatorname{erfc} \left[\frac{(2n+1)L+x}{2\sqrt{D_A t}} - \sqrt{k_1 t} \right] - \exp \left[((2n+1)L+x) \sqrt{\frac{k_1}{D_A}} \right] \operatorname{erfc} \left[\frac{(2n+1)L+x}{2\sqrt{D_A t}} + \sqrt{k_1 t} \right] \right\} \left. \right\}
 \end{aligned}$$

Por lo que, al sustituir la ecuación (6.147) en la ecuación (5.9), se tiene que:

$$\begin{aligned}
 N_{Ax} = & \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \left\{ C_{Ai} \exp(-k_1 t) + C_{Ao} \left[\exp\left(\frac{-1}{4\alpha}\right) + 2\exp\left(\frac{1}{4\alpha} - k_1 t\right) - 1 \right] \right. \\
 & C_{Ai} \sqrt{k_1 D_A} \operatorname{erf}(\sqrt{k_1 t}) + C_{Ai} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ 2 \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \exp\left(\frac{-n^2}{\alpha k_1 t} - k_1 t\right) + \right. \\
 & \left. \left. \sqrt{k_1 D_A} \left[\exp\left(\frac{-2n}{\sqrt{\alpha}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{n}{\sqrt{\alpha k_1 t}} - \sqrt{k_1 t}\right) - \exp\left(\frac{-2n}{\sqrt{\alpha}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{n}{\sqrt{\alpha k_1 t}} + \sqrt{k_1 t}\right) \right] \right\} + \right. \\
 & C_{Ao} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \left((-1)^n \exp\left(-\frac{(n+1)^2}{4\alpha}\right) + 2\exp\left(k_1 t - \frac{(2n+1)^2}{4\alpha}\right) - (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2}{4\alpha}\right) + \right. \\
 & \left. \left. \sqrt{k_1 D_A} \exp\left(\frac{2n+1}{\sqrt{\alpha}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{2n+1}{2\sqrt{\alpha k_1 t}} + \sqrt{k_1 t}\right) - \exp\left(-\frac{2n+1}{\sqrt{\alpha}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{2n+1}{2\sqrt{\alpha k_1 t}} - \sqrt{k_1 t}\right) \right) \right\} \left. \right\} +
 \end{aligned}$$

(6.148)

A partir de la ecuación (6.146) o de la (6.148) y las ecuaciones (5.60), ó (5.68), respectivamente, se tiene que:

$$\begin{aligned}
 \bar{N}_{Ax} = & \frac{\sqrt{D_A(k_1+s)}}{1 - \exp(-2L\sqrt{\frac{k_1+s}{D_A}})} \left\{ 1 + \exp(-2L\sqrt{\frac{k_1+s}{D_A}}) \left(C_{Ai} - \frac{sC_{Ao}}{k_1+s} \right) - \right. \\
 & \left. - \frac{k_1 C_{Ao}}{k_1+s} \exp\left(-L\sqrt{\frac{k_1+s}{D_A}}\right) \right\}
 \end{aligned}$$

(6.149)

$$\bar{N}_{Ax} = \sqrt{k_1 D_A (1+1/M)} \left\{ \left(C_{Ai} - \frac{C_{Ao}/M}{1+1/M} \right) \text{Coth} \left(\sqrt{\frac{1+1/M}{\alpha}} \right) - \frac{C_{Ao}}{1+1/M} \text{Csch} \left(\sqrt{\frac{1+1/M}{\alpha}} \right) \right\} \quad (6.150)$$

Se puede observar que en la ecuación (6.148), si el espesor del elemento de superficie se aproxima a infinito, o α se aproxima a cero y $C_{Ao} = 0$, dicha ecuación se reduce a:

$$N_{Ax} = C_{Ai} \left\{ \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \exp(-k_1 t) + \sqrt{k_1 D_A} \text{erf}(\sqrt{k_1 t}) \right\} \quad (6.151)$$

que no es sino la ecuación (6.110), derivada por Danckwets, de acuerdo a la teoría de la penetración. Además, si el fenómeno de transferencia de masa sucede en ausencia de reacción ($k_1 = 0$), se observa de la ecuación (6.151) que:

$$N_{Ax} = \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} (C_{Ai} - C_{Ao}) \quad (6.152)$$

La ecuación (6.152) es la misma que para la absorción física de acuerdo a la teoría de la penetración (ecuación (5.37)).

Además, las ecuaciones generales para el flux promedio de masa se ven reducidas para los casos límite; si α se aproxima a cero, la ecuación (6.149) se reduce a:

$$\bar{N}_{Ax} = \sqrt{D_A (k_1 + s)} \left(C_{Ai} - \frac{s C_{Ao}}{k_1 + s} \right) \quad (6.153)$$

la cual es exactamente igual a la derivada por Danckwets para este caso, de acuerdo a la teoría de la renovación superficial (29).

Aún más, de la ecuación (6.150) es fácil observar que cuando $1/M$ se aproxima a cero, por ejemplo, si s tiende a infinito, se tiene que dicha ecuación se reduce a la ecuación (6.145), que es la ecuación de Hatta para la transferencia de masa con reacción química; mientras que, si no existe reacción química, se puede observar de la ecuación (6.149), que al introducir $k_1 = 0$, se llega a la ecuación para el flux de masa física, es decir:

$$\bar{N}_{Ax} = \sqrt{D_A s} \left\{ \frac{2}{1 - \exp\left(-2\sqrt{\frac{sL^2}{D_A}}\right)} - 1 \right\} (C_{Ai} - C_{Ao}) \quad (6.154)$$

$$\bar{N}_{Ax} = \sqrt{D_A s} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{2n}{\sqrt{\omega}}\right) \right\} (C_{Ai} - C_{Ao}) \quad (6.155)$$

que es igual a la ecuación (5.74); y además, de la ecuación (6.153) se nota que si $k_1 = 0$, es decir no hay reacción, se llega a la ecuación obtenida por Danckwerts para la absorción física de acuerdo a la teoría de la renovación superficial (ecuación (5.63)).

Por lo que respecta al coeficiente de transferencia de masa, de las ecuaciones (6.140) y (6.141) se observa que:

$$k_L = \frac{D_A}{L} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1 + 1/M}{1 + 1/M + n^2 \pi^2 \alpha} \right\} \quad (6.156)$$

o

$$k_L = \frac{D_A}{L} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1 + M}{1 + M + n^2 \pi^2 \omega} \right) \quad (6.157)$$

mientras que, de las ecuaciones (6.149) y (6.150) no es fácil evaluar el valor de k_L , si se pre-

tende respetar la definición dada por la ecuación (5.12); pero si $C_{A0} = 0$, entonces:

$$k_L = \sqrt{k_1 D_A (1 + M^0)} \operatorname{Coth} \left(\sqrt{\frac{1 + M^0}{\alpha}} \right) \quad (6.158)$$

Si bien, la ecuación (6.136) se resuelve mediante series de funciones trigonométricas, y a su vez, también se resuelve por medio de transformadas de Laplace, se ha demostrado (10) que si la concentración del soluto disolviéndose en el seno del líquido es despreciable — — — ($C_{A0} = 0$), las ecuaciones (6.140) y la (6.150) son idénticas, por lo cual:

$$\frac{D_A}{L} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1 + M^0}{1 + M^0 + n^2 \frac{\pi^2}{\alpha^2}} \right\} = \sqrt{k_1 D_A (1 + M^0)} \operatorname{Coth} \left(\sqrt{\frac{1 + M^0}{\alpha}} \right) \quad (6.159)$$

Las ecuaciones (5.75) y (6.155) también son idénticas, ya que:

$$\begin{aligned} k_L^0 &= \frac{D_A}{L} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{1 + n^2 \frac{\pi^2}{\omega}} \right\} = \frac{D_A}{L \sqrt{\omega}} \operatorname{Coth} \left(\frac{1}{\sqrt{\omega}} \right) \\ &= \sqrt{D_A s} \operatorname{Coth} \left(\frac{1}{\sqrt{\omega}} \right) = \sqrt{D_A s} \left\{ \frac{2}{1 - \exp\left(-\frac{2}{\sqrt{\omega}}\right)} - 1 \right\} \end{aligned} \quad (6.160)$$

por lo que, como puede apreciarse, por ambos caminos se llega al mismo resultado.

El factor de mejoramiento puede ser obtenido a partir de las ecuaciones (6.140) y (5.75), y es:

$$\phi = \sqrt{1 + 1/M^2} \operatorname{Coth} \left(\sqrt{\frac{1+M^2}{\alpha}} \right) \operatorname{Tanh} \left(\sqrt{\frac{M^2}{\alpha}} \right) \quad (6.161)$$

$$\phi = \sqrt{1 + \frac{\omega}{\alpha}} \operatorname{Coth} \left(\sqrt{\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\omega}} \right) \operatorname{Tanh} \left(\sqrt{\frac{1}{\omega}} \right) \quad (6.162)$$

Las ecuaciones (6.161) y (6.162) presentan el inconveniente de tener los parámetros α y L , que son difíciles de obtener experimentalmente, por lo cual, dichas ecuaciones son reorganizadas incluyendo el grupo adimensional M (que puede ser obtenido más fácilmente), de la siguiente forma:

$$\phi = \sqrt{1 + M \left[\operatorname{Coth} \left(\frac{1}{\sqrt{\omega}} \right) \right]^2} \frac{\operatorname{Tanh}(1/\sqrt{\omega'})}{\operatorname{Coth} \left\{ \sqrt{\frac{1}{\omega}} \left(1 + M \left[\operatorname{Coth} \left(\frac{1}{\omega} \right) \right]^2 \right) \right\}} \quad (6.163)$$

donde, al igual que en casos anteriores, para los valores límite de ω , se tiene que, si ω tiende a cero:

$$\phi = \sqrt{1 + M} \quad (6.164)$$

mientras que si ω tiende a infinito:

$$\phi = \frac{\sqrt{M}}{\operatorname{Tanh}(\sqrt{M})} \quad (6.165)$$

Los valores de ϕ calculados por medio de la teoría de la película, penetración, renovación superficial y película-penetración, son casi los mismos para diferentes valores de ω cuando se tiene el mismo valor de M . Cuando M es pequeña, la desviación es pequeña. Por ejemplo, si M es menor a 0.01, el error es menor al 0.5%, pero el error aumenta con el aumento de M ,

hasta llegar alrededor de 8.8% cuando M es aproximadamente 2.1, después, a pesar de que M aumente, la desviación disminuye y vuelve a ser menor al 0.5% si M es mayor a 100. El comportamiento descrito puede observarse en la figura 6.4 en la que se tiene ϕ contra \sqrt{M} , a diferentes valores de ω , y se observa que casi es solo una línea a pesar de tener acotada a \sqrt{M} en un rango entre 0 y 100; ésto es de gran importancia ya que se predice prácticamente el mismo efecto debido a la reacción química en el flux de masa, haciendo notar que el predecir el mismo efecto, no quiere decir que se tenga el mismo valor de k_L y k_L° para todas las teorías, sino que es la relación k_L/k_L° la que es similar, independientemente de la teoría.

Por lo tanto, como M puede ser obtenida experimentalmente, basta con obtener un valor exacto de k_L° , ya sea experimental o teóricamente, y, por cualquiera de las teorías se puede calcular el valor de k_L ; pero si k_L es calculado a partir de un k_L° no muy adecuado, entonces, la elección de la teoría se convierte en un factor de gran importancia. Por ejemplo, si se considera un valor hipotético de $k_1 D_A = 9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{seg}^2$, $\omega = 3$, y que para ciertas condiciones de operación $k_L^\circ = 2.14 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ de acuerdo a la teoría de la renovación superficial y $k_L^\circ = 4.06 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ según la teoría de la película-penetración, entonces se tiene que:

Teoría de la película-penetración:

$$\sqrt{M} = 0.74$$

$$\phi = 1.22$$

$$k_L = 4.95 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$$

Teoría de la renovación superficial:

$$\sqrt{M} = 1.4$$

$$\phi = 1.72$$

$$k_L = 3.68 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$$

Como se observa, el valor de k_L se ve afectado si k_L° no es evaluado adecuadamente, ya que k_L° debe evaluarse en función del valor de ω . La figura 6.5 muestra que aún para valores

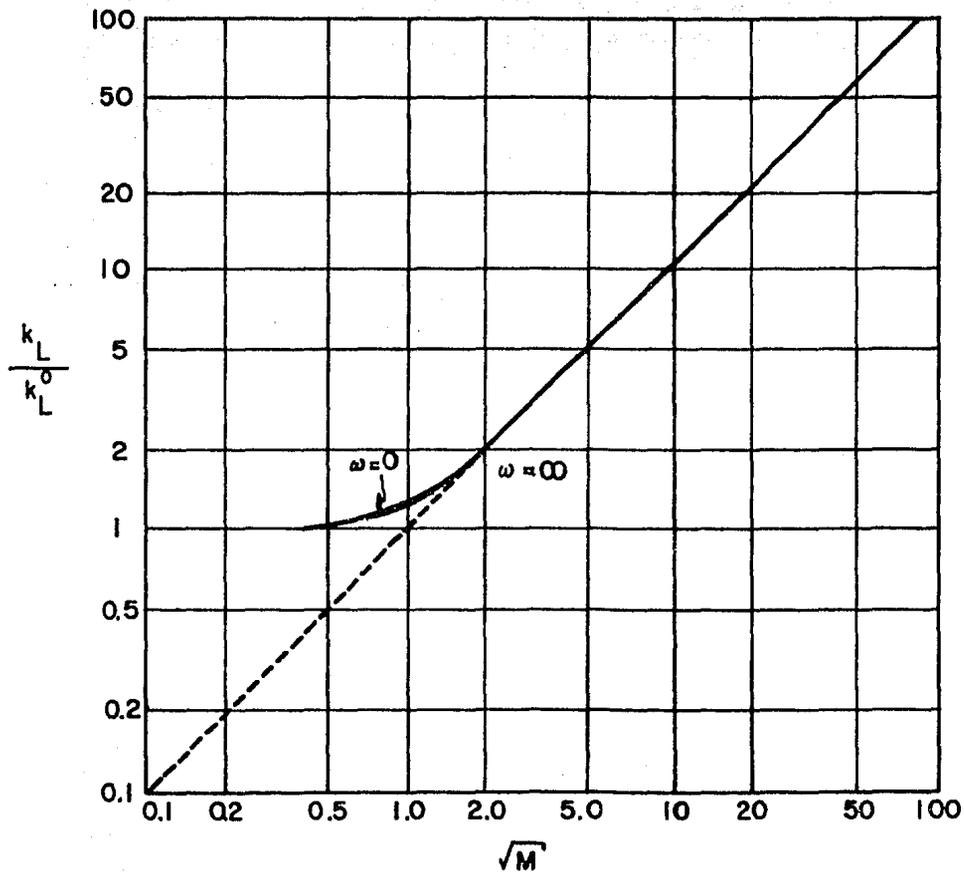


Figura 6.4 EFECTO DE LA REACCION QUIMICA EN EL FLUX DE MASA.

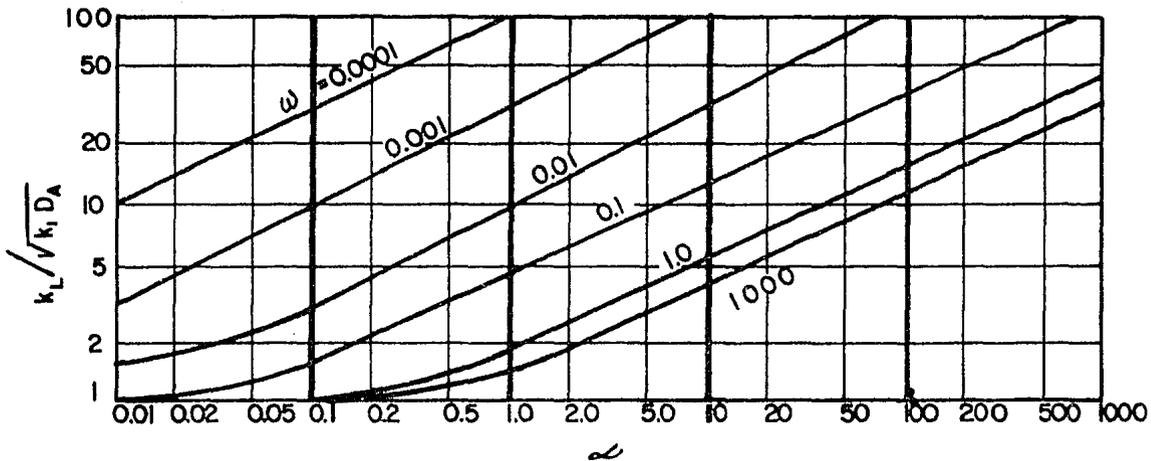


Figura 6.5 . INFLUENCIA DE LOS GRUPOS ADIMENSIONALES EN EL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE MASA.

iguales de α , k_L varía en función de ω ; por ejemplo, para $\alpha = 1$ el valor de $k_L/\sqrt{k_1 D_A}$ predicho es sólo 1.35, basado en la teoría de la película ($\omega = 1$) y, por otro lado, a igual valor de α la teoría de la película-penetración puede predecir valores mucho mayores de k_L , dependiendo del valor de ω , por ejemplo, a $\omega = 0.0001$, $k_L/\sqrt{k_1 D_A} = 100$.

6.5 Reacción reversible de primer orden

En este caso se considera que el reactivo A se absorbe y reacciona reversiblemente con el reactivo B, el cual existe en el líquido, por lo que, la reacción considerada es:



Si el orden de reacción hacia adelante es $(n + 1)$ y la reacción hacia atrás es de primer orden, las ecuaciones del balance de masa para cada componente son:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - k_{n+1} C_A C_B^n + k'_1 C_P \quad (6.167)$$

$$\frac{1}{n} \frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{D_B}{n} \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} - k_{n+1} C_A C_B^n + k'_1 C_P \quad (6.168)$$

$$\frac{\partial C_P}{\partial t} = D_P \frac{\partial^2 C_P}{\partial x^2} + k_{n+1} C_A C_B^n - k'_1 C_P \quad (6.169)$$

Si la cantidad del reactivo B en el líquido es comparativamente grande y permanece casi constante, se puede aplicar el concepto de reacción de pseudo primer orden, por lo que, la reacción (6.166) puede representarse como:



donde:

$$k_1 = k_{n+1} C_B^n \quad (6.171)$$

y el arreglo de ecuaciones del balance de masa se reduce a:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - k_1 C_A + k'_1 C_P \quad (6.172)$$

$$\frac{\partial C_P}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_P}{\partial x^2} + k_1 C_A - k'_1 C_P \quad (6.173)$$

ecuaciones de las que se parte para el estudio de la absorción con reacción reversible de primer orden, de acuerdo a las teorías ya descritas, como se muestra a continuación:

6.5.1 Teoría de la película

De acuerdo a esta teoría, si se parte de la reacción (6.170), se tiene que las ecuaciones (6.172) y (6.173), quedan expresadas de la siguiente manera:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} - k_1 C_A + k'_1 C_P = 0 \quad (6.174)$$

$$D_P \frac{d^2 C_P}{dx^2} + k_1 C_A - k_1' C_P = 0 \quad (6.175)$$

con las siguientes condiciones a la frontera:

$$A \quad x = 0, \quad C_A = C_{Ai}, \quad \frac{dC_P}{dx} = 0 \quad (6.176)$$

$$A \quad x = \delta, \quad C_A = C_{Ao}, \quad C_P = C_{Po} \quad (6.177)$$

La condición (6.176) indica que en la interfase, $x = 0$, la concentración del reactivo A es C_{Ai} y puede suponerse en equilibrio con la otra fase, mientras que el producto P no puede cruzar la interfase hacia la fase gaseosa, motivo por el cual, su gradiente de concentración en ese punto es cero; ésto sucede, por ejemplo, si el producto P es no volátil. La condición (6.177) indica que las concentraciones tanto del reactivo, como del producto, después de la película son C_{Ao} y C_{Po} respectivamente, concentraciones en el seno del líquido.

La solución al arreglo de las ecuaciones (6.174) y (6.175), con las condiciones a la frontera (6.176) y (6.177) permiten conocer el perfil de concentración del reactivo A y del producto P, que son:

$$C_A = - \left\{ \left(\frac{u K_1}{D_{PA}} (x - \delta) + \text{Senh}(ux) + \frac{u \delta K_1}{D_{PA}} \text{Cosh}(ux) \right) (C_{Ai} - C_{Ao}) + \frac{1}{\text{Cosh}(u\delta)} (C_{Ao} - K_1 C_{Po}) \right\} \left/ \left(\text{Tanh}(u\delta) + \frac{u \delta K_1}{D_{PA}} \right) \right\} +$$

$$(C_{Ai} - C_{Ao} + \frac{C_{Ao} - K_1 C_{Po}}{1 + \frac{K_1}{D_{PA}}}) \text{Cosh}(ux) - \frac{C_{Ao} - K_1 C_{Po}}{1 + \frac{K_1}{D_{PA}}} + C_{Ao} \quad (6.178)$$

y

$$C_P = - \frac{1}{D_{PA}} \left\{ \left[(u(x-\delta) - \text{Senh}(ux)) - \frac{u\delta K_1}{D_{PA}} \text{Cosh}(ux) \right] (C_{Ai} - C_{Ao} + \frac{(C_{Ao} - K_1 C_{Po})(1 - \text{Sech}(u\delta))}{1 + \frac{K_1}{D_{PA}}}) \right] / \left[\text{Tanh}(u\delta) + \frac{\delta u K_1}{D_{PA}} \right] \right\} -$$

$$\frac{1}{D_{PA}} (C_{Ai} - C_{Ao} + \frac{C_{Ao} - K_1 C_{Po}}{1 + \frac{K_1}{D_{PA}}}) \text{Cosh}(ux) - \frac{1}{K_1} (\frac{C_{Ao} - K_1 C_{Po}}{1 + \frac{K_1}{D_{PA}}}) + \frac{C_{Ao}}{K_1} \quad (6.179)$$

donde:

$$K_1 = \frac{k_1'}{k_1} \quad (6.180)$$

$$D_{PA} = \frac{D_P}{D_A} \quad (6.181)$$

$$u = \left[\frac{k_1}{D_A} \left(1 + \frac{K_1}{D_{PA}} \right) \right]^{1/2} \quad (6.182)$$

A partir de la ecuación (6.178) es posible obtener el valor del flux instantáneo de masa, que es idéntico al flux promedio, es decir:

$$\bar{N}_{Ax} = N_{Ax} = \frac{D_A}{\delta} \left\{ \frac{\left(1 + \frac{D_{PA}}{K_1} \right) (C_{Ai} - C_{Ao}) + \frac{D_{PA}}{K_1} (1 - \text{sech}(u\delta)) (C_{Ao} - K_1 C_{Po})}{1 + \frac{D_{PA} \text{Tanh}(u\delta)}{K_1 u \delta}} \right\} \quad (6.183)$$

Un caso particular es aquél en el que se alcanza el equilibrio en el seno del líquido, ya que bajo tal condición:

$$C_{Ao} = K_1 C_{Po} \quad (6.184)$$

motivo por el cual, la ecuación (6.183) se reduce a:

$$\bar{N}_{Ax} = N_{Ax} = \frac{D_A}{\delta} \left\{ \frac{1 + \frac{D_{PA}}{K_1}}{1 + \frac{D_{PA} \text{Tanh}(u\delta)}{K_1 u \delta}} \right\} (C_{Ai} - C_{Ao}) \quad (6.185)$$

de donde, se observa que el valor del coeficiente de transferencia de masa, siempre y cuando la condición (6.184) se cumpla, es:

$$k_L = \frac{D_A}{\delta} \left\{ \frac{1 + \frac{D_{PA}}{K_1}}{1 + \frac{D_{PA} \text{Tanh}(u\delta)}{K_1 u \delta}} \right\} \quad (6.186)$$

mientras que, el factor de mejoramiento está dado por:

$$\phi = \frac{\mu_1^2}{\frac{K_1}{D_{PA}} + \frac{\text{Tanh}(\mu_1 \sqrt{M'})}{\mu_1 \sqrt{M'}}} \quad (6.187)$$

donde:

$$\mu_1 = \left[1 + \frac{K_1}{D_{PA}} \right]^{1/2} \quad (6.188)$$

6.5.2 Teoría de la penetración

Para la teoría de la penetración, las ecuaciones de las que se parte son la (6.172) y la (6.173), con las siguientes condiciones inicial y a la frontera:

$$A \quad t = 0, \quad C_A = C_{Ao}, \quad C_{Po} = KC_{Ao} \quad \forall x \geq 0 \quad (6.189)$$

$$A \quad x = 0, \quad C_A = C_{Ai}, \quad \frac{\partial C_P}{\partial x} = 0 \quad \forall t \geq 0 \quad (6.190)$$

$$A \quad x = \infty, \quad C_A = C_{Ao}, \quad C_P = KC_{Ao} \quad \forall t \geq 0 \quad (6.191)$$

La condición (6.191) para el producto P supone que se tiene una concentración correspondiente al equilibrio ($C_{Po} = KC_{Ao}$) de P.

Sherwood y Pigford (15), dan el factor de mejoramiento para una reacción como la que se tiene en este caso, cuando $K > 1$.

$$\phi = 1 + \frac{K^2 \sqrt{\pi}}{2\alpha(K^2 - 1)} \exp(\alpha^2) \left[\operatorname{erf}(K\alpha) - \operatorname{erf}(\alpha) \right] - \frac{K}{2\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{K^2 - 1}} \operatorname{erf}(\alpha \sqrt{K^2 - 1}) \quad (6.192)$$

donde:

$$\alpha = \sqrt{\frac{k_1 t}{K(K-1)}} \quad (6.193)$$

mientras que, para el caso en el que $K < 1$:

$$\phi = 1 - \frac{K^2 \exp(-\beta'^2)}{\beta'(1-K^2)} \left(\int_0^{K\beta'} e^{z^2} dz - \int_0^{\beta'} e^{z^2} dz \right) + \frac{K}{2\beta'} \sqrt{\frac{\pi}{1+K^2}} \operatorname{erf}(\beta' \sqrt{1-K^2}) \quad (6.194)$$

donde:

$$\beta' = \sqrt{\frac{k_1 t}{K(1-K)}} \quad (6.195)$$

Las ecuaciones (6.192) y (6.194) también se pueden obtener realizando la inversión de la transformada de Laplace para la siguiente ecuación:

$$N_{Ax} = -D_A \left(\frac{\partial \bar{C}_A}{\partial x} \right)_{x=0} = (C_{Ai} - \frac{C_T}{1+K}) \sqrt{D_A s} \frac{(1+K^{-1}) \sqrt{k_1(1+1/K)+s}}{\sqrt{s + K^{-1} \sqrt{k_1(1+K^{-1})+s}}} \quad (6.196)$$

donde:

$$C_T = C_{A0} + C_{P0} \quad (6.197)$$

De la ecuación (6.196) es posible encontrar k_L mediante la mencionada inversión, quedando:

$$K_L = \sqrt{\frac{4D}{\pi t}} \left\{ 1 + \sqrt{\frac{\pi K^5}{4(K+1)^2(K-1)k_1 t}} \left[\exp\left(\frac{k_1 t}{K(K-1)}\right) \operatorname{erf}(K\alpha) - \operatorname{erf}(\alpha) \right] - \sqrt{\frac{\pi K^3}{4(K+1)k_1 t}} \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{K+1}{K}} k_1 t\right) \right\} \quad (6.198)$$

a partir de la cual pueden obtenerse las expresiones (6.192) y (6.194).

Un caso que se presenta con frecuencia es cuando la reacción es de primer orden con respecto a la concentración de A y la concentración de B se mantiene uniforme, es decir, el caso de pseudo primer orden ya descrito, pero además, la concentración del producto también es uniforme, tal que la velocidad de reacción hacia atrás es la misma en todos los puntos en que se lleva a cabo. Las condiciones descritas, hacen que en la ecuación (6.172) se pueda sustituir el término constante C_{A0} , representando la concentración de equilibrio de A en el seno del líquido, por el término $K_1 C_{P0}$, quedando dicha ecuación como:

$$D_A \frac{\partial^2 (C_A - C_{Ae})}{\partial x^2} = \frac{\partial (C_A - C_{Ae})}{\partial t} + k_1 (C_A - C_{Ae}) \quad (6.199)$$

con las siguientes condiciones iniciales y a la frontera:

$$A \quad t = 0, \quad C_A - C_{Ae} = 0 \quad \forall x \geq 0 \quad (6.200)$$

$$A \quad x = 0, \quad C_A - C_{Ae} = C_{Ai} - C_{Ae} \quad \forall t > 0 \quad (6.201)$$

$$A \quad x = \infty, \quad C_A - C_{Ae} = 0 \quad \forall t \geq 0 \quad (6.202)$$

La ecuación (6.199) y condiciones inicial y a la frontera (6.200) a (6.202) son las mismas que las ecuaciones (6.101), (5.41), (5.19) y (5.42) respectivamente, salvo que $(C_A - C_{Ae})$ sustituye a C_A y $(C_{Ai} - C_{Ae})$ a C_{Ai} , por lo que, las ecuaciones (6.102) a (6.114) pueden ser aplicadas al caso descrito aquí, haciendo las sustituciones de C_A y C_{Ai} ya mencionadas.

6.5.3 Teoría de la renovación superficial

Para la teoría de la renovación superficial, las ecuaciones de las que se parte, al igual que en el caso anterior son la (6.172) y (6.173), con las condiciones inicial y a la frontera siguientes:

$$A \quad t = 0, \quad C_A = C_{Ao}, \quad C_P = C_{Po} \quad \forall x \geq 0 \quad (6.203)$$

$$A \quad x = 0, \quad C_A = C_{Ai}, \quad \frac{\partial C_P}{\partial x} = 0 \quad \forall t > 0 \quad (6.204)$$

$$A \quad x = \infty, \quad \frac{\partial C_A}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial C_P}{\partial x} = 0 \quad \forall t \geq 0 \quad (6.205)$$

Por lo que, el perfil de concentración para la teoría de la renovación superficial se obtiene a partir de las ecuaciones (6.172) y (6.173) con las condiciones inicial y a la frontera (6.203) a (6.205), haciendo uso de la transformada de Laplace; el resultado es:

$$\bar{C}_A = \frac{v(W-v^2)}{s(U-v)(U^2+UV+v^2-W)} \left[C_{Ai} - \frac{(K_1+M)C_{Ao} + K_1 C_{Po}}{1 + M + K_1} \right] \\ \left[\exp(-Ux) - \frac{U(W-U^2)}{V(W-V^2)} \exp(-Vx) \right] + \frac{(K_1+M)C_{Ao} + K_1 C_{Po}}{s(1 + M + K_1)} \quad (6.206)$$

donde:

$$W = \frac{k_1}{D_A} (1 + M^{\circ}) \quad (6.207)$$

$$U = \frac{k_1}{2D_A} \left[1 + M^{\circ} + \frac{K_1 + M^{\circ}}{D_{PA}} + \sqrt{\left(1 + M^{\circ} + \frac{K_1 + M^{\circ}}{D_{PA}}\right)^2 - \frac{4M^{\circ}}{D_{PA}}(1 + M^{\circ} + K_1)} \right]^{1/2} \quad (6.208)$$

$$V = \frac{k_1}{2D_A} \left[1 + M^{\circ} + \frac{K_1 + M^{\circ}}{D_{PA}} - \sqrt{\left(1 + M^{\circ} + \frac{K_1 + M^{\circ}}{D_{PA}}\right)^2 - \frac{4M^{\circ}}{D_{PA}}(1 + M^{\circ} + K_1)} \right]^{1/2} \quad (6.209)$$

Mientras que, el flux promedio de masa se obtiene haciendo uso de la definición (5.60),

y es:

$$\bar{N}_{Ax} = \frac{D_A (U + V) UV}{U^2 + UV + V^2 - W} \left[C_{Ai} - \frac{(K_1 + M^{\circ}) C_{Ao} + K_1 C_{Po}}{1 + M^{\circ} + K_1} \right] \quad (6.210)$$

y, para el caso en el que se logra el equilibrio químico se reduce a:

$$\bar{N}_{Ax} = \frac{D_A UV(U + V)}{U^2 + UV + V^2 - W} (C_{Ai} - C_{Ao}) \quad (6.211)$$

En este caso, si $D_{PA} = 1$, el coeficiente de transferencia de masa químico para tal condición es:

$$k_L = \frac{\sqrt{D_A s} (1 + K_1) \sqrt{1 + (1 + K_1)/M}}{K_1 + \sqrt{1 + (1 + K_1)/M}} \quad (6.212)$$

De la ecuación (6.212) es posible obtener el factor de mejoramiento, que es:

$$\phi = \frac{\mu_2 \mu_{-2} (\mu_2 + \mu_{-2}) \sqrt{M}}{\mu_2^2 + \mu_2 \mu_{-2} + \mu_{-2}^2 - (1 + 1/M)} \quad (6.213)$$

donde:

$$\mu_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[1 + \frac{K_1}{D_{PA}} + \left(1 + \frac{1}{D_{PA}}\right) \frac{1}{M} + \sqrt{\left(1 - \frac{K_1}{D_{PA}} + \frac{1}{M} - \frac{1}{MD_{PA}}\right)^2 + \frac{4K_1}{D_{PA}}} \right]^{1/2}$$

$$\mu_{-2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[1 + \frac{K_1}{D_{PA}} + \left(1 + \frac{1}{D_{PA}}\right) \frac{1}{M} - \sqrt{\left(1 - \frac{K_1}{D_{PA}} + \frac{1}{M} - \frac{1}{MD_{PA}}\right)^2 + \frac{4K_1}{D_{PA}}} \right]^{1/2} \quad (6.214)$$

(6.215)

6.5.4 Teoría de la película-penetración

La teoría de la película-penetración considera como punto de partida las ecuaciones (6.172) y (6.173), ésto es:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - k_1 C_A + k_{-1} C_P \quad (6.216)$$

$$\frac{\partial C_P}{\partial t} = D_P \frac{\partial^2 C_P}{\partial x^2} + k_1 C_A - k_{-1} C_P \quad (6.217)$$

con las siguientes condiciones inicial y a la frontera:

$$A \quad t = 0, \quad C_A = C_{A0}, \quad C_P = C_{P0} \quad \forall x \geq 0 \quad (6.218)$$

$$A \quad x = 0, \quad C_A = C_{Ai}, \quad \frac{\partial C_P}{\partial x} = 0 \quad \forall t > 0 \quad (6.219)$$

$$A \quad x = L, \quad C_A = C_{A0}, \quad C_P = C_{P0} \quad \forall t > 0 \quad (6.220)$$

La solución de las ecuaciones (6.216) y (6.217) con las condiciones inicial y a la frontera (6.218) a (6.220), puede ser obtenida mediante la transformada de Laplace, es decir:

$$\bar{C}_A = \frac{[C_{Ai} - f(C_{A0}, C_{P0})] / s}{\text{Tanh}(UL) - \frac{U(W-U^2)}{V(W-V^2)} \text{Tanh}(VL)} \{ \text{Tanh}(UL) \text{Cosh}(Ux) - \text{Senh}(Ux) \} + \frac{U(W-U^2)}{V(W-V^2)} (\text{Senh}(Vx) - \text{Tanh}(VL) \text{Cosh}(Vx)) \} + \frac{1}{s(1+M+K_1)} \left\{ \frac{C_{A0} - K_1 C_{P0}}{U^2 - V^2} \right\}$$

$$\left\{ \frac{k_1}{D_A} (1+M+K_1) \left(\frac{\text{Cosh}(Ux)}{\text{Cosh}(UL)} - \frac{\text{Cosh}(Vx)}{\text{Cosh}(VL)} \right) + \left(U^2 \frac{\text{Cosh}(Vx)}{\text{Cosh}(VL)} - v^2 \frac{\text{Cosh}(Ux)}{\text{Cosh}(UL)} \right) \right\} + (K_1 + M) C_{Ao} + K_1 C_{Po} \quad (6.221)$$

Si se considera la función de distribución de Danckwerts, al aplicar la definición (5.60) para la ecuación (6.221) es posible obtener la expresión para el flux promedio de masa, que es:

$$\bar{N}_{Ax} = \frac{D_A}{L} \frac{(U^2 - v^2) \{C_{Ai} - f(C_{Ao}, C_{Po})\}}{(W-v^2) \frac{\text{Tanh}(UL)}{UL} - (W-U^2) \frac{\text{Tanh}(VL)}{VL}} \quad (6.222)$$

donde:

$$f(C_{Ao}, C_{Po}) = \frac{1}{1+M+K_1} \left(\frac{C_{Ao} - K_1 C_{Po}}{U^2 - v^2} \left\{ \frac{k_1}{D_A} (1+M+K_1) \left(\frac{1}{\text{Cosh}(UL)} - \frac{1}{\text{Cosh}(VL)} \right) + \left(\frac{U^2}{\text{Cosh}(VL)} - \frac{v^2}{\text{Cosh}(UL)} \right) \right\} + C_{Ao} (K_1 + M) + K_1 C_{Po} \right) \quad (6.223)$$

y, para el caso en el que existe el equilibrio químico en el seno del líquido, se tiene que:

$$f(C_{Ao}, C_{Po}) = C_{Ao} \quad (6.224)$$

por lo que, la ecuación (6.222) se ve simplificada a la siguiente expresión:

$$\bar{N}_{Ax} = \frac{D_A}{L} \left\{ \frac{(U^2 - V^2) (C_{Ai} - C_{Ao})}{(W - U^2) \frac{\text{Tanh}(UL)}{UL} - (W - U^2) \frac{\text{Tanh}(VL)}{VL}} \right\} \quad (6.225)$$

de donde:

$$K_L = \frac{D_A}{L} \left\{ \frac{U^2 - V^2}{(W - U^2) \frac{\text{Tanh}(UL)}{UL} - (W - U^2) \frac{\text{Tanh}(VL)}{VL}} \right\} \quad (6.226)$$

La ecuación (6.226) da lugar a la siguiente expresión para el factor de mejoramiento:

$$\phi = (\mu_3^2 - \mu_{-3}^2) / \left\{ \left(1 + \frac{1}{M} \left\{ \text{Tanh} \left(\frac{1}{\sqrt{\omega}} \right) \right\}^2 - \mu_{-3}^2 \right) \frac{\text{Tanh} \left\{ \mu_3 \sqrt{\frac{M}{\omega}} \text{Coth} \left(\frac{1}{\sqrt{\omega}} \right) \right\}}{\mu_3 \sqrt{M}} \right. \right.$$

$$\left. \left(1 + \frac{1}{M} \left\{ \text{Tanh} \left(\frac{1}{\sqrt{\omega}} \right) \right\}^2 - \mu_{-3}^2 \right) \frac{\text{Tanh} \left\{ \mu_{-3} \sqrt{\frac{M}{\omega}} \text{Coth} \left(\frac{1}{\sqrt{\omega}} \right) \right\}}{\mu_{-3} \sqrt{M}} \right\} \quad (6.227)$$

donde:

$$\mu_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ 1 + \frac{K_1}{D_{PA}} + \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{D_{PA} M} \right) \left\{ \text{Tanh} \left(\frac{1}{\sqrt{\omega}} \right) \right\}^2 + \right.$$

$$\sqrt{\left(1 - \frac{K_1}{D_{PA}} + \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{D_{PA}M}\right) \left[\text{Tanh}\left(\frac{1}{\sqrt{\omega}}\right) \right]^2\right)^2 + \frac{4K_1}{D_{PA}}}^{1/2} \quad (6.222)$$

y

$$\mu_{-3} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ 1 + \frac{K_1}{D_{PA}} + \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{D_{PA}M}\right) \left[\text{Tanh}\left(\frac{1}{\sqrt{\omega}}\right) \right]^2 - \sqrt{\left(1 - \frac{K_1}{D_{PA}} + \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{D_{PA}M}\right) \left[\text{Tanh}\left(\frac{1}{\sqrt{\omega}}\right) \right]^2\right)^2 + \frac{4K_1}{D_{PA}}} \right\}^{1/2} \quad (6.223)$$

Como se ha visto, ω es un parámetro de importancia al determinar la aplicabilidad de una teoría en especial. La ecuación (6.222) es válida para cualquier valor de ω . Sin embargo, cuando ω se aproxima a infinito, es fácil observar que la ecuación (6.227) se reduce a la ecuación (6.187), es decir, la teoría de la película-penetración puede ser aproximada por la teoría de la película y, al igual que en casos anteriores, cuando ω se aproxima a cero, la ecuación (6.227) se aproxima a la (6.213), es decir, la teoría de la película-penetración puede ser aproximada por la teoría de la renovación superficial.

La figura 6.6 permite observar la familia de curvas generadas al graficar \sqrt{M} contra ϕ para el caso en el que las difusividades del producto y reactivo son iguales. Si la reacción hacia atrás es muy lenta, comparada con la reacción hacia adelante, se tiene el límite superior de la familia de curvas que ilustra el efecto de la reacción reversible, o sea cuando $K_1 = 0$. La misma línea muestra que a un valor muy bajo de M , ϕ es igual a 1.0, y que ϕ se incrementa al aumentar M , hasta llegar al punto en el que, cuando M es muy grande, ϕ puede ser aproximada a \sqrt{M} . Si

la reacción hacia atrás se incrementa y la reacción hacia adelante se mantiene constante, ϕ decrece, siendo el decremento una función de la relación entre las reacciones hacia adelante y hacia atrás. Cuando esta relación es muy grande, k_L es casi igual a k_L^0 , por lo cual las ecuaciones (6.187), (6.192), (6.213) y (6.227) pueden ser reducidas a la siguiente expresión:

$$\lim_{K \rightarrow \infty} \frac{K_L}{k_L} = 1.0 \quad (6.230)$$

La figura 6.6 muestra también que, independientemente de la teoría, en este caso de la teoría de la renovación superficial y de la película, el efecto de la reacción reversible sobre el factor de mejoramiento es prácticamente el mismo; pero si la relación D_{PA} varía, se observa que dicha variación juega un papel muy importante en la predicción del factor de mejoramiento. La figura 6.7 muestra dicha situación. En ella, la línea punteada indica que la teoría de la película no se ve afectada por el valor de D_{PA} , ya que a pesar de que ésta varía, las líneas para esos diferentes valores caen en la misma línea, siempre y cuando la relación $K_1/D_{PA} = 1$ se cumpla. Por otro lado, la teoría de la renovación superficial predice valores diferentes de ϕ para los diversos valores de D_{PA} , a pesar de cumplir con la relación K_1/D_{PA} establecida. De la misma figura 6.7, se muestra que la influencia de D_{PA} es más pronunciada a valores altos de M , mientras que, a bajos valores, ϕ es muy cercana a la unidad, independientemente de los valores de D_{PA} o de las teorías aplicadas.

Danckwerts y Kennedy (33) concluyen en sus estudios de cinética de absorción de gases, que los diferentes modelos llevan a predicciones similarmente cercanas del efecto de las variables fisicoquímicas. Para la transferencia de masa con reacción reversible de primer orden, su conclusión es verdadera sólo cuando $D_{PA} = 1$, como se muestra en su artículo o, como puede apreciarse en las figuras 6.6 y 6.7, en las que la línea punteada (teoría de la película) y la línea continua (teoría de la renovación superficial) caen en una misma línea. Es importante hacer notar que cuando $D_{PA} \neq 1$, la conclusión anterior no es válida, ya que a diferentes valores, como se observa la figura 6.7, la teoría de la película y la teoría de la renovación superficial, predicen efectos enteramente diferentes de la reacción reversible en el flux de masa.

Como se ha podido observar, es importante la selección de un modelo teórico correcto

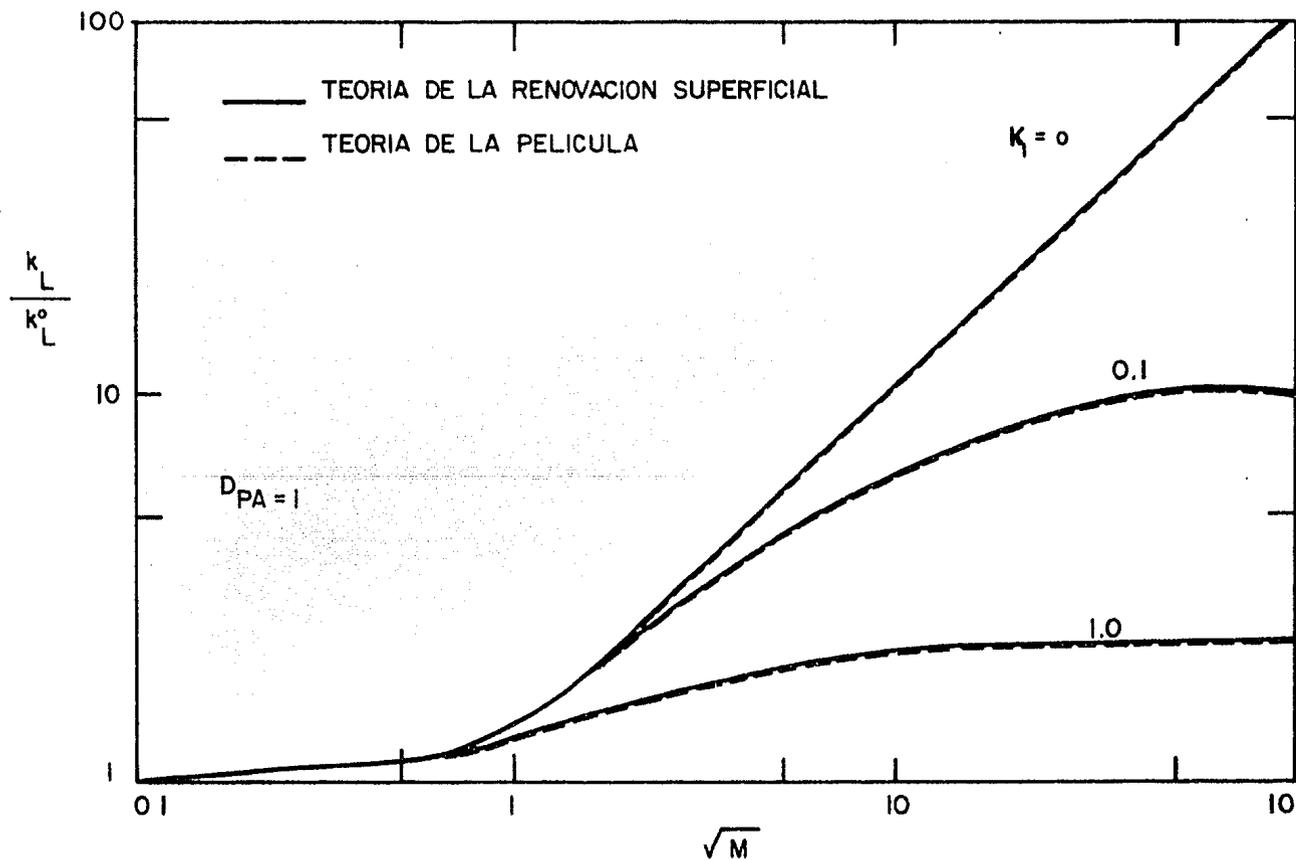


Figura 6.6 EFECTO DE LA REACCION REVERSIBLE DE PRIMER ORDEN EN EL FLUX DE MASA (DIFUSIVIDADES DEL PRODUCTO Y REACTIVO IGUALES)

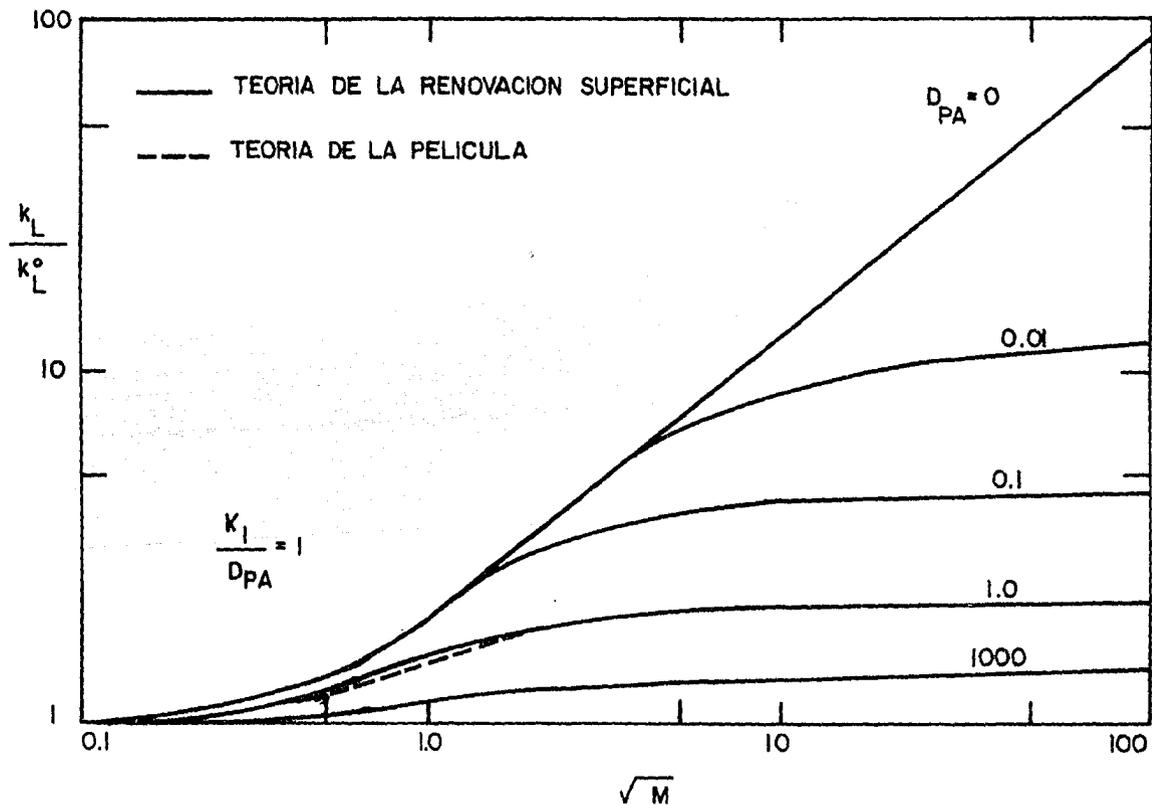


Figura 6.7 EFECTO DE LA RELACION DE DIFUSIVIDADES EN LA TRANSFERENCIA DE MASA ACOMPAÑADA POR UNA REACCION REVERSIBLE DE PRIMER ORDEN.

en la predicción del efecto de la reacción reversible cuando $D_{PA} \neq 1$, ya que, por ejemplo, cuando $D_{PA} \neq 1$, los modelos predicen ϕ totalmente diferentes, dependiendo, como en el caso de absorción física, del valor del grupo adimensional ω , como puede observarse en la figura 6.8.

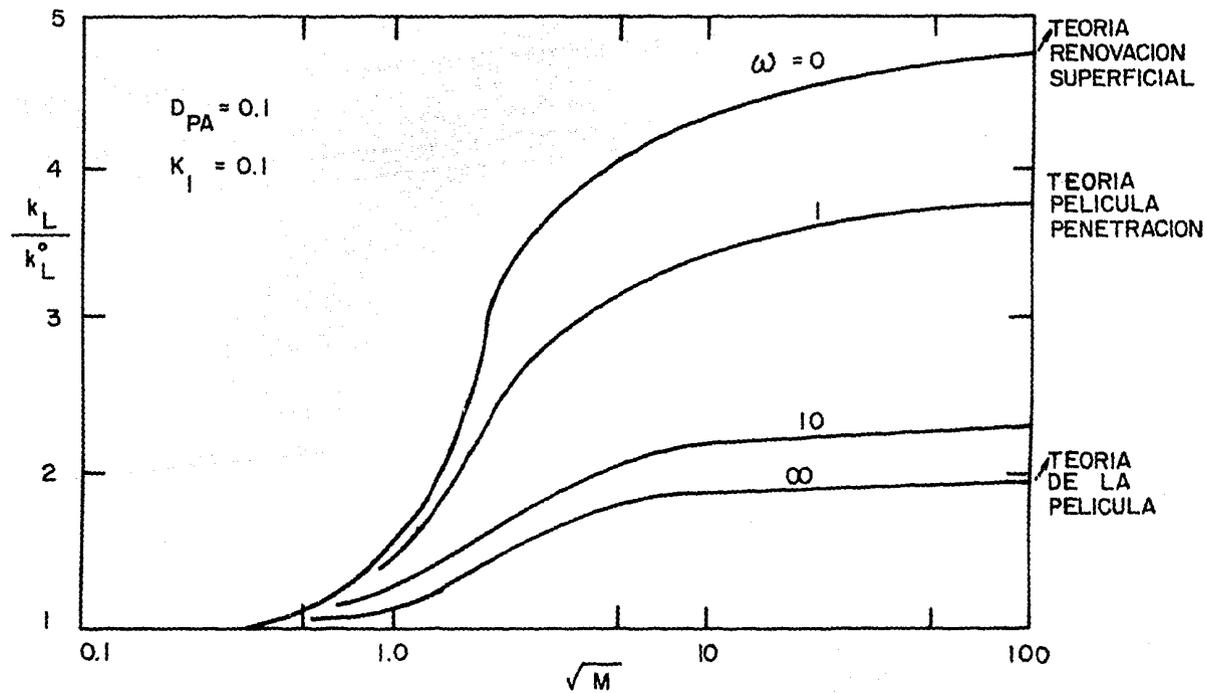


Figura 6.8 EFECTO DE LA REACCION EN EL FLUX DE MASA PARA UNA REACCION REVERSIBLE DE PRIMER ORDEN.

***"Además una cosa:
Yo no tengo ningún inconveniente en meterme en
camisa de once varas".***

Nicanor Parra

CAPITULO VII

MODELOS FENOMENOLOGICOS.
 ABSORCION QUIMICA. CASOS DIVERSOS

En el capítulo VI se discuten las características principales de la absorción con reacción química y se analiza el caso particular de absorción con reacción de primer orden. Es objetivo de este capítulo presentar algunos de los casos cuyo orden de reacción es diferente de uno, y que son los que se han tratado más frecuentemente en la literatura.

7.1 *Reacción de segundo orden*

Para este caso, se considera el siguiente modelo general de reacción:



donde B es una especie química no volátil que se encuentra disuelta en la fase líquida. El término de velocidad de reacción es:

$$r_A = k_2 C_A C_B \quad (7.2)$$

siendo k_2 la constante de velocidad de reacción de segundo orden.

Así, para la reacción (7.1) se establecen las siguientes ecuaciones:

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = \frac{\partial C_A}{\partial t} + k_2 C_A C_B \quad (7.3)$$

$$D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} = \frac{\partial C_B}{\partial t} + \nu k_2 C_A C_B \quad (7.4)$$

De este sistema de ecuaciones se parte para estudiar la absorción con reacción de segundo orden desde el punto de vista de las teorías de la película, penetración, renovación superficial y película-penetración, haciendo notar que, independientemente de la teoría, no es posible establecer soluciones analíticas exactas, razón por la cual, mediante suposiciones apropiadas, es posible obtener soluciones analíticas aproximadas o bien, resolver el sistema en forma numérica.

7.1.1 Teoría de la película

De acuerdo a esta teoría, las ecuaciones (7.3) y (7.4) quedan expresadas de la siguiente manera:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} - k_2 C_A C_B = 0 \quad (7.5)$$

$$D_B \frac{d^2 C_B}{dx^2} - \nu k_2 C_A C_B = 0 \quad (7.6)$$

con las condiciones a la frontera:

$$A \quad x = 0 \quad C_A = C_{Ai}, \quad \frac{dC_B}{dx} = 0 \quad (7.7)$$

$$A \quad x = \delta \quad C_A = C_{Ao} = 0, \quad C_B = C_{Bo} \quad (7.8)$$

El sistema de ecuaciones (7.5) y (7.6) genera un perfil de concentraciones de la forma mostrada en la figura 7.1. El primer análisis de este caso es realizado por Hatta (41), cuya suposición consiste en que se efectúa una reacción instantánea, lo que origina un plano de reacción en $x=J$, donde las concentraciones de A y B son cero, generándose así perfiles de concentración lineales (Figura 6.1). Para la teoría de la película, cuando existe solo difusión hacia el plano

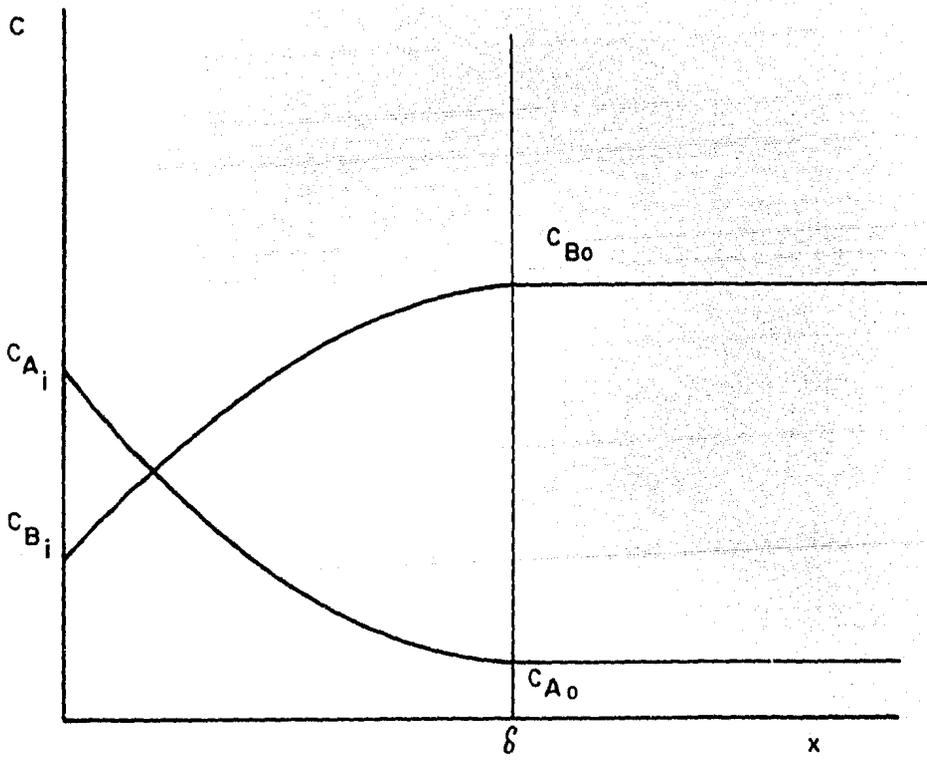


Figura 7.1 PERFIL DE CONCENTRACION. ABSORCION CON REACCION DE SEGUNDO ORDEN. TEORIA DE LA PELICULA.

de reacción para ambas especies, se tiene que:

$$\sqrt{\frac{D_A C_{Ai}}{J}} = \frac{D_B C_{Bo}}{\delta - J} \quad (7.9)$$

Hatta introduce el factor de mejoramiento en la expresión del flux promedio de masa de la siguiente forma:

$$\bar{N}_{Ax} = k_L^o C_{Ai} \phi_\infty \quad (7.10)$$

De la expresión (7.9) se llega a que:

$$\bar{N}_{Ax} = \frac{D_A C_{Ai}}{J} = \frac{D_A}{\delta} C_{Ai} \left(1 + \frac{D_B C_{Bo}}{\sqrt{D_A C_{Ai}}} \right) \quad (7.11)$$

Comparando (7.10) y (7.11) se deduce que el factor de mejoramiento para una reacción instantánea es:

$$\phi_\infty = \left(1 + \frac{D_B C_{Bo}}{\sqrt{D_A C_{Ai}}} \right) \quad (7.12)$$

y que corresponde a la expresión obtenida en el capítulo VI.

Van Krevelen y Hoftijzer (64) obtienen una solución aproximada, modificando la solución de Hatta para una reacción de primer orden cuando $C_{Ao} = 0$, cuya expresión para el factor de mejoramiento está dado por la ecuación (6.98).

Se observa que para la solución de Hatta, el factor de mejoramiento depende del parámetro M . La solución de Van Krevelen y Hoftijzer requiere de un "ajuste" sobre este parámetro, ya que al incluir k_2 , es necesario que C_{Bo} aparezca en el numerador, para mantenerlo en forma adimensional, es decir:

$$M' = \frac{D_A k_2 C_{Bo}}{k_L^2} = \frac{\delta^2 k_2 C_{Bo}}{D_A} \quad (7.13)$$

Es necesario incluir un factor de corrección para M' . Como el factor de mejoramiento está acotado de la siguiente forma:

$$1 \leq \phi \leq \phi_\infty \quad (7.14)$$

entonces, el término de corrección es:

$$\frac{\phi_\infty - \phi}{\phi_\infty - 1} \quad (7.15)$$

Al incluir las mencionadas correcciones en la ecuación (6.98), se tiene una expresión análoga a la misma, que es:

$$\phi = \frac{\sqrt{M' \frac{\phi_\infty - \phi}{\phi_\infty - 1}}}{\text{Tanh} \sqrt{M' \frac{\phi_\infty - \phi}{\phi_\infty - 1}}} \quad (7.16)$$

Si la expresión (7.15) se manipula algebraicamente, sustituyendo en ella la ecuación (7.12), se obtiene el siguiente factor de corrección:

$$1 - \frac{\phi - 1}{r\eta} \quad (7.17)$$

donde:

$$r = \frac{D_B}{D_A} \quad (7.18)$$

$$q = \frac{C_{Bo}}{\nu C_{Ai}} \quad (7.19)$$

Si se sustituye la ecuación (7.17) en la (7.16) se obtiene la siguiente expresión:

$$\phi = \frac{M_z \sqrt{1 - \frac{\phi - 1}{rq}}}{\text{Tanh} \left[M_z \sqrt{1 - \frac{\phi - 1}{rq}} \right]} \quad (7.20)$$

donde:

$$M_z = \sqrt{M} \quad (7.21)$$

Las ecuaciones (7.16) y (7.20) son las formas más conocidas de la solución de Van Krevelen y Hoftijzer. Como se observa, estas ecuaciones son implícitas, por lo que su solución se obtiene mediante un proceso iterativo.

Es de hacer notar que, si bien, el desarrollo original de Van Krevelen y Hoftijzer supone que las difusividades de A y B son iguales ($r = 1$), la ecuación genera buenos resultados aún en el caso contrario.

7.1.2 Teoría de la penetración

Para esta teoría se utilizan las ecuaciones (7.3) y (7.4) con las condiciones inicial y a la frontera siguientes:

$$A \quad t = 0, \quad C_A = 0, \quad C_B = C_{Bo} \quad \forall x \geq 0 \quad (7.22)$$

$$A \quad x = 0, \quad C_A = C_{Ai}, \quad \partial C_B / \partial x = 0 \quad \forall t > 0 \quad (7.23)$$

$$A \quad x = \infty, \quad C_A = 0, \quad C_B = C_{Bo} \quad \forall t \geq 0 \quad (7.24)$$

La figura 7.2 muestra los perfiles de concentración de las especies A y B. Aunque éstos tienen una forma análoga a los predichos por la teoría de la película, en este caso no existe una distancia determinada donde "inicie" el seno del líquido, razón por la cual existe la condición (7.24).

Las ecuaciones (7.3) y (7.4) pueden transformarse a la forma adimensional siguiente:

$$\frac{\partial^2 a}{\partial z^2} - \frac{\partial a}{\partial \theta} = ab \quad (7.25)$$

$$rq \frac{\partial^2 b}{\partial z^2} - q \frac{\partial b}{\partial \theta} = ab \quad (7.26)$$

donde:

$$a = \frac{C_A}{C_{Ai}} \quad (7.27)$$

$$b = \frac{C_B}{C_{Bo}} \quad (7.28)$$

$$z = \sqrt{\frac{k_2 C_{Bo}}{D_A}} x \quad (7.29)$$

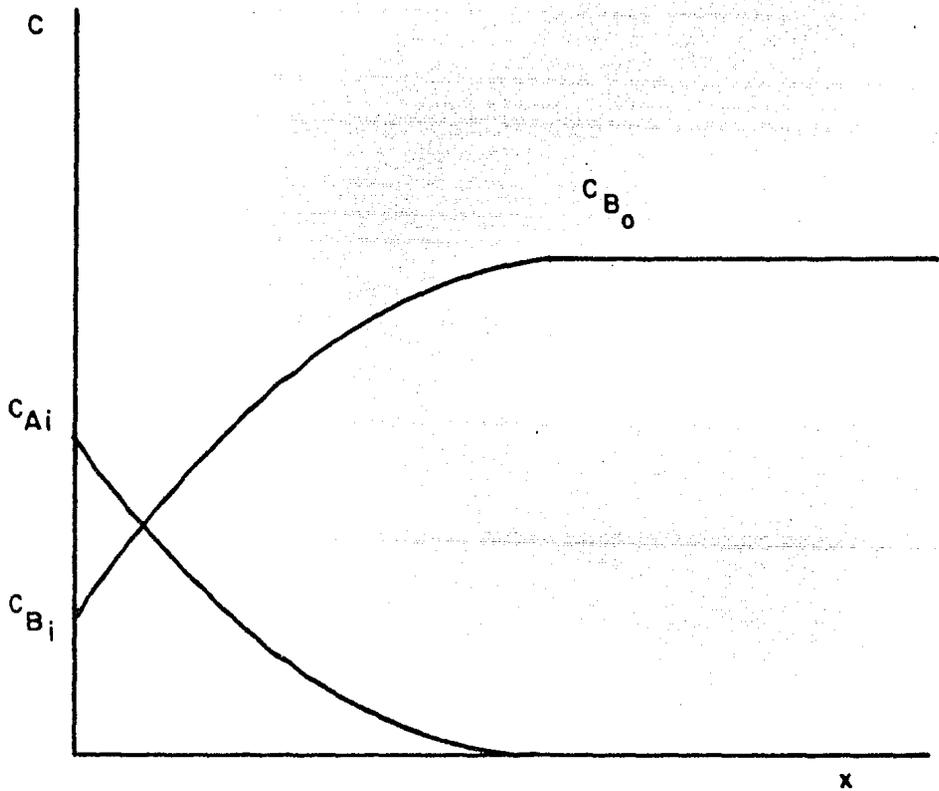


Figura 7.2 PERFIL DE CONCENTRACION. ABSORCION
CON REACCION DE SEGUNDO ORDEN.
TEORIA DE LA PENETRACION.

$$\theta = k_2 C_{Bo} t^* \quad (7.30)$$

Mientras que, las condiciones (7.22) a (7.24) se transforman a:

$$A \quad \theta = 0, \quad a = 0, \quad b = 1 \quad \forall z \geq 0 \quad (7.31)$$

$$A \quad z = 0, \quad a = 1, \quad \frac{\partial b}{\partial z} = 0 \quad \forall \theta > 0 \quad (7.32)$$

$$A \quad z = \infty, \quad a = 0, \quad b = 1 \quad \forall \theta \geq 0 \quad (7.33)$$

observándose que las condiciones (7.31) y (7.33) son análogas.

Debido a que, por lo general, para la teoría de la penetración la solución está expresada en términos de tiempo de contacto t^* , es conveniente el uso de la ecuación (7.30), y en su lugar, favorecer la aparición en ésta del coeficiente de absorción física, para compararlo con datos experimentales o con otras teorías. Para ello, se utiliza la definición del coeficiente de transferencia de masa para este modelo (ecuación (5.40)) para sustituir el valor de t^* , entonces:

$$\theta = \frac{4}{\pi} \left[\frac{D_A k_2 C_{Bo}}{k_L^2} \right] = \frac{4}{\pi} M' \quad (7.34)$$

El sistema de ecuaciones (7.25) y (7.26), con las condiciones (7.31) a (7.33), se resuelve numéricamente en la forma descrita en el apéndice B.

Por otro lado, la solución del sistema de ecuaciones (7.3) y (7.4) bajo las condiciones (7.22) a (7.24), es semejante a la aproximación de Van Krevelen y Hoftijzer para la teoría de la película, salvo que tiene adaptaciones de acuerdo a las condiciones impuestas por la teoría de la penetración. En primer lugar, se parte de una reacción instantánea entre A y B, cuyos perfiles de concentración se muestran en la figura 7.3. El plano de reacción se localiza en

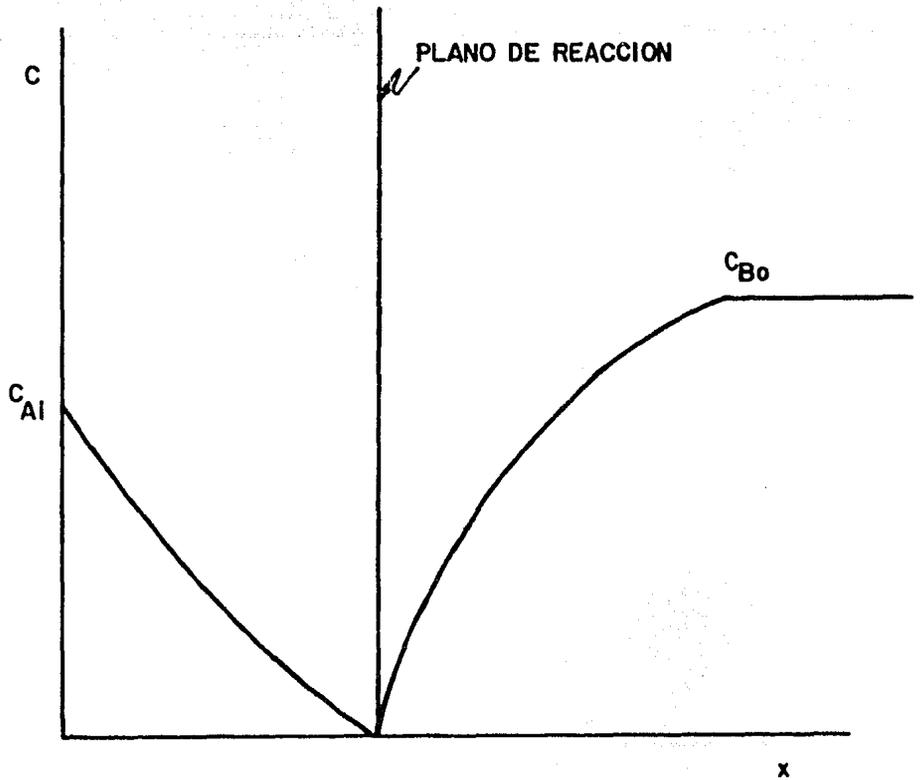


Figura 7.3 PERFIL DE CONCENTRACION. ABSORCION
CON REACCION INSTANTANEA. TEORIA DE-
LA PENETRACION.

$J = 2\sqrt{t'\beta}$, donde β está definido por la ecuación (6.68). Como es fácilmente comprensible, los perfiles no son lineales y tienen las siguientes expresiones matemáticas:

En la región $x > J$, $C_A = 0$ y

$$C_B = C_{B0} \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_B t}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{\beta}}{\sqrt{D_B}}\right)}{\operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{\beta}}{\sqrt{D_B}}\right)} \quad (7.35)$$

En la región $x < J$, $C_B = 0$ y

$$C_A = C_{Ai} \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_B t}}\right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{\beta}}{\sqrt{D_A}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{\beta}}{\sqrt{D_A}}\right)} \quad (7.36)$$

Mientras que el flux promedio de masa está dado por:

$$\bar{N}_{Ax} = \frac{2C_{Ai}}{\operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{\beta}}{\sqrt{D_A}}\right)} \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \quad (7.37)$$

De la ecuación (7.37), se llega a:

$$\phi_{\infty} = \frac{1}{\operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{\beta}}{\sqrt{D_A}}\right)} \quad (7.38)$$

que es equivalente a la ecuación (6.67).

Conociendo el valor de ϕ_{∞} , es posible obtener el factor de mejoramiento a partir de la siguiente ecuación:

$$\phi = \frac{\sqrt{R_1 \frac{\phi_\infty - \phi}{\phi_\infty - 1}}}{\text{Tanh} \sqrt{R_1 \frac{\phi_\infty - \phi}{\phi_\infty - 1}}} \quad (7.39)$$

o

$$\phi = \frac{\sqrt{R_1 \left(1 - \frac{\phi - 1}{rq}\right)}}{\text{Tanh} \sqrt{R_1 \left(1 - \frac{\phi - 1}{rq}\right)}} \quad (7.40)$$

donde:

$$R_1 = M' \quad (7.41)$$

Las ecuaciones (7.39) y (7.40) son análogas a las ecuaciones (7.16) y (7.20) respectivamente, observándose que si existe igualdad de difusividades entre A y B ($r = 1$), la teoría de la película y la teoría de la penetración proporcionan el mismo valor para ϕ .

7.1.3 Teoría de la renovación superficial

Debido a que la teoría de la renovación superficial parte de las mismas ecuaciones que la teoría de la penetración, la expresión para el factor de mejoramiento para absorción con reacción de segundo orden, también depende del factor de mejoramiento de una reacción instantánea, definido por la ecuación (7.38), obteniéndose la siguiente expresión:

$$\phi = \frac{\sqrt{Q \frac{\phi_{\infty} - \phi}{\phi_{\infty} - 1}}}{\text{Tanh} \sqrt{Q \frac{\phi_{\infty} - \phi}{\phi_{\infty} - 1}}} \quad (7.42)$$

o

$$\phi = \frac{\sqrt{Q \left(1 - \frac{\phi - 1}{rq}\right)}}{\text{Tanh} \sqrt{Q \left(1 - \frac{\phi - 1}{rq}\right)}} \quad (7.43)$$

donde:

$$Q = \frac{k_2 D_A C_{Bo}}{k_L^2} \quad (7.44)$$

Sustituyendo la ecuación (5.64) en la ecuación (7.44), se tiene que:

$$Q = \frac{k_2 C_{Bo}}{s} \quad (7.45)$$

Como es obvio, también para esta teoría, el cálculo del factor de mejoramiento es iterativo.

7.1.4 Teoría de la película-penetración

Como este modelo presenta una solución que varía en función del tiempo de contacto y que hace correcciones a las teorías de la película y de la penetración (si considera la función de distribución de Higbie), entonces el desarrollo para obtener el factor de mejoramiento para una reacción de segundo orden, debe ser similar al que se sigue en las teorías mencionadas. Así, la expresión es:

$$\phi = \frac{\sqrt{P' \frac{\phi_{\infty} - \phi}{\phi_{\infty} - 1}}}{\text{Tanh} \sqrt{P' \frac{\phi_{\infty} - \phi}{\phi_{\infty} - 1}}} \quad (7.46)$$

siendo que:

Para tiempos de contacto cortos:

$$P' = \frac{\pi t^* k_2 C_{Bo}}{4 \left[1 + 2 \sqrt{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \text{ierfc} \left(\frac{nL}{\sqrt{D_A t^*}} \right) \right]^2} \quad (7.47)$$

Y para tiempos de contacto largos:

$$P' = \frac{L^2 k_2 C_{Bo}}{D_A \left[1 + \frac{2}{\pi^2} \frac{L^2}{D_A t^*} \left(\frac{\pi^2}{6} - \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-n^2 \pi^2 \frac{D_A t^*}{L^2}) \right) \right]^2} \quad (7.48)$$

Como se aprecia, las ecuaciones para el cálculo del factor de mejoramiento para una reacción de segundo orden, requieren del valor del coeficiente de transferencia de masa físico, ya que la forma general de dicho factor es:

$$\phi = \frac{\sqrt{\frac{D_A k_2 C_{Bo}}{k_L^2} \frac{\phi_{\infty} - \phi}{\phi_{\infty} - 1}}}{\text{Tanh} \sqrt{\frac{D_A k_2 C_{Bo}}{k_L^2} \frac{\phi_{\infty} - \phi}{\phi_{\infty} - 1}}} \quad (7.49)$$

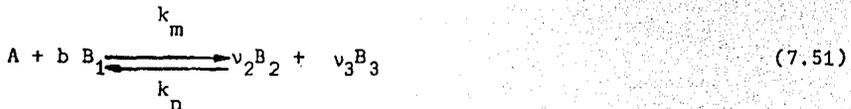
$$\phi = \frac{\sqrt{\frac{D_A k_2 C_{B0}}{k_L^2} \left(1 - \frac{\phi - 1}{rq}\right)}}{\text{Tanh} \sqrt{\frac{D_A k_2 C_{B0}}{k_L^2} \left(1 - \frac{\phi - 1}{rq}\right)}} \quad (7.50)$$

Por tal motivo, conociendo ϕ en forma experimental, es posible calcular el espesor de la película, el tiempo de contacto, la velocidad de renovación superficial o el espesor L del elemento de fluido, según sea la teoría que se esté utilizando.

En la figura 7.4 se muestra gráficamente cómo varía ϕ con respecto a M' , a distintos valores de ϕ_{∞} .

7.2 Absorción con reacción de orden general

En este caso se considera que la reacción que se lleva a cabo entre el componente absorbido A y los componentes no volátiles es del tipo:



cuya velocidad de reacción está dada por la expresión

$$r_A = k_m C_A^r C_{B_1}^s - k_n C_{B_2}^p C_{B_3}^q \quad (7.52)$$

La ecuación (7.52) implica que la reacción es de $(r + s) - (p + q)$ orden, y el hecho de que en ella se involucran tanto reactivos como productos, indica que el número de ecuaciones diferenciales que representan la transferencia de masa se ve incrementado, por lo que, dicho sistema puede resolverse sólo en forma numérica. Sin embargo, algunos autores han presentado soluciones simplificadas de este problema.

Onda, et. al. (53), presentan una solución analítica aproximada para el sistema de ecuaciones representativas de este caso, en base a la teoría de la película. El sistema es:

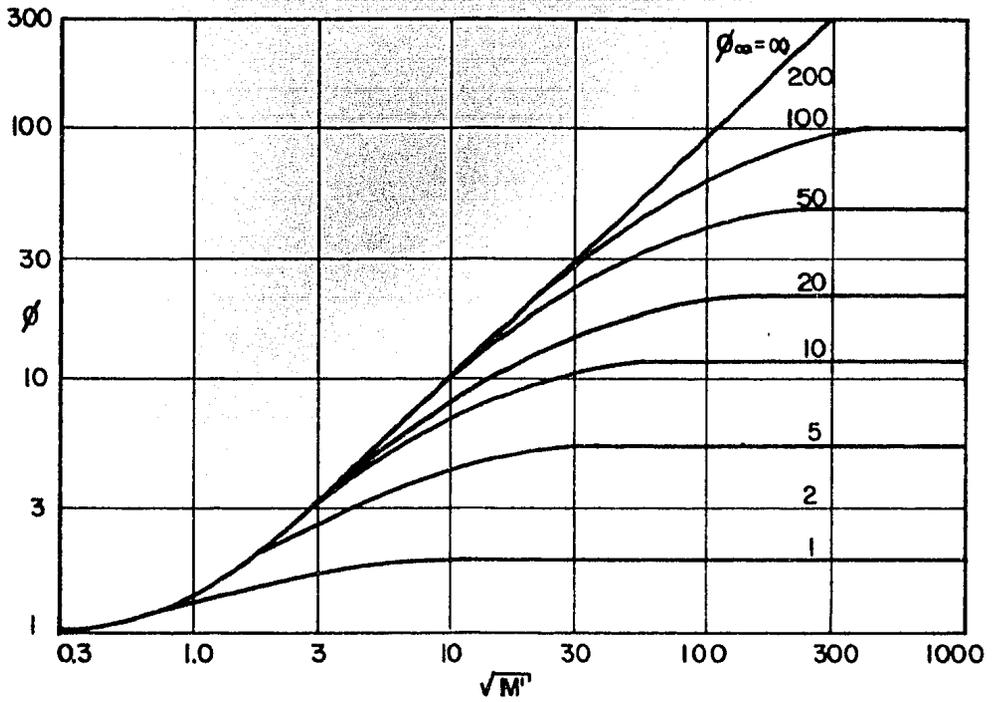


Figura 7.4 FACTOR DE MEJORAMIENTO PARA ABSORCION CON REACCION DE SEGUNDO ORDEN.

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = k_m C_A^r C_{B_1}^s - k_n C_{B_2}^p C_{B_3}^q \quad (7.53)$$

$$D_{B_1} \frac{d^2 C_{B_1}}{dx^2} = b (k_m C_A^r C_{B_1}^s - k_n C_{B_2}^p C_{B_3}^q) \quad (7.54)$$

$$D_{B_2} \frac{d^2 C_{B_2}}{dx^2} = -v_2 (k_m C_A^r C_{B_1}^s - k_n C_{B_2}^p C_{B_3}^q) \quad (7.55)$$

$$D_{B_3} \frac{d^2 C_{B_3}}{dx^2} = -v_3 (k_m C_A^r C_{B_1}^s - k_n C_{B_2}^p C_{B_3}^q) \quad (7.56)$$

Las condiciones a la frontera para este sistema de ecuaciones son:

$$A \quad x = 0, \quad C_A = C_{A_i}, \quad C_{B_1} = C_{B_{1i}}, \quad C_{B_2} = C_{B_{2i}}, \quad C_{B_3} = C_{B_{3i}}$$

$$\frac{dC_{B_1}}{dx} = 0, \quad \frac{dC_{B_2}}{dx} = 0, \quad \frac{dC_{B_3}}{dx} = 0 \quad (7.57)$$

$$A \quad x = \delta, \quad C_A = C_{A_o}, \quad C_{B_1} = C_{B_{1o}}, \quad C_{B_2} = C_{B_{2o}}, \quad C_{B_3} = C_{B_{3o}} \quad (7.58)$$

De las ecuaciones (7.53) y (7.55) se tiene que el balance total de masa es igual a:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} + \frac{D_{B_2}}{v_2} \frac{d^2 C_{B_2}}{dx^2} = 0 \quad (7.59)$$

La ecuación (7.59) se resuelve con las condiciones a la frontera (7.57) y (7.58) para obtener la relación entre la concentración del componente absorbido y el componente B_2 , es decir:

$$C_{B_2} = C_{B_{2o}} + \frac{\bar{N}_{Ax}}{D_{B_2}} v_2 (\delta - x) - v_2 \frac{D_A}{D_{B_2}} (C_A - C_{Ao}) \quad (7.60)$$

y el factor de mejoramiento está dado por la siguiente expresión:

$$\phi = 1 + \frac{D_{B_2}}{D_A} \frac{1}{v_2} \left[\frac{C_{B_{2i}} - C_{B_{2o}}}{C_{Ai} - C_{Ao}} \right] \quad (7.61)$$

Las ecuaciones que relacionan las concentraciones de B_1 y B_3 con B_2 en la interfase son:

$$\frac{C_{B_{1i}}}{C_{Ai}} = \frac{C_{B_{1o}}}{C_{Ai}} - \frac{b}{v_2} \frac{D_{B_2}}{D_{B_1}} \left[\frac{C_{B_{2i}} - C_{B_{2o}}}{C_{Ai}} \right] \quad (7.62)$$

$$\frac{C_{B_{3i}}}{C_{Ai}} = \frac{C_{B_{3o}}}{C_{Ai}} + \frac{v_3}{v_2} \frac{D_{B_2}}{D_{B_3}} \left[\frac{C_{B_{2i}} - C_{B_{2o}}}{C_{Ai}} \right] \quad (7.63)$$

Por otro lado, los mismos autores siguen un método similar al propuesto por Hikita y Asai (45), que no es sino una extensión del tratamiento propuesto por Van Krevelen y Hoftijzer (64), de tal manera que la ecuación (7.53) es linearizada, es decir:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = \frac{2}{r+1} k_m C_{Ai}^{r-1} C_{B_{1i}}^s C_A - \frac{2}{p+1} k_n C_{B_{2i}}^{p-1} C_{B_{3i}}^q C_{B_2} \quad (7.64)$$

Entonces, sustituyendo la ecuación (7.60) en la ecuación (7.64) y con las condiciones a la frontera mencionadas, el factor de mejoramiento está dado por la siguiente ecuación:

$$\phi = \frac{\left(1 + \frac{p+1}{r+1} \frac{D_{B_2}}{D_A} \frac{1}{v_2 T}\right) + \frac{1}{v_2 (C_{Ai} - C_{Ao})} \frac{D_{B_2}}{D_A} \left(\frac{p+1}{r+1} \frac{C_{Ao}}{T} - C_{B_{2o}}\right) (1 - \text{Sech} \sqrt{M_3})}{1 + \frac{p+1}{r+1} \frac{D_{B_2}}{v_2 D_A} \frac{1}{T} \frac{\text{Tanh} \sqrt{M_3}}{\sqrt{M_3}}} \quad (7.65)$$

donde:

$$M_3 = M_4 \left(\frac{C_{B_{1i}}}{C_{B_{1o}}}\right)^n \left[1 + \left(\frac{r+1}{p+1}\right) \left(\frac{v_2 T D_A}{D_{B_2}}\right)\right] \quad (7.66)$$

$$M_4 = \frac{2}{r+1} \frac{k_m C_{Ai}^{r-1} C_{B_{1o}}^s}{D_A} \delta^2 \quad (7.67)$$

$$T = \frac{K_2 \left[\frac{C_{B_{2i}}}{C_{Ai}}\right]^{p-1} \left[\frac{C_{B_{3i}}}{C_{Ai}}\right]^q}{\left[\frac{C_{B_{1i}}}{C_{Ai}}\right]^s} \quad (7.68)$$

$$K_2 = \frac{C_{Ai}^{p+q-r-s}}{K} \quad (7.69)$$

Cuando $\sqrt{M_4}$ tiende a valores muy altos, la solución asintótica para el factor de mejoramiento es la siguiente:

$$\phi = 1 + \left(\frac{C_{Ai}}{C_{Ai} - C_{Ao}} \right) \frac{D_{B_2}}{D_A} \frac{1}{v_2} \left(\frac{p+1}{r+1} \frac{1}{T} - \frac{C_{B_{2o}}}{C_{Ai}} \right) \quad (7.70)$$

De las ecuaciones (7.61) y (7.70) se deriva la siguiente relación:

$$K = \frac{k_m}{k_n} = \frac{r+1}{p+1} \frac{C_{B_{2i}}^p C_{B_{3i}}^q}{C_{Ai}^r C_{B_{1i}}^s} \quad (7.71)$$

Para el caso de una reacción reversible instantánea, la constante de equilibrio en la interfase está expresada por:

$$K = \frac{C_{B_{2i}}^p C_{B_{3i}}^q}{C_{Ai}^r C_{B_{1i}}^s} \quad (7.72)$$

De la ecuación (7.72) se deduce que la relación $(r+1)/(p+1)$ se puede representar por la unidad y obtener una ecuación más sencilla que representa el factor de mejoramiento, y es:

$$\phi = \frac{\left(1 + \frac{D_{B_2}}{D_A} \frac{1}{v_2 T} \right) + \frac{1}{v_2 (C_{Ai} - C_{Ao})} \frac{D_{B_2}}{D_A} \left(\frac{C_{Ao}}{T} - C_{B_{2o}} \right) (1 - \text{Sech} \sqrt{M_3})}{1 + \frac{D_{B_2}}{v_2 D_A} \frac{1}{T} \frac{\text{Tanh} \sqrt{M_3}}{\sqrt{M_3}}} \quad (7.73)$$

en donde:

$$M_3 = M_4 \left(\frac{C_{B_{1i}}}{C_{B_{1o}}} \right)^s \left(1 + \frac{v_2 T D_A}{D_{B_2}} \right) \quad (7.74)$$

Es importante mencionar que aún cuando r sea diferente de p , el factor de mejoramiento obtenido a través de la ecuación (7.73), no difiere mucho del que se obtiene de la ecuación (7.65).

Por lo tanto, para obtener el factor de mejoramiento se debe suponer un valor apropiado de $C_{B_{2i}}$ y a través de iteraciones, calcular dicho factor por medio de las ecuaciones mencionadas. Es decir, suponiendo un valor de $C_{B_{2i}}$ calcular (si es necesario) las concentraciones de B_{1i} y B_{3i} en la interfase por medio de las ecuaciones (7.62) y (7.63), respectivamente. Posteriormente, calcular el factor de mejoramiento a partir de las ecuaciones (7.65), (7.70) ó (7.73). Así, calcular el nuevo valor de $C_{B_{2i}}$ a través de la ecuación (7.61) y repetir el cálculo hasta que coincida con el valor de $C_{B_{2i}}$ supuesto.

Hikita y Asai (43) proponen una solución simplificada para el caso de una reacción irreversible, cuya velocidad de reacción está dada por la siguiente ecuación:

$$r_A = k_{m+n} C_A^m C_B^n \quad (7.75)$$

La ecuación para estimar el factor de mejoramiento obtenido por dichos autores es la siguiente:

$$\phi = \left(J + \frac{\pi}{8J} \right) \operatorname{erf} \left(\frac{2J}{\sqrt{\pi}} \right) + \frac{1}{2} \exp \left(-\frac{4(J)^2}{\pi} \right) \quad (7.76)$$

donde:

$$J = \sqrt{M_5} \frac{\phi_\infty - \phi}{\phi_\infty - 1} \quad n/2 \quad (7.77)$$

y

$$M_5 = \frac{\pi}{2(m+1)} k_{m+n} (C_{Ai})^{m-1} C_{Bo}^n t^{\frac{1}{2}} \quad (7.78)$$

Para calcular el factor de mejoramiento se tiene que recurrir a la técnica de ensayo y error: suponer un factor de mejoramiento ϕ , calcular J a través de la ecuación (7.77) y verificar el valor del factor de mejoramiento supuesto con el que se obtiene de la ecuación (7.76), y así, hasta que coincida el valor de ϕ supuesto con el valor del ϕ calculado.

7.3 Reacción entre dos gases que se absorben simultáneamente

En este caso, se absorben dos especies gaseosas, A y B, que siguen el esquema de reacción mostrado a continuación:



En forma general, la velocidad de reacción se expresa como sigue:

$$r_A = k_{m+n} C_A^m C_B^n \quad (7.80)$$

Así, para la reacción (7.79) se establecen las siguientes ecuaciones:

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = \frac{\partial C_A}{\partial t} + k_{m+n} C_A^m C_B^n \quad (7.81)$$

$$D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} = \frac{\partial C_B}{\partial t} + k_{m+n} C_A^m C_B^n \quad (7.82)$$

Este sistema de ecuaciones puede resolverse desde el punto de vista de las diferentes teorías tratadas en el presente trabajo. Al igual que en el caso de absorción con reacción de se-

gundo orden, no es fácil la obtención de soluciones analíticas exactas. Sin embargo, con suposiciones adecuadas, es posible obtener soluciones aproximadas.

7.3.1 Teoría de la película

De acuerdo a la teoría de la película, las expresiones que rigen el fenómeno de absorción de dos gases que reaccionan entre sí son:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = k_{m+n} C_A^m C_B^n \quad (7.83)$$

$$D_B \frac{d^2 C_B}{dx^2} = \nu k_{m+n} C_A^m C_B^n \quad (7.84)$$

con las condiciones a la frontera:

$$A \quad x = 0, \quad C_A = C_{Ai}, \quad C_B = C_{Bi} \quad (7.85)$$

$$A \quad x = \delta, \quad C_A = C_{Ao}, \quad C_B = C_{Bo} \quad (7.86)$$

Hikita, Asai e Ishikawa (46) resuelven el problema suponiendo que la especie A se agota totalmente por la reacción en la película, lo que lleva a que $C_{Ao} = 0$, y por lo tanto la condición (7.86) queda como:

$$A \quad x = \delta, \quad C_A = 0, \quad C_B = C_{Bo} \quad (7.87)$$

Combinando las ecuaciones (7.83) y (7.84), realizando las integraciones necesarias y

con las condiciones a la frontera respectivas, por medios algebraicos, se llega a:

$$\frac{C_B}{C_{Bi}} = \frac{1}{rq'} \left(\frac{C_A}{C_{Ai}} + b' + (1 - b' - \frac{1}{rq'}) \left(1 - \frac{x}{\delta}\right) \right) \quad (7.88)$$

donde r está definida por la ecuación (7.18) y

$$b' = \frac{C_{Bo}}{C_{Bi}} \quad (7.89)$$

$$q' = \frac{C_{Bi}}{vC_{Ai}} \quad (7.90)$$

Si se sustituye la ecuación (7.88) en la ecuación (7.83) se tiene que:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = k_{m+n} C_A^m C_{Bi}^n \left[\frac{1}{rq'} \left(\frac{C_A}{C_{Ai}} + b' + (1 - b' - \frac{1}{rq'}) \left(1 - \frac{x}{\delta}\right) \right) \right]^n \quad (7.91)$$

Para resolver la ecuación (7.91), hay que suponer que el perfil de concentración de la especie A es lineal en la película, y se aproxima con la siguiente expresión:

$$C_A = C_{Ai} - \phi_A C_{Ai} \left(\frac{x}{\delta} \right) \quad (7.92)$$

que, rearrreglada queda como:

$$\frac{x}{\delta} = \frac{1 - (C_A/C_{Ai})}{\phi_A} \quad (7.93)$$

Sustituyendo la ecuación (7.93) en la ecuación (7.91) y manipulando algebraicamente se llega a:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = k_{m+n} C_{Ai}^m C_{Bi}^n \left[a' \left(\frac{C_A}{C_{Ai}} \right) + (1 - a') \right]^n \quad (7.94)$$

donde:

$$a' = (1 - b' - \frac{1}{rq'}) \frac{1}{\phi_A} + \frac{1}{rq'} \quad (7.95)$$

La ecuación (7.94) puede expresarse como:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = k_{m+n} C_{Ai}^m C_{Bi}^n \sum_{p=0}^{\infty} C_p \left(\frac{C_A}{C_{Ai}} \right)^{m+p} \quad (7.96)$$

siendo C_p ($p = 0, 1, 2, \dots, \infty$) los coeficientes de los términos de la siguiente serie binomial:

$$\left[a' \left(\frac{C_A}{C_{Ai}} \right) + (1 - a') \right]^n = \sum_{p=0}^{\infty} C_p \left(\frac{C_A}{C_{Ai}} \right)^p \quad (7.97)$$

La ecuación (7.96) se lineariza por medio de la aproximación de Hikita y Asai (44), que es:

$$C_A^{m+p} = \frac{2}{m+p+1} C_{Ai}^{m+p-1} C_A \quad (7.98)$$

Al sustituir la ecuación (7.98) en la ecuación (7.96) se obtiene la siguiente expresión:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} = 2 k_{m+n} C_{Ai}^{m-1} C_{Bi}^n \sum_{p=0}^{\infty} \frac{C_p}{m+p+1} C_A \quad (7.99)$$

que tiene solución analítica. Al resolver la ecuación (7.99) con las condiciones a la frontera descritas anteriormente, se origina la expresión para el factor de mejoramiento de A, mostrada a continuación:

$$\zeta_A = \frac{\gamma \xi'}{\text{Tanh}(\gamma \xi')} \quad (7.100)$$

donde los parámetros adimensionales γ y ξ' están definidos por:

$$\gamma = \sqrt{\frac{2}{m+1} \frac{k_{m+n} C_{Ai}^{m-1} C_{Bi}^n \delta^2}{D_A}} \quad (7.101)$$

$$\xi' = \sqrt{\sum_{p=0}^{\infty} C_P \frac{m+1}{m+p+1}} \quad (7.102)$$

mientras que, el factor de mejoramiento de B se relaciona con el de A por medio de la siguiente expresión:

$$\zeta_B = 1 + \frac{\phi_A - 1}{r q (1 - b')} \quad (7.103)$$

La ecuación (7.103) se obtiene al diferenciar con respecto a x la ecuación (7.88).

Así, utilizando las expresiones (7.97) y (7.98) junto con las ecuaciones (7.100) a la (7.103) es posible obtener los factores de mejoramiento de las especies A y B mediante un proceso iterativo, manteniendo los valores de m y n fijos, para diferentes valores de r , q' y b' .

Sada, Kumazawa y Butt (60), partiendo del caso anterior, establecen el siguiente sistema de ecuaciones adimensionales, suponiendo que el orden de reacción con respecto a cada componente es uno ($m = 1$, $n = 1$), por lo que se tiene una reacción de segundo orden:

$$\frac{d^2 Y_A}{d Y^2} = M_6 Y_A Y_B \quad (7.104)$$

$$\frac{d^2 Y_B}{d Y^2} = M_6 r' q'' Y_A Y_B \quad (7.105)$$

donde:

$$Y_A = \frac{C_A}{C_{Ai}} \quad (7.106)$$

$$Y_B = \frac{C_B}{C_{Bi}} \quad (7.107)$$

$$M_6 = \frac{D_A k_2 C_{Bi}}{k_{LA}^2} = \frac{\delta^2 k_1 C_{Bi}}{D_A} \quad (7.108)$$

$$Y = \frac{x}{\delta} \quad (7.109)$$

$$r' = \frac{1}{r} = \frac{D_A}{D_B} \quad (7.110)$$

$$q'' = \frac{1}{q'} = \frac{v C_{Ai}}{C_{Bi}} \quad (7.111)$$

mientras que, las condiciones a la frontera son:

$$A \quad Y = 0, \quad Y_A = 1, \quad Y_B = 1 \quad (7.112)$$

$$A \quad Y = 1, \quad Y_A = 0, \quad Y_B = Y_{Bo} \quad (7.113)$$

siendo $Y_{Bo} = C_{Bo}/C_{Bi}$.

Al combinar las ecuaciones (7.104) y (7.105) se tiene que:

$$\frac{d^2 Y_A}{dY^2} = \frac{1}{r'q''} \frac{d^2 Y_B}{dY^2} \quad (7.114)$$

Al integrar la ecuación (7.114), utilizando las condiciones (7.112) y (7.113) se llega a que:

$$\phi_A = \frac{\phi_B (1 - Y_{Bo})}{r'q''} \quad (7.115)$$

estando definidos ϕ_A y ϕ_B por:

$$\phi_A = - \left(\frac{dY_A}{dY} \right)_{Y=0} \quad (7.116)$$

$$\phi_B = - \left[\frac{1}{1 - Y_{Bo}} \right] \left(\frac{dY_B}{dY} \right)_{Y=0} \quad (7.117)$$

Una solución aproximada se obtiene suponiendo el siguiente perfil de concentración:

$$Y_A = (1 - Y)^{\phi_A} \quad (7.118)$$

La ecuación (7.118) está basada en la ecuación de difusión sin reacción y corresponde a la solución de ésta, cuando $\phi_A = 1$. Además satisface las condiciones (7.112) y (7.113) y las ecuaciones (7.116) y (7.117). Así, el perfil de concentración de B es:

$$Y_B = r' q'' (\phi_A - Y) + (1 + r' q'') (1 - Y) + Y_{Bo} Y \quad (7.119)$$

Sustituyendo las ecuaciones (7.118) y (7.119) en la ecuación (7.104) e integrando, con las condiciones (7.112) y (7.113), se obtiene la siguiente relación para el factor de mejoramiento de A:

$$\phi_A = M_6 \left\{ \frac{r' q''}{2(\phi_A + 1)} + \frac{1 - r' q''}{\phi_A + 3} + \frac{Y_{Bo}}{(\phi_A + 2)(\phi_A + 3)} \right\} + 1 \quad (7.120)$$

Zarzycki, Ledakowicz y Starzak (67) manejan el sistema de ecuaciones formado por (7.104) y (7.105), con las siguientes condiciones a la frontera:

$$A \quad Y = 0, \quad Y_A = 1, \quad Y_B = 1 \quad (7.121)$$

$$A \quad Y = 1, \quad Y_A = Y_{Ao}, \quad Y_B = Y_{Bo} \quad (7.122)$$

donde:

$$Y_{Ao} = \frac{C_{Ao}}{C_{Ai}} \quad (7.123)$$

$$Y_{Bo} = \frac{C_{Bo}}{C_{Bi}} \quad (7.124)$$

Combinando las ecuaciones (7.104) y (7.105), integrando y aplicando las condiciones (7.121) y (7.122) se obtiene la relación entre Y_A y Y_B mostrada a continuación:

$$Y_B = \frac{Y_A}{rq'} + (1 - Y) \frac{rq' - 1}{rq'} + (Y_{Bo} - \frac{Y_{Ao}}{rq'}) Y \quad (7.125)$$

Sustituyendo la ecuación (7.125) en la ecuación (7.104) y reorganizando el resultado, se tiene que:

$$\frac{d^2 Y_A}{d Y^2} = M_6 Y_A \left\{ \frac{Y_A}{rq'} + Y_{Bo} - \left(\frac{Y_{Ao} + rq' - 1}{rq'} \right) \right\} Y + \frac{rq' - 1}{rq'} \quad (7.126)$$

Se puede resolver analíticamente la ecuación (7.126) sólo en casos muy especiales, por ejemplo, si:

$$Y_{Bo} - \frac{Y_{Ao} + rq' - 1}{rq'} = 0 \quad (7.127)$$

Una forma de que la ecuación (7.127) se cumpla es que exista igualdad entre las especies químicas A y B, es decir que $rq' = 1$ y $Y_{Bo} = Y_{Ao}$. Pero si se cumple la ecuación (7.127), sin importar los valores de las variables, la ecuación (7.126) adopta la siguiente forma:

$$\frac{d^2 Y_A}{d Y^2} = \frac{M_6}{rq'} Y_A (Y_A + rq' - 1) \quad (7.128)$$

Si se definen los siguientes parámetros:

$$\mu' = \beta' Y_A + \alpha' \quad (7.129)$$

$$\alpha' = \frac{M_6(rq' - 1)}{2rq'} \quad (7.130)$$

$$\beta' = \frac{M_6}{rq'} \quad (7.131)$$

Así, la ecuación (7.128) se transforma en:

$$\frac{d^2 \mu'}{dY^2} = \mu'^2 - \alpha'^2 \quad (7.132)$$

y las condiciones a la frontera son:

$$A \quad Y = 0, \quad \mu' = \mu'_1 = \beta' + \alpha' \quad (7.133)$$

$$A' \quad Y = 1, \quad \mu' = \mu'_0 = \beta' Y_{A0} + \alpha' \quad (7.134)$$

Al integrar la ecuación (7.132) utilizando las condiciones (7.133) y (7.134), se obtiene:

$$\int_{\mu'_1}^{\mu'_0} \frac{d\mu'}{\sqrt{4\mu'^3 - 12\alpha'^2\mu' - C}} = \int_0^1 \frac{dY}{\sqrt{4Y^3 - 12\alpha'^2Y - C}} = \frac{Y}{\sqrt{6}} \quad (7.135)$$

Las dos integrales de la ecuación (7.135) son las integrales elípticas de Weirstrass. Si a ambos lados de la ecuación (7.135) se aplica la función elíptica de Weirstrass $P(Y / \sqrt{6}, 12\alpha'^2, C)$ y usando la fórmula para la función de la suma de argumentos y la fórmula para la derivada de esta función, se obtiene la siguiente relación implícita para el perfil de concentración:

$$(\mu'_i - \mu')^2 F^2 + F \left[2(\mu'_i - \mu')(3\alpha'^2 - \mu'_i \mu') + C \right] + (3\alpha'^2 + \mu'_i \mu')^2 + (\mu'_i + \mu') C = 0 \quad (7.136)$$

donde:

$$F = P\left(\frac{Y}{\sqrt{6}}, 12\alpha'^2, C\right) \quad (7.137)$$

y

$$C = 4(\mu'_i)^3 - 12\alpha'^2 \mu'_i - 6 \left[\alpha' (1 - Y_{AO}) \phi_A \right]^2 \quad (7.138)$$

En la ecuación (7.138) se encuentra incluido ϕ_A , por lo que, si se considera en la ecuación (7.136) que $\mu' = \mu'_0$ y $Y = 1$ es posible, por medio de un procedimiento iterativo, calcular la constante de integración C y por lo tanto, el factor de mejoramiento ϕ_A .

Cuando $rq' = 1$, y modificando la condición (7.134) de tal manera que $C = 0$, el perfil de concentración es:

$$Y_A = \frac{1}{\left(1 + \frac{\sqrt{M_6}}{6} \dot{Y}\right)^2} \quad (7.139)$$

con la siguiente expresión para el factor de mejoramiento:

$$\phi_A = \frac{\sqrt{\frac{2}{3} M_6}}{1 - \frac{1}{\left(1 + \sqrt{\frac{M_6}{6}}\right)^2}} \quad (7.140)$$

Una segunda posibilidad de solución analítica de la ecuación (7.126) se presenta en el caso asintótico en el que rq' tiende a ∞ , ya que para tal condición, la ecuación (7.126) se convierte en:

$$\frac{d^2 Y_A}{dY^2} = M_6 Y_A \left[1 - (1 - Y_{Bo}) Y \right] \quad (7.141)$$

Si se realiza la siguiente sustitución:

$$t = \tau \left[1 - (1 - Y_{Bo}) Y \right] \quad (7.142)$$

donde:

$$\tau = \frac{\sqrt{M_6}}{\sqrt{(1 - Y_{Bo})^2}} \quad (7.143)$$

se obtiene la forma clásica de la ecuación de Airy, que es:

$$\frac{d^2 Y_A}{dY^2} \Bigg|_t = t Y_A \quad (7.144)$$

La solución analítica de la ecuación (7.144) es una combinación lineal de las funciones de Airy $A_i(t)$ y $B_i(t)$, que es:

$$Y_A(t) = C_1 A_i(t) + C_2 B_i(t) \quad (7.145)$$

y

$$\phi_A = \frac{1 - Y_{Bo}}{1 - Y_{Ao}} \tau \left[C_1 A_i'(\tau) + C_2 B_i'(\tau) \right] \quad (7.146)$$

Las constantes de integración C_1 y C_2 se evalúan con las condiciones a la frontera (7.121) y (7.122).

Cuando M_G toma grandes valores, la ecuación (7.146) se reduce a:

$$\phi_A = \frac{1 - Y_{Bo}}{1 - Y_{Ao}} \tau \frac{B_i'(\tau)}{B_i(\tau)} \quad (7.147)$$

Si se utiliza la siguiente expresión asintótica:

$$\frac{B_i'(\tau)}{B_i(\tau)} = \tau - \frac{1}{4\tau} \quad (7.148)$$

la ecuación (7.147) se convierte en:

$$\phi_A = \frac{1}{1 - Y_{Ao}} \sqrt{M_G} - \frac{1}{4} (1 - Y_{Bo}) \quad (7.149)$$

El perfil de concentración para la especie B cuando rq' tiende a ∞ , es igual al obtenido en el caso de la absorción sin reacción química. Entonces, $\phi_B = 1$ y

$$Y_B = 1 - (1 - Y_{Bo}) Y \quad (7.150)$$

Las figuras 7.5 a 7.9 muestran la dependencia de ϕ_A y ϕ_B con respecto a M_G , a diversos valores de rq' .

Teramoto, et. al. (62) y, en forma independiente, Rod y Rylek (58), suponen que la

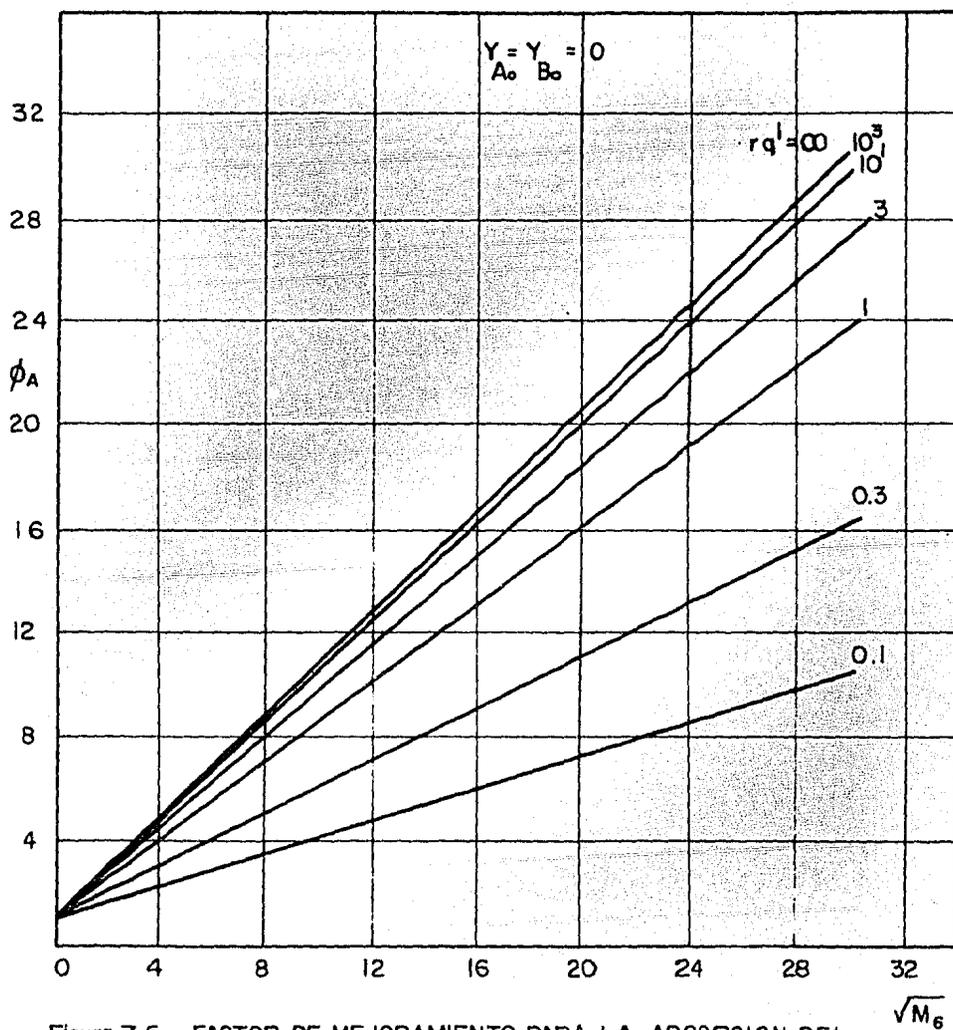


Figura 7.5 FACTOR DE MEJORAMIENTO PARA LA ABSORCION DEL COMPONENTE "A" EN FORMA SIMULTANEA CON EL COMPONENTE "B".

$\sqrt{M_6}$

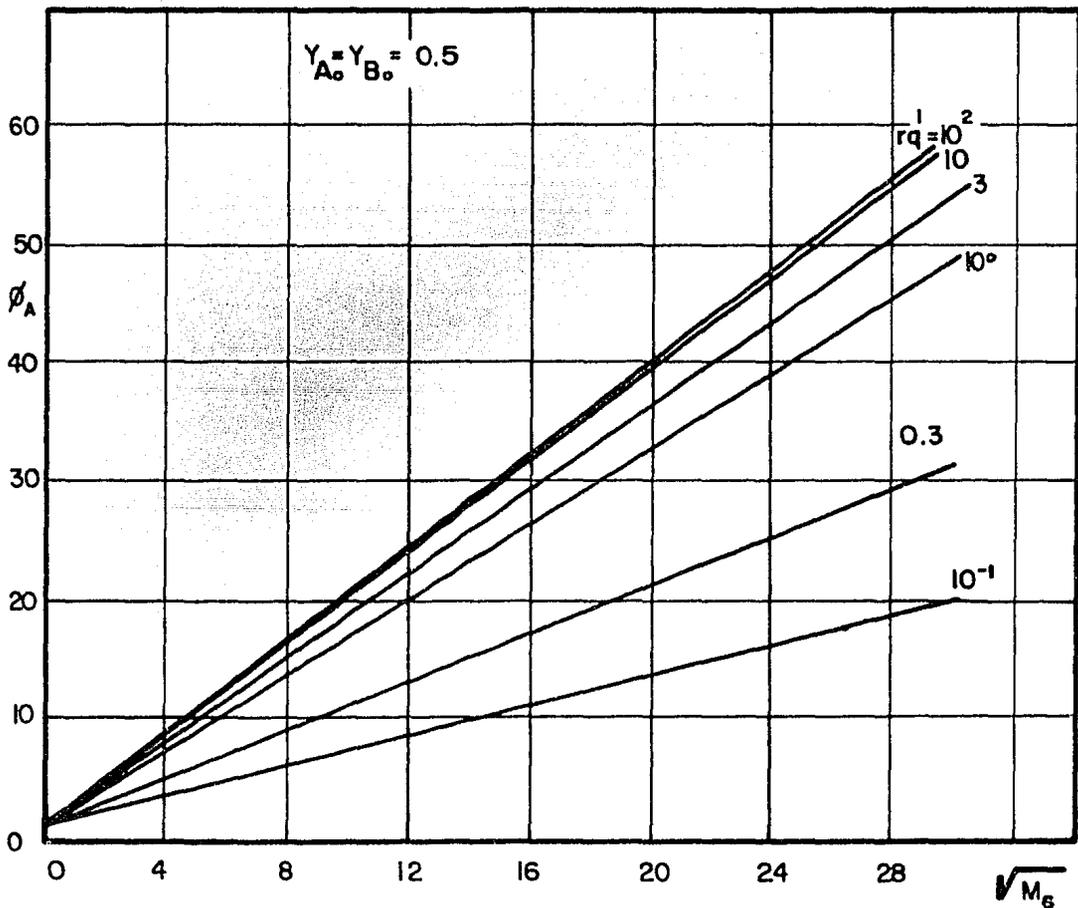


Figura 7.6 FACTOR DE MEJORAMIENTO PARA LA ABSORCION DEL COMPONENTE "A"
 EN FORMA SIMULTANEA CON EL COMPONENTE "B"

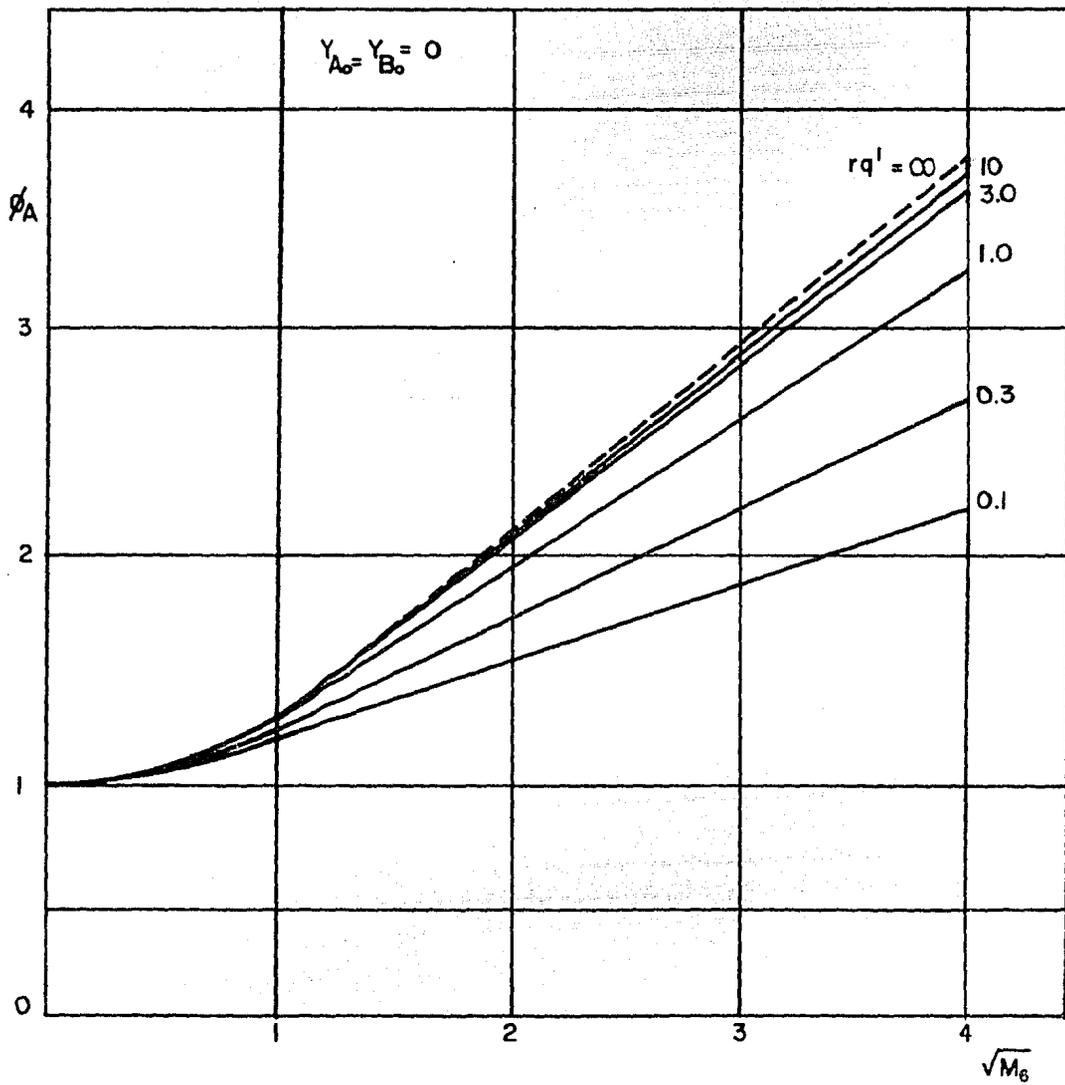


Figura 7.7 FACTOR DE MEJORAMIENTO PARA LA ABSORCION DEL COMPONENTE "A" EN FORMA SIMULTANEA CON EL COMPONENTE "B"

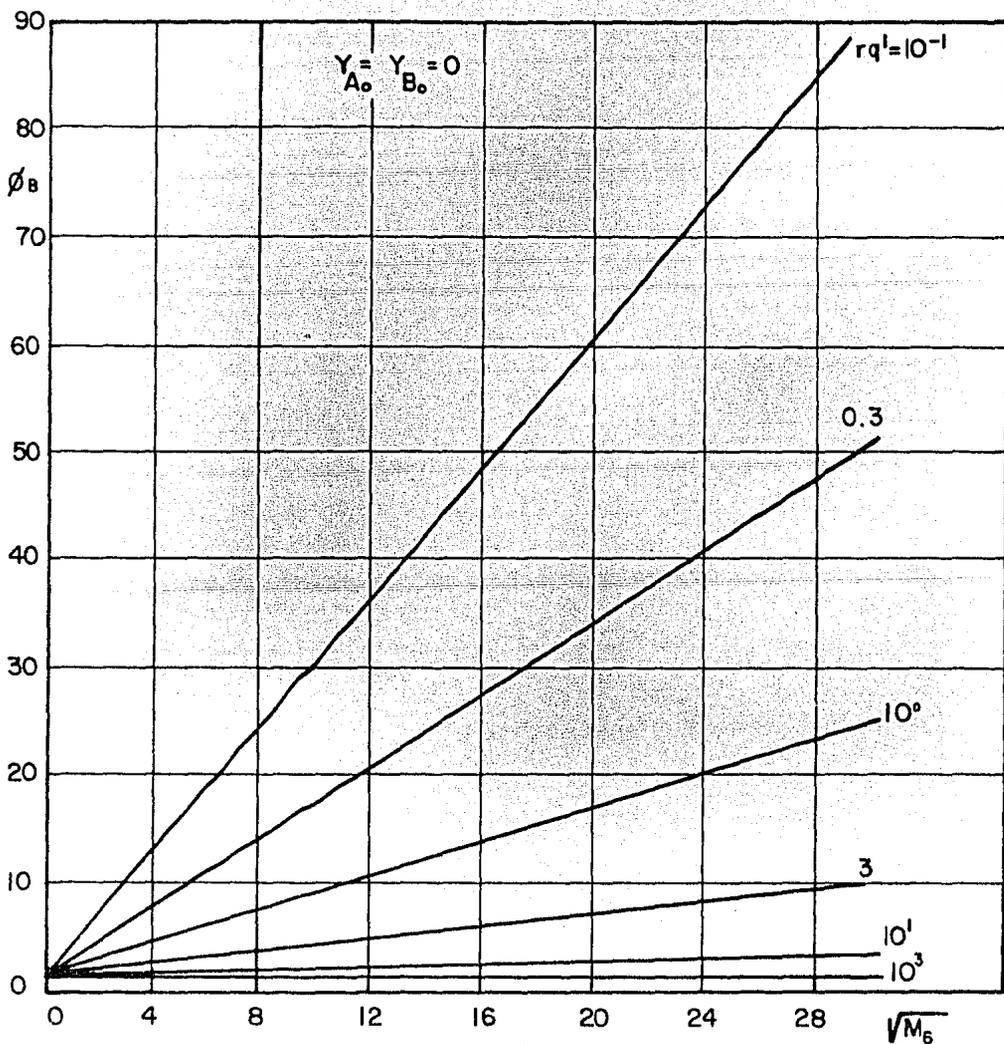


Figura 7.8 FACTOR DE MEJORAMIENTO PARA LA ABSORCION DEL COMPONENTE " B " EN FORMA SIMULTANEA CON EL COMPONENTE " A "

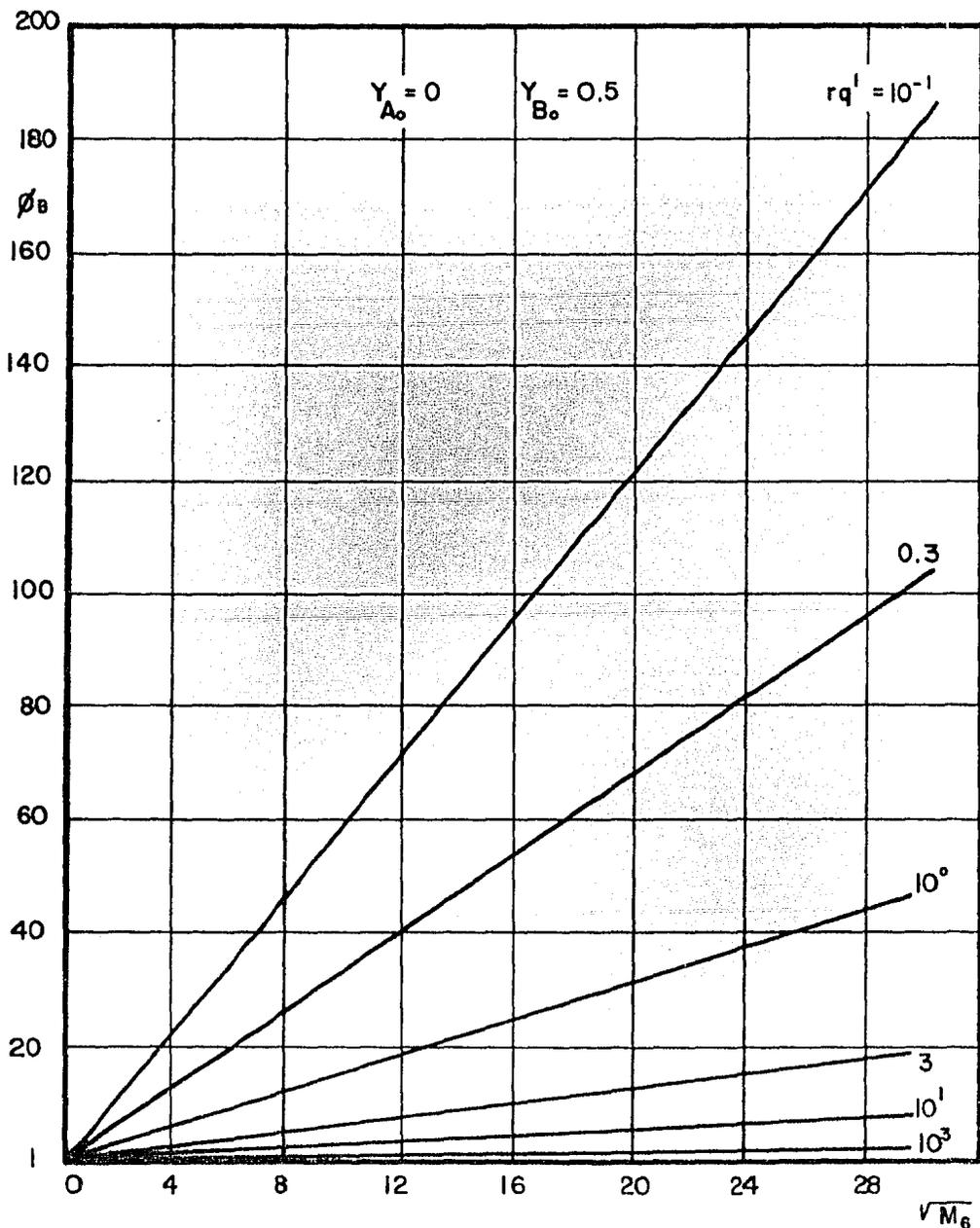


Figura 7.9 FACTOR DE MEJORAMIENTO PARA LA ABSORCION DEL COMPONENTE "B" EN FORMA SIMULTANEA CON EL COMPONENTE "A"

concentración del componente B en el seno del líquido es igual a la concentración interfacial, lo que corresponde a una reacción de pseudoprimer orden. Entonces se tiene que:

$$Y_A = \frac{\left[Y_{A0} - \frac{\text{Cosh } \frac{Y}{\delta}}{M_6} \right]}{\text{Senh } \frac{Y}{M_6}} \quad \text{Senh } \left(\sqrt{M_6} Y \right) + \text{Cosh } \left(\sqrt{\frac{v_c}{\delta}} Y \right) \quad (7.151)$$

y

$$\phi_A = \frac{\left[\frac{Y_{A0} - \text{Cosh } \left(\sqrt{M_6} Y \right)}{\text{Senh } \sqrt{M_6} Y} \right] \sqrt{M_6}}{1 - Y_{A0}} \quad (7.152)$$

Ramachandran y Sharma (57) suponen que los perfiles de concentración de A y B son lineales, es decir:

$$Y_A = 1 - (1 - Y_{A0}) \phi_A Y \quad (7.153)$$

$$Y_B = 1 - (1 - Y_{B0}) \phi_B Y \quad (7.154)$$

Si se introducen las ecuaciones (7.153) y (7.154) para resolver las ecuaciones (7.104) y (7.105), la condición (7.122) debe sustituirse por:

$$\left[\frac{dY_A}{dY} \right]_{Y=\frac{1}{\phi_A}} = 0 \quad (7.155)$$

La condición (7.155) indica la existencia de un plano en la región $0 < x < \delta$ donde la especie A alcanza la concentración del seno del líquido. Así, la solución es:

$$Y_A = M_6 \left[\frac{1}{2} Y^2 - \frac{\phi_A (1 - Y_{A0}) + \phi_B (1 - Y_{B0})}{6} Y^3 + \frac{\phi_A \phi_B (1 - Y_{A0}) (1 - Y_{A0})}{12} Y^4 \right] + C_1 Y + 1 \quad (7.156)$$

donde:

$$\phi_A = \frac{C_1}{1 - Y_{Ao}} \quad (7.157)$$

y

$$C_1 = \frac{M_B}{(1 - Y_{Ao})\phi_A} \left\{ 1 - \frac{\phi_A(1 - Y_{Ao}) + \phi_B(1 - Y_{Bo})}{Y\phi_A(1 - Y_{Ao})} + \frac{(1 - Y_{Bo})\phi_B}{3\phi_A(1 - Y_{Ao})} \right\} \quad (7.158)$$

7.3.2 Teoría de la penetración

De acuerdo a la teoría de la penetración, se plantea el sistema de ecuaciones formado por (7.81) y (7.82), utilizando las siguientes condiciones inicial y a la frontera:

$$A \quad t = 0, \quad C_A = C_{Ao}, \quad C_B = C_{Bo} \quad \forall x \geq 0 \quad (7.159)$$

$$A \quad x = 0, \quad C_A = C_{Ai}, \quad C_B = C_{Bi} \quad \forall t > 0 \quad (7.160)$$

$$A \quad x = \infty, \quad C_A = C_{Ao}, \quad C_B = C_{Bo} \quad \forall t \geq 0$$

Según Hikita, Asai e Ishikawa (46), considerando que $C_{Ao} = 0$ y que se lleva a cabo una reacción de $(m + n)$ orden y partiendo de que los factores de mejoramiento de A y B se obtienen de las siguientes relaciones:

$$\phi_A = \frac{1}{2 C_{Ai}} \sqrt{\frac{\pi D_A}{t}} \int_0^{t^*} \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_{x=0} dt \quad (7.162)$$

$$\phi_B = -\frac{1}{2(C_{Bi} - C_{Bo})} \sqrt{\frac{\pi D_B}{t}} \int_0^{t^*} \left(\frac{\partial C_B}{\partial x} \right)_{x=0} dt \quad (7.163)$$

y debido a que las ecuaciones (7.81) y (7.82) no son lineales no pueden obtenerse soluciones analíticas exactas, sino sólo aproximaciones. La ecuación (7.81) se puede aproximar por:

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - \frac{\partial C_A}{\partial t} = 2 k_{m+n} C_{Ai}^{m-1} C_{Bi}^n \sum_{p=0}^{\infty} \frac{C_p'}{m+p+1} C_A \quad (7.164)$$

donde C_p' ($p = 0, 1, 2, \dots, \infty$) son los coeficientes de la siguiente serie binomial:

$$\left[a'' \left(\frac{C_A}{C_{Ai}} \right) + (1 - a'') \right]^n = \sum_{p=0}^{\infty} C_p' \left(\frac{C_A}{C_{Ai}} \right)^p \quad (7.165)$$

estando a'' definida por:

$$a'' = \left(1 - b' - \frac{1}{\sqrt{r} q'} \right) \frac{1}{\phi_A} + \frac{1}{\sqrt{r} q'} \quad (7.166)$$

Así, la solución de la ecuación (7.164) con las condiciones (7.159) a (7.161), genera la siguiente expresión para el factor de mejoramiento para la especie A:

$$\phi_A = \left(\gamma' \xi' + \frac{\pi}{8\gamma' \xi'} \right) \operatorname{erf} \left(\frac{2\gamma' \xi'}{\sqrt{\pi}} \right) + \frac{1}{2} \exp \left(-\frac{4\gamma'^2 \xi'^2}{\pi} \right) \quad (7.167)$$

donde:

$$\gamma' = \sqrt{\frac{\pi}{2(m+1)} k_{m+n} C_{Ai}^{m-1} C_{Bit}^n} \quad (7.168)$$

y ξ' está dada por la ecuación (7.102).

El factor de mejoramiento para B está relacionado con ϕ_A de la siguiente manera:

$$\phi_B = 1 + \frac{\phi_A - 1}{\sqrt{r'} q' (1 - b')} \quad (7.169)$$

La ecuación (7.166) surge de la (7.95) y la (7.169) de la (7.103), pues en las ecuaciones originales se ha sustituido r por $\sqrt{r'}$, que es la forma más aproximada de adaptar soluciones según la teoría de la película a la teoría de la penetración.

Aun cuando el fenómeno de absorción con reacción química puede presentarse bajo diferentes esquemas cinéticos, se considera que los casos tratados son los más representativos de dicho fenómeno.

"Un ingeniero químico es aquel profesional con experiencia en el diseño, construcción y operación de plantas en las cuales la materia sufre cambios físicos o químicos".

British Institution of Chemical
Engineers, Inaugural Meeting, 1922

"Hemos llegado a la conclusión de que el ingeniero químico como tal, en realidad, no existe".

A. Duckham, Presidential Address,
British Institution of Chemical
Engineers, 1924

CONCLUSIONES

Durante el desarrollo de este trabajo se ha observado que el efectuar un análisis completo de todos los parámetros y variables que afectan el fenómeno de absorción gas-líquido con reacción química, involucra, no solo tiempo para el desarrollo de dicho análisis, sino que, además, se debe contar con toda una serie de herramientas, tanto matemáticas como teóricas, que permitan solucionar los problemas que esto implica. Por esta razón, el análisis realizado en este trabajo se limitó al efecto que la reacción química produce en la absorción gas-líquido en procesos isotérmicos y en un número limitado de casos.

La cinética química juega un papel importante en el análisis de los modelos fenomenológicos de absorción gas-líquido, pues determina la complejidad de resolución de dichos modelos; esto es, una reacción de esquema cinético simple, genera un modelo de resolución relativamente fácil, mientras que, para un esquema cinético complicado, el modelo presenta una alta dificultad matemática para su resolución, razón por la cual, algunas veces obliga a realizar simplificaciones por medio de suposiciones que dan buenos resultados para propósitos prácticos.

En el desarrollo del análisis se concluyó que el contar con un buen algoritmo termodinámico es de gran importancia para determinar las condiciones en el equilibrio. Sin embargo, no implica que, este algoritmo aplique por igual en cualquier sistema propuesto, sino que, en un momento dado, se debe recurrir a las relaciones de equilibrio líquido-vapor que, bajo el criterio y la experiencia que se tenga sobre el sistema de interés, puedan modificar el algoritmo y proporcionar mejores resultados.

Además, el cálculo del flux de transferencia de masa debe considerar la selección de un modelo que represente lo más cercanamente posible el comportamiento del sistema en cuestión. Aunado a ello, el modelo debe de ser de una relativa sencillez matemática, ya que, si bien, un modelo complejo puede representar perfectamente el sistema, tal vez su solución exacta sea imposible.

En esta forma, en el presente trabajo se han sentado las bases que son indispensables para efectuar un análisis profundo y completo de los modelos que explican los distintos casos

de absorción gas-líquido con reacción química, de tal manera que puedan ser utilizados en posteriores estudios.

"... Y sin embargo se mueve".

Galileo Galilei

APENDICE A

MODELOS DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

I) Modelos de Coeficientes de Actividad Molecular

a) *Ecuación de Van Laar.* Para el cálculo del coeficiente de actividad en fase líquida no "ideal" esta ecuación es la más sencilla y quizá la mayormente utilizada en la práctica.

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left(\frac{x_2 A_{21}}{x_1 A_{12} + x_2 A_{21}} \right)^2 \quad (\text{A.1})$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left(\frac{x_1 A_{12}}{x_1 A_{12} + x_2 A_{21}} \right)^2 \quad (\text{A.2})$$

Los parámetros ajustables A_{12} y A_{21} , son obtenidos a partir de datos de equilibrio líquido-vapor.

b) *Ecuación de Margules.* Esta fue una de las primeras ecuaciones desarrolladas para el cálculo del coeficiente de actividad (ecuación de Margules de Dos Sufijos) la cual aplica sólo a mezclas simples donde los componentes son similares en naturaleza química y en tamaño molecular, pudiendo ser extendida para sistemas multicomponentes. De aquí se han derivado las ecuaciones de Margules de tres, cuatro y cinco sufijos.

- Ecuación de Margules de Dos Sufijos:

$$RT \ln \gamma_1 = A_{12} x_2^2 \quad (\text{A.3})$$

$$RT \ln \gamma_2 = A_{12} x_1^2 \quad (\text{A.4})$$

– Ecuación de Margules de Tres Sufijos:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \{ A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1 \} \quad (\text{A.5})$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \{ A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2 \} \quad (\text{A.6})$$

Parámetros: A_{12} y A_{21} .

– Ecuación de Margules de Cuatro Sufijos:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \{ A_{12} + 2(A_{21} - A_{12} - D)x_1 + 3Dx_1^2 \} \quad (\text{A.7})$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \{ A_{21} + 2(A_{12} - A_{21} - D)x_2 + 3Dx_2^2 \} \quad (\text{A.8})$$

Parámetros: A_{12} , A_{21} y D .

– Ecuación de Margules de Cinco Sufijos:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \{ A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1 + 2(B_{21}x_1 + B_{12}x_2)x_1(x_1 - x_2) - B_{21}x_1^2 \} \quad (\text{A.9})$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \{ A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2 + 2(B_{12}x_2 + B_{21}x_1)x_2(x_2 - x_1) - B_{12}x_2^2 \} \quad (\text{A.10})$$

Parámetros: A_{12} , A_{21} , B_{12} y B_{21} .

– Ecuación de Margules de Cinco Sufijos Modificada:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left\{ A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1 - \frac{2C_{12}C_{21}x_1x_2}{C_{12}x_1 + C_{21}x_2 + Dx_1x_2} + \frac{C_{12}C_{21}(C_{12} + Dx_1^2)x_1^2}{(C_{12}x_1 + C_{21}x_2 + Dx_1x_2)^2} \right\} \quad (\text{A.11})$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left\{ A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2 - \frac{2C_{12}C_{21}x_1x_2}{C_{12}x_1 + C_{21}x_2 + Dx_1x_2} + \frac{C_{12}C_{21}(C_{21} + Dx_1^2)x_2^2}{(C_{12}x_1 + C_{21}x_2 + Dx_1x_2)^2} \right\} \quad (\text{A.12})$$

Parámetros: A_{12} , A_{21} , C_{12} , C_{21} y D .

c) Ecuación de Wilson. La ecuación de Wilson muestra una gran consistencia para sistemas altamente no ideales, miscibles y multicomponentes. En esta ecuación, Wilson considera los efectos en las diferencias del tamaño molecular y las fuerzas intermoleculares existentes entre los distintos pares de moléculas presentes en el sistema.

$$\ln \gamma_1 = C \left\{ -\ln(x_1 + A_{12}x_2) + \frac{A_{12}x_2}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}x_2}{x_2 + A_{21}x_1} \right\} \quad (\text{A.13})$$

$$\ln \gamma_2 = C \left\{ -\ln(x_2 + A_{21}x_1) + \frac{A_{21}x_1}{x_2 + A_{21}x_1} - \frac{A_{12}x_1}{x_1 + A_{12}x_2} \right\} \quad (\text{A.14})$$

en donde:

$$A_{12} = \frac{V_2}{V_1} \exp\left(\frac{-\Delta\lambda_{12}}{RT}\right); \quad A_{21} = \frac{V_1}{V_2} \exp\left(\frac{-\Delta\lambda_{21}}{RT}\right)$$

V_1, V_2 = volúmenes molares del líquido puro 1 y 2, respectivamente

$\Delta\lambda_{21}, \Delta\lambda_{12}$ = parámetros de energía ajustables.

C = parámetro binario ajustable, usualmente igual a uno.

A partir del equilibrio líquido-vapor se obtienen los parámetros $\Delta\lambda_{12}, \Delta\lambda_{21}$ y C .

d) *Ecuación NRTL*. Esta ecuación es una extensión de la ecuación de Wilson para sistemas inmiscibles, que involucra un tercer parámetro que está relacionado con la distribución en forma aleatoria de las especies en solución.

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left\{ \tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right\} \quad (\text{A.15})$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left\{ \tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right\} \quad (\text{A.16})$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12})$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21})$$

$$\tau_{12} = \frac{\Delta g_{12}}{RT}$$

$$\tau_{21} = \frac{\Delta g_{21}}{RT}$$

$\Delta g_{12}, \Delta g_{21}$ = parámetros de energía ajustables.

α = parámetro binario ajustable relacionado con la distribución en forma aleatoria de la mezcla.

e) *Modelo de UNIQUAC*. El modelo de UNIQUAC representa una de las ecuaciones con mayor exactitud para el cálculo de coeficientes de actividad en sistemas multicomponentes miscibles o inmiscibles.

$$\ln \gamma_1 = \ln \left(\frac{\phi_1}{x_1} \right) + \frac{zq_1}{2} \ln \left(\frac{\theta_1}{\phi_1} \right) + \phi_2 \left(l_{12} - \frac{r_1 l_{21}}{r_1} \right) +$$

$$Cq_1 \left\{ - \ln \left(\theta_1' + \theta_2' \tau_{21} \right) + \frac{\theta_2' \tau_{21}}{\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}} - \right.$$

$$\left. \frac{\theta_2' \tau_{12}}{\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}} \right\}$$

(A.17)

$$\ln \gamma_2 = \ln \left(\frac{\phi_2}{x_2} \right) + \frac{zq_2}{2} \ln \left(\frac{\theta_2}{\phi_2} \right) + \phi_1 \left(l_{21} - \frac{r_2 l_{12}}{r_2} \right) +$$

$$Cq_2' \left\{ -\ln(\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}') + \frac{\theta_1' \tau_{12}'}{\theta_2' + \theta_1' \tau_{12}'} - \frac{\theta_1' \tau_{21}'}{\theta_1' + \theta_2' \tau_{21}'} \right\} \quad (\text{A.18})$$

en donde:

$$l_1 = \frac{N}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - 1)$$

$$l_2 = \frac{N}{2} (r_2 - q_2) - (r_2 - 1)$$

$$\phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2}$$

$$\phi_2 = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2}$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2}$$

$$\theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2}$$

$$\theta_1' = \frac{x_1 q_1'}{x_1 q_1' + x_2 q_2'}$$

$$\theta_2' = \frac{x_2 q_2'}{x_1 q_1' + x_2 q_2'}$$

$$\tau_{12} = \exp\left(\frac{-\Delta u_{12}}{\text{CRT}}\right)$$

$$\tau_{21} = \exp\left(\frac{-\Delta u_{21}}{\text{CRT}}\right)$$

z = número de coordinación igual a 10.

r_1, r_2 = parámetros del tamaño estructural.

q_1, q_2 = parámetros del área estructural.

q_1', q_2' = parámetros del área estructural modificada.

$\Delta u_{12}, \Delta u_{21}$ = parámetros de energía ajustables.

C = parámetro binario ajustable, usualmente igual a uno.

Los parámetros determinados a través de datos de equilibrio líquido-vapor son: Δu_{12} , Δu_{21} y C .

Si C es igual a uno y q es igual a q' para ambos componentes se obtiene la ecuación original de UNIQUAC.

II) Métodos de Contribución de Grupos

Los métodos basados en la contribución de grupos son bastante importantes cuando se cuenta con poca o ninguna información del equilibrio líquido-vapor de un sistema. Consideran al sistema como una solución de grupos en lugar de una solución de moléculas.

Los modelos de ASOG y UNIFAC están basados en la teoría de contribución de grupos y, en ambos modelos, el exceso de la energía libre de Gibbs de una solución es igual a la suma de dos contribuciones: una asociada con las diferencias en forma y tamaño molecular y la otra asociada con las interacciones energéticas entre los grupos. De aquí que el coeficiente de actividad también esté dada por dos contribuciones:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (A. 19)$$

en donde γ_i^C es el combinatorial o tamaño de porción de entropía y γ_i^R es el residual o interacción de porción de entalpía.

a) ASOG

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\psi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\psi_i}{x_i} \quad (\text{A. 20})$$

$$\psi_i = \frac{x_i S_i}{n \sum_{j=1}^r x_j S_j} \quad (\text{A. 21})$$

S_i = número de átomos en la molécula i .

n = número de componentes.

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^M V_{ki} (\ln \tau_k - \ln \tau_k^{(1)}) \quad (\text{A. 22})$$

V_{ki} = número de átomos en el grupo k en la molécula i .

τ_k = coeficiente de actividad residual del grupo k .

$\tau_k^{(1)}$ = coeficiente de actividad residual del grupo k en el componente puro i .

$$\ln \tau_k = - \ln \sum_{l=1}^m a_{kl} + 1 - \sum \frac{x_l a_{kl}}{x_m a_{lm}} \quad (\text{A. 23})$$

a_{kl} = parámetro de interacción de grupo característico de los grupos k y l .

x_l = fracción del grupo l .

$$x_l = \frac{\sum_i^n x_i V_{li}}{n \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^m x_i V_{ki}} \quad (\text{A. 24})$$

$$\ln a_{kl} = m_{kl} + \frac{n_{kl}}{T} \quad (\text{A. 25})$$

m_{kl} , n_{kl} = parámetros de grupos independientes de la temperatura.

b) *UNIFAC*. Este modelo está basado en la teoría de *UNIQUAC*.

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + \frac{\bar{z} q_i}{2} \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i} \right) + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \frac{C}{\sum_{j=1}^C (x_j l_j)} \quad (\text{A.26})$$

$$l_j = \frac{\bar{z}}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (\text{A.27})$$

$$r_j = \sum_{k=1}^R V_k^{(i)} R_k \quad (\text{A.28})$$

$$q_j = \sum_{k=1}^R V_k^{(i)} Q_k \quad (\text{A.29})$$

$V_k^{(i)}$ = número de grupos funcionales de tipo k en la molécula i.

R_k, Q_k = parámetro de volumen y área, respectivamente, para el grupo funcional del tipo k.

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^R V_k^{(i)} (\ln \tau_k - \ln \tau_k^{(i)}) \quad (\text{A.30})$$

τ_k = coeficiente de actividad residual del grupo funcional k en la mezcla actual.

$\tau_k^{(i)}$ = coeficiente de actividad residual del grupo funcional k pero en referencia a la solución que contiene únicamente moléculas del tipo i.

$$\ln \tau_k = Q_k \left\{ 1 - \ln \left(\frac{\sum_{m=1}^C \theta_m T_{mk}}{\sum_{n=1}^C \theta_n T_{nk}} \right) \right\} \quad (\text{A.31})$$

θ_m = fracción de área del grupo m.

$$\theta_m = \frac{x_m Q_m}{\sum_{n=1} x_n Q_n} \quad (\text{A.32})$$

x_m = fracción mol del grupo m en la solución.

$$x_m = \frac{\sum_{j=1} v_m^{(j)} x_j}{\sum_{j=1} \sum_{n=1} (v_n^{(j)} x_j)} \quad (\text{A.33})$$

T_{mk} = parámetro de interacción de grupo.

$$T_{mk} = \exp \left(\frac{-a_{mk}}{T} \right)$$

a_{mk} es un parámetro de interacción de grupo que debe ser evaluado experimentalmente.

III) Modelos de Coeficientes de Actividad para Electrolitos

a) *Ecuación de Debye-Hückel.* Estos autores proponen que en una solución el comportamiento de los iones se ve afectado por la distancia que existe entre éstos y por su carga eléctrica, por lo cual, el coeficiente de actividad de una especie iónica está relacionado fuertemente con el concepto de fuerza iónica I . Así, obtienen la siguiente expresión llamada ecuación de Debye-Hückel:

$$\log \gamma_i = -AZ_i^2 \sqrt{I} \quad (\text{A.35})$$

en donde A es un parámetro que depende, entre otras cosas, de la constante dieléctrica del disolvente, la temperatura, etc. (para el caso de solución acuosa a 25°C $A = 0.509$) y Z_i es la carga

eléctrica del ión.

En la obtención de esta ecuación se considera que los iones son cargas puntuales, es decir, no se toma en cuenta el tamaño de los iones. Sin embargo, los mismos autores ajustan su ecuación para tomar en cuenta dicha variable y obtienen lo que se llama ahora ecuación de Debye-Hückel ampliada:

$$\log \gamma_i = \frac{-AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} + cI \quad (\text{A.36})$$

a = diámetro del ión (angstroms)

B = constante física que depende de la temperatura y el disolvente. Para el caso de solución acuosa a 25°C tiene un valor de 0.328.

c = constante que se debe calcular por ensayo y error a partir de valores experimentales del coeficiente de actividad.

b) *Ecuación de Davies.* Davies al efectuar varias comparaciones experimentales llega a la conclusión de que los parámetros a y c de la ecuación de Debye-Hückel ampliada se pueden representar a través de un valor promedio, obteniéndose así, una ecuación para el cálculo del coeficiente de actividad llamada ecuación de Davies:

$$\log \gamma_i = -AZ_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{\sqrt{I} + 1} - 0.2I \right) \quad (\text{A.37})$$

Esta ecuación es bastante sencilla y, además, es muy útil cuando no se tienen datos del tamaño del ión. Al igual que la ecuación de Debye-Hückel, la ecuación de Davies proporciona valores confiables del coeficiente de actividad en soluciones diluidas ($I \leq 0.01$). Si se tiene el dato del tamaño del ión se recomienda utilizar la ecuación (A.36) la cual da valores más exactos, especialmente cuando la fuerza iónica es superior a 0.01.

c) *Ecuación de Brönsted.* Para proponer su ecuación, Brönsted se basa en una expresión del tipo de la ecuación de Margules:

$$\ln \gamma_a = 2 \beta_{aa} m_a \quad (\text{A.38})$$

en donde a representa un soluto molecular en agua, m_a es la molalidad de la especie química a y β_{aa} es un parámetro de interacción molécula-molécula. Edwards et. al. (36) dan algunos valores de β_{aa} para algunas especies comunes.

Para el caso de un sistema multicomponente:

$$\ln \gamma_a = 2 \sum_a \beta_{aa} m_a \quad (\text{A.39})$$

$$\beta_{aa} = \frac{1}{2} (\beta_{aa} + \beta_{a'a'})$$

A partir de estas ecuaciones y en base a la teoría de Debye-Hückel, Brönsted es uno de los primeros en considerar las fuerzas de Van der Waals entre iones de carga opuesta. Así, para un electrolito formado por ν_m cationes M y ν_x aniones X , el coeficiente de actividad es obtenido a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\ln \gamma_M = -\alpha \frac{Z_M^2}{\sqrt{I}} + 2\beta_{MX} m_X \quad (\text{A.40})$$

$$\ln \gamma_X = -\alpha \frac{Z_X^2}{\sqrt{I}} + 2\beta_{MX} m_M$$

en este caso α es análogo al parámetro A en la ecuación de Debye-Hückel y es igual a $1.177 \text{ Kg}^{1/2} / \text{mol}^{1/2}$ para el caso de solución acuosa a 25°C .

d) *Ecuación de Guggenheim.* Guggenheim modifica las ecuaciones anteriores basándose en la ecuación de Debye-Hückel ampliada:

$$\ln \gamma_M = \frac{-\alpha Z_M^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 2\beta_{MX} m_X \quad (\text{A.41})$$

$$\ln \gamma_X = \frac{-\alpha Z_X^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 2\beta_{MX} m_M$$

Es importante también definir el coeficiente de actividad promedio:

$$\gamma_{MX} = (\gamma_M^{\nu_M} \gamma_X^{\nu_X})^{1/\nu} \quad (\text{A.42})$$

$$\nu = \nu_M + \nu_X \quad (\text{A.43})$$

por lo tanto:

$$\ln \gamma_{MX} = -\alpha \frac{|Z_M Z_X| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 2 \bar{\nu} \beta_{MX} m_{MX} \quad (\text{A.44})$$

$$m_{MX} = \frac{\nu_M m_M}{\nu} = \frac{\nu_X m_X}{\nu} \quad (\text{A.45})$$

$$\bar{\nu} = \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \quad (\text{A.46})$$

Guggenheim y Turgeon (40) proporcionan algunos valores del parámetro de interacción β_{MX} .

Esta ecuación y la de Bromley funcionan bien hasta concentraciones de 0.1m.

e) *Ecuación de Bromley*. Para altas molalidades en las que la fuerza iónica llega a alcanzar valores de 6 molal, Bromley (27) propone la siguiente expresión:

$$\log \gamma_{MX} = \frac{-A |Z_M Z_X| \sqrt{I}}{1 + \rho \sqrt{I}} + \frac{(0.06 + 0.6B_{MX}) |Z_M Z_X| I}{\left(1 + \frac{1.5}{|Z_M Z_X|} I\right)^2} + B_{MX} I \quad (\text{A.47})$$

Bromley tabula valores de B_{MX} cuando $\rho = 1.0$ para varios electrolitos fuertes.

Cuando no se disponen de los valores de B_{MX} , pueden ser calculados a partir de la siguiente expresión:

$$B_{MX} = B_M + B_X + \delta_M \delta_X \quad (\text{A.48})$$

Los valores de B_M , B_X , δ_M y δ_X están también tabulados.

f) *Ecuación de Brönsted-Guggenheim*. Al extender la ecuación de Guggenheim para sistemas multielectrolitos la ecuación (A.41) queda de la siguiente manera:

$$\ln \gamma_M = \frac{-\alpha Z_M^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 2 \sum_X \beta_{MX} m_X \quad (\text{A.49})$$

$$\ln \gamma_X = \frac{-\alpha Z_X^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 2 \sum_M \beta_{MX} m_M$$

Sustituyendo en la ecuación (A.42) se obtiene la ecuación Brönsted-Guggenheim:

$$\ln \gamma_{MX} = \frac{-\alpha |Z_M Z_X| \sqrt{I'}}{1 + \sqrt{I'}} + \frac{2\nu_M}{\nu_M + \nu_X} \sum_X' \beta_{MX} m_{X'} +$$

$$\frac{2\nu_X}{\nu_M + \nu_X} \sum_M' \beta_{MX} m_{M'}$$

Para extender esta ecuación a altas molalidades, Bromley relaciona el valor de β_{MX} con B_{MX} a través de la siguiente ecuación:

$$\beta_{MX} = \frac{\ln(10)}{2\bar{\nu} m_{MX}} \left\{ \frac{0.06 + 0.6B_{MX} \frac{|Z_M Z_X|}{I}}{\left(I + \frac{1.5}{|Z_M Z_X|} I \right)^2} + B_{MX} I \right\} \quad (\text{A.51})$$

g) *Ecuación de Edwards.* Edwards, et. al. (36) proponen una expresión similar a la ecuación (A.49) en donde se toma en cuenta las interacciones ión-molécula:

$$\ln \gamma_i = \frac{-\alpha Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 2 \sum_j \beta_{ij} m_j \quad (\text{A.52})$$

en donde i representa una molécula o ión y j representa todas las otras moléculas o iones en solución. En su mismo trabajo dan algunos valores del parámetro β_{ij} . Esta ecuación aplica cuando $I < 0.1m$.

'Sólo sé, que no sé nada'

Sócrates

A P E N D I C E B

M E T O D O D E B R I A N , H U R L E Y Y H A S S E L T I N E (2 6)

Este método es utilizado para obtener en forma numérica el perfil de concentraciones para una reacción de segundo orden, donde participa la especie química A, que es absorbida en una fase líquida, donde se encuentra disuelta la especie reaccionante B. El método está basado en la ecuación de diferencias finitas establecida por Crank y Nicholson (28). El sistema de ecuaciones es:

$$\frac{\partial^2 a}{\partial z^2} - \frac{\partial a}{\partial \theta} = ab \quad (B.1)$$

$$rq \frac{\partial^2 b}{\partial z^2} - q \frac{\partial b}{\partial \theta} = ab \quad (B.2)$$

donde:

$$a = \frac{C_A}{C_{Ai}} \quad (B.3)$$

$$b = \frac{C_B}{C_{Bo}} \quad (B.4)$$

$$r = \frac{D_B}{D_A} \quad (B.5)$$

$$q = \frac{C_{Bo}}{C_{Ai}} \quad (B.6)$$

$$z = \sqrt{\frac{k_2 C_{Bo}}{D_A}} (x) \quad (\text{B.7})$$

$$\theta = k_2 C_{Bo} t^n \quad (\text{B.8})$$

Siendo las condiciones inicial y a la frontera para el sistema formado por las ecuaciones (B.1) y (B.2), las siguientes:

$$A \quad \theta = 0, \quad a = 0, \quad b = 1, \quad \forall z \geq 0 \quad (\text{B.9})$$

$$A \quad z = 0, \quad a = 1, \quad \frac{\partial b}{\partial z} = 0, \quad \forall \theta > 0 \quad (\text{B.10})$$

$$A \quad Z = \infty, \quad a = 0, \quad b = 1, \quad \forall \theta \geq 0 \quad (\text{B.11})$$

Antes de explicar los pasos del método es necesario hacer las siguientes definiciones:

a_j^n es el valor de a en $\theta = n \Delta\theta$ y $z = j \Delta z$.

b_j^n es el valor de b en $\theta = n \Delta\theta$ y $z = j \Delta z$.

$$\delta^2 (a_j^n) = a_{j-1}^n - 2a_j^n + a_{j+1}^n \quad (\text{B.12})$$

n es un supraíndice que no implica elevación a una potencia. Se fijan valores de $n = 0, 1, 2, \dots$, que corresponden a pasos de cálculo para el tiempo, en cada uno de los cuales se fijan J intervalos de distancia, desde $j = 0, 1, 2, \dots, J$. Además, se hace la suposición de que todos los valores de a_j^n y b_j^n son conocidos en cada paso de cálculo n . Para que esta suposición pueda emplearse, se cuenta con las siguientes condiciones inicial y a la frontera:

a) La condición (B.9) se transforma a:

$$a_j^0 = 0, \quad b_j^0 = 1, \quad j = 0, 1, 2, \dots, J \quad (\text{B.13})$$

b) La condición (B.10) se convierte en:

$$a_0^n = 1, \quad b_0^n = \frac{18b_1^n - 9b_2^n + 2b_3^n}{11} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{B.14})$$

c) La condición (B.11) se convierte a:

$$a_{j-1}^n = a_j^n, \quad b_{j-1}^n = b_j^n; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{B.15})$$

El algoritmo es el siguiente:

1. Se calculan los valores de $b_j^{n+1/2}$ ($j = 1, 2, 3, \dots, J$) por medio de la siguiente ecuación explícita en diferencias finitas:

$$r q \frac{\delta^2(b_j^n)}{\Delta z^2} - q \left[\frac{b_j^{n+1/2} - b_j^n}{\Delta \theta / 2} \right] = a_j^n b_j^n \quad (\text{B.16})$$

2. Utilizando los valores de $b_j^{n+1/2}$ calculadas en el paso 1 en la ecuación:

$$\frac{\delta^2(a_j^{n+1}) + \delta^2(a_j^n)}{2 \Delta z^2} - \frac{a_j^{n+1} - a_j^n}{\Delta \theta} = \frac{a_j^{n+1} + a_j^n}{2} b_j^{n+1/2} \quad (\text{B.17})$$

es posible obtener un sistema de J ecuaciones lineales simultáneas, que después de un rearrreglo algebraico, forman una matriz tridiagonal, que se resuelve por métodos numéricos conocidos (6), para obtener así los valores de a_j^{n+1} ($j = 1, 2, 3 \dots J$).

3. Una vez conocidos los valores de a_j^{n+1} , es posible calcular los valores de $a_j^{n+1/2}$ ($j = 1, 2, 3 \dots J$) por medio de la ecuación:

$$a_j^{n+1/2} = \frac{a_j^{n+1} + a_j^n}{2} \quad (\text{B.18})$$

4. Con los valores de a_j^{n+1} , se utiliza la siguiente ecuación:

$$r q \frac{\delta^2(b_j^{n+1}) + \delta^2(b_j^n)}{2 \Delta z^2} - q \frac{b_j^{n+1} - b_j^n}{\Delta \theta} = \frac{b_j^{n+1} + b_j^n}{2} a_j^{n+1/2} \quad (\text{B.19})$$

para generar un sistema de J ecuaciones lineales simultáneas, que tiene características semejantes al obtenido en el paso 2 por lo que su solución es análoga. Así se logra el cálculo de los valores de b_j^{n+1} .

Utilizando los pasos 1 a 4, se tienen todos los valores de a_j^{n+1} y b_j^{n+1} ($j = 1, 2, 3 \dots J$) para el paso de cálculo n . Para el siguiente paso, el proceso de cálculo se invierte en la forma siguiente:

5. Los valores de $a_j^{n+1/2}$ se obtienen por medio de la siguiente ecuación explícita en diferencias finitas:

$$\frac{\delta^2(a_j^n)}{\Delta z^2} - \frac{a_j^{n+1/2} - a_j^n}{\Delta \theta/2} = a_j^n b_j^n \quad (\text{B.20})$$

6. Los valores de $a_j^{n+1/2}$ se colocan en la ecuación (B.19), para obtener los valores de b_j^{n+1} al resolver el sistema tridiagonal.

7. Los valores de $b_j^{n+1/2}$ se calculan a partir de:

$$b_j^{n+1/2} = \frac{b_j^{n+1} + b_j^n}{2} \quad (\text{B.21})$$

8. Por medio de la ecuación (B.17), utilizando los valores de $b_j^{n+1/2}$, se obtienen los valores de a_j^{n+1} al ser resuelto el sistema tridiagonal.

Para obtener todos los valores de a_j^n y b_j^n ($j = 1, 2, 3 \dots J$) para todo el conjunto de pasos de cálculo (n), se usan alternadamente las secuencias de cálculo 1 a 4 y 5 a 8. Además, el valor de J debe ser grande y los valores de $\Delta \theta$ y Δz , pequeños.

A modo de ejemplo, se desarrollan los pasos de cálculo para los valores de $n = 0, 1$ y $j = 1, 2, 3$.

$n = 0$

Paso 1:

$$\text{rq} \frac{\overset{\circ}{b_0} - 2\overset{\circ}{b_1} + \overset{\circ}{b_2}}{\Delta z^2} - q \frac{\overset{1/2}{b_1} - \overset{\circ}{b_1}}{\Delta \theta/2} = \overset{\circ}{a_1} \overset{\circ}{b_1} \quad (\text{B.22})$$

$$\text{rq} \frac{\overset{\circ}{b_1} - 2\overset{\circ}{b_2} + \overset{\circ}{b_3}}{\Delta z^2} - q \frac{\overset{1/2}{b_2} - \overset{\circ}{b_2}}{\Delta \theta/2} = \overset{\circ}{a_2} \overset{\circ}{b_2} \quad (\text{B.23})$$

$$r q \frac{b_2 - 2b_3}{\Delta z^2} - q \frac{b_3 - b_3^{1/2}}{\Delta s/2} = a_3 b_3 \quad (\text{B.24})$$

En este paso se obtienen los valores de $b_1^{1/2}$, $b_2^{1/2}$, $b_3^{1/2}$.

Paso 2:

$$\begin{aligned} \frac{(a_0 - 2a_1 + a_2) + (a_0 - 2a_1 + a_2)}{2 \Delta z^2} - \frac{a_1 - a_1}{\Delta \theta} &= \\ &= \frac{a_1 + a_1}{2} b_1^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{B.25})$$

$$\begin{aligned} \frac{(a_1 - 2a_2 + a_3) + (a_1 - 2a_2 + a_3)}{2 \Delta z^2} - \frac{a_2 - a_2}{\Delta \theta} &= \\ &= \frac{a_2 + a_2}{2} b_2^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{B.26})$$

$$\frac{(a_2 - 2a_3) + (a_2 - 2a_3)}{2 \Delta z^2} - \frac{a_3 - a_3}{\Delta \theta} = \frac{a_3 + a_3}{2} b_3^{1/2} \quad (\text{B.27})$$

Así, se tienen los valores de a_1^1 , a_2^1 y a_3^1 .

Paso 3:

$$a_1 = \frac{1}{2} \frac{a_1^o + a_1^o}{2} \quad (\text{B. 28})$$

$$a_2 = \frac{1}{2} \frac{a_2^o + a_2^o}{2} \quad (\text{B. 29})$$

$$a_3 = \frac{1}{2} \frac{a_3^o + a_3^o}{2} \quad (\text{B. 30})$$

Este paso genera los valores de $a_1^{1/2}$, $a_2^{1/2}$ y $a_3^{1/2}$.

Paso 4:

$$\begin{aligned} r_q \frac{(b_1^o - 2b_1^o + b_2^o) + (b_1^o - 2b_1^o + b_2^o)}{2 \Delta z^2} - q \frac{b_1^o - b_1^o}{\Delta \theta} &= \\ &= \frac{b_1^o + b_1^o}{2} a_1^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{B. 31})$$

$$\begin{aligned} r_q \frac{(b_1^o - 2b_2^o + b_3^o) + (b_1^o - 2b_2^o + b_3^o)}{2 \Delta z^2} - q \frac{b_2^o - b_2^o}{\Delta \theta} &= \\ &= \frac{b_2^o + b_2^o}{2} a_2^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{B. 32})$$

$$r_q \frac{(b_2^o - 2b_3^o) + (b_2^o - 2b_3^o)}{2 \Delta z^2} - q \frac{b_3^o - b_3^o}{\Delta \theta} = \frac{b_3^o + b_3^o}{2} a_3^{1/2} \quad (\text{B. 33})$$

Al resolver el sistema, se obtienen los valores de b_1^1 , b_2^1 y b_3^1 .

Al completar los primeros cuatro pasos del algoritmo, se tienen todos los valores de a_j^1 y b_j^1 ($j = 1, 2, 3 \dots J$) cuando $n = 0$. Los siguientes pasos son:

$n = 1$

Paso 5:

$$\frac{\begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ (a_0 - 2a_1 - a_2) \end{matrix}}{\Delta z^2} - \frac{\begin{matrix} 1^{1/2} & 1 \\ a_1 - a_1 \end{matrix}}{\Delta \theta / 2} = \begin{matrix} 1 & 1 \\ a_1 & b_1 \end{matrix} \quad (\text{B.34})$$

$$\frac{\begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ (a_1 - 2a_2 - a_3) \end{matrix}}{\Delta z^2} - \frac{\begin{matrix} 1^{1/2} & 1 \\ a_2 - a_2 \end{matrix}}{\Delta \theta / 2} = \begin{matrix} 1 & 1 \\ a_2 & b_2 \end{matrix} \quad (\text{B.35})$$

$$\frac{\begin{matrix} 1 & 1 \\ (a_2 - 2a_3) \end{matrix}}{\Delta z^2} - \frac{\begin{matrix} 1^{1/2} & 1 \\ a_3 - a_3 \end{matrix}}{\Delta \theta / 2} = \begin{matrix} 1 & 1 \\ a_3 & b_3 \end{matrix} \quad (\text{B.36})$$

Se obtienen así los valores de $a_1^{1/2}$, $a_2^{1/2}$ y $a_3^{1/2}$.

Paso 6:

$$\begin{aligned} \text{rq} \frac{\begin{matrix} 2 & 2 & 2 \\ (b_0 - 2b_1 - b_2) \end{matrix} + \begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ (b_0 - 2b_1 - b_2) \end{matrix}}{2 \Delta z^2} - \text{q} \frac{\begin{matrix} 2 & 1 \\ b_1 - b_1 \end{matrix}}{\Delta \theta} = \\ = \frac{\begin{matrix} 2 & 1 \\ b_1 + b_1 \end{matrix}}{2} a_1^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{B.37})$$

$$\begin{aligned}
 r_q \frac{(b_1^2 - 2b_2^2 - b_3^2) + (b_1^2 - 2b_2^2 - b_3^2)}{2 \Delta z^2} - q \frac{b_2^2 - b_2^2}{\Delta \theta} &= \\
 &= \frac{b_2^2 + b_2^2}{2} a_2^{1/2} \quad (B.38)
 \end{aligned}$$

$$r_q \frac{(b_2^2 - 2b_3^2) + (b_2^2 - 2b_3^2)}{2 \Delta z^2} - q \frac{b_3^2 - b_3^2}{\Delta \theta} = \frac{b_3^2 + b_3^2}{2} a_3^{1/2} \quad (B.39)$$

Al resolver el sistema se tienen los valores de b_1^2 , b_2^2 y b_3^2 .

Paso 7:

$$b_1^{1/2} = \frac{b_1^2 + b_1^2}{2} \quad (B.40)$$

$$b_2^{1/2} = \frac{b_2^2 + b_2^2}{2} \quad (B.41)$$

$$b_3^{1/2} = \frac{b_3^2 + b_3^2}{2} \quad (B.42)$$

En este paso se obtienen los valores de $b_1^{11/2}$, $b_2^{11/2}$ y $b_3^{11/2}$.

Paso 8:

$$\frac{(a_0^2 - 2a_1^2 + a_2^2) + (a_0^1 - 2a_1^1 + a_2^1)}{2 \Delta z^2} - \frac{a_1^2 - a_1^1}{\Delta \theta} = \frac{a_1^2 + a_1^1}{2} b_1^{11/2} \quad (\text{B.43})$$

$$\frac{(a_1^2 - 2a_2^2 + a_3^2) + (a_1^1 - 2a_2^1 + a_3^1)}{2 \Delta z^2} - \frac{a_2^2 - a_2^1}{\Delta \theta} = \frac{a_2^2 + a_2^1}{2} b_2^{11/2} \quad (\text{B.44})$$

$$\frac{(a_2^2 - 2a_3^2) + (a_2^1 - 2a_3^1)}{2 \Delta z^2} - \frac{a_3^2 - a_3^1}{\Delta \theta} = \frac{a_3^2 + a_3^1}{2} b_3^{11/2} \quad (\text{B.45})$$

Se obtienen así los valores de a_1^2 , a_2^2 y a_3^2 .

BIBLIOGRAFIA

1. Armstrong, G.G. y R.N. Goldberg: "An Annotated Bibliography of Compiled Thermodynamic Data Sources for Biochemical and Aqueous Systems, 1930-75"; Natl. Bureau of Standards Special Publication 454.
2. Astarita, Gianni, David W. Savage y Attilio Bisio: "Gas Treating with Chemical Solvents"; John Wiley and Sons; Nueva York; 1983.
3. Balzhiser, Richard E., Michael R. Samuels y J.D. Eliassen: "Termodinámica Química para Ingenieros"; Prentice Hall Internacional; España; 1980.
4. Bird, R.B., W.E. Stewart y E.N. Lightfoot: "Fenómenos de Transporte"; Ed. Reverté; España; 1980.
5. Carslaw, H.S. y J.C. Jaeger: "Conduction of Heat in Solids"; Oxford University Press; Londres; 1947.
6. Conte, S.D. y C. de Boor: "Elementary Numerical Analysis", 3era. ed.; McGraw-Hill Kogakusha, LTD; Tokio; 1980.
7. Crank, J.: "The Mathematics of Diffusion", 2da. ed.; Clarendon Press; Oxford; 1975.
8. Danckwerts, P.V.: "Gas-Liquid Reactions"; McGraw-Hill Inc; Nueva York; 1970.
9. Krestóvnikov, A.N. y V.N. Vigdoróvich: "Termodinámica Química"; Ed. Mir; URSS; 1980.
10. Kuo, C.H.: "Chem. Eng. Thesis"; Univ. Houston; Houston 1959.
11. Parker, V.B., D.D. Wagman y W.H. Evans: "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties"; Tech. Note 270-6, Natl. Bureau of Standards; 1971.
12. Perry, Robert H. y Cecil H. Chilton: "Chemical Engineers' Handbook", 5ta. ed.; McGraw-Hill Kogakusha, LTD; Tokio, 1973.
13. Reid, Robert, C., John M. Prausnitz y T.K. Sherwood: "The Properties of Gases and Liquids", 3ra. ed.; McGraw-Hill Book Company; Nueva York; 1977.
14. Rossini, F.D.: "Selected Values of Chemical Thermodynamics Properties"; Natl. Bureau of Standards, Circ. 500, 1952.
15. Sherwood, Thomas K., Robert L. Pigford y Charles R. Wilke: "Mass Transfer"; McGraw-Hill Kogakusha, LTD; Tokio; 1975.
16. Sissom, L.E. y Pitts D.F.: "Elements of Transport Phenomena"; McGraw-Hill Kogakusha, LTD; Tokio; 1972.
17. Smith, J.M. y H.C. Van Ness: "Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química"; McGraw-Hill; México; 1980.
18. Smith, J.M.: "Ingeniería de la Cinética Química"; CECSA; México; 1982.
19. Smith, R.M. y A.E. Martell: "Critical Stability Constants"; 4 Vol.; Plenum Press; Nueva York; 1976.

20. Treybal, Robert E.: "Operaciones de Transferencia de Masa", 2da. ed.; McGraw-Hill; México; 1980.
21. Wagman, D.D., et. al.: "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties"; Tech. Note 270-4; Natl. Bureau of Standards; 1969.
22. Wagman, D.D., et. al.: "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties"; Tech. Note 270-3, Natl. Bureau of Standard; 1968.
23. Welty, J.R., Ch. E. Wicks y R.E. Wilson: "Fundamentos de Transferencia de Momentum, Calor y Masa"; Ed. Limusa; México, 1982.
24. Astarita, Gianni y Giuseppe Marrucci: "Gas Absorption with Zero-Order Chemical Reaction"; Ind. Eng. Chem. Fund., 2, 4, 1963.
25. Astarita, Gianni y David W. Savage: "Gas Absorption and Desorption with Reversible Instantaneous Chemical Reaction"; Chem. Eng. Sci., 35, 1755, 1980.
26. Brain, P.L.T., J.F. Hurley y E.H. Hasseltine: "Penetration Theory for Gas Absorption Accompanied by a Second Order Chemical Reaction"; AIChE J. 7, 225, 1961.
27. Bromley, L.A.: "Thermodynamic Properties of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions"; AIChE J., 19, 313, 1973.
28. Crank, J. y P. Nicholson: Proc. Cambridge Phil. Soc., 43, 50, 1947.
29. Chen-Jung Huang y Chiang-Hai: "General Mathematical Model for Mass Transfer Accompanied by Chemical Reaction"; AIChE J., 9, 161, 1963.
30. Chen-Jung Huang y Chiang-Hai: "Mathematical Models for Mass Transfer Accompanied by Reversible Chemical Reaction"; AIChE J., 11, 901, 1965.
31. Danckwerts, P.V.: "Absorption by Simultaneous Diffusion and Chemical Reaction"; Trans. Faraday Soc., 46, 300, 1950.
32. Danckwerts, P.V.: Trans. Faraday Soc., 46, 712, 1950.
33. Danckwerts, P.V. y A.M. Kennedy: Trans. Inst. Chem. Eng. 32, 49, 1954.
34. Delancey, George B.: "Multicomponent Film-Penetration Theory with Linearized Kinetics-I. Linearization Theory and Flux Expressions"; Chem. Eng. Sci., 29, 2315, 1974.
35. Dhanuka, V.R. y J.B. Stepanek: "Absorption with Zero Order Reaction in the Entrance Region of a Laminar Falling Film"; The Canadian J. of Chem. Eng., 57, 764, 1979.
36. Edwards, T.J., J. Newman y J.M. Prausnitz: "Thermodynamics of Aqueous Solutions Containing Volatile Weak Electrolytes"; AIChE J., 21, 248, 1975.
37. Emmert, R.E. y R.L. Pigford: "Gas Absorption Accompanied by Chemical Reaction"; AIChE J., 8, 171, 1962.
38. Gilliland, E.R., Baddour R.F. y Brian P.L.T.: "Gas Absorption Accompanied by a Liquid-Phase Chemical Reaction"; AIChE J., 4, 223, 1958.

39. Gordon, K.F., y T.K. Sherwood: "Mass Transfer Between Two Liquid Phases"; Chem. Eng. Progr. Symposium Ser, No. 10, 50, 15, 1954.
40. Guggenheim, E.A. y J.C. Turgeon: "Specific Interaction of Ions"; Trans. Faraday Soc., 51, 747, 1955.
41. Hatta, S.: "Absorption Velocity of Gases by Liquids (I) Absorption of CO₂ by KOH Soln."; Technol. Repts. Tohoku Imp. University, 8, 1, 1928-1929.
42. Higbie, R.: "The Rate of Absorption of a Pure Gas into a Still Liquid During Short Periods of Exposure"; Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 35, 365, 1935.
43. Hikita, H. y Asai, S.: "Gas Absorption with (m,n)-th Order Irreversible Chemical Reaction"; Int. Chem. Eng., 4, 332, 1964.
44. Hikita, H. y Asai, S.: Int. Chem. Eng., 10, 671, 1964.
45. Hikita, H. y Asai, S.: Kagaku Kogaku, 27, 823, 1963.
46. Hikita, H., Asai, S. e Ishikawa, H.: "Simultaneous Absorption of two Gases witch Reacting Between Themselves in a Liquid"; Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 16, 215, 1977.
47. James, E. Davis y S. Venkatesh: "The Solution of Conjugated Multiphase Heat and Mass Transfer Problems"; Chem. Eng. Sci., 34, 775, 1979.
48. Jhaveri, A.S. y M.M. Sharma: "Absorption with Fast Chemical Reaction"; Chem. Eng. Sci., 24, 189, 1969.
49. Joosten, G. E. H., et. al.: "Gas Absorption with Autocatalytic Reaction and Simultaneous Desorption of the Catalyst"; Chem. Eng. Sci., 35, 223, 1980.
50. King, Judson: "Turbulent Liquid Phase Mass Transfer at a Free Gas-Liquid Interface"; Ind. Eng. Fund., 5, 1, 1966.
51. Lee, S.T. y G.B. Delancey: "Multicomponent Film-Penetration Theory with Linearized Kinetics-II. Particular Cases and Tests"; Chem. Eng. Sci., 29, 2325, 1974.
52. Morel, F. y J.J. Morgan: "Numerical Method for Computing Equilibria in Aqueous Chemical Systems"; Enviromental Sci. and Tech., 6, 58, 1972.
53. Onda, K., E. Sada, T. Kobayashi y M. Fujine: "Gas Absorption Accompanied by Complex Chemical Reactions-I. Reversible Chemical Reactions"; Chem. Eng. Sci., 25, 753, 1970.
54. Onda, K., E. Sada, T. Kobayashi y M. Fujine: "Gas Absorption Accompanied by Complex Chemical Reactions-II. Consecutive Chemical Reactions"; Chem. Eng. Sci., 25, 761, 1970.
55. Onda, K., E. Sada, T. Kobayashi y M. Fujine: "Gas Absorption Accompanied by Complex Chemical Reactions-III. Parallel Chemical Reactions"; Chem. Eng. Sci., 25, 1023, 1970.
56. Rajeev Gautam y Warren D. Seider: "Part II. Phase-splitting"; AICHE J., 25, 999, 1979.
57. Ramachandran, P.A. y M.M. Sharma: "Simultaneous Absorption of two Gases in a Packed Column"; Trans. Inst. Chem. Eng., 49, 252, 1971.
58. Rod, V. y Rylek, M.: "Simultaneous Absorption of Carbon Dioxide and Ammonia"; Coll. Czech. Commun., 39, 1996, 1974.

59. Sada, E. y H. Kumazawa: "Variation of the Enhancement Factor in Gas Absorption with Order of Chemical Reaction"; Chem. Eng. Sci., 29, 335, 1974.
60. Sada, E., H. Kumazawa y M.A. Bott: "Analytical Approximate Solutions for Simultaneous Absorption with Reaction"; Can. J. Chem. Eng. 51, 197, 1976.
61. Smith, William R.: "The Computation of Chemical Equilibria in Complex Systems"; Ind. Eng. Chem. Fund., 19, 1, 1980.
62. Teramoto, M., Isoda, T., Hashimoto, K. y Nagata, S.: "Simultaneous Absorption of two Gases into Free Liquid Surface of a Continuous Stirred Tank Reactor"; Kagaku Kogaku, 35, 897, 1971.
63. Toor, H.L. y Marchello, J.M.: "Film-Penetration Model for Mass and Heat Transfer"; AIChE J., 4, 97, 1958.
64. Van Krevelen D.W. y Hofstjizer, P.J. "Kinetics of Gas-Liquid Reactions"; Rec. Trav. Chim., 67, 563, 1948.
65. White, W.B., S.M. Johnson y G.B. Dantzig: "Chemical Equilibrium in Complex Mixture"; The J. of Chem. Phys., 28, 751, 1958.
66. Whitman, W.G.: "Preliminary Experimental Confirmation of the Two-Film Theory of Gas Absorption"; Chem. Met. Eng., 29, 146, 1923.
67. Zarzycki, R., Ledakowicz S. y Starzak, M.: "Simultaneous Absorption of two Gases Reacting Between Themselves in a Liquid-I"; Chem. Eng. Sci., 36, 105, 1981.